

微热量热法测定导热系数的 原理及其理论推导

陈学林 楚士晋

(中国工程物理研究院化工材料研究所)

胡荣祖 李楠

(西安近代化学研究所)

摘要 本文以傅立叶热传导方程为基础,导出了微热量热法测定热不良导体导热系数的原理及计算公式,提出了用非补偿法在微热量热仪上测定导热系数的原理,并讨论了影响准确测定的各种因素。

关键词 微热量热法 导热系数

引言

导热系数是物质的基本热物理性质之一,它表征着单位温度梯度及单位导热面积情况下,单位时间内传递的热量,是物质导热能力的标志。在含能材料研究领域的一些理论计算中,以及其它材料的传热学研究中,都是必不可少的热物理数据,因此准确测定导热系数具有一定的理论及实际意义。目前有多种方法可用于导热系数的测定^[1~4],但这些方法多采用测温的方式。由于测量传感器本身的热传导,以及传感器接触点温度与被测材料表面温度的不一致,测定结果的准确度不十分令人满意。微热量热计能够准确测定热流,Calvet E 等人^[5]提出了用补偿法在微热量热计上测定热不良导体导热系数的方法,但测定方法的操作烦琐,且对仪器有特殊要求,没有普遍应用意义。本文在此基础上重新推导了利用微热量热法测定导热系数的计算方程,提出用非补偿法直接测定热流实现导热系数测定的原理,该原理适用于所有热导式微热量热仪。

1 微热量热计原理及其主体结构

图1所示是RD496—I国产微热量热仪原理示意图,其主体是一个量热单元,由一个薄金属圆筒和紧密均匀地排列在其周围的热电堆构成。为尽量消除环境的影响,将两只性能完全一致的量热单元示差联接,放在一个大金属块中,并使其几何位置对称。当测量

池中有热效应产生时,则示差电势偏离基线,由计算机监测系统实现对热流的实时监测,并积分热动力曲线,求出始态及终态的热效应大小。

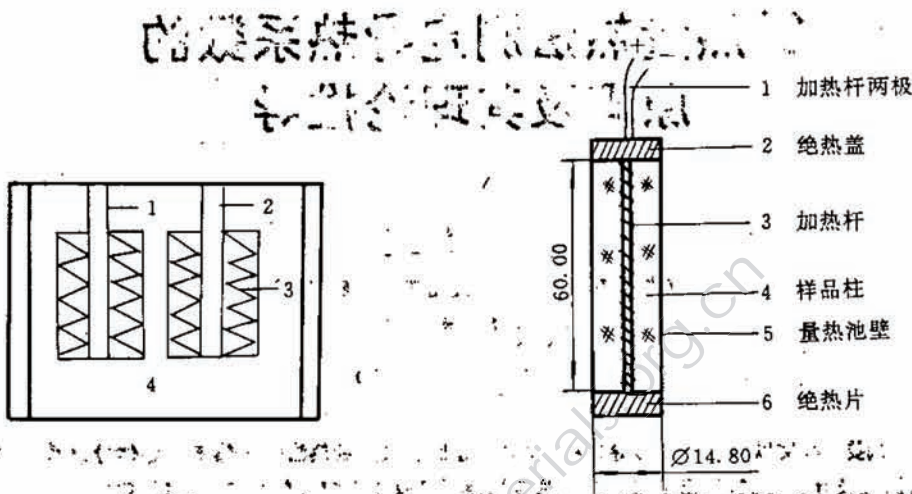


图1 微热量热计主体结构

- 1—测量池; 2—参考池;
3—热电堆; 4—金属块。

Fig. 1 Structure of the main body of microcalorimeter

- 1—Measurement cell, 2—Reference cell;
3—Thermoelectric piles, 4—Metal block.

图2 用于导热系数测定的样品池结构

Fig. 2 Structure of sample cell for thermal conductivity determination

- 1—Two electrodes of heating pole,
2—Adiabatic cover, 3—Heating pole,
4—Sample column; 5—Cell wall,
6—Adiabatic slice.

2 微热量热法测定导热系数的原理

2.1 样品池结构

把待测样品加工成圆柱形,沿其中轴线钻一小孔($\varnothing=1.0\sim 2.0\text{ mm}$),在孔中置入一根绕有电阻丝的加热杆,并在样品柱的上下两端盖上绝热片;置入测量池内。装配结构如图2所示。

2.2 非补偿法测定导热系数的原理

用恒流源或恒功率源给样品池中的加热器加上一定大小的电流。在达到热动态平衡以后,加热器沿样品柱径向产生一稳定的热流 W 。用计算机监测 W 值。此时切断加热电流,测定样品池放出的热量 Q 。然后;把被测物质换成标准物质 S_1 及 S_2 ,重复上述操作测得的热量为 Q_1, Q_2 ,则有:

$$Q = \frac{C\rho W}{\lambda} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_1}{r_2} \right) + KC_m W + K'W \quad (1)$$

$$Q_1 = \frac{C_1\rho_1 W}{\lambda_1} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_1}{r_2} \right) + KC_1 m_1 W + K'W \quad (2)$$

$$Q_2 = \frac{C_2 \rho_2 W}{\lambda_2} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_1}{r_2} \right) + KC_2 m_2 W + K'W \quad (3)$$

其中 $C, C_1, C_2, \rho, \rho_1, \rho_2, m, m_1, m_2, \lambda, \lambda_1, \lambda_2$ 分别为被测物、 S_1 及 S_2 的比热容、密度、质量及导热系数, r_1, r_2 为样品柱内外半径, K 及 K' 为量热仪的两个仪器常数, W 为加热器沿样品柱的径向功率。根据标准物质的 $\lambda_1, \lambda_2, C_1, C_2, \rho_1, \rho_2, m_1, m_2, Q_1, Q_2, W, r_1, r_2$, 从(2)、(3)两式可以求出 K 及 K' , 那么只要测得样品的 Q, C, ρ, m, r_1, r_2 及 W , 从(4)式可求得被测样品的导热系数:

$$\lambda = \frac{C \rho W \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_1}{r_2} \right)}{Q - (KCmW + K'W)} \quad (4)$$

2.3 CALVET 的补偿法测定原理

补偿法与非补偿法的前面部分相同, 所不同的是在示差热电堆有稳定电势输出时(即热动态平衡时)用 Peltier 电流补偿径向热流, 使平衡电势输出为 0, 然后, 同时切断加热及补偿电流, 测定样品池放出的不平衡热 Q 。该方法同样需要用两种标准物质标定 K 及 K' , 利用(4)求被测样品的导热系数。

3 理论推导

假定样品是静止的、均匀的、各向同性的, 且在一定条件下导热系数为常数, 则将能量守恒方程应用于柱坐标所定义的微分单元可得出样品柱通用热传导偏微分方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial T}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial T}{\partial z^2} + \frac{q}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5)$$

z, r, Φ 为柱坐标参量, t 为时间, q 为单位体积的内热源, T 为样品柱中坐标为 z, r, Φ 的点在时刻 t 的温度, α 为热扩散率, λ 为导热系数。

当给样品柱中的加热器加上恒定电流, 在达到热动态平衡时, 样品柱中各点的温度分布不再随时间变化; 在样品柱的内外壁之间无任何内热源(假定在测试温度下无化学反应发生或任何自热现象); 由于材料的均匀性; 稳定状态时样品柱的任何一个垂直于轴的圆周方向上各点温度相等, 无角向变化; 加热器绕制均匀, 样品柱的径向热阻远低于轴向热阻, 径向热流远大于轴向热流, 因此可以认为样品柱沿轴向不存在温度梯度, 则有:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial \Phi} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad q = 0$$

在上述系列条件下样品柱的热传导就简化为一个一维热传导的问题了, 即有:

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \quad (6)$$

解(6)式得:

$$T = C_1 \ln r + C_2 \quad (7)$$

这就是样品柱温度与径向坐标的关系, 即样品柱的温度分布式。规定如下边界条件:

在 $r=r_1$ 处, $T=T_1, T_1$ 为热动态平衡时柱内壁温度;

在 $r=r_2$ 处, $T=T_2, T_2$ 为热动态平衡时柱外壁温度。

代入(7)可得:

$$C_1 = (T_2 - T_1) / \ln(r_2/r_1) \quad (8)$$

$$C_2 = T_1 - (T_2 - T_1) \frac{\ln r_2}{\ln(r_2/r_1)} \quad (9)$$

从另一个角度出发也可得出(6)式,并

进一步得到(7)、(8)、(9)。由于样品柱只沿径向有温度梯度存在,因此样品柱的任何一个垂直于轴的截面的温度分布就代表了整个样品柱的温度分布,从样品柱上取一单位厚度的切片(如图3所示)作为研究对象,并于其上沿径向取一厚度为 dr 的元体,它由 $T(r)$ 及 $T(r+dr)$ 两条等温线围成。由于只有径向导热,在无其它任何形式能量导入元体的情况下,对元体应用 Fourier 定律及能量守恒定律有:

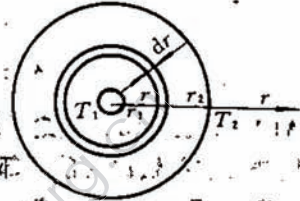


图3 样品柱微元示意图
Fig. 3 Schematic diagram of differential unit of sample column

$$(-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_r - (-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_{r+dr} = 0 \quad (10)$$

将 $(-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_{r+dr}$ 展成 Taylor 级数:

$$(-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_{r+dr} = (-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_r + \frac{d}{dr}(-2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_r dr + \dots$$

舍掉展开式中二次以上的高阶项并代入(10)得:

$$\frac{d}{dr}(2\pi r \lambda \frac{dT}{dr})_r = 0$$

如果 λ 不随 r 变化,则可得到与(6)相同的结果。

设稳定状态时,加热器沿长度为 l 的样品柱径向的热流为 W ,根据 Fourier 定律, W 正比于任意一个半径 r 处的样品柱面积及温度梯度:

$$W = -\lambda 2\pi r l \frac{dT}{dr}$$

将(7)、(8)、(9)代入得:

$$W = \frac{2\pi \lambda l (T_1 - T_2)}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (11)$$

设切断加热电流(或加热电流与补偿电流)之后,样品柱最后达到的平衡温度为 T_c , T_c 与样品柱的外表平衡温度相差一个 ΔT , 即 $T_2 - T_c = \Delta T$, $T_c = T_2 - \Delta T$, ($\Delta T > 0$), 则单位长度微元(图3)所能放出的热量为:

$$dQ' = [T(r) - T_c] C dm$$

$$= [T(r) - T_c] C (2\pi r dr) \rho l$$

若长为 l , 则:

$$dQ' = [T(r) - T_2] 2\pi r l C \rho dr \quad (12)$$

将(7)、(8)、(9)、(11)及 $T_1 = T_2 + \Delta T$ 代入(12)并整理有:

$$dQ' = \frac{WC\rho}{\lambda} r l \ln \frac{r_2}{r} dr + (2\pi l C \rho \Delta T) r dr$$

$$Q' = \int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{WC\rho}{\lambda} r l \ln \frac{r_2}{r} + (2\pi l C \rho \Delta T) r \right] dr$$

$$Q' = \frac{WC\rho}{\lambda} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) + \pi l C \rho (r_2^2 - r_1^2) \Delta T$$

ΔT 是样品柱表面温度与最终达到的平衡温度的差值, 由于样品柱周围的环境物质是确定的, 因此 ΔT 与径向热流 W 成正比, 即 $\Delta T = KW$. 又因为 $\pi(r_2^2 - r_1^2)l\rho = m$, 所以:

$$Q' = \frac{WC\rho}{\lambda} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) + KCmW \quad (13)$$

在切断电流后, 测得的热量除了 Q' 外还应包括样品柱以外的空间所含物质放出的热量 Q'' . 由于这些空间内的物质是确定的, Q'' 应与径向热流 W 成正比, 即

$$Q'' = K'W$$

在切断电流后所检测到的总热量 Q 为

$$Q = Q' + Q'' = \frac{C\rho W}{\lambda} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) + KCmW + K'W \quad (14)$$

(14)式就是测定原理里面所依据的计算公式。

4 讨论

4.1 补偿法与非补偿法

从上面的推导可看出公式(14)的得出与补偿并无必然联系, 既适合于补偿法, 也适合于非补偿法。Calvet 的补偿法人为地把热电堆内界面处量热池套的壁面温度降为 T_2 , 并使整个样品的温度降低, 从测定不平衡热的角度出发, 来测定样品的导热系数。非补偿法从测定切断加热电流后样品放出的所有热量出发来测定导热系数, 由于测定的热量较大, 相对误差降低, 而且操作简单, 省时, 消除了补偿过程可能带来的误差。非补偿法还可用于补偿与加热不能同时实现的微热量热仪。因此, 该方法比补偿法具有更大的适用性。

4.2 影响测定精度的因素

公式(14)是在样品均匀, 无各向异性, 无化学反应发生, 无轴向热传导, 无周向热传导, 无对流传热以及轴向加热, 径向热流恒定的条件下推导出来的, 这也是公式(14)适用的理论条件, 因此为了提高导热系数的测定准确度, 被测样品应尽量满足上述理论条件, 并确保样品柱中的加热小孔不偏离轴心线。公式(14)中所有需要测定的项为 $Q, W, C, \rho, r_1, r_2, m$, 这些项的测定误差, 也是导热系数测定的误差来源, 因此, 应确保这些量的精确测定, 并使 W 值适当大一些。

另外, 标准物质的选择也很重要, 应选择符合上述理论条件且性质稳定的物质作标准, 应取用高准确度的数据代入计算式标定 K 及 K' 。

4.3 测定方法的适用范围

本文所述的微热量热法测定导热系数的原理与方法;适用于导热性中等或较差的固体(如含能材料研究中常涉及的火药、炸药、烟火剂、推进剂、高分子材料等)的常温导热系数的测定。

5 结 语

本文从 Fourier 导热方程出发,推导出了微热量热法测定热不良导体导热系数的计算公式,提出了用非补偿法测定导热系数的原理和方法,该法把温差转化为热流来测定,使导热系数测定的精确度大大提高,但测定时间较长。

参 考 文 献

- 1 Parrottand J E, Stucks A D. Thermal Conductivity of Solids. Pion Limited, 1975.
- 2 Touloukian Y S et al. Thermophysical Properties of Matter. Vol. 2. New York - Washington; 1970.
- 3 董海山,周芬芬主编. 高能炸药及其相关物性能. 北京: 科学出版社, 1989.
- 4 Gibbs T R. LASL 炸药性能数据手册. 九〇三情报室译. 1985.
- 5 Calvet E. Recent Progress in Microcalorimetry. Pergamon Press, 1963.

PRINCIPLE OF THERMAL CONDUCTIVITY DETERMINATION USING MICROCALORIMETRY AND ITS THEORETICAL DERIVATION

Chen Xuelin, Chu Shijin

(Institute of Chemical Materials, CAEP)

Hu Rongzu, Li Nan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT The calculation formula used in the microcalorimetric determination of the thermal conductivity of poor thermo-conductors is derived from Fourier's Law. It is suggested that the thermal conductivity can be determined by a noncompensation method. The factors affecting the accuracy are discussed.

KEY WORDS microcalorimetry, thermal conductivity.