

相变材料相变点温度热物性的测试及误差分析

李长庚, 周子民

(中南大学 物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 固-液相变过程中移动的相界面曲线与两相热物性比如热、密度、导热系数以及相变潜热是密切相关的。本文提出通过测定相界面的移动速率来确定相变材料固-液相变温度点导热系数等多个热物性参数的方法, 并设计了相应的测试装置。对测试系统的测量误差进行了定量分析, 发现采用数值计算与实验相结合的方法测试的系统误差不超过 3%。利用研制的测试系统对几种材料的导热系数和热扩散系数进行了测定, 得到了满意的结果, 表明本文所提出的测试方法是可信的。

关 键 词: 相变材料; 热物性; 测试; 误差分析

中图分类号: O551.3 文献标识码: A

1 引 言

固-液相变是自然界和工程技术领域中的一种常见现象。冰层的形成、大地的融冻、铸件的凝固、食品的冻结, 乃至地球自身的形成等都是典型的实例。近年来, 航天技术、能量贮存技术及生物工程技术的发展, 促进了相变问题的研究, 相变传热技术也因此得到广泛应用和关注^[1~2]。固-液相变以其特有的性质——相变过程等温或近似等温、相变时伴随有很大的潜热释放或吸收、相变前后相变材料体积变化不大, 随时间而变化的相界面, 在贮能领域获得了广泛应用。而物质相变点附近的热物性, 比如热、密度、导热系数以及相变潜热, 是研究相变问题十分重要的参数。比热和热膨胀系数的测试早已成为研究材料相变的一种手段, 导热系数和导温系数的测试不仅已成功地用来测定材料的各类相变和晶化等结构的变化^[3], 而且还可以研究材料的各类缺陷和微裂纹, 因此物质相变点温度热物性测试也引起越来越多人们的关注。然而, 对物体的熔点温度附近的导热系数的测试无论是稳态法或非稳态法, 都必须加一个温度梯度于被测物质或测量物体瞬态温度^[4~5], 这样往往会改变相变过程中熔点附近被测物质本来的结构、晶型及热物理性能, 使测试结果失去真实性。本文基于移动的相界面曲线与两相热物理性质的关系, 提出了通过测定相界面的移动速率来确定相变材料固-液相变温度点导热系数等

多个热物性参数的方法。对于熔点温度较低的物质导热系数可用 Stefan 模型相变导热反问题的近似分析解求得, 对于熔点温度较高的物质可用数值计算与实验相结合的方法测定, 并设计了相应的测试装置。对不同熔点温度的镓、伍德合金、铅分加别进行了测试, 取得了较为满意的结果。

2 测试原理

本文研究的是一维固-液相变过程中的热物性测试, 研究一维相变导热问题和相变导热反问题都采用半无限大物体熔化的 Nuemann 模型或经简化后的 Stefan 模型^[6], 本文采用 Stefan 模型。一般情况下, 表征固相显热与相变潜热的 Stefan 准数远小于 1, 可对这个问题精确分析解作近似, 得到熔解过程热物性参数有如下的形式^[7]:

$$\alpha_l = \frac{s(t)^2}{4\lambda^2 t} \text{ 或 } \kappa_l = \frac{C_p \rho s(t)^2}{4\lambda^2 t} \quad (1)$$

式中: κ 为导热系数; α 为导温系数; C 为热容; $s(t)$ 是 t 时刻相界面位置; ρ 是物质密度; t 是时刻; λ 是 Stefan 准数方程的根, 它取决于相变材料的潜热、热容、熔解温度及边界温度, 下标 s 和 l 分别表示固态和液态。对凝固过程也可以得到类似于式(1)的式子, 只不过需把下标 l 变为 s 而已。若能由实验测出 $s(t)$ 与 t 的关系, 便可由式(1)求出 α_l 、 κ_l , 而从凝固过程可求出 α_s 、 κ_s 。

对大多数合金及金属而言, 由于其液态电阻率是固态电阻率的两倍左右, $s(t)$ 可以从电阻的变化, 通过下式求出^[7]:

$$\frac{s(t)}{h} = \frac{r(t)/r_l - 1}{r_s/r_l - 1} \quad (2)$$

式中: h 是测试试样的高度; $r(t)$ 是随时间变化的电阻; r_s 是试样为固态时的电阻, r_l 是试样为液态时的电阻。由于电阻是温度的函数, 在 T_0 与 T_m 之差较大时, 要对上式进行修正。根据测得的电阻, 再测出电阻的长度和截面积, 便可求出电阻率 ρ 。

收稿日期: 2003-03-03; 修订日期: 2003-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59676035)

作者简介: 李长庚(1970-)男, 湖南湘潭人, 中南大学讲师, 博士研究生。

对于熔点温度较低相变材料可通过循环恒温流体来实现试样边界温度突变和一维相变过程,测定相界面移动速率曲线,便可由式(1)直接计算导热系数及导温系数。这种方法应用到较高熔点物质时,边界温度通常采用电加热器控制,边界温度突变难以实现,因而不能用解析公式直接计算导热系数,可通过数值计算与实验相结合的方法测定,即由实验测试金属材料固-液相变相界面移动曲线,用数值计算方法模拟实验条件下的相变传热过程,代入不同的热物性参数估计值,可由数值计算得到不同的相界面移动曲线。通过最优化分析,取计算所得的相界面曲线中和实验所测得相界面曲线符合得最好的那条曲线所对应的热物性参数估计值为测试结果。符合得最好的标准是这条曲线与实验曲线在多个相同时间点上相界面距离差的平方和是所有计算曲线中是最小的。其数学描述为:

$$\min J = \sum_{i=1}^n (S_i^e - S_i^m)^2 \quad (3)$$

式中: S_i^e 表示测量的相界面位置值; S_i^m 表示是计算的相面位置值,它是估算的导热系数的函数。采用这种方法后,对边界条件和初始条件的要求不再十分苛刻,实验装置相对较为简单,简化了操作步骤,而且还可同时测得多个热物性数据。

可用弱解技术计算相界面处的传热和相变过程^[8],用有限差分法进行求解。对于单个热物性参数测量,可用费波内奇法和黄金分割法等最优化方法进行一维搜索,对多个热物性的测试则可用单纯形替换法来进行寻优。

3 测试装置、测试过程及误差分析

3.1 测试装置

熔点温度较低(一般不高于 100 °C)金属与合金的测试装置简图如图 1 所示。最内层为耐较高温的塑料相变室,其外是不锈钢壳和纤维隔热层,最外层为水套。水温保持在试样熔点温度。上、下端面温度由循环水套控制,整个装置呈圆柱体形状。

图 2 为熔点温度较高的金属相变材料的测试试验装置总体装配图。试验装置主要由测试炉体和计算机自动检测与实时控制系统两部分构成。计算机自动检测及实时控制系统由图 2 中的 2、3、4、5 和 6 部分构成,即由测试炉体温度的热电偶、PCLD-779 多线路转换与放大板、PCL-812PG 多功能数据采集控制卡、微型计算机、电流/电压转换器 and 可控硅电压调节器等部分构成。其主要功能是对炉体温度的巡回检测,存贮和显示,并由 PID 控制系统对炉体上

下端温度进行实时控制。相变室内径为 20 mm,高为 180 mm,也为圆柱体状。监控各测温点的热电偶为直径 1 mm 的 K 型铠装热电偶。上、下端面及侧面的温度是通过预先编译好的程序,由微机自动进行控制,并以文件的形式记录和保存数据,以使用数值方法计算导热系数。

3.2 测试过程

测试主要

包括两个过程:

(1)被测金属材料的升温及均温过程。对熔解过程,使试样的温度稍低于熔点温度 0.5 ~ 1 °C,以防止由于温度不均而引起试样局部熔化。同样,对于凝固过程

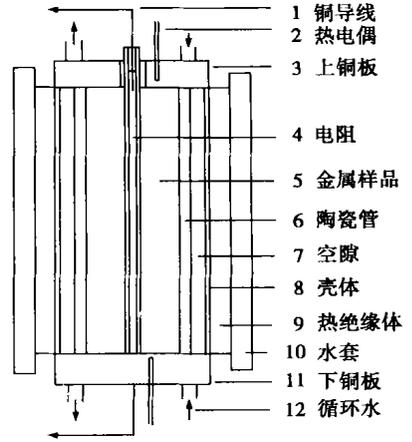


图 1 低熔点温度金属材料测试装置图

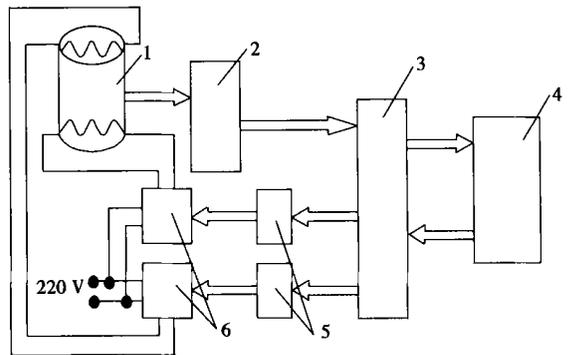


图 2 高熔点试验装置总体配置图

而言,要使试样在全部熔化之后保持液态,并使其温度高于熔点温度 0.5 ~ 1 °C。(2)测试过程。固相热物性的测试对应于试样的凝固过程,当试样经历了足够长时间的均温之后,在 $t=0$ 时刻,通过温度控制系统突然将底端面温度降低至低于熔点温度 15 ~ 25 °C,并在测试中保持这一温度不变,凝固过程将从底端面开始,固、液相界面随着时间的推移逐渐向上运动,采用电阻法或直径极细陶瓷杆或不锈钢杆探测相界面的移动,每 5 min 读取相界面的位置,直至凝固全部结束。而液相热物性测试对应于试样的

溶解过程。

3.3 误差分析

下面对数值计算与实验相结合的测试方法的测量误差进行分析。从测试原理来看, 测试的误差主要包括: 测温的误差(又包括热电偶的系统误差与温度在线检测系统的误差两部分)、相界面位置测量误差和数值计算误差。现分别分析如下: 试样的初始和边界温度测量是用分度号为 K 的镍铬—镍硅铠装热电偶, 它输出的毫伏信号经过 PCLD—779 多通道隔离板放大后, 再由 PCL—812G 多功能数据采集卡进行 A/D 转换后输入微机显示和贮存, 所以: (1) 测温用分度号为 K 的镍铬—镍硅 II 级铠装热电偶, 在其测温范围($-40 \sim 600$ °C)内, 它最大的系统误差为 0.75%; (2) 用精度为 0.1 级的 UJ36 型直流电位差计作为标准表用“示值比较法”进行检定, 结果表明温度在线检测系统为 1 级精度, 即该系统的最大系统误差不超过 1%; (3) 相界面位置测量用游标卡尺及秒表进行相界面移动测试(或电阻法), 发现最大系统误差不超过 0.3%; (4) 数值计算方法在建立离散方程中作了近似处理, 因而必然会引入误差, 这些误差包括差分方程的截断误差、差分方程的离散误差及数学计算过程中的舍入误差。用已知热物性的相变材料, 通过一维相变解析解与数值计算解结果的对比, 发现数值计算的误差不超过 1%。根据误差加和性原理, 整个测试过程最大系统误差为测试装置的系统误差与数值模拟的系统误差之和, 约为 3%。

4 测试结果与结论

运用上述方法对纯镓(熔点 29.77 °C)、共晶伍德合金(Bi, 48%; Pb, 26%; Cd, 13%; Sn, 13%, 熔点 72.2 °C)、纯铅(熔点 327.5 °C)分别进行了多次测试, 测得镓的导热系数结果平均值 $\bar{\kappa}_l = 27.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $\bar{\kappa}_s = 43.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与文献[9] 参考值的误差分别为 10.7% 和 11.6%, 测得伍德合金的导热系数结果平均值 $\bar{\kappa}_l = 22.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $\bar{\kappa}_s = 32.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 测得铅的导热系数结果平均值 $\bar{\kappa}_l = 16.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $\bar{\kappa}_s = 32.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 及与文献[10] 参考值的误差分别为 1.88% 和 1.91%。同时测得镓固、液态熔点温度附近的电阻率分别为 $16.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $26.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 共晶伍德合金的固、液态电阻率分别为 $50.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $77.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 经计算得其固、液态导热系数分别为: $\alpha_s = 11.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $\alpha_l = 21.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

从测试结果中可以看到, 镓的测试误差比较大, 这

主要是由于 Stefan 模型假设溶解过程中液相的温度分布是线性的, 然而通过实验测试和数值计算都发现其温度分布是非线性的, 这是误差的主要来源, 另外由于建立的是一维模型, 即半空间内的无限大物体, 实验中只能是尽量近似, 故也带来一定的误差, 但这些误差都在允许范围之内。从采用实验与数值计算相结合的方法可以比较好地解决这个问题, 从铅的测试误差相对较小也说明了这一点。这说明测试结果是正确可靠的, 测试误差小。该测试方法是行之有效的, 可用于对其它导热系数(或导热系数)未知的物质测定。

从以上结果和分析可以得到如下结论:

(1) 本文基于移动的相界面曲线与两相热物理性质的关系, 提出了通过测定相界面的移动速率来确定相变材料固—液相变温度点导热系数等多个热物性参数的方法。对于熔点温度较低的物质导热系数等参数可用相变导热反问题的近似分析解求得, 对于熔点温度较高的物质可用数值计算与实验相结合的方法测定, 并设计了相应的测试装置。

(2) 对测试系统的测量误差进行了定量分析, 发现采用数值计算与实验相结合的方法测试的系统误差不超过 3%。

(3) 对镓、伍德合金、铅熔点温度的导热系数和热扩散系数进行了测定, 得到了满意的结果, 表明本文所提出的测试方法是可信的, 可用于相变的传热分析。

参考文献:

- [1] SOKOLOV P, IBRAHIM M, KERSLAKE T. Computational heat transfer modeling of thermal energy storage canisters for space applications[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2000, 37(2): 265—272.
- [2] 张寅平, 王 馨. 固—液相变强化传热物理机制及影响因素分析[J]. *中国科学(E 辑)*, 2002, 32(4): 485—490.
- [3] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [4] 路 勇, 宁 智, 张广龙, 等. 以物体表面温度推算变导热系数的测试原理及技术[J]. *计量学报*, 1995, 16(1): 53—57.
- [5] 王登刚, 刘迎曦, 李守巨, 等. 识别材料导热系数和导热系数的温度场逆分析[J]. *上海理工大学学报*, 2001, 23(3): 233—236.
- [6] OZISIK M N. Heat conduction[M]. New York: John Wiley, 1980.
- [7] IAMVIK M, ZHOU J M. A novel technique for measuring the thermal conductivity of metallic materials during melting and solidification[J]. *Meas Sci Technol*, 1995(6): 880—887.
- [8] 周子民, 李长庚. 多相物质的有效导热系数[J]. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 1999, 30(2): 214—217.
- [9] FLYAND M A, SEMENOVA E I. Handbook of the rare elements[M]. Cambridge: Boston Technical Publishers, 1968.
- [10] 彭容秋. 有色金属提取冶金手册[M]. 锌铅镉手册(第 3 卷). 北京: 冶金工业出版社, 1992.

(何静芳 编辑)

non-dimensionalized treatment. On the basis of an invariance principle of differential equations similarity criteria were deduced, which the humidifier shall comply with during the experimental research. Some explanations are given concerning the role being played by these criteria during experiments. Moreover, some major issues requiring due attention during the tests of the humidifier are also presented. **Key words:** humid air turbine cycle, humidifier, heat and mass transfer, similarity analysis

等截面直肋传热简化计算的适用条件 = **Applicable Conditions for the Simplified Calculation of Heat Transfer for Straight Fins of Uniform Cross-section** [刊, 汉] / XU Zhi-ming, ZHOU Li-qun, BU Yu-bing, et al (Northeast Electric Power Institute, Jilin, China, Post Code: 132012) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2004, 19(1). - 42 ~ 44

With the help of a theoretical analysis method a fin-end adiabatic calculation formula is often used instead of a formula based on a fin-end convection heat exchange to calculate the heat transfer of straight fins of uniform cross-section. The approximate error thus obtained can be expressed as a function of the ratio of cross-sectional area to lateral area $f/(Uh)$ and also as a function of Biot number Bi . Through a calculation of the possible range of selected values it has been found that when one of the following two conditions is met, the error of the above calculation method will be less than 1%. The two conditions are 1. The ratio of $f/(Uh)$ of the straight fins is less than 0.5; 2. Number Bi is greater than 7. **Key words:** assumed fin height, Biot criteria, the ratio of cross-sectional area to lateral area

相变材料相变点温度热物性的测试及误差分析 = **Test Measurements and Error Analysis of Thermo-physical Properties of Phase-change Materials at a Phase-transition Point Temperature** [刊, 汉] / LI Chang-geng, ZHOU Jie-min (Institute of Physical Sciences under the Zhongnan University, Changsha, China, Post Code: 410083) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2004, 19(1). - 45 ~ 47

The moving phase-interface curves during a solid-liquid phase-transition process are closely related with such a variety of two-phase thermo-physical properties as specific heat, density, thermal conductivity and phase-transition latent heat. The authors have come up with a method for determining several thermo-physical parameters, among others, the thermal conductivity of phase-change materials at a solid-liquid phase transition temperature. The above determination was carried out through the measurement of phase-interface moving rates. A test measurement device was designed and a quantitative analysis of measurement errors performed of the test measurement system. It was found that the error of the measurement system based on a combination of numerical calculations and experimental tests would not exceed 3%. The thermal conductivity and thermal diffusion factor of several kinds of materials were measured by using the above-mentioned test measurement system with satisfactory results being obtained. This shows that the measurement method proposed by the authors is trustworthy. **Key words:** phase change materials, thermo-physical properties, measurement, error analysis

圆管状内壁面管口辐射传递的方向分布特性 = **Direction Distribution Characteristics of Radiation Transmission from a Cylindrical Inner-wall Surface Tube-end** [刊, 汉] / LU Yi-ping, LI Bing-xi, YUAN Li-ming, et al (Institute of Energy Science and Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2004, 19(1). - 48 ~ 51

To obtain the direction distribution of radiation transmission through the tube end of a cylindrical inner-wall surface the authors have introduced a Monte Carlo method for solving the radiation transmission factor RD among cylindrical tube inner-wall surface elements. With the inner wall being an isothermal gray body, of a diffuse emission and diffuse reflection the impact was studied of the change of tube inner-wall emission rate, and of the ratio of tube length to radius on the equivalent directional emission rate of a tube-end surface. The study results indicate the following general tendency. With the increase in tube length-to-radius ratio the maximum value point of the equivalent directional emission rate of the tube-end surface will shift in the direction of a small-angled zenith angle. When the ratio of tube length to radius is relatively great, the tube inner-wall emission rate will decrease with an increase in tube length. With a relatively small tube outlet