

相变构件导热系数测定方法的研究

谢静超¹, 邵 腾¹, 李 悦¹, 秦宪明², 刘加平¹

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100122; 2. 厦门市宏业工程建设技术有限公司, 福建 厦门 361012)

摘 要:当前相变构件越来越多应用在实际工程与实验研究中, 相变构件的导热系数在实际工程中作为重要的墙体热物性特征, 在实验中则是相变系统设计及性能评估的关键依据之一, 但目前关于相变构件导热系数测试的相关国家和国际标准还不完善. 实际应用中一般采用稳态测量值, 构件相变过程中的导热系数变化情况无法直观表现出来. 基于此情况本文在热力学的基础上, 对相变构件导热系数的实验测定方法进行了分类与阐述, 探讨了稳态与非稳态测试方法的应用效果, 为今后相变材料热物性测量提供了基础.

关键词:相变构件; 导热系数; 测定方法

中图分类号:TK02

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2013)02-0192-07

在能源危机越来越尖锐的形式下, 节能问题越来越受到关注, 相变材料作为新型储能材料, 通过把相变过程中吸收或释放的大量热能储存起来而实现能量的时空转换^[1-3], 提高能源的利用效率, 在节能应用中起到了重要的作用. 当前相变蓄能技术被引入建筑行业, 通过恰当的设计将相变材料引入建筑围护结构中, 可以削弱室外温度和热流波动带来的影响, 把室内温度控制在舒适的范围内. 因此, 将相变储能材料与建筑结构相结合成为一种新型构件, 可提高建筑物舒适度、降低能耗和改善环境负面影响. 但是目前适用于相变构件的导热系数测量方法及装置并不多, 本文收集前人用于相变构件的导热系数测试方法并探讨各方法的应用效果, 为今后的相变构件测试提供理论基础.

1 导热系数测量方法

导热系数是影响相变材料发挥蓄放热能力的主要因素之一, 在进行实际相变材料工程应用中, 是重要的热物理性质之一, 但目前相变构件的测试方法的国家和国际标准还不完善. 各个单位的测定条件和测定方法都不同, 结果也相差很远, 造成实际应用的不便.

本文介绍了各种相变构件导热系数测试方法, 对各种方法的原理与优缺点进行详细分析, 同时对比了稳态与非稳态测试方法的测试结果, 总结了各种方法的应用范围. 稳态法与非稳态法的原理和特点见表 1.

表 1 测量方法

Tab. 1 Measurement methods

测量方法	测量原理	测量特点
稳态法	构件在稳态温度场中热平衡后由热流与温度梯度求解 λ .	数据准确率高, 处理简单的经典方法, 得到物体的最终热性.
非稳态法	构件在非稳态温度场中由温度变化求得导热系数, 带入比热等参数计算导热系数.	测试周期短, 试样小, 能测出多个物理量, 可测定物体的热物性时间特性.

收稿日期: 2012-10-08 修改稿日期: 2013-03-22

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2011BAE14B06-07); 国家国际科技合作资助项目(010S2011GR0452); 厦门市科学技术局科技计划资助项目(3502Z200)

作者简介: 谢静超(1976-), 女, 吉林九台人, 讲师, 博士, 主要从事建筑节能方面研究.

2 相变构件稳态测试方法

在相变材料构件的导热系数测试中,稳态测量方法具有原理清晰,可准确、直接的获得导热系数等优点^[4],原理是利用稳定传热过程中,传热速率等于散热速率的平衡条件来测得导热系数。

缺点是比较原始,测定时间较长和对环境要求苛刻,测试时要求加热面与冷却面温度稳定时方可测量数据^[5],但相变过程中此温差不能保证稳定且热流不均匀,因此测得结果不能反映相变过程中导热系数的变化。

2.1 稳态平板法

2.1.1 测试原理

稳态平板法的原理是一维稳态导热过程.通过温度场稳定以后,计算导热量 Q ,平板两面的温差 ΔT ,平板的厚度 δ 和导热系数 λ 的关系来求出导热系数值.稳定后通过薄壁平板(壁厚小于十分之一的壁长和壁宽)的导热量为,

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \Delta t \cdot F \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{Q \cdot \delta}{\Delta t \cdot F} \quad (2)$$

式中: Q 为传热量(W); Δt 为上下面温差($^{\circ}\text{C}$); F 为板表面积(m^2); δ 为厚度(m).

2.1.2 测试装置

稳态导热系数测试仪采用的是稳态测试方法,加热器对上铜板进行加热,热量通过上铜板底部传入样品内,同时样品吸收的热量又传入到下铜板,当样品吸收的热量等于传输的热量时,此时的各点温度为一定值,处于稳定的导热状态^[6-7],如图1.

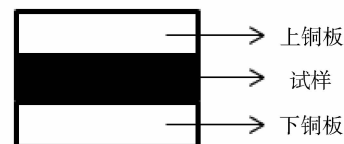


图1 稳态导热测试仪

Fig. 1 Steady-state thermal conductivity tester

影响测试结果的因素包括:1)热源温度和环境温度的影响,2)试样厚度的影响,3)铜板上下表面散热速率的影响。

2.1.3 相变构件测试实例

刘亚平^[8]等人对石墨填充复合相变储能材料进行了测试,结果表明,当三水醋酸钠质量分数为60%,膨胀石墨为5%时导热系数为0.891(W/m·K),比未添加膨胀石墨时增加了57.7%。

3 相变构件非稳态测试方法

相变材料非稳态测试测量时样品的温度分布随时间变化,一般通过测量这种温度的变化来推算导热系数.优点是测量时间短、精确性高、对环境要求低,且能测试出在不同相态下相变材料的导热系数.缺点是求解过程较复杂,一般应用于相变系统设计或计算中.当前,对于相变构件非稳态测试,分为以下几种:

3.1 hotdisk 测试方法

3.1.1 测试原理

hotdisk方法的探头为双螺旋探头^[9],是一种瞬态平面热源法.若测量固体,将探头夹于两试件中,若测量液体,将探头浸没其中,探头会自动记录测试期间电阻变化情况,由此可以得到温度与阻值的关系,从而求得导热系数.假设样品为无限大,探头为环装热源,通电加热时,由(3)求解导热系数,

$$\Delta t_{\text{ave}}(\tau) = \frac{P_0}{\pi^{\frac{3}{2}} \cdot a \cdot \lambda} \cdot D_{(\tau)} \quad (3)$$

式中: Δt_{ave} 是探头侧的构件温升($^{\circ}\text{C}$); P_0 为探头总功率(W); a 是探头的半径(cm); λ 是材料的导热系数(W/m·k); $D_{(\tau)}$ 为时间(s).通过迭代求解(3)来计算导热系数值。

3.1.2 测试装置

装置基于瞬态平面热源技术(TPS),测量固体试件时,探头被紧密的夹在两块试件之中,加以恒定

电流,探头的电阻随着温度不同产生变化,此时探头起到加热和测量的作用,基于阻值的大小建立测试期间探头温度随时间变化的关系,从而得到材料的导热系数,见图2。

影响 hotdisk 测量数据因素包括:1)探头热容的影响;2)时间延迟的影响。

3.1.3 相变构件测试实例

杨硕^[9]利用该方法测试了纳米铝粉/石蜡复合相变储能材料的导热系数。探头直径 2 mm,输出功率 0.02 W,测试时间为 10 s,测试 3 次取平均值。分别测量样品在固态和液态的导热系数。对于固态导热系数,将探头插入两固体试块中进行测试;测量液态的导热系数时将液态复合相变材料置于 65 °C 恒温水域中,探头插入液体相变材料中进行测量。实验结果表明,纳米铝粉的加入有效地提高了石蜡相变储能材料的导热系数。纳米铝粉质量分数为 0.5%,所在体系在液态时,导热系数比纯石蜡提高了 33%,纳米铝粉粒子质量分数为 0.5%,所在体系在固态时,导热系数比纯石蜡提高了约 13%。

3.2 热线法

3.2.1 测试原理

热线法是一种非稳态测试导热系数的方法^[10],“热线”的意思是在均质均温的试件中插入一根电阻丝,对热线进行恒定功率加热,试件看作无限大介质,由(4)温升曲线解得 A 值,再由(5)求解,

$$\theta = A \ln \tau + B \quad (4), \quad \lambda = \frac{q}{4\pi A} \quad (5)$$

式中: θ 为热线周围温升; A 为温升系数; B 为拟合系数,均由温升曲线确定; q 为加热功率(W); τ 为时间(s)。

3.2.2 测试装置

图3为瞬态热线法装置图^[11-13],选择热线最佳的长度和直径分别为 105 mm 与 0.18 mm,通过热线加热样品,求得温度上升与时间的关系后得到导热系数值。

影响因素包括:1)热线材质的影响;2)试样表面不平整度。

3.2.3 相变构件测试实例

H. Inaba^[10]利用热线法在 280 ~ 360 K 对定形石蜡相变材料进行热性能测试,得到了不同温度下导热系数与温度的关系。

Ahmet Sari^[12]等人用瞬态热线导热系数测试仪对添加了石墨的石蜡相变材料进行了测试,结果表明,添加了石墨之后相变材料的导热系数得到了增加。

3.3 激光法

3.3.1 测试原理

激光法^[14]是非稳态测量方法的一种,基本原理为在炉体控制的温度 T 下,激光源发射对被测试件的下表面进行加热,通过测试构件上表面的温升过程,得到温度与时间的关系,代入程序自带的数学模型中得到热扩散系数 a,再根据已知的构件比热等数据推导出导热系数,见图4。

测试的公式为: $\lambda(T) = a(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T)$ (6)

式中: λ 为导热系数(W/m · K); a 为热扩散系数(m²/s); C_p 为比热 J / (kg · °C); ρ 为密度(kg/m³)。

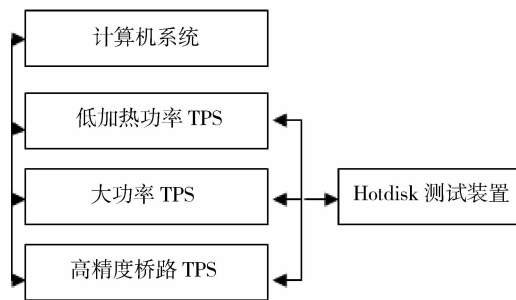


图2 hotdisk 测试仪装置图

Fig. 2 Hotdisk tester

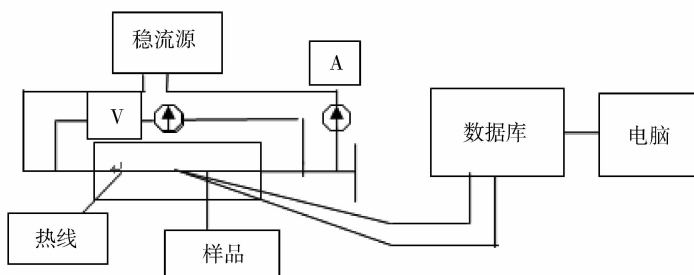


图3 瞬态热线导热系数测试仪

Fig. 3 Hot-wire method tester

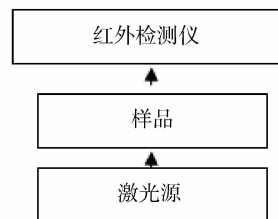


图4 激光法示意图

Fig. 4 Laser method

3.3.2 测试装置

LFA 激光导热测试仪导热系数范围为 $0.1 \sim 2\,000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 适用于在中等温度下测量中低导热系数材料. 在样品表面需涂抹石墨, 通过激光加热被测试件的表面, 通过确定样品表面温度与时间的关系确定样品的导热系数.

LFA 的影响因素有: 1) 标样的选择, 2) 样品的结构, 3) 石墨涂层的厚度, 4) 样品的热膨胀系数.

3.3.3 相变构件测试实例

张黎^[14]等人对相变材料中添加铜粉后的导热系数进行了测定. 结果表明, 在铜粉质量分数 $0\% \sim 15\%$ 范围内, 导热系数随铜粉质量增加而增大, 铜粉质量分数为 15% 时, 导热系数增大了 14.4% .

3.4 调制差式扫描量热法(MDSC)

3.4.1 测试原理

MDSC 是一种新的测试方法^[15], 具有高分辨率与高灵敏度的优点. 用 MDSC 方法测试导热系数, 可以在温度持续上升或下降时得到不同温度下物质的导热系数. MDSC 测试方法需制备两个直径相同而厚度不同的样品, 厚样品厚度应为薄样品厚度的两倍以上, 由(7)计算导热系数,

$$\lambda = (8mLC^2)/(C_p d^2 P) \quad (7)$$

式中: λ 为导热系数($\text{W/m} \cdot \text{K}$); L 为厚样品的厚度(m); C 为表观热容 $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; C_p 为样品的比热容 $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; m 为厚样品的质量(kg); d 为样品的直径(m); P 为调制周期(s).

3.4.2 测试装置

MDSC 导热系数测试装置^[16]由样品室、容器和天平等组成, 升温模式为线性升温与正弦升温, 具有高分辨率与高灵敏度结合为一体的优点. 测试在常压和氮气环境中进行, 升温速率为 $0.5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$, 设定调制周期为 80 s .

影响因素包括: 试件尺寸及必须加盖样品盘.

3.4.3 相变构件测试实例

张东^[15]等人采用该方法测量了多孔矿物介质与硬脂酸丁酯(BS)有机相变材料的导热系数, 测试结果包括固态、固液态和液态时导热系数随温度的变化, 反映了复合材料在相变过程中的综合传热能力.

4 测试方法优缺点比较

经过对比发现^[16], 稳态法原理简单, 但不能反应相变过程导热系数的变化. 非稳态测试方法可以求解相变过程中构件的导热系数, 但同时也存在着一些问题, 例如 MDSC 法取样量过少, 限制了测试构件的形状, 热线法不能同时测出比热等数据. hotdisk 需进行相应的补偿, 影响了精度, 激光法则需要其他方法的配合才能测试出准确数据等等.

表 2 测试方法优缺点对比

Tab. 2 Test methods compared

	稳态平板	hotdisk	热线法	激光法	MDSC 测试法
测试规格/mm	圆形平板 半径 65, 厚度 7	长方形平板 $100 \times 100 \times 20$	长方形平板 $105 \times 32 \times 22$	圆形平板 半径 6.35 厚度 $2 \sim 4$	圆形平板 半径 6.22 厚度 < 0.5
测试装置	YBF-3 型导热系数测试仪	hotdisk 热物性分析测试仪	Hot wire 导热系数测试装置	LFA427 激光导热仪	TA 仪器 Q100DSC 测试仪
测试温度范围/ $^\circ\text{C}$	$0 \sim 110$	$15 \sim 727$	$-40 \sim 200$	$-70 \sim 2\,800$	$-180 \sim 725$
存在问题	不能测试相变过程导热系数	需对探头热容与时间延迟进行补偿	热线材质影响很大, 不能同时测比热	需代入比热测试结果影响精度	样品规格小而薄, 不适合较大构件测量

非稳态法用来测试相变温度范围内构件的导热系数. 图 5 总结了当今应用的各种相变材料. 可以看出激光法的测试温度范围最广, 可以测试除部分水和盐外所有的相变材料, MDSC 的测试范围也很广,

但不能测试部分碳酸盐和氟化物,hotdisk 温度范围为 15~727 °C,除了 MDSC 不能测试的材料外还不能测试部分水和盐.热线法测试的范围最窄,只能测试相变温度在-40~200 °C 内的材料.

5 实测比较分析

5.1 改进测试装置

稳态测试方法装置原理简单,但不能测试相变过程中的导热系数,非稳态方法可以测试但装置原理复杂.根据这一情况我们对稳态测试方法的加热装置和数据处理装置进行改进,使其能够进行温度和热流随时间变化的非稳态测试.改进装置由探头,薄片状电加热器,数据处理装置,恒电压加热源与测温热电偶组成,测试时,探头置于两相同相变构件中侧,外置保护板,对两相变构件外侧同时进行加热,测量构件外侧与中心测的温度差,当加热时间足够短且忽略探头热容时,可以认为此时构件处于准稳态过程,由(8)和(9)计算,

$$\Delta t = t(\delta, \tau) - t(0, \tau) = \frac{1}{2} \cdot \frac{q_c \cdot \delta}{\lambda} \quad (8), \quad \lambda = \frac{q_c \cdot \delta}{2\Delta t} \quad (9)$$

式中: δ 为构件表面与中心面距离(m); τ 为时间(s); q_c 为单位面积加热瞬时功率(W). 仪器为恒电压加热,可以认为加热过程是由无数个准稳态加热过程组成,通过测量每一个时间段的电流和功率值后得到测试结果.整个测试过程中,构件的加热功率与构件温度随时间变化,是一种非稳态的测试方法.得出结果为不同温度下构件的导热系数,见图 6.

5.2 相变构件的实测对比分析

为探讨相变构件导热系数的测试方法,我们制备了复合相变构件.选取的相变材料为石蜡复合相变材料,相变区间为 12~35 °C,构件形状见图 7. 构件物理性质见表 3.

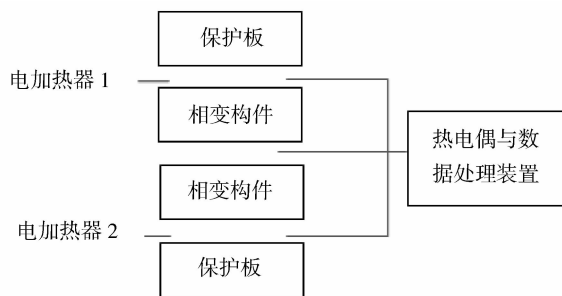


图 6 实验装置图

Fig. 6 Experiment Device



图 7 石蜡相变构件

Fig. 7 Paraffin phase change component

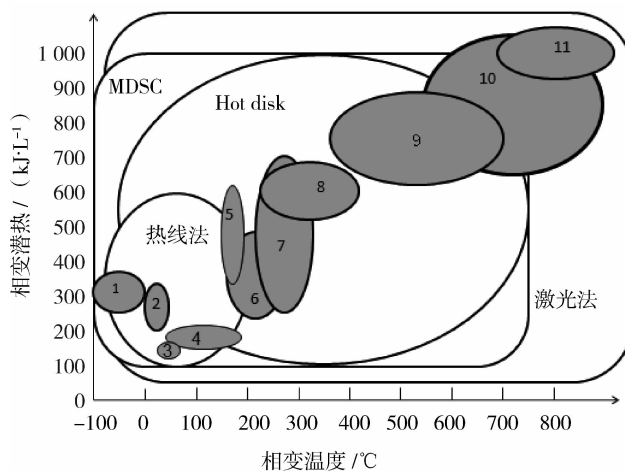


图 5 四种非稳态方法的测试温度范围

Fig. 5 Test temperature range of four kinds of non steady state method

- (1. 水合盐 2. 甲烷水合物 3. 脂肪酸 4. 石蜡
5. 无机盐化合物 6. 酒精糖类 7. 硝酸盐 8. 氢氧化物
9. 氯化物 10. 碳酸盐 11. 氟化物)

首先采用稳态法测试,结果表明构件的稳态测试值为 0.53 W/m · K,之后利用改进装置进行非稳态测试.

测试结果如图 8,可以看出在相变过程(12~35 °C)相变构件导热系数发生了很大的变化,最高值为

表 3 构件性质

Tab. 3 Component nature

构件尺寸 /mm	pcm 含量 /%	构件密度 /(g · cm ⁻³)	比热容 /(J · kg ⁻¹ · K ⁻¹)
100×100×20	30	1.31	4 728

39 W/m · K,最低值为 17.6 W/m · K,最终结束相变过程,达到稳态值 0.53 W/m · K,相变过程导热系数峰值为稳态值的 74 倍.这一过程是由于该阶段发生了相变过程,传热过程由热传导,固-液界面移动和较强烈的热对流组成,使得导热系数相对构件非相变过程发生了变化.该阶段导热系数测试数据展示了石蜡复合相变构件在相变过程时的综合传热能力,对于复杂的相变系统计算构件导热系数对计算结果影响很大.因此,当我们需要对相变过程中构件导热系数进行分析时,需要非稳态测试方法来解决这个问题.

6 结 论

本文通过对现存的几种相变构件导热系数测试方法进行了分析,探讨了各个测试方法的适用性和优缺点,对实验设计和实施过程中的各种影响因素进行了总结.针对相变构件导热系数的测定得出以下结论:

(1)相变构件稳态和非稳态测试法各有优点和不足.稳态测试方法原理清晰,可准确、直接的获得导热系数等优点,但所得数据为物体终态导热系数,无法表现相变过程中导热系数的变化,非稳态测试方法的实验装置,原理和样品制备较复杂,但在实际的测试中可以得到连续的测试结果,对相变过程中导热系数的变化有一个直观的了解,从而得到合理的测试结论.

(2)通过实验得知,本相变构件的导热系数最高值为 39 W/m · K,达到稳态时值为 0.53 W/m · K,相变过程导热系数峰值为稳态值的 74 倍.因此,在相变系统设计、计算和工程中应用相变构件时,应考虑环境温度变化范围、环境不同温度所持续时间与相变区间之间的关系,必要场合需利用非稳态法测试非定常导热系数.

参考文献 References

- [1] FARKAS D, BIRCHENALL C E. New eutectic alloys and their heats of transformation[J]. Metal Trans A, 1985, 16(3): 323-328.
- [2] NEPPER D A. Thermal dynamics of wallboard with latent storage[J]. Solar Energy, 2000, 68(5): 393-403.
- [3] 杨 柳, 刘加平. 利用被动式太阳能改善窑居建筑室内热环境[J]. 太阳能学报, 2003, 24(5): 605-610.
YANG Liu, LIU Jia-ping. Improvements of thermal environment of traditional YaoDong dwellings with solar energy[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2003, 24(5): 605-610.
- [4] XAVIER P Y. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(14): 2727-2737.
- [5] SHAKHABOV K S. Use of paraffin compositions as thermal storage substances in solar heat treatment of reinforced concrete items[J]. Geliotekhnika, 1990, 26(2): 69-72.
- [6] MANSOORI G A. Equilibrium in multiphase polydisperse fluids[J]. Int. J. Thermophysics, 1989, 10(6): 1181-1204.
- [7] ZHANG Peng. Thermal property measurement and heat transfer analysis of acetamide and a cetamide/expanded graphite composite phase change material for solar heat storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(8): 2246-2254.
- [8] 刘亚平. 石墨填充复合相变储能材料导热性能和稳定性研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 11(4): 586-590.
LIU Ya-ping. Study on thermal conductivity and stability of expanded graphite filled phase change materials[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2011, 11(4): 586-590.
- [9] 杨 硕. 纳米铝粉/石蜡复合相变储能材料的性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(12): 20-22.
YANG Shuo. Study on performance of Nano-aluminum/Paraffin Wax composite phase change materials[J]. Materials Review, 2009, 23(12): 20-22.

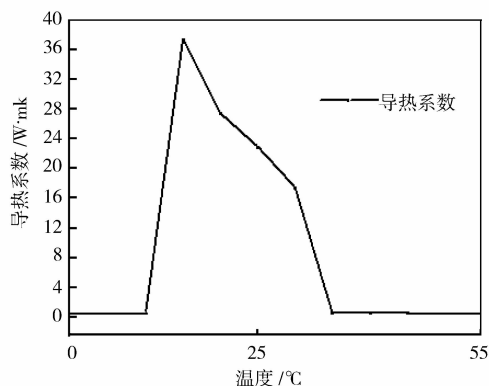


图8 相变构件非稳态测试

Fig. 8 Non-steady-test of phase change component

- [10] INABA H. Evaluation of thermo physical characteristics on shape-stabilized paraffin[J]. Heat and Mass Transfer, 1997,32(4):307-312.
- [11] FRUSTERI F. Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system contain-ing carbon fibers[J]. Applied Thermal Engineering,2005,25(11):1623-1633.
- [12] SARI AHMET. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material[J]. Applied Thermal Engineering,2007,27(8):1271-1277.
- [13] GB 10297-98 非金属材料导热系数的测定方法热线法[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
GB 10297-98 The Hot wire method[S]. Beijing:China Standards Press,1998.
- [14] 张 黎,柯秀芳. 掺杂对相变材料导热系数的影响[J]. 广东工业大学学报,2010,27(4):39-41.
ZHANG Li,KE Xiu-fang. The effect of doping on the Thermal conductivity of phase change materials[J]. Journal of Guangdong University of Technology,2010,27(4):39-41.
- [15] 张 东. 有机相变蓄热复合材料导热性能的实验研究[J]. 建筑材料导报,2008,11(1):42-46.
ZHANG Dong. Experimental study on thermal conductivity of organic phase change composites[J]. Journal of Building Materials,2008,11(1):42-46.
- [16] 张寅平,胡汉平. 相变储能[M]. 合肥:中国科技大学出版社,1996:34-57.
ZHANG Yin-ping,HU Han-ping. Phase change energy storage[M]. Hefei:Press of Univers-ity of Science and Technology of China,1996:34-57.

Research on thermal conductivity measurement of PCM component

XIE Jing-chao¹, SHAO Teng¹, LI Yue¹, QIN Xian-ming², LIU Jia-ping¹

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100122, China;

2. Xiamen Hongye Project Buliding Technique, Xiamen 361012, China)

Abstract: Currently PCM component is applied more and more in practical engineering and experiment. PCM board is used for the important wall thermal character in engineering as one of the basis for the PCM board design and performance evaluation. Nevertheless, there is no relevant national and international standards for PCM board thermal conductivity measurement. The general use of the PCM board thermal conductivity is steady-state measured value in practical application. We could not see the changes of thermal conductivity in the process of phase transition. Based on this situation, the PCM board thermal conductivity measurement is classified and explained and steady and unsteady test application effects are discussed to provide a basis for PCM thermal properties measurement in the future.

Key words: PCM component; thermal conductivity; measurement guidelines