



中华人民共和国国家标准

GB/T 22588—2008

闪光法测量热扩散系数或导热系数

Determination of thermal diffusivity
or thermal conductivity by the flash method

2008-12-15 发布

2009-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准等同采用 ASTM E 1461—2001《闪光法测定热扩散系数试验方法》(英文),其中作了一些编辑性修改。本标准与 ASTM E 1461—2001 的主要差异如下:

- 引用标准将 ASTM 热电偶标准更换为与之相对应的我国国家标准;
- 为方便使用者,增加了“引言”,以提示比热容的测量、导热系数的计算方法;
- 删去了原标准“1.8 本标准采用国际单位制的声明和第 14 章的关键词”;
- 按照 GB/T 1.1—2000 的规定,对附录编号和附录的章、条编号作了重新编排,对应关系未作任何改动;
- 删去了原标准的参考资料和文献目录。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

本标准由全国耐火材料标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位:武汉科技大学。

本标准主要起草人:葛山、尹玉成、赵惠忠、刘志强。



引 言

闪光法测定热扩散系数试验方法由于其测定范围广、温度高、速度快,测定过程可以在氧化气氛、惰性气体或真空环境下进行,目前得到广泛的应用。

已知材料的热扩散系数、比热容及体积密度,可由下列公式求出材料的导热系数:

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$$

式中:

λ ——导热系数,单位为瓦每米开尔文[W/(m·K)];

α ——热扩散系数,单位为平方米每秒(m²/s);

c_p ——比热容,单位为焦每千克开尔文[J/(kg·K)];

ρ ——体积密度,单位为千克每立方米(kg/m³)。

式中材料的热扩散系数由本试验方法测得。

式中各种材料的体积密度按相应标准测定。

式中材料的比热容可以通过查找相关资料获得或由试验测得。

本标准采用比较法测定比热容。用比较法测定比热容是将已知比热容的标准样品和待测样品一起放在多样品闪光法热扩散仪内,在相同条件下测定标准样品和待测样品。标准样品和待测样品分别吸收到的脉冲辐照强度相同时,根据能量平衡方程式可求得待测样品的比热容:

$$c_{pX} = \frac{c_{pB} \cdot M_B \cdot \Delta T_B}{M_X \cdot \Delta T_X}$$

式中:

c_{pX} ——待测样品的比热容,单位为焦每千克开尔文[J/(kg·K)];

c_{pB} ——标准样品的已知比热容数据,单位为焦每千克开尔文[J/(kg·K)];

M_B, M_X ——分别为标准样品和待测样品的质量,单位为克(g);

$\Delta T_B, \Delta T_X$ ——分别为标准样品和待测样品受激光辐照的最大温升,单位为摄氏度(°C)。

对于非均质、多物相的无机非金属材料,为取得具有统计意义的结果,反映材料的真实性,应取多个试样进行测量。

本标准删去了原标准的参考资料和文献目录,读者如需要进一步了解这些内容,可查阅 ASTM E 1461—2001原标准。



闪光法测量热扩散系数或导热系数

1 范围

1.1 本标准适用于测量温度在 75 K~2 800 K 范围内,热扩散系数在 $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ~ $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 时的均匀各向同性固体材料。

1.2 本标准比 ASTM C 714 更为详细,适用性更广,包括材料的种类、用途和温度范围。本方法还提高了测量的精度。

1.3 本标准适用于对能脉冲光谱不透明材料的测试,也适用于经预处理后完全或部分透光材料试样热扩散系数的测定(详见附录 A)。

1.4 本标准意欲适应多种类型的设备。对于标准测试方法来说,规定所有相关的设备细节和检测过程是不现实的,如果规定了则会给不具备所需技术知识的人员造成困难,也可能会妨碍或者限制基础方法的研发。

1.5 本方法适用于本质上完全致密的材料。然而,在某些情况下,应用于多孔材料也可获得比较满意的结果。由于气孔率、气孔的形状、尺寸和气孔的分布特性影响材料的热扩散行为,所以分析数据时须加以注意。对于应用此法测定材料的导热系数时,本标准也提出了特殊的注意事项。

1.6 本方法可看作是一种绝对的试验方法,因为本方法没有任何参考标准。建议采用标准样品验证所用设备的性能。

1.7 从严格意义来讲,本方法仅适用于均匀固体材料;但在某些情况下,证明本方法测得的结果对特定的用途来讲是有用的。

1.7.1 对于被测的复合材料,当其中含有明显的不均匀性和各向异性时,用本方法测得的数据将会有较大的误差。由于这样的数据缺少绝对精度,因此这些数据用于比较具有相同结构的材料性能时是有意义的。当用此法测定材料的性能,例如导热系数时,应特别提示复合材料可能具有非轴向的传热模式。

1.7.2 测试液体——本方法特别适用于测定熔融材料的热扩散系数。当使用这种技术时,需要配备特殊的容器。

1.7.3 测试多层材料——本方法还被扩展用于测定不同层结构材料,其中有一层是假定未知的。在某些情况下,也可测得界面的接触热阻。

本标准没有规定操作使用中的所有安全注意事项,本标准的使用者有义务制定适当的安全和健康条例,并在实施之前确定其适用性。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 16839.1 热电偶 第 1 部分:分度表

GB/T 16839.2 热电偶 第 2 部分:允差

ASTM C 714 热脉冲法测定碳和石墨的热扩散系数

3 术语和符号

本标准采用下列术语:

3.1

导热系数 thermal conductivity

λ

单位时间内在单位温度梯度下沿热流方向通过材料单位面积传递的热量。单位为瓦每米开尔文 $[W/(m \cdot K)]$ 。

3.2

热扩散系数 thermal diffusivity

α

由材料的导热系数除以其体积密度和比热容。

3.3 本标准采用的相关符号及其单位

3.3.1 D ——直径,单位为米(m);

3.3.2 k ——热扩散方程中的常数;

3.3.3 L ——试样厚度,单位为米(m);

3.3.4 t ——响应时间,单位为秒(s);

3.3.5 t^* ——无量纲时间($t^* = 4\alpha t/D^2$);

3.3.6 T ——温度,单位为开尔文(K);

3.3.7 α ——热扩散系数,单位为平方米每秒(m^2/s);

3.3.8 λ ——导热系数,单位为瓦每米开尔文 $[W/(m \cdot K)]$;

3.3.9 β ——达到最大强度所需脉冲宽度的比值;

3.3.10 Δt_5 —— $T(5t_{1/2})/T(t_{1/2})$;

3.3.11 Δt_{10} —— $T(10t_{1/2})/T(t_{1/2})$ 。

3.4 本标准采用的脚注含义

3.4.1 o——室温;

3.4.2 s——试样;

3.4.3 T——热电偶;

3.4.4 x——增长百分率;

3.4.5 C——Cowan (一种修正方法);

3.4.6 R——比率;

3.4.7 m——最大的;

3.4.8 t——时间。

4 方法提要

小的薄圆片试样受高强度短时能量脉冲辐射,试样正面吸收脉冲能量使背面温度升高,记录试样背面温度的变化。根据试样厚度和背面温度达到最大值的某一百分率所需时间计算出试样的热扩散系数(如图1)。需改变温度后重新测定试样在另一温度范围的热扩散系数。一些出版物和综述性文章对本方法进行了详细阐述。附录 E 是本方法原理的概述。

5 重要性及应用

5.1 对于非稳态热流情况下的应用设计、安全操作温度的确定、过程控制及质量保证,热扩散系数都是重要的参数。

5.2 适用闪光法测定热扩散系数的固体材料范围很广。该方法具有试样几何结构简单、尺寸小、易于加工、测速快、设备单一的特点。适于测量的热扩散系数范围和温度范围都很广。

5.3 在严格的情况下,可以定量测定均匀各向同性固体材料的比热容(见附录 D)。

5.4 根据材料的热扩散系数和体积密度及比热容,可按式(1)计算材料的导热系数 λ 。

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho \quad \dots\dots\dots (1)$$

6 干扰

从原理上讲,试样的热扩散系数根据试样的厚度、热量从正面传递到背面的特征时间函数来获得。试验的不确定度和很多因素有关,包括试样本身、测定的温度、探测器性能、数据采集系统、数据分析(特别是有限脉冲时间的影响),试样的不均匀加热和热辐射损失。对这些不确定度的原因可进行系统考虑,并应对每次试验进行仔细分析。对自然随机误差进行评估的最好办法就是进行一系列大量的重复测试,然后对结果进行比较。所得数据的相对标准偏差是试验中任何成分不确定度的很好说明¹⁾。

7 设备

设备的基本构成见图 2,包括闪光光源、试样支架、环境控制附件(可选)、温度反应探测器和记录装置。

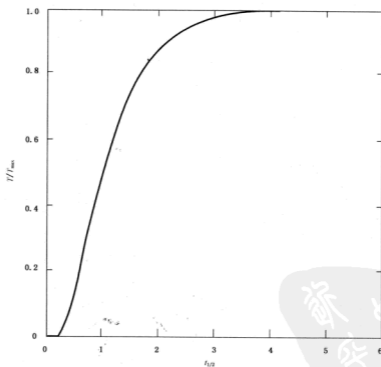


图 1 闪光法的特征温度曲线

1) 对上述因素进行精确评价的操作指南见 ASTM E 1461-01 的 References 31。



图2 闪光系统示意图

7.1 闪光源可以是激光脉冲、闪光灯,或者其他可以产生短周期脉冲能量的装置。该能量脉冲的周期必须小于试样背面温度达到其最大值一半所需时间的2%(见图1)。

7.1.1 能量脉冲辐射到试样表面时的能量应特别均匀。很多脉冲激光出现热斑现象,即中心能量比周边能量高。直接采用这种未经修正的能量脉冲时,其束斑直径最好应大于试样的最大直径。在激光与试样之间使用光纤可以很好的提高脉冲束的均匀性(高达95%)。因为这种方法几乎不产生边缘效应,可比自然激光束有更多的能量直接到达试样。

7.1.2 最常用的激光源是红宝石(红可见光)、钕玻璃和钕钇铝石榴石(近红外光)。也可采用其他类型的激光。在某些情况下,设计恰当的氙闪光灯也具有相当好的性能,但就是其增长时间太短。经严格聚焦的氙闪光灯,比激光源具有更便宜的价格和更低的维护费用。

7.2 为了能在低于和高于环境温度下进行试验,需要有个环境控制室。在保护性气氛或真空条件下试验,控制室应为气密性。环境控制室外应开一个窗。如果用光学探测器测量试样背面的温升还应有另一个窗。此时,建议用合适的滤光镜来保护光学探测器,以免探测器受能量束的直接照射。

7.3 为保证试样在达到最高温度所需时间一半的5倍时间内温度变化小于4%,加热炉或低温保持器不要与试样架耦合太紧。炉子采用卧式或立式均可。试样架与试样不要耦合太紧。可以是单试样架或多试样架,多试样架可提高测试速度并改善测试结果。

7.4 可采用热电偶(见附录B)、红外探测器、光学高温计或者其他对微小温度变化可以提供线性电输出的器件测试温度。采用的探测器应能探测试样初始温度以上0.05 K的变化,探测器及其放大器的响应时间应小于半升温时间的2%。当采用内置热电偶时,同样要达到以上要求。如采用电子过滤器,应保证不会干扰温度记录图。采用光学温度探测器时应注意传感器必须位于试样背面的中心,并对其保护,以免受到激光的损害。当试样处于炉子内时,能量束可能会反射或者跳过试样的边缘并到达探测器,为避免此情况发生,应有必要的保护。为保护其不被激光损害,介质窄带滤光镜(对特定波长的光具有不透光性)是非常有用的。观测窗和透镜不应吸收探测波长范围内的辐射,这一点对于红外探测器是特别重要的。高温测量时,观测所有的窗材表面不能覆盖有会吸收能量的沉积物以避免信号强度的损失和光源对试样的不均匀加热。

7.5 信号调节器包括电子线路室温偏移读取、脉冲峰滤光镜、信号放大和模拟-数字转换系统。

7.6 数据记录

7.6.1 数据采集系统应有足够的速度,使温度升到升温曲线上最高值之一半时间的分辨率不小于1%。

7.6.2 记录的信号应包含能对能量脉冲起始时间进行精确定义的信息。

7.6.2.1 如果没有其他可供选择的方法,可采用由触发脉冲引起的不可避免的脉冲峰。然而这是临界的,因它采用电容放电的开始时间作为“时间零点”。

7.6.2.2 如果采用能量脉冲的重心作为“时间零点”,则可获得更加精确的数据结果。但只有在记录了真实的脉冲形状和每个脉冲起点处的导数时才能这样做。不管每个脉冲的能量是否控制,都要考虑它们能量的变化。

7.6.3 设备应包括一个数据记录系统,且该系统应以预先设定的不同速度记录一个脉冲周期内的数据。适用于温度升高之前和温度升高部分的高分辨率记录,也适用于试样温度降低过程中的低分辨率记录(试样冷却过程的温度记录被用于热量损失修正,见以后章节)。

7.6.4 如果记录装置没有精确的内置处理系统(例如数字系统),时间精度应定时进行校验,使所测最快信号升到最高温度一半时间的误差在2%以内。

7.7 可在系统中装一个共轴调整装置,如 He-Ne 激光或激光二极管来校验试样的合适位置。调整装置的激光束,使其必须时刻与能量脉冲的方向保持一致,误差不得超过1%。

7.8 在靠近试样的地方必须有一个遮挡圈,以阻止能量束跳过试样。遮挡圈的直径约为试样直径的95%。如果遮挡圈直径过小,将会导致试样加热不均匀并加速试样内部的双轴热流传递,而直径过大,又起不到作用。具有割圈钉形悬挂试样的系统,则特别需要共轴调整装置和具有精确尺寸的遮挡圈。

7.9 可采用广为接受的方法测定试样温度,如用校准后的热电偶、光学高温计、铂电阻测温计等,可根据温度测定范围进行选择。无论采用哪一种,应在试样加热之前尽可能靠近试样。热电偶最好不要与试样接触,更不能埋入试样中。

7.10 温度控制程序(或)温度控制程序使试样温度升到所要求的温度。都希望在准确的温度下进行测试,然而多数情况下,当试验程序中包含了温度范围时,则没有必要再精确地设定这些温度。当所测的热扩散系数值在某温度范围内表现为单一趋势的时候,再去试图达到准确的温度是不经济也费时的做法。当试验过程中热扩散系数出现非单一趋势转变时,则需对温度进行密切的观测。

8 试样

8.1 通常采用的试样为薄的圆片状试样,其接受脉冲能量辐射表面面积比能量束斑小。典型的试样直径为6 mm~18 mm,最佳试样厚度取决于所估计的热扩散系数大小,并选择此试样厚度以确保达到最高温度所需的时间在10 ms~200 ms之内变化。高温测量时应采用较薄的试样,使热损失修正值减到最小。然而,试样一般应具有足够的厚度才可使待测材料更具代表性。典型的试样厚度为1 mm~6 mm。由于热扩散系数与试样厚度的平方成比例,因此应在不同的温度范围内采用不同的试样厚度。一般而言,低温测试所需的最小试样厚度与高温测试所需的试样厚度相差甚远。

8.2 选择的试样厚度不当不仅会造成不必要的试验失败,而且也是造成试验误差的主要原因。一般开始时可以选择2 mm~3 mm厚的试样,随后以得出的温度记录曲线为基础改变试样厚度(试样过厚观测不到信号)。

8.3 所制备的试样表面应平整且平行误差在厚度的0.5%以内。不允许有任何表面缺陷(砂眼、划痕、条纹),因为它严重影响试验结果。

9 校准和校验

9.1 校准千分尺,确保所测试样的厚度精确到0.2%以内。

9.2 闪光法本身是一种绝对的方法,因此它不需要进行校准。然而实际的测试过程本身具有随机和系统误差,因此对设备性能进行校验,评估这些误差影响数据的程度很重要。这可以通过测量一种或几种已知热扩散系数的材料来实现。然而大多数使用的材料不是真正合格的标准物质,它们只是一般在行业范围内被普遍接受并附带现有数据的物质(见附录C)。

9.2.1 应强调的是,使用标准物质验证未知材料的数据,人们经常会对其准确性产生质疑。只有当标

准物质的性能与被测样品非常相似时才是有效的(包括达到最高温度的一半时间和热扩散系数),并且以相同的方式测定标准物质和未知试样的温度升高曲线时才是有效的。

9.2.2 进行修正时,对数据有效性的重要检验方法是改变试样厚度。因为试样厚度改变一半时,其热扩散系数的影响将是原来的四分之一。因此,如果对同一材料不同厚度的有代表性样品测出的热扩散系数相同时,那么可以认为所测得的数据是真实有效的。

10 试验步骤

注:在测试之前,采用非常薄的、均匀的石墨或其他高辐射率涂层对试样的两个面进行处理是一个非常好的措施。可采用喷雾、涂抹和喷射等方法处理试样表面。这样将会提高试样吸收能量的能力,特别是对于高反光的试样,此法效果更加显著。

10.1 对于市售设备,应参照制造商的使用说明书。

10.2 对任何系统无论是设计还是调整,至少应确保以下要求:

10.2.1 试样装入试样支架后应与脉冲激光同轴;

10.2.2 遮光圈和激光束覆盖试样;

10.2.3 探测器和试样背面中心同轴;

10.2.4 用安全连锁开关防止激光直接外漏或反射。

10.3 试验步骤必须包括以下几点:

10.3.1 测定并记录试样的厚度;

10.3.2 把试样装入试样支架中;

10.3.3 如需要则抽真空或充惰性气体;

10.3.4 测定试样的温度(如系统不能自动测定的话);

10.3.5 特别是在低温测试时,为使温度探测器在线性范围内工作,在保证可测温升的前提下,应选用尽可能低的能量脉冲;

10.3.6 脉冲发出后,监控初始的或处理过的温度曲线以确定合适的能量范围。在多样品测试的情况下,建议在相同温度下按顺序对试样进行测定(节约时间),然后重复测试;

10.3.7 在所有情况下,应对温度的稳定性进行手动或自动校验,使其在规定范围内,不可在温度不稳定的情况下进行试验;

10.3.8 测定试样的环境温度,采集基线和瞬时温度升高及冷却数据,随后根据第11章的规定分析结果;

10.3.9 按要求改变或设定试样的环境温度,重复数据采集过程,在不同温度下进行测试;

10.3.10 如有必要,在每一测试温度下,对试样的冷却或重复升温过程进行循环测试。

11 计算

11.1 先确定基线和最高温升,得出温度变化 ΔT_{\max} ,再确定从起始脉冲开始到试样背面温度升至最高所需的一半时间 $\Delta T_{1/2}$,也就是 $t_{1/2}$ 。然后按公式(2)计算热扩散系数 α 。

$$\alpha = 0.13879 L^2 / t_{1/2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

测量的有效性可由温度升高曲线上至少另外两点按公式(3)计算出的热扩散系数来验证:

$$\alpha = k_x L^2 / t_x \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

t_x ——温度升至最大温差(ΔT_{\max})的 $x(\%)$ 所需要的时间,单位为秒(s);

k_x ——与 $x(\%)$ 对应的常数,列于表1。

11.1.1 理想情况下, x 值不同时计算出的所有 α 值应该是相同的。如果 x 值为 25%、50%、75% 时计算的 α 误差在 $\pm 2\%$ 以内,那么在 50% 处测试的整体误差在 $\pm 5\%$ 以内。如果 α 值在此范围之外,则应对温度变化曲线作进一步分析,确认是否存在有限脉冲时间、辐射热损失或者不均匀加热效应。

表 1 不同百分比温升时的常数 k_s 值

$\alpha/\%$	k_s	$\alpha/\%$	k_s
10	0.066 108	60	0.162 236
20	0.084 251	66.67	0.181 067
25	0.092 725	70	0.191 874
30	0.101 213	75	0.210 493
33.33	0.106 976	80	0.233 200
40	0.118 960	90	0.303 520
50	—	—	—

11.1.2 辐射热损失效应最容易从 $4t_{1/2}$ 时间以后试样的温度和其背面温度的响应特性得到辨认。推荐的方法是：以 $\Delta T/\Delta T_{\max}$ 为 y 轴，以 $t/t_{1/2}$ 为 x 轴作试验数据曲线，同时在该图中添加数学模型理论曲线（部分数据见表 2）。

表 2 理论模型作图用温度时间数值

$\Delta T/\Delta T_{\max}$	$t/t_{1/2}$	$\Delta T/\Delta T_{\max}$	$t/t_{1/2}$
0	0	0.755 5	1.533 1
0.011 7	0.292 0	0.778 7	1.606 1
0.124 8	0.511 0	0.799 7	1.679 1
0.181 4	0.584 0	0.818 7	1.752 1
0.240 9	0.657 0	0.835 9	1.825 1
0.300 6	0.730 0	0.851 5	1.898 1
0.358 7	0.803 0	0.865 6	1.971 1
0.414 0	0.876 0	0.890 0	2.117 1
0.466 0	0.949 0	0.909 9	2.263 1
0.500 0	1.000 0	0.926 2	2.409 1
0.558 7	1.095 1	0.945 4	2.628 1
0.599 5	1.168 1	0.966 9	2.993 1
0.636 9	1.241 1	0.986 5	3.650 2
0.670 9	1.314 1	0.995 0	4.380 2
0.701 9	1.387 1	0.998 2	5.110 2
0.730 0	1.460 1	—	—

11.1.3 规范化实验数据曲线和理论模型曲线可由计算机数据采集系统得出，也可利用试验数据 ($\Delta T/\Delta T_{\max}$ 、 $t/t_{1/2}$) 作图。所有的规范化试验数据都应通过点 $\Delta T/\Delta T_{\max} = 0.5$ 和 $t/t_{1/2} = 1.0$ 。因此，计算中需包含 25%~35% 和 66.67%~80% 范围内的点，以便将试验数据与理论曲线进行对比。

11.1.4 在接近理想情况的规范化试验数据曲线例子中，往往存在有限脉冲时间效应和热辐射损失效应，分别如图 3、图 4 和图 5 所示。修正这些因素的特例见 11.2 和 11.3²⁾。选择适当的试样厚度可使修正值最小化。增加试样厚度可减少有限脉冲时间的影响，而热量损失则随试样厚度的减小而降低。

11.1.5 由于二维传热造成的不均匀性导致了试验数据曲线与理论曲线的偏差。由于存在各种不均匀加热，因此导致了各种偏差。试样中心温度高是一个热辐射损失的例子。而中心温度低则会使 $4t_{1/2}$ 时间以后试样背面的温度仍持续升高。不均匀加热可能由能量脉冲的本质或试样正面的不均匀吸热所造成。前者须通过更换能量源来消除，而后者则可通过增加吸收层和采用二层数学模型来消除。

2) 修正这些因素的各种方法详见 ASTM E 1461-01 的 References 3, 15~19, 25, 26。

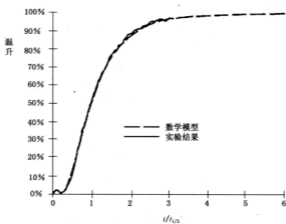


图3 无量纲温度曲线与数学模型的比较

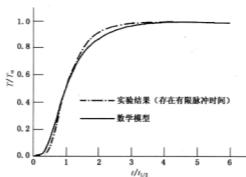


图4 背面温升:数学模型(无有限脉冲时间效应)与试验数据(存在有限脉冲时间效应)的对比

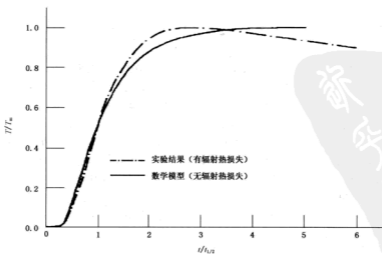


图5 背面温升:数学模型(无热损失)与试验数据(有热损失)的对比

11.2 有限脉冲时间效应可采用公式(4)修正:

$$\alpha = K_1 I^2 / (K_2 t_s - \tau) \quad \dots\dots\dots (4)$$

用三角形表示能量脉冲,三角形的底边为脉冲周期 τ ,高为脉冲的最大强度 $\beta\tau$,如图6。

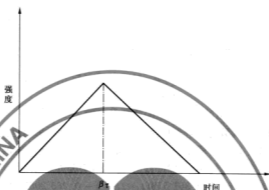


图6 激光脉冲形状

用光学探测器测量激光脉冲的形状,可测出激光脉冲与闪光灯脉冲是反向的。从测得的脉冲形状可得知 β 和 τ ,与 β 对应的 K_1 和 K_2 值见表3。

表3 有限脉冲因子

	K_1	K_2
0.15	0.348 44	2.510 6
0.28	0.315 59	2.273 0
0.29	0.311 10	2.245 4
0.30	0.306 48	2.237 5
0.350	0.270 57	1.948 6

11.3 热损失修正应在升温阶段采用 Clark 和 Taylor 曲线数据,而冷却阶段采用 Cowan 曲线数据³⁾。这些修正受到不均匀加热效应的影响。冷却曲线的修正受热量向样品支架传导的影响,也受试样表面热辐射损失的影响。因此,修正过程中的误差会受到各种现象的影响,对比用两种方法进行修正后的热扩散系数对判断这些现象的存在与否非常有效。

11.3.1 应用 Cowan 冷却曲线进行修正时,要测得 Δt_5 和 Δt_{10} 的值。如果没有热量损失,那么 $\Delta t_5 = \Delta t_{10} = 2.0$ 。对这两个参数的修正因子(K_c)按式(5)计算:

$$K_c = A + B(\Delta t) + C(\Delta t)^2 + D(\Delta t)^3 + E(\Delta t)^4 + F(\Delta t)^5 + G(\Delta t)^6 + H(\Delta t)^7 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中系数A~系数H见表4。

表4 Cowan 修正的有关系数值

系数	Δt_5	Δt_{10}
A	-0.103 716 2	0.054 825 246
B	1.239 040	0.166 977 61
C	-3.974 433	-0.286 034 37
D	6.888 738	0.283 563 37
E	-6.804 883	-0.134 032 86

3) Clark 和 Taylor 曲线数据见 ASTM E 1461-01 的 References 25, Cowan 曲线数据见 References 26。

表 4 (续)

系数	Δt_0	Δt_{10}
F	3.856 663	0.024 077 586
G	-1.167 799	0,0
H	0.146 533 2	0,0

修正后的热扩散系数按公式(6)计算:

$$\alpha_{修正} = \alpha_{0.5} K_R / 0.138 85 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\alpha_{0.5}$ ——直接用试验数据计算出的未经修正的热扩散系数。

11.3.2 用 Clark 和 Taylor 曲线数据对升温阶段热损失进行修正,也采用比值法。对于 $t_{0.75}/t_{0.25}$ 而言,其中 $t_{0.75}$ 为温度达到最高升温 75% 时所需的时间, $t_{0.25}$ 则为达到 25% 时所需的时间。理想情况下, $t_{0.75}/t_{0.25} = 2.272$ 。通过试验数据得出 $t_{0.75}/t_{0.25}$, 然后按公式(7)计算修正因子(K_R):

$$K_R = -0.346 146 7 + 0.361 578(t_{0.75}/t_{0.25}) - 0.065 205 43(t_{0.75}/t_{0.25})^2 \quad \dots\dots(7)$$

修正后的热扩散系数为 $\alpha_{修正} = \alpha_{0.5} K_R / 0.138 85$ 。也可选择其他不同的比值进行修正。

12 报告

12.1 报告至少应该包括以下信息:

- 试样标识与此前的情况;
- 试样厚度, m;
- 试验温度, °C;
- 试验温度下, $X=50\%$ 时计算出的热扩散系数, m^2/s ;
- 与 $X=25\%$ 、 $X=75\%$ 以及 $X=50\%$ 时计算的热扩散系数相关的陈述或者试验曲线下降部分每个温度处数据与理论模型的比较;
- 每个温度下的重复测试结果报告;
- 是否对热膨胀进行修正, 如果修正, 应报告所采用的热膨胀数据;
- 对热损失和有限脉冲时间效应进行修正过程以及对误差进行的分析;
- 试样周围的环境状况;
- 与本标准规定相一致的试验内容;
- 根据试验结果计算的导热系数。

12.2 报告内容最好附加:

- 探测器的响应时间;
- 能量脉冲源;
- 检查或消除脉冲冲斑不规则性所采用的方法;
- 升温探测器的类型。

13 精确度和偏差

13.1 大量的国内和国际对比试验对多种材料的热扩散系数进行测定结果证明试验精度可达 $\pm 5\%$ 。在 ASTM 的有关文件中对几种试验结果进行了具体描述。对不透明材料进行的试验未有明显的偏差。一般采用数据采集和数据分析方法获得试验数据。更完善的数据采集和数据分析方法可以显著改善结果的准确度。

13.2 上述精确度水平并不意味着试样的比热容和导热系数也可以达到相同的水平, 因为要输入其他参数后才能得出其偏差。

附录 A
(资料性附录)
非理想试样的测试

最初,本方法仅适用于均匀不透光固体材料,但在合适的情况下,本法可广泛用于各种材料,包括非均相复合材料、多层材料、半透明材料、液体和涂料以及接触导电和电阻材料。

A.1 可在半透明或透明材料试样表面沉积一层很薄的不透明材料(如金属膜)使之不透能量脉冲。如此一来,选择材料应考虑试验中试样要经受的温度,并且不会由于热膨胀系数不同而引起破裂或者脱落。涂层破裂会导致部分脉冲能量进入到试样内部,使试样背面温度记录图失真。涂层剥落会引起局部加热,可使信号过度衰减或完全消失。

A.1.1 常用的涂层材料有金、铂、铝、镍和银。

A.1.2 喷涂的粉体(如石墨)往往不够致密,不能阻止能量直接进入试样。

A.1.3 如用反射率高的涂层如金和铂,需在正、背两个面再涂一层石墨,以确保能量的吸收。

A.2 用该方法测试液体和熔融材料很有优势,因为测试速度快而防止了对流传热。试样一般装在一个容器中,试验过程中试样的厚度在该容器中能保持恒定,该容器能让因受热产生的多余液体溢出,以保证测试过程中脉冲从试样表面进入,在试样背面接收温度信号,且衰减最小。

A.2.1 如能采用上下窗口透明的盒状容器,可将液体试样当作固体试样进行试验。

A.2.2 由于温度的限制及材料间的相互作用,窗口透明是不可行的。取而代之的是一种合适的透明材料。在此情况下,则须遵循三层结构的计算方法进行分析。

A.3 当多层材料的热扩散系数和试样厚度比在仪器的测量范围内时,多数情况下可对其进行试验。这种情况下,分析仍要包括热损失及其他修正。



附录 B
(资料性附录)
热电偶型探测器

在某些情况下,使用热电偶进行信号探测具有优越性。多数光学传感器不适用的情况下采用热电偶型探测器,例如接近和低于室温时。常用的有两种:电阻热电偶和珠形温差热电偶。

B.1 电阻热电偶的两极不焊接在一起,而分别与试样接触,使试样成为电路的一部分。在两极的接触点上产生热电电动势(EMF)。因为这些接触点在试样表面,电偶的净电动势(EMF)精确地反映了试样的表面温度。

B.1.1 电阻热电偶仅用于导电试样或覆盖一层薄导电层的非导电试样(真空熔敷金属,导电涂料等),可将尖针状热电偶丝紧压试样或导电层。

B.1.2 在此,所谓“热电偶”不仅指传统热电偶合金,也包括其他形式的热电材料,如半导体材料,它可提供足够的热电动势(EMF)。

B.2 有时在电阻热电偶不适用的情况下使用珠形热电偶。这时,应做到特别小心使珠形热电偶能真实反映试样背面的情况。

B.3 优先选择电阻热电偶。

B.4 热电偶材料不需校准,因为测量信号的绝对值与计算热扩散系数无关。

B.5 采用热电偶的情况下,用式(B.1)确定响应时间(达到稳定值 95%的时间):

$$t_{95} = \frac{25}{\pi} \cdot \frac{D_T^2}{\alpha_s} \cdot \frac{\lambda_T}{\lambda_s} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

因此,一个直径小、导热系数低的热电偶附着于一个导热系数高且热扩散系数也高的试样时会产生最快的响应时间。公式(B.1)易于误解,因为它假设热电偶的响应是一个平稳的上升过程。实际上,响应是一个阶段性变化,紧接着呈指数升高至最终值。这个过程可从公式(B.2)中得到最好的反映。即:

$$\frac{T_t - T_0}{T_\infty - T_0} = 1 - (1 - \alpha) \cdot e^{-\alpha^2} \cdot t^* \cdot \text{Erfc}(\alpha \cdot t^*) \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

T_0 和 T_∞ 如图 B.1 所示。 t^* 是无量纲时间 ($t^* = 4\alpha_s \cdot t / D_T^2$), α 用 $1 / (1 + 0.667\lambda_T / \lambda_s)$ 近似。

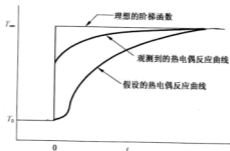


图 B.1 热电偶响应特性曲线

为获得最快的响应,应使用直径小、导热系数低的热电偶合金丝连接于热扩散系数高的基底物。例如,钢基底物上的 $25 \mu\text{m}$ 的康铜丝需要 $3\mu\text{s}$ 达到稳定态的 95%。反之,康铜基底物上的 $25 \mu\text{m}$ 的铜丝需 15ms 达到稳定态的 95%,这要比前一个例子慢 5 000 倍。因此,基于材料的热性能和几何结构,选择合适的材料,对使用热电偶精确测量瞬时反应是非常重要的。

公式(B.1)和(B.2)与热电偶可能产生的最小响应时间有关。正确地连接热电偶非常重要,如果热电偶与试样连接差,有效响应时间就会更长。对导电性更好的材料,首选的办法是点焊电阻热电偶。即:对非珠状热电偶,它的两个电极分别与试样连接,两个电极相隔1 mm。对不适合点焊的电绝缘体材料,可用弹簧支承热电偶,使其紧靠试样背面。热扩散系数低的材料,可将热电偶点焊于薄的且导热系数高的金属片上,再将金属片用弹簧支承或粘贴于试样上。这方面,金属-环氧胶和石墨黏合已得到成功使用。这样解决了使用热扩散系数相对高的热电偶来测量热扩散系数低的试样所存在的问题,否则,响应时间会非常长(见公式(B.1))。



附录 C
(资料性附录)
标准物质

到本标准发布之时,美国国家工业技术标准协会(NIST)还没有用于测定热扩散系数的标准物质(SRM)。世界其他标准机构也没有可用的标准物质。但是,在行业范围内得到认同的参考资料中有大量的数据可用于修正的目的。

C.1 导热系数标准物质(SRM)。可考虑使用相关标样,如具有已知导热系数的标样。现已有此类标样。

C.1.1 电解铁(研究材料 8420 及 8421)

与阿木刻铁(工业纯铁)非常相似,多用于试验而不再生产了,因此很多文献中的数据用得非常多。采用附录 D 的方法来计算热扩散系数是非常正确的。

C.1.2 POCO AXM-5QA 石墨(研究材料 8424,8425,8426)

尽管这种材料应用非常广泛,但仍需非常谨慎。因为从母体上切取标样时,其性能因取样部位不同而存在差别(包括体积密度、电阻率等),热性能的差异则更大。因此,使用前应对每个标样的数据进行修正以反映出这些差别。另外,材料热扩散系数与温度的相关性在接近室温时更加突出,由此引发了对在室温下使用标样的质疑(试样一个微小的温度误差会导致热扩散系数结果的巨大差异)。

C.2 其他广泛研究的材料还有:OFHC(无氧高导)铜、HP(高纯)铜、高温陶瓷、HP 铝、镍、玻璃碳。文献中可查到与热扩散系数相关的有价值的简短介绍和数据,也有对各种材料的评价。

C.3 应强调的是,用标准物质对未知材料数据的有效性进行验证,人们经常会对其精确度的有效性产生质疑。只有当标准物质的性能与待测试样的性能非常接近时,其使用的有效性才会被承认。



附录 D

(资料性附录)

比热容的测定及导热系数的计算

D.1 热扩散系数 α 、导热系数 λ 、比热容 c_p 及密度 ρ 的基本关系如下：

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

计算导热系数需要获知其他的性能数据。有一种方法可在定量测试热扩散系数的同时测出试样的比热容。尽管这种方法的应用范围在扩大，但应用时应特别注意，因为试验过程中产生误差的机会在增加。一般热扩散系数试验中，能量脉冲仅对能否在试样背面产生足够强的信号显得非常重要。当用量热计进行试验时，应准确获知能量的强度、可控性及重复性。在近乎隔热的情况下，样品比热容已知，可同时校准激光脉冲和探测器。此时测试结果为热扩散系数，同时还获得以最高温度绝对值表示的相应的激光能量。校准后，相对于标样而言，根据最高温度计算出试样的比热容。

为保证试验的真实有效，应满足以下几个条件：

- D.1.1 根据确定的参数(激光的电压负荷)能量源可在一定时间内再产生能量脉冲。
- D.1.2 探测器须在一定时间内保持其灵敏性而无漂移、增益改变，并在一个线性响应范围内。
- D.1.3 参考标样和待测试样的尺寸、性能、表面辐射率和不透明度必须非常接近，并具有相似的绝热行为，须在参考标样和待测试样的两个端面均匀地涂一层薄的石墨层，以保证两种材料表面发射率一致。
- D.1.4 由于公式(D.1)仅用于参考标样和待测试样，因此它们应是均匀的且具各向同性。非均质各向异性材料常会产生错误数据。这个过程并非完全用量热法测得，由于最大温升由试样背面的信号得出，而这些信号形成大部分来自材料中热扩散系数最高的成分，此后很快达到试样内的热平衡。考虑到这个原因，对具有较大的各向异性的材料(具有明显取向的复合材料)和具有较大热扩散系数差别的混合物，在应用此法测定其比热容时，往往会得到错误的结果。
- D.1.5 试验参考标样和待测试样时，时间应衔接得非常紧(仅数分钟之隔)，且应在相同温度和相同环境下试验。
- D.1.6 可用与校准时采用的相同待测试样进行验证。验证试验应在精确的时间间隔内完成。相同的试验应重复3次，每次采用试样的厚度不同。结合3次的测试数据，对试验的精度进行很好的评估。
- D.1.7 作为一种示差法，要求在极短的时间间隔内对参考标样和待测试样进行测试。应采用参考标样/试样/参考标样的方法，将脉冲能量波动带来的误差控制在最低限度。
- D.2 根据试样的质量和体积可计算出试样的密度。比较合适的办法是用材料的热膨胀系数来计算每个温度下的密度。详见 ASTM E 228。
- D.3 导热系数可用式(D.1)计算，其中要用到测得的热扩散系数、比热容及密度。
- D.3.1 当采用测得的比热容时，同样要按照 D.1.1~D.1.7 的要求进行。
- D.3.2 可采用以其他方式获得的比热容和密度数据。
- D.4 当报告用该方法测得的比热容或导热系数时，应同时报告：
- 根据 D.1.6 获得的精确度数据；
 - 校准与试验过程相距的时间；
 - 采用的校准样品。

附 录 E
(资料性附录)
原 理

E.1 理想情况

脉冲方法的物理模型是根据隔热片状材料的热性能得出的,初始条件是在恒定温度下,其正面受到一个瞬间能量脉冲的作用,该模型假设:

- 一维传热;
- 试样表面无热量损失;
- 正面均匀吸收脉冲;
- 脉冲的作用时间无限小;
- 能量的吸收是在表面非常薄的层内;
- 均匀各向同性的材料;
- 在试验条件下材料的性质不随温度变化。

Parker 根据厚度(L)均匀的固体隔热材料内的温度分布推导出热扩散系数的数学表达式,正如 Carslaw 与 Jaeger 给出的公式(E.1):

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 at}{L^2}\right) \cdot \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \dots (E.1)$$

式中 a 为材料的热扩散系数。当一个能量辐射脉冲(Q)瞬间射入试样正面($x=0$)并被均匀吸收,吸收层深度为 g ,此时的温度分布为:

当 $0 < x < g$ 时,

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho \cdot C \cdot g} \dots (E.2)$$

当 $g < x < L$ 时,

$$T(x,0) = 0 \dots (E.3)$$

由此初始条件,方程(E.1)可以写为:

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho CL} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin \frac{n\pi g}{L}}{\frac{n\pi g}{L}} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 at}{L^2}\right) \right] \dots (E.4)$$

式中 ρ 为密度, C 为比热。对不透光材料而言, g 非常小,因此:

$$\sin \frac{n\pi g}{L} \approx \frac{n\pi g}{L} \dots (E.5)$$

在背面,即 $x=L$ 处,温度随时间的变化过程可用下式表示:

$$T(L,t) = \frac{Q}{\rho \cdot C \cdot L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 at}{L^2}\right) \right] \dots (E.6)$$

两个无量纲参数, V 和 ω 定义如下:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t)}{T_M} \dots (E.7)$$

$$\omega = \frac{\pi^2 at}{L^2} \dots (E.8)$$

T_M 代表背面的最高温度,联立方程 E.6~E.8 得:

$$V(L, t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad \dots\dots\dots (E.9)$$

当 $V=0.5, \omega=1.38$ 时, 则:

$$a = \frac{0.1388 L^2}{t_{1/2}} \quad \dots\dots\dots (E.10)$$

或

$$a = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad \dots\dots\dots (E.11)$$

式中: $t_{1/2}$ 是背面温度达到其最高温度的一半所需的时间。由此, 脉冲试验可用图 E.1 来说明。

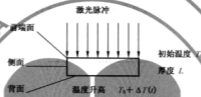


图 E.1 闪光法的原理图

由上, 可得出背面的温度曲线图, 如图 E.2。

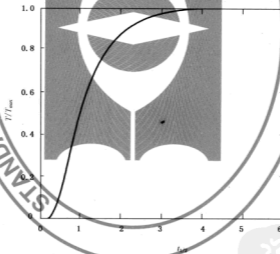


图 E.2 脉冲法的特征温度曲线

E.2 非理想情况

上述 Parker 方案的不足非常明显, 因为几乎每个所假设的条件在试验过程中都无法实现。此后, 研究者引用各种理论去描述实际过程, 修正每个边界条件。理想的修正包括所有存在的边界条件, 但至今还没有这样的修正方法。而有人采用单一或对应的方法对偏差进行修正。结果是经修正后, 最后得到一系列的数据。这可以理解, 从历史的观点来说, 每个研究者都仅限于修正理想模式中一个或两个偏离因素, 而假定其他的因素都是理想的、恒定的, 这本身就违反了原理, 因为现实中所有参数同时都在变化, 试验中一定程度上受一些特殊情况的干扰。某些情况可能会加剧某个条件的变化, 例如脉冲过长, 则会给其他条件造成其他偏差, 如正面由于脉冲能量过大造成的过度热损失等。因此, 研究者选择与试

验条件相一致的修正进行分析很重要。

当测试的试样很薄且热扩散系数很大时,会产生明显有限脉冲宽度效应。当测试的试样较厚时,高温下辐射热损失会很明显。相对而言,任何热扩散系数试验中都会存在加热不均的情况。这发生在辐射面大于试样的面积或脉冲的辐射流密度在试样表面分布不均匀时。当吸收能量相同时,根据所测得的背面中心温度曲线可知背面中心温度升高到最高温度一半所需的时间,此与具有均匀照射试样所获得的结果相比即可得出它们之间的差别。通过增大试样的厚度与半径比来减少这种影响。采用一种背面中心温度信号自动温度测量系统也可以达到同样的效果。

往往由于对设备的情况和所测量的参数了解不够,很难选择出最好的修正方法。原则上,应回到初始条件;数据的精确度取决于数学模型与实验模型的一致性。对所得数据进行修正的目的是使之与真实情况更加接近。结论是可以通过根据过去几年提出的方案进行一系列的数据修正,然后研究其与理想结果之间的关系。

