

脉冲加热方法铌热物性参数的动态测量

王青伟¹, 萧鹏², 郭斌¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001, wangqw@hit.edu.cn;

2. 哈尔滨工业大学 电气工程及自动化学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 提出积分球反射法脉冲加热技术测量材料热物性的方法, 研制的脉冲加热瞬态热物性测量装置能同时测量铌带状试样温度范围在 1 100 ~ 2 700 K 的比热容、电阻率、全波长半球发射率. 装置中高速高温计测量试样的辐射温度, 积分球反射计测量试样的法向光谱发射率, 即可得出带状试样的真实温度. 再通过测得的试样上的电压、电流等数据经计算获得其他热物性参数. 对国外的标准铌试样进行了测试, 所得测量数据与国外同行数据进行了对比, 具有较好的一致性. 实验结果表明: 比热容测量不确定度为 5%, 全波长半球发射率测量不确定度为 3.5%, 电阻率的测量不确定度为 3.6%, 测量数据可作为航天、军事和民用领域材料应用的设计依据.

关键词: 脉冲加热; 热物性测量; 高速高温计; 真温; 发射率

中图分类号: TK121

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)01-0087-05

Measurement of thermophysical properties of niobium by pulse-heating method

WANG Qing-wei¹, XIAO Peng², GUO Bin¹

(1. School of materials science and engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, wangqw@hit.edu.cn;

2. School of Electrical Engineering & Automation, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The technique for measuring the thermophysical properties of niobium with pulse-heating method is proposed. The heat capacity, electric resistivity, and hemispherical total emissivity of niobium were measured in the temperature interval of 1100 ~ 2700 K. A subsecond pulse-heating technique was applied to strip specimens and the radiation temperature was measured by high-speed pyrometry. Normal spectral emissivity of the strips was measured by integrating sphere reflectometry. The results obtained were discussed and compared with those in literatures. It is shown that reported uncertainties for the properties are as 5% for heat capacity, 3.6% for electric resistivity, and 3.5% for hemispherical total emissivity. Thus the proposed technique for measurement is feasible.

Key words: pulse-heating; measurement of thermophysical properties; pyrometer; true temperature; emissivity

热物性的测试一般分为两种方法: 稳态法和瞬态法. 脉冲加热瞬态测量法克服了稳态法测量时的许多缺陷, 所以很早就引起了人们的重视. 脉冲加热技术最主要的优点是可进行多种热物性参数的同时测量, 在一个较宽的温度范围内, 比热

容、电阻率、全波长半球发射率及法向光谱发射率、焓等均可在加热和冷却过程中测量, 并且脉冲加热技术并不局限于固相测量, 还可以进行固液两相交界处的测量. 国外先后建立了各自的脉冲加热瞬态热物性测量装置^[1]. 到目前为止, 我国在脉冲加热瞬态热物性测试领域尚属空白, 还无法实现同一装置测量多种热物性数据的需求. 本文在我们研制的多光谱高温计、多波长测温理论及应用研究成果基础上以及意大利国家计量院 Righini 博士的指导下, 吸收国外经验, 建成了利用积分球反射法的脉冲加热瞬态热物性测量装

收稿日期: 2009-05-26.

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(20070420888); 黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z07087); 黑龙江省青年基金资助项目(QC08C51).

作者简介: 王青伟(1975—), 男, 博士, 讲师;

郭斌(1963—), 男, 教授, 博士生导师.

置^[2]. 文献[3]详细介绍了被测的带状试样被一脉冲大电流加热, 利用高速高温计测量试样的辐射温度, 同时利用积分球反射法获得试样的半球向光谱反射率, 进而得到试样的法向光谱发射率和真温的方法. 本文给出利用脉冲加热技术测量数据求得试样比热容、全波长半球发射率以及电阻率的数据处理方法. 重点给出了铌试样电阻率、全波长半球发射率和比热容与温度的关系式, 以及不确定度分析.

1 测量方法

1.1 电阻率

测量过程中, 每个时刻试样的电阻是通过测量流过试样的电流 I 和试样上的电压降 U 得到的. 试样上的电压降是指两个电压探针之间有效长度 l_{eff} 上的电压降. 计算电阻率需要知道对应时刻试样的几何尺寸. 由于研制的装置无法测量试样的热膨胀系数, 所得出的电阻率数据都是基于室温下试样的几何尺寸. 试样的电阻率:

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{\delta_0}{\delta l_{\text{eff}}}. \quad (1)$$

式中: δ_0 为试样的线密度 (单位长度试样的质量), δ 为试样的密度. 试样的几何尺寸、有效长度都是利用游标卡尺测量的, 试样的质量是利用电子式质量计测量的, 精度可达 0.001 g.

1.2 全波长半球发射率

根据能量平衡, 全波长半球发射率 $\varepsilon_h(T)$ 和比热容 $c_p(T)$ 可以表示成温度的多项式

$$c_p(T) = \sum_{k=1}^K c_{k-1} T^{k-1}, \quad \varepsilon_h(T) = \sum_{l=1}^L e_{l-1} T^{l-1}. \quad (2)$$

对于脉冲加热实验中的试样, 根据能量守恒定律可列出在加热和冷却过程中试样均满足

$$U(t)I(t) - \sigma A \varepsilon_h(T) (T^4 - T_a^4) = mc_p(T) \frac{dT}{dt}. \quad (3)$$

将式(2)代入式(3)中, 在时间区间 (t_1, t_2) 对时间 t 积分可得

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{l=1}^L e_{l-1} T^{l-1} (T^4 - T_a^4) dt = m \int_{t_1}^{t_2} \sum_{k=1}^K c_{k-1} T^{k-1} \left(\frac{dT}{dt} \right) dt. \quad (4)$$

整理可得

$$\sum_{l=1}^L e_{l-1} \int_{t_1}^{t_2} T^{l-1} (T^4 - T_a^4) dt = m \sum_{k=1}^K c_{k-1} \int_{t_1}^{t_2} T^{k-1} \left(\frac{dT}{dt} \right) dt = \sum_{k=1}^K c_{k-1} \frac{T_2^k - T_1^k}{k}, \quad (5)$$

式中: T_1, T_2 分别对应 t_1, t_2 时刻的温度值. 由上式可以看出, 试样吸收的能量 (试样焓的变化) 只与试样的起始温度和最终温度有关. 在实际的测量中, 数据采集系统采集的是离散时间序列的测量信号. 对于加热段任意的时间区间 (t_1, t_2) , 式(5)可写为

$$\sigma A \sum_{l=1}^L e_{l-1} NI_i [T_{ji}^{l-1} (T_{ji}^4 - T_a^4)] = m \sum_{k=1}^K c_{k-1} \frac{T_{jN}^k - T_{j1}^k}{k}. \quad (6)$$

式中: $NI_i(\cdot)$ 表示括号内的参数在给定时间区间上的数值积分. $T_{j1}, T_{j2}, \dots, T_{ji}, \dots, T_{jN}$ 表示在给定时间区间 (t_1, t_2) 上测得的 N 个温度值, 角标 j 代表加热段. 同理在冷却段可得

$$- \sigma A \sum_{l=1}^L e_{l-1} NI_i [T_{li}^{l-1} (T_{li}^4 - T_a^4)] = m \sum_{k=1}^K c_{k-1} \frac{T_{lM}^k - T_{l1}^k}{k}. \quad (7)$$

式中: $T_{l1}, T_{l2}, \dots, T_{li}, \dots, T_{lM}$ 表示在给定时间区间 (t_1, t_2) 上测得的 M 个温度值.

在加热段和冷却段分别选择一个时间区间 (t_1, t_2) 和 (t_3, t_4) , 使得这两个时间区间有相等的初始温度和最终温度, 即 $T(t_1) = T(t_4), T(t_2) = T(t_3)$. 分别在这两个区间上将式(6)和(7)代入, 化简可得

$$\sigma A \sum_{l=1}^L e_{l-1} \{ NI_i [T_{ji}^{l-1} (T_{ji}^4 - T_a^4)] + NI_i [T_{li}^{l-1} (T_{li}^4 - T_a^4)] \} = NI_i (U_i I_i). \quad (8)$$

针对一次实验或同一试样的多次实验, 根据上式可以列出 $P(P \gg L)$ 个方程, 联立求解方程组, 利用最小二乘法可求出系数 e_{l-1} , 即求出全波长半球发射率 $\varepsilon_h(T)$. 式(8)可以用矩阵形式表示

$$\mathbf{D} \boldsymbol{\beta}^T = \mathbf{Q}_e^T. \quad (9)$$

式中: $\mathbf{D}_e$ 是 $P \times L$ 维矩阵. 矩阵的行 $j = 1, \dots, P$ 代表温度点数, 矩阵的列 $l = 1, \dots, L$ 代表多项式的次数. 矩阵的元素 D_{jl} 定义为

$$D_{jl} = \sigma A \{ NI_i [T_{ji}^{l-1} (T_{ji}^4 - T_a^4)] + NI_i [T_{li}^{l-1} (T_{li}^4 - T_a^4)] \}, i = 1, \dots, N. \quad (10)$$

$\boldsymbol{\beta}$ 是未知系数向量 $[e_0, e_1, \dots, e_{L-1}]$, $\mathbf{Q}_e$ 是输入功率向量

$$\mathbf{Q}_e = [NI_i (U_i I_i)_1, \dots, NI_i (U_i I_i)_P]. \quad (11)$$

上角标 T 表示转置操作. 求出未知系数向量 $\boldsymbol{\beta}$, 试样的全波长半球发射率和温度的关系也就得出^[4].

1.3 比热容

将脉冲加热实验的加热段分成 $R(R \gg K)$ 个时间区间,在每个区间利用式(6)列出一个方程,共可列 R 个方程,联立求解方程组可得出系数 C_{k-1} ,即求出试样的比热容与温度的多项式.同样可列出矩阵形式

$$\mathbf{D}_c \boldsymbol{\beta}^T = \mathbf{Q}_c^T \quad (12)$$

式中: $\mathbf{D}_c$ 是 $R \times K$ 维矩阵,矩阵的元素 D_{jk} 定义为

$$D_{jk} = \frac{n_{mol}}{k} (T_N^k - T_1^k)_j, \quad (13)$$

$\boldsymbol{\beta}$ 是未知系数向量 $[c_0, c_1, \dots, c_{k-1}]$, 向量 $\mathbf{Q}_c$ 表示试样吸收的能量

$$\mathbf{Q}_c = \{ \{ NI_i(U_i I_i) - \sigma ANI_i[\varepsilon_h(T_{hi})(T_{ji}^4 - T_j^4)] \}_1, \dots, \{ NI_i(U_i I_i) - \sigma ANI_i[\varepsilon_h(T_{ji})(T_{ji}^4 - T_a^4)] \}_R \}. \quad (14)$$

上角标 T 表示转置操作. 求出未知系数向量 $\boldsymbol{\beta}$, 试样的比热容和温度的关系也就得出.

2 铌试样测量实验

利用研制的多参数电流脉冲加热动态热物性测量装置对铌试样的热物性参数进行测量. 铌试样的尺寸为长 79.5 mm, 宽 10.5 mm, 厚 1 mm, 线密度为 0.084 kg/m, 密度为 8 570 kg/m³. 铌试样的纯度为 99.9%. 在一次典型实验中, 首先利用真空泵将真空容器抽成真空, 真空度优于 10⁻³ Pa. 然后对铌试样进行加热, 当试样的温度达到熔点但是还没熔化时切断加热电流, 试样自然冷却. 在这个过程中文献[5]利用多光谱积分球反射法测量了试样的热物性参数. 积分球反射计工作在比较方式下, 试样的光谱半球反射比是用被测试样和已知反射比的标准试样的相对测量得到的.

激光器的工作波长为 633 nm, 因此积分球反射计的测量值是试样在 633 nm 波长下的法向光谱发射率. 在试验中, 选取 0.348 9 作为铌在 633 nm 波长下熔点处的法向光谱发射率对测量值进行修正.

在实验过程中, 通过对试样进行预加热处理, 使得试样的表面达到一种稳定的状态. 所谓预加热是指对试样通电加热, 当试样达到熔点还没有熔化时停止加热使其冷却, 将此过程反复进行几次, 最终使试样表面达到一种比较稳定的状态. 图 1~2 是试样在第五次加热过程中试样的光谱温度(633 nm)和真实温度随时间的变化曲线和试样在 633 nm 波长下法向光谱发射率和真温的变化曲线.

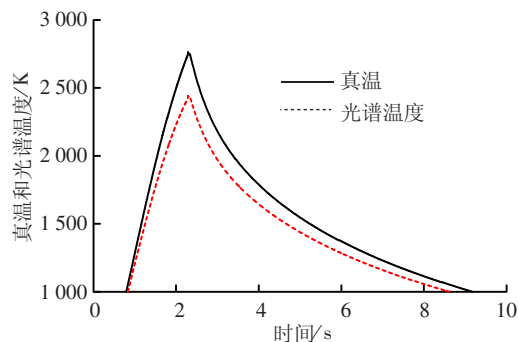


图1 试样的光谱温度(633 nm)和真温与时间的关系

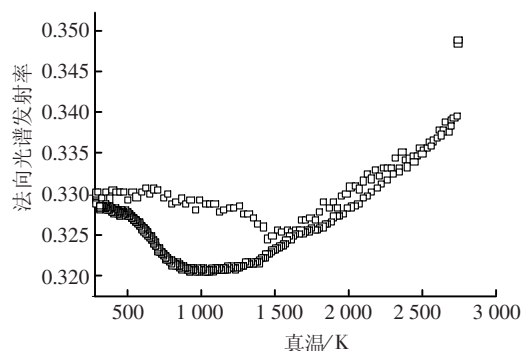


图2 试样的法向光谱发射率(633 nm)与温度的关系

2.1 电阻率测量实验结果

在计算电阻率的过程中, 不考虑试样在加热过程中的热膨胀, 试样的几何尺寸以试样在室温下的尺寸作为计算依据. 文献[6]利用最小二乘法拟合出铌试样的电阻率与温度的关系式

$$\rho(T) = 463.4273 + 0.262 \times (T - 1100).$$

式中: 电阻率 ρ 的单位为 nΩm, 温度的单位为 K, 温度范围为 1100 K 到 2700 K. 美国国家标准科学院(NIST)、意大利国家计量院(INRM)以及我们测量的铌的电阻率的结果如图 3 所示. 从图中可以看出, 我们的测量结果与国外同行的测量结果十分吻合.

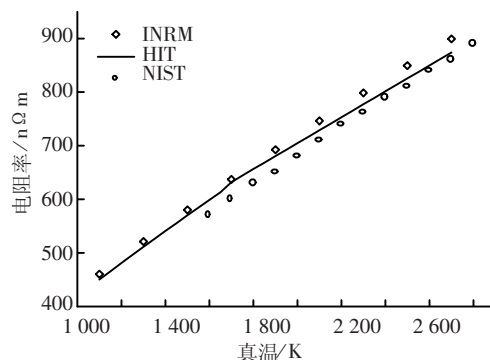


图3 电阻率测量结果比较

2.2 比热容测量实验结果

比热容计算是利用上述的积分法求解,避开了由于求温度对时间的微分而给计算带来的误差. 铌试样的比热容和温度的关系式为

$$c_p(T) = 3.669\,5 - 1.545\,2 \times 10^{-3} \times T + 6.289\,4 \times 10^{-7} \times T^2.$$

式中: $c_p(T)$ 的单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 温度的单位为 K , 温度范围为 $1\,100\,\text{K}$ 到 $2\,700\,\text{K}$. 其中温度在 $2\,000\,\text{K}$ 以下的测量结果是通过外推得到的. 图4给出了美国国家标准科学院(NIST)、意大利国家计量院(INRM)以及我们测量的铌比热容的测量结果. 从图中可以看出, 这些测量比较吻合.

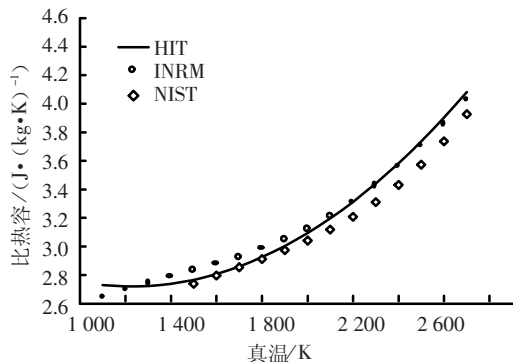


图4 比热容测量结果比较

2.3 全波长半球发射率测量实验结果

全波长半球发射率的计算要利用试样在加热和冷却过程中的测量数据. 由于冷却过程中试样与夹具发生热传导, 不符合计算热物性参数的数学模型, 因此计算全波长发射率只能利用熔点附近较高温度的测量值, 并且在计算全波长半球发射率时, 应用条状试样比管状试样有优势. 这是因为管状试样的几何形状是不对称的, 在冷却阶段, 管状试样的中部很快形成温度梯度, 这就导致计算全波长半球发射率的数学模型不成立. 而条状试样的几何形状是对称的, 试样的中部不会很快形成温度梯度, 可以利用计算的测量时间相对管状试样长一些, 测量结果更加精确. 经过拟合的全波长半球发射率与温度的关系式为

$$\varepsilon_h(T) = 9.016\,3 \times 10^{-2} + 6.435\,61 \times 10^{-5} \times T,$$

式中: 温度 T 的单位为 K , 温度范围为 $2\,000\,\text{K}$ 到 $2\,700\,\text{K}$. 图5给出了美国国家标准科学院(NIST)、意大利国家计量院(INRM)以及我们测量的铌全波长半球发射率的测量结果. 从图中可以看出, 我们的测量结果比 NIST、INRM 的测量结果^[6]都要小. 出现这种现象的主要原因是我们对试样进行了预加热处理, 多次将试样加热到熔点处, 从而导致试样的表面发亮, 并且在表面生成了一些颗粒, 所以全波长半球发射率数值偏低.

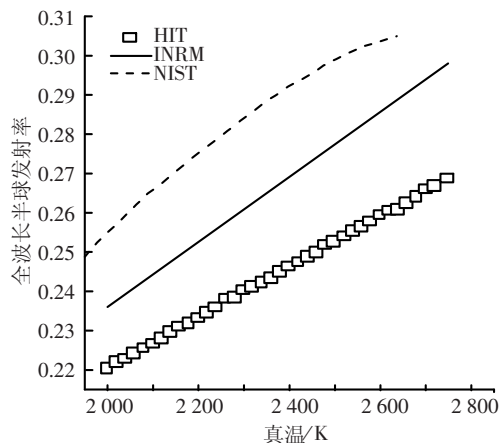


图5 全波长半球发射率测量结果比较

3 不确定度分析

3.1 电阻率不确定度

电阻率测量误差的来源包括试样上的电压降测量误差、流过试样的电流测量误差、试样有效长度测量误差、线密度测量误差和密度测量误差. 表1列出了上述各个误差源对电阻率测量带来的误差. 其中电压、电流的测量误差包括导线损失、差动放大器噪声和漂移以及数据采集系统的 A/D 量化误差等. 线密度的测量误差来源于试样质量的测量误差和试样长度的测量误差. 电阻率的测量总误差按下式计算得到

$$\varepsilon_{\text{res}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{vol}}^2 + \varepsilon_{\text{cur}}^2 + \varepsilon_{\text{len}}^2 + \varepsilon_{\text{lden}}^2 + \varepsilon_{\text{den}}^2}.$$

拟合的电阻率和温度的多项式关系的测量误差来源于电阻率的测量误差和真温的测量误差, 真温的测量误差为 2%, 因此电阻率总的测量不确定度为 3.6%.

3.2 全波长半球发射率不确定度

全波长半球发射率的测量误差的来源包括试样上的电压降测量误差、流过试样的电流测量误差、试样有效长度测量误差、线密度测量误差和真温测量误差. 表1列出了上述各个误差源对全波长半球发射率测量不确定度. 全波长半球发射率测量不确定度按下式计算得到, 为 3.5%.

$$\varepsilon_{\text{hem}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{vol}}^2 + \varepsilon_{\text{cur}}^2 + \varepsilon_{\text{len}}^2 + \varepsilon_{\text{tru}}^2}.$$

3.3 比热容不确定度

比热容的测量误差的来源包括试样上的电压降测量误差、流过试样的电流测量误差、试样有效长度测量误差、线密度测量误差、全波长半球发射率测量误差和真温测量误差. 表1列出了上述各个误差源对比热容测量带来的误差. 比热容总的测量不确定度按下式计算得到, 为 5%.

$$\varepsilon_{\text{cat}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{vol}}^2 + \varepsilon_{\text{cur}}^2 + \varepsilon_{\text{len}}^2 + \varepsilon_{\text{tru}}^2 + \varepsilon_{\text{hem}}^2 + \varepsilon_{\text{lden}}^2}.$$

表1 测量误差来源及测量不确定度

误差源	测量不确定度/%
电压降测量 ε_{vol}	2.0
电流测量 ε_{cur}	2.0
试样有效长度测量 ε_{len}	1.0
线密度测量 $\varepsilon_{\text{lden}}$	0.5
密度 ε_{den}	0.5
真温测量 ε_{tru}	2
电阻率测量不确定度 ε_{res}	3.0
全波长半球发射率不确定度 ε_{hem}	3.5
比热容测量不确定度 ε_{cat}	5.0

4 结 论

利用研制的电流脉冲加热动态热物性测量装置对铌试样的热物性参数进行了测量,上述测量实验基于积分球发射法。

实验中对铌试样进行了多次加热,每次均使试样的温度达到熔点,然后切断加热电流。试样在第一次加热过程中其发射率的变化曲线非常曲折,并且加热前的室温发射率和试样冷却后的室温发射率的值变化很大。在第二次加热过程中试样的发射率变化曲线与第一次加热类似,只是变化幅度小。在接下来的几次加热过程中,试样的发射率变化曲线基本相同,并且加热前的室温发射率和试样冷却后的室温发射率的值非常接近,这表明试样的表面达到了一种稳定的状态。热物性参数计算结果,如全波长半球发射率、比热容、电

阻率与温度的关系都是基于试样表面达到稳定状态测得的数据得出的。

对多光谱测温法在电流脉冲加热技术中的应用做了初步尝试,给出了铌试样电阻率、全波长半球发射率和比热容与温度的关系式。以上热物性的计算都是基于积分球发射法测得的法向光谱发射率和真温数据,测量结果与国外同行的测量结果吻合。最后对测量不确定度进行了分析。

参考文献:

- [1] RIGHINI F, BUSSOLINO G C, SPISIAK J. Pulse calorimetry at high temperatures [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 347: 93 – 102.
- [2] DAI Jingmin, FAN Yi, CHU Zaixiang. Development of a millisecond pulse – heating apparatus [J]. *Int J Thermophysics*, 2002, 23: 1401 – 1405.
- [3] FAN Yi, SUN Xiaogang, RIGHINI F. A multiwavelength reflectometric technique for normal spectral emissivity measurements by a pulse – heating method [J]. *Int J Thermophysics*, 2003, 24: 849 – 857.
- [4] 王青伟, 萧鹏, 戴景民. 电流脉冲加热半球全发射率测量技术研究 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37 (7): 289 – 292.
- [5] XIAO Peng, DAI Jingmin, WANG Qingwei. Measurement of thermophysical properties by a pulse – heating technique [J]. *Chinese Optics Letters*, 2007, 5 (11): 642 – 644.
- [6] RIGHINI F, SPISIAK J, BUSSOLINO G C, *et al.* Thermophysical properties by a pulse – heating reflectometric technique; niobium, 1100 to 2700K [J]. *Int J Thermophysics*, 1999, 20: 1107 – 1116.

(编辑 赵丽莹)