

基于激光闪射法测量 Zr 基非晶合金的导热系数

张振威, 蒋 锐, 朱宇瑾, 郭维敏, 赵 洁, 陈 耘, 李雨蕾, 丁博远

(中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

摘 要: 激光闪射法是目前较普遍采用的测量材料导热系数的方法, 介绍了激光闪射法测量热扩散系数与导热系数的原理, 通过 NETZSCH LFA467 HT HyperFlash 型激光法导热仪, 采用不同标准样品参比在不同温度下对 Zr 基非晶合金热扩散系数和导热系数进行了研究。结果表明: 在相同标准样品参比下, Zr 基非晶合金的热扩散系数随着温度升高逐渐增大; 同一温度下, 在不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金的热扩散系数相同; 在相同的温度下, Cu 标准样品参比下 Zr 基非晶合金导热系数值最小, 9606 标准样品参比下导热系数值最高, 310 标准样品参比下导热系数值介于两者之间; 在相同标准样品参比下, Zr 基非晶合金的导热系数值随着温度的升高逐渐增大; 选用 Cu 标准样品作为参比样品测量 Zr 基非晶合金导热系数更精确。

关键词: 激光闪射法; 导热系数; 比热容; 热扩散系数; Zr 基非晶合金

中图分类号: TG115.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)02-0181-04

引用格式: 张振威, 蒋锐, 朱宇瑾, 等. 基于激光闪射法测量 Zr 基非晶合金的导热系数[J]. 中国材料进展, 2023, 42(2): 181-184.

ZHANG Z W, JIANG R, ZHU Y J, *et al.* Measurement of Thermal Conductivity of Zr-Based Bulk Metallic Glass by Laser Flash Method [J]. Materials China, 2023, 42(2): 181-184.

Measurement of Thermal Conductivity of Zr-Based Bulk Metallic Glass by Laser Flash Method

ZHANG Zhenwei, JIANG Rui, ZHU Yujin, GUO Weimin,
ZHAO Jie, CHEN Yun, LI Yulei, DING Boyuan

(Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

Abstract: Laser flash method is widely used to measure thermal conductivity at present. In this paper, the principle of laser flash method for measuring thermal diffusivity and thermal conductivity is introduced firstly. The thermal diffusivity and thermal conductivity of Zr-based bulk metallic glass at different temperatures under different referenced standard samples are studied. The results show that: the thermal diffusivity of zirconium-based metallic glass increases gradually with the increase of temperature under the same referenced standard sample; at the same temperature, the thermal diffusivity measured under different referenced standard samples is the same; at the same temperature, the thermal conductivity is the lowest under Cu standard referenced sample, is the highest under 9606 standard referenced sample, is between the above two results under 310 standard referenced sample; the thermal conductivity of Zr based amorphous alloy increases with the increase of temperature. For measuring the thermal conductivity of zirconium-based metallic glass by laser flash method, using Cu standard sample as the reference is more accurate.

Key words: laser flash method; thermal conductivity; specific capacity; thermal diffusivity; Zr-based bulk metallic glass

1 前 言

导热系数的测量方法有很多种, 目前常用的有热线法、热流法、保护热板法和激光闪射法。激光闪射法是

一种非接触式的测量方法, 可以避免传统导热系数测量方法中无法消除的接触热阻, 还可以在试样表面喷涂一些涂层, 减小高温下出现的辐射热传导, 从而获得更接近实际的试样导热参数。同时, 激光闪射法测量范围比较大, 测量便捷且测量速度较快, 并且测量试样几何结构简单、尺寸较小、易于加工, 该技术被广泛应用于各个行业^[1]。金玲等^[2]采用激光闪射法对石墨烯薄膜导热性能进行了研究, 较为便捷地测得了石墨烯薄膜横向和

收稿日期: 2021-04-10 修回日期: 2021-07-06

第一作者: 张振威, 男, 1991 年生, 助理研究员,

Email: zzwTaylor@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104015

法向的热扩散系数;苗社强等^[3]利用激光导热分析仪测量了一种砂岩的热扩散系数,为沉积盆地地表热流和热结构模型研究提供了参考;葛山等^[4]借助激光闪射法测量了一种耐火材料的导热系数,并对激光闪射法测试原理和优势进行了阐述。

Zr 基非晶合金(Zr-based bulk metallic glass, Zr-based BMG),也被称为 Zr 基金属玻璃,因具有高强度、高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性、优异的物理化学性能以及在一定温度范围具有超塑性等,在高端装备制造、军工、航空航天以及医学等领域具有重要的应用价值,是一种全新的高性能金属材料^[5,6]。Zr 基非晶合金一般用于制备精密零部件,这些零部件往往具有复杂的服役环境,掌握材料在不同温度下的热性能参数,对其制备工艺、服役寿命研究都具有一定的参考作用。本文基于激光闪射法对 Zr 基非晶合金的导热系数进行了研究,分析了不同标准样品参比对 Zr 基非晶合金热扩散系数和导热系数的影响。

2 激光闪射法测量导热系数的原理

2.1 测量原理

激光闪射法测量导热系数是将试样放置于含保护气氛的样品室中,采用高强度的激光脉冲对试样进行短时间辐照,并检测记录试样的温度波动,原理如图 1,该方法可以直接获得试样的热扩散系数,根据公式(1)可计算获得试样的导热系数^[3]:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

式中, λ 为导热系数,单位为 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; α 为热扩散系数,单位为 m^2/s ; ρ 为密度,单位为 kg/m^3 ; C_p 为比热容,单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

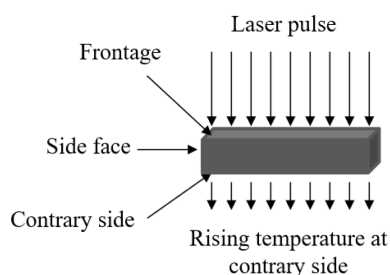


图 1 激光闪射法测量导热系数的原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser flash method for measuring thermal conductivity

2.2 热扩散系数的计算原理

激光闪射法测量热扩散系数的物理模型是基于片状隔热材料,该模型假设:①试样表面热量损失为零;②试样传热为一维传热;③试样正面均匀吸收脉冲;④脉冲作用的时间无限小;⑤能量的吸收在试样表面非常薄的层内;⑥试样均匀不透光;⑦在试验条件下,试样的性质不随温度变化。

Carslaw 和 Jaeger^[4]提出了厚度(L)均匀的固体隔热材料内部温升分布可用式(2)表达:

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

式中, ΔT 为试样温升,单位为 K; L 为试样厚度,单位为 m; t 为响应时间,单位为 s; x 为距离试样正面的距离,单位为 m; n 为与三角函数有关的参数(取正的自然数)。Parker 根据式(2)推导了热扩散系数的表达式,具体推导过程如下^[4]:一个能量脉冲(Q)从 $x=0$ 处瞬间进入试样并被均匀吸收,假定吸收层的深度为 g ,则此时温升分布可按式(3)和式(4)描述如下:

$$\Delta T(x, 0) = \frac{Q}{\rho C_p g} \quad (0 < x < g) \quad (3)$$

$$\Delta T(x, 0) = 0 \quad (g < x < L) \quad (4)$$

按以上初始边界条件,则公式(2)可表述为:

$$\Delta T(x, t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n \pi x}{L} \frac{\sin \frac{n \pi g}{L}}{\frac{n \pi g}{L}} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (5)$$

对于不透光的试样, g 值非常小,因此有:

$$\sin \frac{n \pi g}{L} \approx \frac{n \pi g}{L} \quad (6)$$

在试样的背面,即 $x=L$ 处,温升随时间的变化可用式(7)表示:

$$\Delta T(L, t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (7)$$

引入两个无量纲的参数 V 和 ω , 如式(8)和式(9)所示:

$$V(L, t) = \frac{\Delta T(L, t)}{\Delta T_{\max}} \quad (8)$$

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \quad (9)$$

式中, ΔT_{\max} 表示试样背面的温升最大值。联立式(7)~(9)可得:

$$V(L, t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (10)$$

当 $V=0.5$, $\omega=1.38$ 时,材料的热扩散系数为:

$$\alpha = 0.1388 \frac{L^2}{t_{0.5}} \quad (11)$$

式中, $t_{0.5}$ 为试样背面温升达到温升最大值的一半所需要的时间。用激光闪射法测量材料的热扩散系数,只需把试样背面的温升随时间的变化精确记录下来,绘制如图 2 的曲

线, 确定出试样背面温升达到最高温升值的一半所需要的时间, 再结合试样的厚度, 便可求出试样的热扩散系数。

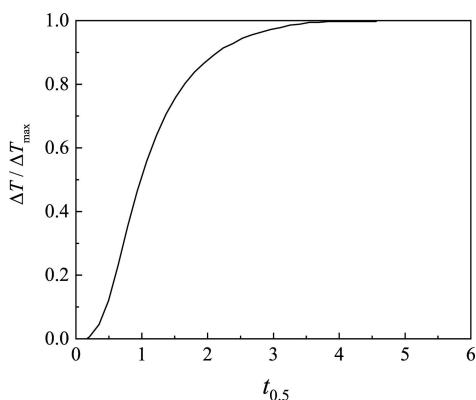


图2 试样背面温升-时间曲线

Fig. 2 Rear face temperature rise-time curve of sample

2.3 比热容的计算原理

激光闪射法测量试样的比热容采用的是比较法, 即用一个已知比热容的标准样品作为参比, 在相同的条件下对待测试样和标准样品进行激光闪射试验, 当这两个样品吸收到相同激光能量强度的脉冲辐射时, 可由能量平衡方程求得待测试样的比热容^[7]:

$$C_{pX} = \frac{C_{pB} \cdot m_B \cdot \Delta T_B}{m_X \cdot \Delta T_X} \quad (12)$$

式中, C_{pX} 表示待测样品比热容, C_{pB} 表示标准样品比热容, m_B 表示标准样品质量, ΔT_B 表示标准样品受激光辐照后最大温升, m_X 表示待测样品质量, ΔT_X 表示待测样品受激光辐照后最大温升。

3 实验

测量 Zr 基非晶合金的导热系数采用的仪器是 NETZSCH LFA467 HT HyperFlash 型闪射法导热仪, 该仪器测试温度范围为 25~1250 °C, 最大升温速率 50 °C/min, 数据采集频率最高达 2 MHz (同时适用于红外检测器与 pulse mapping 通道), 适用样品厚度 0.01~6 mm, 热扩散系数测量范围 0.01~2000 m²/s, 导热系数测量范围 0.1~4000 W/(m·K), 样品支架适合方形和圆形试样, 可同时测量多个样品。

测试试样一般选择薄的圆片状或方片状, 这种试样接受激光能量脉冲辐射表面面积比能量束斑比较小。将 Zr 基非晶合金加工成 10 mm×10 mm 的方片, 厚度 1~3 mm, 采用玛芝哈克 MH-220S 固液两用密度仪, 根据标准《GB/T 3850—2015 致密烧结金属材料与硬质合金密度测定方法》首先测出 Zr 基非晶合金密度为 6.164 g/cm³, 之后在试样表面喷射一层非常薄的、均匀的石墨涂层, 以提高试样对能量的吸收能力。对 Zr 基非晶合金在 5 个温度

下的导热系数进行测试 (25, 50, 100, 150, 200 °C), 每个温度下设置激光闪射点数量 3 个, 整个试验过程通高纯氮气, 参比标准样品有 3 种: 9606 标准样品、Cu 标准样品、310 标准样品, 测量电压 250 V, 脉冲宽度为 600 μs。

4 结果与讨论

表 1~表 3 为将 Zr 基非晶合金分别和不同标准样品参比进行激光闪射实验所得的物理参数, 可以看出, 在相同标准样品参比下, Zr 基非晶合金的热扩散系数随着温度升高逐渐增大。在不同标准样品参比下, 当温度一定时, Zr 基非晶合金的热扩散系数相同。

图 3 列出了不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金的比热容测量结果, 可以看出, 温度一定时, Cu 标准样品参比下 Zr 基非晶合金比热容测量值最小, 9606 标准样品参比下比热容测量值最高, 310 标准样品参比下比热容测量值介于两者之间; 在相同的标准样品参比下, Zr 基非晶合金的比热容测量值随着温度的升高逐渐增大。图 4 列出了不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金导热系数的计算结果, 因为在不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金热扩散系数测定结果相同, 根据式 (1) 可知, 不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金导热系数变动趋势和比热容变动趋势一致, 即温度一定时, Cu 标准样品参比下导热系数计算值最小, 9606 标准样品参比下导热系数计算值最高, 310 标准样品参比下导热系数计算值介于两者之间; 在相同的标准样品参比下, Zr 基非晶合金的导热系数计算值随着温度的升高逐渐增大。

表 1 以 9606 标准样品参比所得 Zr 基非晶合金热性能试验结果

Table 1 Thermal properties results of Zr-based bulk metallic glass under reference test of 9606 standard sample

Temperature / °C	Thermal diffusivity / (mm ² ·s ⁻¹)	Specific capacity / (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Standard deviation / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
25	1.927	0.457	5.426	0.008
50	2.027	0.471	5.884	0.014
100	2.225	0.488	6.689	0.028
150	2.413	0.488	7.252	0.002
200	2.613	0.500	8.047	0.020

表 2 以 Cu 标准样品参比所得 Zr 基非晶合金热性能试验结果

Table 2 Thermal properties results of Zr-based bulk metallic glass under reference test of Cu standard sample

Temperature / °C	Thermal diffusivity / (mm ² ·s ⁻¹)	Specific capacity / (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Standard deviation / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
25	1.927	0.401	4.763	0.007
50	2.027	0.413	5.161	0.012
100	2.225	0.426	5.836	0.025
150	2.413	0.428	6.373	0.002
200	2.613	0.440	7.081	0.017

表 3 以 310 标准样品参比所得 Zr 基非晶合金热性能试验结果

Table 3 Thermal properties results of Zr-based bulk metallic glass under reference test of 310 standard sample

Temperature /°C	Thermal diffusivity /(mm ² ·s ⁻¹)	Specific capacity /(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Standard deviation /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
25	1.927	0.437	5.187	0.007
50	2.027	0.445	5.555	0.013
100	2.225	0.463	6.345	0.027
150	2.413	0.465	6.911	0.002
200	2.613	0.481	7.750	0.019

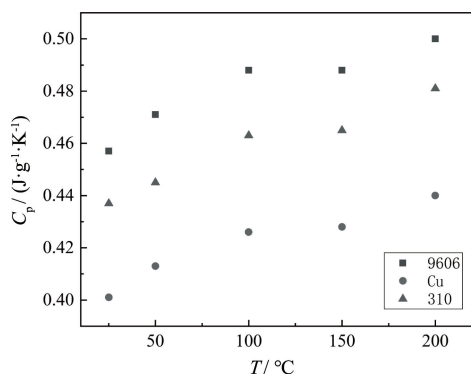


图 3 不同标准样品参比下测得的 Zr 基非晶合金比热容

Fig. 3 Specific heat capacities of Zr-based bulk metallic glass under reference tests of different samples

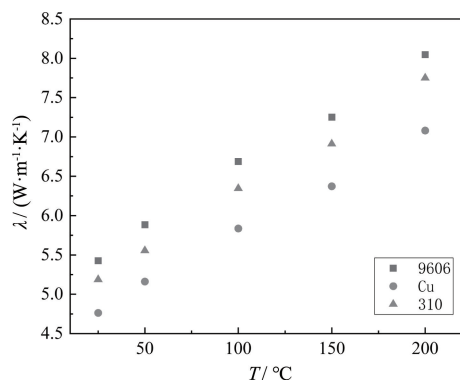


图 4 不同标准样品参比下所得 Zr 基非晶合金导热系数

Fig. 4 Thermal conductivities of Zr-based bulk metallic glass under reference tests of different samples

从实验结果来看,不同标准样品参比下测得的 Zr 基非晶合金的导热系数有一定的不同,以 Cu 标准样品作为参比所得的导热系数标准差结果较小。因此,建议选用 Cu 标准样品作为测量 Zr 基非晶合金导热系数的参比样品。对于采用激光闪射法测量 Zr 基非晶合金试样的导热系数,从实验原理上看,待测试样的热扩散系数测量值由试样的厚度和热量从试样正面传递到背面的特征时间函数决定,试验的不确定因素很多,例如试样的加工精度及表面缺陷(划痕、条纹、砂眼等)、环境温度、仪器探测器的性能、数据采集系统、数据分析等都会影响试验结果。对

于采用激光闪射法通过比较法测量样品的比热容,其结果直接影响到导热系数的准确性,若对导热系数测量精确度要求较高,可通过增加闪射点数目或利用差示扫描量热法(differential scanning calorimeter, DSC)测量 Zr 基非晶合金的比热容来提高测量精度^[1]。对于结果的不确定度,可以通过多次试验和分析比较进行系统考量,同时定期对设备进行维护保养与校准也是提高试验精度的一部分。

5 结 论

本研究采用激光闪射法测量 Zr 基非晶合金试样的热扩散系数与导热系数,研究发现:在相同标准样品参比下,Zr 基非晶合金的热扩散系数测量值随着温度的升高逐渐增大;在相同温度下,不同标准样品参比下 Zr 基非晶合金的热扩散系数测量值相同;在相同的温度下,Cu 标准样品参比下 Zr 基非晶合金导热系数测量值最小,9606 标准样品参比下导热系数测量值最高,310 标准样品参比下导热系数测量值介于两者之间;在相同标准样品参比下,Zr 基非晶合金的导热系数值随着温度的升高逐渐增大;建议选用 Cu 标准样品作为激光闪射法测量 Zr 基非晶合金导热系数的参比样品。

参考文献 References

- [1] 王洛,刘自民,饶磊,等. 安徽冶金科技职业学院学报[J], 2019, 29(4): 15-18.
WANG L, LIU Z M, RAO L, *et al.* Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology[J], 2019, 29(4): 15-18.
- [2] 金玲,李红侠,倪俊. 能源研究与利用[J], 2020(1): 46-48.
JIN L, LI H X, NI J. Energy Research & Utilization[J], 2020(1): 46-48.
- [3] 苗社强,周永胜. 矿物岩石地球化学通报[J], 2017, 36(3): 450-454.
MIAO S Q, ZHOU Y S. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry[J], 2017, 36(3): 450-454.
- [4] 葛山,尹玉成. 理化检验(物理分册)[J], 2008(2): 75-78.
GE S, YIN Y C. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)[J], 2008(2): 75-78.
- [5] 丁峰,王成勇,赖子健,等. 机械工程学报[J], 2021, 57(3): 235-246.
DING F, WANG C Y, LAI Z J, *et al.* Journal of Mechanical Engineering[J], 2021, 57(3): 235-246.
- [6] 李翠芹,黄正华,徐春杰,等. 材料导报[J], 2018, 32(S2): 163-167.
LI C Q, HUANG Z H, XU C J, *et al.* Materials Reports[J], 2018, 32(S2): 163-167.
- [7] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1981.
XI T G. Thermophysical Properties of Inorganic Materials [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1981.

(编辑 惠 琼)