文章编号:1005-4642(2023)06-0041-07

稳态法测量冰的导热系数

额日和[a],刘　琦[b],周梦莹[c],彭　薇[d],袁　杨[e],
冉玉晶[f],陈　森[f],裴艺丽[f],吴　平[a]
(北京科技大学 a. 数理学院;b. 机械工程学院;c. 土木与资源工程学院;d. 计算机与通信工程学院;
e. 冶金与生态工程学院;f. 自然科学基础实验中心,北京 100083)

摘　要:基于保护热板法原型,使用干冰-乙醇和乙二醇混合浴制造不同温度稳定低温环境之间的传热代替传统的加热传热,设计了冰的导热系数测量装置,在较大的温度范围(−70～−30 ℃)内实现了冰的导热系数稳定可靠的测量. 同时充分借助电子式温度计高效测量数据,测得了冰在不同温度下和含有不同杂质情况下的导热系数变化规律,实验结果与参考值符合较好. 利用杂质对冰的导热系数的影响规律,可以按需求调节冰的导热系数.

关键词:导热系数;稳态法;冰;保护热板法
中图分类号:O551.3　　**文献标识码**:A　　DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2023.06.006

导热系数是表征材料热学性质的关键参量之一,导热系数的测量方法可以分为稳态法和非稳态法,其中稳态法因原理直观、操作简便和精确度高等特点被广泛应用于不良导热体的导热系数测量. 本文在保护热板法的基础上设计了冰的导热系数测量装置,并探究了冰在不同温度、不同杂质情况下的导热系数变化规律.

1　实验原理

1.1　傅里叶定律

傅里叶定律[1]可以表述为:在导热过程中,单位时间内通过给定截面的导热量,正比于垂直于该截面方向上的温度变化率和截面面积,热量传递的方向与温度升高的方向相反,其数学表述为

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{q}}=\frac{\Phi}{S}\boldsymbol{e}_{\mathrm{q}}=-\kappa\nabla T, \tag{1}$$

其中,$\boldsymbol{J}_{\mathrm{q}}$ 为热流密度矢量,其大小为单位时间通过单位面积的热量,$\boldsymbol{e}_{\mathrm{q}}$ 为热流密度矢量的单位方向矢量;Φ 为热通量(单位时间内流经传热面的热量),S 为传热面面积;∇T 为温度梯度,负号表示热流密度矢量沿温度降低的方向;κ 为导热系数.

1.2　稳态法

稳态法[2]是通过在材料内部建立稳定的温度分布,测量材料内部的温度梯度和热流密度,从而得到被测材料的导热系数. 基于稳定的传热状态,可以结合傅里叶定律得到稳态法测量导热系数的表达式为

$$\kappa=\frac{J_{\mathrm{q}}}{|\nabla T|}. \tag{2}$$

稳态测量法的实例之一是保护热板法[3],在待测试样两侧分别放置传热板和散热板(图 1),来自热源的热量由传热板通过材料传至散热板,再由散热板向环境散发. 当材料的传热速率与散热板的散热速率相等时便可以形成稳定的温度分布. 此时传热层和散热层温度不再变化,进行相应测量可以得到待测试样的导热系数.

传统的保护热板法采用热源加热进行传热的方法不适用于冰的导热系数测量. 这是因为加热不仅会对冰的稳定性造成影响,而且无法对较低温的情况进行准确测量. 因此本文设计的装置在保护热板法的基础上进行改进,将加热传热的方式替换为 2 个温度不同的干冰浴之间的传热,这

收稿日期:2022-11-22;**修改日期**:2022-12-27
基金项目:北京科技大学 2021 年度本科教育教学改革重点项目(No. JG2021Z05,No. JG2021Z07)
作者简介:额日和(2002—),男,内蒙古锡林郭勒人,北京科技大学数理学院 2020 级本科生. E-mail:erhphysics@163.com
通信作者:裴艺丽(1987—),女,河南南阳人,北京科技大学自然科学基础实验中心物理分中心工程师,硕士,主要从事物理实验教学. E-mail:yilipei@ustb.edu.cn

样不仅可以保证冰样的稳定，而且还可以对低温下冰的导热系数进行可靠测量.

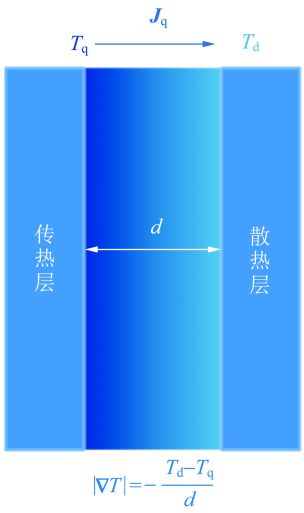

图 1 保护热板法示意图

1.3 干冰浴制冷

物质在发生一级相变时会伴随吸热或放热. 干冰在升华时会吸收热量，虽然干冰本身温度很低(−78 ℃)，但干冰自由升华降温效率低，降温效果有限；而干冰和有机物混合后可以提升干冰的升华效率，快速达到持续且稳定的低温.

干冰-乙醇和乙二醇混合浴具有优良的制冷效果[4]，通过调节乙二醇和乙醇的比例可以近似线性地调节温度(图 2)，冷却浴的温度变化范围为−78～−12 ℃，只需要定时补充部分干冰就能维持恒定温度.

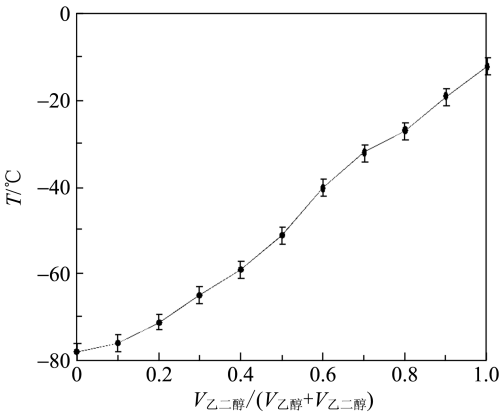

图 2 干冰-乙醇和乙二醇混合浴的稳定态温度[4]

基于干冰-乙醇和乙二醇混合浴的良好制冷性质，利用不同温度的干冰-乙醇和乙二醇混合浴之间进行传热，在冰中形成了稳定的温度分布，且保证了冰样的稳定. 实验中通过向干冰-乙醇和乙二醇混合浴中添加乙二醇便可以近似线性地提升干冰浴的温度，以探究不同温度下冰的导热系数. 干冰浴的优良制冷性质为实验装置低温环境的获得提供了简便、稳定、高效的实现途径.

2 实验方法

2.1 装置设计

结合保护热板法和干冰浴制冷方式的特点，搭建了冰的导热系数测量装置. 装置以保护热板法装置为原型，利用 2 个温度不同的干冰浴代替传统的加热传热方式，创造了稳定的低温实验环境，使本装置可以稳定地测量冰的导热系数. 装置结构见图 3，主体由内径为 250 mm×150 mm×150 mm 的亚克力盒子(厚度 10 mm)和 2 块黄铜(H62)板(150 mm×150 mm×5 mm)组成. 2 块黄铜板分别被固定(使用防水胶)在亚克力盒子中，将亚克力盒子分为 3 部分，在实验过程中分别盛装高低温干冰浴和待测冰样.

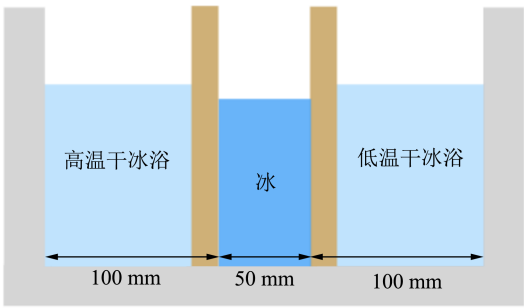

图 3 装置正视示意图

使用改进装置进行冰的导热系数测量实验时不需要预先制备冰样，只需将水(或含杂质的溶液)放入传热层和散热层中间的区域内即可用干冰浴低温环境自动制备冰样. 简化实验的操作流程后，只需要约 10 min 即可获得实验中测量的冰样，且冰样的温度与干冰浴的温度相近，在后续实验过程中也更容易形成稳定传热的状态.

装置中有 4 处温度监测，分别为散热板(内侧)温度、传热板(内侧)温度、高温干冰浴温度和低温干冰浴温度，其中散热板和传热板的温度测量是本实验的重点.

实验装置采用 K 型温差电偶温度计(特安斯 TA612C)进行测温，其探头体积小，便于精准控

制测温点；温度测量范围大（－200～2 000 ℃），通过配备低温的 K 型温差电偶探头即可满足实验中的温度测量要求；4 组数据同时在液晶屏上显示，便于观察和记录温度的变化；与计算机软件配合，实时监测并记录温度数据，实时绘制出温度变化图.

为了最大限度减少温度探头对传热过程的影响，采用导热性能良好的铜箔胶带固定温度探头，且为了避免引入不必要的误差，在制备冰样的几何中心点设置了温度测量点，保证测温点处于同一水平轴线上.

为了减少因装置与环境之间的传热对实验结果造成的影响，设计了保温结构：首先，为了尽量减少装置与外界环境之间的热量交换，在装置外使用 1 层较厚的泡沫箱. 其次，为了使散热板的散热尽量只在冰和干冰浴之间发生，利用具有良好保温效果的高密度挤塑板制作成合适的保温板，使其包裹住裸露的散热板，以减少其他形式的散热对实验的影响. 此外，在等待结果和记录数据过程中用泡沫板覆盖装置顶端（由于干冰浴不断升华放出气体，需要在装置顶端的泡沫板上留出通气的小孔）. 通过以上的保温措施，在实际操作过程中实现了良好的保温隔热效果.

2.2　实验步骤

1）制备干冰浴：在低温干冰浴区制作干冰-乙醇和乙二醇混合浴，在高温干冰浴区制作等量但体积比不同的干冰-乙醇和乙二醇混合浴，以获得稳定的低温实验环境. 注：交替加入乙醇/乙二醇和干冰，使得温度能够稳定下降，但不至使干冰冻结成块.

2）制作冰样：向装置中加入去离子水/含有杂质的去离子水（添加液体高度约为 8 cm），制成实验所测冰样，使用 50 分度游标卡尺测量并记录冰样厚度 d（即 2 块黄铜板之间距离）.

3）监测温度：利用温差电偶温度计测量温度，并观察温度变化情况，待传热层和散热层稳定后，记录传热层、散热层和两侧干冰浴的温度.

4）改变温度重复测量：向两侧加入乙二醇以调节干冰-乙醇和乙二醇混合浴的体积比例，使干冰浴的温度升高. 重复上述过程，测量在不同温度下冰的导热系数.

5）实验结束后，妥善处理实验用冰和干冰-乙醇和乙二醇混合浴，整理装置.

3　实验结果及分析

3.1　铜板的冷却速率

在使用稳态法测量导热系数时，热流密度的测量可以根据达到稳定时传热速率 J_q 与散热速率 J_d 相等的关系来进行间接测量，即

$$J_q = J_d, \tag{3}$$

而散热速率又可以表示为

$$J_d = \frac{\Delta Q}{S\Delta t} = \frac{c_{Cu} m_{Cu} \Delta T}{S\Delta t} = \frac{c_{Cu} m_{Cu}}{S} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}, \tag{4}$$

其中，c_{Cu} 为散热板的比热容，m_{Cu} 为散热板的质量，S 为散热板的面积，T 为散热板的温度，$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ 为散热板的冷却速率，则

$$J_q = \frac{c_{Cu} m_{Cu}}{S} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}. \tag{5}$$

实验中测量了散热板的相关参量后，只需要测量散热板的冷却速率即可得到在稳态时的热流密度大小.

测量铜板冷却速率的实验操作方法：在仪器外部制备好干冰浴后，将干冰浴倒入散热板一侧的容器中，并探测散热板的温度随时间的变化，分析相关实验数据即可得到铜板的冷却速率.

开始实验时温差比较大，铜板的温度急剧下降，冷却很快；而当温度降至与干冰浴温度相差不大时，冷却变得稳定，而实验装置在达到稳定态时恰好处于这一状态. 图 4 为达到较为稳定的冷却状态时[干冰浴温度为（－60.0±1.0）℃]的冷却曲线. 冷却曲线呈良好的线性关系，故在实验中取铜板的冷却速率为－0.015 48 ℃/s. 相应地，可以得出稳定时的热流密度大小为 241 W/m^2. 结合拟合结果分析得到热流密度的不确定度，最终结果可表示为 J_q=（241±31）W/m^2.

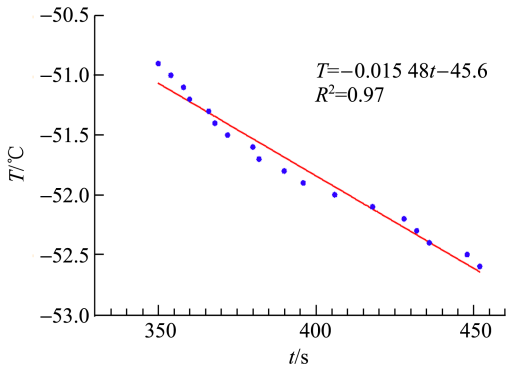

图 4　铜板的冷却曲线 1

上述结果给出了在达到稳定态时流经铜板的热流密度大小，但其冷却速率是由在(－60.0±1.0) ℃干冰浴下散热所测得的，根据实验原理，应该测量在各个温度下的散热速率进行计算，但在本实验中无法对每个条件都进行相应的测量，因此测量值与实际值仍存在偏差. 但仍然采用上述方式进行相关分析的原因是：在一定的条件下，即散热环境、散热材料、传热方式等保持不变的情况下，散热速率很大程度上取决于散热体和环境的温度差值[5]. 为此测试了在(－30.0±1.0) ℃的干冰浴中铜板的冷却曲线(图 5)，可得稳定散热时铜板的冷却速率为－0.015 76 ℃/s.

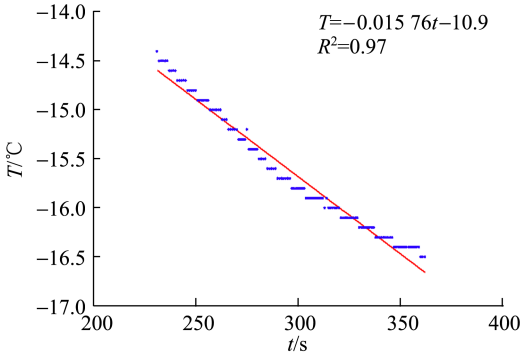

图 5 铜板的冷却曲线 2

与前述情况相差不大，且在实验中干冰浴在前述情况中更为稳定，故在本实验装置中，采用散热板在(－60.0±1.0) ℃干冰浴中的冷却速率来计算热流密度的方法是合理的.

3.2 不同温度下冰的导热系数

导热是在不同温度的体系之间发生的，所以温度的影响尤为重要. 实验中测得冰在不同温度下导热系数如表 1 所示.

表 1 不同温度下冰的导热系数

T_q/℃	T_d/℃	κ/(W·m^{-1}·K^{-1})
－62.2	－67.3	2.51±0.33
－55.4	－60.7	2.41±0.31
－47.8	－53.2	2.37±0.31
－35.3	－41.1	2.21±0.29
－25.1	－31.6	1.97±0.26

注：T_q 和 T_d 分别为传热层和散热层的温度.

使用稳态时散热板温度与冰导热系数的变化规律来表示冰导热系数与温度的关系，绘制出冰的导热系数随温度的变化图. 冰的导热系数随温度的变化呈线性关系，且导热系数随温度的升高而减小. 满足的线性关系式为 $\kappa=-0.014\ 2T+1.57$. 为了检验实验数据的准确性，与文献[6]中冰的导热系数随温度变化关系 $\kappa=2.217\ 5(1-0.001\ 5T)$ 进行比较，结果如图 6 所示. 在误差允许范围内，实验结果与参考值符合较好，尤其是在低温区(－70～－50 ℃)实验值与参考值的偏差很小. 但是实验所测得的导热系数随温度变化的趋势比参考值的变化趋势更为迅速.

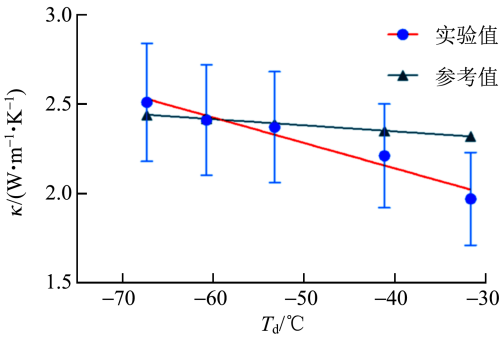

图 6 冰的导热系数实验值与参考值对比图

对于冰的导热系数随温度的变化规律，从理论上作出定性分析[7]. 固体中热量的输运主要依靠 2 种机理：自由电子运动和晶格振动波(格波)迁移(即晶格中原子、分子在其平衡位置附近的热振动形成的弹性波). 非金属固体的导热主要依靠晶格振动来传递热量，格波传热中，导热系数可以写为如下形式：

$$\kappa=\frac{1}{3}C_V u\lambda, \tag{6}$$

其中，C_V 为定容热容，u 为声子速度，λ 为声子平均自由程. 理论分析表明：在较高温度(相对于德拜温度而言，也即实验中探究的温度范围)下，有

$$\lambda\propto\frac{1}{T}. \tag{7}$$

式(7)表示自由程的限制来自于格波之间的相互作用，随着温度的升高，格波间相互作用增强，导致自由程减小，从而降低物质的导热系数.

基于上述分析，冰的导热系数随温度的升高而降低可以从理论上定性解释为：导热系数与声子平均自由程成正比，温度的升高增强了格波间相互作用而导致平均自由程减小，从而使冰的导热系数减小.

3.3　杂质对冰的导热系数的影响

为了探究杂质对冰的导热系数的影响，分别测试了含有牛奶、乙醇和 NaCl 杂质的冰的导热系数.

3.3.1　牛奶对冰的导热系数的影响

测量了含体积分数为 25% 的牛奶制成冰的导热系数，结果如表 2 所示. 为了更清晰地反映牛奶对冰导热系数的影响，将实验值（含有杂质的冰导热系数）、纯冰参考值、纯冰实验值绘制在 1 张图中，如图 7 所示.

表 2　含体积分数为 25% 的牛奶制成冰的导热系数

T_q/℃	T_d/℃	κ/(W·m^{-1}·K^{-1})
−52.1	−57.7	2.28±0.30
−44.3	−50.0	2.24±0.29
−36.2	−42.6	2.00±0.26
−27.7	−34.4	1.91±0.25

由图 7 可知，含有牛奶的冰导热系数随温度的变化仍然表现为随着温度升高而减小，且变化规律符合线性关系 $\kappa=-0.017\,4T+1.30$.

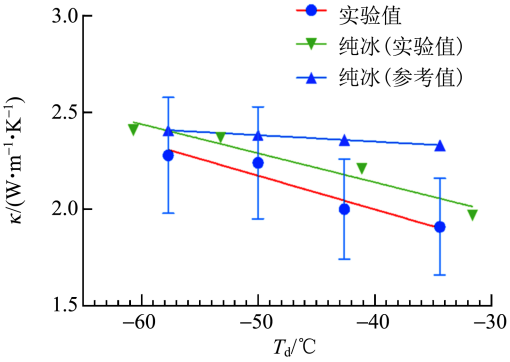

图 7　含牛奶冰的导热系数与纯冰的导热系数对比图

冰中加入牛奶使冰的导热系数减小，从理论上也可以给出定性解释：导热系数与声子平均自由程成正比[式(6)]，冰中加入牛奶后，牛奶中的生物大分子等有机物分子影响了冰的格波传播，导致其平均自由程减小，从而使冰的导热系数减小.

3.3.2　乙醇对冰的导热系数的影响

乙醇可以和水以任意比例互溶，其原因是乙醇分子和水分子之间产生的氢键可以增强其间的相互作用力. 氢键对物质的热学特性（尤其是熔点、沸点）有较大的影响，故在本实验中探究其对冰的导热特性有何影响.

测量了含体积分数为 25% 的乙醇水溶液制成的冰的导热系数，实验结果如表 3 所示. 为了更清晰地反映乙醇对冰的导热系数的影响，绘制对比图如图 8 所示.

表 3　含体积分数为 25% 的乙醇水溶液制成冰的导热系数

T_q/℃	T_d/℃	κ/(W·m^{-1}·K^{-1})
−42.3	−52.4	1.27±0.17
−41.6	−48.1	1.97±0.26
−38.7	−43.8	2.51±0.33
−33.0	−38.0	2.56±0.33
−31.2	−36.3	2.51±0.33

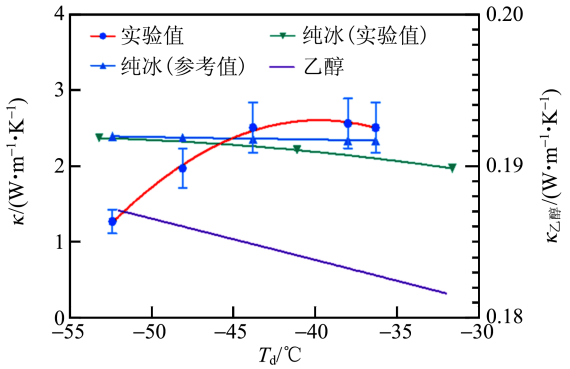

图 8　含体积分数为 25% 的乙醇水溶液制成冰的导热系数与纯冰、乙醇的导热系数对比图

含有乙醇的冰的导热系数随温度的变化呈现二次曲线的形式，具体为

$$\kappa=-0.008\,44T^2-0.067\,1T-10.7.$$

同时，导热系数随温度升高有增大的趋势[因为加入乙醇的冰的熔点会降低（−25 ℃左右），故导热系数随温度的降低段并不明显]，这与前述情况中出现的线性减小的变化关系不同，表明了乙醇对冰的导热系数的影响更为复杂.

为了解释这种变化规律，结合乙醇本身的热学性质进行对比，乙醇在常压下，其导热系数随温度的变化规律为[8]（此处温度单位为 K）：

$$\kappa=-1.746\,3\times10^{-7}T^2-1.922\,5\times10^{-4}T+0.238\,14,$$

即乙醇的导热系数随温度的变化规律遵循二次曲线的形式，当乙醇混入冰中时，其仍然呈现了二次曲线变化的规律，故可以认为这一变化规律是由于乙醇的热学性质影响导致.

分析图 8 可得：在相对高温（－45～－35 ℃）时乙醇有轻微增大冰的导热系数的效果，但在相对低温（低于－45 ℃）时，乙醇使冰的导热系数明显减小．故乙醇对冰的导热系数的影响主要体现在低温时使冰的导热系数减小，且随着温度降低，这种减小作用有加强的趋势．相比乙醇的导热系数变化规律，含有乙醇的冰导热系数的变化规律呈现更明显的二次变化规律．综上，纯冰和乙醇的混合对冰的热学性质产生复杂的影响，并不是二者的简单叠加，特别是氢键等特殊作用力的存在可能对冰的格波传热过程产生复杂的影响．

3.3.3 NaCl 对冰的导热系数的影响

实验中测量了 3.5 g/100 mL NaCl 溶液制成冰的导热系数，如表 4 所示．为了更清晰地看出 NaCl 对冰的导热系数的影响，绘制对比图如图 9 所示．

表 4 3.5 g/100 mL NaCl 溶液制成冰的导热系数

T_q/℃	T_d/℃	κ/(W·m^{-1}·K^{-1})
－27.4	－48.2	0.62±0.08
－29.1	－44.8	0.81±0.11
－27.2	－38.1	1.17±0.15

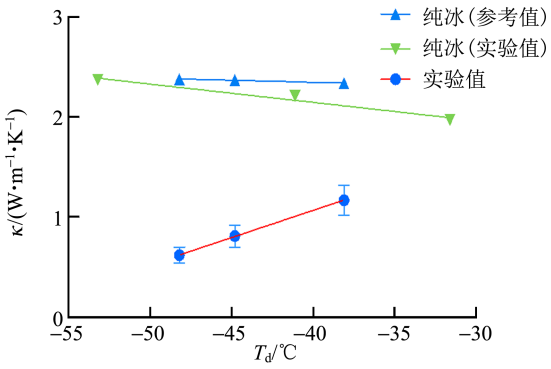

图 9 3.5 g/100 mL NaCl 溶液制成冰的导热系数与纯冰的导热系数对比图

由图 9 可知，含有 NaCl 冰的导热系数随温度的变化呈线性变化趋势（在实验测量的温度范围内），线性变化拟合结果很好，具体形式为

$$\kappa=0.054\ 3T+3.24,$$

含 NaCl 冰的导热系数随温度的升高而增大．

NaCl 对冰的导热系数的影响明显，导热系数均相应地减小，而且减小的效应随着温度的降低而增强（这与乙醇的情况相似）．造成导热系数产生了较大变化的原因应是：离子的加入对冰的晶体结构产生了较大的改变，尤其是其中电荷的加入对整个传热过程也产生了很大的影响．

4 结束语

设计了基于保护热板法的冰的导热系数测量装置，利用不同温度的干冰-乙醇和乙二醇混合浴进行传热，在较大的温度范围（－70～－30 ℃）内对冰的导热系数进行了稳定可靠的测量．实验中借助于电子式温度计对数据进行高效便捷的测量和处理．对不同温度下、含有不同杂质冰的导热系数进行了探究，证实了实验方案的可行性，同时也对冰的导热系数的变化规律给出了相应的讨论．装置原理清晰直观、操作简单可重复，为冰的导热系数测量提供了有效的实现方案．

参考文献：

[1] 林宗涵．热力学与统计物理学[M]．2 版．北京：北京大学出版社，2018：157．

[2] 姚凯，郑会保，刘运传，等．导热系数测试方法概述[J]．理化检验（物理分册），2018，54(10)：741-747．

[3] 任佳，蔡静．导热系数测量方法及应用综述[J]．计测技术，2018，38(S1)：46-49．

[4] Jensen C M, Lee D W. Dry-ice bath based on ethylene glycol mixtures [J]. Journal of Chemical Education, 2000, 77(5): 629.

[5] 张琳，宋贤征．导热系数测定过程中下铜板散热速率的理论计算[J]．大学物理实验，2008，21(4)：45-48．

[6] Vojtkovsky K F. The mechanical properties of ice [M]. Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center, AUG, 1962: 255.

[7] 黄昆．固体物理学（重排本）[M]．2 版．北京：北京大学出版社，2014：105-109．

[8] 杨焘，张可，邓昌宇．1，2-丙二醇/乙醇混合物液相导热系数的实验研究[J]．化学工程，2018，46(10)：30-34．

Measuring thermal conductivity of ice based on steady-state method

Erkhee[a], LIU Qi[b], ZHOU Mengying[c], PENG Wei[d], YUAN Yang[e],
RAN Yujing[f], CHEN Sen[f], PEI Yili[f], WU Ping[a]
(a. School of Mathematics and Physics; b. School of Mechanical Engineering;
c. School of Civil and Resource Engineering; d. School of Computer and Communication Engineering;
e. School of Metallurgical and Ecological Engineering; f. Basic Experimental Center of Natural Science,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Based on the prototype of guarded hot plate method, an apparatus for measuring thermal conductivity of ice was designed and constructed by using dry-ice bath based on ethylene glycol mixtures to produce heat transfer between stable low-temperature environments at different temperatures, instead of the traditional heating heat transfer. The thermal conductivity of ice was reliably measured over a wide range of temperatures (−70～−30 ℃). The data were measured efficiently with the help of the electronic thermometer. The thermal conductivity of the ice at different temperatures and in the cases of containing different impurities was measured. The experimental results were in good agreement with the reference values. The different effects of impurities on the thermal conductivity of ice could be used to adjust the performance of ice.

Key words: thermal conductivity; steady-state method; ice; guarded hot plate method

[责任编辑:任德香]

(上接 40 页)

[8] 刘燕鸣. 虹与霓产生的原理分析[J]. 物理教学探讨,2008,26(7):57-58.

[9] 张文慧,张协成. 虹的几何光学原理[J]. 物理通报,2008(8):5-8.

Experimental study on rainbow and neon

WANG Yuanpeng, ZHANG Baohua, GUO Fuqiang
(School of Physics and Materials Science, Changji College, Changji 831100, China)

Abstract: A glass ball was used to simulate water droplet, and a light source angle reader was designed, then the phenomenons of rainbow and neon were demonstrated when white light irradiated the glass ball in a dark box. By measuring the incidence angle and refraction angle, the angle range of observing rainbow and neon was obtained, and the phenomenons of rainbow and neon were observed in the cases of equal and non-equal heights between the glass ball center and the light source.

Key words: rainbow; neon; deflection angle

[责任编辑:任德香]