

5 结束语

FRAM 有着诱人的应用前景。美国、日本等国都纷纷投入了大量的人力物力进行研究,企图垄断未来的 FRAM 市场。1989 年以来,美国 Ramtron 公司相续推出 4 K、16 K 和 64 K 的 FRAM 产品^[1], 1994 年 2 月,他们与日本合作又推出容量为 256 kbit 的 FRAM。由于其造价与现有商用存储器相近,而功能更优,所以 FRAM 今后将被大量使用。其应用范围也已从军事、航空航天计算机系统逐步向商用光通信系统、有线电视系统、彩电调谐器和自动增益控制,以及电子游戏机、电脑笔记本等民用和消费类电子产品发展。目前,FERAM 正在向更高的密度或者特殊功能需求型发展。根据去年第五届国际铁电集成会议上专家预测,1995 年 FRAM 产值将达 10 亿美元。1998 年

FRAM 将占有整个不挥发存储器市场的 50%。这标志着一个新的高新技术产业分支正在形成。相信到那时,FRAM 将被卫星、航天飞机等广泛采用,我们对核能也将感到更加安全,更不必为计算机和电脑笔记本的掉电而担忧了。

参 考 文 献

- [1] J.Valasek, *Phys. Rev.*, 17(1921), 475.
- [2] G.H. Heartling, *J. Vac. Technol. A*, 9(1991), 414.
- [3] Lirong Zheng, Yiqing Chen and Chenglu Lin, International Conference on Materials and Processing Characterization for VLSI, Kunming, China, (1994).
- [4] C.M. Cotell and K.S. Grabowski, *Laser Ablation*, (1992), 44.
- [5] Lirong Zheng, Yiqing Chen and Chenglu Lin, International Conference on Materials and Processing Characterization for VLSI, Kunming, China, (1994).
- [6] Lirong Zheng et al., *Chinese Phys. Lett.*, 11(1994), 518.
- [7] J.F. Scott, *Condenser Matter News*, 1(1992), 2.

热导率的动态热线法测量系统¹⁾

王 珏 吴卫东 沈 军

(同济大学波耳固体物理研究所,上海 200092)

陆 献 平

(德国维尔次堡大学物理研究所,维尔次堡 97074)

摘要 介绍了我们研制的动态热线法测热导率系统的特点、原理和装置。通过对某些标准样品的测量结果表明,该系统的测量精度在 2% 以内。利用这一装置我们还测量了新型纳米多孔性材料 SiO₂ 气凝胶的热导率与气压和温度的关系。

关键词 动态热线法,热导率,气凝胶

Abstract The transient hot-wire method has been widely used for determining the thermal conductivity of gases, liquids and powders with a high degree of accuracy. This paper gives a brief introduction of the principle, characteristics and installation of this measuring system. The measurements of some standard samples showed that this system has an accuracy higher than 98%. Using this system, we have also measured the thermal conductivity of nanoporous silica aerogels and its relationship with pressure and temperature.

Key words transient hot-wire method, thermal conductivity, aerogels

1) 国家自然科学基金资助项目。
1994 年 4 月 25 日收到。

随着人们节能意识和生活水平的不断提高,对传统的保温隔热材料提出了更高的要求,各种既具有保温隔热作用又有装饰功能的新型材料的应用开发受到人们的广泛重视。与此相应,各种新颖、快速的动态热导率测试技术亦得到了发展,其中动态热线法因测量时间短,测量精度高,对样品要求低,可测气体^[1]、液体^[2,3]、粉末等多种样品的热导率,将热线设计成探针状还可方便地用于施工现场的实地测量,因此,无论是在新型隔热材料的应用基础研究,还是在材料生产的质量检测方面,均具有广阔的应用前景。近年来该测试技术已被许多国家确定为测量材料热导率的标准方法。

纳米多孔性材料二氧化硅气凝胶是一种新型高效、无害的隔热材料^[4],它的孔洞率可高达99.8%以上,孔洞尺寸在纳米尺度(一般为1—100 nm),该材料的制备由溶胶-凝胶工艺和超临界干燥处理组成,为了研究材料的纳米多孔结构与隔热性能之间的关系,我们研制了一套动态热线法测热导率的系统,该系统的测量全过程由计算机控制自动完成,可在不同的温度和不同的气压条件下测量材料的热导率。本文介绍了该系统的测量原理、实验装置及对某些标准样品的测量结果,此外还利用这一装置研究了新型纳米多孔性材料二氧化硅气凝胶的热导率与气压和温度的关系。

1 动态热线法测量原理

动态热线法测量热导率通常是将一根拉直的细金属丝置于待测介质中,此金属丝既作为电热源,同时也作为电阻温度计,当金属丝中通以恒定电流后,其温度开始升高,并不断向周围介质传输热量。当金属丝通电流时间 $t \gg a^2/4\kappa$ 时,金属丝的温度变化 $\Delta T(t)$ 与时间 t 的关系可表示为

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= T(t) - T_0 \\ &= \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 T_0 为起始温度, λ 为待测介质的热导

率, $\kappa = \lambda/\rho c_p$ 是待测介质的热扩散系数, a 是金属丝的半径, q 是加在金属丝上单位长度的电功率, $C = e^\gamma = 1.78107\dots$, 这里 γ 是欧拉常数。由(1)式知 $\Delta T(t)$ 与 $\ln t$ 呈线性关系,如图1实线所示。根据直线 $\Delta T(t) - \ln t$ 的斜率,可导出待测介质的热导率

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \left(\frac{d\Delta T(t)}{d \ln t} \right)^{-1}. \quad (2)$$

这是理想的热线模型,也是动态热线法的测量原理,此金属丝也称之为热线。

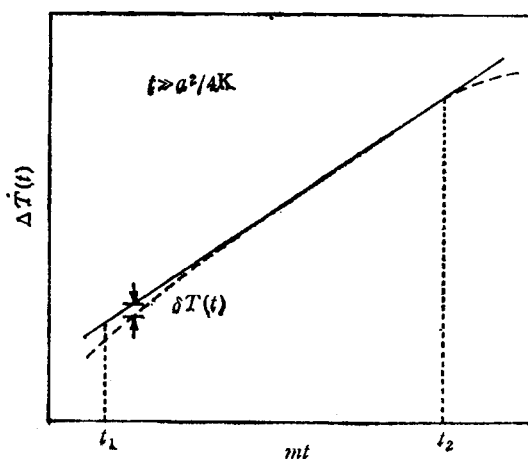


图1 热线温度变化随时间变化关系曲线(实线表示理想热线模型的 $\Delta T(t) - \ln t$ 关系曲线,虚线表示实际情况的 $\Delta T(t) - \ln t$ 关系曲线)

在实际情况下,由于金属丝的长度 $l \neq \infty$, 比热 $c_w \neq 0$, 热导率 $\lambda_w \neq \infty$, 加上待测样品尺寸有限等诸多因素的影响,使得 $\Delta T(t) - \ln t$ 曲线与理想热线模型有一定的偏差,如图1虚线所示。为此,我们必须对(1)式中的 $\Delta T(t)$ 进行修正:

$$\Delta T(t) = \Delta T_w(t) + \sum_i \delta T_i(t), \quad (3)$$

式中 $\Delta T_w(t)$ 是实际情况下热线的温度变化, $\delta T_i(t)$ 是各种因素对热线温度变化影响的修正项。理论和实验结果表明,对细长热线 ($l/a \gg 1$), 修正项中热线热容的存在是造成 $\Delta T(t) - \ln t$ 曲线与理想热线模型偏差的主要因素,对此可用下式作为修正^[5]:

$$\delta T(t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left(\frac{\rho_w c_w - \rho c_p}{2\lambda t} a^2 \ln \frac{4t}{C} - \frac{1}{2t} \right), \quad (4)$$

这里 $\tau = \lambda t / \rho c_p a^2$, $\rho_w c_w$ 是金属丝单位体积的热容。实验中选用纯度为 99.99%, 长度 $l \geq 80$ mm, 半径 $a = 50 \mu\text{m}$ 的铂丝作为热线。考虑到上述修正项后, 在 $t_1 \leq t \leq t_2$ 范围内 (这里 t_1, t_2 取值依赖于不同的介质), 实际情况与理想热线模型的 $\Delta T(t) - \ln t$ 曲线非常吻合。在实验误差允许范围内, 其他因素造成的影响均可忽略。

2 实验装置

动态热线系统的实验装置如图 2 所示。它主要由微机、ME30 多功能卡、功率源、万用表、外部逻辑电路和热线以及气压与温度控制等组成。图 3 是测量热导率的流程图。在外界气压和温度稳定的条件下, 功率源在热线上加一恒定的电功率, 使热线温度升高, 同时万用表分别测量热线两端电压 $U_w(t)$ 和标准电阻 R_s

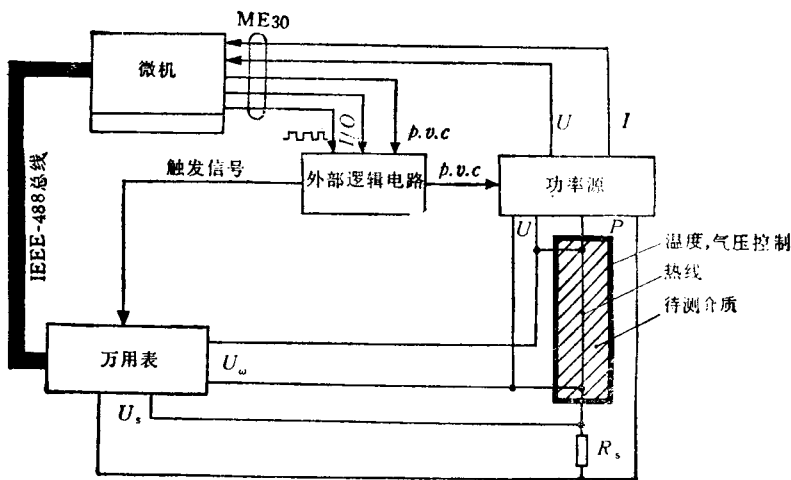


图2 动态热线系统实验装置

两端电压 $U_s(t)$, 并由此得到不同时刻热线的电阻 $R_w(t)$

$$R_w(t) = \frac{U_w(t)}{U_s(t)} \cdot R_{s0} \quad (5)$$

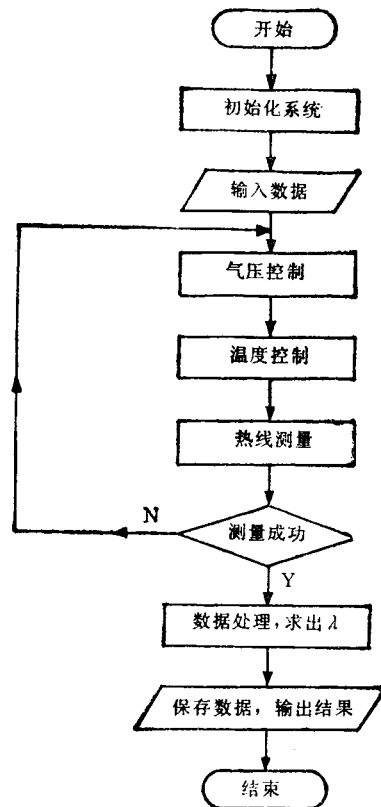


图3 热导率测量流程图

根据热线电阻 $R_w(t)$ 随时间的变化可导出热线的温度 $T(t)$ 随时间的变化, 根据 $\Delta T(t) - \ln t$ 曲线的斜率, 由(2)式可求出长时间近似下的热导率 λ_0 , 并代入(4)式得修正项 $\delta T(t)$, 然后再导出更精确的热导率 λ 。

本系统对热导率测量的全过程均由计算机控制自动完成, 操作人员只需放置好样品, 输入实验条件和样品的有关参数。整套系统操作

简单方便, 并可连续进行多次测量, 每次测量时间仅需几分钟。在测量过程中, 系统还可自动调整功率源的输出, 使加在热线上的电功率为最佳值, 从而尽可能减小测量误差。

动态热线法测热导率的精度和可靠度，取决于对热线温度测量的精度和功率源输出功率的稳定度。热线测量要求功率稳定度必须在0.1%以内。本系统的功率源相当于乘法器，并带反馈装置，它将输出的电压和电流的乘积与功率预置值比较，并进行修正，从而使得输出的功率相当稳定且等于预置值，其稳定度通常在0.01%以内，因此测量结果非常可靠，功率调节范围为0—100 mW，由微机通过外部逻辑电路进行控制。

系统对液体热导率的测量非常方便，只需将待测液体倒入热线槽即可，如果待测样品是固体，需在样品制作时埋入热线，或在两块样品之间夹入热线并加一定压强。

对 $U_w(t)$ 和 $U_t(t)$ 随时间变化关系的测量由万用表进行，本系统采用 HP3457A 型多功能万用表，它具有储存功能，六位有效数字，为提高测量速度，采用触发测量方式，并将数据储存在万用表内，测量结束后将数据传输给微机，万用表另配有 HP44492 卡，万用表与微机通过 IEEE-488 总线相联。

微机对系统的控制通过外部逻辑电路进行，外部逻辑电路接收 ME30 接口卡(德国 Meilhaus Electronic GmbH) 提供的控制信号，一方面控制功率源输出功率的大小，另一方面触发万用表测量，并控制它们按一定的时序工作，使整个系统配合协调。

3 测试结果及讨论

为检验系统测量的可靠性，在常压下，我们对甘油(纯度 > 98%)、乙醇(纯度 > 99.5%)、丙酮(纯度 > 99.5%) 等几种标准样品的热导率分别进行了测量，测量的结果及与标准值^[5] 的偏差见表 1。从表 1 中我们可以看出，系统测量热导率的精度在2%以内。另外，我们还对这几种样品在同一温度和气压下分别进行了多次测量，结果表明系统测量的重复性相当好，偏差不大于2%。由此可见，采用本系统来测量物体的热导率是相当可靠的。

表 1 对几种标准样品热导率的测量结果及其偏差

温度 (°C)	样品名称	λ 测量值 (W/m·K)	λ 标准值 ^[5] (W/m·K)	偏差
12	甘油	0.275	0.280	1.8%
5	乙醇	0.206	0.204	1.0%
0	丙酮	0.179	0.177	1.1%

我们还利用该动态热线测量系统测量了不同掺杂浓度和不同密度的块状二氧化硅气凝胶样品的热导率。当材料处于凝胶态的初期，将热线浸入即可得到满足测量要求的气凝胶样品。实验选用样品 A、B 的密度分别为 150 kg/m³、120 kg/m³，掺杂剂为碳黑，掺杂浓度分别为 10% 和 5%。图 4 给出了样品热导率与气压的关系。在常压下 ($P_g \approx 1$ 大气压)，样品 A、B 的热导率分别为 0.014 W/m·K 和 0.013 W/m·K。据我们所知，这是常温常压下热导率最低的一种新型隔热材料。随着气压的降低，气凝胶样品微孔洞内气体分子对热导的贡献亦下降。当气压低于 10³ Pa 时，样品的热导率不随气压而变化，此时对应气体分子的平均自由程 (1—10⁻³ m) 已远大于气凝胶的纳米多孔结构^[4]，因此，材料微孔洞内气体分子对热传导的贡献可忽略不计。

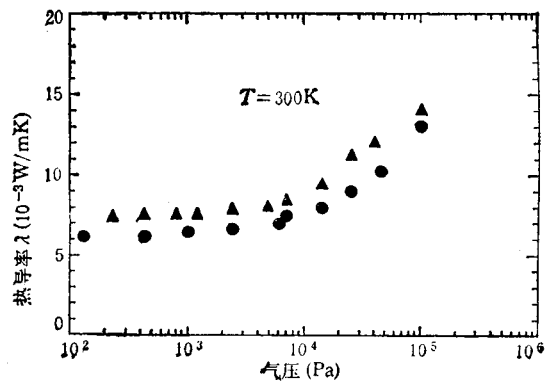


图 4 气凝胶样品的热导率与气压的关系 (▲为样品 A; ●为样品 B)

图 5 给出了常压下这些气凝胶样品的热导率与温度的关系。当环境温度升高到 300°C 时，样品的热导率仍低于 0.020 W/m·k，这说明气

凝胶样品是一种高效保温材料。

件对材料隔热性能的影响。

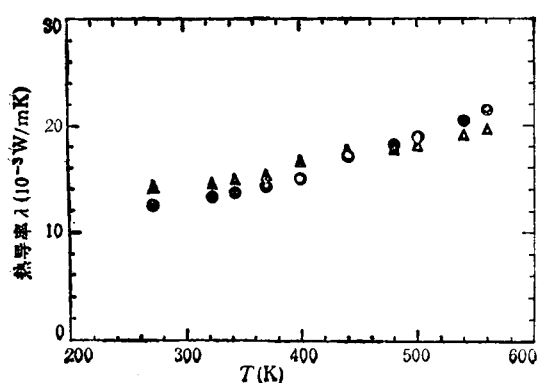


图5 气凝胶样品的热导率与温度的关系
(▲为样品 A; ●为样品 B)

目前正在通过改变制备条件,针对不同掺杂剂及掺杂浓度的气凝胶样品,利用动态热线测量系统研究不同微观结构及不同掺杂条

致谢 作者感谢德国大众汽车厂基金会给于本课题的资助(资助号 1/68078),在该系统的研制过程中还得到德国维尔次堡大学物理所的 J. Fricke 教授的关心和支持,在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] J. J. de Groot, J. Kestin and H. Sookiazain, *Physica*, **75**(1974), 454.
- [2] Y. Nagasaka and A. Nagashima, *J. Phys. E*, **14**(1981), 1435.
- [3] N. Kawaguchi, Y. Nagasaka and A. Nagashima, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**(1985), 1788.
- [4] 王珏,材料导报, No. 2(1993), 36.
- [5] 姚允斌、解涛、高英敏,物理化学手册,上海科学技术出版社,(1985),589.

(上接第 38 页)

表 1 电磁辐射环境安全标准

国 家	频 段	安 全 标 准	备 注
美 国	10MHz—100GHz	10mW/cm ²	在任何一小时内
加 拿 大	10MHz—100GHz	10mW/cm ²	0.1 小时内
英 国	30MHz—100GHz	10mW/cm ²	连续 8 小时作用平均值
法 国	10MHz—100GHz	10mW/cm ²	任何一小时内
前苏联	30—300MHz >300MHz	2V/m CW 1μW/cm ² PW 5μW/cm ²	室外
波 兰	30MHz—300GHz	10μW/cm ²	固定场
捷 克	300MHz—300GHz	CW 1μW/cm ² PW 2.5μW/cm ²	
中 国	100kHz—30MHz >30MHz	10V/m 5μW/cm ²	

参 考 文 献

- [1] 李鼎九等,肿瘤热疗,湖南科学技术出版社,(1987),10.
- [2] J. L. Arber, *J. Microwave Power*, **16**(1981), 15.
- [3] 赵玉峰 电磁辐射的抑制技术,中国铁道出版社,(1990),2.
- [4] H. J. Magmann et al., *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **MTT-27** (1979), 804.
- [5] D. H. Schaubert et al., *IEEE Trans. Antenn. Propag.*, **AP-32**(1984),77.
- [6] R. J. Spiegel et al., *IEEE Trans. Biomed. Engin.*, **BME-36** (1989),849.
- [7] R. J. Spiegel et al., *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **MTT-32** (1984), 730.