

一种可用于大学物理实验的开放式相变过程探究与相变潜热测量实验装置的探索

袁明月 张师平 吴 平

(北京科技大学数理学院, 北京 100083)

摘 要 相变材料在我们生活中有着广泛的应用, 学习和研究相变材料的热学特性具有重要的实际意义。然而, 目前市面上测量相变材料热学特性的量热装置大都是在密封区间内进行的, 学生并不能观察到完整的相变过程。同时, 过于昂贵和复杂的仪器装置使得该类热学实验在教学实验中少有涉及。本文通过理论推导得到了相变材料的相变潜热和温差变化曲线与基线所围成的峰面积的关系式, 并搭建了一种简易的开放式量热装置。该装置用珀尔贴板作为热源, 利用半导体氧化锌铝薄膜的热电效应测量温度, 通过数据采集卡和 LABVIEW 程序完整地记录相变过程的温度变化。本文实验以金属镓作为样品, 标定得到参数 $h_T = 0.52 \text{ (J/(K} \cdot \text{S))}$ 以及 $0.206 \sim 0.692 \text{ g}$ 间 10 组不同质量的金属镓的相变潜热。该装置结构简单、操作便捷, 可为研究相变材料的热学特性及大学物理实验等提供技术参考。

关键词 热电效应; LABVIEW; 相变潜热

EXPLORATION OF AN OPEN EXPERIMENTAL DEVICE FOR PHASE TRANSITION PROCESS WHICH CAN BE USED IN UNIVERSITY PHYSICS EXPERIMENTS

YUAN Mingyue ZHANG Shiping WU Ping

(School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract Phase change materials are widely used in our lives, and it is of great practical significance to learn and study the thermal properties of phase change. However, at present, most of the calorimetric devices on the market to measure the thermal properties of phase change materials are carried out in the sealed interval, and students cannot observe the complete phase change process. At the same time, it is rarely covered in teaching experiments because the instrumentation is too expensive and complex. In this paper, the relationship between the latent heat of phase change and temperature difference curves of phase change materials and the peak area enclosed by the baseline is obtained through theoretical derivation, and a simple open calorimetric device is constructed. The device uses the Peltier plate as the heat

收稿日期: 2023-03-07

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(JG2021Z05)、面上项目(JG2022M38)。

通信作者: 张师平, 北京科技大学大学物理实验课程负责人, zhangshiping@ustb.edu.cn。

引文格式: 袁明月, 张师平, 吴平. 一种可用于大学物理实验的开放式相变过程探究与相变潜热测量实验装置的探索[J]. 物理与工程, 2024, 34(3): 151-156, 163.

Cite this article: YUAN M Y, ZHANG S P, WU P. Exploration of an open experimental device for phase transition process which can be used in university physics experiments[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(3): 151-156, 163. (in Chinese)

source, measures the temperature using the thermoelectric effect of the semiconductor zinc oxide film, and completely records the temperature change of the phase transition process through the data acquisition card and the LABVIEW program. In this paper, gallium metal was used as a sample, and the parameters $h_T=0.52(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{S}))$ and the latent heat of phase change of 10 groups of gallium metal of different masses between $0.206 \sim 0.692\text{g}$ were calibrated. The device has simple structure and convenient operation, which can provide technical reference for studying the thermal properties of phase change materials and university physics experiments.

Key words Thermoelectric effect; LABVIEW; Latent heat of phase change

相变材料(Phase Change Materials, PCMs) 又称潜热储能材料(Latent Thermal Energy Storage Materials, LTESMs), 是一种可以在某个特定的温度区间内, 从一个相态转变为另一个相态的材料^[1]。在相态转变的过程中, 相变材料以相变潜热的形式从环境当中吸收或者释放热量。相变潜热简称潜热, 指单位质量的物质在等温等压情况下, 从一个相变化到另一个相吸收或放出的热量。

一般地, 可以利用热分析技术中的差热分析法测得物质的相变潜热。所谓热分析技术, 就是研究材料在加热或冷却过程中的物理、化学等性质的变化, 对物质进行定性、定量的分析和鉴定, 为新材料的研究和可开发提供热性能数据和结构信息。差热分析法是最为普遍运用、最常见的一种测量方法。然而一般的差热分析仪器通常采取封闭式测量, 人们往往只得到了一个结果, 并不能观测到完整的相变过程。对物质相变的探究更是由于昂贵、复杂的仪器装置而在教学实验中少有涉及。

本文设计制作的这种简易的开放式量热装置可以较好地弥补上述缺陷。我们从理论上进行了公式推导, 并选取试样金属镓进行标定与实验验证, 得到了较好的结果。希望该装置对研究相变材料的热学特性及本科的实验教学产生积极影响。

1 实验原理

相变材料具有在一定温度范围内改变其物理状态的能力。以固-液相变为例, 在加热到熔化温度时, 就产生从固态到液态的相变, 熔化的过程中, 相变材料吸收并储存大量的潜热。在图 1 所

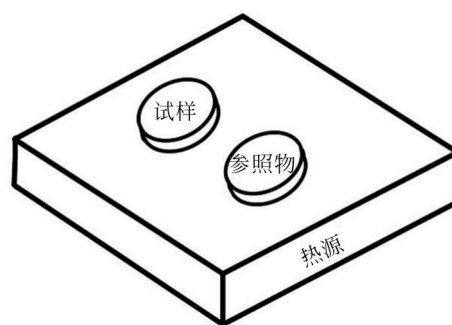


图 1 传热模型

示的传热模型中, 取相变材料作为试样, 假设热源的温度为 T_w , 试样温度为 T_s , 参比物的温度为 T_r 。

在热源升温前, 有 $T_w = T_s = T_r$ 。升温后, 当试样没有发生反应或相变等热效应时, 试样的传热方程为

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = h_T (T_w - T_s) \quad (1)$$

参比物的传热方程为

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = h_T (T_w - T_r) \quad (2)$$

其中, h_T 为传热系数, C_s 、 C_r 分别为参比物和试样总热容。当参比物和试样进入准稳态后, 若试样没有热效应, 则有

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \varphi \quad (3)$$

其中, φ 为热源的升温速率。将式(1)和式(2)两式相减, 得

$$(C_s - C_r) \frac{dT_w}{dt} = -h_T (T_s - T_r) = -h_T \Delta T \quad (4)$$

在等压条件下加热固体或非挥发性液体试样时, 试样端的总热容量为

$$C_s = m_s \cdot c_p + C_0 \quad (5)$$

其中, m_s 为试样的质量, c_p 为试样的比热容, C_0 为试样载体的热容。以同样的载体为参比物时, 根据式(5)可得试样的比热容

$$c_p = \frac{\Delta T \cdot h_T}{m_s \cdot \varphi} \quad (6)$$

当试样中有热效应时, 如发生相变, 式(1)则应写为

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = h_T (T_w - T_s) + \frac{d\Delta H}{dt} \quad (7)$$

其中, ΔH 为热效应所产生的焓变。

整理式(4)得

$$\Delta T = \frac{-(C_s - C_r)}{h_T} \frac{dT_w}{dt} = \frac{\Delta C_p}{h_T} \frac{dT_w}{dt} \quad (8)$$

其定解为

$$\Delta T = \frac{(C_r - C_s)}{h_T} \phi \left[1 - \exp\left(-\frac{h_T}{C_s} t\right) \right] \quad (9)$$

当试样中有热效应时, 如发生相变, 式(1)则应写为

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = h_T (T_w - T_s) + \frac{d\Delta H}{dt} \quad (10)$$

其中, ΔH 为热效应所产生的热焓, $\frac{d\Delta H}{dt}$ 为其变化

率, 此时 $\frac{dT_s}{dt} \neq \frac{dT_r}{dt}$, 差热分析曲线开始偏离基线。

将以上两式相减, 整理得

$$C_s \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{d\Delta H}{dt} - h_T [\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (11)$$

其中, $\Delta T = T_s - T_r$ 为温差的变化率, 即差热分析曲线的斜率, 当斜率改变时, 差热分析曲线上就出现峰。当 $\frac{d\Delta T}{dt} = 0$ 时, 即斜率为 0, 此时为峰顶。

根据式(11)可求出峰高为

$$(\Delta T)_b - (\Delta T)_a = \frac{d\Delta H}{dt} \cdot \frac{1}{h_T} \quad (12)$$

一般情况下 ΔH 越大, 差热分析曲线的峰就越高。

对于热效应的结束点应有 $\frac{d\Delta H}{dt} = 0$ 。据式(10)可得

$$C_s \frac{d\Delta T}{dt} = -h_T [\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (13)$$

整理式(13)并积分可得

$$\Delta T - (\Delta T)_a = \exp\left(-\frac{h_T}{C_s} t\right) \quad (14)$$

式(14)表明, 从反应终点 c_f 以后, ΔT 以指数形式返回基线。以 $\Delta T - (\Delta T)_a$ 的对数与时间

作图, 可以得到一条直线, 当从峰的高温侧的底逆向查找, 则偏离直线的那点, 就是反应终点 c_f 。

对式(13)从基线 a 点到反应终点 c_f 积分得

$$\Delta H = C_s [(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] + h_T \int_a^c [\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (15)$$

其中, $(\Delta T)_c$ 为反应终点 c_f 处的温差。差热分析曲线从反应终点 c_f 返回基线的积分可表示为

$$C_s [(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = h_T \int_c^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (16)$$

将式(16)代入式(15), 得

$$\begin{aligned} \Delta H &= h_T \int_c^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt + \\ &h_T \int_a^c [\Delta T - (\Delta T)_a] dt \\ &= h_T \int_a^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt = h_T S \end{aligned} \quad (17)$$

其中, S 为差热分析曲线和基线之间的面积。关于 S 的计算较为复杂^[2]。 h_T 实际上并不完全是传热系数, 而是与样品支持器的几何形状、试样与参比物在仪器中的放置方式和热导率、反应的温度范围以及实验条件和操作等有关的参数^[3]。所以, 在测定时, 要对 h_T 进行标定, 再根据式(17)就可以定量测量相变潜热以及其他反应热。

2 实验装置

根据理论分析可得, 相变材料的相变潜热与差热分析曲线的峰面积有关。为了得到差热分析曲线, 我们需要得到相变材料和参照物的温度变化过程。

珀尔贴板是一种利用半导体材料珀尔贴(Peltier)效应的热电制冷片。当直流电通过两种不同类型的半导体材料串联成的电偶时, 在电偶的两端即可分别吸收热量和放出热量。珀尔贴板没有滑动部件, 可靠性高, 适合作为简易装置的热源。为了使得珀尔贴板的热端更稳定, 还可以将水冷系统和风冷系统作用在珀尔贴板冷端。为了方便测量固态相变材料的温度, 可以选择半导体薄膜材料, 利用其电阻和温度的线性关系来测温。氧化锌铝是一种宽禁带半导体材料, 具有优异的光电、压电及晶格特性, 而且原料价格低廉、制备简单。因此, 本文的实验装置中用直流溅射的方法在珀尔贴板的热端面制备了一层氧化锌铝薄膜,

构成了一个简易的测温系统,如图 2 所示。为了排除空气散热、热源升温不稳定等因素的影响,我们设置了参比组,即在同一块珀尔贴板上镀两片分立的氧化锌铝薄膜,并在其上分别放置待测样品与参比物品。在实际测量中,为了避免样品或参比物品直接与氧化锌铝薄膜接触,影响薄膜质量或影响电阻测量,可以在氧化锌铝薄膜上盖一层较薄的绝缘膜。使用恒流源将两片氧化锌铝薄膜串联,在两片氧化锌铝薄膜上分别截取电压进行采集。采集信号通过滤波电路呈现在 LabVIEW 中,如图 3 所示,经过软件处理后可得到样品和参比物品的温度变化曲线。整体的实验装置结构示意图如图 4 所示。

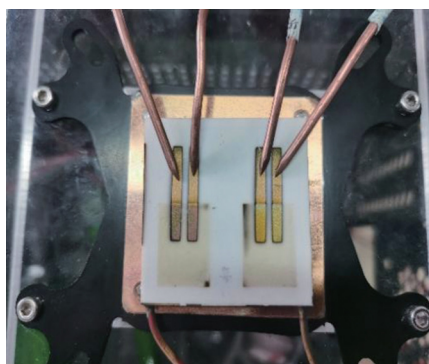


图 2 镀有氧化锌铝薄膜和金电极的珀尔贴板

为了更好地理解装置(见图 5)的工作原理,有必要介绍下热源和测温系统的工作原理。

珀尔贴板的工作过程如图 6 所示,当一块 n 型半导体材料和一块 p 型半导体材料联结成的热电偶对中有电流通过时,热量会从一端转移到另一端,从而产生温差形成冷热端。但是半导体自身存在电阻,当电流经过半导体时会产生热量,从

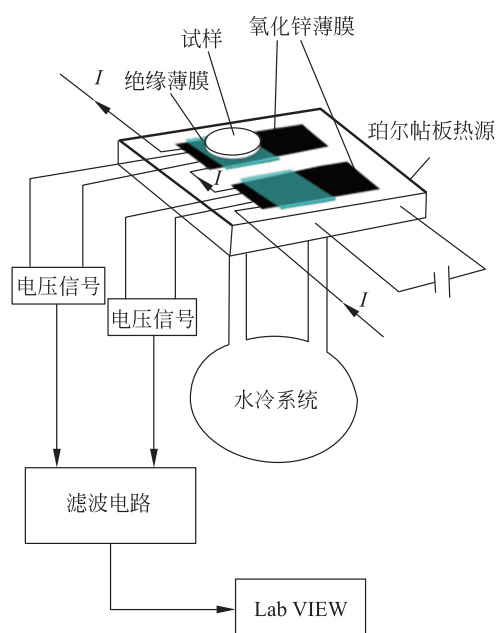


图 4 实验装置结构示意图

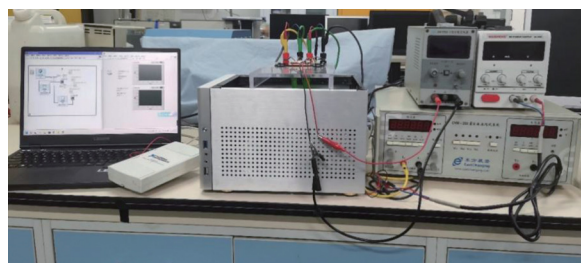


图 5 整体实验装置图

而影响热传递。而且两个极板之间的热量也会通过空气和半导体材料自身发生逆向热传递。当冷热端达到一定温差,这两种热传递的量相等时,就会达到一个平衡点,正逆向热传递相互抵消。此

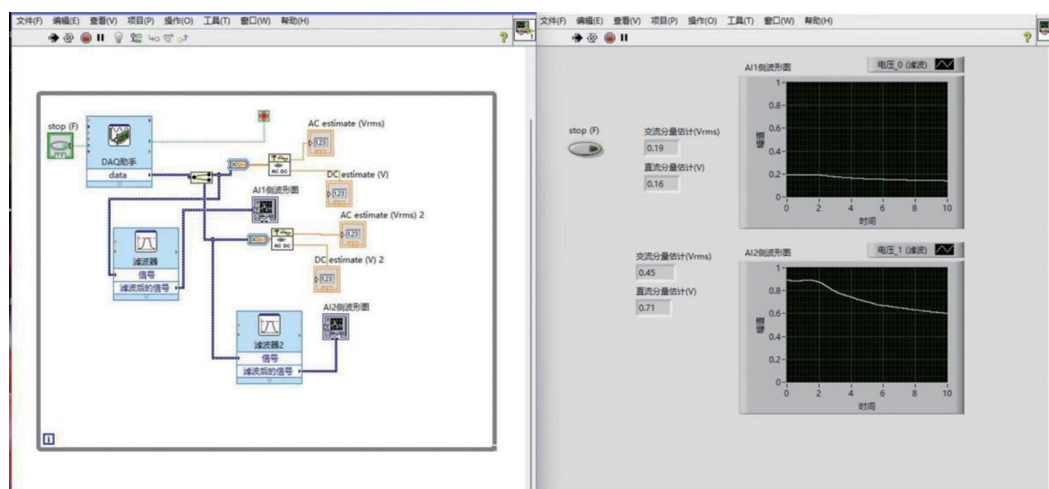


图 3 LABVIEW 程序框图与前面板

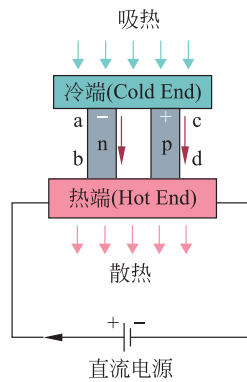


图6 珀尔贴板工作原理示意图

时冷热端的温度就不会继续发生变化。为了避免温度过高造成珀尔贴板的损伤,可以接入水冷系统及时散热。

氧化锌铝薄膜存在本征施主缺陷,如间隙 Zn 原子、O 空位等,使得薄膜呈弱 n 型导电,因此氧化锌铝薄膜的电阻率一般较高,在 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级。但通过调整生长、掺杂或退火条件可形成简单半导体薄膜,导电性能大幅提高,电阻率可降低到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,且在一定温度范围内温度与电阻有良好的线性关系^[4]。通过测量电路和数据采集系统可测量氧化锌铝薄膜电阻,利用热成像仪可测量氧化锌铝薄膜的温度。将实验数据利用 origin 处理得到氧化锌铝薄膜电阻-温度标定曲线,如图 7、图 8 所示。

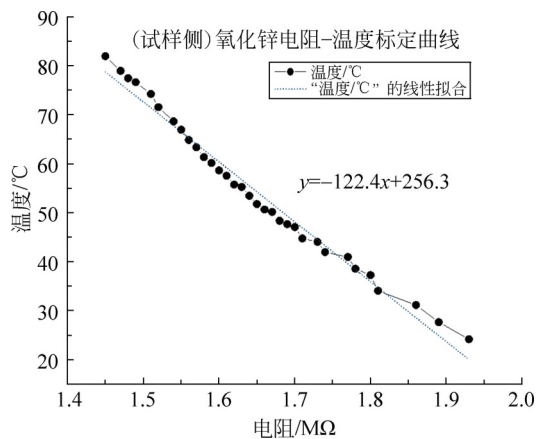


图7 (试样侧)氧化锌铝温度-电阻标定曲线

分别拟合得到两侧氧化锌铝薄膜的电阻-温度标定关系式。试样侧氧化锌铝薄膜的温度-电阻标定关系式为

$$T(^{\circ}\text{C}) = -122.4R(\text{M}\Omega) + 256.3$$

参照侧氧化锌铝薄膜的温度-电阻标定关系式为

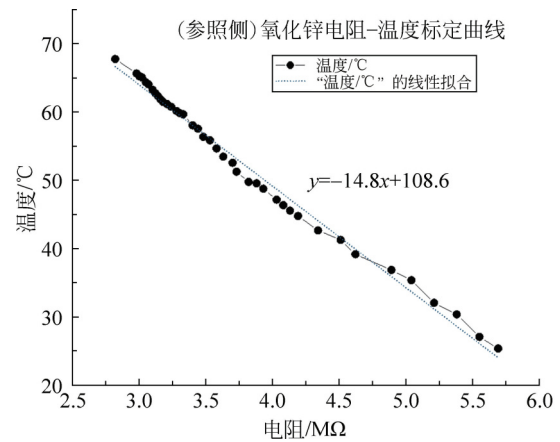


图8 (参照侧)氧化锌铝温度-电阻标定曲线

$$T(^{\circ}\text{C}) = -14.8R(\text{M}\Omega) + 108.6$$

实验中我们采用 SBC-12 小型直流溅射仪,在低真空中利用直流溅射法获得珀尔贴板上的金电极以及氧化锌铝薄膜,由于镀膜仪器的限制,同一块珀尔贴板不同位置处所镀的氧化锌铝薄膜厚度并不完全相同,因此会出现试样侧和参照侧氧化锌铝薄膜电阻-温度标定关系式相差较大的情况。

3 实验结果与分析

本次实验对象选取金属镓(Ga),一方面 Ga 可以在电磁场、重力场等环境下定向流动,目前作为重要材料被广泛应用于太阳能电池、气体传感器等工业领域。选取金属 Ga 可加深同学们对现代前沿的工业材料的认识。另一方面,金属 Ga 常温下为固体,但熔点只有 29.76°C ,极易发生固液相变,富有趣味性,便于进行教学的演示。

取 0.485g Ga 进行实验,在室温下用 4V 电压工作下的珀尔贴板进行持续加温,可得到图 9 所示的差热分析曲线,我们可以看到在 $3\sim 33\text{s}$ 之间试样侧温度持续低于参照侧温度,这是由于 Ga 的相变过程中自身的温度升高缓慢,而参照侧温度不断上升。在相变过程中,试样侧和参照侧的温差的绝对值会逐渐扩大,而在相变结束之后,二者的温差的绝对值将逐渐缩小,最终温差趋近稳定。因此曲线在 $3\sim 33\text{s}$ 之间产生的一个峰面积是与物体发生相变过程相对应的。

3.1 参数 h_T 的标定

将 Ga 的理论焓变 ΔH 以及测量所得峰面积 S 分别代入公式(17),可对 h_T 进行标定。其中,峰面积 S 可采用积分法经 origin 处理得到。若峰

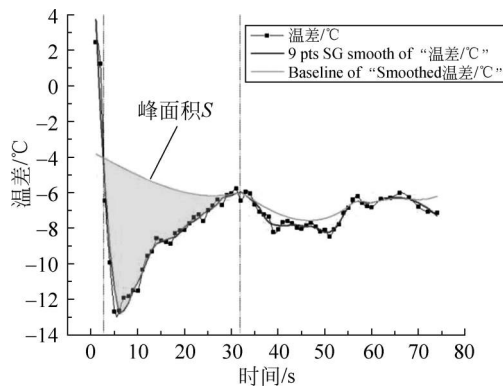


图 9 0.485g 的 Ga 温差-时间数据曲线

前后基线在一直线上,则取基线连线作为峰底线。当温差变化曲线的峰前后基线不一致时,可以作峰前、后沿最大斜率点切线,分别交于前、后基线延长线,连结两交点组成峰底线,来确定峰面积范围^[5]。

对其中六组不同的数据,分别求出相应的 h_{iT} ($i=1,2,\cdots,6$)。用它们的算数平均值 $h_T = \sum_{i=1}^6 h_{iT} = 0.52(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{s}))$ 作为标定值。按照间接测量法可以计算得到的 h_T 不确定度为 $U_{h_T} = 0.21(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{s}))$ 。

3.2 金属 Ga 相变潜热的测定

根据式(17)以及 h_T 的值(表 1),测得温差变化曲线中的峰面积 S 即可计算得到试样的相变潜热(表 2)。

本次实验结合金属 Ga 可以在室温下发生相变的特性得到了不同质量的金属 Ga 的相变潜热,与理论值存在 10%左右的误差,主要误差来源于

表 1 不同质量 Ga 的参数 h_T

Ga 质量/g	Ga 理论焓变 $\Delta H/\text{kJ}$	所得峰值面积 $S/(\text{K} \cdot \text{s})$	计算所得 $h_T/(\text{J}/(\text{K} \cdot \text{s}))$
0.251	0.020	40.73	0.49
0.326	0.026	50.14	0.52
0.485	0.039	70.84	0.55
0.523	0.042	87.37	0.48
0.627	0.051	96.39	0.53
0.746	0.060	109.6	0.55

样品的散热、Ga 的厚度和软件参数设置等。

4 结语

本装置的实验原理具有一定普遍性,没有特殊物质条件要求。但考虑到实验装置中氧化锌铝薄膜的热电性质和供热限制,装置测量的相变温度在 $15\sim 80^\circ\text{C}$ 范围。通过本装置不仅可以观测到材料的整个相变过程,而且还可以通过对差热分析曲线进行分析得到相变材料的相关热学量。

物质的相变特性是本科生阶段的重要热学知识,但在大学物理实验中却很少涉及,也少有实验可在测得物质热学量的同时,又能为学生完整展现物质的相变过程的。而本文所搭建的开放性装置在一定程度上弥补了这些空缺,学生通过实验能完整观察到相变的过程并获得了整个过程中物

表 2 不同质量 Ga 的相变潜热

Ga 质量 m/g	所得峰值面积 $S/(\text{K} \cdot \text{s})$	Ga 测量焓变 $\Delta H/\text{kJ}$	Ga 理论焓变 $\Delta H/\text{kJ}$	焓变的相对误差	Ga 测量相变潜热 L/kJ	Ga 理论相变潜热 L/kJ	相变潜热的相对误差
0.206	35	0.018	0.087	9.2%	0.087	0.080103	9.2%
0.279	47	0.024	0.088	9.6%	0.088		9.6%
0.314	51	0.026	0.084	5.3%	0.084		5.3%
0.392	64	0.033	0.084	5.1%	0.084		5.1%
0.425	71	0.037	0.087	8.9%	0.087		8.9%
0.496	85	0.044	0.089	11%	0.089		11%
0.523	90	0.047	0.089	11%	0.089		11%
0.587	98	0.051	0.087	8.7%	0.087		8.7%
0.604	102	0.053	0.088	9.8%	0.088		9.8%
0.692	119	0.062	0.089	11%	0.089		11%

- [4] BERGLES A E. Heat transfer enhancement—the encouragement and accommodation of high heat fluxes[J]. ASME Journal of Heat and Mass Transfer, 1997, 119(1): 8-19.
- [5] CHEN G. Heat transfer in micro- and nanoscale photonic devices[J]. Annual Review of Heat Transfer, 1996, 7: 1-57.
- [6] KHALKHALI H, FAGHRI A, ZUO Z J. Entropy generation in a heat pipe system[J]. Applied Thermal Engineering, 1999, 19: 1027-1043.
- [7] BEJAN A. Advanced Engineering Thermodynamics[M]. 2nd edition. New York, Chichester: John Wiley & Sons, 1997: 604-606.
- [8] CHEN Q, LIANG X G, GUO Z Y. Entropy theory for the optimization of heat transfer—A review and update[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 63: 65-81.
- [9] ONSAGER L. Reciprocal relations in irreversible processes. I[J]. Physical Review, 1931, 37(4): 405.
- [10] PRIGOGINE I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes[M]. Springfield Ill: Thomas, 1955.
- [11] BEJAN A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(3): 1191-1218.
- [12] BERTOLA V, CAFARO E. A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008, 51(7-8): 1907-1912.
- [13] HESSELGREAVES J E. Rationalisation of second law analysis of heat exchangers[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 43(22): 4189-4420.

(上接第 156 页)

质的温度随时间变化曲线。对本热学装置的实际操作加深了学生们对相变理论的理解,实现了抽象理论具象化,弥补了传统教学实验在相关方面的空缺。

参 考 文 献

- [1] 戴彧,唐黎明. 相变储热材料研究进展[J]. 化学世界, 2001(12):662-665.
- DAI Y, TANG L M. Research progress in phase change heat storage materials[J]. Chemical World, 2001(12): 662-665. (in Chinese)
- [2] 丁延伟. 热分析基础[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2020.
- [3] 肖珍芳,李浩锋,罗建明,等. 差式扫描量热仪的原理与应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(19):131-132.
- XIAO Z F, LI H F, LUO J M, et al. Principle and application of differential scanning calorimeter[J]. China Petroleum and Chemical Standards and Quality, 2018, 38(19): 131-132. (in Chinese)
- [4] 任新宇,张师平,刘阳,等. 用 ZnO 薄膜仿真研究皮肤对不同热特性材料的触觉热响应[J]. 物理与工程, 2017, 27(4):79-83.
- REN X Y, ZHANG S P, LIU Y, et al. Tactile thermal response of skin to materials with different thermal properties by ZnO film simulation[J]. Physics and Engineering, 2017, 27(4): 79-83. (in Chinese)
- [5] 刘振海,徐国华,张洪林. 热分析仪器[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.