

载冷剂低温热物性测试方法综述

常心洁^{1,2}, 洪国同¹, 杨鲁伟¹, 梁惊涛¹

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190 ;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要 航天器内的温度通过热控制系统中载冷剂的强制对流换热来调节。在研制和选择载冷剂时, 根据载冷剂的性能要求, 需要对流体质在低温下的热物性参数进行测量。对现有的载冷剂物性测试方法进行了综述, 总结了测量载冷剂密度、凝固点、沸点、黏度等参数的方法, 并通过比较得出绝热量热法是低温下测量液体比热容的最佳方法, 径向热流法适合于低温下测量液体工质的导热系数。

关键词 载冷剂 热物性 低温 测试

中图分类号 TB61*2/TK31

文献标识码 A

文章编号 1006-7086(2009)03-0131-06

MEASURING TECHNIQUE AND PROGRESS ON THERMAL PROPERTIES OF SECONDARY REFRIGERANT AT LOW TEMPERATURE

CHANG Xin-jie^{1,2}, HONG Guo-tong¹, YANG Lu-wei¹, LIANG Jing-tao¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry of CAS, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The temperature in spacecraft is controlled by the forced convective heat transfer of secondary refrigerant in the thermal control system. When secondary refrigerant is developed and selected based on the performance requirements, the thermal property parameters of fluid are required to measure in low temperature. This article summarizes the measuring technique on thermal properties of secondary refrigerant, including the testing methods of density, freezing point, boiling point and viscosity and so on. Adiabatic calorimeter is the best method for testing specific heat capacity at low temperature, and radial heat flow method is suitable for measuring thermal conductivity at low temperature.

Key words: secondary refrigerant ;thermal properties ;low temperature ;measuring

1 引 言

航天器在外太空中如不采用专门的热控措施, 受太阳直射部位温度可高达 522 K, 而背太阳部位或在地球阴影区温度可低至 100 K 以下^[1], 并且各个部位温度是不断变化的, 所以, 航天器上的仪器设备和生物无法承受如此大的温度变化。为了保证航天器安全可靠运行, 热控制系统内的流体质必须通过强制对流换热对航天器整体或局部实施热控制, 自动调节和控制航天器内仪器设备的温度在正常工作范围内^[2]。早期的载人航天器多采用单回路的主动流体换热系统, 但其很难满足不同舱段控温需求, 所以, 从联盟系列载人航天器开始, 逐渐采用双回路或多回路系统。此系统中, 需要根据每个回路的运行条件来选取热物性最佳的工质, 现有的工质, 如水、水-乙二醇溶液、水-氨溶液、水-溴化锂溶液、氟利昂 22-邻苯二甲酸二丁酯溶液等只适用于温度变化较小的热控系统, 因此需要研究和开发能够工作在低温温区的载冷剂。在研制和选择性能较优的载冷剂时, 需要对流体质热物性参数进行测试。目前关于系统总结载冷剂低温热物性测试技术的文献鲜有

收稿日期 2009-05-07.

作者简介 常心洁 (1984-), 女, 内蒙古丰镇人, 博士研究生, 从事低温与制冷技术研究。

报道。作者总结了密度、凝固点、沸点、黏度等流体物性参数的测量方法,而且提出了适合在低温下测量流体比热容和热导率的方法,为今后研制和选择载冷剂奠定了基础。

2 载冷剂性能要求

载冷剂作为传热载体,通过换热器或冷板将舱内空气和设备的热量排向舱外。载冷剂在流体回路循环中实现热量的收集、输运、排散和连续制冷,其性能直接影响着航天器主动热控系统的性能。载冷剂应该具备传热能力强、在管路内压力损失小和所需驱动泵功率小等基本性能,因此对其研制和选择需依照如下几个标准^[2,3]:(1) 低密度,流体工质密度低可以减小整个回路的质量;(2) 低黏度,可以减小系统的流动压力损失,降低泵功率;(3) 低蒸气压,可以在要求的温度范围内,降低管路中的工作压力;(4) 低凝固点,可以防止在低负荷时辐射器发生冻结;(5) 高比热容,在相同的传热量下,比热容越高管道系统中所需工质流量越小,可以减少管道尺寸和驱动泵功率;(6) 高导热系数,可以提高管内对流换热系数,改善换热性能,减小换热面积。

除基本要求外,在某些特殊情况下还要考虑流体工质的其他性能,如:1) 与金属或塑料的相容性;2) 对于载人航天器生活舱内回路中的工质,必须无毒、无味、不易燃;3) 对于外回路中工质,要求冰点低,并且有较宽的工作温区范围,通常不严格要求满足无毒、无味和不易燃;4) 对于单层的与带电器件相接触的管道,需要保证工质的电绝缘性。

在研发和选用载冷剂时,根据实际情况和需求,尽量满足上述特性要求。

3 载冷剂低温物性测试方法

航天器热控系统载冷剂基本都是液体,因为液体比气体的比热容大,且受压力的影响较小,符合航天器结构紧凑、质量限制的要求。液体工质的基本性能参数有密度、凝固点、沸点、黏度、比热容、导热系数等。载冷剂在低温条件下多数物性的测量都在低温恒温室内进行,因此低温恒温室的稳定性和绝热性至关重要。

3.1 密度测量

在测量流体的密度时,除需明确化学成分外,还必须指明测量时的温度与压力参数。液体的密度主要由温度决定,随温度的升高而减小,随温度的降低而增大。液体和气体密度随温度、压力变化关系式见文献^[4]。

测量流体密度有多种方法,但基本上分为 2 种:一是源于密度公式的直接测量法,用该方法测量液体在低温下的密度,需要测量低温下液体的质量和体积,装置复杂且不易操作;二是利用密度与某些物理量关系的间接测量法。液体静力天平称量法是一主要方法^[2]。该方法是利用阿基米德原理通过测定浸在低温液体中的浮子或试样所受的浮力大小,求得液体密度的间接测量方法。该方法只需记下浮子浸在低温液体中的深度并知道浮子的质量。该方法的特点是简单易行、适用范围广、准确度较高。

3.2 凝固点测量

在低温恒温室内,将液体工质逐渐冷却到凝固点,形成过冷溶液,而且不析出晶体^[5]。然后通过搅拌促使溶剂结晶,由结晶放出的凝固热,使体系温度回升。当放热与散热达到平衡时温度不再改变,此时所测的固液两相共存的平衡温度即为溶液的凝固点。搅拌速度和液体过冷程度的控制是测量液体凝固点的关键,过冷太多则凝固热抵偿不了散热,液体在低于凝固点时凝固,就得不到正确的凝固点。因此测量液体凝固点时,需要控制好搅拌速度和液体的过冷程度。

3.3 沸点测量

测量沸点,要先测量出当时的大气压,之后根据压力与沸点的关系可以换算出液体工质在工作压力下的沸点。测量载冷剂液体工质的沸点使用微量法,其装置如图 1 所示。测量仪器有提勒管、沸点外管、沸点内管、温度计、乙醇灯、铁架台等。测定时,先在沸点外管内加几滴待测液,将沸点内管倒插,做好一切准备后开始加热提勒管。由于沸点内管里气体受热膨胀,很快有小气泡缓缓地从液体中逸出。气泡由缓缓逸出变成快速而且是连续不断地往外冒。此时立即停止加热,让溶液自行冷却,随着温度的降低,气泡逸出的速度也明显减慢。当看到气泡不再冒出而液体刚要进入沸点内管时的一瞬间,马上记下此时的温度。此刻外液面与内液面

相平,说明沸点内管里的蒸气压与外界压力相等,这时的温度即为该液体的沸点。

微量法测定载冷剂沸点时应注意加热不能太快、被测液体不能太少以防液体全部汽化,而且沸点内管里的空气在测定前要尽量除干净。此外,观察要仔细及时,数值应重复测量 3 次,之后取平均值。

3.4 黏度测量

黏性是流体流动时产生切向阻力的性质。根据流体流动时所需切应力是否随流速变化而改变,将流体分为牛顿流体和非牛顿流体两类。流体的黏度与流体种类、温度、压力有关。随着温度的升高,液体黏度下降,而气体黏度则上升。通常压力对液体黏度的影响很小,但对于气体以及高压下的液体而言,黏度均随压力上升而增大。

黏度的测量方法很多,有玻璃毛细管法、旋转法(同轴圆筒式、单圆筒式、锥-板式、平行板式)、流动杯法、落体式、振动法、平板法等。其中玻璃毛细管法只适用于测定切变率不随速度变化的牛顿流体,如血浆黏度的测定。而切变率随速度变化的非牛顿流体,如高聚物溶液、混悬液、乳剂分散液体和表面活性剂等一般使用旋转法测量。测量载冷剂在常温和低温下黏度时一般使用旋转法的同轴圆筒黏度计,该黏度计利用流变学原理,根据运动和力的参数(例如流速、压差、转速、扭矩等)来确定黏度。此黏度计的最大优点是可以通过改变旋转速度而改变切变率,可测量切变率范围在 $0.04\sim4\,000.00\text{ s}^{-1}$ 内的液体黏度。此外,同轴圆筒黏度计测量液体黏度,只需很少的液体样品即可测量,并且具有较高的精度。

3.5 比热容测量

比热容是温度的函数,通常比热容随着温度的升高而增加。比热容测量值一般是在某一温度范围内的平均值,即平均比热容 $c_{m\circ}$ 。根据比热容的表达式,测定质量为 $m\text{ (kg)}$ 的试样在温度升高 $dt\text{ (}^\circ\text{C)}$ 时所需要的热量 $\delta Q\text{ (J)}$,就可以计算得到比热容。由于定压比热容便于测定,可以先测定定压比热容,然后根据关系式计算得到定容比热容。

测量液体比热容的方法有绝热量热法、定流量加热法、差动式量热法、比较法等。测量比热容时对试样采用直接电加热或间接加热,观测量热计(即能够测量热量的实验装置)和试样进行热交换时的热效应。

3.5.1 绝热量热法

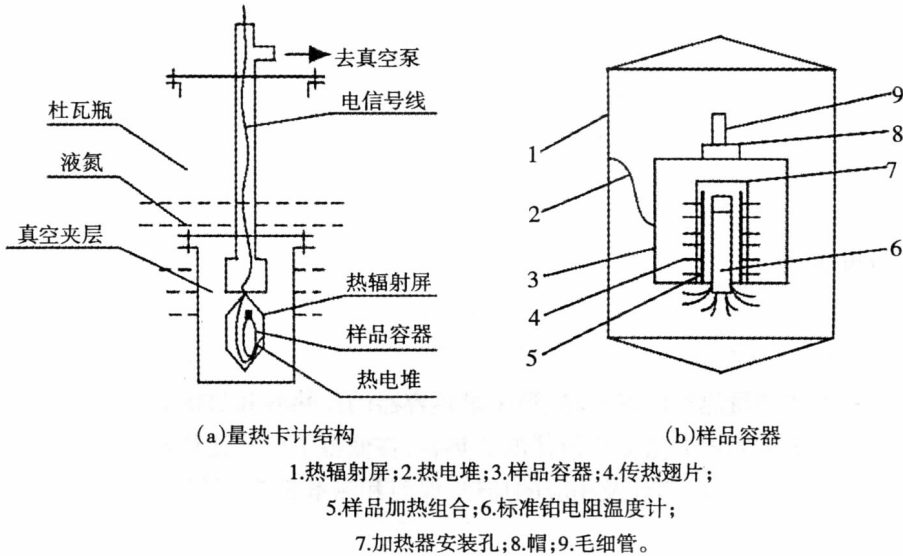


图2 绝热量热计示意图^[9]

绝热量热法使用绝热量热计(adiabatic calorimeter)来测量比热容。中国计量科学研究院热工处^[6-10]和中国科学院大连化学物理研究所谭志诚^[11]近年来用该方法分别在 $90\sim290\text{ K}$ 和 $78\sim370\text{ K}$ 温区范围测量了物质的比热容。中国计量科学研究院热工处绝热量热计的示意图如图2所示,其样品容器为容积大约为 60 mL 的

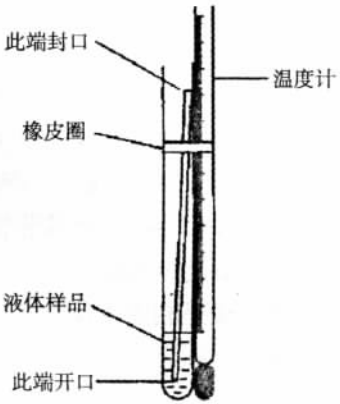


图1 微量法测定沸点装置

薄壁圆柱形密闭容器。该方法的关键技术在于保证样品容器真正的绝热,通常采用辐射屏来防止辐射漏热并利用真空系统使样品容器和辐射屏工作在真空环境下以减少对流热损。

研究表明,在 10~800 K 的温度范围内,绝热量热法是取得精密比热容测量结果的基本方法,也是目前已有的可以测量低温下物体比热容的技术。但该方法也存在不足,其装置复杂,当待测液体的比热容随压力变化大时测量就不太准确,且固液相变时比热容的测量需要很长时间。如选用绝热量热法测量液体比热容,仍需针对该方法的缺点对其装置作出改进。

3.5.2 定流量加热法

该方法是利用液体的流动性,当液体以恒定流量流过一定长度的绝热细管,细管内电热丝对液体加热,达到热稳定状态后,测量液体流量 $\dot{m}$,液体在细管进、出口处的平均温度 t_1 和 t_2 以及电加热功率 P 。根据流动的能量平衡方程得到 $P = \dot{m}c_m(t_2 - t_1) + Q_L$,式中 Q_L 为量热计在液体进、出口温度 t_1 和 t_2 时的实际热损失。热损失可以通过两次不同的测量过程来消除。图 3 为 Callandar 和 Barnes 设计的这种量热计的示意图^[12]。图中 Q 为细长玻璃管; H 为管内螺旋状加热丝; M 为镀银真空腔。其中流体进、出口温度用绝热玻璃细管两端的热电偶来测量,流体流量通过称重法测量。该方法具有装置简单和物理量易测量的优点,通过增加绝热措施对其改进后,可以用来在低温下测量液体比热容。

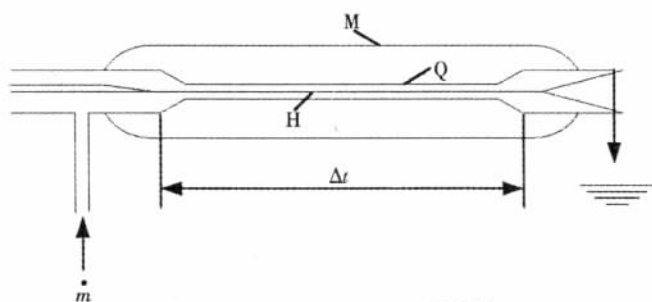


图 3 Callandar 和 Barnes 量热计

3.5.3 差动式量热法

该法测量比热容使用 2 个对称的量热计,一个容器装有试样液体,另一个装已知比热容的标准液体^[12]。对 2 种液体分别加热,调整标准液体的加热功率,使标准液体和试样的温度时刻保持相等。这样,根据能量守恒定律,可以分别写出加热试样和标准液体的 2 个能量方程

$$P = mc \frac{dt}{d\tau} + Q_L + C_0 \frac{dt}{d\tau} \quad (1)$$

$$P_s = m_s c_s \frac{dt}{d\tau} + Q_L + C_0 \frac{dt}{d\tau} \quad (2)$$

式中 P 为加热功率,下标 s 表示标准液体; C_0 为量热计的热容,由于完全相等,因此两者量热计的比热容相等。另外,由于试样和标准液体的温度时刻保持相等,因而 2 个量热计的热损失 Q_L 也完全相同。

式 (1) 与式 (2) 相减得

$$c = \frac{P - P_s}{m \left(\frac{dt}{d\tau} \right)} + \frac{m_s}{m} c_s \quad (3)$$

差动式量热法利用相同量热计的对比,抵消了量热容器的比热容和热损失的影响,因而具有较高的测量精度。但是如果在低温下使用该方法测量液体的比热容,在低温下已知比热容的标准液体比较难找,而且该方法的装置比较复杂,需要两套量热计及相应的加热、保温和测量装置。因此,该方法不太适合测量低温下液体的比热容。

3.5.4 冷却比较法

测出系统自然冷却过程中温度随时间的变化关系,并从中测定未知热学参量的方法,叫作冷却法。对 2 个实验系统在相同的实验条件下进行对比,从而确定未知物理量的方法,叫作比较法^[13]。

根据牛顿冷却定律,对物体温度变化的准静态过程进行数学处理,得到公式

$$\ln (\theta-\theta_0)=\frac{k}{C_s} t+b$$

(4)

式中 C_s 为物质的比热容 k 为物体的散热常数,与物体的表面性质、表面积、物体周围介质的性质和状态以及物体表面温度等许多因素有关 ϑ 和 θ_0 分别为物体的温度 and 环境的温度, $\theta-\theta_0$ 的数值应该很小, 大约在 $10\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间; b 为 (积分) 常数。将式 (4) 看成自变量为 t 、因变量为 $\ln (\theta-\theta_0)$ 的线性方程形式,其斜率为 k/C_s 。用冷却比较法测量液体比热容,比较待测液体和已知比热容标准样品溶液的两次冷却过程,并使这两次冷却过程的实验条件完全相同,从而测量式 (4) 中未知液体的比热容。

从冷却比较法的原理可知,该方法通过系统的自然冷却来测量液体比热容,其散热常数 k 随液体温度会发生变化,而且物体温度和环境温度的差值只能在 $10\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,因此更适合于在温度变化范围不太大的常温条件下测量液体比热容。

测定液体工质在低温条件下的比热容,绝热量热法是最佳选择,采用该方法仍需针对其缺点做出改进。通过改进后的定流量加热法可以用于在低温下测量液体的比热容,而差动式量热法和比较法都适合在常温下测量液体的比热容,且精度不高。对于测量低温条件下液体比热容的技术,关键在于创造低温的条件和绝热保温的方法。低温条件一般用液氮杜瓦瓶提供。

3.6 热导率 (导热系数) 测量

导热系数的定义式为 $q=\frac{\phi}{A}-\lambda \frac{d t}{d x}$ 。导热系数在数值上等于单位温度降度 (即 1 K/m) 下,在垂直于热流密度的单位面积上所传导的热流量,它是表征物质导热能力强弱的一个物性参数。影响导热系数的因素有物质的种类及性质、温度、压力、密度和湿度。各种物质的导热系数相差很大,其根本原因在于不同的物质其导热机理存在着差异。一般而言,金属的导热系数最大,非金属和液体次之,气体的导热系数最小。导热系数越大,说明其导热性能越好。导热系数是温度和压力的函数。由于温度和压力的高低直接反映物质分子的密集程度和热运动的强弱程度,直接影响着分子的碰撞、晶格的振动和电子的漂移,故物质的导热系数与温度和压力密切相关。

国际上惯用的测量导热系数的方法是热线法^[14]和铂电阻测温技术,这 2 种方法都是通过测量热源和温升来得到导热系数的非稳态测量方法,而且现有的技术成熟的导热系数测量仪基本都用于测量高温条件下高热导率材料的导热系数^[15]。

液体属于热的不良导体,其热导率较小,液体的流动性、渗透性和腐蚀性也对热导率的测量装置有较高要求,而且试样的导热、对流和热辐射损失也会对热导率的测量产生误差^[16]。为了保证实验测量精度,应增加相应的隔热措施来减少热损失,如使用保温材料、防辐射热屏蔽及热保护加热器等。液体热导率的测量原理虽与固体材料相同,但其测量装置和方法要求更高。此外,为了比较测量方法的优劣和测量装置的可靠性和准确性,必须使用标准参考材料,这些标准参考材料的热导率已有公认的测定值。

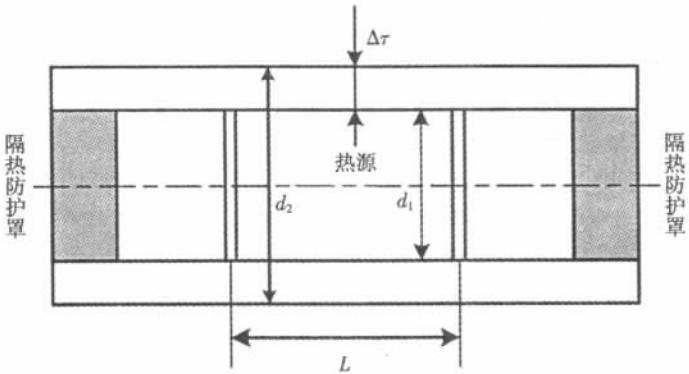


图 4 径向热流式的液体热导率的测量装置

测量流体在低温下导热系数的径向热流法^[17]是一种稳态测量方法,该方法将液体试样充入厚度较薄的圆柱形空腔内,保证热流的径向流动 (向外或向里),其测量装置如图 4 所示。圆管两端安装隔热防护罩来减

小端部热损失和维持一维径向热流,同时通过限制试样液层的厚度和温差来减小自然对流引起的测量误差,而且为了满足无限长的假设,圆管的长径比要足够大。

由圆柱体的一维导热方程可得待测液体热导率为

$$\gamma = \frac{Q \ln \left(\frac{d_2}{d_1} \right)}{2\pi L (t_2 - t_1)} \quad (5)$$

式中 Q 为通过待测液体有效测试长度 L 范围内的热流量, W; d_1 、 d_2 分别为圆管的内径和外径, m; t_1 、 t_2 分别为试样液层两面的温度, °C; L 为液体有效测试长度, m。

径向热流法作为目前现存的测量液体比热容的方法,其原理和结构简单,测量中只需测量热流量和温差,且其绝热性能好,可以用来在低温下测量液体的比热容。该方法通过控制试样液体层温差来消除自然对流的同时增加了准确测量温差的困难,因此该方法对测量仪器精度的要求很高。

液体工质在低温下的导热系数,也可仅测量液体在常温下的导热系数,之后通过物性计算公式,计算出该工质在低温下的导热系数。也可通过测定液体工质热扩散率,再利用密度、比热容的已知值来求热导率,这样的方法有周期热流法和激光法。

4 结束语

载冷剂性能是决定航天器热控制系统能否正常工作的关键因素,其选取直接影响着整个航天器的安全运行。载冷剂的研制和选择需遵循低密度、低黏度、低蒸气压、低凝固点、高比热容和高导热系数等特性要求,目的是使其具有较强的传热能力和消耗较小的驱动泵功率。物性参数的测试是研制和选择载冷剂的重要工作,其中测量液体工质在低温下热物性的关键在于创造低温条件和保证测量装置的绝热性和稳定性。作者总结了现有测量载冷剂性能参数的方法,并通过比较得出绝热量热法是低温下测量液体比热容的最佳方法,径向热流法适合于测量低温下液体工质的导热系数。

参考文献:

- [1] DAVID GILMORE. Spacecraft Thermal Control Handbook [M]. Volume I Fundamental Technologies, New York, Vol. 125, 2003.
- [2] 王美芬. 低温集成系统中关键技术的研究[D]. 北京 中国科学院研究生院博士论文, 2007.
- [3] 张立, 范含林. 单相流体回路工质的优选研究[J]. 航天器工程, 2007, 16 (3) : 69~73.
- [4] 李玉忠. 物性分析仪器[M]. 北京 化学工业出版社, 2005.5.
- [5] 张大建, 魏莉萍. 低温型高精度凝固点测量装置及其应用[J]. 化学分析计量, 2000, 9 (2) : 35~37.
- [6] 孙建平, 张金涛, 邱萍, 等. 高精度自动绝热量热计的实验研究与分析[J]. 计量学报, 2006, 27 (4) : 331~334.
- [7] 孙建平, 张金涛, 邱萍. 高精度自动绝热量热计的实验数据处理方法的分析与研究[J]. 现代测量与实验室管理, 2005, (3) : 17~20.
- [8] 孙建平. 绝热法材料比热容测量的实验研究[D]. 北京 中国计量科学研究院, 2005.
- [9] 张金涛, 原遵东, 邱萍, 等. 高精度自动绝热量热计[J]. 计量学报, 2005, 26 (4) : 320~325.
- [10] 张金涛, 孙建平, 邱萍, 等. 高精度自动绝热量热计[J]. 测量与设备, 2005, (5) : 8~10.
- [11] 邓英霞, 薛霞, 南照东, 等. 水和正丙醇二元体系共沸混合物的低温热容[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2005, 29 (2) : 173~176.
- [12] 赵国庆, 陈永昌, 夏国栋. 热能与动力工程测试技术[M]. 北京 化学工业出版社, 2006.5.
- [13] 何阳. 液体比热容测量仪的设计和使用[J]. 内蒙古电大学刊, 2006, (11) : 103~104.
- [14] 徐志明, 杨善让, 陈福, 等. 变热导率的测量方法[J]. 工程热物理学报, 1998, 19 (1) : 83~85.
- [15] 张建可. 多层绝热的间隔材料有效低温热导率测试研究[J]. 真空与低温, 2007, 13 (1) : 38~40.
- [16] 闫格, 张建可, 冀勇夫, 等. 液体低温热导率的测试[J]. 真空与低温, 1995, 1 (3) : 145~148.
- [17] 陈则韶. 量热技术和热物性测定[M]. 合肥 中国科学技术大学出版社, 1990.10.