

基于T-history曲线计算材料相变潜热方法的改进

李瑶, 钱静, 吴丽彬

(江南大学, 无锡 214122)

摘要: **目的** 改进以T-history曲线为基础计算相变材料潜热的方法。**方法** 对相变材料降温过程用温度记录仪测得的数据,分别以高次多项式和三次样条插值法拟合,而后分别计算去离子水和水合盐的相变潜热。对于无过冷度相变材料,以拟合后降温曲线一阶导数最高点、一阶导数突变点和拐点分别作为相变起始位置计算相变潜热。**结果** 三次样条插值法拟合后求得相变潜热值与理论值偏差小于10%,对于无过冷度的相变材料,一阶导数最高点作为相变起始点时,相变潜热计算值与理论值偏差最大为8.01%,最小为1.55%。**结论** 采用三次样条插值拟合法计算PCM的相变潜热,最稳定且接近理论值,以一阶导数最高点为相变起始点计算无过冷度的相变材料的相变潜热结果更精确。

关键词: T-history法; 拟合; 相变起始点

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)23-0017-06

Improvement of Calculation Method for Material Phase Change Latent Heat Based on T-history Curve

LI Yao, QIAN Jing, WU Li-bin

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Objective To improve the calculation method for latent heat of material phase change based on T-history curve. **Methods** The time-temperature data measured during cooling of phase change material by the temperature logger were fitted into curves with polynomial and cubic spline interpolation, to calculate the latent heat of deionized water and hydrated salt, respectively. For phase change material without supercooling, the first derivative maximum, the point mutation in the first derivative, and the inflection of the cooling curve after fitting were used as the beginning point of phase change to calculate the latent heat, respectively. **Results** The deviation from the theoretical value of fitting with cubic spline interpolation was substantially less than 10%. For phase change material without supercooling, when the first derivative maximum was used as the beginning point of phase change, the maximum deviation from the theoretical value from the calculated value of latent heat was 8.01%, and the minimum was 1.55%. **Conclusion** Calculation of the latent heat of PCM by fitting with cubic spline interpolation was the most stable and close to the theoretical value. When the first derivative maximum was used as the beginning point of phase change to calculate the latent heat of the phase change material, the result was more accurate.

KEY WORDS: T-history method; fitting; beginning point of phase change

能源日益紧张促进了节能材料的开发与利用^[1]。大量热能用于能量储存的材料^[2]。建筑领域采用相变材料调控周围环境的温度,不仅能够保持温度基本恒定,还能重复使用^[3]。奶制品、药品、生物制品等在冷链运输^[4]过程中,使用低温相变材料包装,可以满足其相变储能材料(PCM)的发展,能够缓解全球能源危机,并为生产生活带来各种便利。相变材料或称相变储能材料,是指能把其在物态变化时所吸收(放出)的

收稿日期: 2014-10-23

作者简介: 李瑶(1989—),女,黑龙江北安人,江南大学硕士生,主攻现代包装与物流。

十分严苛的存储温度要求^[5-6]。不同温度范围的温控包装都能找到与之相适应的相变材料。随着相变材料在生活中越来越广泛的应用,相关的系统研究也逐渐深入。相变潜热作为表征相变材料储能能力的热物性参数,对相变材料(PCM)的筛选评价具有重要意义。目前较常用的相变潜热测量方法有差示扫描量热法(DSC)和T-history法。DSC设备昂贵,操作复杂,测量试样的质量只有几到十几毫克,单质类PCM材料能得到较精确的测量结果,混合物类PCM测量结果往往容易产生较大偏差。张寅平^[7]提出的T-history法因其实验方法简单,实验装置易得,测量试样质量较大,所得结果更接近实际应用情况,因而被广泛采用。该计算模型建立在时间-温度曲线为标准的理想化曲线上,实际测量中很难得到该种曲线,对于没有过冷度的PCM很难确定其相变始点和终点,并且对于为何将相变结束点定为过冷释放温度相对应的点,文中并未给出解释。就此,Hiki Hong^[8-11]等提出因相变材料在显热过程和潜热过程中降温速率不同,采用曲线的拐点作为潜热段结束点,该方法使得相变结束点具有合理的物理意义。张芸^[12]在Hiki Hong等人研究的基础上,提出计算相变潜热时应考虑潜热段的显热部分,修正计算结果偏小的问题,对于无过冷度材料相变起始点的选取并未做详细说明。在求解过程中,需要根据实际测试所得到的一系列数据,通过曲线拟合找出近似的能够充分反映实际测试量之间关系的函数曲线^[13]。再根据拟合函数求拐点确定相变终点,所求拐点并不是实际测得数据的真实拐点,因拟合方法的不同将导致所求拐点位置有较大差异,导致计算结果存在大偏差。文中用不同拟合方法得出拐点位置,分别计算相变潜热,对结果的准确度进行比较,并探索合理的相变起始位置,最终提供可靠的PCM相变潜热计算方法。

1 实验

1.1 材料

实验材料:六水硝酸镁、六水氯化镁、硬脂酸,分析纯,国药化学试剂有限公司。

1.2 仪器

实验仪器:温度记录仪L93-4+,杭州路格科技有

限公司;差示扫描量热仪(DSC) Q2000,美国TA仪器;高低温交变试验箱JY-K-80T,上海巨怡设备有限公司;三孔三温水浴锅,HW.SY1-P3S,常州恒隆仪器有限公司。

1.3 方法

T-history^[14]法计算PCM热物性基于假设试管内PCM与参比物温度均匀,要求 $B_i < 0.1$ ($B_i = hR / (2\lambda_p)$, h 为对流换热表面传热系数, R 为试管的半径, λ_p 为PCM的导热系数),此时可以使用集总参数法分析传热。选择尺寸合适的试管,使 $B_i < 0.1$,将分别装有PCM和参比物的试管升温至 T_0 ($T_0 > T_m$),管内PCM和参比物为液体状态,温度稳定后把试管置于 T_∞ ($T_\infty < T_m$)的空气环境中缓慢降温,用温度记录仪记录相变材料和参比物温度随时间变化曲线,直至相变材料和参比物温度再次稳定于 T_∞ 附近,测得时间-温度曲线。实验装置见图1。

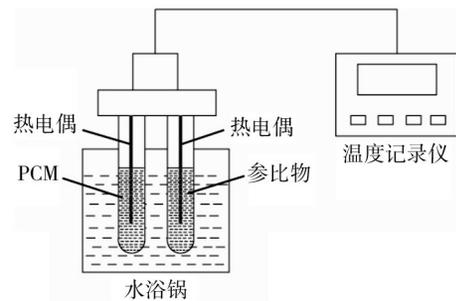


图1 T-history实验装置

Fig.1 Schematic of T-history experimental device

分别制备去离子水、硬脂酸、水合盐等试样各5组,并选择去离子水作为硬脂酸和水合盐试样的参比物,去离子水因相变温度较低,选择在低温下不发生相变的无水乙醇作为参比物。用上文方法测得降温曲线。

2 结果

2.1 不同拟合方法对计算结果的影响

采用张芸在文献[12]中提出的基于T-history的PCM热物性参数改进计算公式,以曲线拐点作为相变结束点,进行计算。

实际测得去离子水和水合盐的T-history曲线见

图2—3,发现去离子水和水合盐都有过冷度,以过冷点为相变始点,使用 Matlab^[15]对测得数据分别采用最小二乘法和三次样条插值拟合^[16],求得相变终点,计算相变潜热,结果见表1。

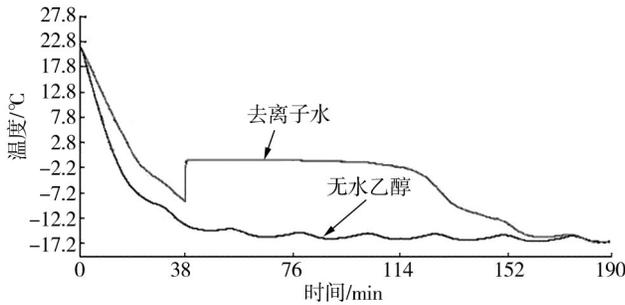


图2 去离子水T-history曲线

Fig.2 T-history curve of deionized water

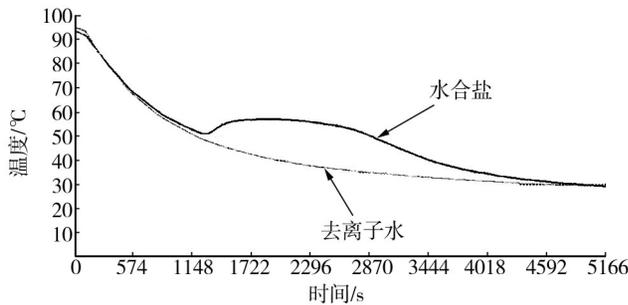


图3 水合盐T-history曲线

Fig.3 T-history curve of hydrated salts

表1 去离子水相变潜热值

Tab.1 Latent heat of deionized water

试样 编号	潜热值/(kJ·kg ⁻¹)	
	最小二乘法	三次样条插值
1	382.89	336.43
2	315.29	338.25
3	290.83	358.11
4	388.99	302.17
5	298.74	348.45
平均值	335.35	336.68
DSC	322.6	
理论值	335	

根据图4可知,最小二乘法拟合后计算结果波动很大,而用三次样条插值法插值后求得拐点计算相变潜热,得到的结果比较稳定,更易解出较为准确的相变潜热值。用所测水合盐的降温曲线数据计算其潜热值,以观察以上结论的正确性和可重复性。最小二

乘法拟合后求得相变潜热为相变潜热3,三次样条插值后求得相变潜热为相变潜热4,结果见表2。

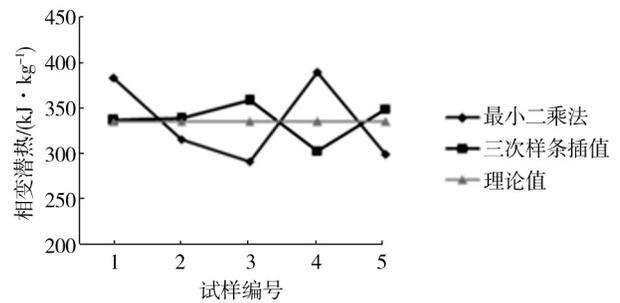


图4 去离子水相变潜热计算结果对比

Fig.4 Comparison of calculation results for latent heat of deionized water

表2 水合盐相变潜热值

Tab.2 Latent heat of hydrated salts

试样 编号	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	
	最小二乘法	三次样条插值
1	107.78	123.10
2	117.28	136.54
3	130.42	122.94
4	140.09	139.98
5	121.04	135.71
平均值	123.32	131.65
DSC	—	
理论值	136.8	

计算结果证明,以三次样条插值法插值后求得的拐点计算相变潜热,结果更加理想,见图5,验证了三次样条插值法较最小二乘法拟合更适合于T-history法求曲线拐点计算相变潜热值。

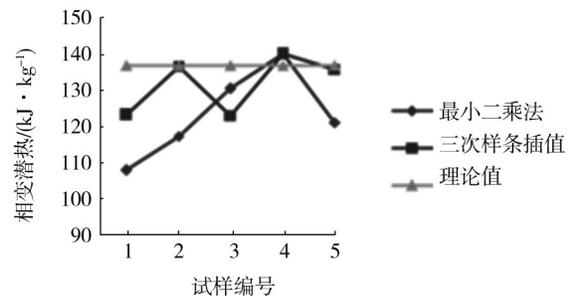


图5 水合盐相变潜热计算结果对比

Fig.5 Comparison of calculation results for latent heat of hydrated salts

2.2 无过冷度PCM相变始点的选择

多数有机相变材料没有过冷度,如图6中硬脂酸

的T-history曲线,没有出现明显的过冷点,所以这类PCM在计算相变潜热时无法根据过冷度确定相变起始点,给计算相变潜热带来一定难度。

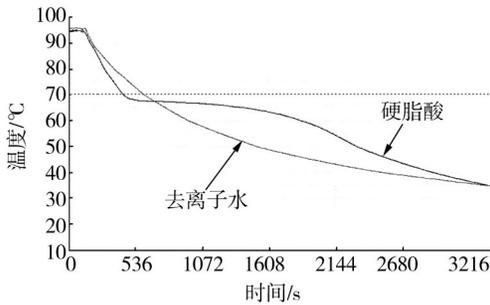


图6 硬脂酸T-history曲线
Fig.6 T-history curve of stearic acid

文中以硬脂酸为例,分析T-history曲线,提出相变起始位置可疑点:一阶导数最高点,一阶导数突变点、拐点。一阶导数表示曲线的斜率,一阶导数最高点之后曲线斜率开始减小,表示温度变化开始减缓,即相变开始。在一阶导数突变点之前,曲线斜率以缓慢速度变化,自突变点开始,斜率快速变化,表示材料降温速率因受相变潜热影响发生较大变化。拐点是表示曲线凹凸变化的节点,拐点前后曲线材料的降温趋势发生变化。以上述三点分别作为相变起始点计算硬脂酸的相变潜热,结算结果见表3。

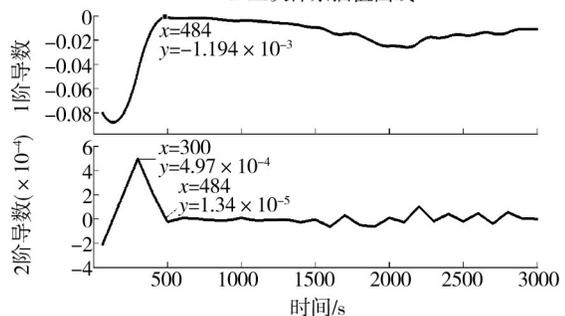
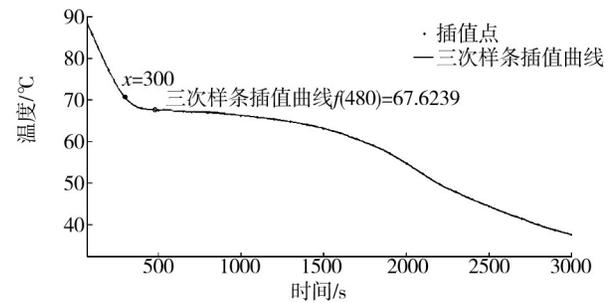
表3 硬脂酸不同相变起始点位置的计算潜热值

Tab.3 Calculated values for latent heat of stearic acid when different phase change beginning points were used

硬脂酸	样条插值		高次多项式拐点
	一阶导数最高点	一阶导数突变点	
1	194.84	219.71	198.01
2	199.85	245.68	181.75
3	198.10	218.79	202.36
4	219.27	272.62	231.61
5	206.77	234.41	209.54
平均值	203.85	238.24	204.65
DSC		210.7	
理论值		203	

由表3可知,选择一阶导数突变点作为相变起始点求解相变潜热结果偏大。由图7可以看出,一阶导数突变点位于曲线缓坡之前 $x=300$ 处,为实际发生相变之前位置,可能由此导致结果偏大。在PCM降温曲

线中多数时候一阶导数最高点 $x=484$ 与拐点位置非常接近,所以表中以一阶导数最高点和拐点为相变起始点求得的相变潜热值接近,但由于采用拟合方法不同,根据同一组数据所求结果略有差异。分析数据发现,由拐点作为相变起始点所求结果波动较大,与2.1节所得结论吻合。 $x=484$ 点位于降温曲线缓坡前部分,作为相变其实位置合适,同时又具有物理意义,所以选取插值曲线一阶导数最高点作为相变起始点合理。



a 三次样条插值曲线
b 一阶导数和二阶导数曲线

图7 硬脂酸T-history曲线

Fig.7 T-history curve of stearic acid

2.3 结果分析

用温度记录仪记录的PCM降温曲线,实际上是在固定时间间隔下测得该时刻对应的PCM温度,测得结果本质为离散点,并不是实际的曲线,所以需要运用数值分析方法对所测数据进行处理后再进行求解。文中分别运用最小二乘法拟合和三次样条插值法拟合数据。最小二乘法拟合不要求拟合曲线通过样点,只要求尽可能反应给定数据的基本趋势,在某种意义上与样点最“逼近”。三次样条插值要求所绘拟合曲线通过选定样点的同时还要保证曲线的光滑度,即不仅要连续,而且要有连续的曲率(二阶导数连续)^[6]。三次样条插值法在曲线拟合精度上高于多项式插值法,从而保证计算结果更接近实际测得情况。由去离子水和水合盐相变潜热计算值与理论值偏差见表4,

可以明显看出用三次样条插值法得到的计算结果优于最小二乘法拟合。

表4 去离子水和水合盐相变潜热值偏差

Tab.4 Latent heat deviation of deionized water and hydrated salts

	去离子水相变潜热		水合盐相变潜热		%
	高次多项式拟合	三次样条插值拟合	高次多项式拟合	三次样条插值拟合	
	1	-14.30	-0.43	21.21	
2	5.88	-0.97	14.27	0.19	
3	13.19	-6.90	4.66	10.13	
4	-16.12	9.80	-2.40	-2.32	
5	10.82	-4.01	11.52	0.80	
最大偏差	16.12	9.80	21.21	10.13	
最小偏差	5.88	0.43	2.40	0.19	

无过冷度的相变材料硬脂酸,计算其相变潜热时,分别选择拟合函数的一阶导数最大值点,一阶导数突变点和拐点作为相变起始点,计算所得相变潜热值与理论值偏差见表5。

表5 硬脂酸相变潜热值偏差

Tab.5 Latent heat deviation of stearic acid

硬脂酸	样条插值		高次多项式	%
	一阶导数最高点	一阶导数突变点	拐点	
	1	4.02	-8.23	
2	1.55	-21.02	10.47	
3	2.41	-7.78	0.32	
4	-8.01	-34.30	-14.09	
5	-1.86	-15.47	-3.22	
最大偏差	8.01	34.30	14.09	
最小偏差	1.55	7.78	0.32	

由表5可知,一阶导数最高点作为计算时的相变起始点所得结果准确度更高,且稳定性更好。同时,由图7可知,计算相变潜热时,将温度记录仪所测得数据导入Matlab拟合后,可直接选择cftool中的Analysis选项进行拟合结果分析,求解拟合曲线在各点处的一阶导数和二阶导数并绘制导数图像,从图像中可直接观察得到一阶导数最高点,无需求解函数式。而求拐点时要先获得拟合函数,再根据拟合函数由Matlab中的Int函数求解曲线二阶导数为0的点,再判断其是否为拐点。相较之下,选择以一阶导数最高点作为相变

始点大大简化了求解过程,提高计算效率。

3 结语

改进后T-history曲线计算材料相变潜热的方法,适用于计算不同类型相变材料的相变潜热。根据计算结果和分析可知,计算PCM相变潜热采用三次样条插值拟合温度记录仪所测得样点,拟合精度高,所得结果更接近实测情况,且计算结果偏差小于10%,稳定性好。分析无过冷度相变材料相变始点可疑位置,通过计算并结合实际物理意义发现,以PCM降温曲线一阶导数最高点为相变始点,计算结果更准确,计算方法更简单。

参考文献:

- [1] 刘成岑,秦玉姣,陈海涛,等. 吸油树脂型贮能相变材料的合成及性能研究[J]. 包装工程,2010,31(7):35—39.
LIU Cheng-cen, QIN Yu-jiao, CHEN Hai-tao, et al. Studies on Synthesis and Property of High Oil Absorption Resin Which Used as Phase Change Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 35—39.
- [2] 于党伟,卢立新. 乙烯基微胶囊相变材料的研究进展[J]. 包装工程,2013,34(23):127—131.
YU Dang-wei, LU Li-xin. Research Progress in Vinyl Micro-capsulated Phase Change Materials[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23): 127—131.
- [3] 张亮,晏华,余荣升,等. 相变材料的研究进展及其在建筑领域的应用综述[J]. 材料开发与应用,2010,25(1):69—73.
ZHANG Liang, YAN Hua, YU Rong-sheng, et al. A Review of Phase Change Materials: Development and Application in Building Energy Saving[J]. Development and Application of Materials, 2010, 25(1): 69—73.
- [4] 申江,刘斌. 冷藏链现状及进展[J]. 制冷学报,2009,30(6):20—25.
SHEN Jiang, LIU Bin. Status and Progress of Cold Storage Chain[J]. Journal of Refrigeration, 2009, 30(6): 20—25.
- [5] 菅宗昌,潘瞭,卢立新. 一种典型潜热型控温包装的有限元分析[J]. 包装工程,2014,35(9):14—17.
JIAN Zong-chang, PAN Liao, LU Li-xin. Analysis of a Typical Latent Heat Type Temperature-control Package[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 14—17.
- [6] 潘瞭,卢立新,王军. 控温包装控温时间预测模型研究[J]. 包装工程,2014,35(5):27—30.
PAN Liao, LU Li-xin, WANG Jun. Prediction Model for the

- Shelf Life of Insulating Package[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5): 27—30.
- [7] 张寅平, 郑迎松, 葛新石. 多组相变材料多个热物性的同时测定性[J]. 科学通报, 1997, 42(14): 1559—1559.
- ZHANG Yin-ping, ZHENG Ying-song, GE Xin-shi. A Method of Multi-group Phase Change Material Simultaneous Determination Thermal Properties[J]. Science Bulletin, 1997, 42(14): 1559—1559.
- [8] HONG H, KIM S K, KIM Y S. Accuracy Improvement of T-history Method for Measuring Heat of Fusion of Various Materials[J]. International Journal of Refrigeration, 2004, 27(4): 360—366.
- [9] HONG H, PARK C H, CHOI J H, et al. Improvement of the T-history Method to Measure Heat of Fusion for Phase Change Materials[J]. International Journal of Air-conditioning and Refrigeration, 2003, 11(1): 32—39.
- [10] STANKOVI S B, PANAYIOTIS A K. The Effects of Thermistor Linearization Techniques on the T-history Characterization of Phase Change Materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 44: 78—84.
- [11] PECK J H, KIM J J, KANG C D, et al. A Study of Accurate Latent Heat Measurement for a PCM with a Low Melting Temperature Using T-history Method[J]. International Journal of Refrigeration, 2006, 29(7): 1225—1232.
- [12] 张芸, 钱静. 可降解凝胶蓄冷剂的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2012, 33(23): 40—44.
- ZHANG Yun, QIAN Jing. Preparation and Performance Analysis of Biodegradable Gelatinous Refrigerant[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(23): 40—44.
- [13] 王芳. 基于 Matlab 的曲线拟合方法研究[J]. 数字化用户, 2014(4): 160—163.
- WANG Fang. Curve Fitting Method Based on Matlab[J]. Digital User, 2014(4): 160—163.
- [14] ZHANG Y P, YI J. A Simple Method, T-history Method of Determining the Heat of Fusion, Specific Heat and Thermal Conductivity of Phase-change Materials[J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(3): 201.
- [15] 薛山. MATLAB基础教程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- XUE Shan. Basics Tutorial of MATLAB[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
- [16] 丁丽娟, 程杞元. 数值计算方法(第2版)[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- DING Li-juan, CHENG Qi-yuan. Numerical Calculation Method (2nd Edition)[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2005.

(上接第5页)

- logical and Thermal Properties of Zein Resins and Mechanical Properties of Zein Ims[J]. Food Research International, 2006(39): 882—890.
- [11] GHASEMLOU M, KHODAIYAN F. Rheological and Structural Characterization of Film-forming Solutions and Biodegradable Edible Film Made from Ke ran as Affected by Various Plasticizer Types[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011(49): 814—821.
- [12] 陈景华, 邓开发, 郝发义. 热转印油墨的制备及其流变学特性研究[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 91—93.
- CHEN Jing-hua, DENG Kai-fa, HAO Fa-yi. Preparation of Thermic Transfer Ink and Research on Its Rheology Properties[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 91—93.
- [13] XIAO Q, TONG Q. Pullulan-sodium Alginate Based Edible Films: Rheological Properties of Film Forming Solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2012(87): 1689—1695.
- [14] 柴春祥. 4种马铃薯淀粉糊流变特性的研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(5): 76—79.
- CHAI Chun-xiang. Rheological Properties of Four Starch Pastes of Potato[J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33(5): 76—79.
- [15] 张文会. 马铃薯分离蛋白溶液流变学特性及热稳定性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- ZHANG Wen-hui. The Research of Rheological Characteristic and Thermal Stability of Potato Protein Isolates Solution[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2011.