

材料比热容测试国内外试验方法比较

张红菊,李璞,郝雪龙,张东晖,王福生

(北京有色金属研究总院 分析测试技术研究所,北京 100088)

摘要:比热容是衡量材料热物理性能的重要参数,但是国内尚无可参考的测试方法标准,目前常采用传统的比较法。分别采用比较法和国外的 ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—1994 方法对蓝宝石标准试样的比热容进行了测试。结果表明:按照 ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—1994 方法测试得到的比热容更接近于蓝宝石比热容的标准值,测试相对偏差较低,在 1.3%~3.7%;而传统比较法的测试相对偏差在 1.7%~4.3%。由此可见,ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—1994 方法的测试精度更高,更适合用于材料比热容的测试。

关键词:比热容;比较法;ASTM E1269—2011 方法;DIN 51007—1994 方法

中图分类号:TU111.2⁺4

文献标志码:A

文章编号:1001-4012(2014)10-0741-03

Comparison on Domestic and Foreign Testing Methods for Specific Heat Capacity of Materials

ZHANG Hong-ju, LI Pu, HAO Xue-long, ZHANG Dong-hui, WANG Fu-sheng

(Center for Analytical Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The specific heat capacity is one of the important parameters to determine the thermal physical properties of materials, but there were no domestic testing methods for reference, and usually the traditional comparison method was used. The specific heat capacity of standard sapphire sample was tested by comparison method and method of ASTM E1269—2011 and DIN 51007—1994 separately. The results show that the specific heat capacity value tested by foreign method was closer to the standard value of sapphire compared to the value tested by comparison method. The testing relative deviation of foreign method was lower and in the range of 1.3%—3.7%, and the relative deviation of traditional comparison method was in the range of 1.7%—4.3%. Therefore, the test accuracy of method of ASTM E1269—2011 and DIN 51007—1994 was higher than that of comparison method and it was more suitable for specific heat capacity testing of materials.

Keywords: specific heat capacity; traditional comparison method; ASTM E1269—2011 method; DIN 51007—1994 method

比热容是判断材料热物理性能的重要指标之一,然而目前国内尚无可参考的比热容测试标准,通常采用的是比较法,即与已知比热容的标准试样进行热量信号的对比,然后根据两者的差值计算未知试样的比热容。国外比热容测试标准有美标 ASTM E1269—2011^[1] 和德标 DIN 51007—1994^[2] 等,其在试验程序设定及计算方法上都与比较法存

在一定的差异。笔者主要对两者之间的差异进行了分析讨论,并探讨了采用国外标准进行比热容测试的可行性。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

试验样品为蓝宝石标样,质量为 63.9 mg。测试仪器是德国耐驰 DSC404F3 差示扫描量热仪,试验前先用 5 个标准试样(纯铜、铋、锌、铝、金)对仪器进行温度和灵敏度校准。

1.2 比较法

首先测试空白基线,以固定的速率升温,不放置任何试样,其目的是为了扣除仪器自身的基线漂移;第二步,标样测试,用相同的升温速率测试蓝宝石标样,将其放置在试样坩埚内;第三步,试样测试,将蓝宝石标样当作试样进行测试,样品位置不变,重复上述操作。

一般试验测试的比热容为定压比热容,用 C_p 表示,其计算公式如下^[3]:

$$C_p = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (1)$$

$$Q = m \cdot C_p \Delta T \quad (2)$$

式中: Q 为试样升温过程中吸收的热量, J ; m 为试样的质量, g ; ΔT 为温度差, K ; C_p 为单位质量的试样升高单位温度所吸收的热量, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

考虑到使用差示扫描量热仪测试时放置试样的两个坩埚之间存在一定的质量差 Δm , 自身也有一定的比热容 C_{pc} , 升温过程中必然也会产生一定的热量, 因此式(2)变为:

$$Q = (m \cdot C_p + \Delta m \cdot C_{pc}) \Delta T \quad (3)$$

式中: Δm 为试样坩埚和空白坩埚之间的质量差, g ; C_{pc} 为坩埚自身的比热容, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

分别对式(3)的 Q 和 ΔT 作时间 t 的微分:

$$\frac{dQ}{dt} = (m \cdot C_p + \Delta m \cdot C_{pc}) \frac{d\Delta T}{dt} \quad (4)$$

$\frac{dQ}{dt}$ 即为试验的升温功率 q , $\frac{d\Delta T}{dt}$ 即为试验的升温速率 b , 代入式(4)得到:

$$1000q = (m \cdot C_p + \Delta m \cdot C_{pc}) \cdot b \quad (5)$$

式中: q 为试验升温功率, mW ; b 为试验升温速率, $K \cdot s^{-1}$ 。

试验功率 q 即为试验标样和试样的真实信号 D , 为标样和试样原始信号扣除了基线后得到的, 符合为 D_{st} 和 D_s , 见图 1, 其表达式分别为:

$$D_{st} = DSC_{st} - DSC_{bsl} \quad (6)$$

$$D_s = DSC_s - DSC_{bsl} \quad (7)$$

式中: D_{st} 为标样扣除基线后的真实信号; D_s 为试样扣除基线后的真实信号; DSC_{bsl} 为基线信号; DSC_{st} 为标样未扣除基线的原始信号; DSC_s 为试样未扣除基线的原始信号。

由式(5)可得:

$$1000q = (m_{st} \cdot C_{pst} + \Delta m \cdot C_{pc}) \cdot b = D_{st} \quad (8)$$

$$1000q = (m_s \cdot C_{ps} + \Delta m \cdot C_{pc}) \cdot b = D_s \quad (9)$$

式中: m_{st} 为标样的质量; C_{pst} 为标样的比热容; m_s 为

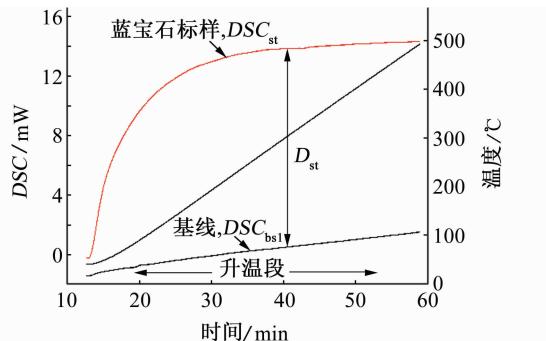


图 1 采用比较法测试蓝宝石标样的曲线

Fig. 1 The curve of the standard sapphire sample tested by comparison method

试样的质量; C_{ps} 为试样的比热容。

对式(8)和式(9)进行转换得到标样和试样比热容的表达式如下:

$$C_{pst} = \frac{D_{st}}{bm_{st}} - \frac{\Delta m \cdot C_{pc}}{m_{st}} \quad (10)$$

$$C_{ps} = \frac{D_s}{bm_s} - \frac{\Delta m \cdot C_{pc}}{m_s} \quad (11)$$

当放置试样坩埚与空白坩埚之间的质量差与试样或标样的质量比小于 0.1% 时, 即 $\frac{\Delta m}{m} < 0.1\%$ 时,

式(10)和式(11)中的 $\frac{\Delta m \cdot C_{pc}}{m}$ 项可以忽略不计, 而且试样和标样测试使用的灵敏度系数和升温速率都相同, 所以通过已知比热容的标样即可计算出未知试样的比热容:

$$C_{ps} = C_{pst} \frac{D_s m_{st}}{D_{st} m_s} \quad (12)$$

式(12)即为比较法测试比热容的计算公式。

1.3 ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—14994 试验方法

与比较法相比, ASTM E1269—2011(以下简称 ASTM)和 DIN 51007—1994(以下简称 DIN)方法在升温段前后各增加一个等温段, 恒温时间为 10 min, 见图 2, 该方法除了考虑到仪器自身的基线漂移情况, 还考虑到放置样品后基线的重复性情况, 在扣除基线后的标样和试样的升温段插入一个等温基线, $D_{isothermo}(t)$ 。具体操作为: 在前后两个恒温段找到信号较为平稳的两个点, t_1 和 t_2 , 对应的信号为 $D(t_1)$ 和 $D(t_2)$, 以时间为横坐标, DSC 信号为纵坐标做一条直线, 斜率为 $\frac{D(t_2) - D(t_1)}{t_2 - t_1}$, 当 $t = t_1$ 时, $D(t) = D(t_1)$, 则该内插的等温基线表达式为:

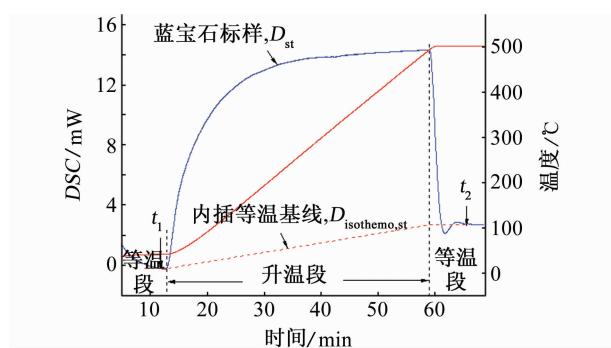


图 2 采用 ASTM 和 DIN 方法测试蓝宝石标样的曲线

Fig. 2 The curve of the standard sapphire sample tested by ASTM and DIN methods

$$D_{\text{isothermo}}(t) = D(t_1) + \frac{D(t_2) - D(t_1)}{t_2 - t_1}(t - t_1) \quad (13)$$

式中: $D_{\text{isothermo}}(t)$ 为内插的等温基线; $D(t_1)$ 为等温段 t_1 时间点的信号; $D(t_2)$ 等温段 t_2 时间点的信号。

计算试样信号时应扣除由于基线重复性引入的测量误差,式(13)经过修正得到以下表达式:

$$C_{ps} = C_{pst} \frac{(D_s - D_{\text{isothermo}, s})m_{st}}{(D_{st} - D_{\text{isothermo}, st})m_s} \quad (14)$$

式(14)即为 ASTM 和 DIN 方法测定比热容的计算公式。

2 试验结果与分析

图 3 为两种方法测试的蓝宝石标样的比热容,可以看出 ASTM 和 DIN 方法测试的结果更接近试样的标准值,并且测试的相对误差在低温段为 3.7%,随着温度的升高,偏差越来越小,到 500 °C 时相对偏差为 1.3%;比较法测试结果的相对偏差较大,最大值出现在低温段为 4.6%,随着温度的升高逐渐降低,在 500 °C 时测试相对偏差为 1.7%,见表 1。

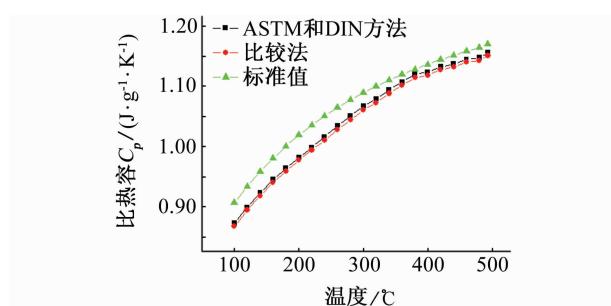


图 3 两种不同方法测试的比热容曲线

Fig. 3 The specific heat capacity curves tested by the two different methods

表 1 两种不同方法测试的比热容数据

Tab. 1 The specific heat capacity data tested by the two different methods $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

温度/°C	100	200	300	400	500
比较法	0.867 20	0.977 86	1.060 59	1.118 29	1.150 96
DIN 和 ASTM 法	0.872 57	0.982 18	1.066 71	1.123 66	1.155 76
标准值	0.906 52	1.018 84	1.089 36	1.136 62	1.170 61
相对偏差/%	3.7/	3.6/	2.1/	1.1/	1.3/
(DIN 和 ASTM 法 / 比较法)	4.3	4.0	2.6	1.6	1.7

ASTM 和 DIN 法测试得到的比热容相比比较法测得的更接近试样的标准值原因如下。通过日常测试可知,同一天内使用相同试验条件测试出的空白基线(不放置任何试样)也不完全相同,而比热容测试对试验精度要求较高,其每次测试均需要扣除空白基线,得到的真实信号才能用于计算,假设采用比较法,两次试验扣除相同的基线,而不考虑基线的差异性,势必会影响试验结果;但 ASTM 和 DIN 方法新增加的两段恒温段考虑到该问题,通过式(2)可知,试样在恒温段由于温度不变 $\Delta T = 0$,所以 $Q=0$,即试样在两个阶段的真实信号应为零,但实际测试的两个阶段信号不为零,即说明扣除的基线和试验中真实的基线不完全重复,ASTM 和 DIN 方法中通过恒温段两点拟合出的内插基线,其目的就是将偏离的信号去除,从而提高测试精度。由此可以看出,采用 ASTM 和 DIN 方法测试材料的比热容是可行的。

3 结论

按照传统的比较法和 ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—1994 试验方法对蓝宝石标样的比热容进行了测试,发现 ASTM E1269—2011 和 DIN 51007—1994 方法计算得出的比热容相比比较法更接近试样的真实值,测试的相对偏差要小,是更为准确的试验方法。

参考文献:

- [1] ASTM E1269—2011 Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry[S].
- [2] DIN 51007—1994 Thermal analysis—Differential thermal analysis; Principles[S].