

下落法量热计和差示扫描量热仪 在比热容测试中的比较

Comparison of Drop Method Calorimeter and
Differential Scanning Calorimeter in the Measurement
of Specific Heat Capacity



上海依阳实业有限公司
www.eyoungindustry.com

摘要：本文分别描述了下落式和差示扫描量热计式比热容测试方法的测量原理，列出了这两种技术的国内外标准测试方法，并从多个方面对这两种测试方法进行了比较。两种方法各有特点和侧重，相互互补，需根据具体使用情况进行选择。

1. 测量原理

1.1. 下落法比热容测量原理

比热容的定义为单位质量样品的温度升高 1K 所吸收的热量。下落法比热容测量原理则完全按照比热容定义来进行实施，如图 1-1 所示，即将已知质量的样品通过加热炉加热到测试温度 T_S ，然后样品落入具有恒定温度 T_C 的绝热量热计中，试样将热量传递给量热计，并使得量热计温度上升并最终达到平衡温度 T_H 。通过测量绝热量热计落入试样后的温升 $T_H - T_C$ 可以测得试样放出的热量，即试样受热所吸收的热量，由此可以得到 T_C 和 T_S 温度范围内平均比热容和平均焓值。通过多个温度点下的平均比热容测量及数据处理，还可以得到某一温度点下的比热容和焓值。

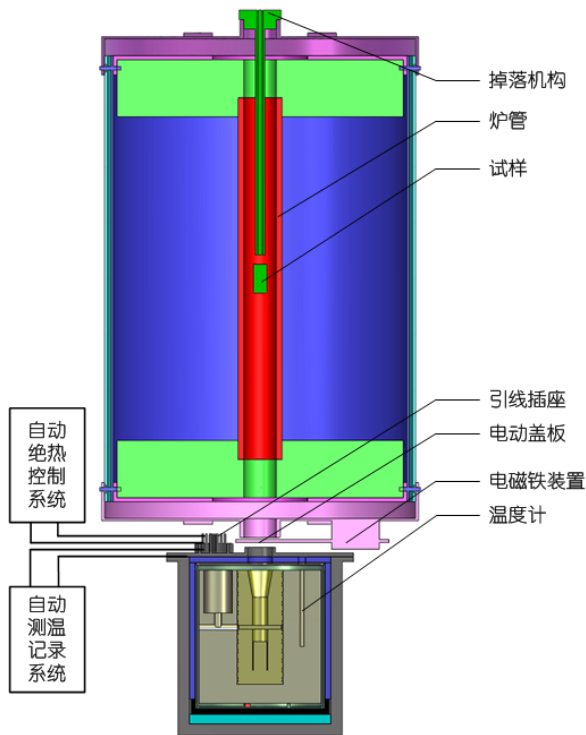


图 1-1 下落法比热容测定仪结构示意图

下落法比热容测量的核心部件是量热计，量热计为绝热式量热计的一种铜卡计，即通过测量标定过的已知质量铜块的温升来得到铜块吸收的热量（试样放出的热量），因此下落法是一种典型的绝对测量方法，测量精度只受到加热量热计的电压和电流标定精度限制。

1.2. 差示扫描量热仪比热容测量原理

差示扫描量热法（DSC）热分析方法在程序控制温度下，测量样品和参比物的温度差和温度关系，由此测定各种热力学参数（如热焓、熵和比热等）和动力学参数。如图 1-2 所示，在此基础上又发展

输出功率补偿型 DSC 和热流型 DSC。

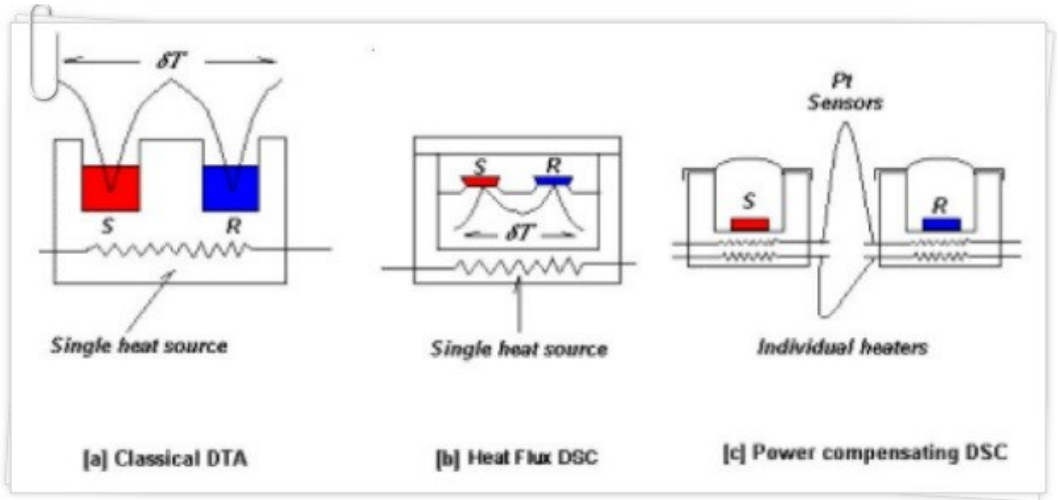


图 1-2 各种差示扫描量热仪测量原理图

热流型差示扫描量热仪 DSC 是使样品和参比物同时处于一定的温度程序（升 / 降 / 恒温）控制下，观察样品和参比物之间的热流差随温度或时间的变化过程。

功率补偿型 DSC 是给试样和参比物分别配备独立的加热器和传感器，整个仪器由两个控制系统进行监控，其中一个控制温度，使试样和参比物在预定的速率下升温或降温；另一个用于补偿试样和参比物之间所产生的温差，这个温差是由试样的放热或吸热效应产生。通过功率补偿使试样和参比物的温度保持相同，这样就可从补偿的功率直接求算热流率。

由此可见，差示扫描量热仪都需要参比物做为

基准，因此这种测试方法是一种典型的相对法，在测量过程中，要精确了解参比物的用量和相关特性。

2. 标准测试方法

2.1. 下落法比热容标准测试方法

(1) GJB 330A-2000 固体材料 60-2773K 比热容测试方法

(2) GBT 3140-2005 纤维增强塑料平均比热容试验方法

(3) ASTM D4611-16 岩石和土壤比热标准测试方法 (ASTM D4611-16 Standard Test Method for Specific Heat of Rock and Soil)

2.2. DSC 比热容标准测试方法

(1) ASTM E1269-11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry

(2) ISO 11357-4 Plastics: Differential Scanning Calorimetry (DSC)- Determination of Specific Heat Capacity

(3) Japanese Industrial Standard K 7123 Testing Methods for Specific Heat Capacity of Plastics

(4) ASTM E2716-09(2014) Standard Test

Method for Determining Specific Heat Capacity by Sinusoidal Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry

3. 两种测试方法比较

3.1. 测量精度比较

下落式比热容测试方法是一种下落式量热计法，这是一种绝对测量方法。所谓绝对测量方法即材料性能的测量不依赖于任何其它物质的性质，所以目前国内外计量机构普遍采用下落式量热计或绝热量热计做为计量级别的测试方法。差示扫描量热测试方法则是一种典型的相对法，即材料性能的测量还要依赖其它物质的性质，测量过程中要始终与参考材料进行对比，测量精度受到参考材料性质和精度的限制。差示扫描量热仪中常用的参考材料蓝宝石和纯三氧化二铝粉末都是采用下落式量热计或绝热量热计进行校准后才能使用，从原理上讲，下落法就比差示扫描量热法测量精度要高。

3.2. 测试操作复杂度比较

在比热容测试操作复杂程度方面，下落式比热容测试方法与差示扫描量热仪相比具有巨大优势。做为一种绝对测试方法，下落法测试仪器的内部结构比较复杂，但整个操作过程非常简单以避免各种

因素对测量精度的影响，测试操作中只需安装好被测试样，试样达到设定温度后进行自动落样，就可以对试样比热容进行全自动准确测量，无需进行其它各种试验参数的设定。而在使用差示扫描量热仪测量比热容过程中，要考虑到多种因素的影响，并对试验参数进行正确的设定，操作复杂程度要远大于下落法，对操作人员的技术要求很高，否则测量结果会出现较大偏差。

差示扫描量热仪比热容测试必须考虑的主要影响因素大致有下列几方面：

(1) 实验条件：程序升温速率和所通气体的性质。气体性质涉及气体的氧化还原性、惰性、热导性和气体处于静态还是动态。

(2) 试样特性：试样用量、粒度、装填情况、试样的稀释和试样的热历史条件等。

(3) 参比物特性：参比物用量、参比物的热历史条件。

从以下 ISO 和 ASTM 差示扫描量热仪比热容标准测试方法中的相关规定就可以看出 DSC 操作的复杂程度。以下同时列出采用 DSC 测量比热容时的操作注意事项。

3.2.1. DSC 蓝宝石法比热容测试 ISO 标准方法细节

(1) 三次测试：空白测试、蓝宝石测试、样品测试。

(2) 两个坩埚的质量差不要超过 0.1mg，材料相同。如果仪器足够稳定，且坩埚质量差小于 0.1mg，空白曲线和蓝宝石曲线可以使用多次。

(3) 当需要在更宽的温度范围内获得更准确的结果时，温度范围可以被分为 2 个或多个的小段温度范围，每一段 50 到 100K 宽，第二段的开始温度应该比第一段的结束温度低 30K。

(4) 实验的开始温度要比数据获取点的温度低 30K。

(5) 两个等温段的时间一般为 2 到 10min。

3.2.2. DSC 蓝宝石法测试 ASTM 标准方法细节

(1) 与 ISO 和 JIS 标准测试方法相似。

(2) 因为毫克级的样品，所以样品要均一并有代表性。

(3) 化学反应和失重会导致测试无效，所以要仔细选择坩埚和温度范围。

(4) 合成蓝宝石最好是片状，实验室间的偏差小，推荐合成的蓝宝石（ α -氧化铝）标样为热流校

准标样。

(5) 必须要进行温度和热流校准。因为比热随温度的变化不大，所以温度不用经常校准，但热流校准则非常关键。

(6) 样品的形态与标样最好一致（粉末——粉末）（片——片）。

(7) 推荐至少每天做热流校准。

(8) 蓝宝石测试和样品测试使用同一坩埚。如果使用不同重量的坩埚，要考虑坩埚重量差别。

(9) 恒温段至少 4min，加热速率不能超过 20K/min。

(9) 如果样品质量变化大于等于 0.3%，则测试无效。

3.2.3. DSC 比热容测试注意事项

(1) 炉体清洁

对炉体通氧气空烧，空烧后一定要将炉体及传感器上的灰尘及灰分吹走。如果使用自动进样器，则一定要保证放置坩埚的转盘上无灰尘。

(2) 温度校准

因为比热是温度的函数，所以一定要对测试范围内的温度进行校准。加热速率包含在各种测试方

法中，如果温度不准，升温速率也不准，这将影响比热测量精度。

(3) 坩埚及类型

根据测试温度范围选择坩埚，并最好将样品压倒坩埚底部，坩埚底部要非常平整，提高热接触效果。坩埚最好有定位针，保证位置固定。每一个比热容测试使用质量相同的坩埚。

(4) 气体

静态空气或 50ml/min 氮气。

(5) 样品及制备

样品要与坩埚底部接触良好，可以用聚四氟乙烯棒将粉末样品压实。

特别细的粉末样品可能还有比较多的水分，要先进行除水处理。

样品最好是薄片状以减小接触热阻，粉末样品最好采用中等尺寸（约 0.1mm）以下的粉末颗粒。

样品必须是热稳定的固体、纤维、粉体和液体。因为样品为毫克级，所以样品的不均匀性会导致严重误差。化学反应或质量损失可能使测试无效。

导热性较差的样品通常会比比热容真值低 5%。

(6) 样品量

测试信号与样品量成正比，这意味着样品量越大越好，DSC 信号在 5mW 至 10mW 之间较好。但样品量大的同时会使得样品的导热性差，同时容易造成样品受热不均匀。

(7) 称重精度

重量准确度对比热测定非常重要，最好用百万分之一的天平称重样品。ASTM 标准要求至少是十万分之一的天平。

(8) 空白曲线

准确的比热容测试一定要减空白曲线，最好测试前能多做几遍空白曲线，前两遍用于调节仪器，第三遍曲线用于计算。

(9) 加热速率

经典的比热容测试的加热速率通常为 10K/min，如果想节省时间，20K/min 的加热速率也可以得到测试结果，但比热容测试的原则是加热速率越慢越好，以使得试样温度受热均匀。

(10) 参考材料

实际操作中参考材料可以采用蓝宝石，形状为片状。理论上最好是参考材料的比热容与样品越接近越好。

3.3. 样品大小和材料代表性比较

按照比热容的定义可知，无论是下落法还是差示扫描量热计法，被测样品尺寸和质量越大，样品吸收或放出的热量就越多，也就越便于得到准确的测试信号。

无论是那种测试方法，样品的大小主要取决于加热方式、温度和热流检测方式。

下落法比热容测试中，样品是整体加热方式以及大面积接触放热方式，所以被测样品可以在很大（是 DSC 样品的几十倍）的同时还能保证样品的温度均匀性和放热准确性。大样品恰恰是下落法比热容测试的重要特点，这非常有利于非均质材料的比热容测试，如各种内部多结构形式的复合材料和各种低密度的轻质材料等。而大试样同时也是下落法测量精度高的重要保证。

差示扫描量热仪比热容测试中，原则上样品也是越大越好。但由于受到仪器结构的限制，样品大多数是底部加热和测量形式。为保证样品具有良好的热接触性能、传热性能以及温度均匀性，要求样品和参考材料最好是片状，且还要是毫克量级的微量样品。这就使得差示扫描量热法测试中要在测量准确性和样品代表性之间进行妥协和权衡，样品量大代表性好但测量精度差，测量精度高则需要样品量小代表性差，因此差示扫描量热仪多用于均质材

料的比热容测试。

3.4. 测试温度范围比较

下落式比热容测试方法由于采用了绝热式量热计技术，可以轻松的实现上千度以上的高温测试，这也是国内外高温比热容测试多采用下落法的原因。

由于受到温差和热流信号探测技术的限制，一般标准的差示扫描量热仪最高温度不超过 800°C 。也有特制的上千度以上的差示扫描量热仪，但由于技术复杂度明显提高，使得仪器价格远高于普通差示扫描量热仪。

3.5. 测试效率比较

下落式比热容测试方法是一种单点温度测试方法，即测试样品在某个温度下的焓值和平均比热容，然后通过多个温度点焓值和平均比热容测试得到样品比热容随温度变化曲线。下落法看似不像差示扫描量热仪那样在样品温度连续变化过程中进行测量，但可以在设定温度下快速进行多个样品的连续测量。具体测试中，当第一个样品温度达到稳定后开始下落到绝热量热计中，在量热计热平衡过程中，可以导入第二个样品进行加热。当第一个样品在量热计达到热平衡并得到测试结果后，取出第一个样品后就可以下落第二个样品。如此连续操作方式可以极大提高下落法的测试效率，得到一条比热容温度变

化曲线的效率基本与差示扫描量热计相同。而如果是测量多个试样的比热容温度变化曲线，则可以在一个温度点下把所有被测样品测量一遍，然后在升温至下一个温度点进行另一轮的测量，这种多个试样的测试效率要远比差示扫描量热仪快很多。

差示扫描量热仪的测试过程则是一个典型的升降温过程，升降温必须按照设定的速率进行，而且为了保证测量精度，升降温速率还不能太快，因此差示扫描量热仪这种程序式的测试流程大大限制了测试效率。

4. 测试设备校准

下落式比热容测试方法是一种绝对测量方法，除了相应的温度传感器进行定期校准外，不再需要其它方式的校准。为了评价测试设备的测量准确度，可以采用 NIST 标准参考材料 SRM 720（蓝宝石）或高纯度蓝宝石做为被测样品进行考核或定期自检。

对于差示扫描量热计法测量比热容而言，则需要经常采用蓝宝石参考材料进行测量和校准，ASTM 标准测试方法甚至要求在每次比热容测试前都要进行校准。

另一方面，从理论上讲，差示扫描量热计法测量比热容过程中，要求参考材料的热容与样品热容

越接近越好，也就是说对于不同比热容样品测量最好采用已知的近似比热容参考材料才能最大限度的保证测量精度。在这方面，文献"Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis." Thermochimica Acta 331 (1999): 93-204 给出了详细的描述。

5. 下落式比热容测试仪器的应用情况

下落式比热容测试技术由于测量精度高而普遍应用于国内外的各个计量机构，相关文献可以参考中国计量院的研究论文：温丽梅, et al. "下落法测量材料比热的装置研究." 计量学报 z1 (2007): 300-304。

采用下落法测试材料比热容的文献报道也非常多，可以参考上海依阳实业有限公司官网上的大量文献报道：
<http://www.eyoungindustry.com/2013/1024/47.html>。

下落法比热容测试方法和差示扫描量热计测试方法在国内基本是同步发展，由于航天部门大量采用各种复合材料和高温材料，要求测量精度高和测试温度范围广。同时，由于材料研制和生产中的工艺和质量需求，往往要求大批量的对材料比热容进行测试。因此，综合考虑下落法和差示扫描量热计

法这两种方法的特点，国内航天系统几乎都选择了下落法做为材料工艺中的指定测试方法，并编制了相应的国军标测试方法。

6. 总结

综上所述，下落法和差示扫描量热计法比热容测试技术各有特点，下落法具有测量精度更高，测试样品大更具有代表性，操作上手容易，测试效率高，测试温度范围宽等特点。差示扫描量热计则具有微量样品和应用面更广的特点。两种方法各有千秋，相互互补，需根据具体使用情况进行选择。