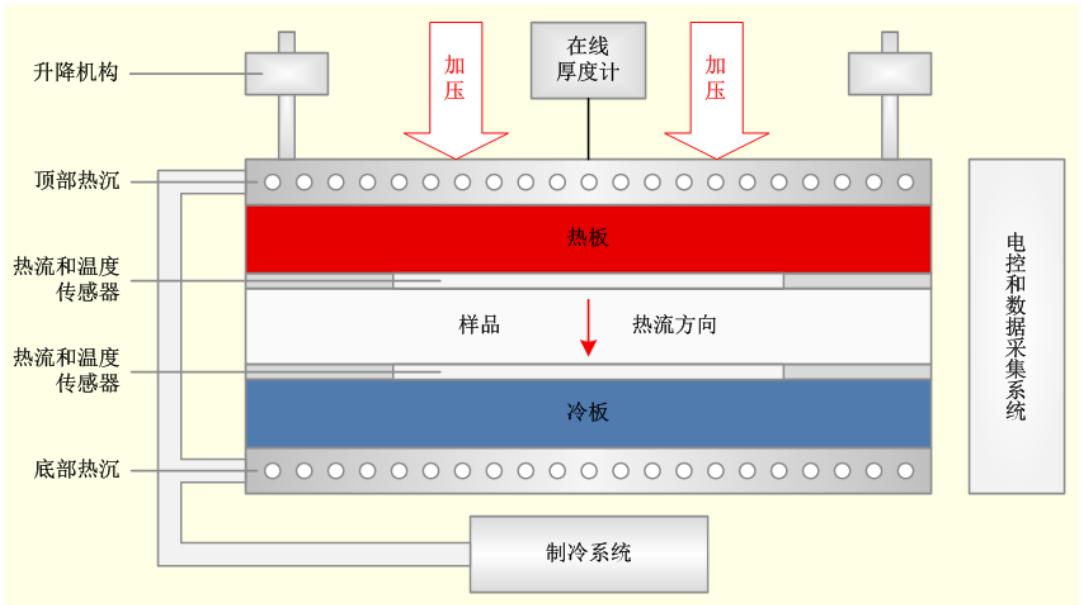


热分析测试技术应用——Application Note: 006

定形相变复合材料热性能标准 测试方法及其改进

Standard Test Method for Thermal Performance of Shape
Stabilized PCM Composites and Its Improvement



上海依阳实业有限公司

www.eyoungindustry.com

摘要：本文针对测试定形相变材料热性能的 ASTM C1784 动态热流计法 (DHFM), 从另外一个角度介绍了这种测试方法的具体实施过程, 使得 ASTM C1784 更容易被理解、掌握和推广应用。同时, 本文分析了 DHFM 方法在工程应用中存在的问题, 并提出了具体技术改进措施, 以便进一步研究工作的开展和真正解决各种大尺寸相变复合材料热性能的准确、可靠和快速测试问题, 以便建立更具有工程应用实际意义的新标准测试方法。

关键词：定形相变材料、热性能、动态热流计法、比热容、导热系数

1. 引言

相变材料 (PCM) 利用其熔融潜热以达到热存储或对环境或系统进行温度调控目的, 在建筑结构中越来越多的发现 PCM 的应用可以降低建筑能耗和调节室内温度。其基本原理是白天 PCM 吸收部分建筑热载荷并产生熔化, 而

在较低温度的夜间 PCM 冻结释放出热量 ,由此来稳定控制建筑物室内空间内温度。数值研究和现场试验表明 ,随着 PCM 在建筑物围护结构中的应用 ,负荷峰值小时得以减少 ,峰值需求时间得到移动 ,可节省高达 25%的制冷能源消耗 ,并明显提高生活舒适度。

过去的三十多年中 ,建筑法规越来越强调整能和能效 ,这导致建筑中普遍使用各种隔热技术。另一方面 ,PCM 技术在建筑领域中几乎没有什么实质性应用主要是因为它的初始成本要高于隔热技术 ,以及性能方面的问题 ,如易燃性和相变性能老化严重等。在过去几年中 ,随着 PCM 材料研究、封装技术、相稳定方法和阻燃剂等方面的发展已经解决了阻碍 PCM 应用的大部分问题。最近的研究表明 ,对于现存的隔热材料改造项目 ,更换或添加常规隔热材料可能并不总是改善建筑围护结构热能性能最划算的解决方案。

由于 PCM 性能和成本竞争力的提高 ,近年来市场上推出了多种集成 PCM 的建筑产品 ,如 PCM 墙体、PCM 增强隔热材料等。这些 PCM 集成部件的动态特性或相变特性 ,主要包括相变温度区间、潜热性能、过冷和滞后性能以及隔热性能 ,这些性能的准确测试对预测 PCM 产品

在整个系统尺度范围内的蓄热和节能潜力至关重要。在早期应用中，具有纯的和均匀的 PCM 集成入建筑部件中，如大型 PCM 壁芯、PCM 壁管。因此，利用单纯 PCM 的动态特性对 PCM 集成产品进行能量或热性能分析已成为一种普遍做法。传统上采用差分扫描量热仪（DSC）测量 PCM 产品中的纯 PCM 成分的动态特性，然而 DSC 方法适用于典型毫米尺度和毫克质量量级的样品，DSC 法还要求样品在成分上要相对均匀。

目前最先进的 PCM 产品与早期 PCM 应用完全不同，目前的 PCM 多是以毫米尺度包裹在结构件内部，例如 PCM 增强石膏板、形状稳定（Shape Stabilized）的定形 PCM 板和 PCM 纤维增强隔热材料等。这些 PCM 集成部件的动态热性能取决于几个关键指标，如构件内 PCM 的质量分数、构件的热容量和导热系数，以及存在的添加剂（火阻燃剂、导电抑制剂、粘合剂）。此外 PCM 本身的动态特性可能会因为周围材料和外来材料的引入而产生变化，因此 PCM 集成构件的动态特性与纯 PCM 的动态特性相比有显著差异。

先进的 PCM 产品在尺寸和质量上都会变得更大更重，而且在组合中往往非常不均匀而无法作为 DSC 测试中样

品。此外，大量的研究表明采用 DSC 测试系统所进行的单纯 PCM 热性能测试在可靠性和测试结果方面大多存在严重问题，需按照特定的操作规程执行才能得到准确结果，由此通过 DSC 得到的数据用于蓄热和节能模型计算时普遍造成性能评价的不精确性。

数值计算和实验研究表明，在建筑围护结构中加入 PCM 会显著提高建筑能耗性能，但需要对 PCM 的动态特性进行准确测量才能完成整个建筑的能耗模拟。此外，准确的动态测试数据对于优化建筑物内 PCM 的分布和位置、最大限度实现节能至关重要。

针对大尺寸 PCM 集成部件和产品的动态热性能的准确可靠测试，实际上面临着严峻的挑战。过去仅有的成熟的热性能测试评价方法一般是利用 DSC 进行测试，有时采用 T-history 法测量有限数量的材料。不幸的是 DSC 方法需要较小且相对均质的测试样品，在许多 PCM 增强结构产品中这一要求不切实际，因为这些材料不是均质材料，在 PCM 基混合物或复合材料情况下小样品不具有代表性。

为了解决大尺寸 PCM 集成部件和产品动态热性能的准确可靠测试问题，近些年来研究了一种实验室级别的测

试方法，这是一种基于传统稳态热流计法隔热性能测试技术(HFM)的动态测试技术，称之为动态热流计法(DHFM)。HFM 已经被广泛用于材料的稳态导热系数测量，DHFM 方法则是将 HFM 法进行了升级，这些升级通过对现有 HFM 设备的最小化改造和廉价硬件升级来实现对 PCM 复合材料热性能的准确测量。基于 DHFM 技术，美国 ASTM 在 2013 年制定了一个新的测试标准：ASTM C1784-13 “采用热流计装置测量相变材料及其产品储热特性的标准测试方法”，并在 2014 年颁布的修订版。尽管 DHFM 方法在工程实践中还存在一些不足，但至少使得在科学和工程领域对相变复合材料和相变材料增强产品获得了一个可靠和准确的测量工具，解决了一个标准测试方法有无问题。

上海依阳实业有限公司是从事材料的热物理性能测试技术研究和测试仪器生产的专业性机构，对传统稳态热流计法(HFM)测试技术有过深入的研究和深刻的理解，同时也生产这种测试仪器。通过对相变材料热性能测试方法(DHFM)的研究，证明了这种方法确实是一种现阶段比较有效的实验室级别的测试技术，对标准尺寸的相变复合材料样品的热性能可以做出准确的测量，但也在工程实践

中发现了大量存在的具体问题。

本文针对测试定形相变材料热性能的 ASTM C1784 动态热流计法 (DHFM), 从另外一个角度介绍了这种测试方法的具体实施过程, 使得 ASTM C1784 更容易被理解、掌握和推广应用。同时, 本文分析了 DHFM 方法在工程应用中存在的问题, 并提出了具体技术改进措施, 以便进一步研究工作的开展和真正解决各种大尺寸相变复合材料热性能的准确、可靠和快速测试问题, 以便建立更具有工程应用实际意义的新标准测试方法。

2. ASTM C1784 动态热流计法试验装置和仪器

动态热流计法 (DHFM) 使用了传统稳态热流计法 (HFM) 测试仪器, HFM 测试仪器是一种标准传热性能测量仪器, 通常用于测量导热系数在 $0.002 \sim 2.0 \text{ W/mk}$ 范围内的平板状样品。HFM 测试仪器通常由上下两个温度控制的金属均热板构成, 金属均热板上都装有温度和热流传感器, 如图 2-1 所示。

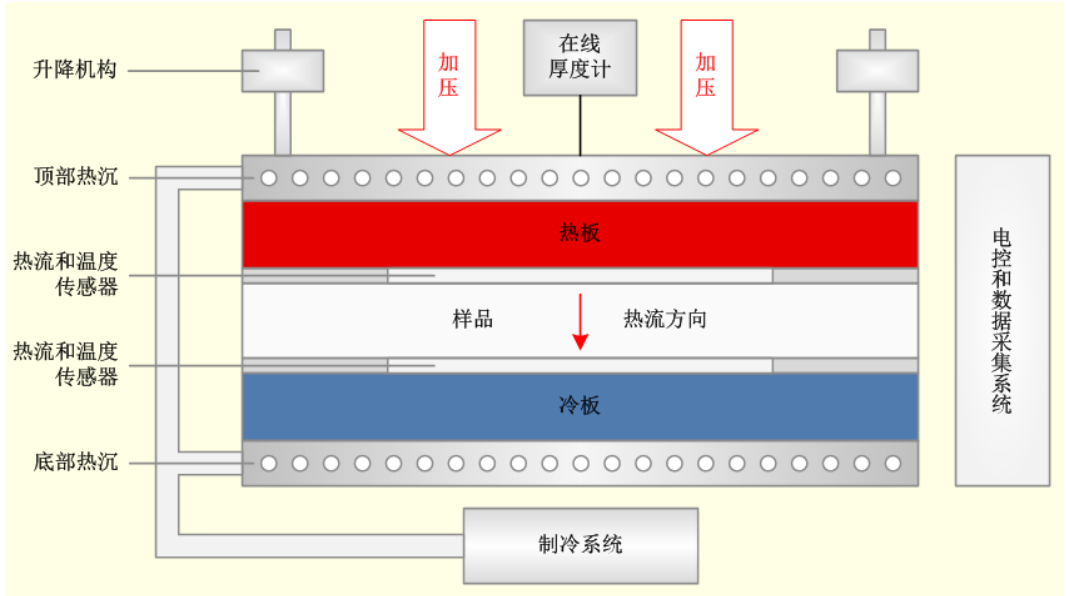


图 2-1 稳态热流计法热性能测定仪结构示意图

HFM 测量导热系数过程中需要在板状样品厚度方向上建立相应的一维稳态温度梯度，目前可以实现的热板最高温度可以达到 1000°C 、冷板温度最低可以达到 -180°C ，由此可以满足不同隔热材料对不同温区的导热系数测试需求。对于具有一定厚度 d 的板状样品，通过测量热流密度 q 和样品厚度上的温度差 ΔT ，可以按照下式计算得到样品厚度方向上的等效导热系数：

$$\lambda = (d \cdot q) / \Delta T \quad (2.1)$$

商品化标准的 HFM 测试仪器一般的样品尺寸为 $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ ，样品厚度范围为 $10 \sim 100\text{mm}$ ，用于热流

计进行热流密度测量的中心区域面积一般为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 。

动态热流计法 (DHFM) 对上述测试仪器的要求是仪器中的上下均热板内必须含有热流传感器, 样品被放置在这两个均热板之间, 而侧向被设计为绝热形式。无论何种升温方式, 测试过程中上下两个均热板始终处于相同温度。

2.1. ASTM C1784 动态热流计法简介

理论上 DHFM 法是一种可以应用于建筑物尺度试样的步进式 DSC 方法, DHFM 法的具体实施是在传统热流计法 (HFM) 测量仪器上进行改进和实施, 使用了由传统热流计法测试仪器生成的相同传热信息但采用了不同方法来确定动态热特性。

在 DHFM 法中有两种变温方式, 一种是类似于 DSC 的线性升降温方式, 但与 DSC 类似的缺点一样测量精度与升温速率有关; 另一种为台阶式升降温方式, 而 ASTM C1784 动态热流计法选用的就是这种变温方式。

当样品和上下均热板在初始温度 T_1 时达到稳态, 将上下两个均热板台阶式升温到另一个温度 T_2 并达到恒定。这个温度变化过程中的测量不再是稳态测量而是非稳态测量,

但记录了样品两侧的温度和热流密度随时间的变化，经过一定时间后两个均热板再次冷却到初始温度 T_1 ，这是一个典型的台阶式升降温测试过程，上下两个均热板温度变化形式如图 2-2 所示。

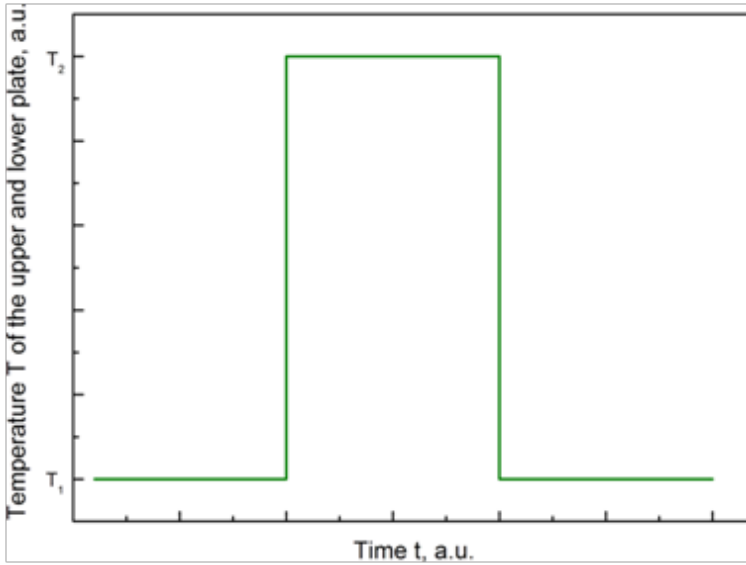


图 2-2 DHFM 法测量中均热板理想的温度变化示意图

在此温度变化范围内，样品吸收的总热焓 Δh 可以通过对热流密度进行积分计算得到：

$$\Delta h = \int_{T_1(t)}^{T_2(t)} q_{meas} dt \quad (2.2)$$

式中 q_{meas} 代表样品上下两面热流密度的测量值，即：

$$q_{meas} = q_{meas,l} + q_{meas,u} \quad (2.3)$$

由于样品与周围环境之间存在着侧向热流，因此必须

进行修正。侧向热流可以由下式给出：

$$q_{lat} = \Delta T_{lat} / R_{th} \quad (2.4)$$

样品与周围隔热材料之间的热阻 R_{th} 可以通过等温线中的焓变化线性拟合来确定，并受到样品与周围隔热材料之间温差 ΔT_{lat} 影响。当样品温度低于周围温度时侧向热流呈正向，反之为负向。

为得到良好的测试结果，除对侧向热流进行修正外，还需进行另外一种校正。因为热流测量装置本身具有一定的热容量，这意味着热流传感器测量的整个热流密度并不完全用于样品的加热或冷却。因此必须在没有样品的情况下进行额外的空载测量，以确定热流测量装置和热流传感器本身所吸收的热量。为此，空载时热流计法测试仪器的上下两个加热板需要封闭并执行相同的温度程序，即如图 2-2 所示的一个温度加热步长。在这个空载测量中确定的热流密度 q_{empty} ，也要从总热流密度测量值中减去：

$$q_{corr} = q_{meas} - q_{lat} - q_{empty} \quad (2.5)$$

由此，在 $\Delta T = T_2 - T_1$ 温度范围内，净焓值可以通过下式计算得到：

$$\Delta h = \int_{T_1(t)}^{T_2(t)} (q_{meas}(t) - q_{lat}(t) - q_{empty}(t)) dt \quad (2.6)$$

在图 2-3 中给出了测量的焓变化以及两种不同修正的示意图。

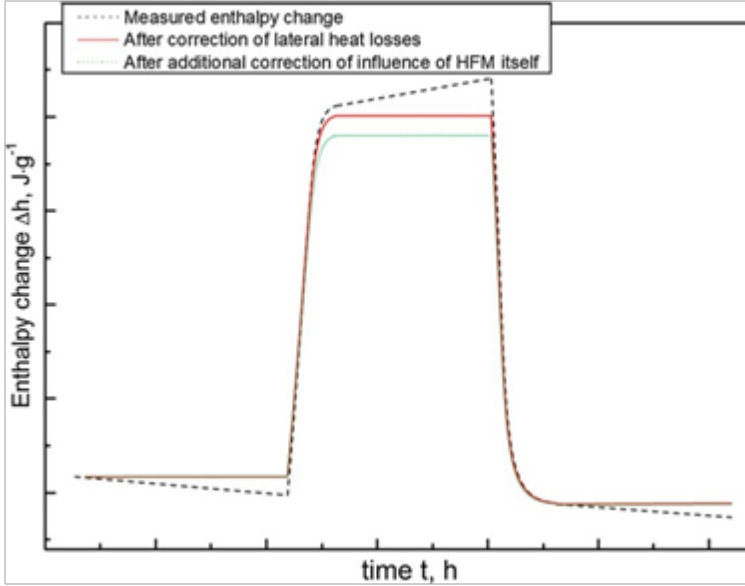


图 2-3 焓值变化测量以及所需进行的两种修正示意图

以上所述为一个标准温度步长变化过程中的测试和计算过程，在相变材料实际测试过程中要进行多个温度步长测试。在 ASTM C1784 中规定起始温度要低于相变材料熔点 10°C 以上，温度变化步长一般设定为 $1.5 \pm 0.5 \text{ K}$ ，每个步长加热和恒温时间至少要大于 2 小时，对于低导热相变材料加热恒温时间越长越好。整个测试过程中，升降温设定曲线、样品温度变化曲线和热流变化曲线形式如图

2-4 所示。

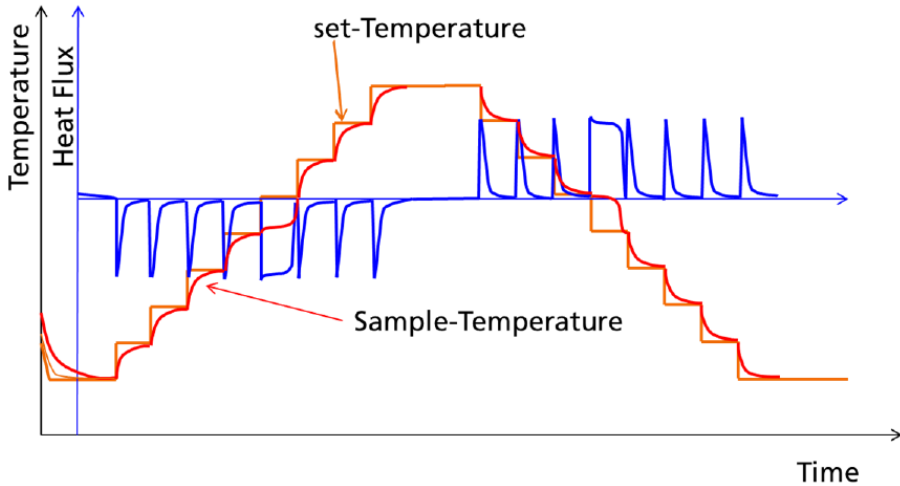


图 2-4 动态热流计法标准测试过程中的典型升降温曲线和热流变化曲线

3. ASTM C1784 热流计法试验考核

为了验证考核 ASTM C1784 动态热流计法以及相应测试仪器的可靠性和准确性,对不锈钢和 PCM 微胶囊石膏板这两种典型材料进行了测试。

选用不锈钢是因其有较高的比热容,而且采用标准 DSC 方法可以很容易测定不锈钢的比热容。不锈钢样品尺寸为 $200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 3\text{mm}$ 密度为 $\rho = (7711 \pm 231) \text{ kg} / \text{m}^3$, 另外一个用于 DSC 测量的样品重量为 9.750 mg 。

PCM 微胶囊石膏板选用国外商品化产品,按照石膏板

制造商提供的数据表,所嵌入的 PCM 相变发生在 23°C 左右,潜热 ΔH 约为 $200\text{ kJ} / \text{m}^2$,比热 c_p 约为 $13\text{ kJ} / \text{m}^2$,样品尺寸为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$,样品厚度为 $d = 12.2\text{ mm}$,密度为 $\rho = (821 \pm 25)\text{ kg} / \text{m}^3$,另外还为 T-History 法测试制作了尺寸为 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的额外样品。

3.1. 不锈钢材料测试结果

在不锈钢样品测试过程中,两个均热板被恒温至 19°C ,然后再将两个均热板温度提高到 29°C ,最后降回 19°C ,在每个温度点上分别恒定 10 小时,所记录的样品顶面和底面温度、热流密度以及周围环境温度变化如图 3-1 所示。对所测量的热流密度进行积分以确定不锈钢样品所吸收和放出的总热量,在图 3-2 中描述了焓值测量结果。观察图 3-2 中未被修正的热焓曲线,很明显即使达到了热平衡,水平方向的曲线也不笔直,而是向上倾斜。在这些区域中进行线性拟合可以确定样品与周围环境之间与温度相关的热阻 R_{th} 值,使用这个热阻 R_{th} 可以按照公式(2.4)对原始曲线进行修正。

采用热流计法测量装置在空载情况下进行了一个附加测量,并根据公式(2.5)将所积分的热流密度从曲线中减去

来修正测量热流的影响。

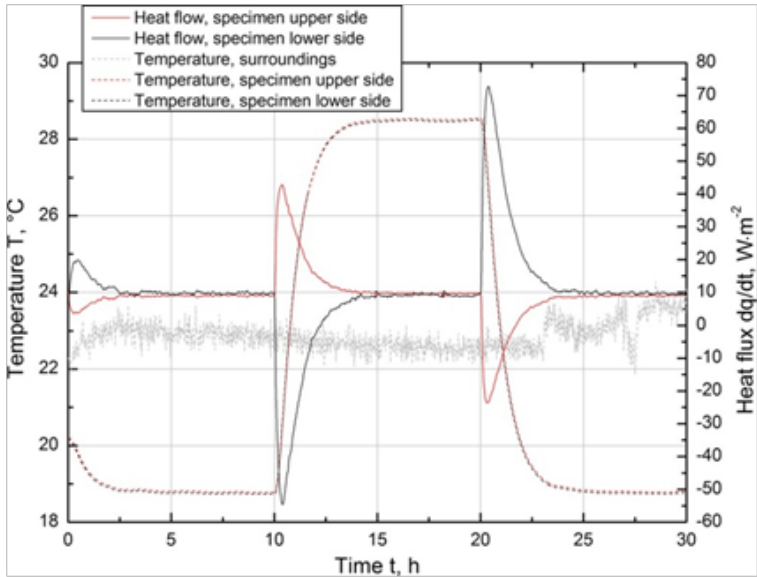


图 3-1 不锈钢样品顶面和底面温度和热流密度随时间变化测量值

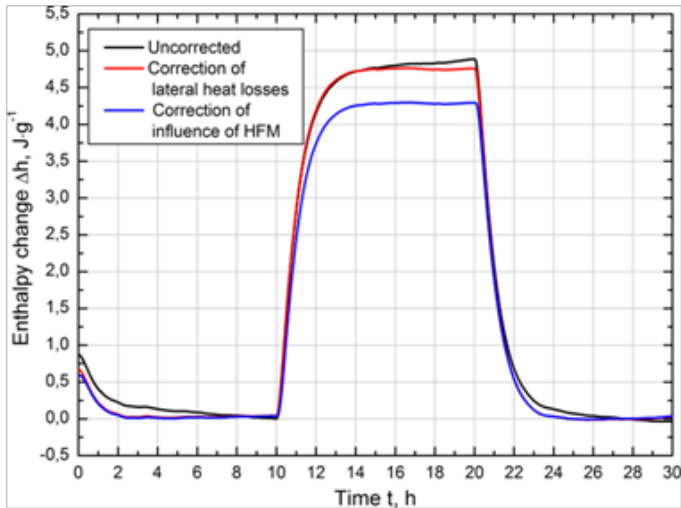


图 3-2 未修正、侧向热流修正以及全部修正后的焓值变化曲线

在完成这两项修正之后,可对样品的比热容进行测量,在 $19^{\circ}\text{C} \sim 29^{\circ}\text{C}$ 温度范围内所测量的样品平均比热容为 $c_{p,HFM} = (437 \pm 31) \text{ J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ 。如果考虑了动态热流计法测试仪器自身的测量不确定度,以及温度、样品密度和厚度测量不确定度,得到的这种热流计法测量不确定度计算为 $\pm 7\%$ ($k = 2$)。

采用 DSC 标准测试步骤对不锈钢的比热容进行了测量,结果结果为 $c_{p,HFM} = (445 \pm 22) \text{ J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$,其中 DSC 测量结果的不确定度为 $\pm 5\%$ ($k=2$)。

由此可见 DHFM 法与 DSC 法测量不确定度之间的偏差小于 2% ,这表明热流计法也可用于量热测量。

3.2. PCM 微胶囊石膏板测试结果

对镶有 PCM 微胶囊的石膏板进行了类似不锈钢那样的测量,然而温度变化范围和温度步长被重新设置以包括石膏板的整个相变温区,测量温度是在 $11 \sim 33^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行,每个温度都恒温 15 小时,毕竟石膏板的导热系数要比不锈钢低很多传热慢。

如图 3-3 所示为样品上、下两面温度和热流密度测试曲线,由于热流计的技术局限性,样品的上、下两面仍存

在约 1 K 的温差。

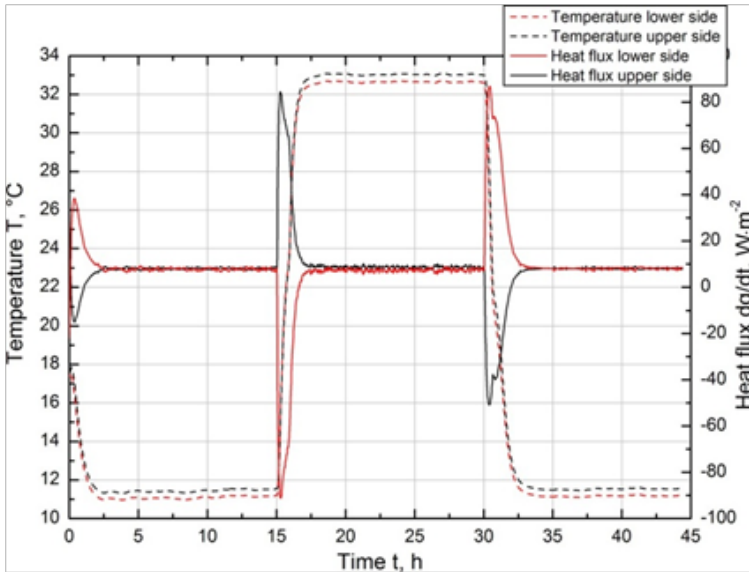


图 3-3 微胶囊石膏板样品上、下面温度和热流密度

如图 3-4 所示为积分热流密度所得到的焓值变化曲线，以及进行修正后的结果。

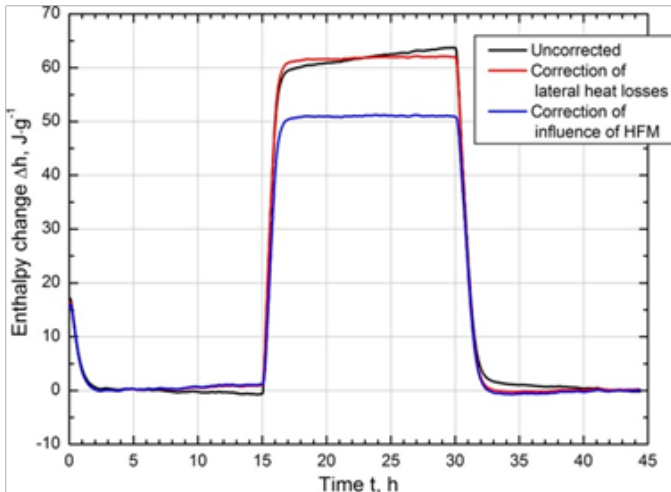


图 3-4 石膏板热焓的计算值和修正值

如图 3-5 所示为采用温度小步长标准试验得到的石膏板热焓随温度变化结果。

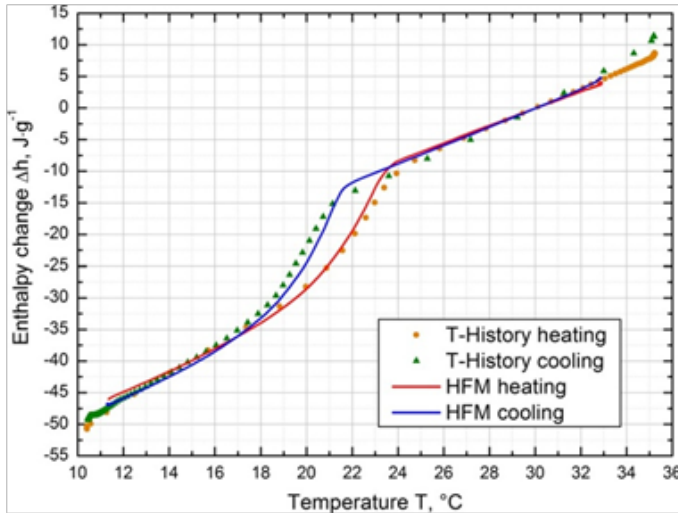


图 3-5 标准试验测试的热焓随温度变化曲线

根据石膏板制造商提供的数据，在 12 ~ 32°C 温度范围内热焓的变化应该为 $\Delta h_{lit} = 46 \text{ kJ} / \text{kg}$ 。热流计法测量装置的测量结果被确定为 $\Delta h_{meas} = (48 \pm 3) \text{ kJ} / \text{kg}$ 。两个测试结果相差了约 4%，热流计法热焓变化测量结果的相对不确定度为 $\pm 7\%$ ($k=2$)。

在图 3-5 中还显示了热流计法测量结果与 T-History 法测量结果的比较。在 T-History 法测量中，两个相同的测量单元由隔热材料、石墨箔和温度传感器组成，其中温度传感器用于测量周围环境和样品自身温度，被测样品分别暴

露在温度分别为 10°C到 36°C的环境中。

为了确定隔热材料的热阻，对具有已知比热容的参考材料进行了测量。通过测量隔热层热阻、样品温度和环境温度，可以计算出流经样品的热流。在考虑了温度、样品质量和参考材料质量测量不确定度，考虑了参考材料比热容，考虑了不同样品与参考材料测量单元之间温度差所引起的测量不确定度，计算 T-History 法测量热焓值随温度变化的不确定度为 $\pm 8.4\%$ ($k=2$)。采用 T-History 法测定的热焓变化值为 $\Delta h_{meas} = (50 \pm 4) \text{ kJ / kg}$ ，这与热流计法测量不确定度相一致。

3.3. 考核试验结论

采用动态热流计法测试仪器所进行的量热测量了非常满意的结果，测定的不锈钢比热容与 DSC 标准测量程序测量值相比偏差小于 2%。对 PCM 微胶囊石膏板进行的热流计法测试也非常成功，动态热流计法的测量结果与 T-History 法热焓值测量结果很一致。

由此可见，使用热流计法对定形相变材料热性能测试是一个非常有前途的方法，被测样品大小可以是很大尺寸范围的板状材料。

4. 标准测试方法测试应用

4.1. 动态热流计法与 DSC 法的对比测试

国外文献报道了使用 DHFM 和 DSC 同时进行了一系列的动态热测量以评估 DHFM 测试方法的准确性，如图 4-1 所示。对比测试中采用了生物基定形相变材料（ss-PCM）作为被测样品，因为这种材料既可以被制成微小颗粒样品也可以作为大尺寸板材以便直接比较上述二种测试方法。

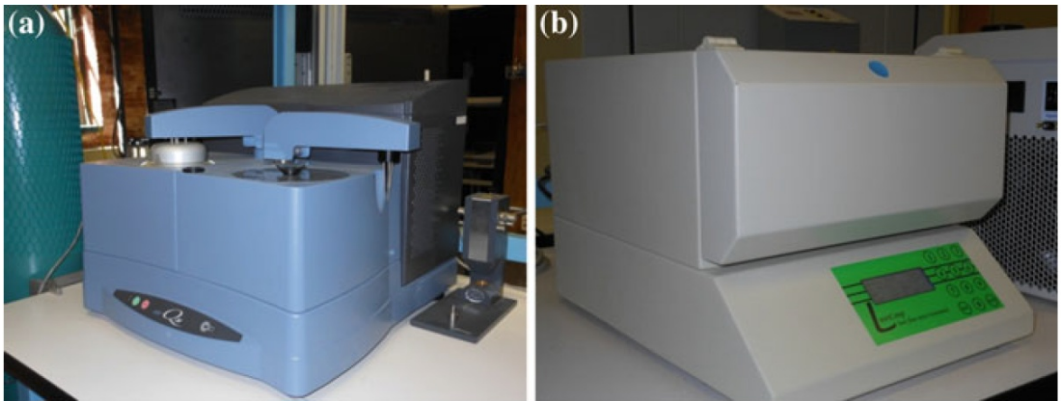


图 4-1 用于测定定形 PCM 材料的实验装置：(a) 差示扫描量热仪和 (b) 动态热流计法测量装置

如图 4-2 所示，在 DSC 测试中以不同升降温速率得到的 PCM 熔化过程中比热数据的峰值，会随着升降温速率发生变化，这在相变材料测试中是一个常见现象。即在

DSC 测试相变材料过程中，比热容峰值会随着变温速度的降低而向较低温度方向移动，相应于凝固过程中峰值会向较高温度方向移动，这个事实是由于 DSC 样品具有一定热容并导致其热响应滞后。

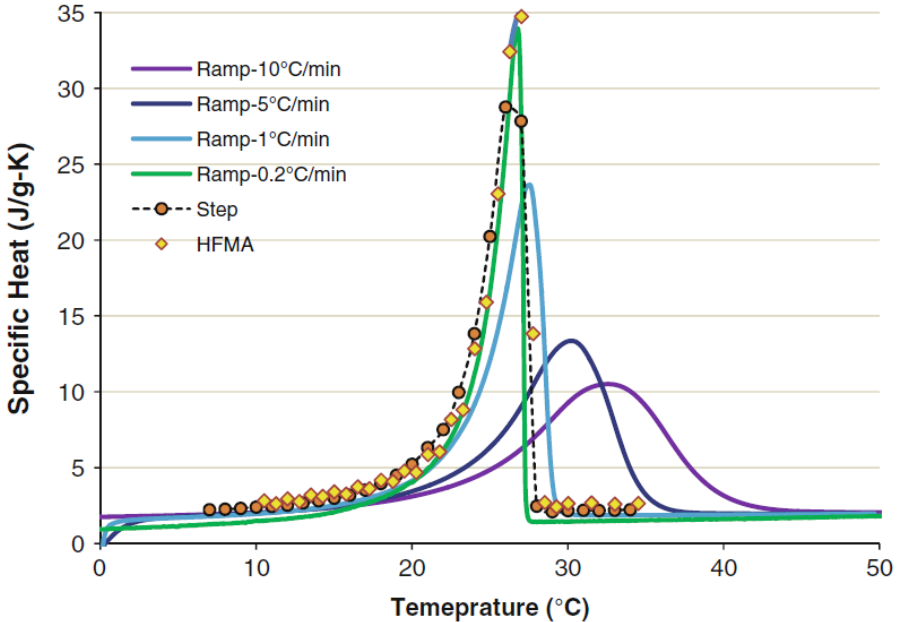


图 4-2 采用 DSC 和 DHFM 方法测量定形 PCM 的比热随温度变化结果

在 DSC 测试中较慢的变温速率使得样品有更多时间达到热平衡，这种现象可以通过比较最慢升温速率 (0.2°C/min) 和 DSC 步进恒温测试数据得到验证。

采用 DHFM 法对 4mm 厚的定形 PCM 薄片样品进行了测试，分别对熔融和凝固过程进行了单独测量，所使用

的温度步长为 1.5°C ,测试结果如图 4-2 所示。从测试结果可以看出 DHFM 法测得的比热容随温度变化曲线与 DSC 最慢变温速率时的测试结果吻合的非常好。

4.2. 采用 DHFM 法测试评价 PCM 产品

有国外文献报道了使用 DHFM 法测试了五种典型 PCM 集成建筑产品 ,同时对测试方法进行了更深入的研究。

4.2.1. PCM 增强石膏板

该产品是一个 0.5 in 厚的石膏板 ,其中石蜡微胶囊 PCM 的重量百分比为 25%。为使 PCM 产品适应仪器测试 ,样品被切成 12×12 in 尺寸的正方形。通过进行的熔化和凝固 (冻结) 试验研究了样品的过冷和滞后效应 ,对 PCM 微胶囊进行的 DSC 测试表明 PCM 的相变区间为 $16\sim 26^{\circ}\text{C}$,因此 DHFM 测试温度范围设定为 $6\sim 32^{\circ}\text{C}$,温度步长为 1.5°C 。采用比 DSC 测试温度范围更宽的测试温度区间更有利于捕捉样品相变过程中的细节。为了检验 DHFM 法的重复性以及温度步长对测量结果的影响 ,在 $1\sim 2.5^{\circ}\text{C}$ 之间选择不同步长进行了一个非均匀温度步长变化的附加循环试验。

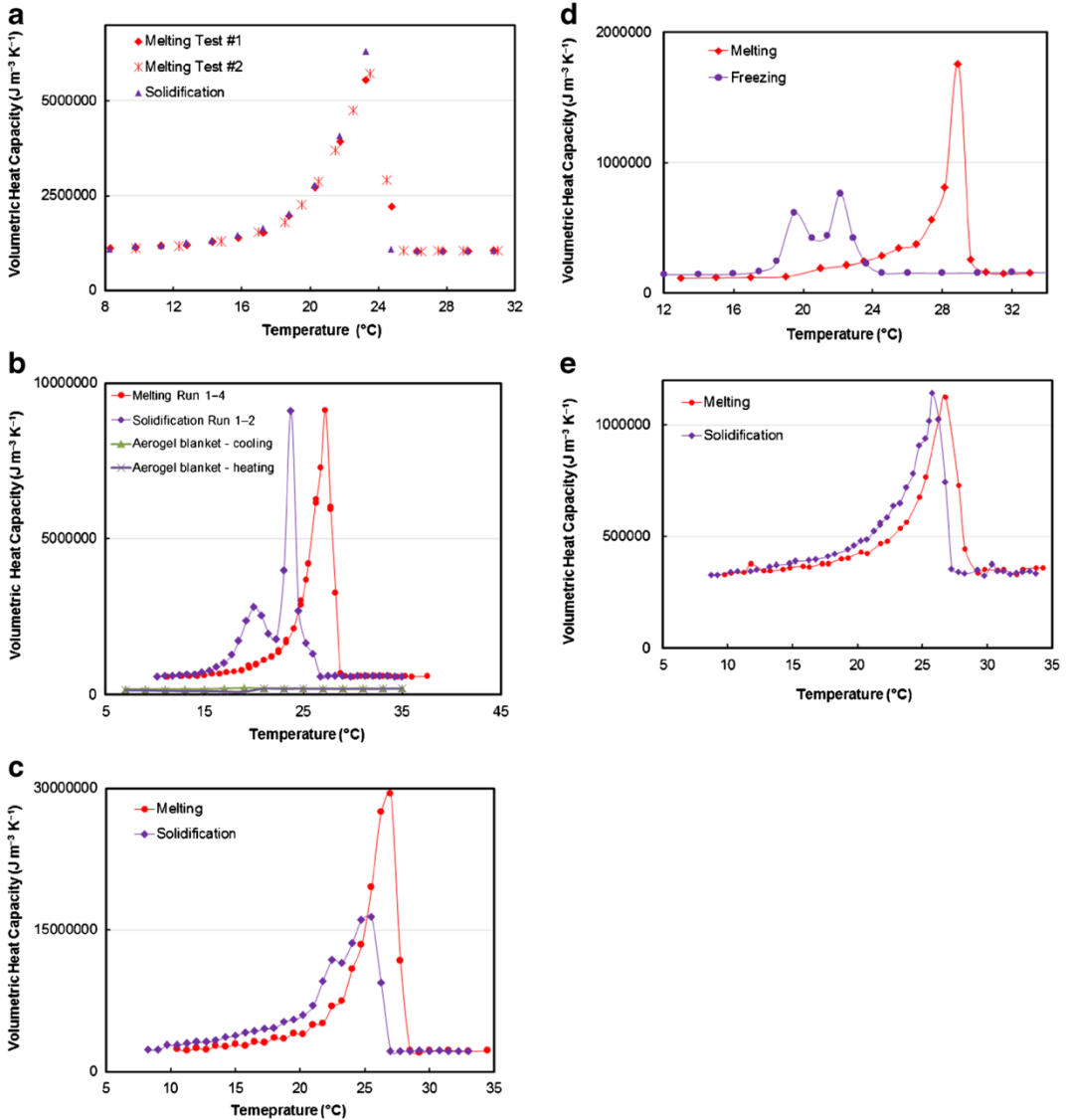


图 4-3 采用 DHFM 法测量 PCM 产品体积热容随温度的变化曲线；(a) PCM 增强石膏板；(b) PCM 气凝胶复合材料；(c) 定型 PCM 板；(d) PCM 增强纤维素板；(e) 定型 PCM 增强纤维素板

图 4-3 中描述了两个熔化和一个凝固试验过程中测试得到的体积热容随温度的变化结果，从图中可以看出熔化

和凝固试验测试的数据点基本是一致的，图中还能观察到一个可忽略的过冷和滞后效应，这是石蜡 PCM 的一个共同特点，也是 PCM 增强建筑构件所希望具有的特点。在 18 和 25°C 附近分别发生了熔化和凝固，这表示相变活动温度范围约为 8°C。当 PCM 分别在固态和液态状态时，所测得的试样感热能力大约 1.15 和 1.05 MJ / (m³K)。当 PCM 为固态时热容量随温度的升高而增加，当 PCM 熔化后热容量保持恒定。相同温度下测量的热容值非常相似，这验证了 DHFM 方法的重复性非常好。

4.2.2. PCM 气凝胶复合材料

PCM 气凝胶复合材料由一层 PCM 薄薄覆盖在 3/8 in 厚的气凝胶隔热毯表面，该样品是将阿斯彭气凝胶经生物基 PCM 进行处理后制成。DSC 测试表明纯 PCM 样品在热容方面存在较大峰值，这说明可能需要一个小于 1°C 的高分辨率温度步长来准确捕捉到数据的尖峰轮廓。热流传感器的灵敏度通常只能达到 1°C 左右的温度步长，这就限制了 1°C 以下更高分辨率温度步长的使用。为了提高温度步长的分辨率，开发了一种新的试验技巧，使得在 1.5°C 的步长中也能获得足够的温度灵敏度，即根据所需的分辨率，所运行的重复测量相互偏移量等于步长大小除以所要求的

分辨率，例如，如果需要 0.5°C 的分辨率，则需要进行三次重复测试 ($=1.5^{\circ}\text{C}/0.5=3$)，第一次测试步长设置为 T_0 、 $T_0 + 1.5$ 、 $T_0 + 3$ 、...，第二次测试步长设置为 $T_0 + 0.5$ 、 $T_0 + 2$ 、 $T_0 + 3.5$ 、...，第三次测试步长设置为 $T_0 + 1$ 、 $T_0 + 2.5$ 、 $T_0 + 4$ 、...，其中 T_0 为任意相同的起始温度设定点。结合这三次测试得到的测试数据可以足够提供 0.5°C 的分辨率。类似，对于一个分辨率为 0.75°C 的测试试验，可以进行两次试验 ($=1.5^{\circ}\text{C}/0.75^{\circ}\text{C}=2$)，第一次测试步长设置为 T_0 、 $T_0 + 1.5$ 、 $T_0 + 3$ 、...，第二次测试步长设置为 $T_0 + 0.75$ 、 $T_0 + 2.25$ 、 $T_0 + 3.75$ 、...。

进行了三次熔融和两次凝固试验以检验上述方法的有效性，图 4-3 (b) 描述了组合测试所得到测试结果，分别为熔融和冻结过程得到了 0.5°C 和 0.75°C 的有效分辨率。通过对组合数据进行处理得到的平滑曲线证明了该方法在提高动态数据精度方面的有效性和重要性，可以通过提高温度分辨率来捕获热容曲线的精细细节，但明显会增加测试工作量。

从测试结果中可以观察到熔化发生在 19.5°C 附近而峰值在 27.25°C 附近，凝固循环可以用发生在 20°C 和 23.77°C 处的两个峰值来进行标识，这表明 PCM 气凝胶复合材料

中的 PCM 是两种（或更多种）不同化学物质的不均匀混合物，其凝固温度略有不同。熔化和凝固轮廓在幅度和形状上都有很大不同，相差一个约 3.5°C 的过冷温度。重复进行的一次熔融试验可以观察到热容测量数据无差异，这表明 DHFM 法具有良好的重复性。

4.2.3. 定形 PCM 板

这种定形 PCM 产品是由生物废料中提取的石蜡通过 1 毫米厚薄板轧辊制造而成，为能适合 HFMA 测试仪器，从板料卷中切割 20×20 cm 的样品，为了提高信噪比增大热容，将四个这样的样品进行叠加以形成一个 4 mm 厚的被测样品。

DSC 测试表明需要的分辨率要小于 1°C 才能便于准确捕获热容变化曲线轮廓，按照上述测试步骤分别进行了两次熔融和凝固试验，所采用的有效分辨率为 0.75°C 。

4.2.4. PCM 增强纤维素隔热材料

该 PCM 产品是由重量百分比为 20% 的生物基 PCM 与纤维素隔热材料混合吹炼而成，通过一个 12×12 in 的薄泡沫边框以固定 PCM 增强纤维素隔热材料样品。采用不均匀温度步长进行多次试验，实现了在接近峰值处有 0.75°C 左

右的有效分辨率。在 28.9°C 处可以观察到熔化尖峰，在 22.15°C 和 19.5°C 附近可以观察到凝固过程的两个尖峰，可以发现一个约为 7°C 的较大过冷温度，这是生物基 PCM 的典型特征，两个峰值表明 PCM 是由两个（或更多）纯 PCM 组成的混合物。

4.2.5. 定形 PCM 增强纤维素隔热材料

这种 PCM 产品由 30% 重量比均匀分散的定形 PCM 颗粒与纤维素绝隔热材料混合而成，PCM 颗粒约 $1\sim 3\text{ mm}$ 长。采用一个 $8\times 8\text{ in}$ 的泡沫框架固定纤维素隔热材料样品，分别对熔化和凝固进行了两次试验以获得 0.75°C 的温度分辨率，图 4-3 (e) 显示了熔化和凝固峰分别发生在 27°C 和 25.5°C 附近，表现出大约 1.5°C 左右的过冷温度。

4.3. 结论

从原理上讲，对热流传感器上的热流信号进行时间积分可以确定一个温度步长变化过程中的热焓变化。通过对各种典型 PCM 产品使用 DHFM 方法测试其动态热性能以及 DSC 测试结果的对比，证明了 DHFM 方法的可靠性和准确性。为了提高温度分辨率，ASTM C1784 中规定了采用 $1.5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 最小温度步长进行测试以获得充分的测量

灵敏度。但根据所需分辨率，附加的重复测量的次数等于步长大小除以所要求的分辨率，由此在动态热性能测量中，可以进行多组重复测试可以获得低至 0.5°C 的有效分辨率。重复测量得出了几乎相同的测量结果，展示了 DHFM 方法的重复性非常好。

5. 标准测试方法存在的问题

从上述研究和文献报道可以看出，采用 ASTM C1784 的 DHFM 方法可以很好的解决各种形式相变材料热性能随温度变化的取样测试问题，但在实际工程应用中还面临着以下问题和挑战，这也是到目前为止这种新方法还没有普及应用的重要原因。

5.1. 稳态法测试时间漫长

按照 ASTM C1784 中对 DHFM 方法的规定，每个温度点上的测试时间至少要 2 个小时以保证被测样品温度均匀与恒定，温度变化步长一般为 1.5°C 甚至更低以保证具有足够温度分辨率以获得热容随温度变化的完整尖峰曲线信息。按照这些规定进行整个温度范围内的测试，如 30°C 的温度范围，那么整个冷热升降温过程就需要至少测试 $2 \times 20 = 40$

个温度点，整个测试时间就为 80 个小时将近 3 天多。这还仅仅是一个样品的单次测量试验，如果还要进行变步长的重复性测试，整个测试试验时间将更加漫长，这在实际应用中是一种非常罕见的测试方法，也对测试仪器、测试环境和测试人员等因素提出了很高的要求，也制约了这种测试方法的推广应用。

5.2. 测量精度受到热流传感器限制

DHFM 测试方法中的核心技术是热流传感器，而热流传感器连同温度传感器是直接镶嵌入测量装置的冷热均温板内，仪器的整体测量误差绝大部分是热流传感器误差。

由于原理和制造工艺的影响，热流传感器的测量不确定度一般至少为 $\pm 5\%$ 甚至更大，而且在耐温性和耐腐蚀性方面较差，长期使用温度一般在 200°C 以下。热流传感器在按照到测试仪器之前要进行校准，与温度传感器一样，安装之后将无法再进行校准，这些都是影响 DHFM 法测试仪器长期使用测量精度差的主要原因。

5.3. 属于实验室级别小尺寸取样测试方法

在各种蓄热和节能工程应用中，相变材料一般为固液相变材料。由于此类材料会发生固相液相转变，在实际应

用中首先要解决的就是如何封装相变材料从而解决防止其泄露的问题。以相变材料在建筑行业中的应用为例，一般而言相变材料的封装方式有以下几种：

(1) 直接混合：即通过直接混合或沉浸的方式将相变材料混入或渗入建筑材料(石膏、水泥、混凝土、砂浆、保温材料等)中 ,这是最简单的一种封装手段与应用方式。

(2)宏观封装 :将相变材料封装到金属管、金属球、塑料袋等内部，具体形式有管式、袋式、板式、球式等。

(3) 微观封装：将相变材料封装入一个由高分子聚合材料制成的且直径较小(一般 1 mm 以下)的微胶囊中，这种封装方式能较好地解决相变材料的泄露问题。

(4) 定形相变材料封装：该封装方式是将相变材料（芯材）和高分子支撑与封装材料（囊材）复合形成定形相变材料构件，再将该构件应用于墙体。

在依据 ASTM C1784 测试相变材料过程中所采用的测试仪器是基于热流计法（HFM）的导热系数测定仪，被测样品尺寸一般规定有尺寸限制。目前国内外，包括上海依阳实业有限公司，所生产的热流计法（HFM）的导热系数测定仪，样品的尺寸一般为 300 mm×300 mm，样品厚度范

围为 10 ~ 100 mm。尽管可以定制各种样品尺寸的导热仪，但无论哪种型号的导热仪样品尺寸都是固定形式，测试时都需要对材料进行切割取样。

对于上述建筑用相变材料部件而言，部件一般都是宏观非均质材料，一旦制成后便无法破坏取样，大多数集成相变材料的建筑部件根本无法直接做为样品放入导热仪中进行测试，因此很多建筑部件都采用更大尺寸的热箱法对建筑部件（如建筑墙体等）进行测试。

由此可见，为了能覆盖各种形式和各种尺寸的相变复合材料和部件热性能测试，就需要建立更通用的 DHFM 法测量装置，拓宽 ASTM C1784 的应用范围。

5.4. 单样品测试形式

按照 ASTM C1784 的规定，DHFM 法测试过程中一般为单样品形式，一次试验只能测试一个样品，绝大多数相应的测试仪器也是如此。

6. 新型动态测试方法

通过对 ASTM C1784 标准测试方法的分析并结合实际

测试应用中的体会,可以发现 ASTM C1784 中的 DHFM 法测试是一种解决相变材料热性能测试的有效手段,但也是一种非常无奈的选择。由于存在很多实际问题,在实际工程中推广应用比较困难。

为工程中相变材料热性能测试提供真正准确可靠和高效的测试手段,上海依阳实业有限公司结合多年材料热性能高效测试技术研究方面的经验以及开展的研究工作,针对相变材料热性能的高效测试提出了一种新型动态测试方法,这种新型动态法的主要特点如下:

(1) 热分析测试的核心是准确测量变温过程中被测样品吸收和放出的实时热流量,即进出样品的热流密度的动态准确测量。通过研究我们在 ASTM C1784 标准测试方法基础上建立了新型的测试模型,一方面采用新型的高精度量热技术来代替热流计实现对热流的准确测量,并可实现热流传感器和温度传感器的随时校准;另一方面采用类似 DSC 测试过程中的线性升降温方式,一次完整温度区间内的线性升降温循环过程就可以完成整个测试试验,提高测试效率几十倍,大幅度减少测试时间,由此可以真正实现工程中上百次甚至几百次冷热循环的可靠性考核试验和蓄热性能衰减性考核试验。

(2)采用新型的测试模型可实现多个热性能参数同时测量,可在一次升降温往返过程中测试得到多个性能参数,固相和液相比热、相变温度、相变焓、热扩散系数和导热系数。

(3)采用大尺寸箱体式加热形式,可以对任何小于箱体尺寸的板状材料和部件进行测试,可以满足绝大多数集成相变材料的工程部件热性能测试需要,最重要的是在大尺寸箱体内可以放置多个被测样品,在试验箱体内对多个部件进行同时测量,由此可以进一步大幅度的提高测试效率。

这种新型动态热性能测试方法已经过大量有限元热分析计算,从理论上验证了这种方法的可行性,目前正处于可行性试验阶段。