ICS 81.080

Q 46



CISA

××××-××-××发布

耐火材料 比热容试验方法

（差示扫描量热法）

Refractory materials—Determination of specific heat capacity

(Differential scanning calorimetry)

（征求意见稿）

中国钢铁工业协会发布

××××-××-××实施

T/CISA XXXX-XXXX

前  言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国耐火材料标准化技术委员会（SAC/TC 193）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

**耐****火材料 比热容试验方法（差式扫描量热法）**

**1范围**

本文件规定了耐火材料比热容试验方法（差示扫描量热法）的定义、原理、设备、试样、试验步骤、结果计算及试验报告。

本文件适用于测定耐火材料在室温~1500℃温度范围内的比热容，如果测量仪器、样品坩埚可满足更高温度的使用要求，试验温度范围可以扩展到更大的范围。

**2规范性引用文件**

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4513.2 不定形耐火材料 第2部分：取样

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10325 定形耐火制品验收抽样检验规则

GB/T 17617 耐火原料抽样检验规则

**3定义**

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

比热容 specific heat capacity

单位质量物质升高（或下降）单位温度所需要吸收（或放出）的热量。

3.2

差式扫描量热法differential scanning calorimetry(DSC)

在程序控温下，测量输入到试样和参比物的功率差（或以热的形式）与温度关系的一种分析方法。

**4原理**

差示扫描量热法是在程序控温下，测量待测物质和参比物质的功率差与温度关系的一种技术。在规定的气氛下，分别进行三次试验：（1）空白试验（样品端和参比端均为空坩埚；（2）校准试验（样品端样品坩埚内放置参比物质，参比端为空坩埚）；（3）试样试验（样品端样品坩埚内放置待测试样，参比端为空坩埚）。分别记录DSC热曲线，比较待测试样、参比物质和空坩埚的DSC热曲线的不同，计算出待测试样的比热容。

**5 设备**

5.1 **差示扫描量热仪（**DSC**）：**主要包括DSC测试单元、温度控制器和记录装置几部分。

5.1.1 DSC测试单元

5.1.1.1加热炉：加热炉应具有加热到1 500 ℃以上的能力。

5.1.1.2温度传感器：能够显示样品温度，温度灵敏度± 10 mK，约0. 01 ℃。

5.1.1.3差热传感器：能够测定样品与空坩埚之间l μW的热流差。

5.1.1.4 能保持测试区域惰性气体流量在10 mL/min~50 mL/min内任意一个值，并且上下波

动不超过5 mL/min。

注：若担心样品在空气中被氧化，则需使用纯度超过99%的氮气、氩气或氦气等惰性气体对样品进行保护。

5.1.2温度控制器：通过加热实现温度的程序控制，能选择升温速率从10 ℃/min〜20 ℃/min内任意选定值（精度±0.1 ℃ /min)，也要能实现恒温控制（精度±0.1 ℃ )。

5.1.3记录装置：能够采集数字信号或者模拟信号，自动记录DSC曲线。

5.2**容器：**用于盛放试样和参比物，由平底坩埚和盖子构成，具有良好的导热性能，在测试条件下不与试样或气氛发生物理或化学反应。一般使用仪器厂家配套的铂金坩埚或氧化铝坩埚。

5.3**天平：**用于称量样品及坩埚，量程不小于100 mg，精度±10 μg。

5.4**标准样品：**人工合成蓝宝石圆片，质量10 mg ~100 mg。

**6试样**

6.1**采样**

按GB/T 10325、GB/T 17617和GB/T 4513.2采集实验室样品。

6.2**制备**

6.2.1将实验室样品全部破碎至6.7 mm以下，按四分法缩分至约200 g。

6.2.2 将缩分后的样品粉碎至0.5 mm以下，继续缩分，并加工成粒度小于0.090 mm的试样。

注：由于比热容测试样品用量较小，对于非均质、多物相的耐火材料，为取得具有统计意义的结果，反应材料的真实特性，建议取多个试样进行测量。

6.2.3 试验前，试样应在110 ℃±5 ℃干燥至恒重，至少在干燥箱中烘干2 h，前后两次连续称量试样的质量差小于0.1%。每次称量前，试样应置于干燥器内冷却至室温。

6.3试验前，通常应对接收到的样品进行分析。如果试样在测试过程中质量可能会发生变化，在测试前应对样品进行预处理，并在报告中注明。

**7试验步骤**

7.1 **空白试验**

7.1.1 DSC仪器开启后，预热一段时间使仪器处于稳定状态。试验者有责任确认仪器已经处于稳定状态后再进行试样测试。

7.1.2在整个试验过程中用干燥氮气（或者其它惰性气体）吹扫DSC仪器，气流大小控制在10 mL/min～50 mL/min。

7.1.3将带盖空坩埚和带盖参比坩埚（如果可能，挑选质量相当的坩埚作为样品坩埚和参比坩埚）放在DSC仪器的炉腔内。

注：坩埚在炉腔内的位置须尽量调整至热电偶的正中、保持左右对称。在其后的测试中，参比坩埚的位置原则上不应再动。样品坩埚在更换样品后重新放入炉内时，其放置的位置应尽量保持前后一致。

7.1.4加热DSC试验区域温度至试验起始温度，加热速率为10 ℃/min。

7.1.5保持DSC试验区域在试验起始温度下恒温至少10 min，建立平衡，记录热曲线。

7.1.6加热试样，以10 ℃/min的加热速率从试验起始温度到目标终点温度，继续记录热曲线。

7.1.7在试验目标终点温度下恒温至少10 min，建立平衡。记录热曲线。

7.1.8通过7.1.1～7.1.7步骤获得测量基线。

7.2**校准试验**

7.2.1称量标准样品（人工合成蓝宝石）的质量，精确至0.01 mg。

7.2.2 将标准样品（人工合成蓝宝石）放置到7.1.3中使用的带盖空坩埚中。

7.2.3 重复7.1.1~7.1.7步骤, 获得标准样品（人工合成蓝宝石）的DSC曲线。。

7.2.4测量结束后，取出标准样品。

**7.3 试样试验**

7.3.1称量待测试样的质量，精确至0.01 mg。

注：为保证试样产生的热流信号与标样的接近，即试样的比热容与质量的乘积与标样比热容（已知）与质量（已知）的乘积接近，测试前预估下待测试样的比热容，计算出所需试样质量，建议试样量取50 mg～100 mg。

7.3.2 将称量好的试样放置到7.1.3中使用的带盖空坩埚中，将样品平铺于坩埚底部，采用合适的手段将样品压实或振实，保证样品与坩埚底部接触良好。

注：如果空白试样、校准试验及试样试验中样品端坩埚是同一个坩埚的话，计算结果时可以简化。假如使用的是不同坩埚，那么不同坩埚之间的质量差需要校正。

7.3.3 重复7.1.1~7.1.7步骤。

7.3.4 通过7.3.1~7.3.3步骤获得待测试样的DSC曲线。

8 **结果计算**

8.1 通过步骤7.1~7.3获得空白、校准、试样试验的DSC曲线，见图1。

8.2 在温度T时测量空白试验DSC曲线和校准试验DSC曲线间距离（即温度T下，基线到比热容标准物线的距离），见图1中的*D*st。

8.3在温度T时测量空白试验DSC曲线和样品试验DSC曲线间距离（即温度T下，基线到样品线的距离），见图1中的*D*s。

8.4 应定期参照仪器厂家提供的校正规程对DSC设备进行温度校正和量热灵敏度校正。

**图1 比热容测量（空白、校准、试样试验）的典型DSC曲线**

8.5量热灵敏度E可以根据比热容标准物的比热容值和样品坩埚的比热容值计算出来，具体计算见式（1）:

（1）

式中：

b——加热速率，单位为摄氏度每分钟（℃ / min）；

*C*p(st) ——比热容标准物的比热容，单位为焦耳每克每开尔文（J / (g·K)）；

*C*p(C) ——样品坩埚的比热容，单位为焦耳每克每开尔文（J / (g·K)）；

E——DSC仪器量热灵敏度；

*D*st——给定温度时空坩埚热曲线和比热容标准物热曲线垂直位移值，单位为毫瓦（mW）；

*W*st——比热容标准物质量，单位为毫克（mg）；

△*W*——空坩埚和比热容标准物坩埚之间质量差，单位为毫克（mg）。假如比热容标准物坩埚和空坩埚不是同一个。

注：如果坩埚质量差△*W*小于样品质量的0.1%，那么在式（1）的右边第二个修正项可以忽略。

8.6用量热灵敏度E计算样品的比热容，计算公式见式（2）:

……………………………………… (2)

式中：

*C*P(S) ——样品的比热容，单位为为焦耳每克每开尔文度（J/ (gK)）;

*D*s——给定温度时空坩埚热曲线和测试样品热曲线垂直位移值，单位为毫瓦（mW）;

△*W*——空坩埚和比热容标准物坩埚之间质量差，单位为毫克（mg）。假如比热容标准物坩埚和空坩埚不是同一个。

8.7 如果试样坩埚、比热容标准物坩埚及空坩埚的质量相当，差值在样品质量0.1%以内，并且每次测定比热容前都进行热流校淮，用式（3）计算比热容：

……………………………………… (3)

式中：

CP(S) ——样品的比热容，单位为为焦耳每克每开尔文度[J/ (gK)]；

CP(st) ——比热容标准样品的比热容，单位为为焦耳每克每开尔文度[J/ (gK)]；

Ds——给定温度时空白试验DSC曲线和样品试验DSC曲线垂直位移值，单位为毫瓦（mW）；

Dst——给定温度时空白试验DSC曲线和校准试验DSC热曲线垂直位移值，单位为毫瓦（mW）；

Ws——样品的质量，单位为毫克（mg）；

Wst——比热容标准物的质量，单位为毫克（mg）。

8.8 计算结果按GB/T 8170进行修约，保留三位小数。

**9试验报告**

试验报告应包括下列内容：

1. 试样名称及编号；
2. 设备型号及编号；
3. 执行标准；
4. 试验机构名称；
5. 试样测试结果；
6. 比热容测定的温度；
7. 试验日期；
8. 比热容测定后如果试样发生质量变化，请注明；
9. 如果试样经过了预处理，请注明预处理方法；

—————————————————————