**《有色金属材料 比热容试验差示扫描量热法》**

**《送审稿》编制说明**

1. **任务来源**

根据工信厅科函〔2015〕429号，计划编号2015-1125T-YS《**有色金属材料 比热容试验差示扫描量热法**》行业标准由国家有色金属质量监督检验中心负责起草，中国计量科学研究院、北京理工大学、中铝材料应用研究院有限公司和耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司参与起草及验证，项目于2017年完成。

1. **工作简况**

**1. 立项目的和意义**

比热容测量的是单位质量的样品升高单位温度所吸收的热量值，与热膨胀系数、热导率并列都属于基本的热物理性能参数，是评价金属材料热物理性能优劣的重要指标之一。

差示扫描量热法提供了一种快速、简单的测定比热容的方法，该方法对于新材料的研发和质量控制非常重要。

**2. 项目编制组成员**

本项目组由国家有色金属质量监督检验中心、中国计量科学研究院、北京理工大学、中铝材料应用研究院有限公司和耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司组成。包含了国内主要进行热分析测试的研究院校，具有较强的代表性。

1. **主要工作过程**

3.1 2016年3月29日，由全国有色金属标准化技术委员会主持在宁波召开了《有色金属材料比热容试验差示扫描量热法》标准第一次工作会议（有色标委[2016]2号文），成立了标准编制组。

讨论通过了《有色金属材料比热容试验差示扫描量热法》的试验方案，对验证样品的种类、牌号进行了确定，对影响试验结果的试验量、试验升降温速率及吹扫及保护气氛流量等因素进行了讨论。最终将升温速率和样品量作为变量，验证不同牌号、不同样品量及不同升温速率对不同温度下比热容的影响。对其他条件包括使用坩埚的类型、升降温速率、气氛流量条件进行了明确的规定。除此之外，会上还形成了仪器校准计划表，验证试验开展前均需采用熔融温度与被验证样品比热容测定温度范围接近的标样进行校准。对验证试验结果的数值修约方式和保存格式进行了统一的规定。会上还对参与验证单位的设备和联系信息进行了汇总，以便更好地开展验证试验。会上确定了由国家有色金属质量监督检验中心为负责起草单位，若干相关单位参与起草及验证。

3.2 2016年4月～10月，编制组根据宁波任务落实会确定的起草原则，对我国目前使用差示扫描量热法测试比热容的标准进行了广泛调研，

调研了国内现有的采用差示扫描量热法测试金属材料及聚合物高分子材料热物理性能的标准，如GB/T 6425《热分析术语》、GB/T 13464-2008《物质热稳定性的热分析试验方法》、GB/T 1425-1996《贵金属及其合金熔化温度范围的测定》、GB/T 19466.1-2004 《塑料 差示扫描量热法(DSC)第1部分：通则》、GB/T 19466.3-2004《塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分：熔融和结晶温度及热焓的测定》、GB/T 19466.4-2016《塑料差示扫描量热法(DSC)第4部分:比热容的测定》及JJG 936-2012《示差扫描热量计检定规程文件》。同时，调研了国外，如ISO 11357.1-1997《差示扫描量热法(DSC)第1部分一般原则》、ISO 11357.3-2011 《塑料差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定》、ISO11357.4-2014《塑料-差示扫描量热法(DSC)第4部分:比热容的测定》、ASTM E1269-2011 《用差示扫描量热法测定比热容的标准试验方法》、ASTME793-2012《用差示扫描量热法测定熔化和结晶热焓的标准试验方法》、ASTM E968-2014《差示扫描量热仪热流量校准的标准方法》等相关标准。对国内外标准中的测试的试验条件进行了对比分析，结合国内现有的试验机现状，于2016年10月份起草了本标准的初步讨论稿。

3.3 2017年3月27日，由全国有色金属标准化技术委员会主持在宜春召开了《有色金属材料比热容试验差示扫描量热法》标准第二次工作会议，会议上对标准的起草进行了说明，会上对标准的框架结构及主要内容，包括测试的温度范围、采用的仪器种类、术语的定义、试验原理的描述、仪器的精度及校准要求及试验步骤等进行了初步讨论。对后续标准的完善创造了条件。在此基础上，于2017年9月完成了标准《预审稿》。

**三、标准编制原则**

本标准起草单位自接受起草任务后，成立了本标准编制工作组。负责收集国内有色金属材料熔化和结晶热焓测试方面的信息。初步确定了《有色金属材料比热容试验差示扫描量热法》标准起草所遵循的基本原则和编制依据：

1.1按照《中华人民共和国标准化法》要求，依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草；

1.2 查阅《金属材料结构与性能》、《材料科学基础》、《物理化学》、《分析化学手册第8部分热分析与量热学》和《金属材料物理性能手册》，从理论上分析了差示扫描量热法测定比热容试验标准的可行性；

1.3查阅相关国内外采用差示扫描量热法测定有色金属材料比热容的方法标准，对其要求的技术条件进行了归纳总结；

1.4 根据国内外试验设备的发展水平，对仪器的精度及校准的要求进行编制；

1.5 根据国内采用差示扫描量热法测定比热容的实际情况，对试验步骤进行了编制；

1.6 根据有色金属材料的特点及几家实验室验证的试验结果，对样品的质量范围、表面质量等进行了规定和要求。

**四、编制内容说明**

本标准包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、原理、试样、试验方法、试验结果、试验报告等十项内容。

**1、标准名称**

《有色金属材料 比热容试验 差示扫描量热法》

1.1差示扫描量热法的介绍

差示扫描量热法属于热分析方法中的一种，是指在程序控温下和一定气氛下，测量输给试样和参比物的热流差或热功率差与温度或时间的关系的技术。由于它测试的是热流或功率-温度、热流或功率-时间、温度-时间之间的关系，因此不仅能测试物理相变过程中的温度信号，还可以测定发生相变的潜热。差示扫描量热法是目前热分析技术中定量化和重复性最好的一种技术，它具有测量速度快，所需样品量少，样品状态多样化（液态或固态），实验方法和数据分析简单易行等优点。

**2、标准的适用范围**

本标准规定了采用差示扫描量热法测定有色金属材料比热容的试验方法。适用的温度范围为室温～700℃。

2.1 比热容的测试原理

2.1.1热力学第一定律

热力学第一定律又叫能量守恒定律或转换定律。一个热力学系统的内能增量Δ*U*等于它吸收的热量*Q*减去体系对外界所作的功*W*之差。（如果一个系统与环境孤立，那么它的内能将不会发生变化）。简单的解释如下 ：

Δ*U* =Q-W

当体系中发生无限小的变化时，微分表示为：

d*U*=δ*Q*-δ*W*

对于等容过程，δ*W*=0，d*U*=δ*Q*；积分为Δ*U*=*Q*v。

对于等压过程，只作膨胀功的体系，d*U*=δ*Q*-*p*d*V*；积分为ΔU=*Q*p-*p*(*V*2-*V*1)；故体系内能的变化由热量和作膨胀功的变化确定。

δ*Q*=d*U*+*p*d*V*=d*U*+d(*pv*)-*V*d*p*

2.1.2 焓的引入

引入热力学参数（状态函数）焓，*H*=*U*+*pV*，则

δ*Q*=d*H*-*V*d*p*

对于等压过程，δ*Q*=d*H*，积分可得：

Δ*H*=*Q*p

因此，对于等压过程中体系焓的变化等于过程中体系吸收或释放的热量。

2.1.3 比热容的引入

一定量的物质温度升高一度所吸收的热量叫热容，或体系吸收、释放的热量与温度改变的值，*C*=*Q*/Δ*T*。当温度改变很小时，*C*=δ*Q*/d*T*。等容条件下，定容热容量为，*C*v=δ*Qv*/d*T*；等压条件下，定压热容量为*C*p=δ*Q*p/d*T*。

等容条件：d*U*=δ*Q*v=*C*vd*T*

等压条件：d*U*=δ*Q*p=*C*pd*T*

2.1.4 比热容的实际物理意义

当压力一定时求出的热容为定压热容*C*p，当体积一定时求出的热容为定容热容*C*v，理论上可以计算出定容热容，但是因为温度改变时材料的体积要发生变化，所以实际上只能测出定压热容*C*p。对于有色金属材料，由于温度变化导致的体积变化很小，所以*C*v和*C*p相差很小。

2.2 比热容测试温度范围

目前热流型和功率补偿型DSC的测试的最大温度范围为-180℃~750℃，仪器厂商在此基础上将温度范围进行扩展，研制了高温DSC或同步热分析仪STA（差热仪DTA和热重仪TG联用设备）进行更高温度比热容的测试，见表1。随着科学仪器及支架坩埚材质的发展，比热容的测试温度还将进一步提高。

表1国内主流仪器测试比热容的温度范围

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 制造厂商 | 仪器类型 | 比热容测试温度范围 |
| 美国PE | 功率补偿型DSC | DSC8000:-180℃~750℃ |
| 美国TA | 热流型DSC | Q1000：-180℃~725℃ |
| 同步热分析 | Q600（TG/DSC）：室温~1500℃ |
| 瑞士梅特勒 | 热流型DSC | DSC 1:-150℃~700℃ |
| 同步热分析 | TGA/DSC1: 室温~1600℃ |
| 德国耐驰 | 热流型DSC | DSC204：-180℃~750℃ |
| 高温型DSC | DSC404：-120℃~1650℃ |

**3、术语和定义**

调研了国内外热分析标准中关于热焓的定义和表示符号。

3.1 GB/T 6425 《热分析术语》中的术语和定义

比定压热容(压力恒定) specific heat capacity(at constant pressure)，在恒定的压力下,单位质量的样品单位温升所需要的热量，*C*p。





式中：*β*为升温速率，*t*为时间

3.2 GB/T 13464《物质热稳定性的热分析试验方法》中的术语和定义

未涉及热容的术语

3.3 GB/T 1425-1996《贵金属及其合金熔化温度范围的测定》中的术语和定义

未涉及热容的术语

3.4 GB/T 19466.4-2016《塑料 差示扫描量热法(DSC)第4部分:比热容的测定》中的术语和定义

比热容(压力恒定) specificheatcapacity(atconstantpressure)：在恒定的压力下,单位质量的物质温度升高1K所需要的热量，Cp。

*Cp = m*-1*Cp = m*-1*(dQ/dT)*p

式中:

*m* ——物质的质量；

*Cp—*—热容,单位为千焦每千克开尔文(kJ·kg-1·K-1)或焦每克开尔文(J·g-1·K-1),下脚标*p*表示等压过程；

d*Q*——物质升温d*T*所需要的热量。

3.5ASTM E1269《用差示扫描量热法测定熔化和结晶热焓的标准试验方法》中的术语

和定义

比热容*Cp*

**4、原理**

在程序控制温度范围内，通过测量样品、标准蓝宝石与仪器基线之间的热流差或功率差随温度变化的曲线，计算出样品的比热容。简称“三线法”；程序一般为初始恒温、升温和高温恒温三段，简称“三段法”。通过电话咨询及验证试验了解了目前国内主流设备测试比热容的情况，见表1。因此，起草的标准具有较为广泛的适用性。

表2国内主流仪器测试比热容的试验原理

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 制造厂商 | 仪器类型 | 比热容测试原理 |
| 美国PE | 功率补偿型DSC | 三个程序段、三线法 |
| 美国TA | 热流型DSC | 三个程序段、三线法 |
| 瑞士梅特勒 | 热流型DSC | 三个程序段、三线法 |
| 德国耐驰 | 热流型DSC | 三个程序段、三线法 |

**5、试验仪器**

5.1差示扫描量热仪及有差示扫描量热功能的同步热分析仪，上面已经叙述原因。

5.2 仪器应定期进行外部校准，校准周期为一年；当发现数据异常时，也可以使用标样进行自校准。

5.3 当试样的比热容的测试温度接近室温时（如<50℃），还应配备低温炉及液氮制冷装置。5.3.1先用气氮或液氮使样品温度降至测试温度20℃及以下，

5.3.2低温进行保温，保温过程开启气氮，气氮温度性好；

5.3.3然后进行升温，升温过程无需使用气氮或液氮。

5.3.4低温试验时，必须使用氦气吹扫气和保护气，氦气的导热性优于氮气或氩气。

5.4由于测试的样品质量是毫克级的，而比热容又是单位质量样品单位温升所吸收的热量，所以称量试样的天平精度为十万分之一。

5.5 实验坩埚种类的选择：

坩埚选择的原则是：导热性好、不与样品反应。

5.5.1当测试温度<600℃；使用铝坩埚或者铂坩埚，不能使用导热性差的氧化铝陶瓷坩埚；5.5.2当最高温度≥600℃时，使用铂坩埚或铂+氧化铝双层坩埚。建议使用铂+氧化铝双层坩埚，因为温度超过600℃，有色金属材料与纯铂金坩埚间的扩散反应会明显，坩埚容易污染。

5.5.3对于未知样品或不确定样品是否与坩埚反应的情况下，建议用马弗炉预烧。

5.6 对于含有锌Zn、镁Mg等易挥发成分的材料，测试比热容时，应选用样品质量尽可能地少，加大吹扫气流量。（这两条是否应该在标准正文中体现）

**6、样品**

6.1 样品的形状

虽然金属材料的形状有块材、粉状，但是粉状与块状的导热情况不完全相同。建议选择的样品形状与标样的一致，这对精确测量比热容非常重要。标准的蓝宝石标样一般为圆片状，因此样品应加工成片状。

6.2 样品的质量

为保证样品热流或热功率信号与标样的接近，即样品比热容与质量的乘积与标样比热容（已知）与质量（已知）接近，即*C*p(s)\**m*s≈*C*p(RM)\**m*RM；测试前，应预估样品室温的比热容值，来计算所需要的样品质量。

6.3样品的表面

加工后的样品使用砂纸将表面的热影响区域打磨掉。

6.4取样

由于测试的样品质量是毫克级的，如果样品成分不均匀或取样位置不同会对结果产生影响。建议加测平行样或多次测量取平均值。

**7、试验程序**

7.1称取样品的质量范围为10mg~150mg，考虑了有色金属材料的密度差异及热流信号对结果影响。对于密度较大的铜及铜合金，实验的样品量较大，只要样品平铺或与坩埚底部最大程度的接触即可；当样品量较小时，产生的热流信号弱，测试误差变大。

7.2不同升温速率10℃/min或20℃/min对结果影响较小，见验证报告。所以当测试温度较宽时，为提高工作效率可使用20℃/min的速率。

**五、与国内外标准主要技术条件的对比**

国内的标准中只有GB/T 19466.3-2004是关于塑料比热容的测定，塑料与金属材料在组织结构差异较大，故不能采用此标准进行测试，因此金属材料比热容测试标准属于国内首次制定。

表3 国内外比热容标准技术条件对比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 主要试验条件 | **国内标准** | **国外标准** | **本标准** |
| GB/T 19466.4-2016《塑料差示扫描量热法(DSC)第4部分:比热容的测定》 | ASTM E1269-2011 《用差式扫描量热法测定比热容的标准试验方法》 | YS/T XXXX-201X 有色金属材料 比热容试验差示扫描量热法 |
| 温度范围 | / | -100℃～600℃ | 室温～750℃ |
| 设备要求 | DSC | DSC | DSC |
| 样品量 | / | 固体无机试样的质量20mg～50mg | 10mg～150mg |
| 气体流量 | 50mL/min±10mL/min | 10～50mL/min±5 mL/min | 10～50mL/min±5 mL/min |
| 升温速率 | 20℃/min | 20℃/min | 10℃/min |
| 等温段时间 | 2～10min | 至少4min | 10min～15min |
| 结果表示 | Cp | Cp | Cp |

**附录A ：**

**A.1验证试验方案的制定**

对比分析了国内外比热容测试标准技术间的差异，提出了影响试验结果的因素：

（1）样品量

ASTM标准中规定的样品质量范围为20mg～50mg，范围过窄。对于密度较大的重金属材料，试样的厚度很薄难以加工，再者热流信号小，测试重复性较差。因此将样品量范围扩大至10mg～150mg。验证不同样品质量对结果的影响。

（2）升降温速率

升温速率越快，反应峰将向高温方向偏移。一般材料熔化或结晶的测试速率为10℃/min，而为了提高灵敏度和效率将升温速率设为20℃/min，是否对试验结果造成影响，因此将升温速率作为验证试验的另一考察变量。验证不同升温速率对结果的影响。

（3）样品的选择

根据使用温度范围的不同，选择了铝合金（温度范围为100℃~400℃）、铜合金（温度范围为100℃~500℃）、钛合金（温度范围为100℃~500℃）和高温合金（温度范围为100℃~700℃）作为验证样品。

**表A.1验证试验方案**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验样品 | 试验条件 | | | 结果 |
| 铝合金 | 6005A-25mg-10℃/min-1#/2# | 6005A-50mg-10℃/min-1#/2# | Al坩埚  N2：20/20ml/min | 6005A-400℃ |
| 6005A-25mg-20℃/min-1#/2# | 6005A-50mg-20℃/min-1#/2# |
| 铜合金 | TU1-50mg-10℃/min-1#/2# | TU1-100mg-10℃/min-1#/2# | TU1-500℃ |
| TU1-50mg-20℃/min-1#/2# | TU1-100mg-20℃/min-1#/2# |
| 钛合金 | TC4-50mg-10℃/min-1#/2# | TC4-100mg-10℃/min-1#/2# | TC4-500℃ |
| TC4-50mg-20℃/min-1#/2# | TC4-100mg-20℃/min-1#/2# |
| 高温合金 | GH4065-50mg-10℃/min-1#/2# | GH4065-100mg-10℃/min-1#/2# | Pt+Al2O3坩埚  N2或Ar  20/20ml/min | GH4065-700℃ |
| GH4065-50mg-20℃/min-1#/2# | GH4065-100mg-20℃/min-1#/2# |

**A.2验证试验结果**

将五家验证单位（编号为①国家有色金属质量监督检验中心、②中国计量科学研究院、③北京理工大学、④中铝材料应用研究院有限公司苏州分公司、⑤耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司）测定的试验数据汇总至表A.2，并对有效的数据进行算术平均值计算。结果显示：样品量及升温速率对样品比热容的影响较小。

表A.2铝合金比热容验证试验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 计算结果 | | 10℃/min | | | | 20℃/min | | | | 数据是否异常 |
| Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) | Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) |  |
| 25mg | ①-1# | 0.925 | 0.973 | 1.015 | 1.129 | 0.970 | 1.006 | 1.023 | 1.129 |  |
| ①-2# | 0.968 | 1.020 | 1.063 | 1.176 | 0.988 | 1.030 | 1.039 | 1.137 |  |
| ②-1# | 0.937 | 0.963 | 0.949 | 1.127 | 0.921 | 0.947 | 0.968 | 1.098 |  |
| ②-2# | 0.932 | 0.966 | 0.941 | 1.117 | 0.943 | 1.000 | 1.010 | 1.135 |  |
| ③-1# | 0.960 | 1.001 | 1.049 | 1.143 | 1.026 | 1.071 | 1.102 | 1.228 | 标红数据异常，未采纳。单位备注：试验中可能触碰到支架或坩埚，位置移动。 |
| ③-2# | **0.727** | **0.847** | **0.883** | **0.951** | **0.752** | **0.685** | **0.658** | **0.718** |
| ④-1# | -- | -- | -- | -- | 0.954 | 0.994 | 1.017 | 1.118 | 异常数据。单位备注：25mg-10K/min试验过程中忘记扣除基线。所以无数据。 |
| ④-2# | -- | -- | -- | -- | **0.842** | **0.803** | **0.800** | **0.886** |
| ⑤-1# | 0.920 | 0.970 | 0.997 | 1.106 | 1.047 | 1.084 | 1.105 | 1.227 |  |
| ⑤-2# | 0.915 | 0.967 | 0.997 | 1.101 | 0.974 | 1.012 | 1.031 | 1.150 |  |
| 平均值 | **0.937** | **0.98** | **1.00** | **1.13** | **0.978** | **1.018** | **1.037** | **1.15** |  |  |  |
| 50mg | ①-1# | 0.962 | 1.017 | 1.045 | 1.161 | 0.930 | 0.966 | 0.990 | 1.101 |  |
| ①-2# | 0.955 | 0.998 | 1.023 | 1.132 | 0.925 | 0.965 | 0.985 | 1.087 |  |
| ②-1# | 0.923 | 0.955 | 0.960 | 1.098 | 0.924 | 0.951 | 0.960 | 1.098 |  |
| ②-2# | 0.924 | 0.950 | 0.980 | 1.130 | 0.934 | 0.972 | 0.980 | 1.130 |  |
| ③-1# | 1.106 | 1.130 | 1.182 | 1.241 | 0.960 | 1.005 | 1.015 | 1.111 |  |
| ③-2# | 0.977 | 1.052 | 1.111 | 1.250 | 0.992 | 1.037 | 1.050 | 1.137 |
| ④-1# | -- | -- | -- | -- | 0.951 | 0.997 | 1.033 | 1.149 | 50mg-10K/min测量时未扣基线，无数据 |
| ④-2# | -- | -- | -- | -- | 0.950 | 0.996 | 1.030 | 1.137 |
| ⑤-1# | 0.925 | 0.975 | 1.000 | 1.112 | 0.930 | 0.974 | 0.998 | 1.106 |  |
| ⑤-2# | 0.930 | 0.975 | 0.999 | 1.112 | 0.919 | 0.964 | 0.985 | 1.090 |  |
| 平均值 | **0.963** | **1.01** | **1.038** | **1.15** | **0.942** | **0.983** | **1.00** | **1.11** |  |

表A.3铜合金比热容验证试验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 计算结果 | | 10℃/min | | | | | 20℃/min | | | | | 数据是否异常 |
| Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) | Cp(500℃) | Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) | Cp(500℃) |  |
| 50mg | ①-1# | 0.407 | 0.412 | 0.423 | 0.423 | 0.432 | 0.390 | 0.411 | 0.425 | 0.428 | 0.426 |  |
| ①-2# | 0.409 | 0.424 | 0.436 | 0.437 | 0.448 | 0.401 | 0.422 | 0.437 | 0.438 | 0.437 |  |
| ②-1# | 0.400 | 0.442 | 0.474 | 0.484 | 0.445 | 0.394 | 0.404 | 0.409 | 0.420 | 0.427 |  |
| ②-2# | 0.407 | 0.484 | 0.526 | 0.526 | 0.439 | **0.365** | **0.337** | **0.337** | **0.366** | **0.420** | 标红比热容偏低，随温度升高降低，无效数据。 |
| ③-1# | **0.549** | **0.544** | **0.548** | **0.578** | **0.515** | **0.441** | **0.460** | **0.465** | **0.456** | **0.458** | 标红数据异常，无效数据。单位备注：试验中可能触碰到支架或坩埚，位置移动。 |
| ③-2# | **0.645** | **0.682** | **0.709** | **0.732** | **0.709** | **0.457** | **0.478** | **0.496** | **0.502** | **0.509** |
| ④-1# | -- | -- | -- | -- | -- | 0.401 | 0.410 | 0.415 | 0.421 | 0.426 | 50mg-10K/min测量时未扣基线，无数据 |
| ④-2# | -- | -- | -- | -- | -- | **0.335** | **0.290** | **0.283** | **0.284** | **0.279** | 50mg-20K/min标红数据异常，不予采纳。 |
| ⑤-1# | 0.397 | 0.409 | 0.415 | 0.405 | 0.421 | 0.403 | 0.418 | 0.431 | 0.436 | 0.445 |  |
| ⑤-2# | 0.371 | 0.393 | 0.400 | 0.392 | 0.412 | 0.393 | 0.410 | 0.417 | 0.420 | 0.425 |  |
| 平均值 | **0.398** | **0.427** | **0.446** | **0.444** | **0.433** | **0.397** | **0.412** | **0.422** | **0.427** | **0.431** |  |  |  |
| 100mg | ①-1# | 0.395 | 0.402 | 0.409 | 0.403 | 0.408 | 0.395 | 0.402 | 0.408 | 0.411 | 0.416 |  |
| ①-2# | 0.391 | 0.400 | 0.406 | 0.402 | 0.406 | 0.398 | 0.408 | 0.415 | 0.420 | 0.425 |  |
| ②-1# | 0.398 | 0.407 | 0.420 | 0.437 | 0.435 | 0.399 | 0.410 | 0.416 | 0.429 | 0.435 |  |
| ②-2# | 0.403 | 0.426 | 0.432 | 0.437 | 0.430 | 0.395 | 0.410 | 0.419 | 0.430 | 0.435 |  |
| ③-1# | **0.270** | **0.261** | **0.248** | **0.232** | **0.234** | **0.369** | **0.365** | **0.366** | **0.369** | **0.373** | 标红数据异常，未采纳。单位备注：试验中可能触碰到支架或坩埚位置移动。 |
| ③-2# | **0.389** | **0.387** | **0.380** | **0.367** | **0.371** | 0.391 | 0.393 | 0.399 | 0.408 | 0.415 |
| ④-1# | 0.399 | 0.405 | 0.412 | 0.413 | 0.420 | 0.403 | 0.411 | 0.415 | 0.418 | 0.426 |  |
| ④-2# | 0.395 | 0.399 | 0.404 | 0.408 | 0.413 | 0.408 | 0.419 | 0.427 | 0.430 | 0.439 |  |
| ⑤-1# | 0.391 | 0.401 | 0.406 | 0.410 | 0.413 | 0.377 | 0.387 | 0.397 | 0.409 | 0.424 |  |
| ⑤-2# | 0.390 | 0.402 | 0.406 | 0.407 | 0.409 | 0.385 | 0.395 | 0.404 | 0.408 | 0.416 |  |
| 平均值 | **0.395** | **0.405** | **0.412** | **0.415** | **0.417** | **0.395** | **0.404** | **0.411** | **0.418** | **0.426** |  |

表A.4钛合金比热容验证试验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 计算结果 | | 10℃/min | | | | | 20℃/min | | | | | 数据是否异常 |
| Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) | Cp(500℃) | Cp(100℃) | Cp(200℃) | Cp(300℃) | Cp(400℃) | Cp(500℃) |  |
| 50mg | ①-1# | 0.556 | 0.583 | 0.598 | 0.606 | 0.633 | 0.568 | 0.596 | 0.610 | 0.618 | 0.641 |  |
| ①-2# | 0.568 | 0.594 | 0.607 | 0.613 | 0.638 | 0.575 | 0.598 | 0.602 | 0.616 | 0.640 |  |
| ②-1# | 0.556 | 0.584 | 0.606 | 0.614 | 0.638 | 0.553 | 0.581 | 0.608 | 0.623 | 0.636 |  |
| ②-2# | 0.573 | 0.607 | 0.633 | 0.644 | 0.667 | 0.542 | 0.585 | 0.612 | 0.629 | 0.648 |  |
| ③-1# | **0.610** | **0.637** | **0.655** | **0.668** | **0.603** | **0.745** | **0.822** | **0.878** | **0.933** | **0.998** | 标红数据异常。单位备注：试验中可能触碰到支架或坩埚位置移动。不采纳。 |
| ③-2# | **0.699** | **0.781** | **0.844** | **0.905** | **0.991** | **0.661** | **0.716** | **0.752** | **0.781** | **0.830** |
| ④-1# | **0.669** | **0.713** | **0.716** | **0.722** | **0.744** | 0.565 | 0.597 | 0.617 | 0.633 | 0.646 | 标红数据异常，未采纳。 |
| ④-2# | **0.725** | **0.820** | **0.829** | **0.834** | **0.866** | 0.567 | 0.604 | 0.630 | 0.647 | 0.669 |  |
| ⑤-1# | 0.573 | 0.600 | 0.625 | 0.645 | 0.666 | 0.576 | 0.606 | 0.629 | 0.650 | 0.672 |  |
| ⑤-2# | 0.581 | 0.611 | 0.638 | 0.661 | 0.682 | 0.571 | 0.600 | 0.624 | 0.644 | 0.667 |  |
| 平均值 | **0.568** | **0.596** | **0.618** | **0.630** | **0.654** | **0.565** | **0.596** | **0.616** | **0.632** | **0.652** |  |  |  |
| 100mg | ①-1# | 0.560 | 0.588 | 0.607 | 0.620 | 0.647 | 0.566 | 0.593 | 0.612 | 0.627 | 0.644 |  |
| ①-2# | 0.563 | 0.592 | 0.606 | 0.624 | 0.647 | 0.563 | 0.591 | 0.607 | 0.626 | 0.642 |  |
| ②-1# | 0.565 | 0.586 | 0.602 | 0.611 | 0.635 | 0.565 | 0.595 | 0.616 | 0.635 | 0.655 |  |
| ②-2# | 0.572 | 0.593 | 0.608 | 0.622 | 0.640 | 0.568 | 0.604 | 0.627 | 0.645 | 0.665 |  |
| ③-1# | **0.598** | **0.636** | **0.664** | **0.685** | **0.694** | **0.637** | **0.679** | **0.712** | **0.727** | **0.721** | 标红数据异常。单位备注：试验中可能触碰到支架或坩埚位置移动。 |
| ③-2# | **0.516** | **0.529** | **0.514** | **0.511** | **0.507** | **0.549** | **0.563** | **0.572** | **0.573** | **0.560** |
| ④-1# | 0.538 | 0.553 | 0.575 | 0.594 | 0.612 | 0.540 | 0.564 | 0.580 | 0.601 | 0.624 | 异常数据。单位备注：25mg-10K/min试验过程中忘记扣除基线。 |
| ④-2# | 0.526 | 0.538 | 0.560 | 0.578 | 0.595 | 0.532 | 0.553 | 0.570 | 0.590 | 0.613 |
| ⑤-1# | **0.534** | **0.556** | **0.578** | **0.594** | **0.619** | 0.581 | 0.606 | 0.625 | 0.647 | 0.670 | 标红数据异常，无效数据，未采纳。 |
| ⑤-2# | **0.529** | **0.556** | **0.579** | **0.600** | **0.615** | 0.580 | 0.604 | 0.623 | 0.644 | 0.667 | 标红数据异常，无效数据，未采纳。 |
| 平均值 | **0.554** | **0.575** | **0.593** | **0.608** | **0.629** | **0.562** | **0.589** | **0.608** | **0.627** | **0.648** |  |

表A.5 高温合金比热容验证试验数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 计算结果 | | 10℃/min | | | | | | | | 20℃/min | | | | | | | 数据是否异常 |
| Cp  (100℃) | Cp  (200℃) | Cp  (300℃) | Cp  (400℃) | Cp  (500℃) | Cp  (600℃) | Cp  (700℃) | Cp  (100℃) | | Cp  (200℃) | Cp  (300℃) | Cp  (400℃) | Cp  (500℃) | Cp  (600℃) | Cp  (700℃) |  | |
| 50mg | ①-1# | 0.468 | 0.495 | 0.480 | 0.468 | 0.453 | 0.454 | 0.475 | 0.467 | | 0.475 | 0.461 | 0.479 | 0.497 | 0.515 | 0.559 |  | |
| ①-2# | 0.459 | 0.482 | 0.463 | 0.454 | 0.441 | 0.446 | 0.456 | 0.452 | | 0.477 | 0.483 | 0.483 | 0.493 | 0.509 | 0.565 |  | |
| ②-1# | 0.357 | 0.363 | 0.365 | 0.343 | 0.305 | 0.256 | 0.151 | 0.451 | | 0.483 | 0.496 | 0.495 | 0.503 | 0.526 | 0.584 | 标红数据随温度升高降低， | |
| ②-2# | 0.454 | 0.470 | 0.483 | 0.490 | 0.493 | 0.534 | 0.546 | 0.454 | | 0.480 | 0.499 | 0.492 | 0.501 | 0.529 | 0.593 |  | |
| ③-1# | 0.426 | 0.430 | 0.418 | 0.407 | 0.397 | 0.413 | 0.426 | 0.402 | | 0.393 | 0.376 | 0.349 | 0.331 | 0.321 | 0.345 |  | |
| ③-2# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 验证单位无数据，未纳入计算。 | |
| ④-1# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| ④-2# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- |  | |
| ⑤-1# | 0.444 | 0.465 | 0.484 | 0.503 | 0.520 | 0.571 | 0.581 | 0.575 | | 0.578 | 0.585 | 0.585 | 0.591 | 0.644 | 0.668 | 标红数据异常，未纳入计算。 | |
| ⑤-2# | 0.446 | 0.461 | 0.475 | 0.493 | 0.512 | 0.560 | 0.582 | 0.496 | | 0.525 | 0.551 | 0.570 | 0.571 | 0.559 | 0.622 |  | |
| 平均值 | **0.449** | **0.467** | **0.467** | **0.469** | **0.469** | **0.496** | **0.511** | **0.445** | | **0.462** | **0.463** | **0.460** | **0.465** | **0.480** | **0.529** |  | |  |  |
| 100mg | ①-1# | 0.450 | 0.472 | 0.478 | 0.491 | 0.499 | 0.526 | 0.569 | 0.441 | | 0.464 | 0.476 | 0.488 | 0.496 | 0.505 | 0.562 |  | |
| ①-2# | 0.448 | 0.468 | 0.478 | 0.492 | 0.501 | 0.521 | 0.572 | 0.446 | | 0.470 | 0.478 | 0.491 | 0.501 | 0.504 | 0.567 |  | |
| ②-1# | 0.445 | 0.462 | 0.471 | 0.477 | 0.486 | 0.502 | 0.544 | 0.456 | | 0.467 | 0.480 | 0.484 | 0.488 | 0.493 | 0.548 |  | |
| ②-2# | 0.446 | 0.463 | 0.474 | 0.486 | 0.497 | 0.518 | 0.572 | 0.446 | | 0.464 | 0.481 | 0.491 | 0.502 | 0.513 | 0.574 |  | |
| ③-1# | 0.446 | 0.460 | 0.470 | 0.459 | 0.462 | 0.472 | 0.505 | 0.430 | | 0.444 | 0.450 | 0.453 | 0.458 | 0.461 | 0.516 |  | |
| ③-2# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 验证单位未提供数据，未纳入计算。 | |
| ④-1# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| ④-2# | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| ⑤-1# | 0.448 | 0.465 | 0.448 | 0.503 | 0.509 | 0.525 | 0.552 | 0.444 | | 0.467 | 0.483 | 0.495 | 0.506 | 0.505 | 0.567 |  | |
| ⑤-2# | 0.452 | 0.463 | 0.472 | 0.488 | 0.510 | 0.524 | 0.588 | 0.422 | | 0.429 | 0.434 | 0.438 | 0.447 | 0.448 | 0.507 |  | |
| 平均值 | **0.448** | **0.465** | **0.470** | **0.485** | **0.496** | **0.513** | **0.557** | **0.441** | | **0.458** | **0.469** | **0.477** | **0.485** | **0.490** | **0.516** |  | |

**A.3出现异常或无效数据的原因分析及预防措施：**

A.3.1常规的熔融温度、结晶温度及熔化结晶热焓的测定，只需一遍测试即可得到试验结果；比热容测试则不同，需要空白试样（基线）、标样及样品在测试程序相同、坩埚相对位置相同、使用底部较平的坩埚及仪器状态前后一致的条件下进行测试。这样测试出来的结果准确度高。

A.3.2 无论是热流型DSC还是功率补偿型DSC，测试程序各需要两个恒温段，这是考虑到仪器自身基线的漂移情况及放置标样和样品后基线的重复性情况；目前热分析设备中均自带软件可对恒温段进行数据处理。

A.3.3测试标样和样品时，需要从支架上取出坩埚、装好标样或样品及放置坩埚三个步骤。三个步骤需要轻取轻放，防止碰到支架边缘导致支架晃动、空白坩埚位置移动等现象的发生；且放置坩埚的位置要与取之前的位置保持基本一致。

A.3.4若有色金属材料在测试温度范围内为单一的相，无固态-固态转变、固态-液态相变、第二相回熔（常见于2XXX、6XXX和7XXX铝合金），同时无氧化、分解等反应的发生，比热容是随着温度的升高而逐渐增大，且达到一定的温度后增加缓慢。



图A.1铝合金比热容与样品量、升温速率及温度的关系图



图A.2铜合金比热容与样品量、升温速率及温度的关系图



图A.3钛合金比热容与样品量、升温速率及温度的关系图



图A.4高温合金比热容与样品量、升温速率及温度的关系图

**A.4验证试验结论**

本标准选择了铝合金、铜合金、钛合金及高温合金作为验证样品，用三线法测定了样品比热容与样品量及升温速率的之间的关系。对有效的试验数据进行计算，从计算结果可以看出，样品量及升温速率对不同温度下比热容的测试结果影响较小。