



中华人民共和国国家标准

GB/T 17802—2011
代替 GB/T 17802—1999

热不稳定物质动力学常数的 热分析试验方法

Thermal analysis test methods for Arrhenius kinetics constants
of thermally unstable materials

2011-07-20 发布

2011-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则编写。

本标准代替 GB/T 17802—1999《可燃物质动力学常数的热分析试验方法》。

本标准与 GB/T 17802—1999 相比,主要技术变化如下:

- 修改了标准的名称;
- 删除了 ASTM 前言(见 1999 版的 ASTM 前言);
- 修改了标准的范围(见本版的第 1 章,1999 版的第 1 章);
- 增加了术语和定义(见 3.6);
- 修改了仪器参数要求中的程序升温速率,由“0.5 °C/min~30 °C/min”改为“1 °C/min~10 °C/min”(见本版的 5.1,1999 版的 6.2);
- 增加了试验次数的规定(见 7.6)。

本标准中 DSC 的试验方法和数据处理参考采用了美国 ASTM E 698:2001《热不稳定物质阿仑尼乌斯动力学常数的标准试验方法》(2001 年英文版)。

本标准由中华人民共和国公安部提出。

本标准由全国消防标准化技术委员会基础标准分技术委员会(SAC/TC 113/SC 1)归口。

本标准起草单位:公安部天津消防研究所。

本标准主要起草人:陈迎春、邓震宇、卓萍、梁亚东。

本标准所替代标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 17802—1999。

热不稳定物质动力学常数的 热分析试验方法

1 范围

本标准规定了使用差热分析仪(DTA)和差示扫描量热仪(DSC)测量热不稳定性物质放热反应的阿仑尼乌斯方程动力学常数的热分析试验的术语和定义、原理、仪器和材料、试样、试验步骤、数据处理、误差和试验报告。

本标准适用于能用阿仑尼乌斯方程和一般速率规律描述的反应。

本标准不适用于曲线偏离直线、部分反应被抑制、同步或连续反应、经历相转变且反应速率在转变温度上十分显著及不能控制的化学反应。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6425 热分析术语

GB/T 13464—2008 物质热稳定性的热分析试验方法

3 术语和定义

GB/T 6425 和 GB/T 13464—2008 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

活化能(E) activation energy

将 1 mol 稳定态的分子激发成为 1 mol 活化分子所需的能量。

3.2

指前因子(Z) pre-exponential factor

阿仑尼乌斯方程指数前的因子。

3.3

半衰期($t_{1/2}$) half-life time

物质能量衰减一半所需要的时间。

3.4

老化 the aged

温度引起物质能量的衰减。

3.5

老化时间 the aged time

试样经历试验过程中每一特定温度下计算的半衰期。

3.6

阿仑尼乌斯方程 Arrhenius equation

反应速率常数和温度之间的数学关系式,表示为: $k = Ze^{-E/RT}$ 。其中, k 是反应速度常数, Z 是指前

因子, E 是活化能, R 是气体常数, T 是绝对温度。

4 原理

本方法是用差热分析仪或差示扫描量热仪测量物质的焓变温度, 计算反应活化能, 根据阿仑尼乌斯方程求出反应速率常数, 进而求出物质在所需观察温度下的半衰期, 并以此来评价物质的热不稳定性。

5 仪器和材料

5.1 仪器

差热分析仪(DTA)或差示扫描量热仪(DSC), 包含以下主要部件:

- a) 温度控制器。温度控制器可以控制程序升温速率在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 范围内; 温度的控制精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度的测量精度为 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- b) 感应器。感应器应能使温度差或功率差的大小在记录仪上达到 $40\%\sim 95\%$ 的满刻度指示。
- c) 样品容器。样品容器应不与试样和参比物起反应。一般的样品容器包括铝坩埚、铂坩埚、陶瓷坩埚等。
- d) 气体流量控制器。气体流量控制器应能使气体流量控制在 $10\text{ mL}/\text{min}\sim 50\text{ mL}/\text{min}$ 的范围并稳定在 5% 的误差以内。
- e) 冷却装置。冷却装置应能达到 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷却温度。
- f) 压力调节转换器。能够维持试验压力在 $0.1\text{ MPa}\sim 1.27\text{ MPa}$ 范围内, 可以测量并调节试验压力至规定值且误差在 5% 以内。

5.2 材料

5.2.1 气源

气源包括空气、氮气等, 纯度应达到工业用气体纯度。

5.2.2 参比物

参比物在试验温度范围内不发生焓变。典型的参比物有煅烧的氧化铝、玻璃珠、硅油或空容器等。参比物应储存在干燥器中。

6 试样

6.1 取样

对于液体或浆状试样, 混匀后取样即可; 对于固体试样, 粉碎后用圆锥四分法取样。

6.2 试样量

选择放热量最大值小于 8 mJ 的试样量, 试样量一般应在 $0.1\text{ mg}\sim 50\text{ mg}$ 之间。

7 试验步骤

7.1 按 GB/T 13464—2008 的附录 A 对仪器的温度测量值进行校准, 误差应在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

7.2 根据仪器生产者在操作手册中提供的标定程序, 标定温度信号精度至 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 标定热流信号精

度至±0.5%。

7.3 将试样和参比物分别放入各自的样品容器中,并使之与样品容器有良好的热接触(对于液体试样,最好加入试样重量20%的惰性材料,如α-氧化铝等)。将装有试样和参比物的样品容器一起放入仪器的加热装置内,并使之与热传感元件紧密接触。

7.4 接通气源,并将气体流量控制在10 mL/min~50 mL/min的范围内(如果在静止状态下进行测量,则不需要通气)。

7.5 根据所用试样的性质和仪器的正常工作温度区间和压力范围来确定试验温度范围和试验压力范围。

7.6 启动升温控制器,在低于试样起始放热温度50℃以下的温度开始对试样以不同的程序升温速率升温,应至少进行四次不同升温速率的试验并记录所有的放热反应峰温 T_p 。

7.7 对试样进行至少1 h的老化,然后立即冷却到低于老化温度50℃以下。

7.8 对老化后的试样进行7.3~7.6的试验步骤。

8 数据处理

8.1 按附录A中给出的方法和示例,对反应峰温进行升温速率(β)、热延迟和非线性校正。

8.2 将 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 作图(T 为校正后的反应峰温)。

8.3 活化能 E 的近似值按公式(1)计算:

$$E \approx -2.19R \left[\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T)} \right] \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

R ——气体常数,8.314 J/(mol·℃)。

8.4 活化能 E 的精确值计算用数学迭代法按以下步骤进行:

- a) 近似地计算出 E/RT ;
- b) 从表B.2中找出 D 的对应值;
- c) 第一次精确的 E 值按公式(2)计算出:

$$E = -2.303(R/D) \left[\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T)} \right] \quad \dots\dots\dots(2)$$

d) 重复a)~c)步骤,计算出最后精确的 E 值。

活化能计算示例参见附录B;活化能计算的替换方法参见附录C;恒温试样计算示例参见附录D。

8.5 阿仑尼乌斯指前因子(Z)按公式(3)计算:

$$Z = \beta E e^{E/RT} / RT^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

β ——升温速率范围内的中间值。

8.6 不同温度下的速率常数 k 按公式(4)计算:

$$k = Z e^{-E/RT} \quad \dots\dots\dots(4)$$

8.7 不同温度下的老化时间 $t_{1/2}$ 按公式(5)计算:

$$t_{1/2} = 0.693/k \quad \dots\dots\dots(5)$$

8.8 在相同条件下,如果老化后试样的峰面积是未老化试样峰面积的一半(误差为10%),那么,上述计算出的老化时间就是该物质在该温度下的半衰期。

9 误差

最后两次计算出的活化能之间的误差应在±2%内。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- 试验委托单位名称；
- 试验单位名称和试验负责人；
- 送样日期和试验日期；
- 试样和参比物的名称、组分、重量等；
- 仪器型号和样品容器；
- 列出升温速率和峰温的关系表；
- 反应活化能和半衰期的计算值。

附录 A
(规范性附录)
峰温的校正方法

A.1 峰温校正步骤**A.1.1 概述**

选择一种高纯度金属(通常采用钢),以 10 °C/min 的升温速率升温后得到峰温读数,再把升温速率、热延迟、非线性等三种不同的校正值加到峰温读数中,得到校正后的峰温值。

A.1.2 升温速率校正

通过试验得到各型号仪器不同升温速率的校正值。例如,用一台杜邦 990 型 DTA 和一台珀金-埃尔默 DSC-2 仪器试验得到表 A.1 所列的校正值。

表 A.1 升温速率的校正

杜邦 990 型 DTA		珀金-埃尔默 DSC-2	
升温速率/(°C/min)	校正值/°C	升温速率/(°C/min)	校正值/°C
0.5	0.5	0.625	1.6
1	0.25	1.25	1.5
2	0.2	2.5	1.3
3	0.2	5.0	0.9
5	0.15	10	0
7	0.1	20	-1.7
10	0		
15	-0.1		

A.1.3 热延迟校正

按照公式(A.1)用仪器灵敏度乘以峰高和热阻,得到热延迟校正值 T_{Lc} ,

$$T_{Lc} = S \times H \times R_0 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

S ——灵敏度, mW/cm;

H ——峰高, cm;

R_0 ——热阻, °C/mW。

根据试验(见图 A.1), R_0 值由线段 a 和线段 b 比值决定;斜线是由曲线上斜率最大点决定。对于杜邦 990 型 DTA, R_0 为 0.17 °C/mW;对于珀金-埃尔默 DSC-2, R_0 为 0.1 °C/mW。

A.1.4 非线性校正

非线性校正值根据仪器供应商提供的标准校正手册查找。

A.2 峰温校正示例

使用杜邦 990 型 TDA 仪对峰温进行校正的典型示例如下：

a) 实验条件

升温速率: 5 °C/min; 灵敏度 S : 0.185 mW/cm; 热阻 R_0 : 0.17 °C/mW;
峰高 H : 8.9 cm; 峰值: 247.2 °C (见图 A. 2)。

b) 三个校正值

升温速率的校正值从表 A. 1 得到: 0.15 °C;

热延迟校正值按公式 (A. 1) 计算: $T_L = 8.9 \times 0.17 \times 0.185 = 0.28$ (°C);

非线性校正值: 根据标准校正手册查为 -3.67 °C。

c) 校正后的峰温计算

校正后的峰温 = 峰值 + 升温速率校正值 + 热延迟校正值 + 非线性校正值
= 247.2 + 0.15 + 0.28 + (-3.67)
= 244.0 (°C)

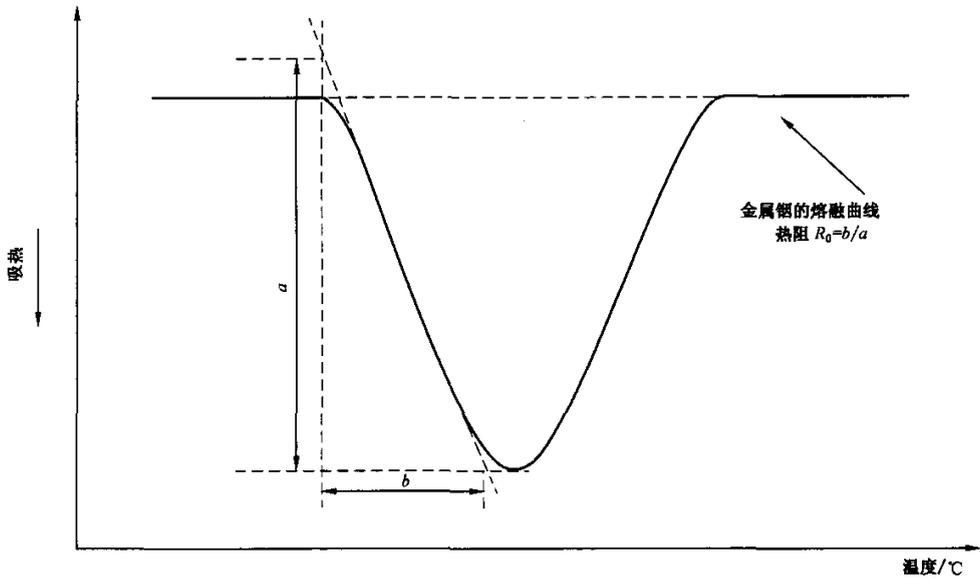


图 A. 1 热阻 (R_0) 的测定

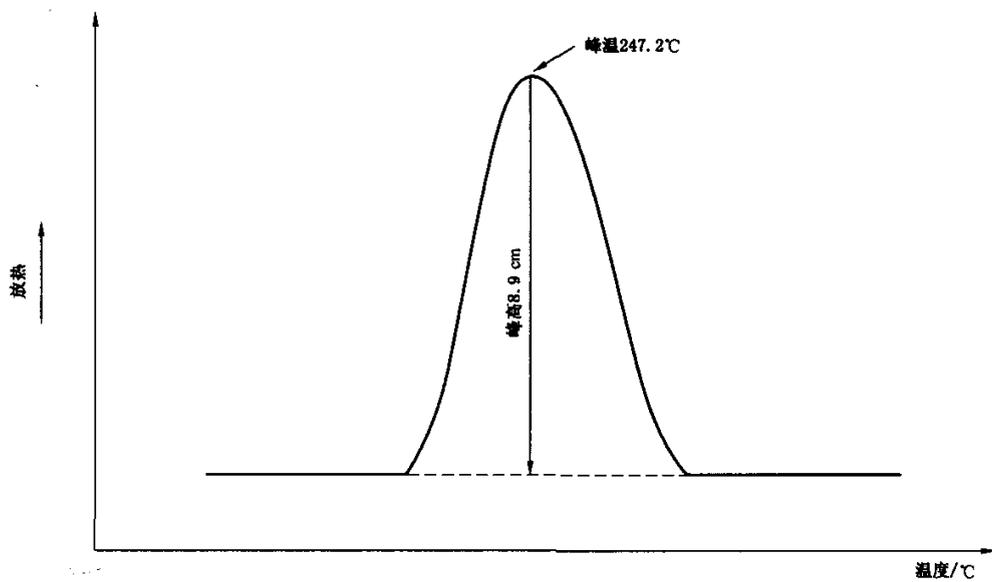


图 A.2 典型的峰温曲线

附录 B
(资料性附录)
活化能计算示例

B.1 计算活化能步骤

B.1.1 升温速率与校正过的峰温倒数的对照表见表 B.1。

表 B.1 升温速率与峰温倒数的对照表

升温速率 $\beta/(\text{°C}/\text{min})$	校正过的峰温 $T/\text{°C}$	峰温的倒数 $1/T/(1/1\,000\text{ °C})$
1	404.15	2.474 3
3	428.85	2.331 8
5	439.75	2.274 5
7	451.65	2.214 1
10	457.75	2.184 6

B.1.2 把 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 作图,得到的斜率是 $-3\,398$,见图 B.1。

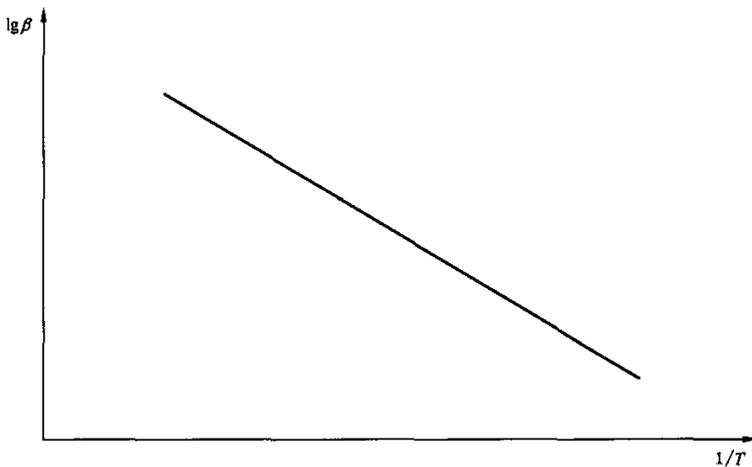


图 B.1 计算斜率的示意图

B.1.3 按照公式(1)计算活化能 E 。

$$\begin{aligned}
 E &\approx -2.19 \times R \times \left[\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T)} \right] \\
 &= -2.19 \times 8.314 \times (-3\,398) \\
 &= 61\,870(\text{J}/\text{mol})
 \end{aligned}$$

B.1.4 按下述步骤计算精确活化能数值:

a) 计算 E/RT , 其中, T 是靠近升温速率中间值的峰温;

$$E/RT = (61\,870/8.314)(0.002\,214\,1) = 16.48$$

b) 从表 B.2 中查找对应 E/RT 的 D 值是 1.121 5;

c) 按照公式(2)计算活化能 E 值;

$$E \approx -2.303(R/D) \left[\frac{d(\lg\beta)}{d(1/T)} \right]$$

$$= -2.303 \times (8.314/1.1215) \times (-3.398)$$

$$= 58.013(\text{J/mol})$$

d) 重复 a)~c)步骤,计算出精确的 E 值。

表 B.2 $X=E/RT$ 的值与 D^*

X	D	X	D	X	D
5	1.400 0	29	1.069 0	52	1.038 5
6	1.333 3	30	1.066 7	53	1.037 7
7	1.285 7	31	1.064 5	54	1.037 0
8	1.250 0	32	1.062 5	55	1.036 4
9	1.222 2	33	1.060 6	56	1.035 7
10	1.200 0	34	1.058 8	57	1.035 1
11	1.181 8	35	1.057 1	58	1.034 5
12	1.166 7	36	1.055 6	59	1.033 9
13	1.153 8	37	1.054 1	60	1.033 3
14	1.142 9	38	1.052 6	61	1.032 8
15	1.133 3	39	1.051 3	62	1.032 3
16	1.125 0	40	1.050 0	63	1.031 7
17	1.117 6	41	1.048 8	64	1.031 2
18	1.111 1	42	1.047 6	65	1.030 8
19	1.105 3	43	1.046 5	66	1.030 3
20	1.100 0	44	1.045 5	67	1.029 9
21	1.095 2	45	1.044 4	68	1.029 4
22	1.090 9	46	1.043 5	69	1.029 0
23	1.087 0	47	1.042 6	70	1.028 6
24	1.083 3	48	1.041 7	71	1.028 2
25	1.080 0	49	1.040 8	72	1.027 8
26	1.076 9	50	1.040 0	73	1.027 4
27	1.074 1	51	1.039 2	74	1.027 0
28	1.071 4				

* $D = -\frac{d}{dx} \ln \rho(x)$, 假设 $\rho(x) = (x+2)^{-1} x^{-1} e^{-x}$ 与 $X = E/RT = 16.47$, 对应的 D 值约为 1.121 5。

B.2 计算结果

表 B.3 活化能的精确数值

重复计算次数	$E/(\text{J/mol})$
0	61 870
1	58 013
2	57 369
3	57 293
4	57 303

附录 C
(资料性附录)
活化能计算的替换方法

C.1 计算活化能步骤

C.1.1 按附录 A 中所示方法,对峰温进行校正。

C.1.2 以 $-\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 计算斜率,其中, β 为升温速率, T 为校正后的峰温,见表 C.1。

表 C.1 $-\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 的关系

升温速率 $\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$-\ln(\beta/T^2)$	峰温 $T/^{\circ}\text{C}$	峰温的倒数 $1/T/(1/1\,000\ ^{\circ}\text{C})$
1	12.00	404.15	2.474 3
3	11.02	428.85	2.331 8
5	10.06	439.75	2.274 5
7	10.28	451.65	2.214 1
10	9.95	457.75	2.184 6

$$\text{斜率} = \frac{d[-\ln(\beta/T^2)]}{d(1/T)} = 6\,934 \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

C.1.3 按照公式(C.1)、公式(C.2)计算活化能数值:

$$\begin{aligned} E &= R \frac{d[-\ln(\beta/T^2)]}{d(1/T)} \quad \dots\dots\dots (C.2) \\ &= 8.314 \times 6\,934 \\ &= 57\,649 (\text{J/mol}) \end{aligned}$$

C.2 计算阿仑尼乌斯指前因子 Z 的数值

按照公式(3)计算阿仑尼乌斯指前因子 Z 数值:

$$Z = \beta E e^{E/RT} / RT^2$$

附录 D
(资料性附录)
恒温试样计算示例

D.1 计算速率常数 k 步骤

D.1.1 需要被检验的阿仑尼乌斯动力学数值为：

- a) 活化能： $E=58\ 000\ \text{J/mol}$ ；
- b) 指前因子： $Z=1.290\times 10^6\ \text{min}^{-1}$ 。

D.1.2 在 $350\ ^\circ\text{C}\sim 380\ ^\circ\text{C}$ 范围内，按照公式(4)计算速率常数 k，计算结果见表 D.1。

$$k = Ze^{-E/RT}$$

$$= 1.290 \times 10^6 \times e^{(-58\ 000/8.314T)}$$

D.2 计算半衰期 $t_{1/2}$

根据不同的 k 值，按照公式(5)计算反应半衰期 $t_{1/2}$ ，计算结果见表 D.1。

表 D.1 半衰期的计算

$T/^\circ\text{C}$	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$
350	0.002 85	243
360	0.004 95	140
370	0.008 36	83
380	0.013 90	50