ICS 13.220.40
C 80

中华人民共和国国家标准

GB/T 17802—1999

可燃物质动力学常数的热分析试验方法

Thermal analysis test methods for kinetic constants of combustible materials

1999-08-05 发布　　2000-03-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前　言

本标准试验方法可测定物质的阿仑尼乌斯动力学常数，并以此作为判断物质自燃可能性的方法之一。

本标准等效采用美国 ASTM E698—1979(1993 年)《热不稳定物质阿仑尼乌斯动力学常数的标准试验方法》。在技术内容上，其试验方法和数据处理与 ASTM E698 等效；取样方法主要参照 GB/T 13464—1992《物质热稳定性的热分析试验方法》标准。编写规则符合 GB/T 1.1—1993《标准化工作导则　第 1 单元：标准的起草与表述规则　第 1 部分：标准编写的基本规定》的要求。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准的附录 B、附录 C、附录 D 都是提示的附录。

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第一分技术委员会归口。

本标准起草单位：公安部天津消防科学研究所。

本标准主要起草人：张桂芳。

本标准委托公安部天津消防科学研究所负责解释。

ASTM 前　言

在评定热爆炸中物质或体系潜在的热爆炸危险性方面，运用放热反应动力学是十分重要的。该方法运用差示扫描量热法为测定阿仑尼乌斯活化能和指前因子提供了一种手段。该方法是 ASTM E-27 委员会在化学方面正在开发的几种方法之一。该方法将与其他的试验方法相结合，来评定化学物质的潜在危险性。

中华人民共和国国家标准

可燃物质动力学常数的热分析试验方法

GB/T 17802—1999

Thermal analysis test methods for kinetic constants of combustible materials

1 范围

本标准规定了用差热分析仪或差示扫描量热计测定可燃物质(包括固体和液体)阿仑尼乌斯动力学常数的方法原理、试验仪器、试验步骤和数据处理。

本标准适用于那些其特性能用阿仑尼乌斯方程和一般速度定律来描述的化学反应。

本标准不适用于曲线偏离基线、有部分反应被抑制、多级反应以及不能控制的化学反应。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 13464—1992 物质热稳定性的热分析试验方法

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 活化能 activation energy

将 1 mol 稳定态的分子激发成为 1 mol 活化分子所需要的能量(E)。

3.2 指前因子 pre-exponential factor

单位反应物在单位时间内(气体单位体积)活化的分子数,亦即阿仑尼乌斯方程指数前的因子(Z)。

3.3 半衰期 half-life time

物质能量衰减一半所需要的时间($t_{1/2}$)

3.4 老化 the aged

本标准指改变温度引起物质能量的衰减。

3.5 老化时间 the aged time

本标准指试验过程每一特定温度下算得的半衰期。

4 方法原理

本标准利用差热分析仪或差示扫描量热计测量物质的焓变温度,计算出反应活化能,根据阿仑尼乌斯方程 $k=Ze^{-E/RT}$ 求出反应速率常数,进而求出半衰期,以此来评价物质的热稳定性。

5 试样

5.1 取样

国家质量技术监督局 1999-08-05 批准　　2000-03-01 实施

取样方法同 GB/T 13464—1992 中 5.1。

5.2 试样量

选择放热量最大值小于 8 mJ 的试样量，试样量为 0.1～50 mg。

6 试验仪器

6.1 仪器设备：差热分析仪(DTA)或差示扫描量热计(DSC)。

6.2 仪器精度：应能将焓变作为时间(t)或温度(T)的函数，程序升温速率(β)能达到 0.5～30K/min 的范围，控温精度为±2K。

7 试验步骤

7.1 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。将装有试样和参比物的容器一起放入仪器的加热装置内。

7.2 在低于试样起始放热温度 50K 以下的温度开始对试样以不同的程序升温速率升温，记录所有的放热反应过程。

7.3 对反应峰温按附录 A(标准的附录)中所示方法进行校正。

7.4 将校正后的峰温与各个升温速率的函数绘制成图，计算出反应活化能；再由阿仑尼乌斯方程计算出反应速率常数，进而求出半衰期[见附录 B(提示的附录)、附录 C(提示的附录)和附录 D(提示的附录)]。

7.5 对试样进行至少 1 h 的老化，然后立即冷却到比老化温度低 50K 的某一温度 T。

7.6 对老化后的试样以设定的程序升温速率升温，记录反应全过程。

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 计算活化能 E 的近似值

$$E \cong -2.19R[\mathrm{d}\lg\beta/\mathrm{d}(1/T)]$$

式中：R——气体常数，8.32J/mol·K。

8.4 精确计算活化能 E 的数值

8.4.1 近似地计算出 E/RT。

8.4.2 从表 B2 中找出 D 的对应值。

8.4.3 按如下方程式计算出第一次精确的 E 值：

$$E_1 = (-2.303R/D)[\mathrm{d}\lg\beta/\mathrm{d}(1/T)]$$

8.4.4 重复 8.4.1 至 8.4.3 步骤，计算出最后精确的 E 值。

8.5 阿仑尼乌斯指前因子(Z)按如下方程式计算：

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

式中：β——升温速率范围内的中间值。

8.6 用活化能 E 和指前因子 Z，计算出各个温度下的速率常数 k

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

8.7 由半衰期公式计算出每一温度下的老化时间

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

8.8 在相同条件下，如果老化后试样的峰面积大约是未老化试样峰面积的一半，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。

8.9 根据物质的半衰期判定它的自燃可能性。

9 误差

9.1 最后两次计算出的活化能之间的误差应在±2%内。

9.2 最后计算出来的活化能和实际测量的活化能之间的误差应小于±10%。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容。

10.1 试验委托单位名称。

10.2 试验单位名称和试验负责人。

10.3 送样日期和试验日期。

10.4 试样和参比物的名称、组份、重量等。

10.5 仪器型号和样品容器。

10.6 列出升温速率和峰温的关系表。

10.7 计算反应活化能和半衰期。

附 录 A
（标准的附录）
峰温的校正方法

A1 校正峰温的三个步骤

选择一种高纯度金属（通常采用铟），以 10K/min 的升温速率升温后得到峰温读数，再把如下三种不同的校正值加到峰温读数中，便得到校正后的峰值。

A1.1 升温速率的校正

用一台杜邦 990 型 DTA 和一台珀金-埃尔默 DSC-2 仪器，通过实验得到表 A1 所列的代表性数据。其他型号的仪器也必须按相同的步骤进行校正。

表 A1 升温速率的校正

杜邦 990		珀金-埃尔默 DSC-2	
升温速率 K/min	校正值 K	升温速率 K/min	校正值 K
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		
20	−0.3		

A1.2 热延迟校正

用仪器灵敏度乘以峰高和热阻，便得到热延迟校正值 TI_C，

$$TI_C = S \times H \times R_0$$

式中：S——灵敏度，mW/cm；

H——峰高，cm；

R_0——热阻，K/mW。

根据实验，对于杜邦 990，R_0 为 0.17 K/mW；对于珀金-埃尔默 DSC-2，R_0 为 0.1 K/mW（见图 A1）。

A1.3 非线性校正

查找铬-铝热电偶表，就会得到非线性校正值。由于珀金-埃尔默 DSC-2 使用了线性铂阻抗热电偶，因而无需校正。其他仪器应按照熔化标准校正手册进行校正。

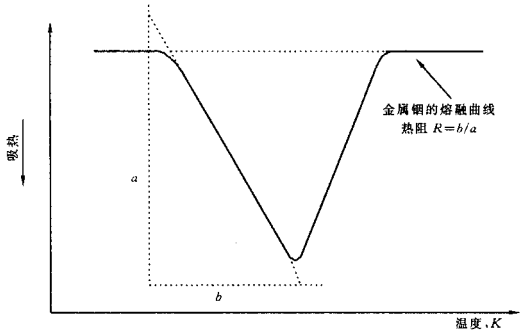


图 A1 热阻(R)的测定

A2 对峰温进行校正的示例

以下是一个用杜邦 990 仪对峰温进行校正的典型示例。

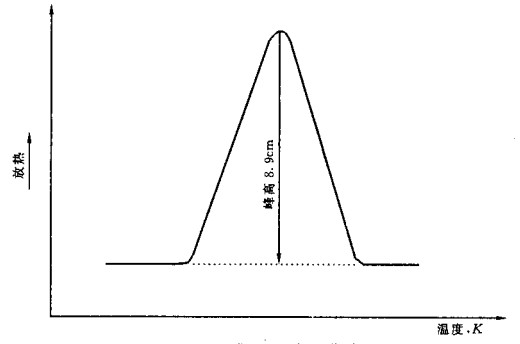


图 A2 典型的峰温曲线

仪器条件

升温速率:5 K/min;

灵敏度:0.185 mW/cm;

热阻:0.17 K/mW;

热延迟校正值=8.9×0.17×0.185=0.28(K)

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(K)

附 录 B
(提示的附录)
活化能计算示例

B1 升温速率与校正过的峰温倒数的对照表见表 B1。

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

$$= 1.290 \times 10^{6} \times \exp(-58\,000/8.32T)$$

D3 对应于 k 值，计算反应半衰期 $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

表 D1 半衰期的计算

T K	k min^{-1}	$t_{1/2}$ min
350	0.002 89	240
360	0.005 03	138
370	0.008 47	82
380	0.013 90	50