

ICS 13.220.01
C 80



中华人民共和国国家标准

GB/T 13464—2008
代替 GB/T 13464—1992

物质热稳定性的热分析试验方法

Thermal analysis test methods for thermal stability of materials

2008-06-24 发布

2009-03-01 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

本标准技术内容参考采用 ASTM E 537—2002《用差示扫描量热法测量化学品热稳定性的标准试验方法》(英文版)。与 ASTM E 537—2002(英文版)相比,本标准增加了差热分析仪测试化学品热稳定性的方法。用差热分析仪和差示扫描量热仪协同进行物质热稳定性参数的测量,有助于更准确地判断物质热稳定性的反应机理。

本标准代替 GB/T 13464—1992《物质热稳定性的热分析试验方法》。本标准与 GB/T 13464—1992 相比主要差异如下:

- 修改了标准的适用范围(见第 1 章);
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章);
- 修改了术语和定义一章的内容(1992 版的第 2 章,本版的第 3 章);
- 修改了仪器参数要求中的程序升温速率,由“ $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ”改为“ $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ”(1992 版的 4.1,本版的 5.1);
- 增加了“称重天平”仪器的量程和精度要求(见 5.7);
- 增加了试验结果的精确度和偏差要求(见第 9 章)。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

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(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、龚承先。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 13464—1992。

物质热稳定性的热分析试验方法

1 范围

本标准规定了用差热分析仪和/或差示扫描量热仪测量物质热稳定性的试验方法所用的仪器和材料、试样、试验步骤、试验结果、精确度、安全事项和局限性等。

本标准适用于在一定压力下(包括常压)的惰性或反应性气氛中、在-50 ℃~1 500 ℃的温度范围内有焓变的固体、液体和浆状物质热稳定性的评价。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6425—1986 热分析术语

3 术语和定义

GB/T 6425—1986 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

物质热稳定性 thermal stability of material

在一定的条件下,物质不发生焓变(仅适用于本标准,见 3.2)。

3.2

焓变 exotherm or endotherm

物质发生吸热或放热的任何变化。

3.3

反应焓 reaction enthalpy

用差热分析(DTA)曲线或差示扫描量热(DSC)曲线上反应峰的峰面积值(函数对时间的积分)指征物质的单位质量反应热,单位为毫焦每毫克(mJ/mg)或焦每克(J/g)。

3.4

起始温度 initial temperature

T_i

记录曲线开始偏离基线时对应的温度。

3.5

峰温 temperature of the peak

T_p

放热峰或吸热峰峰顶对应的温度。

3.6

外推起始温度 temperature of the extrapolated onset

T_e

峰前缘上斜率最大的一点作切线与外延基线的交点对应的温度。

3.7

起始放热温度 exothermic initial temperature

T_{ex}

第一个出现的放热峰的起始温度。

3.8

外推起始放热温度 exothermic temperature of the extrapolated onset

T_{∞}

放热峰的外推起始温度(见 3.6)。

3.9

自然温度 auto-ignition temperature

T_a

对能够发生自燃的物质进行热分析试验,在 DTA 曲线或 DSC 曲线上观察到的第一个主放热峰的外推起始放热温度(仅适用于本标准,见 3.8)。

4 原理

本方法采用差热分析仪或差示扫描量热仪测量物质的焓变温度(包括起始放热温度、外推起始放热温度和峰温)和反应焓的值,以此来评价物质的热稳定性。

5 仪器和材料

5.1 仪器

差热分析仪或差示扫描量热仪。

5.1.1 温度控制器

程序升温速率在 2 °C/min~20 °C/min 范围内,控温精度为±2 °C;测量样品温度和炉温的热电偶精度为±0.5 °C。

5.1.2 感应器

温差或功率差的大小在记录仪上能达到 40%~95% 的满刻度偏离。

5.2 试样容器

试样容器(坩埚)应不与试样和参比物起反应,包括铝坩埚、铂坩埚、陶瓷坩埚等。

5.3 气源

5.3.1 气体纯度

可采用空气、氮气等作为气源,氮气应达到 99.9% 以上气体纯度。

5.3.2 气体流量控制器

将气体流量控制在 10 mL/min~50 mL/min 的范围内并稳定在 5% 的误差以内。

5.4 冷却装置

冷却装置的冷却温度应能达到-50 °C。

5.5 参比物

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

5.6 压力条件

如果试验需要在压力条件下进行,应具备:

——能够维持压缩气源试验压力在 0.1 MPa~1.27 MPa。

——压力调节转换器可测量并调节试验压力至规定值,误差小于 5%。

5.7 称重天平

称重天平的量程不应少于 100 mg,精度为±10 μg。

6 试样

6.1 取样

对液体或浆状试样,混匀后取样;对固体试样,粉碎后用圆锥四分法取样。

6.2 试样量

试样量由被测试样的数量、需要稀释的程度、Y 轴量程、焓变大小以及升温速率等因素决定，宜为 1 mg~5 mg，最大用量不超过 50 mg。如果试样有突然释放大量潜能的可能性，应适当减少试样量。

7 试验步骤

7.1 仪器温度校准按附录 A 进行，校准温度精度应在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

7.2 宜根据操作手册的要求，对试验仪器进行温度校准，校准温度信号的精度至 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，校准热流信号的精度至 $\pm 0.5\%$ 。

7.3 测量试样的质量并记录。

7.4 将试样和参比物分别放入各自的样品容器中，并使之与试样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。

7.5 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。

7.6 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。

7.7 启动升温控制器，控制升温速率在 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的范围内，记录温差 ΔT （或功率差 dH/dT ）与温度 T 的关系曲线，即 DTA 曲线（或 DSC 曲线）（如图 1、图 2）。

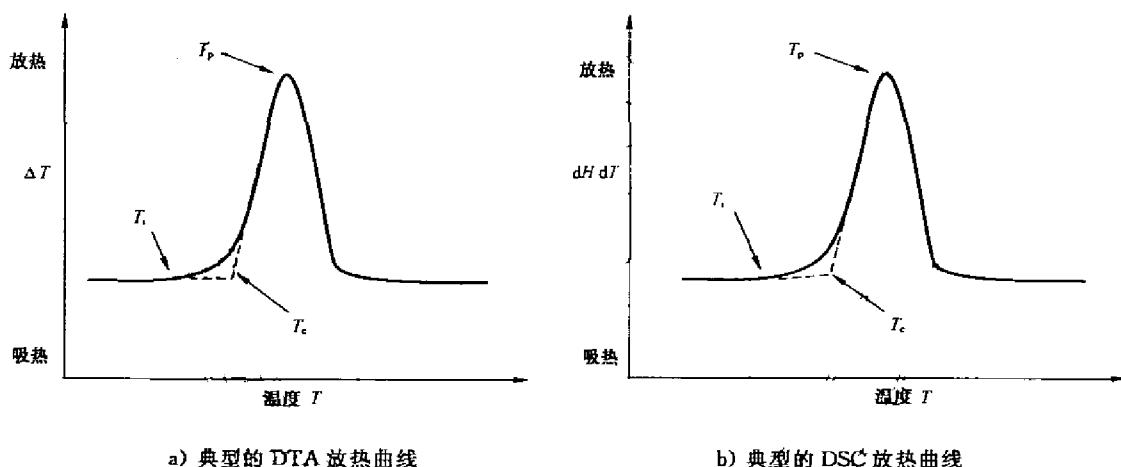


图 1

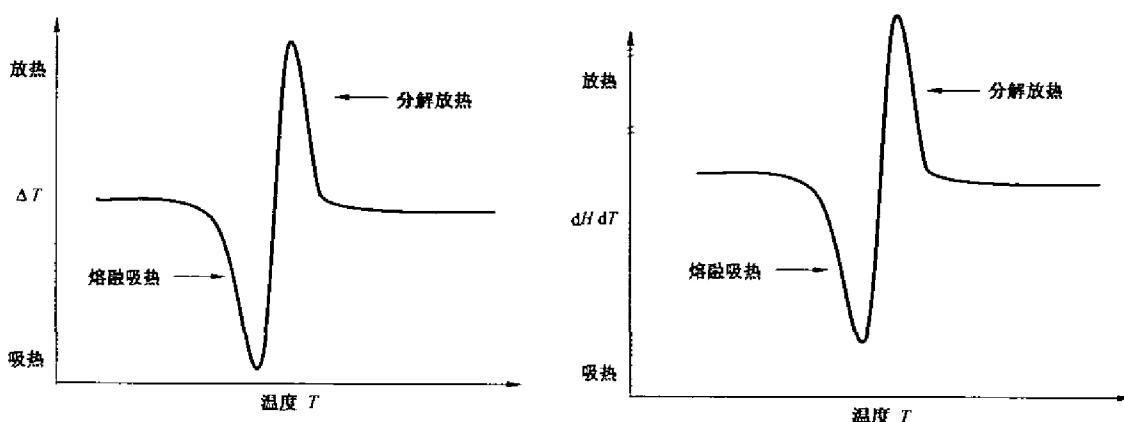


图 2

8 试验结果

8.1 取三次测定结果的平均值作为试验结果,三次测得结果之间的差值应在精确度范围内,不在精确度范围的结果不应采纳。

8.2 试验报告要求参见附录B。

9 精确度和偏差

9.1 不同实验室使用不同的生产厂家的不同型号的仪器,多次测试结果的重复度用标准偏差表示其精确度。

9.2 重复度有95%的置信区间,超出范围的结果不应采纳。

9.3 起始温度的重复标准偏差应不大于3.4℃。

9.4 外推起始温度的重复标准偏差应不大于0.52℃。

9.5 反应焓的重复标准偏差应不大于4.7%。

10 安全事项

用本标准规定的试验方法进行测量时,为防范被测物质的潜在危险性,在取样和测量时应小心谨慎。如果需要用研磨的方法粉碎试样,应将被测物质视为危险品,并按化学危险品安全操作规程进行操作。

11 试验结果的局限性

11.1 概述

采用本标准规定的方法测试得到的有效数据,应看作是与物质热稳定性相关的一个测试结果,不是物质的绝对热稳定性。

11.2 反应焓

在使用密封容器的试验中,该容器应具有50 μm~100 μm的小孔,以确保容器内部压力与外部测试环境压力之间的平衡;然而,这样易导致密封容器内试样的热损失,由此确定的试样的反应焓值是无效的。

11.3 自燃温度

如果主放热峰不能明显与其他放热峰区分,或者在一般样品质量的试验中感应器的刻度偏离小于30%,或者放热反应峰的形状不够清晰,那么自燃温度不能确定。

附录 A
(规范性附录)
差示扫描量热仪和差热分析仪的温度校准方法

A.1 仪器校准

用表 A.1 所列物质(纯度大于 99.9%)的相转变温度进行仪器校准。

表 A.1 校准物质的相转变温度

校准物质	相转变温度	
	℃	K
汞	-38.86	234.29
水	0.00	273.15
二苯醚	26.87	300.02
苯甲酸	122.37	395.52
钢	156.63	429.78
锡	231.97	505.12
铋	271.44	544.59
铅	327.50	600.65
锌	419.58	692.73
锑	630.74	903.89
铝	660.37	933.52
银	961.93	1 235.08

A.2 试验步骤

A.2.1 两点校准法

A.2.1.1 在表 A.1 中选取两种校准物质。其中,一种物质的相转变温度比被测试样的起始放热温度低,另一种物质的相转变温度比被测试样的终止放热温度高,而且要尽可能接近这两个温度。

A.2.1.2 测量各校准物质的表观相转变温度。

A.2.1.2.1 将重量为 5 mg~15 mg 的校准物质和参比物分别放入样品容器中。

A.2.1.2.2 把样品容器放入仪器的加热装置内,用流量为 10 mL/min~50 mL/min 的氮气或其他惰性气体冲洗测量装置,直到测量结束。

A.2.1.2.3 以 10 ℃/min 的升温速率加热校准物质和参比物,使校准物质通过相转变温度,直至基线重新确立。也可以用其他升温速率,但必须与测量试样时的条件相同。

A.2.1.2.4 由得到的 DTA 曲线或 DSC 曲线测量出表观相转变温度(T_e 、 T_p)(如图 A.1 和图 A.2)。

差示扫描量热计或试样与温感元件分开的差热分析仪用 T_e 作为表观相转变温度;试样与温感元件紧密接触的某些差热分析仪,用 T_p 作为表观相转变温度。

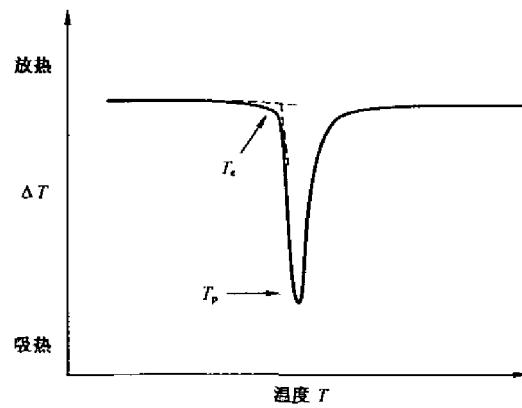


图 A.1 校准物质相转变的 DTA 曲线

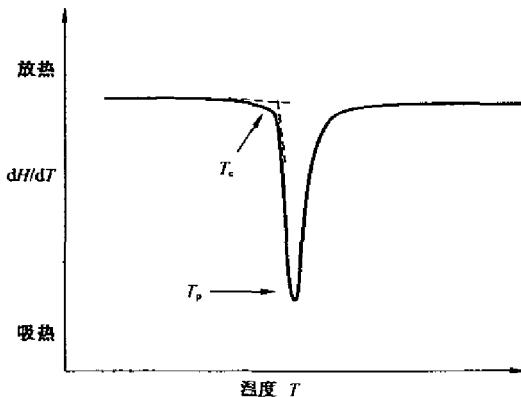


图 A.2 校准物质相转变的 DSC 曲线

A. 2. 1. 3 按 A. 3. 1 计算实际相转变温度。

A. 2. 2 一点校准法

A. 2.2.1 如果已按 A. 2.1 测出了表观相转变温度，并按 A. 3.2 计算出斜率值(S)，若 S 值与 1.000 的差值在 ± 0.01 的范围内(试验温度与校正温度相差 100 °C 时)，则用一点校准法。

A.2.2.2 从表 A.1 中选取一种校准物质,使其相转变温度尽量处在被测试样的放热峰内。

A.2.2.3 按A.2.1.2.1~A.2.1.2.6的步骤测出校准物质的表观相转变温度。

A.2.2.4 按A.3.1计算实际相转变温度

A.3 计算

A.3.1 计算关系式

假设表观相转变温度(T_a)与实际相转变温度(T)之间存在线性关系,那么它们之间存在下面的关系:

或中。

S——斜率(标准值为 1,000);

I.—截距

这两个参数均由 A.3.2 计算得出

A.3.2 两点校准法

用表 A.1 中的校准物质相转变温度和实际测量的表观相转变温度,通过式(A.2)和式(A.3)计算 S 和 I。

$$I = [(T_{01} \times T_{S2}) - (T_{02} \times T_{S1})] / (T_{01} - T_{02}) \quad \dots \dots \dots \quad (\text{A}, 3)$$

式中：

T_{S1} ——取自表 A.1 中的 1 号校准物质的相转变温度;

T_{S2} ——取自表 A.1 中的 2 号校准物质的相转变温度;

T_{01} ——A.2 步骤中测出的 1 号校准物质的表观相转变温度;

$T_{\text{g}2}$ —— A.2 步骤中测出的 2 号校准物质的表观相转变温度。

S要计算到四位有效数字,I要精确到0.01℃。

A. 3. 3 一点校准法

如果用两点校准法测出的斜率值(S)与标准值 1.000 之差在 ± 0.01 的范围内,那么就用一点校准法,只测出截距。

利用测出的斜率值(S)和截距(I),通过式(A.1)计算出被测试样的实际焓变温度。

附录 B
(资料性附录)
热分析试验报告内容

物质热稳定性的热分析试验报告应包括下述内容：

- a) 试验委托单位名称。
 - b) 试验单位名称和试验负责人。
 - c) 送样日期和试验日期。
 - d) 试样和参比物的名称、组成、分子式、重量、状态和纯度等。
 - e) 仪器型号和样品容器。
 - f) 气氛的组成和压力、静态或动态、密封程度及动态情况，应注明气体流量。
 - g) 程序升温速率和试验温度范围。
 - h) Y 轴灵敏度和 Y 轴量程。
 - i) 记录 DTA 曲线或 DSC 曲线的所有过程，注明起始温度、外推起始温度、峰温和反应焓的值。
 - j) 把测定的焓变温度和反应焓换算成实际的焓变温度和反应焓。
 - k) 用实际的焓变温度和反应焓的值来评价物质的热稳定性。
-