ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57951— 2017

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ТК 497

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2017 г. № 1750-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Е1641-16 «Стандартный метод определения кинетики разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла» (ASTM E1641-16 «Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method», MOD) путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5—2001 (подразделы 4.2 и 4.3).

Исключение стандартов АСТМ Е473, АСТМ Е691, АСТМ Е1142, АСТМ Е29 обусловлено тем, что в Российской Федерации на национальном уровне нет аналогичных стандартов, а также в связи с тем, что они носят справочный характер и исключены подразделы 2.1, 3.1, 13.1 и пункт 11.12.2, в которых они упоминаются.

Исключение стандарта ИСО 11358-2 обусловлено тем, что он носит справочный характер, а также в связи с тем, что исключен подраздел 1.4, в котором он упоминается.

Исключение стандарта АСТМ Е1970 обусловлено тем, что в Российской Федерации на национальном уровне нет аналогичного стандарта, а также в связи с тем, что ссылка на данный стандарт заменена соответствующим подразделом 9.4.1 настоящего стандарта.

Оригинальный текст невключенных структурных элементов стандарта АСТМ приведен в дополнительном приложении ДА.

Дополнительные ссылки, включенные в текст стандарта для учета особенностей национальной стандартизации, выделены курсивом.

Дополнительные требования и положения, внесенные в настоящий стандарт, выделены путем заключения их в рамки из тонких линий, а информация с объяснением причин включения этих требований и положений приведена в виде примечаний.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта АСТМ приведено в дополнительном приложении ДБ.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (подраздел 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ, приведено в дополнительном приложении ДВ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Сущность метода 2
5 Оборудование и материалы 4
6 Подготовка к проведению испытаний 5
7 Проведение испытаний 6
8 Обработка результатов 6
9 Протокол испытаний 9
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ 10
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ 13
Приложение ДВ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла

Polymer composites. Determination of materials decomposition kinetics parameters by using thermogravimetry and Ozawa-Flynn-Wall method

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения с помощью термогравиметрии и изоконверсионного метода Озавы-Флинна-Уолла кинетических параметров реакции, таких как, энергии активации Аррениуса и предэкспоненциального множителя, в предположении, что процесс разложения материала подчиняется законам кинетики первого порядка. Данный стандарт применим к полимерным композитам и их компонентам при условии выполнения раздела 1.2.

1.2 Данный стандарт применим к материалам с хорошо определенными профилями разложения, а именно — с равномерным и непрерывным изменением массы, происходящим с единственной максимальной скоростью.

1.3 Данный стандарт применим к процессам разложения, происходящим в диапазоне температур от 100 °С до 1000 °С (номинально от 400 К до 1300 К), который может быть расширен при использовании соответствующих средств измерений.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 57946 Композиты полимерные. Расчет термической устойчивости материалов из данных термогравиметрии разложения

ГОСТ Р 56721—2015 (ИСО 11358-1:2014) Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 1. Общие принципы

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

Издание официальное

3.1

энергия активации: Энергия, превышающая энергию основного состояния, которая должна быть добавлена к атомной или молекулярной системе, чтобы мог произойти конкретный процесс.

[ГОСТ Р 56722—2015, подраздел 3.2]

3.2

термогравиметрия (термогравиметрический анализ), ТГ: Метод термического анализа, при котором регистрируют изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

[ГОСТ Р 53293—2009, подраздел 3.7]

3.3 **шкала Цельсия:** Шкала температуры, используемая для практических целей. Связана с термодинамической шкалой температур (T) посредством уравнения: $t = T - T_0$, где $T_0 = 273{,}15$ К.

3.4 **предельно допустимое ухудшение свойств:** Значительное по величине изменение каких-либо химических, физических, механических, электрических или других свойств материала, которые являются неприемлемыми для его дальнейшего использования.

3.5 **критерий предельно допустимого ухудшения свойств:** Величина изменения каких-либо химических, физических, механических, электрических или других свойств материала, которые являются неприемлемыми для его дальнейшего использования.

Примечание — Термины используются в связи с исключением ссылки на стандарт ASTM E1142.

4 Сущность метода

4.1 Данный стандарт основан на уравнении скорости химической реакции, которое имеет следующий вид:

$$d\alpha / dT = A \cdot (1 - \alpha) \cdot \exp[-E/(R \cdot T)] / \beta, \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества;

A — предэкспоненциальный множитель (1/мин);

β — скорость нагревания (К/мин);

E — энергия активации (Дж/моль);

R — универсальная газовая постоянная (= 8,314 Дж/(моль*К));

T — абсолютная температура (К);

exp — показательная функция с основанием степени равным числу Эйлера;

$d\alpha/dT$ — скорость изменения α с T.

4.2 При использовании метода Озавы-Флинна-Уолла уравнение (1) может быть решено относительно энергии активации

$$E = -(R/b) \cdot \Delta\log[\beta] / \Delta(1/T), \quad (2)$$

где b — производная аппроксимации Дойля со значениями, приведенными в таблице 1.

4.3 При использовании точек, соответствующих постоянной степени превращения, из серии кривых разложения, полученных при различных скоростях нагревания, значение $\Delta\log[\beta]/\Delta[1/T]$ определяют с помощью линейной регрессии.

4.4 Принимают за исходное значение $b = 0{,}457$, значение энергии активации в первом приближении (E') вычисляют по уравнению (2).

4.5 Затем это приближенное значение энергии активации используют для определения нового значения b' по таблице 1.

4.6 Данный итерационный процесс продолжают до тех пор, пока значение энергии активации не перестанет изменяться с каждой последующей итерацией.

4.7 Для реакций первого порядка ($n = 1$) величина предэкспоненциального множителя (A) может быть определена по формуле

$$A = (-\beta \cdot R/E) \cdot (\ln[1 - \alpha]) \cdot 10^a, \quad (3)$$

где a — величина аппроксимации Дойля из таблицы 1.

4.8 Данный метод испытаний включает нагревание серии из четырех или более испытательных образцов, взятых из исходного образца, с разными скоростями нагревания от 1 до 10 К/мин, в области разложения. Масса образца постоянно регистрируется как функция температуры. Значения температуры для постоянной степени превращения определяют по результирующим кривым потерь массы. Затем определяется энергия активации Аррениуса по графику зависимости логарифма скорости нагревания от величины, обратной абсолютной температуре при постоянной степени превращения.

4.9 Впоследствии полученная энергия активации может быть использована для расчета термической устойчивости и оценки долговечности материала при определенной по ГОСТ Р 57946.

Таблица 1 — Постоянные численного интегрирования

$E/(R \cdot T)$	a	b
8	5,3699	0,5398
9	5,8980	0,5281
10	6,4167	0,5187
11	6,928	0,511
12	7,433	0,505
13	7,933	0,500
14	8,427	0,494
15	8,918	0,491
16	9,406	0,488
17	9,890	0,484
18	10,372	0,482
19	10,851	0,479
20	11,3277	0,4770
21	11,803	0,475
22	12,276	0,473
23	12,747	0,471
24	13,217	0,470
25	13,686	0,469
26	14,153	0,467
27	14,619	0,466
28	15,084	0,465
29	15,547	0,463
30	16,0104	0,4629
31	16,472	0,462
32	16,933	0,461
33	17,394	0,461
34	17,853	0,459
35	18,312	0,459
36	18,770	0,458
37	19,228	0,458
38	19,684	0,456

Окончание таблицы 1

$E/(R \cdot T)$	*a*	*b*
39	20,141	0,456
40	20,5967	0,4558
41	21,052	0,455
42	21,507	0,455
43	21,961	0,454
44	22,415	0,454
45	22,868	0,453
46	23,321	0,453
47	23,774	0,453
48	24,226	0,452
49	24,678	0,452
50	25,1295	0,4515
51	25,5806	0,4511
52	26,0314	0,4508
53	26,4820	0,4506
54	26,9323	0,4503
55	27,3823	0,4500
56	27,8319	0,4498
57	28,2814	0,4495
58	28,7305	0,4491
59	29,1794	0,4489
60	29,6281	0,4487

5 Оборудование и материалы

5.1 Термогравиметрическое оборудование, необходимое для определения кинетических параметров разложения материалов, должно включать в себя:

a) термовесы, состоящие из:

- печи для обеспечения равномерного регулируемого нагрева образца с постоянной скоростью в пределах температурного диапазона от температуры окружающей среды до 1300 K;
- датчика температуры для обеспечения индикации температуры образца/печи с разрешением до ± 0,1 K;
- электронных весов для непрерывного измерения массы образца с наибольшим пределом взвешивания не менее 20 мг и чувствительностью ± 0,05 мг;
- устройств для поддержания над образцом/тиглем регулируемой атмосферы инертного или химически активного продувочного газа чистотой 99,99 %, подающегося со скоростью от (20 ± 5) до (50 ± 5) мл/мин.

b) терморегулятор, способный выполнять конкретную температурную программу печи в выбранном диапазоне температур при скорости изменения температуры от 1 до 10 K/мин с точностью ± 0,1 K/мин.

Примечание — Прецизионность получаемых результатов сильно зависит от прецизионности скорости нагревания, чем больше прецизионность скорости нагревания, тем больше прецизионность результатов. Описанная здесь прецизионность является минимальным требованием для применения данного метода.

c) устройство сбора данных для обеспечения получения, хранения и отображения измеренных или рассчитанных сигналов, или и тех и других. В минимальный набор выходных сигналов, требующихся для данного метода испытаний, входят масса, температура и время;

d) тигли (крышки и т. д.), которые инертны по отношению к образцу и будут оставаться стабильными по геометрическим размерам в температурном диапазоне от температуры окружающей среды до 1300 K.

5.2 Устройство обеспечивающее подачу азота высокой чистоты (99,99 %) в качестве продувочного газа.

Примечание — Могут быть использованы прочие среды, но это должно быть отражено в протоколе испытаний.

5.3 Вспомогательное оборудование, которое необходимо при проведении данного метода испытаний:

- криогенная мельница для размалывания или дробления образцов в мелкодисперсный порошок для испытаний при температурах ниже 173 K (минус 100 °C).

6 Подготовка к проведению испытаний

6.1 Используют порошкообразные или гранулированные образцы с высоким отношением площади поверхности к объему. Допускается использование пленок, волокон и тканых материалов при условии, что все образцы приведены к одинаковым размерам и форме. В случае наличия части изделия, образцы готовят путем выпиливания или вырезания. Все материалы, по возможности, должны тщательно перемешиваться перед отбором образцов, причем их следует отбирать путем выемки порций материала из различных областей контейнера. В свою очередь, эти порции должны быть объединены и хорошо перемешаны для обеспечения репрезентативности образца.

Примечания

1 Образцы для испытаний должны являться представительной пробой по отношению к исследуемому материалу, так как используют миллиграммовое количество образца.

2 Следует соблюдать осторожность во время процесса подготовки образца, чтобы избежать загрязнения.

3 Размер образца и отношение площади поверхности к объему влияют на результаты данного испытания. Необходимо использовать узкий диапазон размеров образцов (их количества). Равномерности размеров частиц, без потерь летучих соединений, можно достичь, используя криогенную мельницу для дробления образца в мелкодисперсный порошок. Для предотвращения конденсации влаги мельницу следует открывать только после полного возвращения к температуре окружающей среды или же работы должны проводиться в герметичном перчаточном боксе, заполненном сухим газом.

6.2 Образцы анализируют непосредственно после их получения, за исключением механической обработки, упомянутой в 6.1 (при отсутствии другой информации). Если перед анализом образец подвергается какой-либо термической обработке, например, сушке, то информация об этой обработке и любых обусловленных ею потерях массы должна быть занесена в протокол.

6.3 Для определенных материалов требуется более сложная обработка, такая как выдержка образца при определенной комнатной температуре и относительной влажности в течение длительного периода времени. Допускается проведение подобного кондиционирования образцов, но подробности процедуры должны быть включены в протокол испытаний.

6.4 Выполняют все необходимые процедуры для термогравиметрического оборудования согласно инструкции по эксплуатации.

6.5 Датчик температуры помещают около тигля с образцом на расстоянии не более 2 мм. Необходимо, чтобы *тигель* с образцом не касался датчика температуры, и чтобы он не двигался после температурной калибровки.

6.6 Поддерживают постоянный расход продувочного газа в диапазоне от 20 до 50 мл/мин в течение всего эксперимента.

Примечание — В случае, если образцы чувствительны к окислительному разложению, перед запуском температурной программы необходимо проводить продувку инертным газом в течение достаточного периода времени для обеспечения удаления всего остаточного кислорода из системы. В некоторых приборах может понадобиться вакуумирование измерительной ячейки прибора перед запуском продувки инертным газом.

6.7 Калибруют температуру печи в соответствии с процедурой калибровки, описанной в ГОСТ Р 56721 (подраздел 7.2), используя ту же скорость нагревания, продувочный газ и его расход, которые должны

применяться для образцов. Калибровка температуры должна выполняться при изменении скорости нагрева.

6.8 Калибруют сигнал массы по ГОСТ Р 56721 (подраздел 7.1).

7 Проведение испытаний

7.1 Помещают (3 ± 1) мг испытываемого образца в чистый, тарированный тигель.

Примечания

1 Можно использовать другое количество образца, но информация об этом должна быть указана в протоколе.

2 Тигель с образцом должен быть тарирован в системе в полном сборе с продувкой газом.

3 Порошкообразные или гранулированные образцы должны быть равномерно распределены по тиглю таким образом, чтобы максимально увеличить поверхность, подвергаемую воздействию. Оптимальная толщина слоя в одну гранулу.

7.2 Выбирают равновесную температуру на основании скорости нагревания и известной температуры начала разложения образца, где равновесная температура равняется температуре разложения — (10 мин × скорость нагревания). Если необходимо зарегистрировать потери массы в процентах, то устанавливают нулевой процент потерь в это время.

Примечание — Если для времени, когда образец помещен в прибор, устанавливается нулевая потеря массы, то масса образца при равновесной температуре может превышать 100 % из-за дрейфа весов. Необходимо провести контрольный холостой опыт для точного определения дрейфа весов в пределах температурного диапазона эксперимента. Образец для контрольного опыта может представлять собой кусок платины объема, идентичного объему образца. Таким образом, можно определить дрейф показаний весов при любой температуре.

7.3 Нагревают образец с постоянной скоростью в выбранном температурном диапазоне разложения, либо до достижения постоянной массы, либо пока температура не окажется существенно выше температурного диапазона, пригодного для испытываемого материала. Фиксируют сопутствующую кривую нагревания с массой или потерями массы в процентах по оси ординат и температурой образца по оси абсцисс.

7.4 Как только процесс разложения образца завершен, прибор охлаждают до комнатной температуры, снимают, очищают и заменяют тигель, и повторно проводят тарирование прибора в порядке подготовки к дополнительным экспериментам. При проведении всей серии опытов используют один и тот же тигель (тип тигля) для исключения проблем, связанных с дрейфом показаний весов.

7.5 Повторяют процедуры, описанные в подразделах 7.1 — 7.4, для трех дополнительных значений скорости нагревания в диапазоне от 1 до 10 К/мин.

Примечания

1 Можно использовать другие скорости нагревания, а также более четырех вариантов скорости, но информация об этом должна быть указана в протоколе испытаний.

2 Использование скоростей нагревания более 10 К/мин влияет как на точность измерения температуры, так и на кинетику процесса разложения. При высоких скоростях нагревания процессом, определяющим скорость суммарной реакции, может стать диффузия летучих соединений из образца.

8 Обработка результатов

8.1 Выбирают определенное значение потери массы (превращение) в качестве критерия предельно допустимого ухудшения свойств.

Примечание — Обычно в качестве критерия предельно допустимого ухудшения свойств выбирается потеря массы 5 %. Можно использовать другие значения, но информация об этом должна быть указана в протоколе.

8.2 По каждой кривой нагревания, полученной в подразделах 7.1 — 7.5, определяют абсолютную температуру при постоянной степени превращения, α. Повторяют процедуру для каждой *выбранной степени* превращения, которую необходимо использовать в расчетах (см. примечание 1). Например, согласно рисунку 1, температура, соответствующая другим степеням конверсии (не более 20 % и, желательно, менее 10 %), может использоваться при данном определении, но информация об этом должна быть указана в протоколе испытаний.

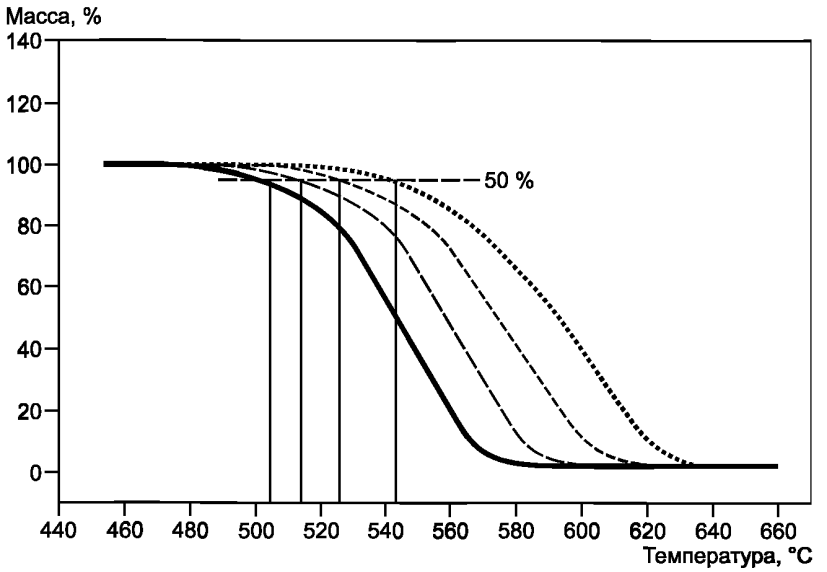


Рисунок 1 — Примеры кривых потери массы при следующих скоростях нагревания: 1 °С/мин, 2 °С/мин, 5 °С/мин, 10 °С/мин

Примечания

1 Величина рассчитанной энергии активации не зависит от порядка реакции на ранних стадиях разложения. Данное допущение несправедливо по отношению к более поздним стадиям реакции и должно применяться с осторожностью. Рекомендуется использовать верхний предел, равный степени разложения 10 %. Необходимо выполнять расчеты при нескольких различных степенях превращения, например 5, 10, 15 и 20 %. Отклонения результатов этих расчетов друг от друга могут указывать на неприменимость одного из вариантов. Например, незначительные количества летучих примесей могут в большей степени повлиять на результаты для наименьшей степени превращения, чем в случае более высоких степеней превращения. Достоверные результаты для всех степеней превращения указывают на правильность метода для всего диапазона исследуемых степеней превращения.

2 Данные расчеты упрощаются, если по оси ординат откладывают потери массы в процентах, а не фактическую массу.

3 Величину суммарной потери массы определяют по разнице между исходной и окончательной степенью превращения образца. За исходную массу, принимают массу при равновесной температуре, и за окончательную массу, принимают массу после достижения окончательного плато на кривой потери массы. Например, если исходная масса составляет 100,3 %, а окончательная масса 80 %, 100 % разложение соответствует разложению от 100,3 до 80,0 или 20,3 % потерь массы. Таким образом, 5 % разложение происходит при (0,05 × 20,3) или 1,02 % потерях массы, которые располагаются на оси ординат в точке 99,3 % (100,3 % − 1,02 % = 99,28 %).

8.3 Строят график зависимости десятичного логарифма скорости нагревания, выраженного в K/мин, от величины, обратной абсолютной температуре, выраженной в K, при которой достигается степень превращения (критерий предельно допустимого ухудшения свойств), выбранная в 8.1. При этом должна получиться прямая линия, подобная изображенной на рисунке 2. Данная процедура испытаний не применима в случае нелинейной кривой.

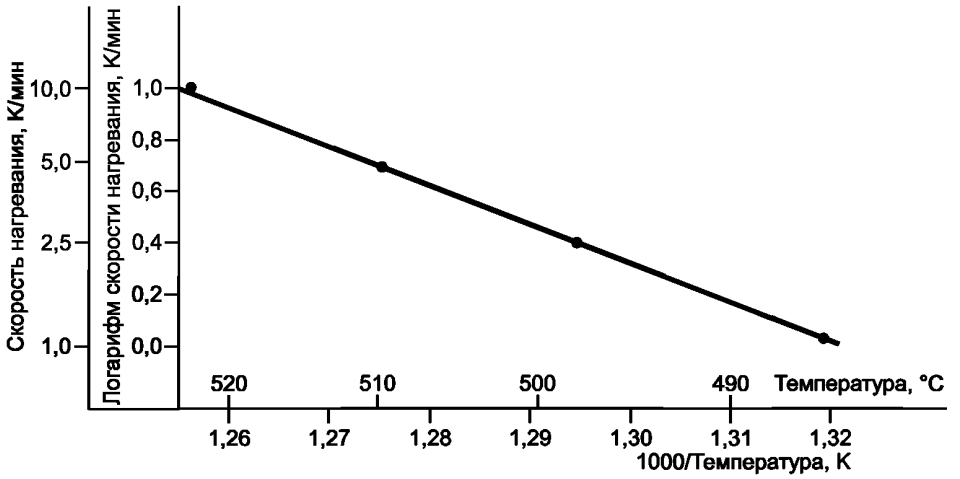


Рисунок 2 — График в координатах Аррениуса для скорости нагревания и температуры для данных постоянной степени превращения

Примечание — Очевидная нелинейность может быть вызвана ошибочностью экспериментов. Для верификации расчетов, рекомендуется повторить эксперименты для всех точек нелинейности.

8.4 Аппроксимируют полученные данные прямой линией, пользуясь линейной регрессией без использования математического веса значений и определяют тангенс наклона (m) и среднеквадратичное отклонение (δm)

$$m = \Delta(\log_{10}\beta)/\Delta(1/T). \quad (4)$$

8.4.1 Для аппроксимации с использованием метода линейной регрессии используют формулу

$$m = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^{i=n}(x_i \cdot y_i) - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{i=n} y_i\right)}{n \cdot \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i\right)^2}, \quad (5)$$

где x_i — значение логарифма скорости нагревания;

$y_i = 1/T$ — обратная абсолютная температура, K, при которой достигается выбранная в подразделе 8.1, степень превращения (критерий предельно допустимого ухудшения свойств);

n — число измерений.

Примечание — Данный пункт используется в связи с исключением ссылок на стандарт ASTM E1970.

Примечание — Если полученные с помощью данного метода испытаний значения должны быть использованы в стандарте ГОСТ Р 57946, то требуется оценка неопределенности для энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A). Такие неопределенности могут быть получены из неопределенности величины тангенса наклона $m = \Delta(\log_{10}\beta)/\Delta(1/T)$. Если используемый для расчетов тангенса наклона математический аппарат позволяет оценить его неопределенность (δm), то регистрируют полученное значение.

8.5 Проводят оценку энергии активации с помощью уравнения 2, используя величину $\Delta(\log_{10}\beta)/\Delta(1/T)$, определенную в 8.4, и величину b = 0,457 К/мин для первой итерации.

Примечание — За b принимают логарифм производной аппроксимации в К/мин (известной как аппроксимация Дойля) (из таблицы 1 (для первой итерации используют значение b = 0,457 К/мин)).

8.6 Вычисляют величину $E/(R \cdot T_c)$, где T_c — температура при постоянной степени превращения для скорости нагревания β', максимально приближенной к средней величине экспериментальной скорости нагревания.

Примечание — За β' принимают скорость нагревания, максимально приближенную к средней величине экспериментальной скорости нагревания, К/мин.

8.7 Используя величину $E_e/(R \cdot T_c)$, полученную 8.6, выполняют новую оценку величины b из таблицы 1. Повторно используют данное значение b для уравнения 2.

8.8 Повторяют п.п. 8.6 и 8.7, пока значение энергии активации не станет меняться менее, чем на 1 %. Эта уточненная величина, E, заявляется в качестве энергии активации Аррениуса.

8.9 Выбирают кривую потери массы для скорости нагревания, максимально приближенной к средней величине экспериментальной скорости нагревания, и вычисляют предэкспоненциальный множитель, A, используя уравнение 3 и величину экспоненты, a, полученную из таблицы 1 для уточненного значения $E_e/(R \cdot T_c)$, определенного в 8.8.

Примечания

1 Подобная математическая обработка для нахождения E и A была специально приспособлена, чтобы дать возможность выполнять обработку вручную. Коммерческое программное обеспечение может использовать другие численные методы интегрирования основной дифференциальной формы уравнения скорости реакции (уравнения Флинна и Уолла) и нахождения кинетических параметров. Таким образом, промежуточные величины E_a, a и b, являющиеся частью числовой итерации, не приводятся.

2 За a принимают логарифм интеграла аппроксимации (известной как аппроксимация Дойля), взятый из таблицы 1.

9 Протокол испытаний

Протокол должен включать следующую информацию:

- информацию об испытываемом материале, включая наименование производителя, номер партии и химический состав, если он известен;
- описание используемого прибора термогравиметрического анализа;
- продувочный газ, его расход и состав;
- используемые массы образца, температурный диапазон, критерий предельно допустимого ухудшения свойств и скорости нагревания;
- определенные значения энергии активации Аррениуса, E, относительного среднеквадратичного отклонения энергии активации, $\delta E/E$, предэкспоненциального множителя, A, (или $\ln[A]$) и его относительного среднеквадратичного отклонения, $\delta \ln[A]/\ln[A]$;
- номер настоящего национального стандарта и любые отклонения от него.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДА.1

1 Область применения

1.4 Данный метод аналогичен используемому в международном стандарте ИСО 11358-2, однако отличается от него в части математической обработки.

1.5 В качестве стандартных единиц измерения приняты единицы в системе СИ. В данный стандарт не включены другие единицы измерения.

1.6 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

ДА.2

3 Термины и определения

3.1 Определения специальных терминов, используемых в данном методе испытаний, приводятся в АСТМ Е473 и АСТМ Е1142, включая энергию активации, шкалу Цельсия, предельно допустимое ухудшение свойств, критерий предельно допустимого ухудшения свойств и прибора термогравиметрического анализа.

ДА.3

5 Важность и использование получаемых значений

5.1 Термогравиметрия представляет собой быстрый метод определения температурного профиля разложения материала.

5.2 Данный метод испытания может использоваться для оценки долговечности материалов с использованием АСТМ Е1877 при условии, что была установлена зависимость между результатами испытаний на термическую устойчивость и результатами испытаний на действительную долговечность.

ДА.4

7 Меры предосторожности

7.3 В процессе нагревания есть вероятность выделения токсичных или коррозионно-активных веществ, или и того и другого, которые могут представлять опасность для персонала или аппаратуры.

ДА.5

11 Расчеты

11.11 Пример расчета E (по рисунку 2):

$T_г$ = 510 °С = 783 К и $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ = [1,000 – 0,000]/[0,001258 – 0,001319] = –16394 К

11.11.1 В качестве первой оценки:

b = 0,457

11.11.2 Используя уравнение 2:

E = –8,314 Дж/(моль*К) * (–16394 К) * (0,457) = 298249 Дж/моль

11.11.3 Расчет величины E'/RT_c:

E'/RT_c = [298249 Дж/моль]/[8,314 Дж/(моль*К) * 783 К] = 45,81

11.11.4 По таблице 1 для E/RT = 45.81, b = 0,453.

11.11.5 Результаты повторной итерации:

E = 300 882 Дж/моль

E/RT_c = 46,22

b = 0,453

E' = 300882 Дж/моль

11.11.12 Пример расчета предэкспоненциального множителя (A):

β' = 5 К/мин

α = 0,05

11.12.1 По 9.10 и таблице 1:

E = 300882 Дж/моль

a = 23,321

11.12.2 Используя уравнение 3:

A = –(5 К/мин) * (8.314 Дж/(моль*К)) * (ln[1 – 0,05]) × (1023,321)/(300882 Дж/моль)

A = –(5 К/мин) * (8,314) * (–0,05129) * (1023,321)/(300882)

A, мин$^{-1}$ = $10^{0,699} \times 10^{0,910} \times 10^{-1,290} \times 10^{23,321} \times 10^{-5,478} = 10^{18,162}$

log[A, мин$^{-1}$] = 18,162 → ln[A, мин$^{-1}$] = 41,827

Примечание — При непосредственной регистрации измерений необходимо фиксировать все известные знаки, плюс один знак, который может быть неопределенным из-за приблизительности оценки. При регистрации данных с цифрового дисплея или с распечатки прибора необходимо фиксировать все доступные знаки. При расчете следует округлять все доступные значащие цифры только в окончательных результатах. Окончательные результаты следует округлять до меньшей значащей цифры, чья значимость не превышает 0,5 и не меньше 0,05 от среднеквадратичного отклонения (см. АСТМ Е29).

ДА.6

13 Прецизионность и ошибки

13.1 Точность и погрешность измерений для данного метода испытаний были определены посредством межлабораторного исследования (МЛИ) порошкообразного политетрафторэтилена (PTFE), проведенного в 1988 — 1989 гг.

В МЛИ принимали участие девять лабораторий, использующих термогравиметрические анализаторы от двух производителей. Каждая лаборатория собирала два блока данных, каждый из которых содержит данные для четырех скоростей нагревания от 1 до 10 К/мин. Калибровка температуры была проведена с использованием никеля и перкаллоя в качестве эталонных материалов, которые помогли ограничить область разложения PTFE. Константы скорости реакции были определены для 5 % разложения (критерий разложения). Результаты были статистически обработаны в соответствии с АСТМ Е691.

13.2 Точность

13.2.1 Разброс значений при испытаниях в лаборатории может быть описан с помощью величины повторяемости (r), полученной умножением среднеквадратического отклонения на 2,8. Величина повторяемости определяет 95 % доверительного интервала.

13.2.1.1 Для энергии активации и натурального логарифма предэкспоненциального множителя (1/мин) были получены величины повторяемости, равные 26 кДж/моль и 4,2, соответственно.

13.2.2 Разброс значений между измеренными в различных лабораториях может быть описан с помощью величины воспроизводимости (R), полученной умножением среднеквадратического отклонения на 2,8. Величина воспроизводимости определяет 95 % доверительного интервала.

13.2.2.1 Для энергии активации и натурального логарифма предэкспоненциального множителя (1/мин) были получены величины воспроизводимости, равные 45 кДж/моль и 8,2, соответственно.

13.3 Погрешности измерений

13.3.1 Оценка погрешности измерений была проведена путем сравнения средних величин, полученных в рамках данного исследования, с величинами, содержащимися в литературе.

13.3.2 Значение средней энергии активации, полученное в рамках данного исследования, составило 327 кДж/моль. Значение среднего натурального логарифма предэкспоненциального множителя (1/мин) составило 45,7.

13.3.3 Средние величины и среднеквадратичное отклонение энергии активации и натурального логарифма предэкспоненциального множителя, взятые из литературы, составили E = (320 ± 24) кДж/моль и ln[–A, мин$^{-1}$] = (45,6 ± 4,1), и представляют собой невзвешенные усредненные значения из шести независимых справочных источников.

13.3.4 Значения энергии активации и натурального логарифма предэкспоненциального множителя, полученные в рамках данного исследования, статистически не отличаются от значений, содержащихся в литературе. Это демонстрирует отсутствие значительной погрешности измерений.

13.3.5 Информация о точности и погрешности измерений доступна в главном офисе АСТМ.

ДА.7

Приложение Х
(Необязательная информация)

Х1 Оценка погрешности величин энергии активации и предэкспоненциального множителя

Х1.1 Погрешность энергии активации (δE) связана с погрешностью определения величины тангенса наклона $m = \Delta\log\beta/\Delta(1/T)$, получаемой в 11.4. Эта взаимосвязь показана следующим образом:

$$\delta m/m = \delta E/E. \qquad (X1.1)$$

Х1.2 Погрешность определения тангенса наклона прямой линии (см. АСТМ Е1970):

$$\delta m = \left[\frac{n\Sigma(\delta y_i)^2}{(n-2)\left[n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2\right]}\right]^{1/2}, \qquad (X1.2)$$

где y — $\Delta\log\beta$,

x — $1/T$,

δm — погрешность определения величины m,

m — $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$,

n — число отдельных комбинаций значений x и y,

x_i — отдельная точка данных x,

y_i — отдельная точка данных y,

Σ — математическая функция, эквивалентная «общей сумме»,

δy_i — погрешность определения отдельной величины y, имеющая вид $\delta y_i = y_i - (m * x_i + b)$.

X1.3 Поргешность определения предэкспоненциального множителя (δA) или его натурального логарифма ($\delta \ln A$) связана с погрешностью определения величины энергии активации:

$$\delta \ln[A] = \delta A/A = [(\delta\beta/\beta)^2 + (\delta E/E)^2 + \delta(1 - \alpha)/(1 - \alpha) + (2{,}303\delta a)^2]^{1/2}. \quad (X1.3)$$

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта			Структура стандарта ASTM E1641-16		
Раздел	Подраздел	Пункт	Раздел	Подраздел	Пункт
1	1.1—1.3	—	1	1.1—1.3	—
	—	—		(1.4—1.6)*	—
2	—	—	2	2.1	—
3	3.1—3.5	—	3	3.1*	—
4	4.1—4.9	—	4	4.1—4.9	—
—	—	—	5*	5.1—5.2	—
5	5.1—5.3	—	6	6.1—6.3	—
—	6.1	—	7	7.1**	—
	6.2	—		7.2**	—
	—	—		7.3*	—
6	6.1—6.3	—	8	8.1—8.3	—
	6.4—6.9	—	9	9.1—9.5	—
7	7.1—7.5	—	10	10.1—10.5	—
8	8.1—8.4	—	11	11.1—11.4	—
	—	—		11.5**	—
	8.6—8.9	—		11.6—11.9	—
—	—	—	11*	11.11—11.12	—
9	—	—	12	12.1	12.1.1—12.1.6
—	—	—	13*	13.1—13.3	—
—	—	—	14**	14.1	—
Приложения		—	Приложения		X1*
		ДА			—
		ДБ			—
		ДВ			—

* Данный раздел (подраздел, пункт) исключен, т. к. его положения носят поясняющий, справочный или рекомендательный характер.

** Данный раздел (подраздел, пункт) исключен, т. к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.

Приложение ДВ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов стандартам АСТМ, использованным в качестве ссылочных в примененном стандарте АСТМ

Таблица ДВ.1

Обозначение ссылочного национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного стандарта АСТМ
ГОСТ Р 57946 (ASTM E1877)	MOD	ASTM E1877 «Стандартные практические указания по расчету термостойкости материалов на основе данных термогравиметрического распада»
ГОСТ Р 56721—2015	NEQ	ASTM E1582 «Стандартный метод калибровки температуры в термогравиметрии» ASTM E2040 «Метод калибровки шкалы масс термогравиметрических анализаторов»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

УДК 678.175:006.354 ОКС 83.120

Ключевые слова: композиты полимерные, разложение материалов, термогравиметрия, метод Озавы-Флинна-Уолла

БЗ 12—2017/151

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Ю. Митрофанова*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 20.11.2017. Подписано в печать 06.12.2017. Формат 60×84$^{1}/_{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 24 экз. Зак. 2621.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru