

第五章 热分析

一、热分析技术及分类

- 热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。

程序控制温度：指用固定的速率加热或冷却。

物理性质：包括物质的质量、温度、热焓、尺寸、机械、声学、电学及磁学性质等。

林健 教授

热分析的起源及发展

1780年，英国的Higgins使用天平研究石灰粘结剂和生石灰受热重量变化。

1899年，英国的Roberts-Austen第一次使用了差示热电偶和参比物，大大提高了测定的灵敏度。正式发明了差热分析（DTA）技术。

1903年，Tammann首次提出“热分析”术语

1915年，日本的本多光太郎，在分析天平的基础上研制了“热天平”即热重法（TG），后来法国人也研制了热天平技术。

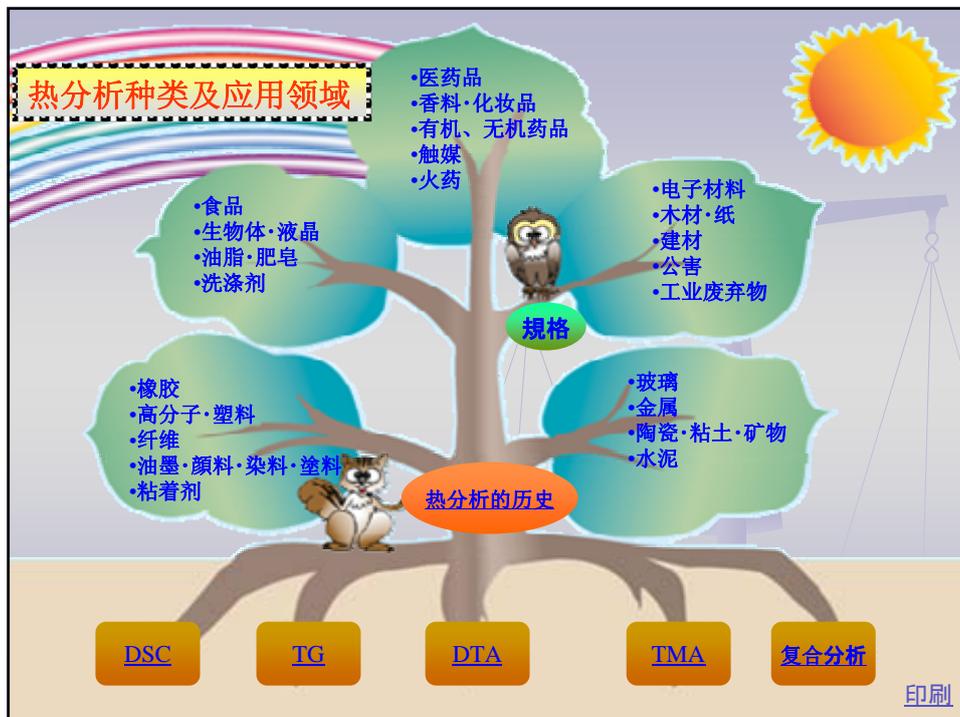
热分析的起源及发展

1945年，首批商品化热分析天平生产。

1964年，美国的Watson和O'Neill在DTA技术的基础上发明了差示扫描量热法（DSC），美国P-E公司最先生产了差示扫描量热仪，为热分析热量的定量作出了贡献。

1965年，英国的Mackinzie (Redfern等人发起，召开了第一次国际热分析大会，并于1968年成立了国际热分析协会（ICTA）。

1979年，中国成立中国化学会化学热力学和热分析专业委员会。



热分析技术分类

物理性质	分析技术名称	物理性质	分析技术名称
质量	热重法	尺寸	热膨胀法
	等压质量变化测定	力学特性	热机械分析
	逸出气体分析		动态热机械分析
	放射热分析	声学特性	热发声法
	热微粒分析		热声学法
温度	加热曲线测定	光学特性	热光学法
	差热分析	电学特性	热电学法
焓	差示扫描量热法	磁学特性	热磁学法

■ 热分析四大支柱

差热分析、热重分析、 差示扫描量热分析、热机械分析

——用于研究物质的晶型转变、融化、升华、吸附等物理现象以及脱水、分解、氧化、还原等化学现象。

——快速提供被研究物质的热稳定性、热分解产物、热变化过程的焓变、各种类型的相变点、玻璃化温度、软化点、比热、纯度、爆破温度和高聚物的表征及结构性能等。

几种主要的热分析方法

热分析法种类	测量物理参数	温度范围(°C)	应用范围
差热分析法(DTA)	温度	20-1600	熔化及结晶转变、氧化还原反应、裂解反应等的分析研究、主要用于定性分析。
差示扫描量热法(DSC)	热量	-170-725	分析研究范围与DTA大致相同,但能定量测定多种热力学和动力学参数,如比热、反应热、转变热、反应速度和高聚物结晶度等。
热重法(TG)	质量	20-1000	沸点、热分解反应过程分析与脱水量测定等,生成挥发性物质的固相反应分析、固体与气体反应分析等。
热机械分析法(TMA)	尺寸、体积	-150-600	膨胀系数、体积变化、相转变温度、应力应变关系测定,重结晶效应分析等。
动态热机械法(DMA)	力学性质	-170-600	阻尼特性、固化、胶化、玻璃化等转变分析,模量、粘度测定等。

二、差热分析

■ 差热分析(Differential Thermal Analysis),简称DTA

——是在程序控制温度下测定物质和参比物之间的温度差和温度关系的一种技术。

参比物:

在测定条件下不产生任何热效应的惰性物质



1. 差热分析原理

■ 热电效应与热电偶

两种不同材料的金属丝两端牢固地接触在一起，组成图所示的闭合回路，当两个接触点(称为结点)温度 T 和 T_0 不相同，回路中既产生电势，并有电流流通，这种把热能转换成电能的现象称为热电效应。

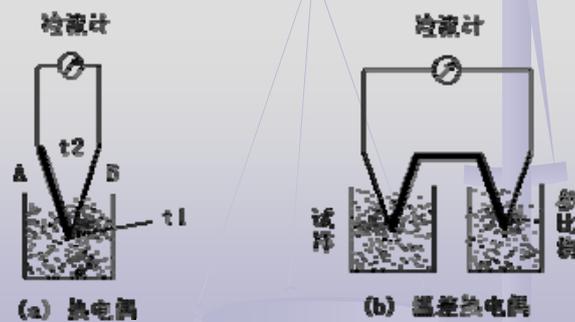
两个结点中与被测介质接触的一个称为测量端或工作端、热端，另一个称为参考端或自由端、冷端。



差热分析原理

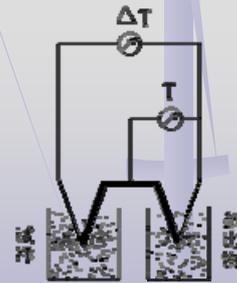
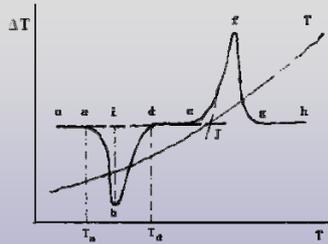
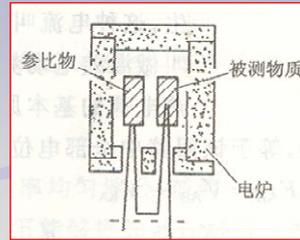
■ 热电偶与差热电偶

将两个反极性的热电偶串联起来，就构成了可用于测定两个热源之间温度差的温差热电偶。



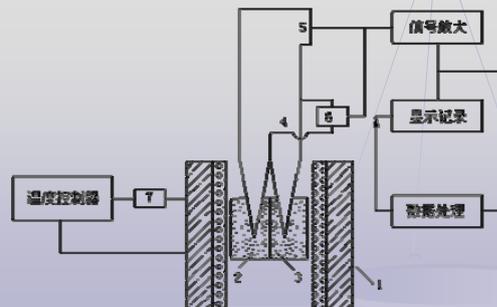
差热分析原理

——在**程序控制温度**下，测定物质和参比物之间的**温度差和温度关系**的一种技术。



2. 差热分析仪

由加热炉、试样容器、热电偶、温度控制系统及放大、记录系统等部分组成。



1. 加热炉,
2. 试样,
3. 参比物,
4. 测温热电偶,
5. 温差热电偶,
6. 测温元件,
7. 温控元件。

(1) 加热炉

- 炉内有均匀温度区，使试样均匀受热；
- 程序控温，以一定速率均匀升（降）温，控制精度高；
- 电炉热容量小，便于调节升、降温速度；
- 炉子的线圈无感应现象，避免对热电偶电流干扰；
- 炉子体积小、重量轻，便于操作和维修。
- 使用温度上限1100℃以上，最高可达1800℃。



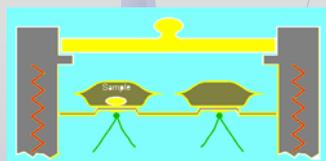
(2) 试样容器

- 容纳粉末状样品。
- 在耐高温条件下选择传导性好的材料。
- 样品坩埚：陶瓷材料、石英质、刚玉质和钼、铂、钨等。
- 支架材料：镍（<1300K）、刚玉（>1300K）等。



(3) 热电偶

- 差热分析的关键元件。
- 产生较高温差电动势，随温度成线性关系的变化；
- 能测定较的温度，测温范围宽，长期使用无物理、化学变化，高温下抗氧化、耐腐蚀；
- 比电阻小、导热系数大；
- 电阻温度系数和热容系数较小；
- 足够的机械强度，价格适宜。



铜-康铜（长期350℃ /短期500℃）、
铁-康铜（600/800℃）、镍铬-镍铝（1000/1300℃）、
铂-铂铑（1300/1600℃）、铱-铱铑（1800/>2000℃）。

(4) 温度控制系统

- 以一定的程序来调节升温或降温的装置，
- 1—100K/min，常用的为1—20K/min。

(5) 记录系统



3、差热分析曲线

- 国际热分析协会ICTA

(International Confederation for Thermal Analysis)

- 差热分析DTA是将试样和参比物置于同一环境中以一定速率加热或冷却，将两者间的温度差对时间或温度作记录的方法。
- DTA曲线：纵坐标代表温度差 ΔT ，吸热过程显示一根向下的峰，放热过程显示一根向上的峰。横坐标代表时间或温度，从左到右表示增加。

- DTA曲线

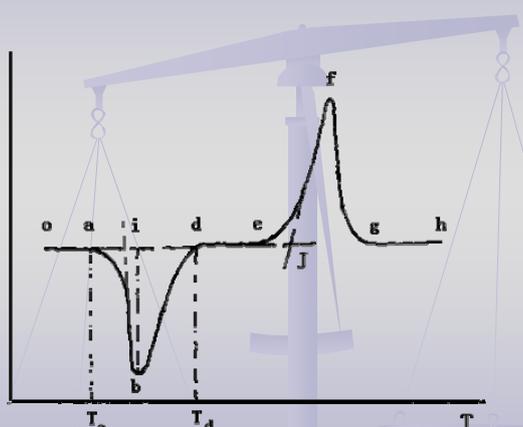
基线：DTA曲线上 ΔT 近似等于0的区段。

峰：DTA曲线离开基线又回到基线的部分，包括放热峰和吸热峰。

峰宽：DTA曲线偏离基线又返回基线两点间的距离或温度间距。

峰高：表示试样和参比物之间的最大温度差。

峰面积：指峰和内插基线之间所包围的面积。

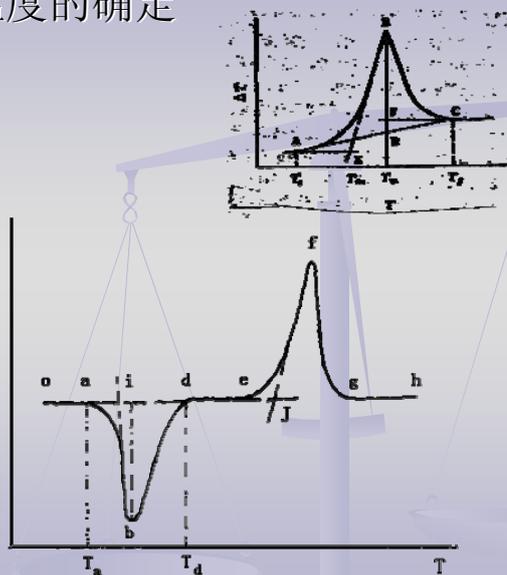


■ 差热反应起始温度的确定

外延始点温度

外延始点：指峰的起始边陡峭部分的切线与外延基线的交点。

国际热分析协会（ICTA）采用外延起始温度来表示反应的起始温度



4、影响DTA曲线的仪器因素

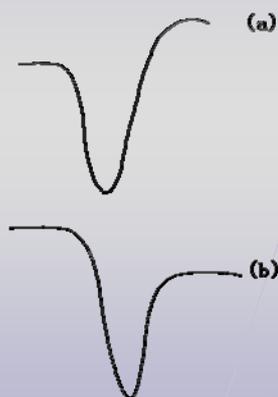
- 炉子尺寸
均温区与温度梯度的控制
- 坩埚大小和形状
热传导性控制
- 差热电偶性能
材质、尺寸、形状、灵敏度选择
- 热电偶与试样相对位置
热电偶热端应置于试样中心
- 记录系统精度



5、影响DTA曲线的试样因素

(1) 热容量和热导率的变化

应选择热容量及热导率和试样相近的作为参比物



反应前基线低于反应后基线，表明反应后试样热容减小。

反应前基线高于反应后基线，表明反应后试样热容增大。

(2) 试样的颗粒度

——试样颗粒越大，峰形趋于扁而宽。反之，颗粒越小，热效应温度偏低，峰形变小。

——颗粒度要求：**100目-300目** (0.04-0.15mm)

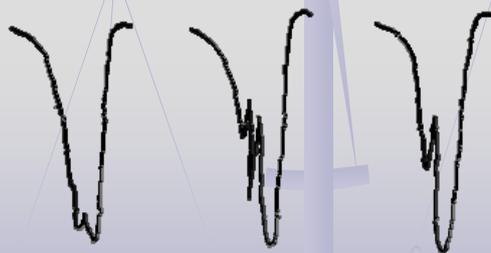
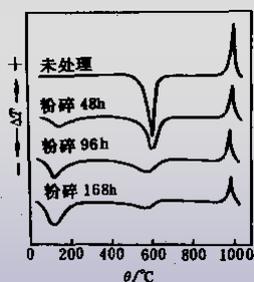


图5-5 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的DTA曲线
a. 14-18目; b. 52-72目; c. 72-100目

(3) 试样的结晶度、纯度和离子取代

- 结晶度好，峰形尖锐；结晶度不好，则峰面积要小。
- 纯度、离子取代同样会影响DTA曲线。

(4) 试样的用量

- 试样用量多，热效应大，峰顶温度滞后，容易掩盖邻近小峰谷。
- 以少为原则。
- 硅酸盐试样用量：**0.2—0.3克**

(5) 试样的装填

- 装填要求：薄而均匀
- 试样和参比物的装填情况一致

(6) 热中性体（参比物）

- 整个测温范围无热反应
- 比热与导热性与试样相近
- 粒度与试样相近（100—300目筛）

常用的参比物： α - Al_2O_3
（经1270K煅烧的高纯氧化铝粉， α - Al_2O_3 晶型）

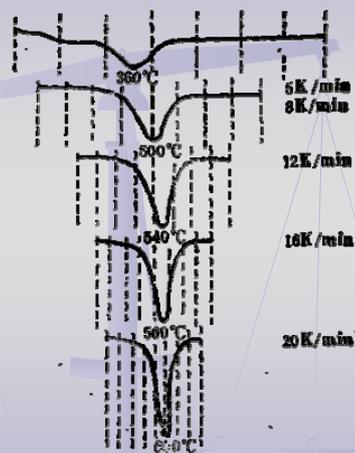
6、影响DTA曲线的操作因素

(1) 加热速度

加热速度快，峰尖而窄，形状拉长，甚至相邻峰重叠。

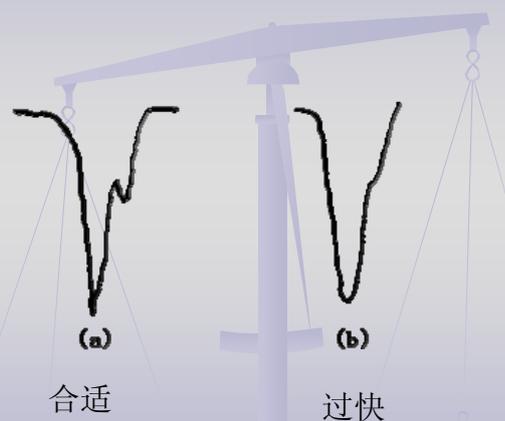
加热速度慢，峰宽而矮，形状扁平，热效应起始温度超前。

常用升温速度：1-10K/min，
硅酸盐材料7-15K/min。



升温速度对硫酸钙相邻峰谷的影响

升温速度过快可能
掩盖一些小的吸、
放热峰



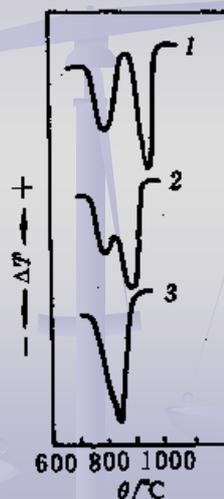
(2) 压力 and 气氛

——对体积变化大试样，外界压力增大，热反应温度向高温方向移动。

——气氛会影响差热曲线形态。

白云石在 CO_2 气氛中的DTA曲线

- 1、 CO_2 分压为88KPa;
- 2、 CO_2 分压为13.3KPa;
- 3、 CO_2 分压为6.7KPa。



压力 and 气氛

——对体积变化大试样，外界压力增大，热反应温度向高温方向移动。

——气氛会影响差热曲线形态。

- 1、 FeCO_3 在空气中;
- 2、 FeCO_3 在 CO_2 中;
- 3、 MnCO_3 在空气中;
- 4、 MnCO_3 在 CO_2 中。

在 CO_2 气氛中观察不到FeO和MnO的氧化放热峰

