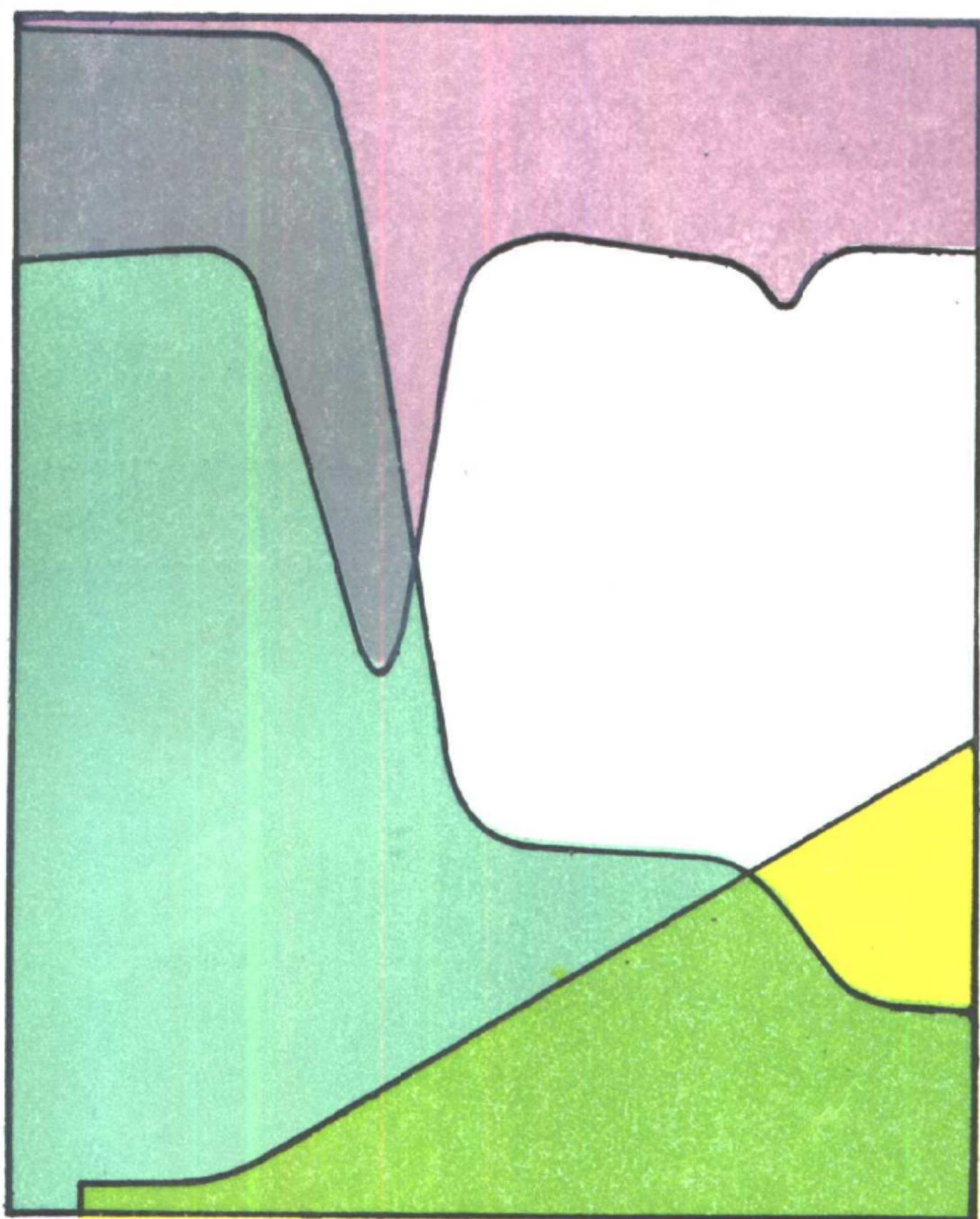


沈兴 编 著



差热、热重分析与 非等温固相反应动力学

冶金工业出版社

差热、热重分析与 非等温固相反应动力学

沈 兴 编著

北 京

冶金工业出版社

(京) 新字036号

图书在版编目 (CIP) 数据

差热、热重分析与非等温固相反应动力学/沈兴编著·北京:
冶金工业出版社, 1995.3

ISBN 7-5024-1673-0

I.差… II.沈… III.①差热分析-应用-固相反应-反应动力学-实验方法②热重量分析-应用-固相反应-反应动力学-实验方法 IV.0643.13

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第00033号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

昌平环球科技印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995年4月第1版, 1995年4月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.625印张; 148千字; 174页; 1-600册

12.50元

前 言

热分析是研究物质在加热或冷却过程中的物理变化和化学变化的一种测试技术。与其它仪器分析比较,它具有显著热动态的特点。在现代的热分析仪中,由于采取了温度的程序控制,测试过程的连续跟踪,记录的自动化,试样的微量化和仪器的小型化等措施,甚至整个实验过程的电子计算机控制与数据处理,使这项测试技术较之它一百多年前的雏型已大大不同。现今的热分析技术,由于它具有测试快速、操作简便、信息多样的特点,已经在无机、有机、冶金、地质、电子、化工、能源、建筑、医药、食品、土壤、生物、海洋、环保以及空间技术等领域中得到了广泛应用,成为一种多学科的通用的分析测试手段。

我国的热分析技术虽然已有半个多世纪的历史,但由于科技基础和历史上的种种原因,至今仍落后于现代国家。真正开展普遍性应用还是最近十几年时间内的事。在此期间不仅引进了上百台先进的热分析仪,而且自己设计、生产了多种类型的热分析仪,为热分析技术的推广应用提供了扎实的基础。

热分析技术虽然有许多种类,但应用最为广泛的还是差热分析和热重分析两种方法。本书从实际出发,较详细地介绍了这两种分析方法的仪器结构、工作原理、操作技术、结果分析和使用特点。为了学习方便,对一些重要的应用方面,例举了实例与分析。另外,为了使读者对整个热分析技术有一个概括的了解,书中单设了一章“热分析技术的概论”。这不仅便于查阅文献、发表论文、参与热分析方面的活动等,还为选用哪种方法来解决自己所研究的课题提供了思路。鉴于无论哪种热分析测试方法都离不开温度的精确测量,特编入了“测温技术”一节。

用热重法(也包括其它热分析方法)进行非等温过程固相反

应动力学的研究，是热分析技术中一个很活跃的应用领域。尽管固相反应动力学，不论是在理论上还是在实验技术上还都存在许多问题，但就其重要性和实用性是无需解释的。就非等温固相反应动力学来讲，只要实验条件控制得好，其结果是具有可比性的，本书把它单独列为一章，意在提倡这种探索性研究。只有大量的实践积累，才有理论上新的突破的可能。

本书是作者在多年来从事热分析实践和讲授“热分析技术”选修课讲稿基础上，整理编写而成的。在动力学分析的一些问题上，采纳了刘雄同志的意见。由于水平有限，错误之处，望读者批评指正。

全稿由金毅老师进行了审校，特此表示感谢。

编者

1994年10月于北京

目 录

第一章	热分析技术概论	1
第一节	热分析的定义与技术分类	3
第二节	热分析技术的发展简史	5
第三节	热分析技术的状况及其在科研与生产中的作用	7
第四节	热分析技术中的标准化	11
第五节	热分析中的测温技术与热电偶	14
第六节	热分析技术的特点及其在应用中需注意的问题	20
第二章	差热分析	22
第一节	差热分析的原理	22
第二节	差热分析仪的基本构造	25
第三节	差热分析的基本理论	31
第四节	差热分析的实验程序与数据报导说明	38
第五节	差热曲线的分析与标定	40
第六节	影响差热分析曲线的因素	48
第七节	差热分析的应用实例	56
第三章	热重分析	68
第一节	热天平的构造与工作原理	69
第二节	热重曲线的分析与标定	74
第三节	影响热重分析曲线的因素	82
第四节	微商热重分析	92
第五节	热重分析的应用实例	96
第四章	非等温过程固相反应动力学研究	100
第一节	概述	100
第二节	反应动力学的基本参数	101
第三节	非等温热重法研究反应动力学的最基本公式	103
第四节	由DTA或DSC曲线求取动力学参数	111
第五节	固态反应机制的判断	116

第六节	热分析动力学中的若干问题	124
第七节	非等温热重法研究固态反应动力学应用实例	129
附录一	ICTA对各类热分析技术的定义	141
附录二	DTA、DSC、TG、DTG术语及说明	143
附录三	ICTA推荐的记录热分析数据方法	148
附录四	ICTA已确定的温度标准物质	150
附录五	热分析技术中几种常用热电偶的温度- 热电势对照表	151
	(一) 铂铑10-铂热电偶分度表	151
	(二) 铂铑30-铂铑6热电偶分度表	156
	(三) 镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶分度表	162
附录六	元素原子量,单质的熔点、沸点、熔化热及常 见氧化物与其熔点表	168
参考文献	170

第一章 热分析技术概论

热分析是一门多学科的通用分析测试技术，是仪器分析的一部分。这门技术发展至今，其仪器种类繁多，应用范围广，并且还在继续研制具有新功能、新特性的热分析仪和开拓新的应用领域。

为了学术交流和推广应用，现在世界各国相继产生了学术组织。国际性的热分析学术组织是“国际热分析协会”(International Confederation for Thermal Analysis, 简称 ICTA)。它是由 R. C. Mackenzie(苏格兰教授)和 J. P. Redfern(英格兰博士) 筹几位热心的科学家于1965年在苏格兰的亚伯丁发起组织并召开了第一次国际热分析大会，成立了国际热分析协会。ICTA下设四个工作委员会：(1) 标准化委员会；(2) 命名委员会；(3) 出版委员会；(4) 授奖委员会。这四个委员会负责与世界各国热分析工作者之间的联系并主持日常工作。世界性热分析学术会每隔3~2年举行一次，会后整理出版会议论文集。我国于1979年在昆明召开的中国化学专业学术讨论会上，成立了全国性的学术组织，定名为“热力学、热化学、热分析专业组”。它是隶属于中国化学会、物理化学委员会下的第三级学会组织，对国外的称呼是“Chinese Commission of Thermodynamic, Thermochemistry and Thermal Analysis, 简称 CCTTT”。近几年来，上海、北京、昆明等地成立了地区性热分析专业组。通过这些学术组织，在世界范围内，有计划地进行着各种专业性学术活动，推动了热分析技术的交流与发展。

关于目前国际上有关热分析技术的信息，主要集中在文摘、期刊、会议论文集、热分析图谱集中和热分析专著书籍上。

1. 热分析文摘

热分析文摘 (Thermal Analysis Abstract, 简称TAA), 由国际热分析协会出版委员会主办, 是为从事热分析方法研究者提供的一种情报检索系统。1972年创刊 (双月刊), 每年一卷。其主要内容是从当时的期刊、书籍、专利、会议文件、政府报告以及专题论文集中精选出来的, 并有四种索引。TAA的主编是英国的 J.E.SharP博士

2. 主要期刊

(1) 热分析杂志 (Journal of Thermal Analysis, 简称 JTA) 1969年创刊 (双月刊), 布达佩斯出版。它是一种国际性的热分析通讯的论坛, 内容广泛, 涉及热分析技术的各个方面, 按研究论文、短讯、特约评论、书刊介绍和现代仪器等项刊登。除正文外还有题录 (BibliograPhy Section)。JTA的主编是匈牙利的 E.Bujagh博士。

(2) 热化学学报 (Thermochemical Acta), 由荷兰阿姆斯特丹出版。主要刊登有关静态和动态量热学, 低温和高温热动力学研究, 各种类型的热分析技术, 高温 X射线衍射核磁共振, 红外光谱和反射光谱, 电导率, 磁性和其它测量方法的研究论文。TCA的主编是美国Houston大学化学系 W.W.Wend-Landt教授。

(3) 量热学与热分析杂志 (Calorimetry and Thermal Analysis)。1974年创刊 (季刊), 由日本量热学及热分析学会出版。它是一种包括量热学和热分析各方面内容的日文刊物。刊登的文章从科研论文、评论到会议记录、报告以及仪器消息等, 兼有科学杂志与通讯的作用。

(4) C.B.Murphy 学者每双数年份在分析化学杂志 (Anal. Chem)第五期上发表一篇热分析综述。

3. 热分析图谱集

(1) 萨特勒差热分析曲线集 (2000 Differential Thermal Analysis Curves and Indices Sadtler Res.Lab Philadel Phia).

(2) 热分析曲线图集 (Atlas of Thermoanalytical Cueves BudaPest Hungary)。由G.LiPtay 主编, 从 1971年开始陆续出

版。

(4) 热分析书籍

在我国比较全面和系统地介绍热分析技术的中文版书籍，是由刘振海等人翻译的日本人神户博太郎编著的《热分析》一书。

(1982年化学工业出版社出版)。陈镜泓、李传儒编著的《热分析及其应用》一书(1985年科学出版社出版)也是一部较全面的热分析专著。此后，又相继出版了若干种编著和翻译热分析方面的书籍。这都大大地推动了我国热分析技术的发展。而世界范围内热分析方面的主要书籍，在本书参考文献里都能见到。

由于热分析技术在许多领域都得到了应用，它的研究文章分布也比较广，除上述几种比较集中的期刊外，在其它学科的很多杂志上都有热分析应用文章的刊登，其中以无机、有机、高分子、金属材料和矿物方面的内容尤其丰富。

为了使读者对该技术整体有一个概貌性的了解，在这里将对热分析技术的分类、发展历史、技术特点、在现代科学研究和生产中的地位与作用等问题作一简要的介绍，以便在实践中能正确应用并推动这门技术的深入发展。

第一节 热分析的定义与技术分类

热分析是指在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。这里所说的程序控制温度，一般是指线性的升温、降温，也包括恒温和非线性的升、降温过程。物质是指试样本身，包括中间反应物和最终的产物。物理性质是指质量、热焓、温度、尺寸、力学特性、电学特性、磁学特性、光学和声学特性，等等。

热分析技术按其所测定的主要物理性质，国际热分析协会将迄今已经出现的热分析技术进行了分类，我国也制定了类似的分类法，如表1-1所示。国际热分析协会命名委员会和标准化委员会，还对各类技术统一了定义和说明(见附录一)。在这些方法

表 1-1 热分析技术的分类

测试性质	有关技术的全称		简称
	中 文	英 文	
质 量	热重量法	Thermogravimetry	TG
	导数热重量法	Derivative Thermogravimetry	DTG
	等压质量变化测定	Isobaric Mass-change Determination	
	等温质量变化测定	Isothermal Mass-change Determination	
	逸出气体检测	Evolved Gas Detection	EGD
	逸出气体分析	Evolved Gas Analysis	EGA
	放射性热分析	Emanation Thermal Analysis	ETA
	热微粒分析	Thermoparticulate Analysis	TPA
热挥发物分析	Thermovalotilization Analysis	TVA	
温度	加热(冷却)曲线测定	Heating(Cooling)-curve Determination	
	差热分析	Differential Thermal Analysis	DTA
热焓	差示扫描量热测定	Differential Scanning Calorimetry	DSC ^①
尺寸	热膨胀法	Thermodilatometry(Thermal Dilatometric analysis	TD (TDA)
机械性质	热机械分析	Thermomechanical Analysis	TMA
	动态热机械法	Dynamic Thermomechanometry	DTM
	热扭辫分析	Torsional Braid Analysis	TBA
声学性质	热发声法	Thermosoniometry	TS
	热传声法	Thermoacoustimetry	TA
电学性质	热电化学法	Thermoelectrometry	TE
光学性质	热光学法	Thermoptometry	TP
磁学性质	热磁学法	Thermomagnetometry	TM

续表 1-1

测试性质	有关技术的全称		简称
	中 文	英 文	
连 用	热重-气相色谱	TG-Gas Chromatography	TG-GC
	差热-质谱	DTA-Mass Spectroscopy	DTA-MS
	差热-电镜	Thermoanalytical Microscopy	TM
	热重-X衍射-红外	TGA-X-radio-diffraction-Infra- rad-Spectroscopy	TGA- XRD-IR

为了避免混淆, DSC 应分为功率补偿式差示扫描量热法 (Power Compensation Differential Scanning Calorimetry) 和热通量式或热流式 (Heat-flux Differential Scanning Calorimetry) 两种。

中, 差热分析法 (DTA)、热重法 (TG)、差示扫描量热法 (DSC)、热机械分析法 (TMA) 是几种常用的技术。

随着科学技术的发展, 还将不断产生新的热分析技术的类别, 以满足人们对物质各种特性测定的需要。应当指出, 虽然还有一些其它的仪器分析方法, 例如 X 射线衍射分析 (包括加温或高温衍射分析)、红外光谱分析等, 有时也采用使试样在加热情况下进行分析。但是, 国际热分析协会命名委员会明确指出, 不把这些分析方法归入热分析技术的范围。

第二节 热分析技术的发展简史

人类对热现象的发现、利用与研究经历了漫长的历史过程。在热分析技术的发展历史上, 一般认为最早发现和应用的 是热重法。1780 年, 英国人 (Higgins) 在研究石灰粘结剂和生石灰的过程中, 第一次用天平测量了试样受热时产生的重量变化。1786 年英国人 (Wedgwood) 在研究粘土时, 观察到粘土被加热到“暗红”(500~600℃) 时出现明显失重, 测得了第一条热重曲线。1915 年, 日本人本光多太郎在《论热天平》论文中, 首先提出了“热天平”这个词。他把化学天平的一端称盘用电炉围起来制成了第一台热天平, 并用它研究了硫酸锰和硫酸钙的热变化过程, 这就是最初的热重法 (thermogravimetry)。简称 TG 技术。

差热分析法 (Differential Thermal Analysis, 简称DTA) 技术的发明, 一般认为应归功于法国人 Chatelier 教授。他在 1887 年第一次用 Pt13%Rh-Pt 热电偶测温方法, 对单个样品进行升温或降温研究粘土类矿物的热分析。他把铂铑 (13%)-铂热电偶的接头直接插入被测的粘土试样, 装入铂坩锅中, 再将铂坩锅放入一个较大的坩锅里, 用煅烧氧化镁填塞两坩锅间的空隙后, 一同放进炉子, 以每秒 2°C 的加热速率, 利用检流计的反射光点使照相底片感光来记录加热速率。这种方法还不是差示法, 其灵敏度也很有限, 与今天的差热法原理也有较大的区别, 但人们还是公认 Chatelier 是差热分析技术的创始人。真正具有今天的差热分析含义的是 1899 年英国人 Roberts 和 Austen 两人, 他们采用差示热电偶和参比物第一次获得了电解铁的 DTA 曲线。他们把一种热惰性物质作为参比物, 与试样一起放在炉中加热。用两对热电偶反向连接并将接头分别插入试样和参比物中, 使用两只灵敏的检流计分别记录参比物的温度 (T_R) 和试样与参比物之间的温度差 ($\Delta T = T_s - T_R$)。这就是今天差热仪的基本装置和工作原理。此后的几十年里, 差热分析的实验步骤、数据的表示和分析都没有太大的变化, 其主要改进是在热电偶的位置、热偶信号的处理和记录, 以及温度程序控制的方法等方面。1955 年 Boersma 对热电偶接头直接插入到试样和参比物中的做法提出了改进。他采用在坩锅里放样品, 而使坩锅的外壁与热电偶的接头相接触的办法, 克服和避免了试样与热电偶的反应。今天我们所用的商品 DTA 仪的这部分结构, 都是采用了 Boersma 的方法。

“热分析”这个词是 1905 年德国人 Tammann 首先使用的, 他在《应用与无机化学学报》上用德文发表了这方面的文章, 第一次使用 “Thermische Analysis” 一词, 后来被大家所采纳。今天英文用 “Thermal Analyse”、法文用 “Thermique Lanalyse”、俄文用 “Термический Анализ”, 日文和中文用 “热分析” 均源于德文。

热分析中另一种重要的测量方法是差示扫描量热法 (Differ-

ential Scanning Calorimetry, 简称DSC技术), 1964年由 E.S. Wattson 等人⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 首次提出了差示扫描量热法的原理、理论以及仪器设计的方案。紧接着被Perkin-Elmer公司所采纳, 研制成了功率补偿型的差示扫描量热仪。由于这种技术能直接测量物质在程序温度控制下所发生的热量变化(以毫卡计), 而且定量性和重现性都很好, 因此受到人们普遍的重视。在以后的年代里仪器品种和应用领域都发展很快。目前DSC仪从设计原理和结构上分为两大类, 即功率补偿式DSC和热流式DSC, 后者又属于定量型DTA。

与此同时, 热分析技术的其它种类和功能仪器相继发展起来。1953年Teitelbaum发明了逸出气检测法(EGD), 1959年Grim提出了逸出气体分析法(EGA), 以及热机械分析法(TMA)、动态热机械分析法(DTM)、热膨胀测定仪(TDA)、热发声测定仪(TS)、热电测定仪(TE)、热光测定仪(TP)、热磁测定仪(TM)等等20多种仪器。

第三节 热分析技术的状况及其在科研 与生产中的作用

热分析技术的状况, 概括起来可分为两部分, 一部分是仪器本身, 另一部分是技术的应用。

现代热分析仪一般由6个部分构成: (1) 样品与支仪器; (2) 能量转换与放大系统; (3) 记录显示系统; (4) 程序温度控制系统; (5) 气氛控制系统; (6) 数据处理系统。从仪器发展来看, 40年代以前, 热分析技术仪器装置是手动操作, 目测数据, 测量时间长, 劳动强度大。50年代, 由于电子工业的迅速发展, 自动控制与自动记录技术开始大量用于热分析仪上, 但是当时主要是电子管式热分析仪, 商品仪器的体积较大。60年代, 由于有机合成化合物的发展, 特别是石油化工的迅速发展, 促进了各种高分子材料的开发, 科学研究需要较低温度和更小型体的热分析仪, 而当时可控硅和集成电路的出现和引用, 使热分析仪

的小型化有了可能。到了70年代和80年代，由于热分析技术应用领域的扩展，以及热分析技术本身的快速和信息多样性，不但许多新的热分析方法涌现出来，而且在一些特殊条件下试验的仪器，例如超高温（2700℃）、超低温（-180℃）、超高压、耐腐蚀和用于还原气氛、控制分解产物的分压等等类型的仪器，也被设计制造出来了。此外，电子计算机在热分析仪上的应用，使得该技术的发展别开生面。除了在数据处理方面大大节约了人力，避免了人为因素带入的误差，提高了测试精度之外，目前还应用它来实现采用其它方式难以达到的目的，通过程序控温来控制整个实验过程，并进行多参数实验的分时处理，进行实验数据、曲线和标准图谱的存储和检索等等。总之，热分析技术在最近20年的发展，远远超过了它在这以前的四分之三世纪发展的速度。当前的发展趋势是继续朝着自动化、量化、微型化和商品化的方向发展。

美国的DuPont公司是最早生产微量DTA仪器的厂家，而Rerkin-Elmer公司自1964年研制生产了DSC仪之后，迄今是美国另一家生产热分析仪的重要厂家。法国的Setaram公司、瑞士的Mettler公司，以及日本的岛津、理学电机、真空理工等，都是目前世界上生产热分析仪的著名厂家。英国和原西德等国也有类似的生产厂。从时间上讲，商品化的热分析仪的供给是在1955年以后。我国第一台热天平是60年代初由北京光学仪器厂研制成功的，此外，上海天平仪器厂、丹东精密仪器厂和江阴长径仪器厂，也都生产热分析仪。

19世纪末到20世纪初期间，热分析方法主要应用于研究粘土、矿物、以及金属合金方面。多年来，地质、冶金和陶瓷专家应用热分析技术进行物质鉴定、相变和相图、以及高温反应等研究。实践证明，热分析方法是一种有效的快速分析手段。本世纪中期以后，热分析方法逐渐扩展到无机化合物、络合物、有机化合物及高分子化合物的领域，目前已经成为研究高分子结构与性能关系的主要工具之一。近年来又开辟了对生物大分子的热分析

研究，例如用于研究生物膜的结构及蛋白质的构型变化等。热分析技术的应用领域还在继续扩展。到目前为止，热分析中的几种主要技术在科学研究中的应用如表 1-2 所示，热分析技术在现代各种工业中的典型应用如表 1-3 所示。

表 1-2 热分析几种主要技术在科学研究中的应用

应用范围	DTA	DSC	温度 滴定	TBA	TMA	ETA	TOA	TG	EGA
相转变、熔化、凝固	B	A			C	B	A		
吸附、解吸	B	A	C				B	A	B
裂解、氧化还原、酸化 粘合	B	A	B	B		B	B	A	B
相图制作	A	A			C		C		
纯度测定	B	A					B		
热硬化	B	B	C		B		B		
玻璃转化	B	A		B	A	C	B		
软化		C		C	A	C	C		
结晶	B	A		B	B	C	B		
比热		A							
耐热性测定	B	B		B	B	C	B	A	B
升华反应、蒸发速 度测定	B	A	A			C	B	A	A
膨胀系数测定					A				
粘度					A				
粘弹性				A	A				
组分分析	B	A		C		B	B	A	A
催化研究	B	A	B						A
液晶	B	A							
煤，能源	A	B						A	C
生物化学	B	A						C	C
海水资源	B	A						B	C
地球化学	A	B						A	C

注：A—最适用；B—可用；C—某些样品可用，

由表 1-2 和表 1-3 可见，现代热分析技术的应用已经遍及到物理、化学、化工、地质、石油、冶金、建材、纺织、塑料、橡胶、

表 1-3 热分析技术在现代工业中的典型应用

工业种类	典型应用	工业种类	典型应用
粘合剂	粘合剂的固化	玻璃	软化点
宇航	碳纤维层板制造	无机化学	热稳定性
汽车	聚丙烯内嵌板的特性	仪器	印刷线路板
生物学	类脂的相转变	医疗器械	插入器具的涂层
建筑材料	水泥水分的失去, 水合作用的形成	金属	熔点、相图
化学	相图和稳定性	非铁金属	保护涂层
煤	燃烧分析和煤的转换研究	油漆	溶剂损失、软化点
通讯	电话中的 ABS	石油	浊点和闪点
计算机	塑料组分的稳定性	制药	纯度、稳定性、相图
结构(建筑)	塑料器具和自来水工程材料	照相	聚酯薄膜基的特性
容器	铝罐头的环氧树脂涂层	聚合物	添加剂和填料的效应
化妆品	蜡似酶作用物的融化	纸浆和纸	游离水和结合水
显示	液晶的温度稳定性	树脂	催化剂对固化的影响
弹性体	玻璃化转变温度	橡胶	玻璃化转变温度
电学	绝缘材料的氧化稳定性	半导体	包封胶材料的固化
电子	环氧树脂、焊药	钢	应力消除
胶片	聚酯薄膜的融化	运动设备	尼龙网绳的可靠性
食品	油脂的固体脂肪指数	纺织	火焰阻滞效应
		轮胎	橡胶的硫化
		电线和电缆	绝缘材料的交联

玻璃、玻璃钢、陶瓷、电子、煤碳、火药、生物、医药、化妆品、航天航空材料、食品、土壤、环保等科学和工农业生产部门。由于热分析技术所研究的是物质在受热时所引起的各种物理变化和化学变化过程,这就决定了它与各学科中的热力学和动力学问题有着自然的密切联系,使它在各学科研究的分析测试手段中占有重要的地位。又由于它的通用性和广泛性,所以不能无遗漏地加以归纳,现列举以下几个方面作为考虑问题的思路。

(1) 物质的鉴定与鉴别,热分析图谱可以作为物质的指纹图,这一点早已被地质学家、冶金学家和陶瓷学家的工作所证明。通过建立各种矿物、无机化合物和有机化合物的热分析标准图谱,为鉴定与鉴别各类物质提供了重要的科学依据。