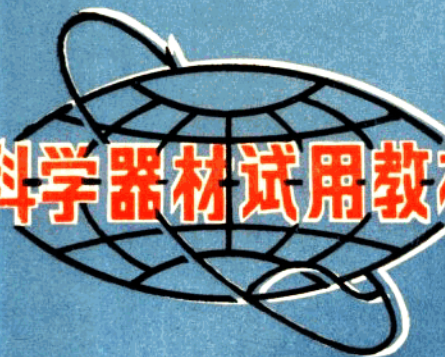




科学器材试用教材

仪器仪表部分

第十分册

热分析仪器



中国科学院技术条件及进出口局
中国科学院干部进修学院

前 言

中共中央[1981]10号文件指出，科学院要抓好科研工作的基本建设。抓好器材工作，改善实验手段，是科研工作基本性建设的一个重要组成部分。

为建设一支具有高度文化知识和管理技术的科学器材队伍，适应科技现代化的需要，我院委托浙江大学、成都科技大学，西安光机所等单位编写了这套器材干部学习材料。定名为《科学器材试用教材》。全套书分为：仪器仪表、机械电工、材料、电子测量仪器、科学器材供应与管理五部分。其中：

仪器仪表：包括科学仪器与工业自动仪表，十五个分册，由黄邦达同志主编；

机械电工：包括机械设备和电工器材，两个分册，由赵沔、李全铭二同志主编；

材料：包括金属材料和非金属材料，九个分册，由佟锦川、胡仲培二同志主编；

电子测量仪器：由吴景渊、孙焕根二同志主编；

科学器材供应与管理：由陈东还同志主编。

此教材是根据器材工作的特点和我院常用的科学器材编写的。着重介绍科学器材的基本结构、原理、性能、参数。用途、使用维护技术及国内外发展动态。内容力求深入浅出，通俗易懂。

本教材适合具有一定工作经验的在职器材干部学习，也可作为培训具有高中文化程度的年青的器材干部的试用教材，还可供从事科研、生产、教学等部门实验、计划、管理干部学习参考。

在当今科学发展的情况下，科学器材日新月异，更新的速度也随之加速。此教材仅选择当今科学研究常用的仪器、设备和材料，今后将随着科学技术的发展不断地充实提高。

在教材编写过程中，得到了浙江大学，成都科技大学，厦门大学等单位的大力支持，谨致以衷心的感谢。向所有参加教材编写、修改及讨论工作的教师，科研和器材人员表示衷心的感谢。

这套教材是按照科学器材工作的要求和特点组织编写的，由于缺乏经验，不足之处在所难免，希望读者提出宝贵意见。

中国科学院技术条件及进出口局

中国科学院干部进修学院

一九八二年六月廿六日

编者话

热分析仪器的编写工作是在中国科学院技术条件及进出口局的直接领导下，由朱国培，黄邦达等同志组织审稿和定稿工作。

编写的试用教材，适用于在职器材干部的培训和自学，也可供从事科研工作和高等院校教学实验工作者参考。

教材内容要点：

一、同类仪器概述：重点阐明分类和用途。

二、仪器的主要工作原理：着重阐明组成仪器的方块图，功能和仪器参数的物理概念。力求深入浅出，通俗易懂。

三、在整机介绍中，偏重于先进性，代表性和特殊性。

本书在编写过程中曾得到中国科学院的宋保华、史观一、周雪琴、蔡玉臣、张纪宇和胡粹青同志帮助，并提出许多有价值的修改意见。浙江大学王锡源同志帮助出版等工作，在此，谨向他们表示衷心感谢。

鉴于编者水平有限，又缺乏编写此类教材的经验，谬误及不当之处，望读者批评指正。

程 锋

1684.1.12.

目 录

编者话

第一章 概述	(1)
第一节 热分析定义.....	(1)
第二节 热分析发展简史.....	(1)
第三节 热分析技术的分类及其应用.....	(2)
第二章 差热分析仪	(5)
第一节 差热分析基本原理.....	(5)
第二节 差热分析仪的结构.....	(6)
第三节 分析方法.....	(7)
第四节 实际应用.....	(13)
第三章 差示扫描量热计	(17)
第一节 差示扫描量热计的基本原理.....	(17)
第二节 差示扫描量热计的结构.....	(18)
第三节 分析方法.....	(19)
第四节 实际应用.....	(20)
第四章 热天平	(21)
第一节 热重分析基本原理.....	(21)
第二节 热天平结构.....	(22)
第三节 分析方法.....	(22)
第四节 实际应用.....	(25)
第五章 热机械分析仪	(26)
第一节 热机械分析基本原理.....	(26)
第二节 热机械仪的结构.....	(28)
第三节 分析方法.....	(30)
第四节 实际应用.....	(31)
第六章 热分析联用技术	(32)
第一节 热分析联用技术的发展.....	(32)
第二节 热分析联用技术的定义和分类.....	(32)
附表1. 国外热分析仪一览表.....	(34)
附表2. 国内热分析仪一览表.....	(38)
参考书、目录.....	(41)

第一章 概 述

第一节 热分析定义

在自然界中,物质是不断运动着,变化着,其变化的原因很多,其中一个重要的原因是温度的变化。一种物质在不同的温度下,有不同的状态和性质,就其状态而言,有气态、液态和固态。而固态有晶体、非晶体,晶体又有各种晶形等等。不同物质的性质在不同温度下差异就很大。物质状态与性质的变化无一例外地伴随着物质物理性质的变化,物理性质包括物质的质量(重量)、能量以及力学、声、光、电、磁、热等性质中的一种或几种变化。不同物质在同一温度下,它们的状态和性质是不同的,如在室温下,有的是固体,有的是液体,有的是气体,各有自己特定的熔点和沸点。从目前热分析仪达到的温度范围来看,从 -180°C 到 2400°C ,没有两种物质在其物理性质和化学性质是完全相同的,就象世界上任何人的指纹都不相同一样。这就是热分析存在的客观物质的基础。那么什么叫热分析呢?

什么叫热分析?热分析顾名思义就是利用热来分析物质的一种方法。按这个定义,非但量热学、计温学、热化学……属于热分析范畴,许多与热有关的其他技术也包括进去了,显然,这种归纳方法是包罗万象的,对发展交流十分不利。77年国际热分析会议上确定了热分析定义是:在程序温度控制下,将物质的物理性质作为温度函数测量的一类技术。

第二节 热分析发展简史

1887年,法国人勒·夏特利叶(Le Chatelier)首先用热电偶测温的方法研究粘土矿物在升温过程中性质的变化。1899年英国人罗伯兹—奥斯坦(Roberts—Auster)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技术。早期的差热分析是用电位差计测定与温度差成比例的温差电偶的温差电势。由于升温和温差测定完全靠手工操作,因此消耗大量时间和人力是不太实用的方法,因而仪器未能商品化。

1915年,日本东北大学多光太郎,在分析天平基础上改装的热天平即热重法,它也同差热分析一样由于测定化的时间长而不能达到普及使用。

四十年代末,美国Leeds和Northrup公司为中心,开始有自动化的差热分析仪出售,日本岛津制作所到60年也产生了同一水平的仪器。热天平也相应的自动化。结果热分析技术便成为十分容易测试的技术,在研究室,实验室广泛地被采用。

到六十年代,美国杜邦公司研制成(Du Pont 900差热分析仪,从而使差热分析技术进入了微量时代。而后美国Perkin—Elmer公司又生产了差示扫描量热计(DSC—1型),这样能以几毫克试样进行测定的微量测定装置得到了普及。此时,热天平也提高了电测的

灵敏度, 仅几毫克试样, 测定精度可达 1 微克。

近二十年来, 由于随着电子技术的飞跃发展, 热分析仪在程序操作、方便性、灵活性方面得到了很大改进。配用了电子计算机使数据处理能力更为迅速更加精确。为了尽可能得出分析结果和提高工作效率, 采用不同分析方法, 按不同方式组合起来进行联合分析是近几年来发展的特点。例如差热与热重同时测定, 差热与膨胀同时测定, 逸出气分析与气相色谱的联用, 逸出气分析与质谱的联用等等。

第三节 热分析技术分类及其应用

一、根据国际热分析联合会[ICTA]确定的热分析技术按其测量的物理性质或特性, 可分为九类十七种方法见表 I。

表 1 热分析方法分类表

序号	物理性质	方 法 名 称	英 文 名 称	缩 写
1	质 量	(1) 热重法	Thermogravimetry	TG
		(2) 等压质量变化测定法	Isobaric mass-change determination	
		(3) 逸出气检测	Evolved gas detection	EGD
		(4) 逸出气分析	Evolved gas analysis	EGA
		(5) 放射热分析	Emanation thermal analysis	
		(6) 热微粒分析	Thermoparticulate analysis	
2	温度	(7) 升温曲线测定	Heating-curve determination	
		(8) 差热分析	Differential thermal analysis	DTA
3	热焓	(9) 差示扫描量热法	Differential scanning calorimetry	DSC
4	尺寸	(10) 热膨胀法	Thermodilatometry	
5	机械特性	(11) 热机械分析	Thermomechanical analysis	TMA
		(12) 动态热机械法	Dynamic thermomechanometry	DMA
6	声特性	(13) 热发声法	Thermosonimetry	
		(14) 热传声法	Thermoacoustimetry	
7	光特性	(15) 热光学法	Thermophotometry	
8	电特性	(16) 热电学法	Thermoelectrometry	
9	磁特性	(17) 热磁学法	Thermomagnetometry	

二、热分析法的定义

(一)热重法(TG):在程序控制温度下,测量物质的质量与温度的函数关系的技术。

(二)微商热重法(DTG):所得的热重曲线对温度或时间一次微商的技术。

(三)等压质量变化测定:在程序控制温度下,在挥发性产物的分压恒定的情况下,测定物质的平衡重量与温度的函数关系的技术。

(四)逸出气体检测:在程序控制温度下,检测物质中逸出气体与温度的函数关系的技术。

(五)逸出气体分析:在程序控制温度下,测量从物质释出的挥发性产物的性质和数量与温度的函数关系的技术。

(六)放射性热分析:在程序控制温度下,测量物质释出的放射性气体与温度关系的技术。

(七)热微粒分析:在程序控制温度下,测量物质释出的物质粒子与温度关系的技术。

(八)加热曲线的测定:在程序控制温度下,测定物质的温度与程序控制温度的函数关系的技术。

(九)加热速率曲线:加热曲线对时间的一次微商 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ 对时间的所得曲线。

(十)加热速率倒数曲线:加热曲线对温度的一次微商 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ 相对于时间或温度所得的曲线。

(十一)差热分析(DTA):在程序控制温度下,测量物质与参比物之间温差 ΔT 与温度 T 函数的关系的技术。

(十二)差示扫描量热法(DSC):在程序控制温度下,测量输入到物质和参比物的功率与温度的函数关系的技术。

(十三)热膨胀法:在程序控制温度下,测量物质的尺寸与温度的函数关系的技术。

(十四)热机械分析:在程序控制温度下,测量物质在非振动载荷情况下,形变与温度的函数关系的技术。

(十五)动态热机械法:在程序控制温度下,测量在振动载荷情况下,物质的动态模量或阻尼与温度的函数关系的技术。

(十六)热发声法:在程序控制温度下,测量物质的声发射与温度的函数关系的技术。

(十七)热声法:在程序控制温度下,测量通过物质以后得到的声波特性与温度的函数关系的技术。

(十八)热光法:在程序控制温度下,测量物质的光学特性与温度的函数关系的技术。

(十九)热电法:在程序控制温度下,测量物质的电性能与温度的函数关系的技术。

(二十)热磁法:在程序控制温度下,测量物质的导磁率与温度的函数关系的技术。

三 应用

热分析的应用领域极为广泛,目前应用在:

(一)无机物质方面:用来测定晶形转变、活化能和热量的测定、相图的转变点、吸附水和结晶水测定、固相反应、化合物鉴定、络合物稳定性测定、化合物熔点测定等等。

(二)金属方面:测定金属熔点或凝固点、确定合金平衡相图,金属相转变点,合金析

出过程，金属加工积蓄能的测定等等。

(三)矿物方面：矿物鉴定、矿物熔点、相转变点、升华、脱水、热分解挥发组份逸出、氧化等等。

(四)硅酸盐工业方面：确定制品烧成制度，固相反应，相转变，玻璃化温度，反应热等等。

(五)有机化合物和高分子材料方面：多晶转变异构体测定，玻璃化转变温度，熔融温度，热分解，氧化，吸水性，介电损耗热，反应热，热力学性质测定，热化学常数测定等等。

(六)生物高分子方面：蛋白质的鉴定，生物膜的相变等等。

其他还有在医药、土壤、纺织、燃料、法庭化学等方面均有应用。

第二章 差热分析仪(DTA)

第一节 差热分析基本原理

差热分析是热分析中最成熟和应用最广泛的一种技术。根据国际热分析联合会(ICTA)命名委员会对热分析定义,差热分析是在程序控温下,测量被测物质与参比物质之间温差,随温度(或时间)变化的一种技术,其原理图(2.1)所示

由于采取的是被测物质与参比物质相比较的方法,所以要求参比物质的热特性为已知,并在程序加热(或冷却)过程中是稳定的。被测试样与参比物之间的温差用示差热电偶测量。示差热电偶是由两对电偶极性相同的电偶串联而成。将两个端点分别插入被测试样和参比物质中。在升温过程中,当试样无任何变化时,二者温度相等,热电势相互抵消,不产生温差信号, $\Delta T = 0$; 当试样有热反应发生时,(吸收热量或放出热量),二者电势不能抵消,而有温差信号输出, $\Delta T = \pm \Delta V$ 。

记录两者温差随温度(或时间)变化称差热分析。描画在记录纸上的曲线称差热曲线。纵坐标表示温差电势 ΔV ; 横坐标表示温度 T (或时间 t)

差热曲线如图(2.2)表示

峰的位置常用起始温度或峰温来表征。同一物质发生不同的物理或化学变化,其所对

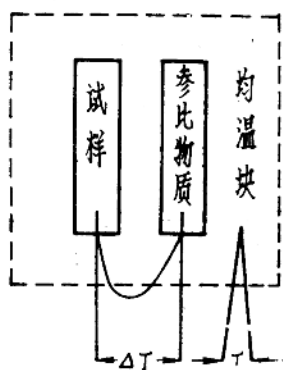


图2.1 DTA原理

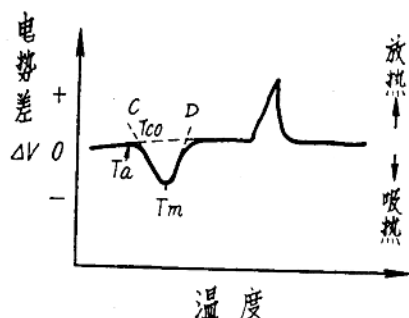


图2.2 差热曲线

应的峰温是不同的;不同物质发生同一物理或化学变化,其所对应的峰也是不相同的。因此,峰温可以作为鉴别物质或变化的定性依据。

(一) 峰转变温度的确定: 曲线上开始偏离基线的温度是起始转变温度, T_c 点(图2.2)。但是,通常所说的转变温度是指转化的平衡温度,这温度处在 T_c , T_m 之间。通常转变温度的确定是在差热峰前沿最大斜率处作切线与延伸基线相交点 T_c 。(外推起点)即为转变温度。(终点温度确定也用此法作出)

(二) 峰的面积确定：峰的面积即是峰的起点C转变温度到终点D终止温度之间所包围的面积。峰的面积与热效应成正比。因此，峰面积可以作为计算热效应的定量依据。

第二节 差热分析仪结构

差热分析仪是由温度程序控制器，记录仪和变换器三大部份组成如图(2.3)

温度程序控制器和记录仪是热分析仪器的通用部件，变换器即可按使用的目的，而改变不同的变换器，即可构成若干种热分析方法。即使是相同的热分析方法，（例如DTA法）也可根据试验目的和试样量、形状以及气氛等具体条件，设计不同的变换器。

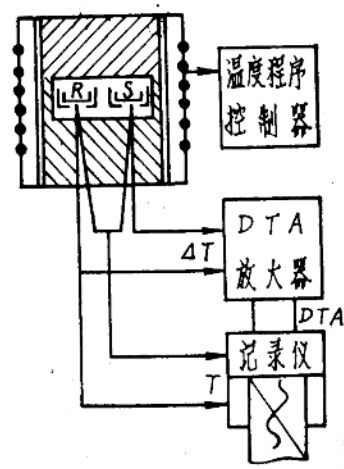


图2.3 DTA工作原理

一 温度程序制控器

温度程序控制器是由程序信号发生器，微伏放大器，PID 调节器，可控硅触发器，可控硅执行元件五部分组成，如图(2.4)所示。

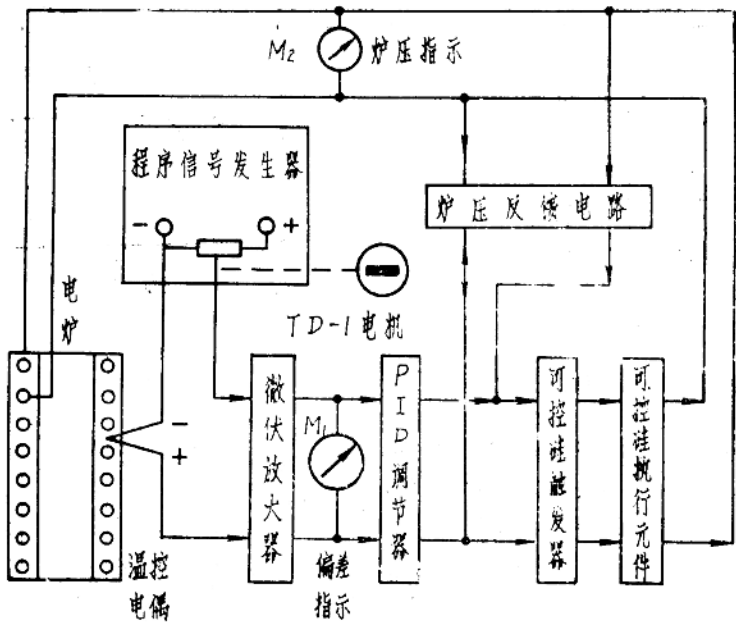


图2.4 温度程序控制器

(以上海天平仪器厂生产的CDR-1型为例)

程序信号发生器,按照给定的程序方式,(升温、恒温、降温或循环)给出毫伏信号。如果温控热偶电势与程序信号发生器发出信号值有偏差时,说明炉温偏离给定值,此偏差值经微伏放大器放大,送入PID调节器,再经可控硅触发器去推动可控硅执行元件,调整电阻炉的加热电流,从而使偏差消除,达到使炉温按一定的速度上升,下降或恒定的目的。

二 记录器

采用大型长图双笔自动平衡记录仪(或x-y记录仪)。CDR-1型,记录仪红笔0—800℃(Eu-2),兰笔±2.5mV。走纸速度:0.5、1、2、5、10、20mm/分

三 变换器这里指的是差热放大器

差热放大器是由差热电偶,斜率调整电路、高增益放大电路(微伏放大器和5G—23集成电路组成),调零电路和基线位移电路五部分组成。如图(2.5)所示

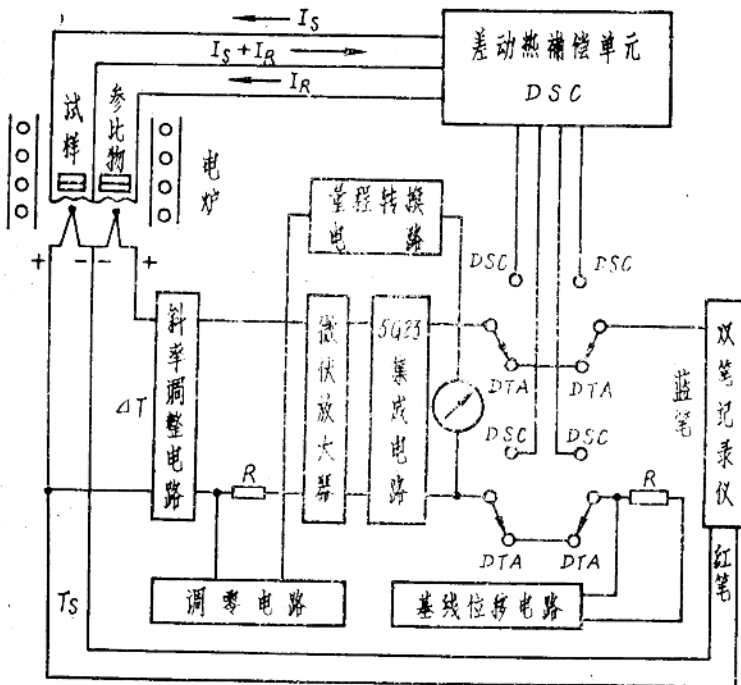


图2.5 差热放大器方框图

如果在升温时试样没有热反应,则温差电势始终为零,差热曲线为一直线,称为基线。然而由于两坩埚形状,位置及热容量等不可能完全相同,仍可产生不对称电势,其电势随温度升高而变化,造成基线倾斜和弯曲。这时可通过斜率调整电路消除差热电偶本身的不对称电势。再通过调零电路调节零位,输入高增益放大电路加以放大输送到记录仪。如需要移动基线的上下,可通过基线位移电路来完成。

其量程为 ± 10 微伏到 ± 1000 微伏之间(共分七挡)

坩埚材料采用铂、银、铜、镍、铝制成容积为 $\phi 5 \times 2.5\text{mm}$ 及 $\phi 5 \times 4\text{mm}$ 两种。

四 仪器对工作条件要求:

- (一) 要求室内温度在 15° 至 25°C ,
- (二) 相对湿度在55至75%,
- (三) 供电电路中无高频干扰,
- (四) 工作台应平整稳固、无震动。

第三节 分析方法

在进行试验之前,必须对仪器进行温度校验:在插有温差电偶的两个坩埚中,装入等量的参比物,而后程序温控加热,此时在记录仪上记录下来的应是一条直线。然后冷却炉子,倒出其中之一坩埚中的参比物,换上等量的 $\alpha\text{-SiO}_2$ (因 $\beta\text{-SiO}_2 \xrightleftharpoons{573^{\circ}\text{C}} \alpha\text{-SiO}_2$ 转变温度为已知)。再将炉子程序升温记录仪上将记录一个吸热峰,其温峰值应指示在 573°C ,如果指示不对,应加以校正。

一 定性分析:

我们将各种已知的物质进行差热分析,并画出其差热曲线以此作为标准曲线。而后,就可对未知物质作实验而得出的差热曲线与标准曲线相对照,即可确定未知物质。

二 定量分析

差热定量分析的方法很多,但绝大多数都是采用精确测定物质热反应产生峰(或谷)面积的方法,然后以各种方式确定各物质在混合物中的含量。

利用差热分析法测定混合物中各种物质的含量的方法通常有下列几种:图表法,单矿物标准法,面积比法等。这里仅举其中一种方法加以说明。(因差示扫描热量计(DSC)的出现,一般均以DSC作定量测定。)

图表法的原理是:在实验条件完全相同的条件,差热曲线上热效应所形成的峰(或谷)的面积和参与反应的物质质量成正比。

$$\text{即 } \Delta s = km$$

Δs : 一热反应所形成的面积

m : 一反应物质的质量

K : 一比例系数(K 不是固定的,它取决于实验条件及反应物质的性质)。

具体做法:

(一) 首先配制一系列人工混合物,如在参比物中掺有5%、10%、15%、20%……100%纯的预先测定已知物质标准样。

(二) 在相同条件下作出人工混合物的差热曲线, 并测定出人工混合物的差热曲线上峰的面积值。

(三) 制图表: 按一定比例取方格纸的横坐标为人工混合物的百分含量, 取纵坐标为物质不同的百分含量在差热曲线上所形成峰(或谷)的面积值。并将各百分含量的 ΔS 投影到座标方格纸内, 并将各点相连, 形成曲线如图(2.6)

(四) 在与人工混合物完全相同的条件下测定欲做物质试样的差热曲线, 并测出峰(或谷)的面积值, 再将此值投影到图(2.5)纵坐标上, 即可在横坐标上找到被测物质的含量。

三 影响差热分析结果的因素

(一) 仪器本身的影响:

1. 在设计和制造仪器中, 要求试样支持器与参比物支持器完全对称, 它们在炉子中的位置及传热情况都要仔细考虑。目前微量热分析仪的差热电偶都是采用放在坩埚底部板式电偶, 比过去的接点差热电偶重复性要好些, 但仍要注意坩埚底要平整(特别是使用多次的白金坩埚, 若不平整, 则要用整形器压平再用), 放在支持器中固定位置上, 试样用量少时, 要均匀平铺在坩埚底部, 不要堆在一侧。例如Jankowski把差热电偶放在一个圆柱坩埚中, 在同一水平面的不同位置上进行了 SiO_2 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的差热结果见图(2.7)只有在中心位置DTA峰形最好面积最大。

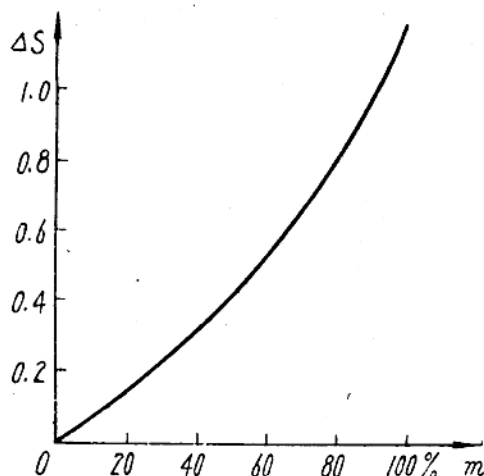


图2.6 纯物质标准含量曲线

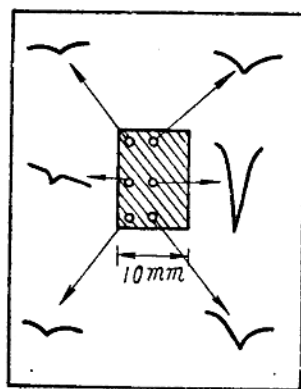


图2.7 热电偶位置对DTA曲线的影响试样 SiO_2 的 $\alpha-\beta$ 相转变

2. 坩埚的影响: 要求坩埚对试样、中间产物、最终产物都是惰性的, 即不能有反应活性、也不能有催化活性。例如, Na_2CO_3 的分解温度, 在石英或陶瓷坩埚中比在白金坩埚中低, 这是因为 Na_2CO_3 会与石英、陶瓷坩埚中的 SiO_2 在500℃左右反应生成硅酸钠的缘故。所以对碱性试样热分析时不能采用铝、石英、玻璃、陶瓷坩埚。又如白金坩埚不适用于作含磷、硫、卤素的高聚合物试样; 另外对许多有机物加氢或脱氢活性也应密切注意。

(二) 操作条件的影响:

1. 升温速度的影响, 升温速率增加, 单位时间内产生的热效应增大, 产生的温差当然也越大, 峰就越高。由于升温速率增大, 热惯性也越大, 峰顶温度也越高。另外, DTA 曲线形状也有很大变化如图 2.8, 高岭土 DTA 曲线。

升温速率还影响到 DTA 曲线峰的形状, 峰的面积及峰的分辨率, 例如胆甾酯丙酸酯液晶的 DTA 曲线有三个相变过程, 99°C 晶体变为近晶相液晶, 101°C 近晶液晶转变为胆甾相液晶, 110°C 是胆甾相液晶转变为各相同性液晶的清亮点, 图 (2.9) 中是胆甾醇丙酸酯的五种升温速率作的 DTA 曲线, 30°C/分时, 前两个相就变成一个峰了, 所以慢速升温有利于提高 DTA 曲线的分辨率。

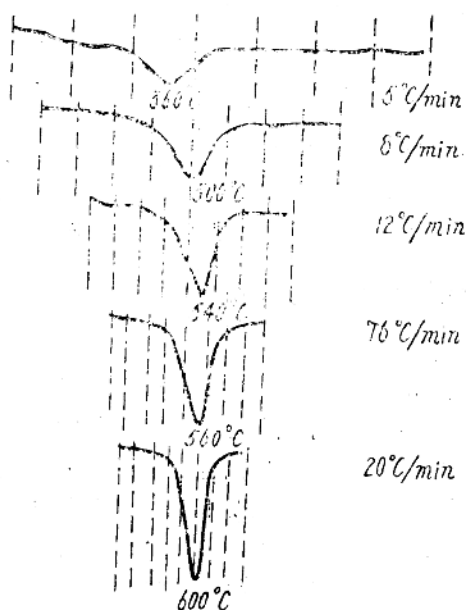


图 2.8 升温速率对高岭土 DTA 曲线的影响

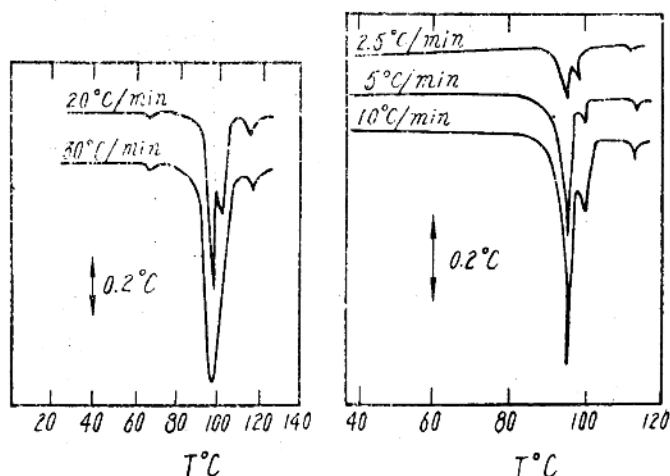


图 2.9 升温速率对胆甾醇丙酸酯液晶 DTA 曲线的影响

2. 气氛的成份对 DTA 曲线的影响很大, 可以被氧化的试样, 在空气中或在氧气氛中会有很大的氧化放热峰; 而在氮气或其他惰性气氛中则没有氧化峰出现。如图 (2.10), 是

褐煤在氮气中与在氧气中的 DTA 曲线，峰形差别很大（图中 *a* 是在 O_2 气氛中，灵敏度为 $200\mu V$ ，*b* 是在 N_2 气氛中灵敏度为 $30\mu V$ ）。

对于涉及到气相的物理、化学变化时，如热分解、升华、气化、氧化、氢还原等，压力的变化影响到峰的漂移；增加压力时，峰的起始温度与终止温度均向高温方向移动，相反，起始温度与终止温度则向低温方向移动，其 DTA 曲线分辨率随压力的下降而降低，如图(2.11) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 在不同的 N_2 气压下的 DTA 曲线。

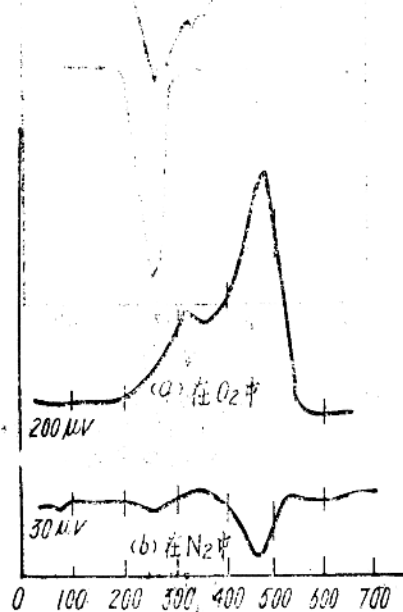


图2.10 褐煤(2.5%)在 Al_2O_3 中的 DTA 曲线

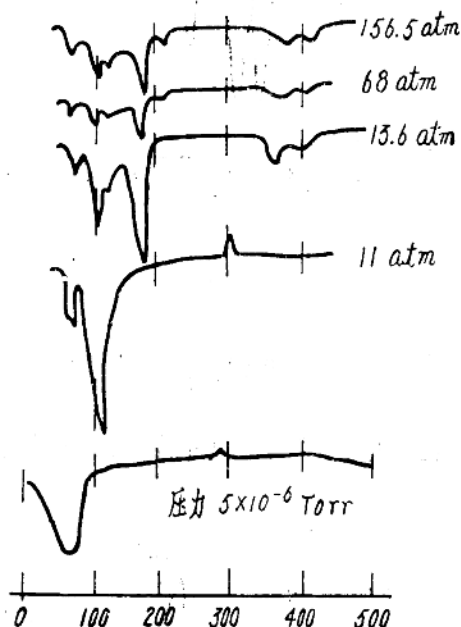


图2.11 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 在不同 N_2 气压下的 DTA 曲线。升温速率 $10^\circ C/分$

(三) 样品方面的影响因素:

1、试样量的影响:

(1) 量的影响: 试样量越多，内部传热时间越长，形成温度梯度越大，DTA峰形就会扩张，分辨率下降，峰顶温度会移向高温方向，即温度滞后会更严重。特别是在静止空气中，含结晶水试样的脱水反应，在试样多时会在坩埚内，试样上部形成一层水蒸气，并形成一定的蒸气压，这将使转变温度大大升高，因而用量在 $10mg$ 左右时，基本上就没有影响。如图(2.12) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 脱水曲线

(2) 试样粒度，形状的影响:

试样粒度大小不均匀，使峰形扩张和不规则。如图(2.13)， $AgNO_3$ 转变的 DTA 曲线。

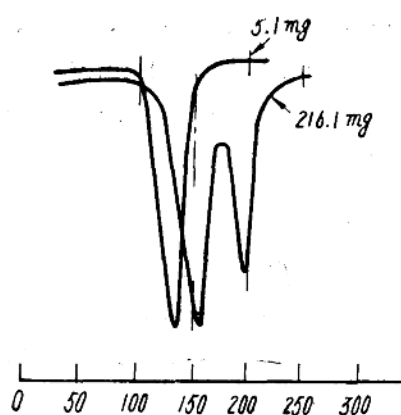


图2.12 试样量对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水DTA曲线的影响

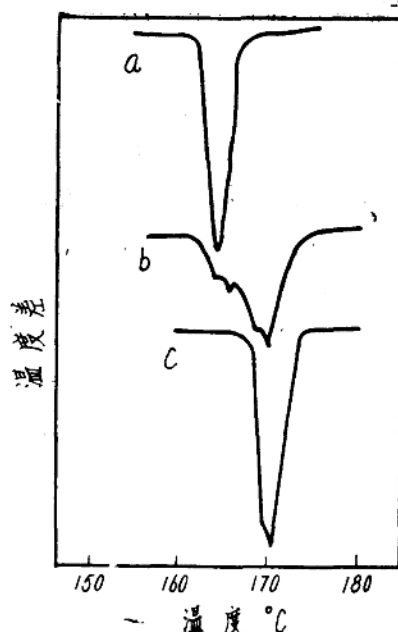
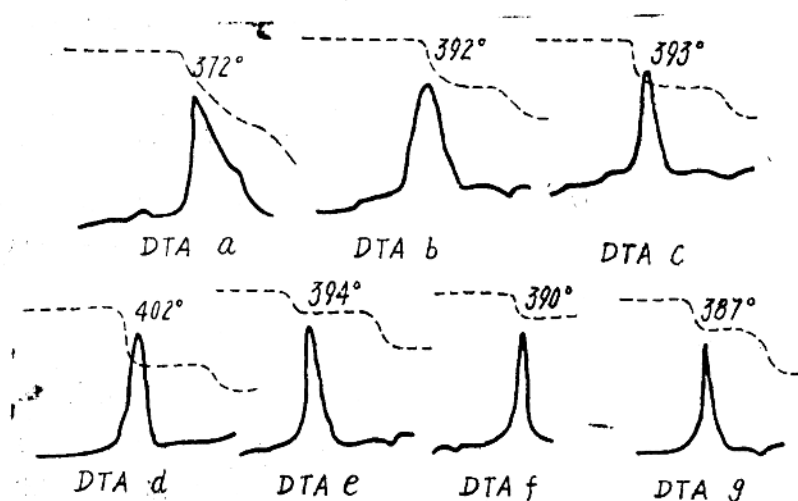


图2.13 硝酸银转变的DTA曲线(a)原始试样(b)稍微粉碎的试样(c)仔细研磨的试样

试样粒度大小影响峰顶温度的漂移。如图(2.14)



(a) $\phi 3\text{mm}$ (372°C) (b) $\phi 1\text{mm}$ (392°C) (c) 20-40目 (393°C)
(d) 40-60目 (402°C) (e) 60-80目 (394°C) (f) 80-100目 (390°C)
(g) < 100 目 (387°C) 静止空气

(3) 试样装填的影响:

DTA曲线峰的面积与试样热传导系数成反比,而试样热传导率与颗粒均匀程度有很大关系。所以为提高DTA定量的准确性与重复性,要注意试样的装填。对无机试样要事先研磨过筛,对有机高分子试样尽力作到均匀。

像纤维可剪成1—2mm的同样长度。

(4) 试样结晶度或热历史的影响:

试样研磨情况对DTA曲线的影响实质是结晶度的变化,如对高聚合物试样,拉伸会使结晶度增加从而熔融峰大大增高,如图(2.15)尼龙9拉伸与未粒伸的DTA曲线。图中233℃的吸热峰为熔融峰。

在液晶及金属试样的热历史,对试样DTA曲线的影响也很大。

(5) 参比物和稀释剂的影响:

试样中加入参比物作稀释剂,它的加入不同程度地降低了DTA曲线的灵敏度。另外值得注意的是,加入的稀释剂不能与试样起反应,如图(2.16)以碳化硅和氧化铝作稀释剂的8—羟基喹啉试样DTA曲线。

(a)用sic稀释的试样,在76.3℃有一个吸热峰;(b)是用 Al_2O_3 稀释的试样在70℃左右无峰。这是由于8—羟基喹啉与 Al_2O_3 形成一种络合物之故。

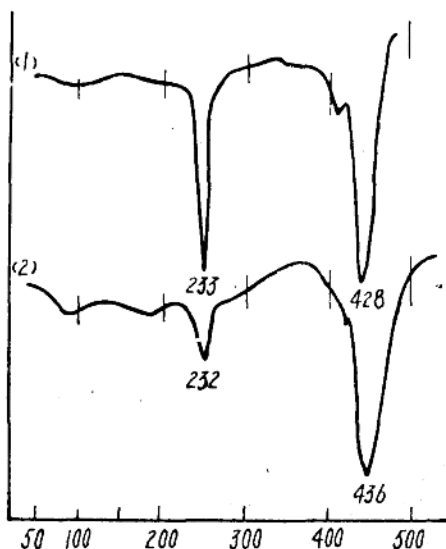


图2.15 尼龙6 拉伸与未拉伸纤维的DTA曲线
试样50mg, 升温速率100/分氮气氛中
(1) 拉伸试样 (2) 未拉伸试样

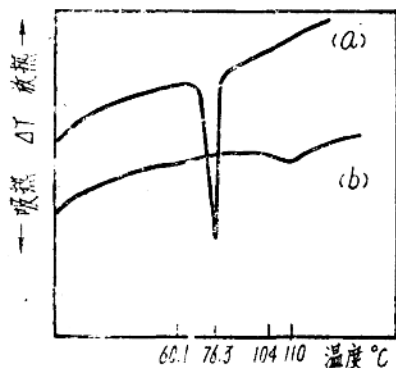


图2.16 8—羟基喹啉不同稀释剂的DTA
曲线 (a) 用碳化硅稀释试样
占9.9%(b) 用 Al_2O_3 稀释试样
占5.9%

第四节 实际应用

差热分析的应用范围:凡是在加热或冷却过程中,因物理—化学变化而产生吸热或放热