

热分析技术在无机材料领域的应用

无机材料在一定温度下的物化反应，如分解、烧结、相变、熔融、结晶等大部分都伴随着热效应或一些物理参数（质量、比热、膨胀系数、导热性能等）的变化。为了探索合理的制备工艺和深入了解材料的化学物理性质，有必要对这些过程进行较为精细的研究，而这些研究都离不开热分析技术。热分析技术为材料的研究提供了一种动态的分析手段，它简明实用，目的性强，因此为研究人员所广泛使用。

本文以粘土、玻璃、工业陶瓷（氧化铝）、特种陶瓷（超导材料）等无机材料的热分析测试结果为例，简要论述热分析技术在这类领域的应用。下列测试均采用德国耐驰（NETZSCH）仪器公司出品的热分析仪器，包括差示扫描量热仪（DSC）、热重分析仪（TG）、热膨胀仪（DIL）、热机械分析仪（TMA）与激光导热仪（LFA）等。

1. 玻璃的热膨胀行为

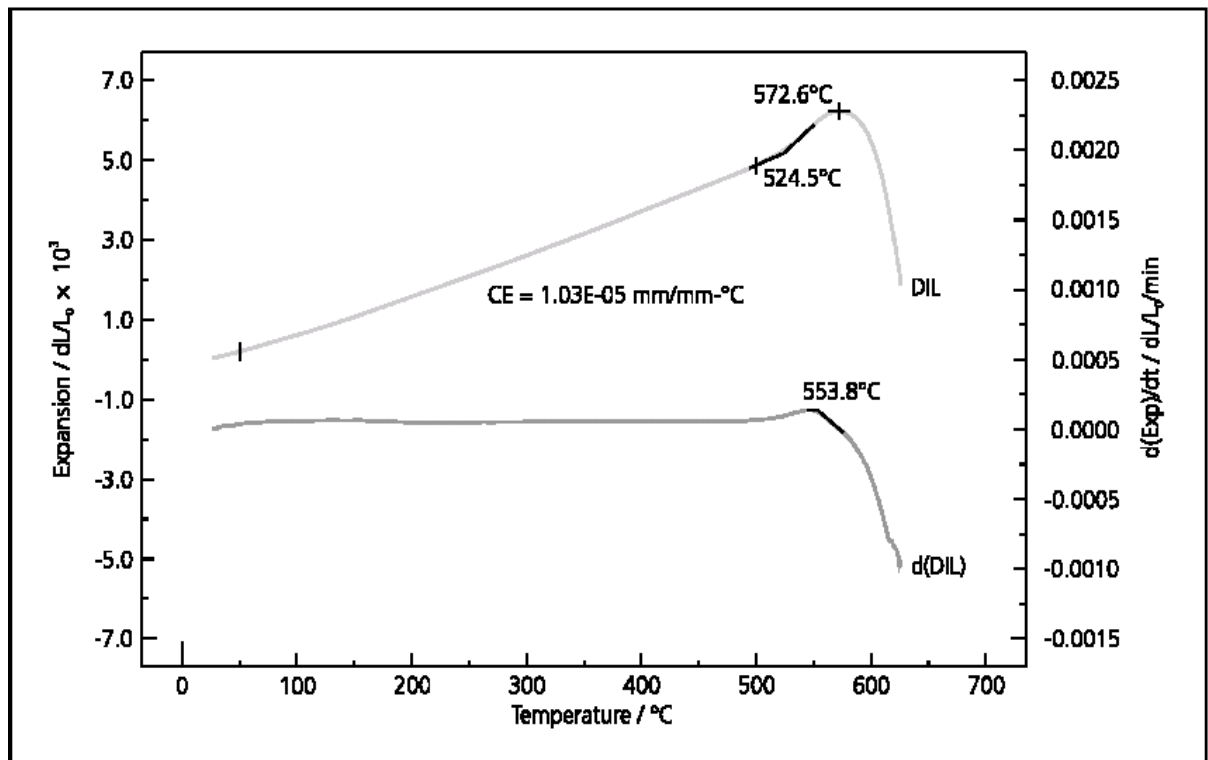


图1 玻璃样品热膨胀曲线

- 测量仪器：NETZSCH DIL 402 ES
- 温度范围：RT ... 620°C
- 升温速率：5K/min
- 气氛：空气（静态）
- 样品支架： Al_2O_3
- 样品长度：25 mm
- 样品外观：细长棒状，端面抛光且相互平行

在中空玻璃器皿的制造过程中，了解玻璃熔体的粘流特性随温度的变化规律非常重要。热膨胀仪是分析玻璃热膨胀行为的有力工具。

在典型的玻璃热膨胀曲线（如图1）中，可以看到如下两个特征温度：

- 1 玻璃化温度 T_g ，位于热膨胀曲线切线外延交点，也就是斜率变化起始点（ 525°C ）
- 2 软化点，由曲线的峰值温度点确定（ 573°C ）

T_g 可以看作玻璃制品的最高使用温度。在制造过程中，当温度低于 T_g 时可以采用较高冷却速率，节约时间和能源。温度达到软化点时，玻璃的粘度已经低到可以进行吹制。使用 [NETZSCH Proteus 热分析软件](#)，可以快速简便地确定这两个特征温度。

2. 焊接玻璃熔融过程研究

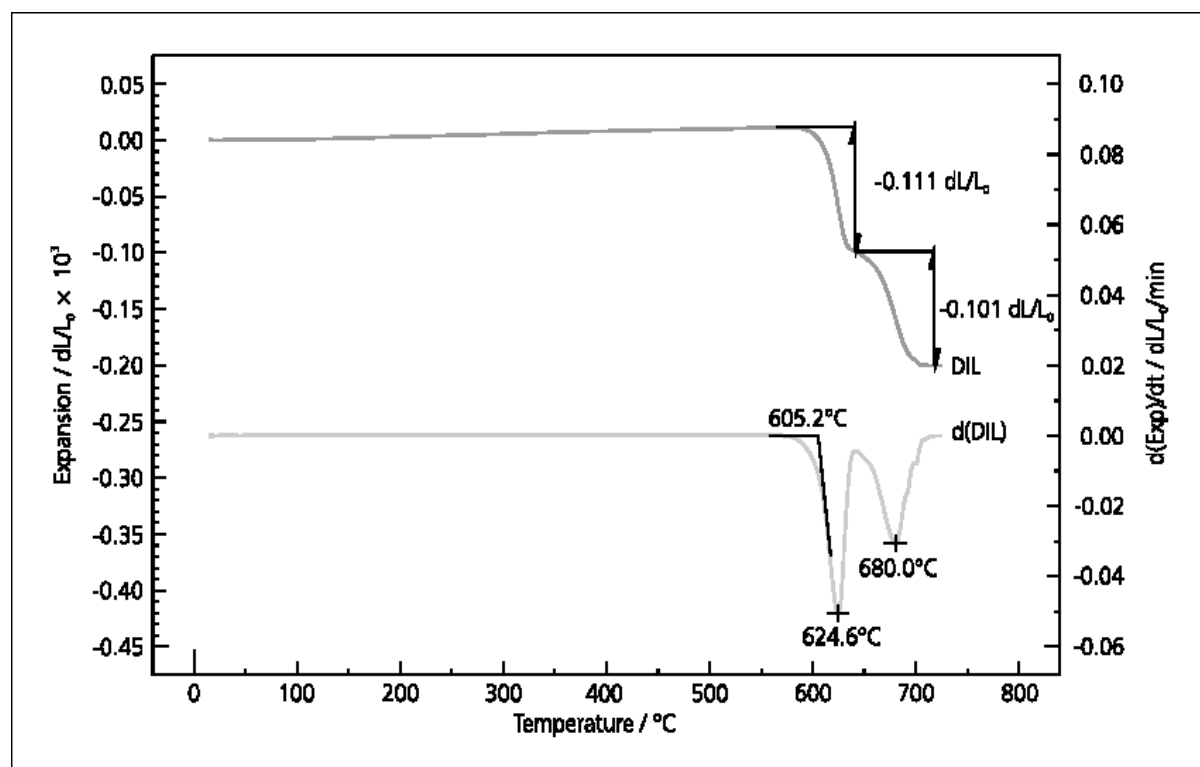


图2 焊接玻璃的熔融过程研究

- 测量仪器：[NETZSCH TMA 402](#)
- 温度范围：RT ... 720°C
- 升温速率： $10\text{K}/\text{min}$
- 气氛：空气（静态）
- 样品支架：石英
- 样品长度： 4.25 mm
- 样品外观：圆柱形，端面抛光平行

在一些精密电路（例如心脏起搏器或其它医学仪器的混合电路）中，需要用焊接玻璃作为金属封装中的绝

缘体。低载荷的垂直式热机械分析仪是研究焊接玻璃熔融过程的有力工具。

本例中使用的载荷为 0.01 N。玻璃粉末的熔融过程有两步，首先是玻璃烧结，随后是当温度继续升高时由熔体粘度的下降导致的流动。从热膨胀的微分曲线可以很清楚地看出，第一步熔融过程起始于 605°C（切线交点得到的起始点）；最大收缩速率点为 625°C 和 680°C（峰值温度）。

微分计算是 NETZSCH 热分析软件的功能之一，既增加了测试数据所提供的信息量，同时也拓展了热分析方法的应用领域。

3. 高岭土原料鉴别

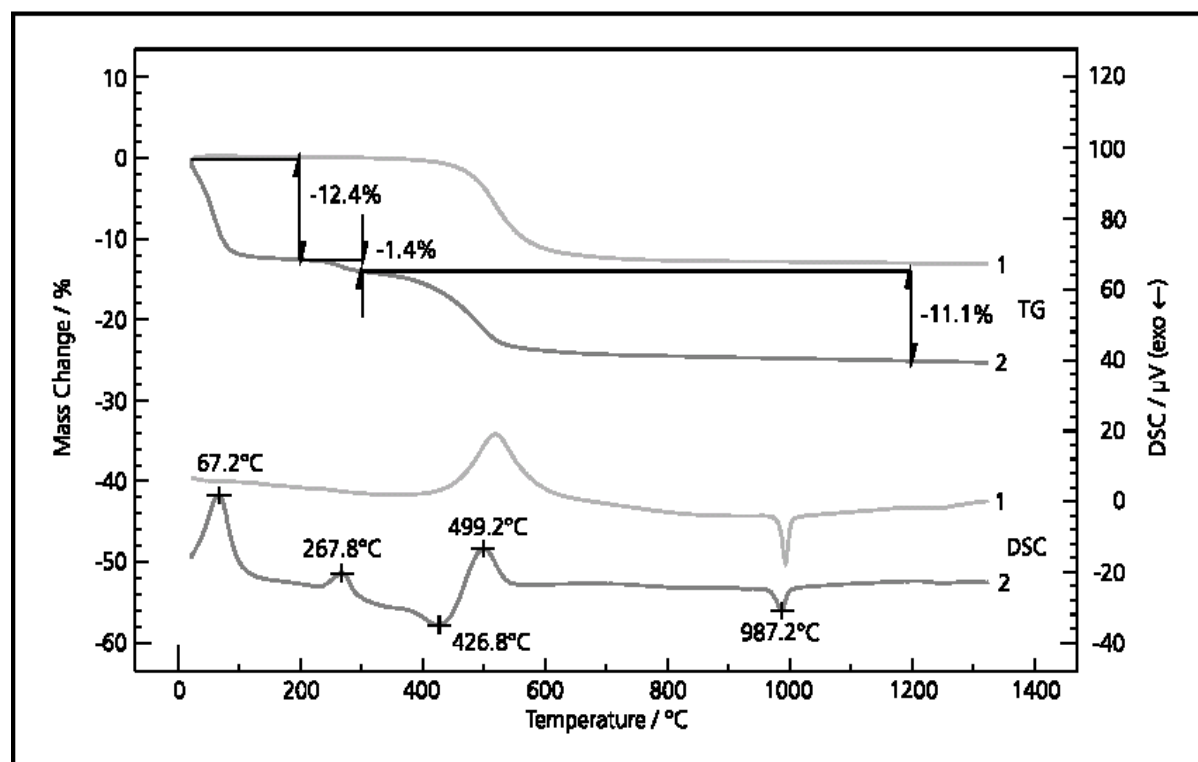


图5 高岭土同步热分析曲线

- 测量仪器：NETZSCH STA 409
- 温度范围：RT ... 1350°C
- 升温速率：10K/min
- 气氛：空气（静态）
- 样品支架：TG-DSC, S型
- 坩埚：Pt
- 样品质量：35 mg
- 样品外观：粉末

高岭土是制造瓷器最重要的原料，同时也广泛应用于造纸行业。热分析法是高岭土检测及质量控制的有力手段。如图 3 中，样品 1 为纯高岭土，可见到典型的热效应：在 500°C 附近的脱羟基反应（TG 失重台阶，DSC 吸热峰）以及在 985°C 附近的 DSC 放热峰。相比之下可见样品 2 含有一定数量的伊利石

(体现在 260°C 附近的 TG 失重台阶) 以及有机物 (体现在 426°C 附近的 DSC 放热峰)。

4. 铁磁材料相变反应

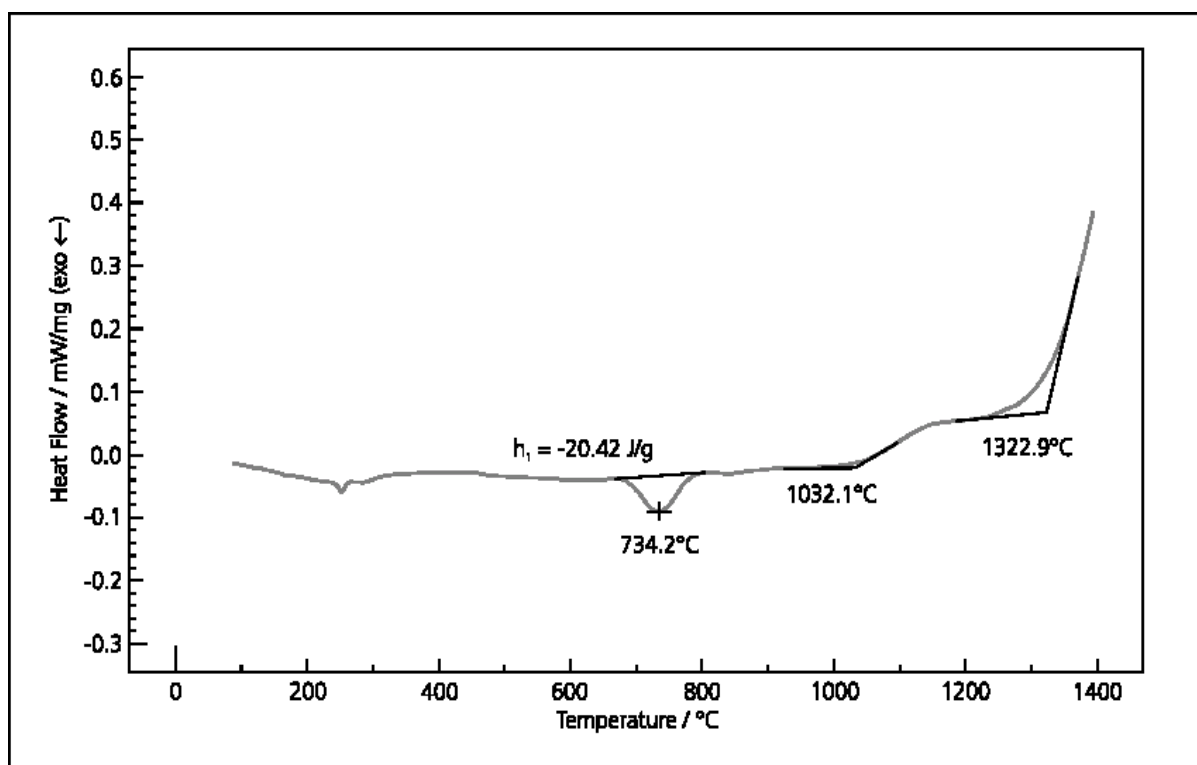


图4 铁磁材料的 DSC 曲线

- 测试仪器: NETZSCH DSC 404
- 温度范围: RT ... 1400°C
- 升温速率: 10K/min
- 气氛: 空气 (静态)
- 样品支架: DSC, S 型
- 坩埚: Pt
- 样品质量: 92 mg
- 样品制备: 粉末, 轻微压实

铁磁体由 ZnO, Fe₂O₃ 及 Cr₂O₃ 等原料组成, 其中主要成分是 ZnO 和 Fe₂O₃, Cr₂O₃等添加剂的作用是改变材料的电磁性能。从图 4 可见, 原料粉末首先形成尖晶石结构的混合铁氧体, 在 DSC 曲线上表现为 734°C 处的放热反应, 反应焓为 -20.4 J/g。温度升至 1032°C 和1323°C 时, 由于不同组分相的熔融, 热流明显向吸热方向偏移。

DSC 404 使用 S 型传感器, 温度范围非常宽广, 基线稳定, 噪音小。传感器灵敏度高, 反应焓的测量和计算非常精确。

5. 高温超导体 La_2CuO_4 (HTS) 的热分解

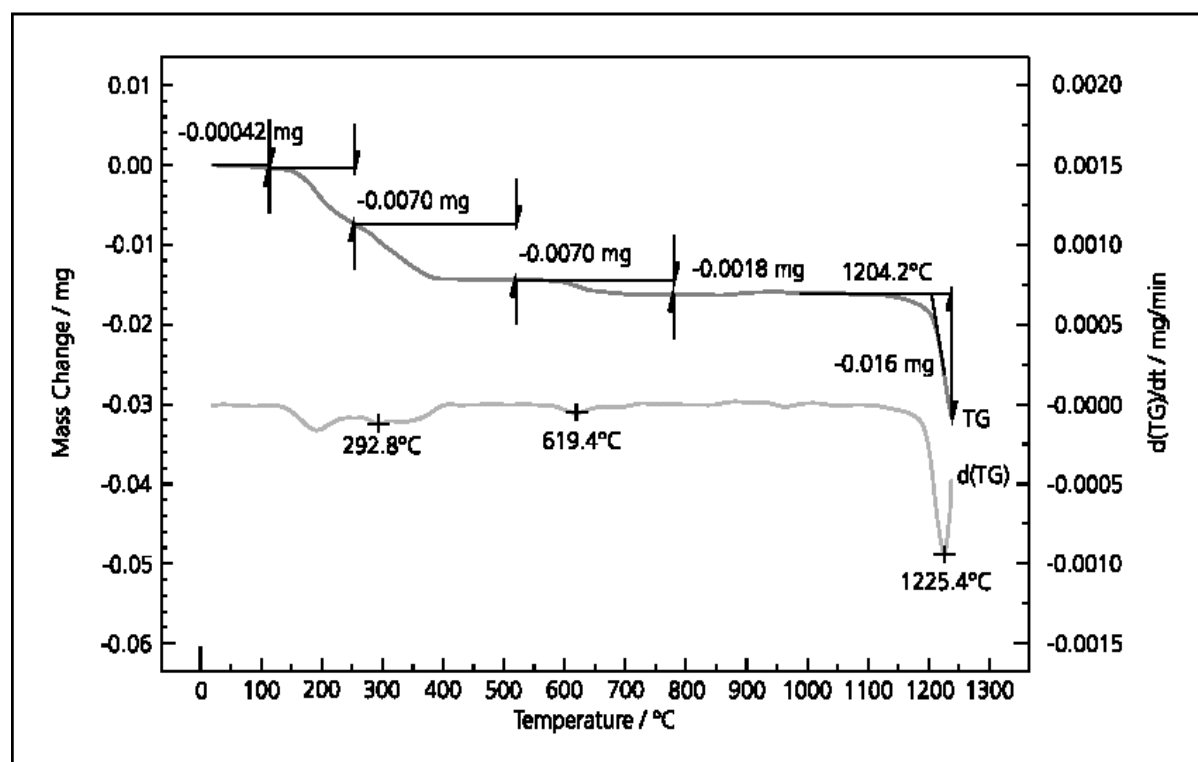


图5 La_2CuO_4 热分解过程研究

- 测试仪器: NETZSCH TG 439
- 温度范围: RT ... 1250°C
- 升温速率: 10K/min
- 气氛: 空气 (50 ml/min)
- 坩埚: Al_2O_3
- 样品质量: 4.24 mg
- 样品外观: 粉末

“高温超导体” (HTS) 是一类拥有特殊电、磁性能的复杂陶瓷材料。为了得到理想的超导性能，其烧结过程中气氛的控制要求十分严格。上图研究的是微量铜酸镧 (La_2CuO_4 , 一种超导材料) 的热分解过程。TG 439 的对称式称重可以检测到氧化或还原气氛下的微小失重，特别适用于研究微小重量变化、微量组分鉴定、微粒单晶等领域。

6. 氧化铝导热性测量

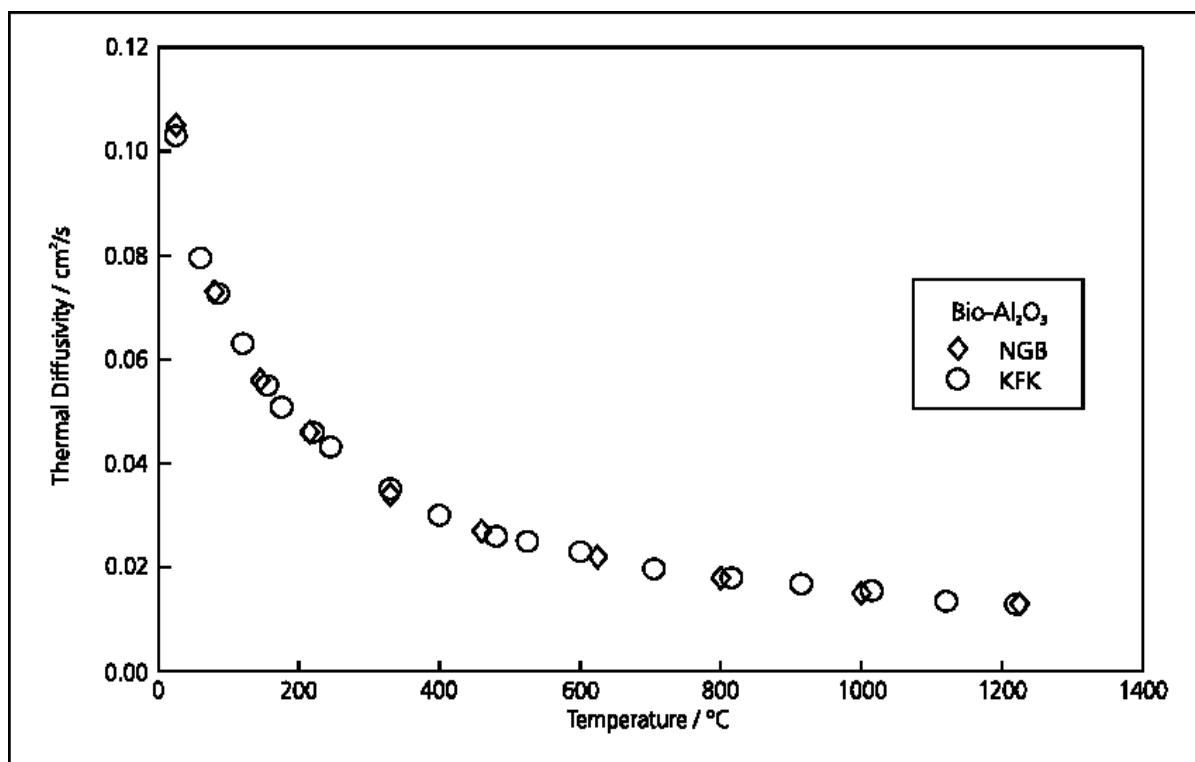


图6 氧化铝导热性能测量

- 测试仪器: [NETZSCH LFA 427](#)
- 温度范围: RT.....1000°C
- 气氛: 真空
- 样品支架: 石墨
- 样品准备: 样品两侧涂石墨粉

氧化铝是应用最为广泛的工业陶瓷材料之一，它可以作为集成电路基片、火花塞绝缘体、热分析仪器的支架等等。对于高温领域的应用，需要获取该材料的热扩散系数，以进行产品的设计与制造。

NETZSCH LFA 427 是一种激光法热扩散系数测试仪，用于测量样品在不同温度下的热扩散系数。如果已知材料的比热与密度，还可以进一步计算其导热系数。

激光闪射法测量热扩散系数的原理是：在片状样品的一侧照射激光脉冲，然后测量样品另一侧的温度变化，最后在软件中使用特定模型进行拟合计算，就可以得到结果。LFA 427 的控制软件可以自动进行测量和计算，测量迅速，最高温度达 2000°C。从图 6 中可以看出，LFA 427 的测量结果和 KFK 测量数据吻合得非常好。