

陶瓷原料粒度和升温速率对差热分析曲线的影响研究

郝 斌^{a,b}

(唐山学院 a. 环境与化学工程系; b. 唐山市微纳材料制备及应用重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘要:以陶瓷原料中常见的高岭土和围场土为研究对象,考察粒度、升温速率对两种矿物差热分析(DTA)曲线的影响。实验结果表明:不同矿物的粒度、升温速率对差热分析曲线有较明显的影响,即随着试样粒度的增大,差热分析曲线的峰形越来越低,越来越平坦,反应温度滞后;而随着升温速率的提高,差热分析曲线的峰形越来越高,越来越尖锐,反应温度也会发生滞后。

关键词:高岭土;围场土;差热分析曲线;粒度;升温速率

中图分类号:TQ174.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2015)03-0061-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.03.021

On the Effect of Particle Size and Heating Rate of Ceramic Materials on Differential Thermal Analysis Curve

HAO Bin^{a,b}

(a. Department of Environmental and Chemical Engineering; b. Key Laboratory of Micro-nano Material Preparation and Application of Tangshan City, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: The author of this paper studied the effect of the particle size, heating rate of Kaolin and paddock soil (two common ceramic raw materials) on the differential thermal analysis (DTA) curves. The results show that different mineral particle sizes, heating rates greatly influence the differential thermal analysis curves, i. e. with the increase of particle sizes of the samples, the peak of the differential thermal analysis curve becomes lower and flatter, and the reaction temperature lags behind; and with the increase of heating rate, differential thermal analysis curve shape is higher and sharper, and the reaction temperature also falls behind.

Key Words: kaolin; paddock; differential thermal analysis curve; particle size; heating rate

0 引言

差热分析(DTA, Differential Thermal Analysis)是一种重要的热分析方法,是指在程序控温下测量物质和参比物的温度差与温度或者时间的关系的一种测试技术。差热分析曲线(DTA 曲线)是差热分析得到的实验数据图,其纵坐标代表温差,横坐标代表时间或者温度。差热分析方法操作方便,目前已经广泛应用于无机材料、高分子材料、高聚物材料、复合材料等方面的生产和科学研究^[1-2],用于测定物质在热反应时的特征温度及吸收或放出的热量,包括物质相变、分解、化合、凝固、脱水和蒸发等物理或化学反应^[3]。由

于差热分析是一种动态的温度分析技术,故影响其实验结果 DTA 曲线的因素甚多^[4]。邱小云以纯铝和纯铜两种材料为研究对象,通过差热分析试验系统研究了影响 DTA 曲线的主要因素^[5];曹国喜以氟铝酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃和 BGGFO 玻璃为研究对象,探讨了在进行 DTA 测量时的一些影响因素^[6]。总之,影响试样差热分析曲线的因素主要有升温速率、参比物的选用、试样填充量、试样粒度及试样性质等。本实验以陶瓷原料中常见的高岭土和围场土两种矿物为研究对象,考察矿物的粒度、升温速率对差热分析曲线的影响,对正确测试差热分析曲线、提高测试准确率具有实际的参考意义。

收稿日期:2015-03-16

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2014016);唐山市科技计划项目(14130234B)

作者简介:郝斌(1975-),女,山东聊城人,副教授,博士,主要从事无机材料制备研究。

1 实验原料和实验方法

选用陶瓷原料中常见的高岭土、围场土为实验原料。差热分析实验要求参比物在加热或冷却过程中不发生任何变化,在整个升温过程中参比物的比热、导热系数、粒度尽可能与试样一致或相近,因此,本实验选择三氧化二铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)作参比物。

应用差热分析仪(型号 HCR-1,北京恒久科学仪器厂)进行实验。首先打开差热分析仪,将待测样品和参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别装入到两个坩埚中,之后关上差热分析仪,设置升温速率和保温时间,开始实验。实验整个过程需要冷却水循环,待差热分析仪冷却至室温后关闭冷却水。根据电脑记录数据,在 Excel 表格中对差热分析结果进行分析处理。

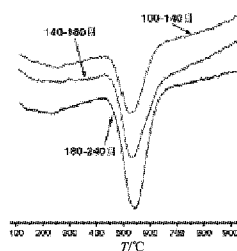
2 实验结果与讨论

2.1 不同矿物粒度对差热分析曲线的影响

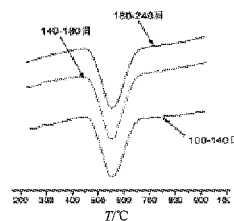
一般情况下,差热分析实验的样品颗粒度在 100~200 目左右,颗粒小可以改善导热条件,但太细可能会破坏样品的结晶度。本实验高岭土选择 100~140 目、140~180 目和 180~240 目 3 种粒度,围场土选择 100~140 目、180~240 目和大于 240 目 3 种粒度,研究矿物粒度对差热分析曲线的影响。

2.1.1 不同粒度的高岭土

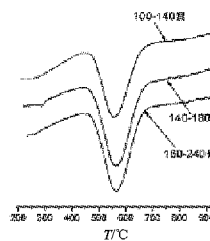
图 1 为不同粒度的高岭土差热分析曲线的对比。通过对图 1 分析可发现,不同粒度(100~140 目、140~180 目、180~240 目)的高岭土分别以 10 °C/min、15 °C/min、20 °C/min 为升温速率时,试样粒度大小对差热分析曲线有明显的影响,粒度变化可以引起峰值的改变。在这组差热分析曲线中,各种粒度出现吸热谷时对应的温度基本一致,500~600 °C 间的吸热谷是由于高岭土脱水产生的,其过程可表示为:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$


(a) 10 °C/min



(b) 15 °C/min

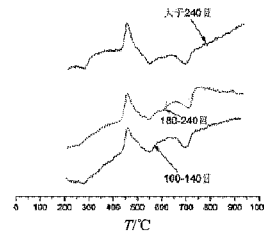


(c) 20 °C/min

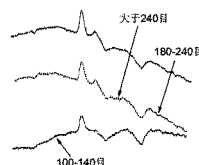
图 1 不同粒度的高岭土差热分析曲线对比

2.1.2 不同粒度的围场土

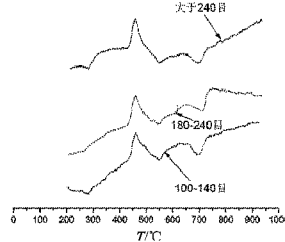
图 2 为不同粒度的围场土差热分析曲线的对比。从图 2 中可以看出,不同粒度(100~140 目、180~240 目、大于 240 目)的围场土以 10 °C/min 为升温速率时,试样粒度大小对差热分析曲线有明显的影响,粒度变化可以引起峰值的改变。在这组差热分析曲线中,各种粒度出现峰时对应的温度基本一致。在图 2(a)中,100 °C 附近出现的谷形应为矿物内的吸附水排出所致;3 个图形中 400~500 °C 之间的放热峰推测可能为 Fe^{2+} 被氧化所致;700 °C 附近的吸热谷为矿物中所含的碳酸盐分解所致,碳酸盐主要是 MgCO_3 ,其分解温度一



(a) 10 °C/min



(b) 15 °C/min



(c) 20 °C/min

图 2 不同粒度的围场土差热分析曲线对比

一般为730~950℃,化学式表示为: $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。在陶瓷烧成中,只要粒度符合生产要求,粒度大小对于烧成过程中的热量变化影响并不会太大,但考虑到热消耗,应尽量选择原料的粒度大一些。

总之,由结果可知,差热分析曲线峰值温度基本不变,高岭土和围场土的粒度越细,峰值和峰面积就越大。因为高岭土和围场土在体积相同的情况下,粒度越细,坩埚内二者的质量就越大,从而导致吸热和放热强度均有增加,使峰值和峰面积也加大。由此可见粒度大小对定性差热分析基本无影响,而做定量分析时,由于矿物含量与差热分析曲线形成的峰面积有直接关系,峰面积的变化会影响到各矿物含量的变化,故粒度不同会导致分析结果不同^[7]。产生这种结果的原因为:试样粒度越大,对脱水作用的妨碍作用越大,谷形越不明显,反应温度也越高;试样粒度越小,反应强度与反应温度均降低;而在反应过程不受扩散过程控制的反应及相转变,试样粒度对它的影响一般情况下是很小的。

2.2 不同升温速率对差热分析曲线的影响

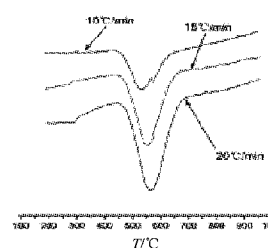
升温速率不仅影响差热分析曲线中峰的位置,还会影响峰的面积。一般来说,升温速率越高,峰面积越大,峰越尖锐。但是升温速率过高,试样分解偏离平衡条件的程度也会越大,使基线发生偏移,甚至使得相邻的两个峰发生重叠,降低分辨率。一般情况下升温速率选择10~15℃/min为宜。本实验选择10℃/min,15℃/min和20℃/min,研究不同升温速率对差热分析曲线的影响。

2.2.1 不同升温速率条件下的高岭土

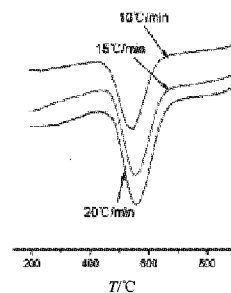
图3为不同升温速率对高岭土差热分析曲线的影响。从图3可以看出,对粒度不同的高岭土在不同升温速率下进行加热时,升温速率对差热分析曲线有明显的影响,升温速率的改变对差热分析曲线的形状、特征和反应温度影响很明显。具体的影响表现在:随着升温速率的提高,吸热谷变得尖而窄,反应出现温度滞后现象,即差热分析曲线的峰起始温度、峰顶温度和结束温度都向高温方向有些偏移。

2.2.2 不同升温速率条件下的围场土

图4为不同升温速率对围场土差热分析曲线的影响。从图4可以看出,对粒度不同的围场土在不同升温速率下进行加热时,和高岭土一样,升温速度对差热分析曲线有明显的



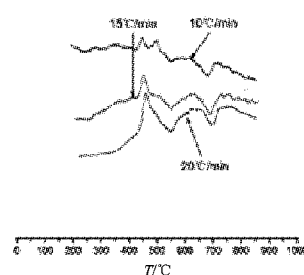
(b) 粒径在140~180目



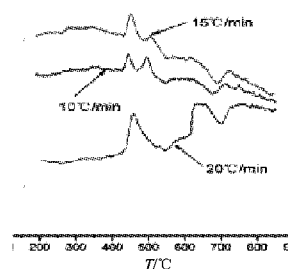
(c) 粒径在180~240目

图3 不同升温速率对高岭土差热分析曲线的影响

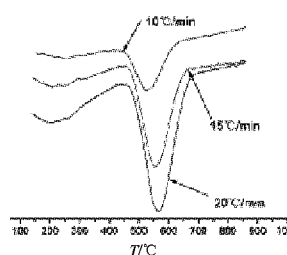
影响,升温速率的改变对差热分析曲线的形状、特征和反应温度影响很明显。随着升温速率的增加,吸热谷变得尖而窄,而且也逐渐变深,峰值温度依次升高。因此,在温度和时间满足烧成需要的前提下,应尽量降低升温速率,以便在保证生产的条件下节约能源。另外,实验观察还发现,升温速率继续提高时会引起相邻峰(谷)重叠的现象,即减小了相邻两个峰之间的分辨率。



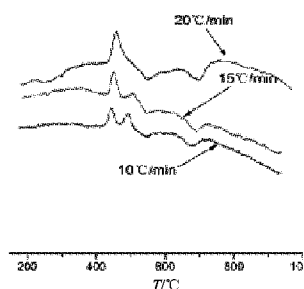
(a) 粒径在100~140目



(b) 粒径在140~180目



(a) 粒径在100~140目



(c) 粒径在 180~240 目

图 4 不同升温速率对围场土差热分析曲线的影响

3 结论

(1) 试样粒度越大, 差热分析曲线上峰形越宽且平坦, 反应温度滞后。考虑到热消耗, 只要粒度符合生产要求, 应尽量选择原料粒度大一些。

(2) 随着升温速率升高, 差热分析曲线上反应峰的峰形变得高且尖锐, 反应温度也会有所滞后, 峰的起始温度、峰顶温度和结束温度都向高温方向有些偏移。

参考文献:

- [1] 熊国亮, 任立琴, 刘敏芳. 低成本透锂长石质耐热陶瓷的研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(5): 33-35.
- [2] 樊雪琴, 侯永改, 路继红, 等. V_2O_5 对低温陶瓷结合剂性能与结构的影响[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(7): 61-63.
- [3] 沈清, 杨长安. 差热分析结果的影响因素研究[J]. 陕西科技大学学报, 2005, 23(5): 59-61.
- [4] 陈文娟, 陈巍. 差热分析影响因素及实验技术[J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2003, 13(1): 10-11.
- [5] 邱小云. 差热分析曲线的影响因素[J]. 理化检验: 物理分册, 2012, 48(12): 801-803.
- [6] 曹国喜, 冯际田, 胡和方, 等. 差热分析若干影响因素探讨[J]. 玻璃与搪瓷, 2002, 30(4): 33-36.
- [7] 王仲军, 刘大成. 样品粒度对差热分析影响的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2001, 8(3): 26-27.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 33 页)

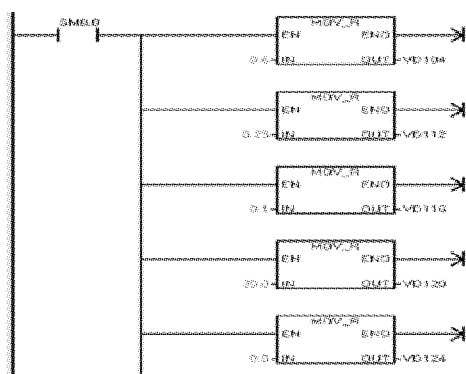


图 2 PID 参数设置程序

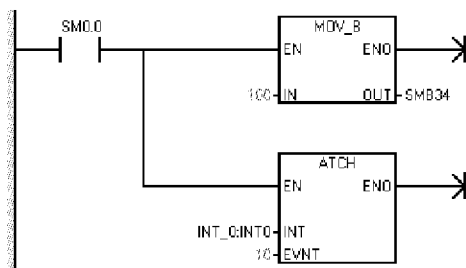


图 3 PID 运算周期设置及中断连接程序

4 结论

变压器风冷控制系统用温度传感器取代温度计, 实现了对变压器温度的检测, 安装方便, 接线简单, 运行可靠, 风冷装置节能运行。工厂的车间变压器或小型工厂的变压器, 用该风冷装置进行降温处理, 能够有效缓解由夏季气温升高以及负荷量增大引起的变压器温度过高的状况, 减少变压器事故, 保障人身和设备的安全。

参考文献:

- [1] 刘介才. 工厂供电[M]. 5 版. 北京: 机械工业出版社, 2011: 78.
- [2] 张铜钢, 曹胜敏, 宋凤娟. 基于 PLC 的工厂主变压器综合保护系统设计[J]. 变压器, 2008, 45(11): 16-17.
- [3] 谢毓城. 电力变压器手册[K]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 101.
- [4] 徐国林. PLC 应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 126-129.

(责任编辑: 夏玉玲)