
无机材料科学基础II

实验指导书

于金库

无机材料的综合热分析 (DSC/TG)

一、实验目的与任务

1. 了解热分析仪 STA-449C的仪器装置、工作原理及使用方法。
2. 学会用热分析仪 STA-449C测量无机材料的DSC/TG曲线。

二、仪器结构原理及特点

物质在加热过程中的某一特定温度下，往往会发生物理、化学变化并伴随有吸、放热现象。差示量热分析（DSC）是通过物质在加热过程中特定温度下的吸、放热现象来研究物质的各种性质的。

STA-449C是世界上最先进的同步TG-DSC分析仪器，拥有最高解析度的TG/DSC与无可比拟的长时间稳定性，即使在1400°C以上的高温，仍能保证DSC传感器的高灵敏度与比热测量的准确性。针对无机材料、高分子材料等不同的应用领域，STA-449C可以选配四个可自由更换的炉体，覆盖-120°C~1650°C的宽广温度范围。STA-449C配备带电磁补偿的超微量天平，具有高准确度、 μg 级的分辨率与出色的稳定性，并能测试重达5g的样品。STA-449C采用顶部装样结构。与其它结构相比，顶部装样结构的特点在于操作简便，即便操作人员装样时略有失误也不易损坏支架。炉体采用真空密闭设计，炉体打开时样品支架即与天平脱离，有利于对天平的保护，由于气氛为由下往上的自然流向，因此只需很小的流量即可带走分解产物，载气中产物气体浓度高，特别有利于与FTIR/MS联用。标准配备三路气体的质量流量计。STA-449C支架传感器与坩埚底部直接接触，测温准确。用户可以根据应用选配多种样品支架：TG-DSC支架可同时提供TG-DSC-DTA信号，

适合于绝大多数应用；TG-DTA支架可用于对防腐蚀有特殊要求的场合；TG支架可容纳大体积样品，特别适合于吸附、氧化等气固反应研究。各种支架可以由用户方便地更换，此外各种支架还可选择热电偶与坩埚类型，还有腐蚀性炉体、水蒸汽炉等特殊配置。通过这样的灵活配置，STA-449C可以胜任几乎所有的应用领域。与气相质谱（QMS）及傅立叶红外（FTIR）的灵巧的联用系统，使得STA-449C成为面向未来的功能强大的热分析仪器。



图1 STA-449C示意图

工作原理图:

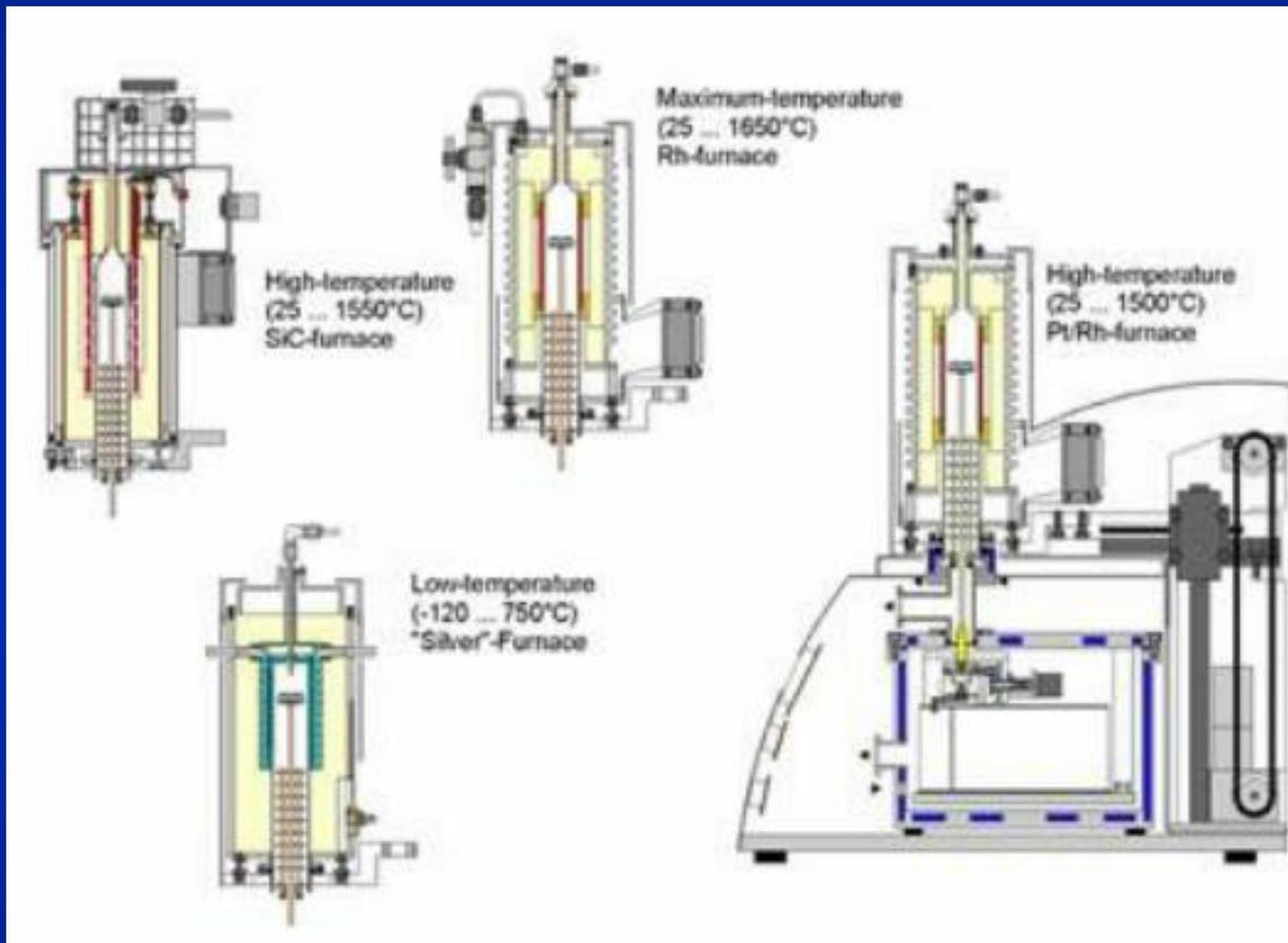


图2 STA-449C结构示意图

TG-DSC/DTA及Cp支架示意图

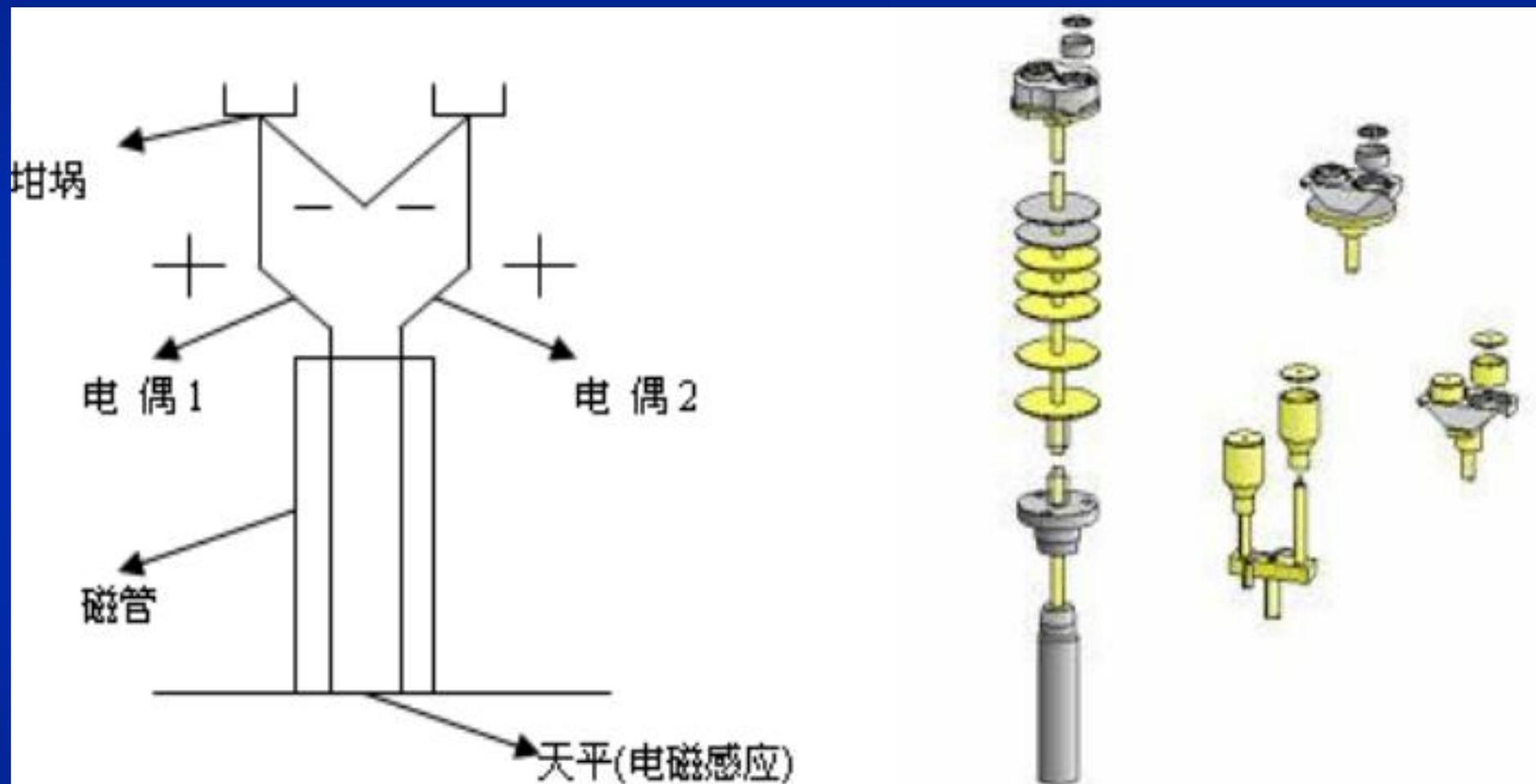


图 3 TG-DSC/DTA 及 Cp 支架示意图

差示扫描量热分析（DSC）是在程序控制温度下，测量待测试样和参比物的能量差（功率差或热流差）随温度或时间变化的一种技术。检测和记录能量差与温度（时间）的关系的仪器是差示扫描量热仪。

差示扫描量热分析实验测量和记录的DSC曲线是以能量为单位来记录反应热量的，曲线离开基线的位移代表吸热或放热的速度，以热流率表示，峡谷的面积是反应焓变的质量。因此，差示扫描量热分析除能进行差热分析所能进行的各分析项目外，还能直接测量等温或变温状态下的反应热。通常，差示扫描量热分析用于一些定量热分析或微量热分析中。

通过分析DSC曲线出峰温度、峰谷的数目、形状和大小，并结合试样的来源及其他分析资料，可鉴定出原料或产品中的矿物、相变，进而找出吸热或放热效应的原因。

热重分析法（TG）是在程序控制温度下，测量物质的质量随温度变化的一种实验技术。为便于与其他热分析方法组合，经常采用动态法，即在程序升温下测定物质质量变化与温度的关系，采用连续升温连续称重的方式。由热重分析记录的质量变化对温度的关系曲线成为热重曲线（TG曲线）。曲线的纵坐标为质量，横坐标为温度。

三、实验方法

(一) 操作条件

1. 实验室门应轻开轻关，尽量避免或减少人员走动。
2. 计算机在仪器测试时，不能上网或运行系统资源占用较大的程序。
3. 保护气体(Protective)：保护气体是用于在操作过程中对仪器及其天平进行保护，以防止受到样品在测试温度下所产生的毒性及腐蚀性气体的侵害。Ar、N₂、He等惰性气体均可用作保护气体。保护气体输出压力应调整为0.05 MPa，流速恒定为10~30 ml/min，一般设定为15 ml/min。开机后，保护气体开关应始终为打开状态。
4. 吹扫气体(Purge1 / Purge2)：吹扫气体在样品测试过程中，用作为气氛气、或反应气。一般采用惰性气体，也可用氧化性气体（如：空气、氧气等）或还原性气体（如：CO、H₂等）。但应慎重考虑使用氧化、还原性气体作气氛气，特别是还原性气体，会缩短样品支架热电偶的使用寿命，还会腐蚀仪器上的零部件。吹扫气体输出压力应调整为0.05 MPa，流速≤100 ml/min，一般情况下为20 ml/min。
5. 恒温水浴：恒温水浴是用来保证测量天平工作在一个恒定的温度下。一般情况下，恒温水浴的水温调整为至少比室温高出2°C。
6. 真空泵：为了保证样品测试中不被氧化或与空气中的某种气体进行反应，需要真空泵对测量管腔进行反复抽真空并用惰性气体置换。一般置换两到三次即可。

(二) 样品准备

- 1.检查并保证测试样品及其分解物绝对不能与测量坩锅、支架、热电偶或吹扫气体发生反应。
- 2.为了保证测量精度，测量所用的坩锅(包括参比坩锅)必须预先进行热处理到等于或高于其最高测量温度。
- 3.测试样品为粉末状、颗粒状、片状、块状、固体、液体均可，但需保证与测量坩锅底部接触良好，样品应适量(如：在坩锅中放置1/3厚或15mg重)，以便减小在测试中样品温度梯度，确保测量精度。
- 4.对于热反应剧烈或在反应过程中易产生气泡的样品，应适当减少样品量。
- 5.除测试要求外，测量坩锅应加盖，以防反应物因反应剧烈而溅出而污染仪器。
- 6.用仪器内部天平进行称样时，炉子内部温度必须保持恒定在室温，天平稳定后的读数才有效。

(三) 开机

1. 开机过程无先后顺序。为保证仪器稳定精确的测试，STA 449C的天平主机应一直处于带电开机状态，除长期不使用外，应避免频繁开机关机。恒温水浴及其它仪器应至少提前1小时打开。
2. 开机后，首先调整保护气及吹扫气体输出压力及流速并待其稳定。

(四) 样品测试程序

以使用TG-DSC样品支架进行测试为例，使用TG-DTA样品支架的操作除注明外均相同。

测试前必须保证样品温度达到室温及天平稳定，然后才能开始。升温速度除特殊要求外一般为10 K/min到30 K/min。

Sample 测试模式

该模式无基线校正功能

- 1.进入测量运行程序。选File 菜单中的New进入编程文件。
- 2.选择Sample测量模式，输入识别号、要测量的标准样品名称并**称重**。
点Continue。
- 3.选择**标准温度校正文件**(?????.tsu)，然后打开。
- 4.选择**标准灵敏度校正文件**(?????.esu)，然后打开。当使用TG-DTA样品支架进行测试时，选则Senszero.exx然后打开。
- 5.此时进入温度控制编程程序。
- 6.仪器开始测量，直到完成。

Correction 测试模式：

该模式主要用于基线测量。为保证测试的精确性，一般来说样品测试应使用基线

- 1.进入测量运行程序。选File 菜单中的New进入编程文件。
- 2.选择Correction测量模式，输入识别号、样品名称可输入为空(Empty)，不需称重。点Continue。
- 3.选择标准温度校正文件，然后打开。
- 4.选择标准灵敏度校正文件，然后打开。
- 5.此时进入温度控制编程程序。
- 6.仪器开始测量，直到完成。

Sample+Correction 测试模式

- 1.进入测量运行程序。选File 菜单中的Open打开所需的测试基线进入编程文件。
- 2.选择Sample+Correction测量模式，输入识别号、样品名称并称重。点Continue。
利用仪器内部天平进行样品称重步骤如下：
 - 1)点击Weigh...进入称重窗口，待TG稳定后点击Tare。
 - 2)称重窗口中的Crucible Mass 栏中变为0.000mg，且应稳定不变。否则应点击Repeat 后再重新点击Tare。然后，点击Store。
 - 3)再点击一次Tare，称重窗口中的Sample Mass 栏变为0.000mg。
 - 4)把炉子打开，取出样品坩埚装入待测量样品。
 - 5)将样品坩埚放入样品支架上，关闭炉子。
 - 6)称重窗口中的Sample Mass 栏中，将显示样品的实际重量。
 - 7)待重量值稳定后，按Store将样品重量存入。
 - 8)点击OK退出称重窗口。

-
- 3.选择标准温度校正文件。
 - 4.选择标准灵敏度校正文件。当使用TG-DTA样品支架进行测试时，选则Senszero.exx然后打开。
 - 5.选择或进入温度控制编程程序（即基线的升温程序）。应注意的是：样品测试的起始温度及各升降温、恒温程序段完全相同，但最终结束温度可以等于或低于基线的结束温度（即只能改变程序最终温度）。
 - 6.仪器开始测量，直到完成。

真空泵操作

当样品需要在惰性气体环境中进行测试时，则要对炉子内样品腔体进行反复抽真空及置换惰性气体操作。但需要特别注意的是，启动真空泵前必须确认STA-449C上的排气阀完全关闭，以防在抽真空过程中将样品抽走。抽真空完毕后，只有当充气完成后才能打开（慢慢地轻轻地开）排气阀门。

有两种抽真空操作：

- 1.直接按STA-449C主机上的Vacuum 键：这种操作只有再次按下Vacuum 键后才能停止抽真空，并且在无其它操作时系统能一直保持真空状态。
- 2.直接按STA-449C主机上的AutoCycl 键：进行这种操作后，当系统抽真空到绝对压力为4mbar时，将停止抽真空，并且开始自动充惰性气体，当充气到常压稍高一点时会自动停止充气。建议使用此种操作方式。

（五）标准样品校正文件的生成

一般情况下，用于样品支架的标准样品校正文件只需每年更新一次。

- 1.校正文件包括标准温度校正和标准灵敏度校正两个文件。但TG-DTA样品支架不需要进行灵敏度校正。
- 2.对于不同类型的坩埚、样品支架、气氛及气体流速应分别建立校正文件。
- 3.校正文件必须由三个以上标样的测试数据产生，使用标样数量越多校正越精确。
- 4.所选标样的温度值应尽可能地覆盖仪器的应用范围。
- 5.针对自己样品的测试温度范围，合理选择不同校正温度点上的数学权重，将有利于提高测量的精确性。

操作程序:

- 1.进入测量运行程序。选File 菜单中的New进入编程文件。
- 2.选择Sample测量模式，输入识别号、要测量的标准样品名称并称重。点Continue。
- 3.选择Tcalzero.tcx然后打开。
- 4.选择Senszero.exx然后打开。
- 5.此时进入温度控制编程程序。
- 6.仪器开始测量，直到完成。
- 7.重复上述步骤测量5个或以上标准样品(In, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Ni)。
- 8.打开分析软件，分别对测量过的每一个样品的ONSET点及熔化峰面积进行分析计算。
- 9.在分析软件中分别选择Extras菜单中的Calib. Temperature 和Calib. Sencitivity来生成校正文件。

10.点Calib. Temperature后，选STA-449C，选File 菜单中的
New→OK→OK

进入温度校正文件生成：在Temperature Calibration 表格中只保留测试过的样品，将所计算出的ONSET点温度值一一输入并按照今后想要测试的样品的温度范围分别确定每一个标样的ONSET点的数学权重。最后点击Calculate→OK 将Temperature Calibration 表格关闭。点File→Saveas... 起校正文件名后即生成温度校正文件。

点Calib. STA-449C. Sencitivity后，选STA-449C，选File 菜单中的
New→OK→ OK进入温度校正文件生成：在Sencitivity Calibration 表格中只保留测试过的样品，将所计算出的熔化峰面积值一一输入并按照今后想要测试的样品的温度范围分别确定每一个标样的熔化峰面积值的数学权重。最后点击Calculate→OK 将Sencitivity Calibration 表格关闭。点File→Save as... 起校正文件名后即生成灵敏度校正文件。

四、实验数据处理

测定无机材料的DSC/TG曲线，解释曲线上能量和质量变化的原因。从而分析被试样在加热过程中所发生的物理化学变化。

1) 峰谷产生的原因：

①矿物的脱水：矿物脱水时表现为吸热。出峰温度、峰谷大小与含水类型、含水多少及矿物结构有关。

②相变：物质在加热过程中所产生的相变或多晶转变多数表现为吸热。

③物质的化合与分解：物质在加热过程中化合生成新矿物表现为放热，而物质的分解表现为吸热。

④氧化与还原：物质在加热过程中发生氧化反应时表现为放热，而发生还原反应时表现为吸热。

2) 峰谷温度标注：

在DSC热分析中，当试样和参比物之间的温度差为常数时，实验记录的曲线是一条平直线，称之为基线。当试样发生物理、化学变化产生热效应而使试样和参比物之间的温度差不为常数时，实验记录的曲线偏离基线，离开基线然后又回到基线的部分称为峰谷。试样温度低于参比物温度，温度差为负值的是吸热峰。试样温度高于参比物温度，温度差为正值的是放热峰。

物质在加热过程中的某一特定温度下，往往会发生物理、化学变化并伴随有吸、放热现象。差示量热分析（DSC）是通过物质在加热过程中特定温度下的吸、放热现象来研究物质的各种性质的。

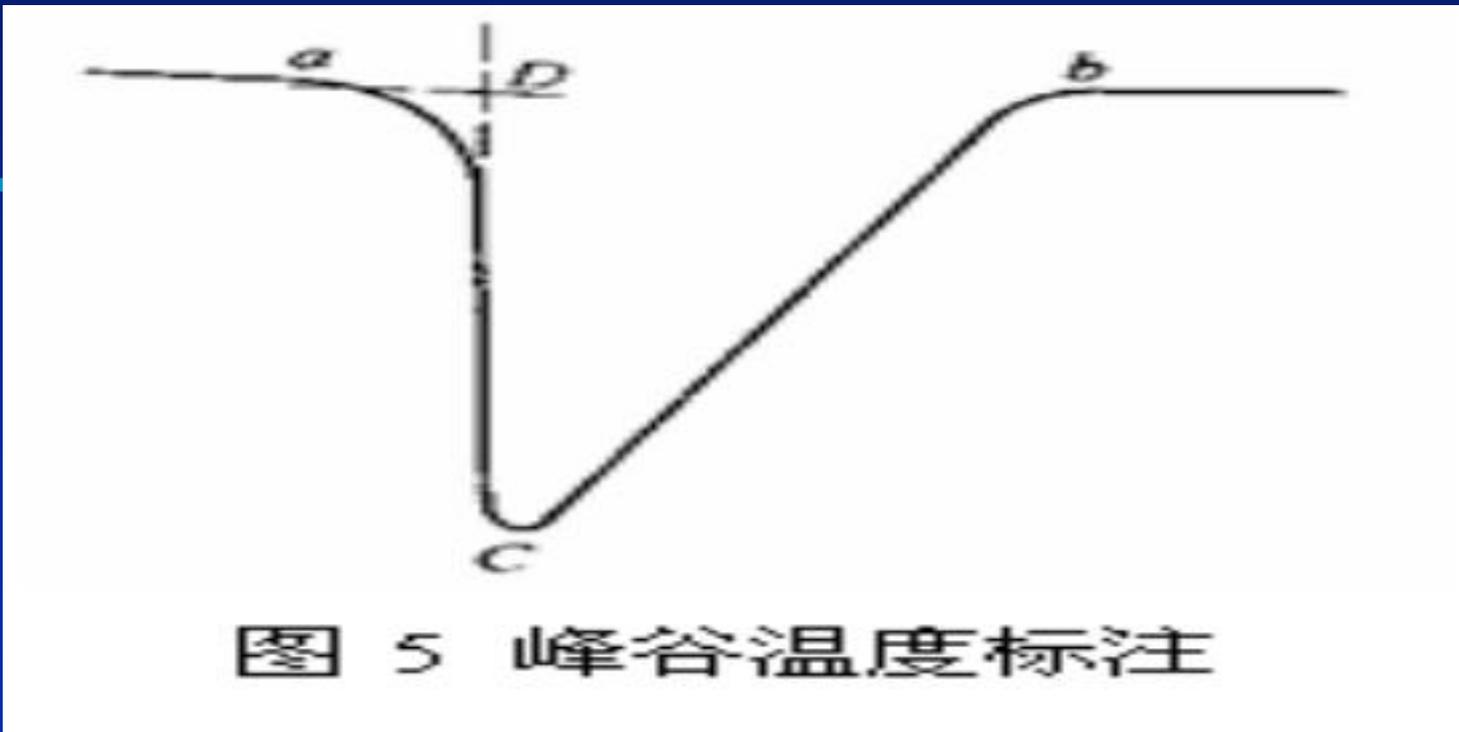


图 5 峰谷温度标注

出差热峰谷的温度是进行DSC热分析的重要指标，通常应标注**起始温度**、**终止温度**和**峰值温度**。一般把曲线偏离基线的起点所对应的温度作为峰谷的起始温度，如图5中a点对应的温度。把曲线回到基线的止点对应的温度作为峰谷的终止温度，如图5中b点对应的温度。把曲线偏离基线的最大值点所对应的温度作为峰谷的峰值温度，如图5中C点对应的温度。实验证明，上述起始温度、终止温度，尤其是峰值温度受实验条件的影响较大；因而，当要求较准确地表征试样的反应温度时，采用外推起始温度，即峰谷前沿最大斜率点的切线与外延基线的交点对应的温度，如图5中D点对应的温度。

本实验所用设备带有自动分析软件，可自动分析给出相应的峰谷温度。

STA-449C 软件功能

STA-449C 的测量与分析软件是基于 MicroSoft Windows® 系统的 Proteus® 软件包，它包含了所有必要的测量功能和数据分析功能。这一软件包具有极其友善的用户界面，包括易于理解的菜单操作和自动操作流程，并且适用于各种复杂的分析。Proteus 软件既可安装在仪器的控制电脑上联机工作，也可安装在其他电脑上脱机使用。

TG 部分分析功能：

失重台阶手动或自动标注，单位 % 或 mg。

质量—时间/温度标注。

残余质量标注。

可标注失重台阶的外推起始点与终止点。

可对热重曲线作一阶微分（DTG）与二阶微分，并可进行峰值温度标注。

自动基线扣除。

DSC/DTA 部分分析功能：

峰的标注：可确定起始点，峰值，拐点和终止点温度，可进行自动峰搜索。

峰面积/热焓计算：可选多种不同类型基线，可进行部分面积分析。可选择以哪一温度下的当前质量作为热焓计算的基准。

峰的综合分析：在一次标注中可同时得到温度、面积、峰高与峰宽等各种信息。

全面的玻璃化转变分析。

自动基线扣除。（TG，DSC，DTA）

曲线相减功能。

比热测试与分析。

五、思考题

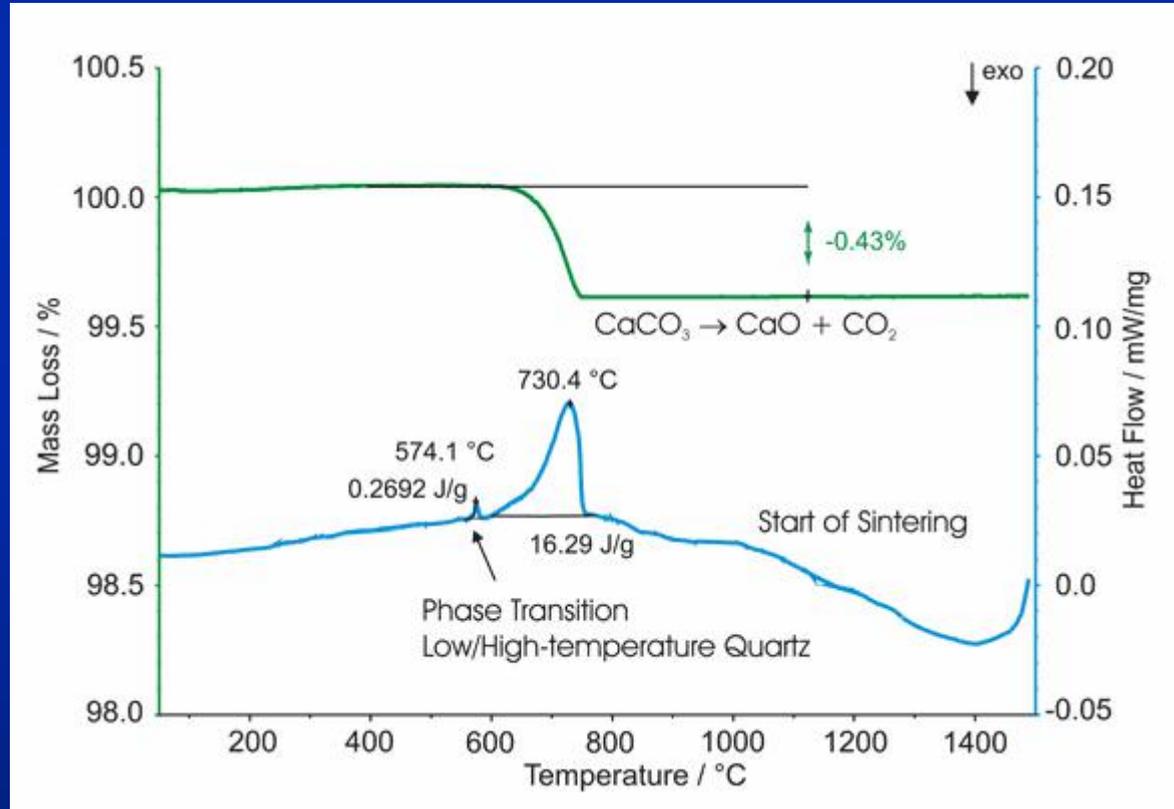
1. 影响DSC/TG曲线准确度的因素有哪些？
2. 升温速率的大小与吸热或放热峰的形态有何关联？
3. 要使DSC/TG曲线有较高的灵敏度可采用什么样的实验措施，若要使峰谷有较准的出峰温度和较高的分辨率应采取什么实验措施？

六、操作注意事项：

- 1.保持样品坩锅的清洁，应使用镊子夹取，避免用手触摸。
- 2.应尽量避免在仪器极限温度（1500 °C）附近进行恒温操作。
- 3.使用铝坩锅进行测试时，测试终止温度不能超过550 °C。
- 4.仪器的最大升温速率为50 K/min，最小升温速率为0.1 K/min。推荐使用的升温速率为10 K/min 到 30 K/min。
- 5.在温度较低的测试区，如果相继出现加热方向相反(升温和降温)的两个操作温度段时，这两个温度段之间应加一个恒温段。恒温时间应在5分钟或以上，当然如果是升温并且到1000 °C以上后再降温，则不必增加恒温段。
- 6.测试过程中，如果被测样品有腐蚀性气体产生，仪器所使用的保护气体及吹扫气的比重应大于所生成的腐蚀性气体，或加大吹扫气的流速以利于将腐蚀性气体带出去。
- 7.试验完成后，必须等炉温降到200 °C以下后才能打开炉体。
- 8.试验完成后，必须等炉温降到室温时才能进行下一个试验。
- 9.在测量过程中，可以按控制仪上的Heater 键停止炉子加热，但按Heater 键停止炉子加热后绝对不能按该键重新加热，否则会损坏仪器。因此应尽量避免或不使用控制仪上的Heater 键来控制炉子加热。
- 10.开机过程无先后顺序，为保证仪器稳定精确的测试，STA 449C的天平主机应一直处于带电开机状态，除长期不使用外，应避免频繁开机关机。恒温水浴及其它仪器应至少提前1小时打开。开机后，首先调整保护气及吹扫气体输出压力及流速并待其稳定。
- 11.测试前必须保证样品温度达到室温及天平稳定，然后才能开始，升温速度除特殊要求外一般为10 K/min到30 K/min。

实例分析：Al₂O₃，石英砂与 CaCO₃ 混合物成分分析

高精度的 DSC/TG 同步测量使得混合物的相分析成为可能。图中约 600°C 的 0.43% 的失重台阶是由含量 0.98wt% 的 CaCO₃ 的分解所引起的。比较 SiO₂ 组分的转变热焓与石英砂的转变热焓确证了砂在混合物中的重量比为 2.2%。从约 1000°C 起混合物开始烧结，过程中释放出能量（放热反应）。



谢谢！

燕山大学

国家材料综合实验教学示范中心

于金库