

大试样热重分析仪及其在耐火材料研究中的应用

徐恩霞¹⁾ 黄少平²⁾ 王澎²⁾ 钟香崇¹⁾

1) 郑州大学高温功能材料河南省重点实验室 郑州 450052

2) 洛阳高新技术产业开发区精达科技工业有限公司

摘要 介绍了大试样高温热重分析仪的结构和特点以及在抗氧化性和氮化反应研究中的实际应用。该仪器由电加热、气氛控制、质量测量和自动控制四大系统组成。该仪器允许的最大试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 180 mm, 最大试样质量为 5000 g, 最高试验温度达 1600 °C。该仪器既可以记录试样在匀速升温过程中的“质量-温度”曲线(升温法), 又可以记录试样在恒定温度下的“质量-时间”曲线(恒温法)。采用升温法和恒温法分别研究了铝碳滑板试样和 β-SiAlON 结合刚玉试样的抗氧化性, 并采用升温法研究了高铝矾土试样的氮化反应, 结果均令人满意。

关键词 耐火材料, 热重分析仪, 大试样, 抗氧化性, 氮化反应

高温热重分析是研究耐火材料在某一加热过程中所发生的物理、化学变化的重要手段。例如, 通过 β-SiAlON 结合刚玉试样在某一温度的空气气氛下加热过程中的“质量变化-时间”曲线, 就可以研究它在这一过程中的氧化情况; 通过高铝矾土-铝粉试样在流动氮气下升温过程中的“质量变化-温度”曲线, 就可以研究它在这一过程中的氮化反应情况。

普通热重仪的测量范围大多 ≤ 100 mg, 不能对尺寸和质量较大的“大试样”进行热重分析。因此, 目前对于大试样, 只能通过试样加热前后的质量差来表征它的总的反应情况, 而无法了解它在加热过程中的反应情况。为了满足测量较大耐火材料试样在加热过程中质量动态变化的实际需要, 研制了大试样高温热重分析仪。本文介绍了该仪器的结构和特点, 并且报道了其在耐火材料研究中的应用实例。

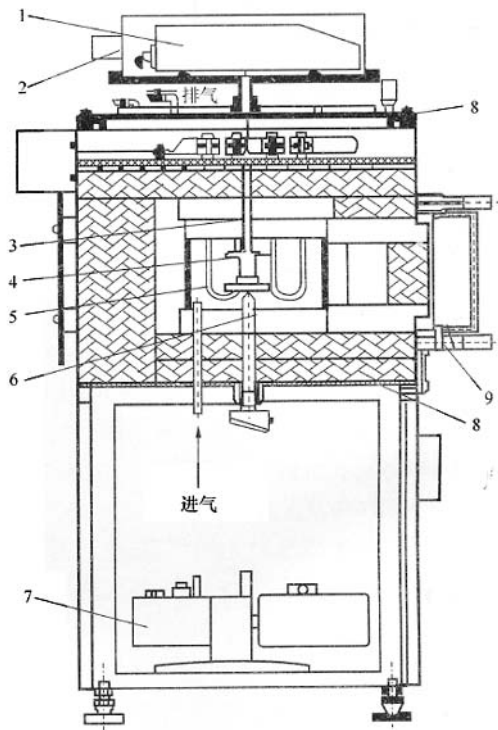
1 仪器

1.1 仪器的结构和特点

研制的大试样高温热重分析仪可以看作是由一台高温真空气氛炉和一套质量测量系统构成, 包括电加热、气氛控制、质量测量和自动控制四大系统。仪器的结构如图 1 所示^[1]。

电加热系统采用 MoSi₂ 发热元件, 升温速率 1 ~ 10 °C · min⁻¹, 最高温度可达 1600 °C, 炉温控制精度为 ±5 °C。

气氛控制系统由密封箱、真空泵、真空表、压力表、进气及出气管路、气体流量计、空气压缩机等部分组



1 - 天平; 2 - 接线端子; 3 - 连接杆; 4 - 吊篮; 5 - 发热体; 6 - 热电偶; 7 - 真空泵; 8 - 密封圈; 9 - 密封炉门

图 1 大试样高温热重分析仪的结构

成。炉内真空度可达 0.1 Pa, 充气后炉内可保持 0.11 ~ 0.15 MPa 的正压。能够在不同气氛中对样品进行热重分析。

质量测量系统主要由一个质量传感器及连接于

* 徐恩霞: 女, 1965 年生, 博士研究生, 高级工程师。

收稿日期: 2005 - 07 - 10

编辑: 黄卫国

其下方的耐高温吊篮组成。天平固定在密封箱的底板上,通过悬挂于其下方的连接杆与吊篮相连。吊篮内试样的质量信号通过接线端子连续不断地传输到外部进行处理、记录,从而反映试样质量的动态变化。

通过更换不同量程的质量传感器和不同大小的吊篮,可以对不同质量和不同体积的样品进行热重分析。本仪器可采用称量范围分别为 20 ~ 200 g、200 ~ 1000 g、1000 ~ 2000 g 和 2000 ~ 5000 g 的 4 种规格的质量传感器,它们的分辨率分别为 1 mg、10 mg、10 mg 和 100 mg。本仪器允许的最大样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 180 mm,因此,半块标型砖或 40 mm × 40 mm × 160 mm 的不定形耐火材料测试样块都可以直接放入测量。

该仪器的自动控制系统由工业计算机及外围控制电路组成。控制程序全部在 Windows 下运行。质量、温度、电流、电压等数据的自动采集,数据的处理,曲线的生成和显示,结果的计算和打印,以及故障报警等都由计算机自动完成。

1.2 仪器的使用方法

(1) 开机:合上空气开关,将手动/自动开关打向手动位置,合上工控机开关,执行热重测控系统程序后,再合上控制柜开关。

(2) 程序的运行:在开始菜单中点击程序并双击热重测控系统的图标,可运行程序。自动运行开始前,首先要设置试验参数。在菜单设置中单击试验参数设置或在工具栏中点击试验参数设置,调出试验参数设置画面,在参数设定画面中点击毛重测量按钮,使吊篮等悬挂物的质量在计算机内作为空白加以扣除;把制好的样品或粉料放入热重仪的吊篮中,称量试样的初始质量,并设定升温制度。

(3) 根据试验要求选择不同气氛,通过真空气氛炉的通气管路可通入压缩空气、氮气等气体。

(4) 升温制度可选择连续升温法和恒温法。连续升温法就是按设定的升温速率将试样加热至试验温度,由仪器自动记录试样在加热过程中的 TG 曲线。恒温法就是将试样放入处于室温的炉内,在保护性气氛下按设定的升温速率将试样加热至试验温度,然后将炉内气氛切换成试验所需气氛,恒温至试验结束,由仪器自动记录试样在恒温过程中的“质量-时间”曲线。

2 实际应用

2.1 连续升温法研究铝碳滑板的抗氧化性^[2]

试验选用编号分别为 AC-1、AC-2 和 AC-3

的 3 种烧成铝碳滑板为研究对象,制成 25 mm × 25 mm × 125 mm 的试样(质量约 230 g),烘干后放入热重仪中,在空气气氛中,从常温开始,以 3 °C · min⁻¹ 的升温速度升温至 1500 °C,并在 1500 °C 下保温 60 min,由仪器绘制试样在升温过程中的“质量保持率-温度”曲线和在保温过程中的“质量保持率-时间”曲线,以评价试样的抗氧化性。

3 个铝碳滑板试样的 TG 曲线见图 2。可以看出:在大约 420 °C 以前,3 个试样的质量均没有发生变化;在大约 420 °C 至大约 800 °C 的温度段,3 个试样的质量几乎匀速减小,其中 AC-2 的质量减小速率最大;从大约 800 °C 开始,试样的质量减小速率均减缓,其中 AC-1 和 AC-2 分别从 1010 °C 和 1143 °C 进入质量几乎保持不变的平台期,而从大约 1450 °C 和 1340 °C 开始至保温结束,二者的质量又分别开始增大,但 AC-3 的质量始终呈减小趋势。

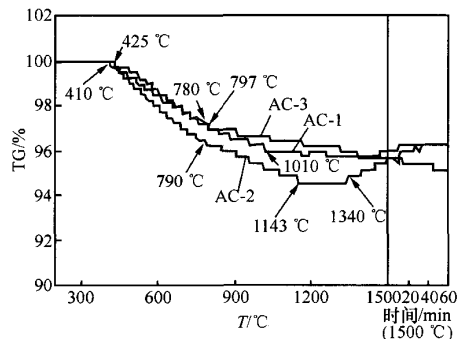


图 2 3 种铝碳滑板试样的热重曲线

这 3 个铝碳滑板试样在加热氧化过程中的质量变化是其中碳的氧化(质量减小)和抗氧化剂的氧化(质量增大)共同作用的结果:随着氧化温度的升高,材料中抗氧化剂开始氧化,并且氧化速度随温度的升高逐渐增大,导致试样的质量减小速度逐渐减缓;当二者的氧化速度达到一定(范围)的比值时,它们引起的质量变化相互抵消,试样的质量保持不变;当抗氧化剂的氧化引起的质量变化超过碳氧化引起的质量变化时,试样的质量反而增大。

2.2 恒温法研究 β-SiAlON 结合刚玉材料的抗氧化性

将试验用 β-SiAlON 结合刚玉材料制成 25 mm × 25 mm × 50 mm 的试样(质量约为 100 g),放入热重仪中,在空气气氛中分别绘制其在 1200 °C、1300 °C 和 1400 °C 恒温 300 min 过程中的“单位面积质量变化-时间(Δm/A-t)”曲线,结果见图 3。可以看出:在大约 50 min 以前,各试样的 Δm/A 均以大而匀的速率增大,并且温度越高,其增大速率越大;在 50 ~ 150 min 阶段,Δm/A 的增大速率逐渐减小;150 min 以后,

$\Delta m/A$ 的增大速率再次趋于恒定,并且不同温度下的增大速率趋于一致。单从 $\Delta m/A$ 来看,试验温度越高, $\Delta m/A$ 越大。

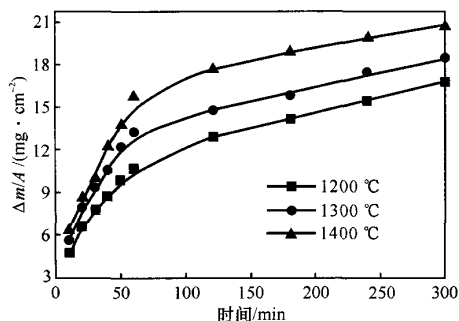


图3 β -SiAlON 结合刚玉试样在不同温度下的 $\Delta m/A-t$ 曲线

2.3 连续升温法研究高铝矾土-铝试样的氮化过程^[3]

将轻烧高铝矾土细粉和铝粉混合后压制成 $\phi 50$ mm \times 50 mm 的圆柱体试样(质量约为 215 g),放入热重仪中,在流动 N_2 中,从常温开始,以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$,记录试样在升温过程中的质量变化率-温度曲线,结果见图 4。可以看出:试样质量从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 开始增大,这是单质铝在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始发生氮化反应引起的;在 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度段,试样质量几乎没有发生变化,此阶段可能对应于 Al 还原 SiO_2 生成 Si 的反应阶段,该反应不会引起试样质量的变化,但会影响单质铝的氮化反应速度; $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 后,试样质量再次快速增大,此阶段应该对应于 Si 的氮化和 SiAlON 开始形成的反应阶段; $1400\text{ }^\circ\text{C}$

后,热重曲线趋于水平,说明氮化反应基本进行完全。

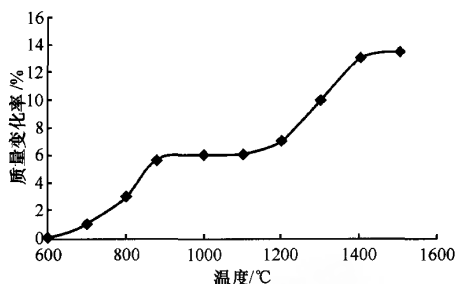


图4 矾土试样在流动 N_2 中的质量变化率-温度曲线

3 结论

(1) 大试样高温热重分析仪将加热系统、气氛控制系统和质量测量系统有机地结合在一起,实现了较大耐火材料试样在加热过程中质量的动态测量,更符合耐火材料科研的实际需要。

(2) 应用大试样高温热重分析仪对多种材料的质量-温度(时间)特性进行了测试,结果令人满意。

参考文献

- [1] 洛阳精达公司,郑州大学. 大试样高温热重分析仪. 中国专利, 200510017458.9. 2005-3-29
- [2] 聂洪波. 铝碳滑板材料的高温使用性能研究:[硕士论文]. 郑州: 郑州大学, 2005, 5
- [3] 侯新梅, 钟香崇. 铝热还原氮化合成矾土基 β -SiAlON 的反应过程. 耐火材料, 2004, 38(4): 230-233, 23

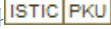
High temperature thermogravimetric analyzer for large sized specimen and its application in refractories research/Xu Enxia, Huang Shaoping, Wang Peng, et al//Naihuo Cailiao. -2006, 40(1): 65

The structure and characteristics of the high temperature thermogravimetric analyzer(TGA) for large sized specimens and its application in researches of oxidation resistance and nitridation reaction were introduced. The TGA consists of four systems, including electronic heating, atmosphere control, mass measuring and automatic control. The apparatus accepts samples with maximum dimensions of 100 mm \times 100 mm \times 180 mm, maximum mass 5000 g, and maximum experimental temperature $1600\text{ }^\circ\text{C}$. It is not only capable of measuring "mass-temperature" curves at elevating temperature (by elevating temperature method), but also recording "mass-time" curves at constant temperature (by constant temperature method). The oxidation resistance of Al_2O_3-C slide plate and the specimens of β -SiAlON- Al_2O_3 were determined by both methods and the nitriding reaction of high alumina bauxite specimens was determined by elevating temperature method, all of which have achieved approving results.

Key words: Refractories, Thermo gravimetric analyzer, Large sized specimens, Oxidation resistance, Nitridation reaction

Author's address: The Henan Province Key Laboratory of High Temperature Ceramics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

大试样热重分析仪及其在耐火材料研究中的应用

作者: [徐恩霞](#), [黄少平](#), [王澎](#), [钟香崇](#)
作者单位: [徐恩霞, 钟香崇\(郑州大学高温功能材料河南省重点实验室, 郑州, 450052\)](#), [黄少平, 王澎\(洛阳高新技术产业开发区精达科技工业有限公司\)](#)
刊名: [耐火材料](#) 
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2006, 40(1)
被引用次数: 2次

参考文献(3条)

1. [洛阳精达公司; 郑州大学](#) [大试样高温热重分析仪](#) 2005
2. [聂洪波](#) [铝碳滑板材料的高温使用性能研究](#) 2005
3. [侯新梅; 钟香崇](#) [铝热还原氮化合成矾土基 \$\beta\$ -Sialon的反应过程](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2004(04)

本文读者也读过(10条)

1. [赵有华, 刘振宇, 贾哲华, ZHAO You-hua, LIU Zhen-yu, JIA Zhe-hua](#) [以H₂再生SO₂吸附剂CuO/Al₂O₃及硫的回收](#)[期刊论文]-[过程工程学报](#)2007, 7(6)
2. [钟香崇, 赵海雷, Zhong Xiangchong, Zhao Hailei](#) [氧化物-非氧化物复合材料的显微结构特征](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2000, 34(3)
3. [矫振伟, 苏俊林, 王国华, 陈华艳, JIAO Zhen-wei, SU Jun-lin, WANG Guo-hua, CHEN Hua-yan](#) [燃料热重实验台研制](#)[期刊论文]-[实验技术与管理](#)2007, 24(6)
4. [杨时标, 牟济宁, 张建中, 陆兴华](#) [宝钢铝碳质浸入式水口使用技术综述](#)[会议论文]-2001
5. [朱文兵, 傅培舫, 周怀春](#) [原油燃烧动力学的热重实验研究](#)[会议论文]-2009
6. [徐恩霞, 张恒, 钟香崇, XU Enxia, ZHANG Heng, ZHONG Xiangchong](#) [高温静疲劳法预制耐火材料断裂韧性试件原生裂纹](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2007, 21(2)
7. [刘国齐, 李红霞, 杨金松, 黄辉](#) [高耐蚀性整体塞棒的开发研究](#)[会议论文]-2007
8. [赵萍, 于静, 杨慧娟, 张岩](#) [扫描电镜能谱联用仪及热重分析仪在催化剂失活分析中的应用](#)[会议论文]-2008
9. [胡松, 孙学信, 熊友辉, 孙路石, 李敏, 李培生, 李玲](#) [小波分析在热重实验数据处理中的应用](#)[期刊论文]-[化工学报](#)2002, 53(12)
10. [李媛](#) [耐火材料教学初探](#)[期刊论文]-[宿州学院学报](#)2010, 25(5)

引证文献(2条)

1. [HOU Wanguo, ZHOU Ningsheng](#) [Effect of Raw Bauxite Addition on Thermal Behaviour of Ultra-low Cement Al₂O₃-SiO₂ Castables](#)[期刊论文]-[中国耐火材料\(英文版\)](#) 2009(3)
2. [岳卫东, 钟香崇](#) [不烧Al-Si复合低碳Al₂O₃- \$\beta\$ -SiAlON材料的抗氧化性能](#)[期刊论文]-[耐火材料](#) 2007(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl200601019.aspx