

Simultaneous Thermal Analysis

作者

Bruce Cassel
PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

Jennifer McCurdy
Vineyard Haven, MA USA

Professor Charles Earnest
Dept. of Chemistry, Berry College
Mount Berry, GA, USA



基于STA8000 同步热分析仪的 瓷土分析

引言

几千年来为人所知，瓷土在加热到黄热温度之后其成分会发生一系列的变化，从而将“泥巴”转变为一件功用型容器，或者美丽的艺术品。无论是生产陶瓷商品，还是进行艺术创作，制瓷者都需要确保最终产品的质量，而这很大程度上决定于瓷土在烧制过程中的物理和化学变化。例如，在一件瓷器的烧制过程中，如前所示¹，所用瓷土的物理和化学性质决定了其结构是否会在烧制时坍塌、边缘是否会出现断裂、最终的产品是否透亮闪光。一般而言，热分析技术——或者具体到同步热分析（STA）技术——能够给我们提供关于瓷土和烧制过程的哪些信息？^{2,3,4}



图1. STA8000同步热分析仪

分析技术

同步热分析 (STA) 技术可以分析样品在特定温度和气氛中的质量变化和热量得失。PerkinElmer公司的STA 8000⁵ (如图1所示) 将差热分析仪 (DTA) 的宽广温度范围和微克级热重分析仪 (TGA) 的灵敏质量测试能力完美结合在了一起。样品质量可以从几毫克到几克, 温度范围可以从室温到1600°C, 远高于瓷土烧制温度。本文所用数据均采用典型的测试条件, 升温速率为每分钟10或20°C。样品质量在50到150毫克之间, 所用气氛为氮气稀释的空气。

高岭石的测定

图2所示为干燥瓷土的典型STA分析结果, 一个坐标轴显示了失重变化, 另一个坐标轴显示了热流变化 (根据传统DTA和传统热流型DSC的表达习惯, 吸热峰向下)。

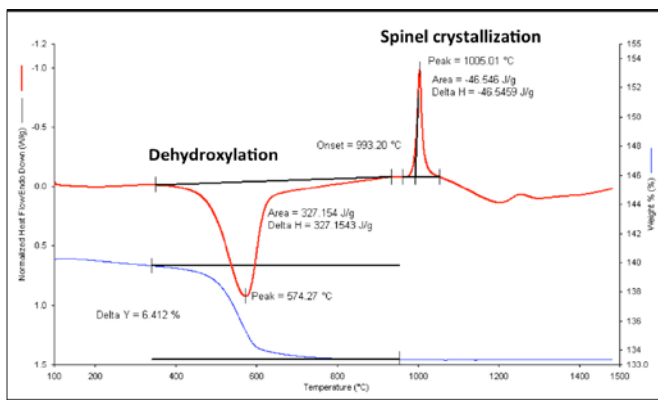
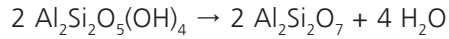


图2. 干燥瓷土的STA测试结果

起始的热失重是因为高岭石脱水形成偏高岭石 (也称变高岭石) :



在STA分析中, 对这一转化过程的量化分析可以确定瓷土中主要成分高岭石的含量。通过与市售精制高岭石的相似分析结果进行比较, 可以实现上述目的。该瓷土样品的脱水热失重为6.4%, 而工业级高岭石的热曲线与图2所示基本一致, 脱水失重为12.7%。根据这两个样品的失重数据, 我们可以确定该瓷土样品中工业级高岭石的质量分数为50.5%。

此外, 通过比较STA脱水过程热流峰面积数据也可以确定瓷土中高岭石的含量。根据DSC峰面积的比例, 该样品中高岭石含量为51.9%。为了进行上述计算, 将没有放置样品的空坩埚放到STA中测试仪器基线, 然后进行扣除。

在图2中可以看到热流曲线上的放热峰, 对应于生成尖晶石的结晶过程——大量处于玻璃态的混合物排列形成晶格结构。在1200°C以上还可以看到其他的放热过程, 对应于多铝红柱石和方英石的形成, 对于陶瓷工业来说很有意义。

干燥瓷土的其他主要成分还包括二氧化硅 (SiO₂), 其常见结晶形态为石英, 无定形 (非晶) 形式为无定形硅 (一般称为玻璃, 例如窗户玻璃)。该瓷土中还含有长石类矿物——化学组成为X-Si₃O₈, 其中X可以是钠、钙和/或钾。图3所示为上述三种精制成分 (非试剂纯) 和包含少量添加剂的瓷土样品的STA数据。虽然图中未给出热重曲线, 但通过分析可知, 除失去吸附水以外, 二氧化硅和长石无质量损失。

二氧化硅的测定

二氧化硅在573°C处出现特征的“倒峰”, 对应于加热过程中晶格从三方晶系的晶转变为六方晶系的晶。从图3可知, 该转变过程是可逆的——上方蓝色曲线是冷却过程——说明二氧化硅还没有加热到与其他成分发生反应。大部分瓷土的STA热曲线上看不到二氧化硅的热流峰, 因为其被更强的脱水吸热峰所覆

盖。然而，先对样品充分加热使其完全脱水，冷却后再次进行测试，即可估算瓷土中二氧化硅的含量。

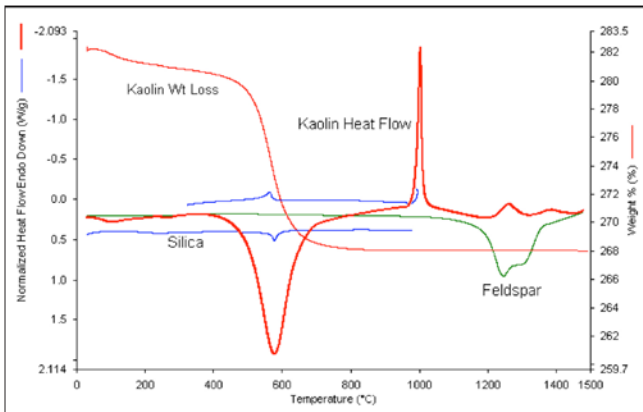


图3. 瓷土三种主要成分的单测测试结果

图4所示为加热二氧化硅和某个高温釉（Cone 10）的热流信号，预先加热到800 °C以消除脱水吸热效应。在一些特定条件下，通过与二氧化硅的峰面积比较，根据固-固转变过程的能量变化可以测定样品中二氧化硅的相对含量。计算显示该高温釉样品中含有23%的二氧化硅。

一个可能相关的问题是，研细的二氧化硅可能含有无定形成分。在其他研细的晶体材料中，无定形成分可以通过玻璃化转变（T_g）区域——无定形固体软化——比热容的改变进行检测。但是，如图5所示，二氧化硅的T_g（例如窗玻璃样品的STA8000测试结果）与结晶石英的转化区域（比热容也会改变）重叠，因此对无定形和结晶成分进行区分是比较困难的。

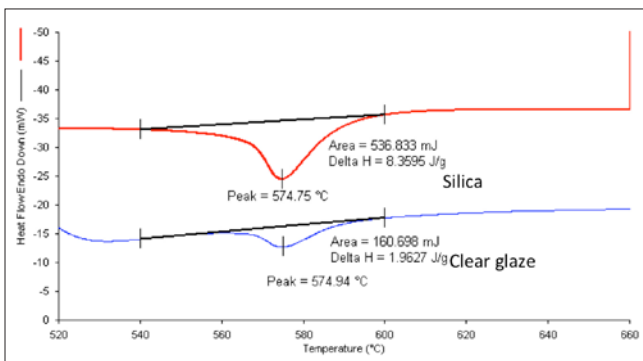


图4. 加热到800°C后工业级二氧化硅和某个高温釉（Cone 10）中SiO₂的转变

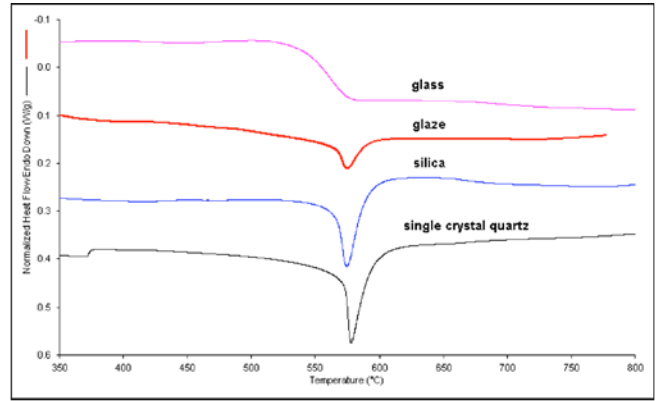


图5. 窗玻璃、未烧制陶瓷釉、工业级二氧化硅和单晶石英中SiO₂的热曲线

玻璃质T_g的测定

为了获得无色釉和半透明瓷器，主要成分应为无定形态，因为晶体不会散射入射光线。图6所示为图4中高温釉样品的第一次和第二次加热的STA热流曲线。样品加热到1300 °C（大致对应于Cone 10温度，也就是说，釉中的成分可以发生反应生成无定形态）以后，在第二次加热的热流曲线上可以看到玻璃化转变（T_g）。比热容的增加——使用STA再次加热烧制后材料时的吸热位移——说明了玻璃质成分的软化温度点。该样品的穿透模式热机械分析证明了这确实是玻璃化转变和软化温度点。

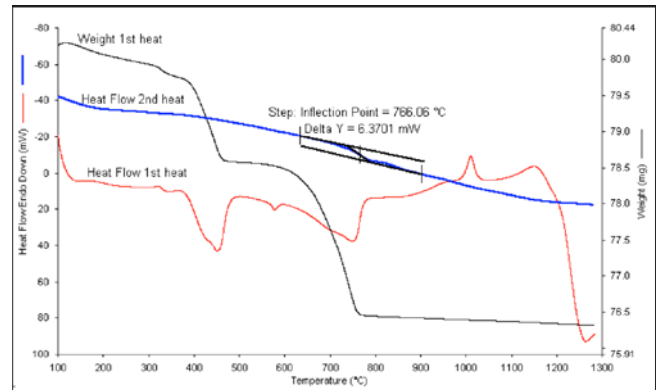


图6. 加热到烧制温度后釉的玻璃化转变

对于陶瓷艺术家来说，无定形成分含量较高的作品在窑温高于T_g时容易“坍塌”，也就是说在重力作用下缓慢流动。另外一个名义上成分相同但是具有不同热历史（不同的时间-温度曲线）的作品，可能无定形成分含量较低或T_g较高，因此不容易发生“坍塌”。

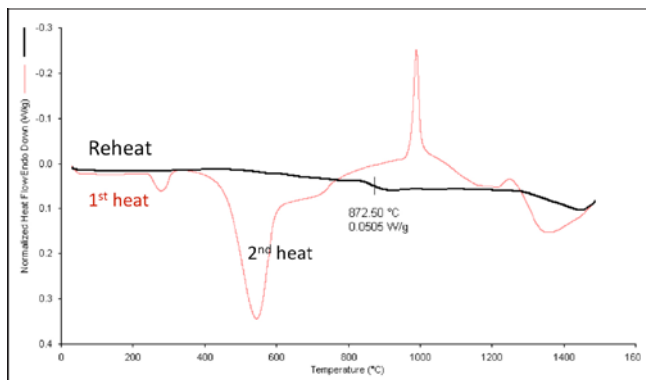


图7. 半透明瓷土的STA热流数据, 重加热数据显示明显玻璃化转变

是否可以用STA加热烧制后的瓷土以测试其玻璃化转变? 为了找出答案, 我们用STA“烧制”了一种用于制作半透明瓷器的瓷土, 并对其进行了分析。图7所示为第一次和第二次加热的STA热流曲线, 在872 °C显示了玻璃化转变。注意, 这一T_g温度远高于釉材料。陶瓷界都知道釉必须与瓷土主体相匹配, 以免产生裂纹。这可能是因为玻璃化转变会改变物质的热膨胀系数, 而两层材料的胀差改变会导致瓷器内部产生压力。不难理解, 瓷土与釉的T_g温度匹配时, 二者结合的相容度更好。高分子研究者也都知道, 在相容的高分子混合物中添加可以溶解在其中的成分, 能够升高或降低玻璃化转变温度。

总结

STA技术可以通过多种方式阐释瓷土的烧制过程。根据质量损失曲线可以跟踪脱水过程和碳酸盐分解过程, 并且计算其动力学参数。根据热流数据可以检测融化和结晶过程。此外, 观察到的玻璃化转变可以表明无定形态的软化温度范围。

综上所述, 对于商业陶瓷配方设计师和使用者来说, STA技术是研究烧制过程和控制原料质量的有力工具。体积小、成本低、坚实耐用的灵敏STA分析仪对于商用和教学都是很好的选择。

此外, 瓷土的热分析将艺术和科学连结起来, 大学和商学院都可以借此向艺术学生灌输化学、热力学和动力学的概念。

参考文献

1. "Flame Vessel" by Jennifer McCurdy, co-author; photo by Gary Mirando.
2. C.M. Earnest, in "Compositional Analysis by Thermogravimetry", ASTM® STP 997, C.M. Earnest editor, ASTM®, Philadelphia, October 1988, pp 274-277.
3. C.M. Earnest, Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study TAAS 30, "The Application of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry to the Study of Kaolinite Clay Minerals", Norwalk, CT, 1980.
4. R.C. McKenzie, R.C., "The Differential Thermal Investigation of Clays," Mineralogical Society, London (1957).
5. PerkinElmer STA 6000/8000 Brochure Order No.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。