

作者

Bruce Cassel

Kevin P. Menard

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

Professor Charles Earnest

Berry College
Department of Chemistry
Mount Berry, GA USA

STA8000同步热分析仪在研究合金相图中的应用



图1. STA8000同步热分析仪

引言

虽然测定合金的组成通常使用差示扫描量热仪或差热分析仪¹，STA 8000型同步分析仪也可以很好地完成这类要求较高的分析应用。合金相图分析需要分析仪器具备准确测定温度和熔融能量的能力，另外还需要仪器在分析过程中除氧完全——必要时还需具备快速除氮——的能力。STA 8000作为PerkinElmer公司最新款综合热分析仪，不仅可以准确测定样品热性能和重量变化数据，而且还具备快速置换气体能力，本文主要采用两种高温熔融体系进行讨论，包括对氧极其敏感的铁镍合金样品。

实验

STA 8000 (如图1所示) 所分析样品的重量一般介于10到200毫克之间，微型加热炉体设计（容积约为20毫升）运行温度区间为15到1600摄氏度²。STA的传感器是双盘差热传感器，校正后样品热流数据准确度优于2%。重量传感器位于炉体下方的远处，通过窄道惰性吹扫气与样品分解产物隔离。这提供了微克级的样品失重或氧化增重的检测能力。除非特别指明，本研究中所用吹扫气为氮气，流速为每分钟100毫升。Pyris™软件可以控制通过炉体的气体流速，可以切换气体种类和流速，支持氩气与氮气的切换。

用于分析的样品包括高纯度的元素材料和成分未知的工业样品。文献资料中对这些体系的二元相图（显示了固相线和液相线温度随组成的变化）有详细的记载，因此根据热曲线上的起始熔融温度足以确定其组成。反过来说，该分析仪器也可以用于得到准确制备的多元合金体系的相图。

结果

金-铜合金

金-铜合金可以用作润湿材料来钎接金属表面，也可以用作惰性涂层，通常应用于珠宝产品、牙科填料、航空航天工业和特种电子器件。称取铜试剂颗粒和99.99%纯度的金丝放置于STA样品盘中，然后对混合物进行加热，在金的熔点之上保持恒温以形成合金。图2所示为这些材料的STA测试数据。将合金冷却，然后用STA进行分析，所有这些步骤都是Pyris软件分析方法中的一部分。如图2所示，铜含量的少量增加可以显著改变合金的熔点。STA的温度准确度优于1度，因此可以测定已知合金体系中某个材料的组成。图3所示为文献中⁴获取的该合金体系的二元相图，竖线标记了STA测试的样品温度点。

DTA热曲线起始侧的插值起始温度可以确定固相线，也就是加热固相溶液时的熔融起始点。当样品存在一定熔程的时候，也就是说液相线高于固相线的时候，校正温度滞后效应之后的液相线可以作为合金熔融峰温度。温度滞后效应可以通过纯组分DTA热曲线起始侧的斜率进行校正（如图4所示）。观察到的熔融吸热峰是所有固体材料都熔化的点；然而，熔化潜热使得样品温度滞后于传感器温度，因而需要对最高峰进行校正。根据纯样品

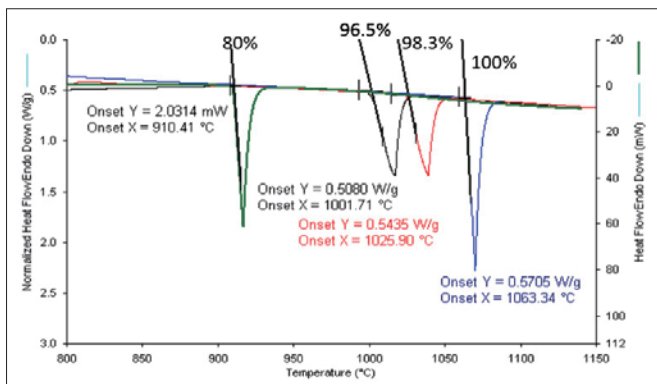


图2. 纯金和三种金-铜合金的熔融吸热

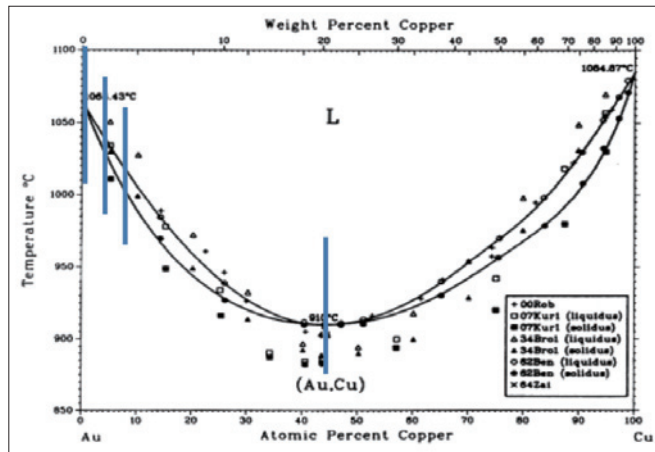


图3. 金-铜相图显示了图2吸热峰对应的合金组成

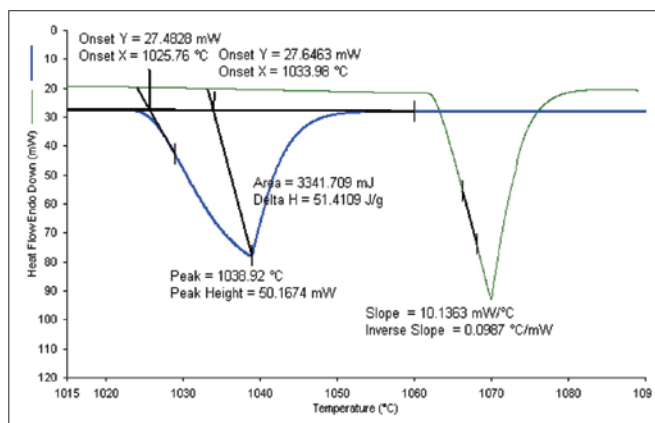


图4. 测定固相线和液相线（1.7%金，98.3%铜）。根据纯金熔融峰（较高温度处的峰）计算的斜率可以校正合金熔融峰的滞后效应。

的熔融峰可以对温度滞后效应进行估计，因为熔融过程中样品的温度是保持在熔点而不变的，直到所有样品都熔化。炉温是线性增加的，熔融峰的起始侧也应该是线性的。注意，纯金的熔融峰形状是线性的，符合在定量量热计中熔融的理论峰形。熔融峰起始侧斜率的倒数是单位热流变化引起的表观温度的变化。因此，合金的固相线就是峰值温度减去峰高度与纯组分熔融峰起始侧斜率倒数的乘积（如Pyris软件的计算结果）。所得结果与文献值⁵非常吻合。

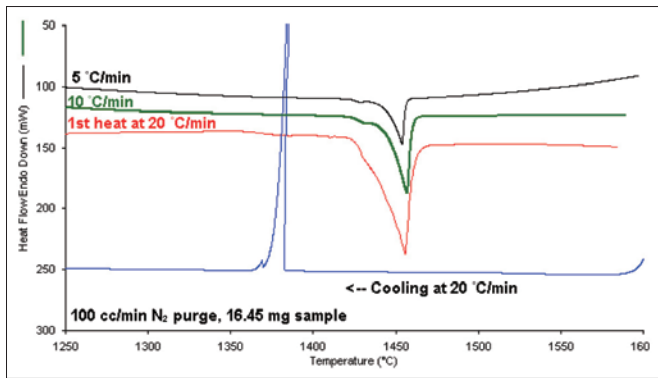


图5. Invar 36样品在三种加热速率、冷却时的测试数据

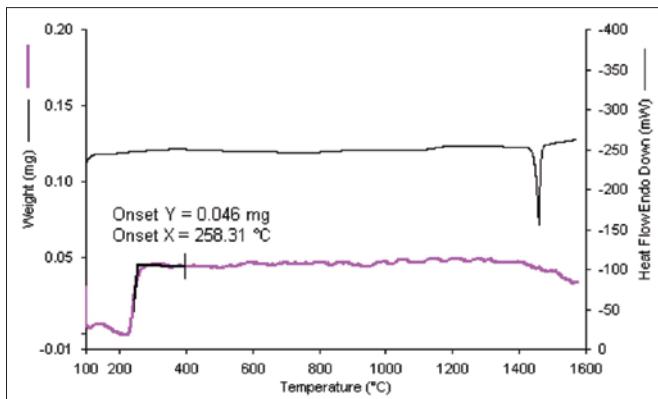


图6. 每分钟10 °C加热时的Invar 36样品，显示了熔融过程以及居里点温度处表现质量上升的台阶。

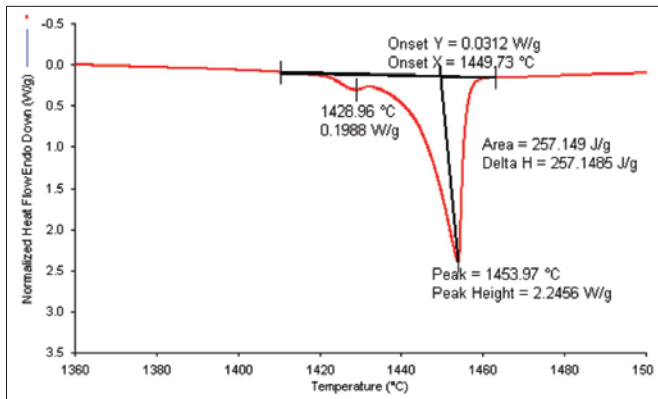


图7. 每分钟10 °C加热时的Invar 36样品，显示了固相线和液相线的数值。

殷钢与其他铁-镍合金材料

殷钢 (Invar) 是由铁与镍组成低膨胀系数合金，广泛适用于精细手表、灵敏仪器、航空航天等行业，特别是在微小膨胀差异就可能失效的电子器件领域得到了青睐。生产分析仪器所用的Invar 36合金样品 (含有36%的镍) 来自PerkinElmer制造部门。该样品在STA 8000中分别以每分钟20、10和5 °C的加热速率进行分析，吹扫气为氮气，流速为每分钟100毫升。图5所示为测得的该样品的热曲线。在STA炉体外放置一块磁性很强的磁铁，可以记录样品的居里点温度 (材料磁性完全消失点的温度)，如图6所示。分析结束时殷钢合金样品的重量变化不超过0.2%，说明该吹扫流速下空气回流扩散进入排气口造成的氧化很少。图7所示为以每分钟5 °C加热时殷钢合金样品的DTA热曲线。较慢的加热速率可以更好地分辨固相线和液相线，通过纯铁试剂的熔融峰起始侧斜率对峰值温度进行校正。

总结

STA8000可以在室温到1600 °C范围内对熔融过程进行准确表征。量热模块的测试性能足以像差示扫描量热仪一样对温度滞后效应进行定量校正。使用流速为每分钟100毫升的氮气进行吹扫，在达到1600 °C时也可以有效排除氧气，将铁和铁合金的氧化质量分数限制在0.2%以下。也可以使用氩气或更快的流速进行吹扫。本研究可以证明STA 8000能够在1600 °C以内对合金体系进行定量表征。文献中还可以看到使用DTA表征四元合金体系的例子^{6,7}。

参考文献

1. W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon and J.H. Perepezko, "DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing," NIST® Special Pub. 950-15 (2006).
2. STA Specification sheet #
3. STA Brochure #
4. Au-Cu Phase Diagram ref H Okamoto, *et. al.*, Bulletin of Phase Diagrams, Vol. 8, No. 5, 1987
5. M.H. Sloboda, Gold Bulletin 1971 Vol. 4, No. 1 Chamber of Mines of So. Africa.
6. S.K. Lin, C.F. Yang, S.H. Wu, S.W. Chen "Liquidus projection and solidification of the Sm-In-Cu ternary alloys", Journal of Electronic Materials, 2008, Springer.
7. S. Chen, H. Hsu, C. Lin, "Liquidus projection of the ternary Ag-Sn-Ni System" J. Material Research, 2004 Cambridge Univ Press.

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。