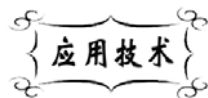


中图分类号: TB472
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0156-03
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.010



新型热重分析炉及抗热震实验炉 在陶瓷和耐火材料分析中的应用

刘世权, 宋廷寿

济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022

摘 要: 在国家重大科学仪器设备开发专项项目资助下, 通过特殊的结构设计并安装具有自主知识产权的组件, 对传统的高温电炉进行了改造, 实现了大质量、大体积原料、半成品及成品的热重分析或陶瓷、耐火材料等的热震快速冷却实验, 大大节约了实验成本, 提高测试效率和数据准确性。此外, 高温炉可随时恢复其原有的加热功能, 实现了电炉的多用途和多功能化。

关键词: 热重分析; 抗热震; 实验电炉; 陶瓷; 耐火材料

在科学研究及工业生产过程中, 通常需要了解样品在不同温度或时间热处理后的质量变化, 从而揭示材料在热处理过程中的变化规律, 为生产工艺的制定或产品质量的控制等提供依据。目前工厂分析原料或制品在受热过程中的质量变化时, 最常用的做法是将试样逐一按设定的温度、时间进行加热, 然后等样品完全冷却至室温时, 通过比较样品受热前后的质量, 得出各样品在对应加热条件下的质量变化情况。这一过程需要多批试样多次实验, 费时耗能。如果样品在降温过程中存在化学反应或吸潮等现象, 则难以获得热处理后样品的准确质量数据。在科研过程中, 热重分析仪虽可进行一次性、全温度段热重分析, 但投资高 (从 5 万元到几十万元不等)、取样少 (通常只有几十毫克)、样品代表性差; 在待分析的样品不十分均匀的情况下, 实验结果极易出现误差。此外, 热重分析仪上难以在一个样品的一次分析实验过程中设置不同的升温速率以及在多个特定温度下保温一定时间 (如有些陶瓷或耐火材料生产工艺中烧成或保温时间长达几十小时), 因此由热重分析仪所得结果也无法反映材料在特定热处理工艺条件下的质量变化情况。对坯体、制品等进行热重分析仪时, 样品必须磨成粉末或小颗粒, 改变了原始物性; 而对于纤维、泡沫等轻质制品, 由于其比重小, 体

收稿日期: 2016-12-20

收到修改稿日期: 2017-01-21

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项 (2011YQ14014510)。

通讯作者: 刘世权 (1969-), 男, 安徽怀宁人, 教授。E-mail: mse_liusq@ujn.edu.cn。

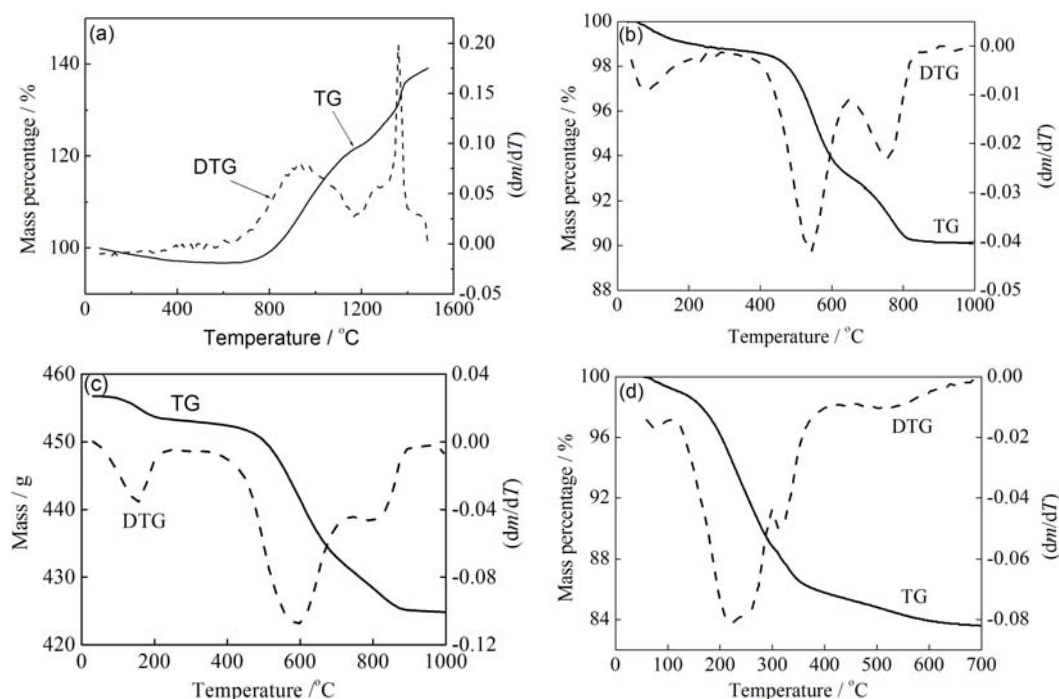


图1 几种材料的热重分析结果: (a) 硅切割废料; (b) 煤矸石; (c) 陶瓷坯体; (d) CTAB-SiO₂

积大, 则无法在热重分析仪上直接进行热重分析。因此, 热重分析仪难以为实际生产提供可靠的实验数据支撑, 用于工业分析存在很多局限性。

我们依据已获得授权的多项专利^[1-4]对传统电炉进行了改造并加装功能组件, 使电炉可用于大质量、大体积样品 (或产品) 的直接、一次性、全温度段、全时的热失重或热氧化增重的分析, 避免了人工繁琐重复的劳动, 也解决了坯体、制品、轻质样品等无法在价格昂贵的热分析仪上进行热重分析的问题。通过专门设计的程序可实时在线显示热重分析曲线 (TG) 及重量变化的微分曲线 (DTG), 所得分析数据同时以表格形式直接存入计算机, 可用于后续的分析 and 制图。

图1所示为在具有热重分析功能的电炉上对几种材料进行测试所得到的结果。其中, 图1(a)、(b)、(c) 分别为含 SiC、Si 及 Fe 的硅晶体切割废料、煤矸石及取自某厂的陶瓷坯体的分析结果。从图中可以清楚地看到材料在加热过程中各增 (失) 重阶段及其对应的增 (失) 重及总增 (失) 重量。为突出对大质量样品的热重分析, 图1(c) 中的 Y 轴直接采用样品实际质量为单位; 根据原始质量数据, Y 轴数据可以方便地转换为如图1(a)、(b) 所示的质量百分数形式。这些实验由于取样质量大, 能充分反映试样的本质情况, 为工厂制定实际工艺制度提供了准确的参考数据。对于如十六烷基三甲基溴化胺/二氧化硅材料 (CTAB-SiO₂) 这样的实验室样品, 只要取样量达到克数量级, 也可在具有热重分析功能的电炉上进行热重分析, 所得结果准确, 见图1(d)。因此, 我们所研制的具有热重分析功能的电炉完全可取代昂贵热重分析仪; 而且由于取样量明显多于传统热重分析仪, 所得结果能显著地反映出样品中一些非常微小的质量变化。例如, CTAB-SiO₂ 材料在 400°C 之后由于羟基缩合及脱碳造成的微量失重在图1(d) 所示的的曲线上就非常明显。

抗热震性 (又称热稳定性) 是指材料承受温度骤变的能力。陶瓷材料的热震破坏形式一般分为两种类型: 一类是热冲击断裂, 即陶瓷材料经历热冲击作用后导致瞬间断裂; 另一类是热震损伤, 即陶瓷材料经历循环热冲击作用后强度衰减, 或开裂、剥落直至整体破坏。通常采用在高温炉中加热后急冷的方式对陶瓷、耐火材料等进行抗热震性分析, 并以急冷温差 ΔT 来表示材料抗热震性的好坏。有时也采用测定不同温度急冷后材料剩余强度的方式来研究材料的抗热震性。无论采用哪种方式,

实验结果都会受到试样急冷过程快慢的影响。急冷实验时, 通常都是人工从高温炉中快速取样并放至低温介质中迅速冷却。这一过程会受到试样尺寸与数量、试样在炉内的位置、炉门的位置、尺寸与结构形式、炉口至冷却介质的距离、室内温度及操作人员的熟练程度等因素的影响, 从而影响测试结果的准确性、真实性。

我们通过在电炉上加装特殊结构的夹具及支撑件^[5-6], 实现了热震测试样品的便捷装载/卸样及样品的同步快速急冷, 避免了抗热震测试过程受人为和环境因素的影响, 提高了抗热震实验过程的可控性, 且避免了人直接与高温接触, 操作安全性提高, 劳动强度降低, 方便使用。相比于人工取样冷却, 在自动卸样时, 电炉的加热元件及炉膛不会经历长时间的急冷过程, 大大延长炉体使用寿命。此外, 实验采用满足精细陶瓷弯曲强度测试标准的试样进行抗热震试验, 为测量热震试样的剩余强度创造了便利条件。该装置可实现多根试样一次性完成热震实验, 有利于对热震实验后材料的剩余强度进行 Weibull 统计分析, 大大提高实验效率, 同时减少多次实验造成的数据分散性。

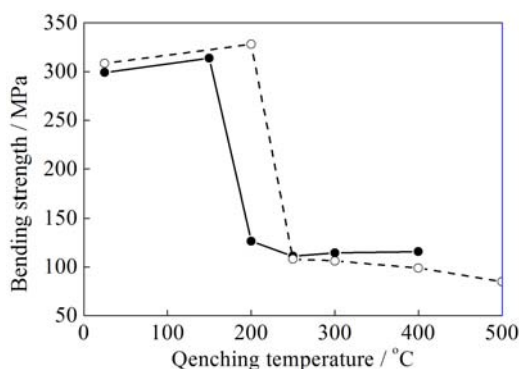


图 2 氧化铝陶瓷热震残余强度
(○: 热震炉实验结果; ●: 人工实验结果)

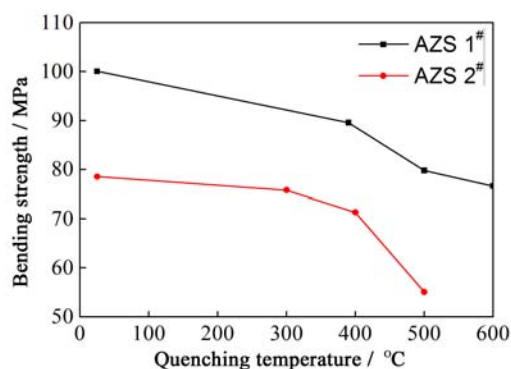


图 3 电熔 AZS 耐火材料的热震残余强度

分别采用常规的人工取样方法和抗热震电炉自动卸样方法对氧化铝陶瓷进行了热震实验, 结果示于图 2。可以看出, 抗热震炉实验结果与人工取样实验结果数据趋势基本一致, 但人工取样情况下试样强度开始大幅衰减的温度低了约 50°C, 这说明人工取样降低了冷却速率, 因而传统冷却方式导致实验结果高估了该材料的实际抗热震性能。图 3 是在抗热震炉中对两种电熔锆刚玉 (AZS) 耐火材料进行热震实验所得到的结果。两种耐火砖在急冷后强度衰减的趋势有很大差别: 室温强度高的 1 号 AZS 砖较室温强度低的 2 号 AZS 砖高温在急冷时强度衰减幅度要小得多。

参考文献

- [1] 刘世权, 宋廷寿, 黄明键, 等. 用于材料热重分析的厢式多功能实验电阻炉. 中国, ZL2012205064631 [P]. 2013-03-13.
- [2] 刘世权, 宋廷寿, 张伟, 等. 热重分析炉. 中国, ZL2014203962278 [P]. 2014-11-05.
- [3] 刘世权, 宋阳, 高录, 等. 热重分析炉的升降装置. 中国, ZL2014207226184 [P]. 2015-03-11.
- [4] 刘世权, 宋廷寿. 热重分析炉的质量传递装置. 中国, ZL2016208108540 [P]. 2016-12-28.
- [5] 刘世权, 宋廷寿. 分体式热震炉及抗热震性实验装置. 中国, ZL2016200555194 [P]. 2016-08-17.
- [6] 宋阳, 刘世权, 刘志, 等. 一体式热震炉及抗热震性实验装置. 中国, ZL2016200536583 [P]. 2016-06-15.