

文章编号:1009-6825(2005)08-0113-02

差示扫描量热法(DSC)及其在沥青研究中的应用

胡国玲 朱治玲 郭晓玲

摘要:介绍了差示扫描量热法(DSC)的原理、设备、用途及注意事项,从DSC的曲线图和性能评定两方面,对其在沥青性能研究中的应用作了进一步的阐述,指出差示扫描量热法在沥青性能研究中有着广阔的应用前景。

关键词:差示扫描量热法,沥青,热分析技术

中图分类号:TU535

文献标识码:A

1 概述

1.1 差示扫描量热法(DSC)简介

差示扫描量热法(DSC)装置是准确测量转变温度,转变焓的一种精密仪器,它的主要原理是:将试样和参比物置于相同热条件下,在程序升降温过程中,始终保持样品和参比物的温度相同。当样品发生热效应时,通过微加热器等热元件给样品补充热量或减少热量以维持样品和参比物的温差为零。加热器所提供的热量通过转换器转换为电信号作为DSC曲线记录下来。差示扫描量热法是在程序控制温度下,测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。它是一种将与物质内部相转变有关的热流作为时间和温度的函数进行测量的热分析技术。这些测量能提供关于大量物质的物理和化学的变化,包括吸热、放热、热容变化过程,以及物质相转变的定量或定性的信息,它分析速度快、样品用量少,且制作简便,对固液体皆适用,有宽广的测温范围及优良的定量能力^[1-3],是最为广泛应用的热分析技术。

1.2 差示扫描量热法(DSC)工作原理

DSC装置是在试样和参比物容器下装有两组补偿加热丝,当试样在加热过程中由于热效应与参比物之间出现温差 ΔT 时,通过差热放大电路和差动热量补偿放大器,使流入补偿电热丝的电

流发生变化,当试样吸热时,补偿放大器使试样一边的电流立即增大;反之,当试样放热时则使参比物一边的电流增大,直到两边热量平衡,温差 ΔT 消失为止^[4]。换句话说,试样在热反应时发生的热量变化,由于及时输入电功率而得到补偿,所以实际记录的是试样和参比物下面两只电热补偿的热功率之差随时间 t 的变化($\frac{dH}{dt} - t$)关系。如果升温速率恒定,记录的也就是热功率之差随温度 T 的变化($\frac{dH}{dt} - T$)关系,其峰面积 S 正比于热焓的变化:即 $\Delta H = KS$,式中 K 为与温度无关的仪器常数。

如果事先用已知相变热的试样标定仪器常数,再根据待测样品的峰面积,就可得到 ΔH 的绝对值。仪器常数的标定,可利用测定锡、铅、钢等纯金属的熔化,从其熔化热的文献值即可得到仪器常数。

因此,用差示扫描量热法可以直接测量热量,另一个突出的优点是在试样发生热效应时,试样的实际温度已不是程序升温时所控制的温度(如在升温时试样由于放热而一度加速升温)。而前者由于试样的热量变化随时可得到补偿,试样与参比物的温度始终相等,避免了参比物与试样之间的热传递,故仪器的反应灵敏,分辨率高,重现性好。

度明显小于河砂,但机制砂混凝土的力学性能指标优于或接近于河砂混凝土。

在水灰比相同的条件下,机制砂混凝土坍落度要小于河砂混凝土,这主要是机制砂本身具有裂隙、空隙及孔洞,其有一部分颗粒为矿物颗粒集合体,这样就增大了砂子的比表面积,吸附了更多的水,导致混凝土的需水量增加,坍落度减小。但是这些被砂子吸附的水,在以后的水泥水化反应中提供了充足的水,使得水泥的水化较为充分,生成更多的水化硅酸钙,从而提高了混凝土的强度。

4 结语

1)通过对机制砂混凝土和河砂混凝土抗压强度、轴心抗压强度、劈裂抗拉强度、抗折强度、静力受压弹性模量力学性能的对比研究表明,在水灰比相同的情况下,机制砂混凝土各项力学性能优于或接近于河砂混凝土,在C30及以下的混凝土中应用是可行的。

2)随着河砂资源的日渐缺乏,积极开展人工机制砂混凝土的研究应用对建筑业的可持续发展具有重要的意义。

参考文献:

- [1] DBJ 22-016-95,山砂混凝土技术规程[S].
- [2] JGJ 55-2000,普通混凝土配合比设计规程[S].

Comparative analysis of mechanical properties of concretes mixed with Hubo machine-made sand and river sand

LI Xi

Abstract: In view of the shortage situations of river sand in Shanxi, the mechanical properties of concretes mixed with Hubo machine-made sand and river sand are studied comparatively. Research results show the application of this machine-made sand in C30 and downwards concrete.

Key words: machine-made sand, river sand concrete, mechanical property

收稿日期:2005-01-19

作者简介:胡国玲(1978-),女,2001年毕业于山东大学交通土建专业,助工,临沂市公路局设计院,山东 临沂 276000

朱治玲(1978-),女,2002年毕业于华中科技大学土木工程专业,助工,临沂市公路局设计院,山东 临沂 276000

郭晓玲(1976-),女,2001年毕业于山东大学交通土建专业,助工,临沂市河东公路局,山东 临沂 276000

DSC 的特点是峰的位置、形状和峰的数目与物质的性质有关,故可以定性地用来鉴定物质;从原则上讲,物质的所有转变和反应都应有热效应,因而可以采用 DSC 检测这些热效应,但有时由于灵敏度等种种限制,不一定都能观测得出;而峰面积的大小与反应热焓有关,即 $\Delta H = KS$ 。对于 DSC 曲线, K 是与温度无关的比例常数^[5]。

1.3 影响 DSC 试验结果的因素

1) 升温速率:一般认为 DSC 的定量测定主要热力学参数是焓,受升温速率影响很小,但实际测试的结果表明,升温速率太高会引起试样内部温度分布不均匀,炉体和试样也会产生热不平衡状态,所以升温速率的影响很复杂。一般主要影响 DSC 的峰值、峰形的大小和窄宽。

2) 气氛:不同气体热导性不同,会影响炉壁和试样之间的热阻,而影响出峰的温度和热焓值。

3) 试样用量:不可过多,以免使其内部传热慢、温度梯度大而使峰形扩大和分辨率下降。

4) 试样粒度:粉末粒度不同时,由于传热和扩散的影响,会出现试验结果的差别。通常粒度越细,出峰温度降低,峰宽变小。但是其相应的热反应是不变的,只是反应速度有变化。粒度过细时,由于失水很快,也会影响曲线形状。

2 差示扫描量热法(DSC)在沥青性能研究中的应用

沥青是由分子量、化学成分以及结构各不相同的烃类物质组成的混合物,在某一温度下,沥青中有的组分呈固态,有的呈液态,由于固态分子间的作用力不同,聚集态变化会导致物理性质的变化。而 DSC 可测定沥青聚集态随温度的变化情况,从而分析沥青的性质。温度变化时,沥青的物理聚集态可以互相转变。不同温度下,或同一温度下的不同沥青,沥青中固态物质和液态物质的比例关系必定不同,从而在物理力学性质上亦必然表现出较大的差异。

差示扫描量热法(DSC)通过能量的变化给沥青研究提供了一些新的信息。通过研究升温过程中的能量变化,可以解释已有的物理性质的变化规律,如针入度、延度等的变化,同时预测尚没有测定数据的温度区段物理性质的变化趋势,并且可用来研究蜡的分布、含量、融化温度区间以及对沥青性能的影响。

2.1 DSC 曲线图

在 DSC 图上,众多组分的吸热峰重叠在一起形成一个温度范围较宽的吸热峰,峰的大小、位置反映了沥青的微观性质变化。吸热峰大,说明沥青在该温度区间发生变化的组分多,其中既有结晶组分的熔融也有非晶组分的相变化,这些组分在处于不同的状态时物理性质是完全不同的,当固态转变为液态时,沥青中可流动组分数量增加,必然会使总的分子间力迅速减小,在宏观上必然会对沥青的物理性质产生较大的影响,因此吸热峰大,吸热量大的沥青加热后物理性质的改变程度将发生较大变化,即表现为热稳定性差,这可以从宏观物理指标中发现^[6]。

2.2 DSC 在改性沥青中的性能评定

DSC 在改性沥青中也有着广泛的用途,通过比较改性前后 DSC 曲线形状的变化,从而可以发现性能的改变,推断是否取得了满意的改性效果。

其次可以评价改性沥青的相容性与存储稳定性。稳定的改性沥青体系的 DSC 曲线比较平坦,很少有吸热峰出现或者吸热峰很小^[7]。

同时通过对改性沥青体系上下层的 DSC 分析,并根据上下层的吸热变化是否相同来判断改性沥青的上下层结构组成是否接近或者相同,从而研究改性沥青的热储存稳定性。

改性沥青玻璃化转变的特征主要取决于基质沥青和改性剂的相容性。若二者相容性差,则对应于两种本体材料的各个玻璃化转变温度依然存在;若完全相容,则本体材料各自的吸热峰会转变成一个(本体材料只有一个吸热峰的话),而不显现本体材料的玻璃化转变特征;若二者部分相容时,相互之间发生一定程度的交互影响,使两种物质的玻璃化转变温度相互靠拢,玻璃化转变温度范围加宽。

改性剂和基质沥青不可能完全混溶,仅是沥青中的某些组分和改性剂较为亲和,而这种亲和或相容与温度密切相关,这一观点通过 DSC 分析可以得到进一步证实^[8]。

3 结语

差示扫描量热法(DSC)作为热分析技术中的一种重要的方式,在沥青性能研究中有广阔的应用前景。它尤其能够从聚集态的观点出发解释沥青的有关性能,并能揭示改性沥青相容性及存储稳定性的机理。

今后应着重发展多机连用,充分发挥各种测试手段的优势,以便能够更全面地解释沥青性能。

参考文献:

- [1] 康慧珍,童 良,陈恩义. 建筑材料物相研究基础[M]. 北京:清华大学出版社,20-23.
- [2] 郭 艳,蒋遥明,李 超,等. 用 DSC 研究改性沥青体系的热储存稳定性[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(4):38-40.
- [3] 原健安,张登良. 三种沥青抗老化性能分析[J]. 重庆交通学院学报,1995,14(1):14-16.
- [4] 张争奇,张登良,杨荣尚. 改性沥青机理研究[J]. 西安公路交通大学学报,1998,18(4):17-19.
- [5] 原健安. 用 DSC 分析聚合物对改性沥青性能的影响[J]. 石油沥青,1997(6):19-21.
- [6] 张争奇,张登良,原健安. 用聚集态和分子量解释沥青的性能[J]. 西安公路交通大学学报,1998(7):18-20.
- [7] 傅树人. DSC 曲线解释[J]. 广州化工,1991(2):22-23.
- [8] 原健安. 用差示扫描量热法分析国产沥青的性质[J]. 河南交通科技,1995(3):24-25.

Differential scanning calorimetry (DSC) and its application in asphalt study

HU Guo-ling ZHU Zhi-ling GUO Xiao-ling

Abstract: The principle, equipment, application and points for attention in operation of differential scanning calorimetry (DSC) are introduced. In view of its application in asphalt study further discussion is made. Author points out that the DSC has wide application prospect in asphalt study.

Key words: DSC, asphalt, thermal analysis technology