

Thermal Analysis

Authors:

Bruce Cassel

Kevin Menard

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

TMA4000测量 热膨胀系数

介绍

除少数例外之外，几乎所有材料受热时都会膨胀。但是，温度每改变一度，不同材料的膨胀程度是不同的。由于结构—对于电子、机械、人造卫星、建筑或桥梁等方面—是由多种材料构成的，当受热或冷却时，这些结构承受了材料之间的应力。如果它们没有经过适应膨胀差异的设计，这种应力可能导致断裂。

TMA4000热机械分析仪（TMA）可以精确测量在程序设定温度范围内加热时样品尺寸的微小变化（图1）。它是一台具有小体积的台式实验室分析仪，但对于简单而精确测量热膨胀系数（CTE）却功能强大。它集成了很多特点来实现容易操作的同时，又拥有最大的精确度和灵敏度。

样品被放置在一个炉子附件中，它采用封闭式的循环温度控制，可以保持温度波动在零点几度以内（图2）。样品由熔凝石英平台支撑，样品的高度由一个位置传感器检测，它配有一个熔凝石英探头，其重量由一个浮筒来抵消，用一个力传感器来微调。当炉子加热时，石英探头、石英平台和样品都会膨胀。探头和平台的膨胀相互抵消，所以位置传感器输出的是对样品自身膨胀的直接测试结果。浮筒抑制了环境震动，保护石英避免其在装样时折断。

实际上，TMA技术员只要用平台上的探头就可以实现位置归零，升起探头，将样品放在平台上，降下探头接触样品之上，升起炉子使样品置于炉子中，然后启动温度程序。记录的结果显示的是样品的膨胀随温度变化的曲线。

理论

TMA测量的是样品的膨胀随温度变化的变化。因此，最基本的输出是样品高度对应于温度的图谱。在足够窄的温度范围内，样品的膨胀与温度的变化呈线性关系。所以，人们也可以报道感兴趣的温度范围内的膨胀曲线的斜率。如果膨胀率是一个近似线性的关系，人们可以将样品在T1点平衡，测量TMA里它的高度，然后用TMA的温控程序加热到另一个温度T2，平衡，测量其高度，然后计算膨胀率和膨胀度：（通常用

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left\{ \frac{\Delta L}{\Delta T} \right\}, \text{ 表示}$$

这里L0是20°C时样品的初始高度，ΔL是长度（高度）变化，ΔT是两个平衡温度之间的温度差。这个 是这个特定温度区间的平均膨胀系数（CTE）。

这个热膨胀系数也可以由适当慢的扫描速率下的扫描数据（在时间慢得允许扫描达到平衡），通过选择软件中的热膨胀系数菜单项，输入要计算的热膨胀系数的指定温度范围的两个温度来计算。典型的温度区间是10到40度（图3）。这是绝大多数使用TMA的实验室都遵循该操作规程。



图1 TMA4000



图2 TMA4000的横断面图，显示了各个功能性组成部分。

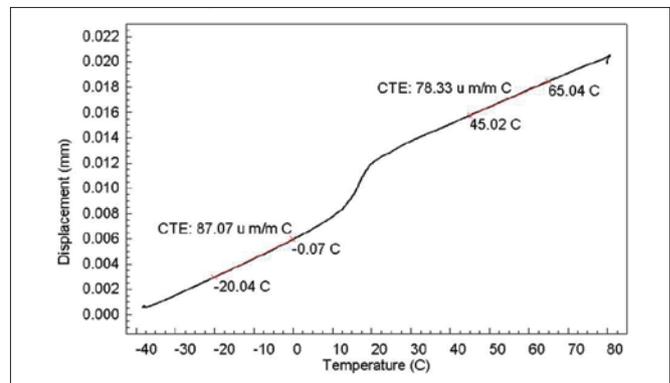


图3 确定聚四氟乙烯PTFE的热膨胀系数CTE

一般情况下大多数报道的热膨胀系数是在一个宽温度范围内随温度的变化，用：

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \left\{ \frac{\partial L}{\partial T} \right\},$$

表示，这里 $\left\{ \frac{\partial L}{\partial T} \right\}$ 为膨胀曲线对温度T的斜率，L0是初始样品高度。更大的温度范围内的热膨胀系数时，斜率往往不是常数，因此 被看作对温度呈多项式关系。TMA4000生成热膨胀系数数据来计算多项式。

实验条件变量

精确的热膨胀系数CTE数据需要一台精确的TMA，但同时它也要求好的实验技术。

样品处理和方法改进要考虑的是什么？

样品高度。一般来说，膨胀方向的样品长度越大，长度变化的信号也越大，热膨胀系数的精度也越高。样品高度取10毫米是我们推荐的，可以用作制样的标准尺寸。鉴于LVDT的宽范围和炉子的高度（40毫米），TMA4000可以适应的样品高度高达12或者22毫米，具体的范围取决于所用探头的类型。

样品形状。理想的样品应该具有非常平坦的顶部和底部，探头施加于样品上的任何力都分布在足够宽的平面区域中，这样可以避免样品变形。精确的热膨胀系数CTE测量只有在测试过程中样品没有因为软化而变形的情况下才能得到。当然，假设样品的几何形状保持不变，我们也可以从任何形状的样品上得到可靠的热膨胀系数的读数。LVDT的高灵敏度和悬浮液浮筒的粘性阻尼能保证即便施加的力非常小也不会引入环境震动带来的噪音。

样品取向。样品也许不会均向膨胀。例如，纤维的膨胀，在沿纤维方向和垂直于纤维方向上会有差异；电路元件可能使用纤维状填料在一个轴向或者在一个平面上抑制膨胀，在第三方向上促使体积膨胀。表征这样的样品要求沿三个轴向都测量膨胀。

探头施力。探头施加在样品上的力是受TMA的操作者控制的。力的大小无论在向上还是向下方向上都是连续可选的。一般来说，如果预计会软化，那就需要施加小的力（如果材料软化而施加的力太大，样品可能下陷，导致热膨胀系数出现错误）。如果预计样品在测试的温度范围内不会软化，则对探头施加较大的力比较合适。

吹扫气体。吹扫气体通常是氮气，或者，如果没有氧化的危险，可以选择空气。吹扫气的气流速率一般为20毫升/分钟，但这个速率不是临界值。氦气是更好的吹扫气，因为它的导热性更好。用氦气作吹扫气，样品的平衡更快，这样可以采用较快的扫描速率。然而，TMA4000的设计和优化都是基于氮气作为吹扫气的，这样成本更低。

加热速率和平衡时间。热膨胀系数的计算是基于两个温度间的样品高度差，为了计算精确，样品的平均温度和热电偶测得的温度应该彼此非常接近。要实现这点，最好的方法是装好样品后在开始程序温度扫描部分之前使

温度达到平衡，并且开始程序温度扫描部分后，在采用数据计算热膨胀系数之前有足够的（和温度）来达到平衡。平衡时间长度取决于样品尺寸、样品与石英平台的热接触是否良好、样品的内部热传导能力、炉子温度和吹扫气种类。看需要多少时间的一个途径，就是加热到一个新的等温温度，观察信号变的恒定所需时间。

操作规程

样品制备。用于热膨胀系数测量的样品应该裁切成有平坦的平行顶端和底端的试样。它除了必须保证样品自由立于平台上之外，侧面不应更厚；它不能有毛刺来支撑样品或碰触探头。制备样品的方法不能将应力引入样品，应力在加热时会释放，也不能在制样时使温度升高达到足以产生物理变化的程度。一把剃须刀对于塑料足够了，而对于陶瓷样品，可能需要一套宝石切磨系统。

温度校正。热电偶以及仪器内置的数据采集系统，提供了精确的温度数据和报告。温度校正的主要原因是为了补偿热电偶端与样品平均温度在系统加热时产生的温度差。对于薄膜或纤维样品，这种温度差可以忽略，并且（在中等扫描速率下）对于1毫米高的、与炉管底部接触良好的样品不非常显著。通过在探头与平台之间放置一小片纯的熔化性标样，我们可以很容易地检查热电偶端与平台底部的温度差，然后执行你要用于样品检测的温度程序。这是温度校正的原理。

长度校正。长度校正安装在安装时进行，与所有操作条件无关。通过测量一个圆片材料的表观长度可以很容易进行此项检查，这个圆片材料事先用千分尺单独测量过厚度。

另一个校正的替代方法有时候也用于热膨胀系数CTE分析，就是在与你要测量样品相同的温度程序和实验条件下，测量一个校正样品的长度变化（例如铝）。这种方法的优点在于补偿了某些误差并校正了熔凝石英的膨胀。这种方法在标样与你要测试的样品非常类似时最为适用。

基线扣减。当样品在膨胀模式和相对较慢的扫描速率下进行测试时，并不需要扣减基线。为了证实这一点，只要做一个在标准测试条件下进行无样品的基线测试，与你做的典型样品作一个位移上的对比即可。

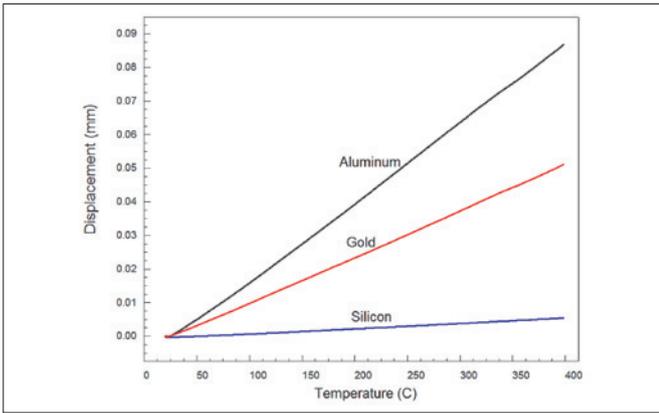


图4 纯铝、金和硅标样的膨胀曲线

当随温度升高的膨胀除了样品自身之外还有其他因素时，例如，当样品封闭在一个胶囊里，装在一个基座上，在一个膨胀计中，或者用夹子挂起呈伸展状态，那种情况下在计算热膨胀系数之前需要从膨胀曲线中扣减基线。同样，当采用高于上面建议的加热速率时，扣减基线可以减小由温度梯度导致的系统误差。

结果

评价一款新TMA性能的一个方法是对标准样品进行测试，将数据与权威实验室报道的结果进行比较。标准参比样品731-L1，硼硅酸盐玻璃是美国国家标准与技术研究院（NIST）指定的热膨胀方面的基本参比物。其他用于测试的样品是纯金属：金、银和铝，它们都由英格兰的国家物理实验室测试的。这些材料也是珀金埃尔默公司选定的标准热分析熔点温度校正材料。下面的图谱显示的是经过表中熔凝石英热膨胀系数CTE校正后的原始数据。实验条件是真实的，也就是说，采用了5°C//分钟的升温速率，吹扫气为氮气。样品尺寸从5毫米到10毫米。

图4显示的是三种纯材料的膨胀数据。图5显示的是美国国家标准与技术研究院（NIST）报道的硼硅酸盐玻璃膨胀数据和TMA4000得到的膨胀数据。表1总结了227°C下四种标准材料的热膨胀系数CTE的数值，将这款TMA的结果与美国国家标准与技术研究院NIST和国家物理实验室NPL的数据进行了对比。

硼硅酸盐玻璃的图谱显示的是美国国家标准与技术研究院NIST和TMA4000测得的玻璃的位移随温度变化的数据。

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

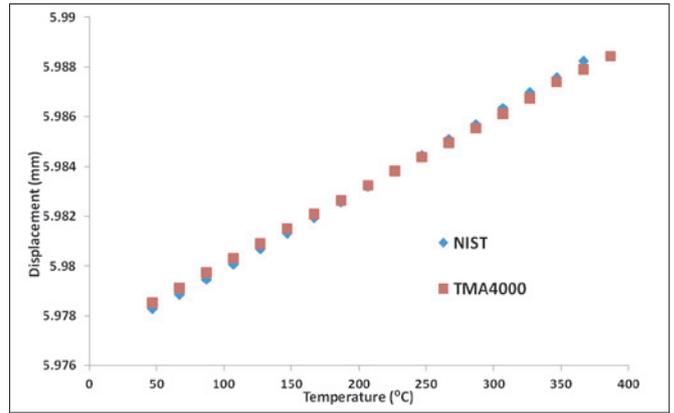


图5 硼硅酸盐玻璃膨胀图谱

表1 用标准材料测得的热膨胀系数结果

材料	227°C时的热膨胀系数 (微米/毫度)	
	TMA4000	NPL/NIST值
铝 (非同一材料)	25.08	26.4
银	19.15	20.6
金	15.24	15.4
硅	3.2	3.5
硼硅酸盐玻璃	4.5	4.33

小结

结果显示TMA4000能够测量多种已经很好表征过的材料的热膨胀系数，可以精确到百分位甚至更好。硼硅酸盐玻璃是一个特别具有挑战性的样品，因为它的热膨胀系数低，而且不是导热性好的材料。TMA4000能够得到这个水平的结果，归功于测试电路的高质量、探头/平台测试系统的精心设计和LVDT位置传感器的精密恒温。采用阻尼悬浮系统尤其重要，否则台式设计使得微小的震动都会对灵敏的位移传感器产生的噪音。如此高水平的精度和灵敏度对于电子工业领域中测量低膨胀、小尺寸样品的尺寸变化是不可或缺的。

参考文献

1. Kaye和Laby在线，第2.3.5节，第1.1版升级于2010年12月2日（由国家物理实验室维护的在线物理常数数据库）



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 ©2013, 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所有者或所有者的财产。