

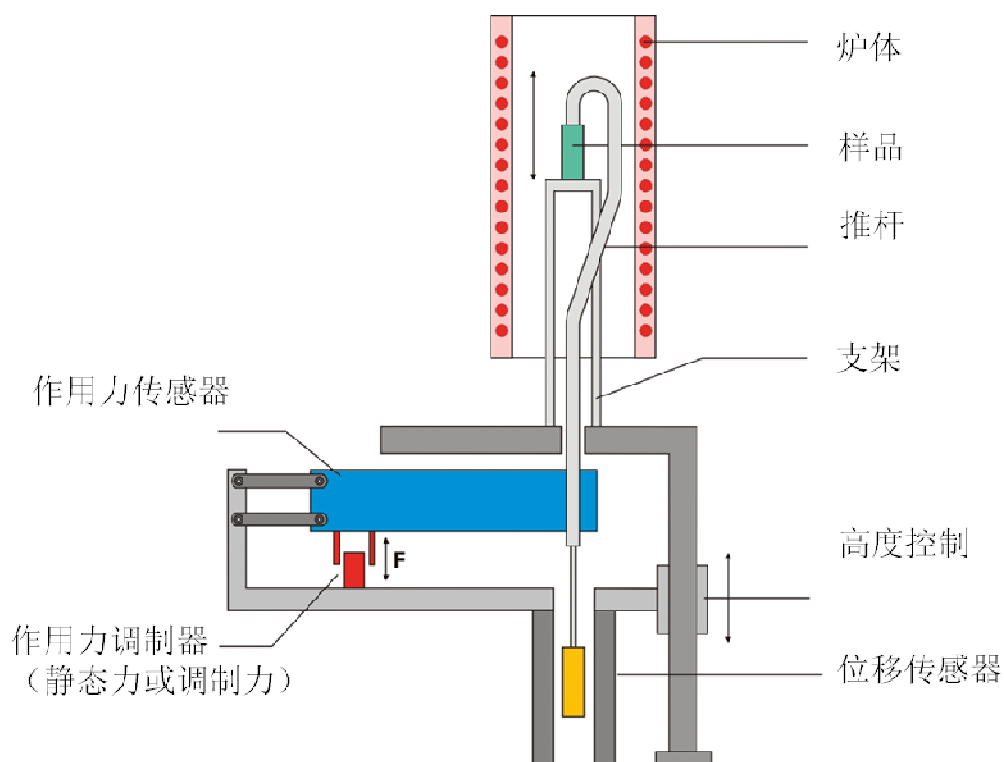
热机械分析仪（TMA）基本原理

文件编号：cPH60-TMA-01

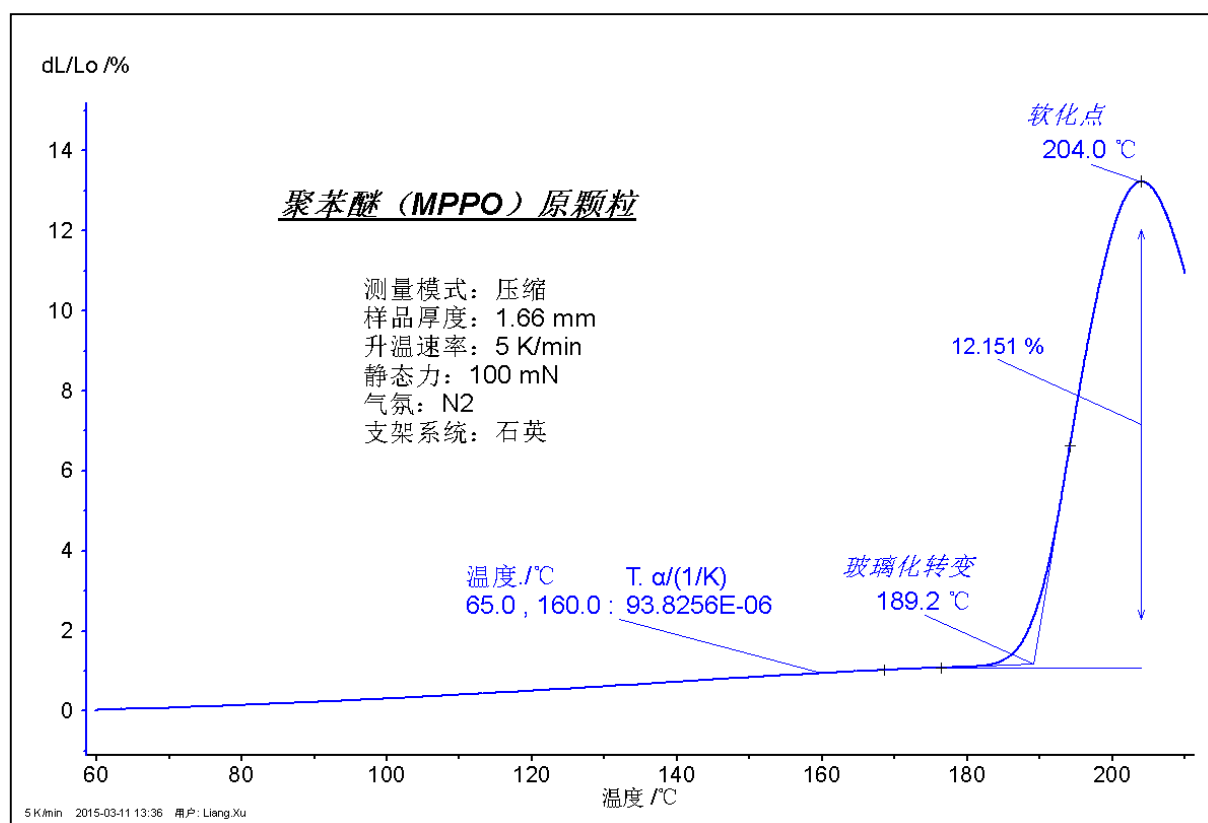
热机械分析法（Thermomechanical Analysis，简称 TMA）为使样品处于一定的温度程序（升 / 降 / 恒温及其组合）控制下，对样品施加一定的机械力，测量样品在一定方向上的尺寸或形变量随温度或时间的变化过程。该技术广泛应用于塑料、橡胶、薄膜、纤维、涂料、陶瓷、玻璃、金属材料与复合材料等领域。

利用热机械分析仪，可以测量材料的线膨胀与收缩、玻璃化转变、相转变、软化温度、重结晶效应、抗弯曲特性、抗穿刺特性、抗拉伸特性、抗压缩特性、热收缩与应力释放过程、蠕变过程、陶瓷烧结过程，研究应力与应变的函数关系，等等。

一台典型的 TMA 仪器的基本结构如下图所示：



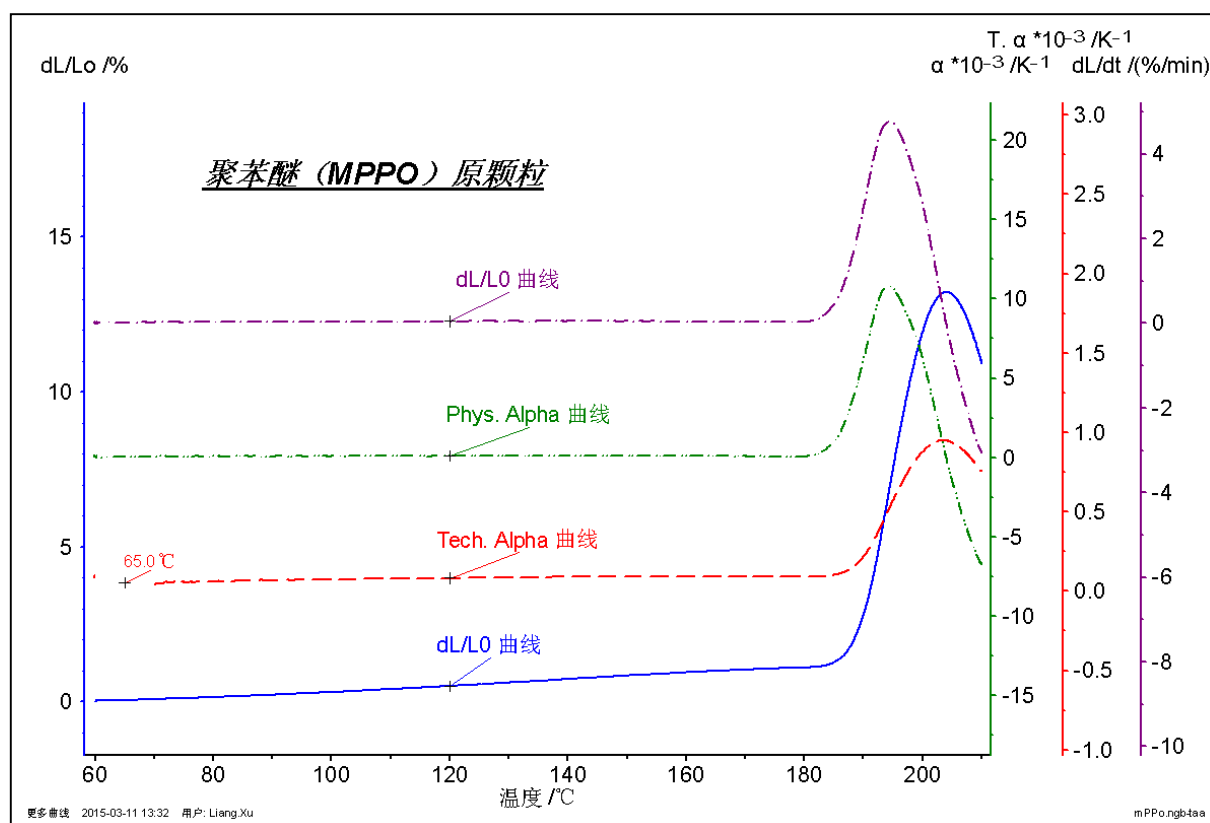
上图仪器为垂直式结构，所示为最常见的压缩模式。样品置于平台（样品支架）之上，由顶杆施加一定的机械力由上往下压住样品，该机械力由位于仪器下部的作用力传感器和调制器进行检测与控制。样品与支架/推杆系统处于可控温的炉体中，在程序温度过程中，使用位移传感器连续测量样品在压缩方向的长度/厚度变化（实际测量的是与样品接触的推杆的位置变化，该位置变化由样品的膨胀/收缩所引起。支架与推杆系统受热后本身长度变化所引起的系统误差通过一定的方法（如标样测试）进行计算扣除），即可获得如下类型的图谱：



图中所示 dL/L0 曲线,反映了厚为 1.66mm 的塑料粒子样品在受到 100mN 的固定推杆压力的条件下,在 5K/min 升温过程中的膨胀,以及在较高温度的玻璃化转变、软化过程。其中样品在约 RT...170°C 范围内接近匀速膨胀,曲线较直,其 65~160°C 范围内的工程膨胀系数为 93.83×10^{-6} 。样品在约 189°C 之后发生玻璃化转变,一般以类似图中的外切起始点作为玻璃化温度的表征。在玻璃化转变之后,材料的膨胀系数增大,体现为曲线上约 185~204°C 之间的快速膨胀过程,至软化点之前总计膨胀比例约 12.15%。样品在测试所受的 100mN 负荷下,于约 204°C 后发生软化,一般以类似图中的峰值温度作为软化点的表征。

上图测试,使用 Netzsch TMA202,石英压缩支架系统。使用软件自带的“样品支架”修正模式对系统膨胀因素进行了简单的扣除。

在图谱标注方面,在 Netzsch Proteus 软件中,基于原始的 dL/L0 曲线,除计算某一温度区间内的工程膨胀系数、标注膨胀/收缩百分比、标注特征转变点外,还可额外获取 Tech.Alpha 曲线、Phys.Alpha 曲线、一次微分曲线等更多曲线。如下图所示:



图谱可在温度与时间两种坐标下进行转换。以下为对以上曲线与相关标注的进一步说明：

dL/L₀ 曲线：

样品长度的相对变化率曲线。曲线上的点表征该温度下样品总的长度变化值相对于室温下初始长度的比值，即 $(L_T - L_0) / L_0$ 。由此以温度（或时间）为横坐标画出一条曲线即为 dL/L₀ 曲线。

Phys. Alpha（物理膨胀系数）曲线：

计算单位长度样品在每个温度点上其长度变化随温度（T）的瞬时的变化率，即在温度坐标上 dL/L₀ 曲线当前点的斜率。

计算公式： $\alpha(T) = (1/L_0) * (dL/dT)_p$ （其中 dL/dT 为偏导，L₀ 为室温下样品初始长度）

由此以温度为横坐标画出一条曲线即为 Phys. Alpha 曲线。其上的峰值点可用于表征一定温度区间内膨胀 / 收缩速率最大的温度点。

dL/L₀ 一次微分曲线：

与物理膨胀系数曲线相似，唯一区别在于曲线上的点表征的是当前长度变化（dL/L₀）随时间（t）的瞬间变化率，即在时间坐标上 dL/L₀ 曲线当前点的斜率。（在恒定升温速率情况下，dL/L₀ 一次微分曲线与 Phys.Alpha 曲线的形状完全吻合。）。一次微分曲线上的峰值温度点也常用于相变温度的表征。

Tech. Alpha（工程膨胀系数）：

计算单位长度样品在一定温度区间（T₁, T₂）内的平均的长度变化率。

计算公式： $\alpha_{(T_1-T_2)} = [(\Delta L/L_0)_{(T_2)} - (\Delta L/L_0)_{(T_1)}] / (T_2 - T_1)$

若 T₁ 固定（称为参考温度，一般为常温），连续计算不同 T₂ 温度下的 Tech.Alpha，由此以温度为

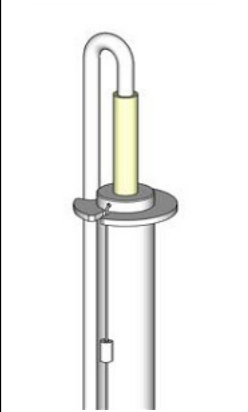
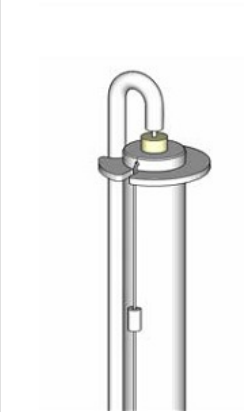
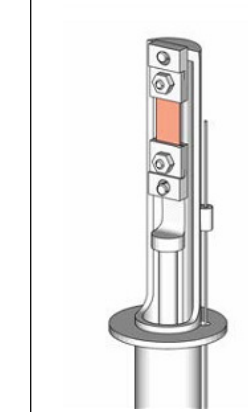
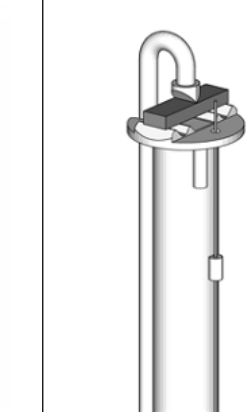
横坐标画出一条曲线，即为 Tech. Alpha 曲线。

TMA 若用于线膨胀测试，最常计算的，即为材料在某一温度相对室温的工程膨胀系数。一般材料手册中可查到的材料热膨胀系数（CTE, coefficient of thermal expansion）表，也多指相对室温的工程膨胀系数。因工程膨胀系数的实用性最强，即如需知道某一温度下材料的膨胀比率，只需将该温度下的 T.Alpha 乘上该温度相对室温的温差即可。

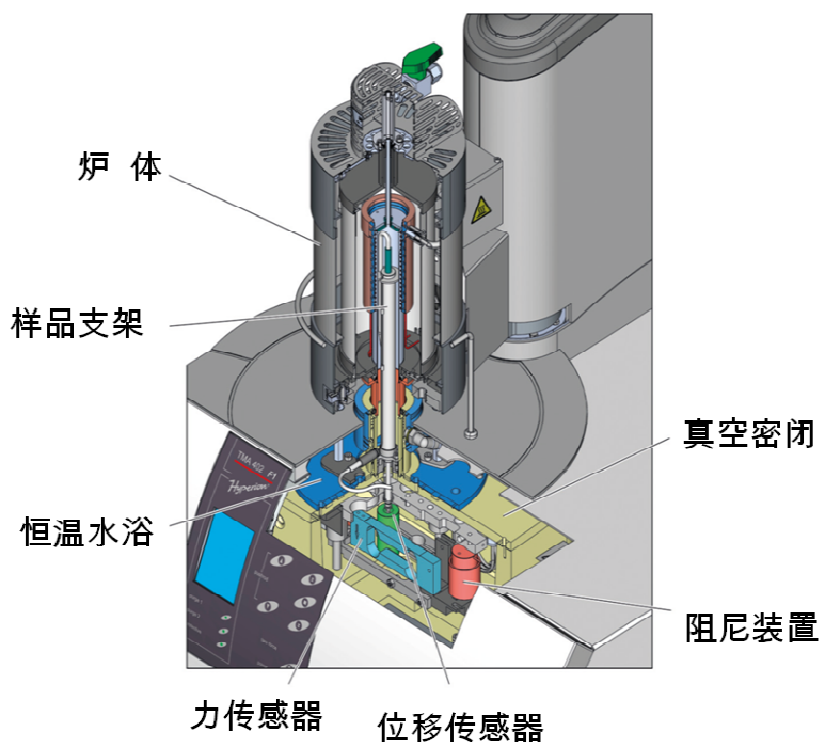
特征转变点标注：

- ◇ 峰温：曲线上某一局部的最高/最低点。某些特征温度点会使用峰温进行标注。如软化点多使用 dL/L0 曲线上的峰温。一些特征相变点有时则使用一阶微分曲线上的峰温。
- ◇ 起始点（Onset）：沿曲线发生拐折之前的斜率方向与发生拐折之后的斜率方向分别作切线，其交点作为起始点。玻璃化转变通常使用 dL/L0 曲线上的起始点表示。烧结过程的起始温度也往往使用 dL/L0 曲线开始发生收缩处的起始点表征。
- ◇ 终止点（End）：与起始点相对，同样为切线的交点。一般用来表征一个变化过程的结束温度/时间。
- ◇ 拐点（Inflection）：曲线上某一局部的斜率最大点，即斜率由逐渐增大（逐渐变陡）转变为逐渐减小（逐渐平缓）的临界点。dL/L0 曲线上的拐点相应于微分曲线上的峰值点。

在测量模式方面，TMA 常见的有如下几种模式：

模式				
	压缩	针入	拉伸	三点弯曲
典型样品	陶瓷棒，金属棒，塑料棒等	塑料粒子，涂层材料、泡沫材料等	薄膜，纤维，橡胶条等	金属棒，塑料棒等
典型测试内容	线膨胀系数；烧结；相变温度；软化点；压缩蠕变等	抗穿刺特性、穿刺温度、软化点等	抗拉伸特性、拉伸力下的膨胀、蠕变；热收缩与应力释放过程等	弯曲蠕变、抗弯特性

现代的 TMA 仪器结构较为复杂，除了基本的加热炉体、样品支架、推杆、力传感器、位移传感器之外，还有电子控制部分、软件，以及一系列的辅助设备。如下图所示为 Netzsch TMA402F1/F3 的结构示意图：



图中炉体与支架系统位于上侧，测量单元（包括力传感器、位移传感器等）位于下侧。炉体通过仪器面板上的按钮进行升降开合操作。样品与支架/推杆系统在炉体中接受加热，由靠近样品中部的样品热电偶实时测量样品的温度变化。

仪器在测试时可以通入吹扫气，常见的惰性吹扫气氛有 N₂、Ar、He 三种，主要目的在于防止样品的氧化，也可用于将升温过程中的气态产物从气体出口带出，并防止某些样品分解产生的污染性气体污染炉腔、支架与推杆。在气体控制附件方面，可以配备传统的转子流量计，也可配备精度与自动化程度更高的质量流量计（MFC）。气体出口位于炉体顶端，可以将载气与气态产物排放到大气中，也可使用加热的传输管线进一步连接 FTIR、QMS 等系统，将产物气体输送到这些仪器中进行成分检测。

仪器可配备恒温水浴，通过设置循环水的恒温温度，使检测器部分始终处于稳定的温度环境中，减少室温波动造成的信号漂移，确保力信号与 dL 信号的稳定性。

仪器为真空密闭结构，可以外接真空泵，一方面可以进行抽真空与气体置换操作，能够有效保证惰性气氛的纯净性。另一方面还可在真空下进行测试。

TMA402F1/F3 主要提供以下两种不同温度范围的炉体：

- 中低温炉：-150 ... 1000℃（配备液氮制冷）
- 高温炉：RT ... 1550℃

用户可根据自己的测试温度范围进行自由选择。仪器可同时安装两种炉体，并进行自由切换。

仪器另有水蒸汽炉可配，温度范围 RT ... 1250℃，适合于某些在水汽氛围下进行测试的特殊应用。



TMA402F1/F3 提供压缩、针入、拉伸、三点弯曲四种不同模式的支架/推杆系统。每种模式的支架均有石英与氧化铝两种不同材质可选：



石英-压缩



石英-针入



石英-拉伸



石英-三点弯曲



氧化铝-压缩/针入



氧化铝-拉伸



氧化铝-三点弯曲

其中石英支架温度范围较窄，仅限 1000℃ 以下使用（从保护支架角度更建议使用温度控制在 900℃ 以下），但由于使用低膨胀率的熔融石英作为支架与推杆材料，系统误差小，精度最高。氧化铝支架温度范围宽广，但由于氧化铝材质膨胀系数较高，对于低膨胀率的样品测试误差大一些。用户可根据自己的样品测试需求，选择合适的样品支架。

支架本身更换方便，对于配有多种支架的用户，根据测试需要，可随时更换使用不同的支架。

在支架系统膨胀的校正方面，TMA402F1/F3 也提供了多种材质（石英，氧化铝，蓝宝石，铂...）与不同尺寸规格的标准样品，供用户自由选择。

在力的控制方面，TMA402 除传统的静态力之外，还支持多种特殊的力的控制与调制方式：

力的控制方式	示意图	备注
恒定力		TMA402F3/F1 均支持
斜变力		
步阶力		仅支持 TMA402F1。调制力最高频率 1Hz。
方波力		
方波调制力		
三角波力		
三角波调制力		
正弦波调制力		

其典型应用，如斜变力可用于研究样品在逐渐加力情况下的形变情况。步阶力、方波力可用于加力下的蠕变及撤销力之后的形变回复研究。正弦波调制力可用于模拟动态热机械分析仪 DMA 进行材料的刚性（储能模量）与阻尼（损耗模量）、损耗特性（损耗因子）等的测试。

此外，还有一些其他的可选附件，如 OTS 吸氧附件，能够确保炉腔内惰性气氛的完全纯净，防止样品氧化；液体样品容器，能够测量熔融金属、高粘度液体；粉末测量套件，适合于测量粉末样品；浸入容器，适合于将样品浸泡在液体介质中进行测量，等等。所有这些，都是为了适应用户千变万化的应用需求，提供用户最宽广而灵活的选择空间。

附：关于 DIL 与 TMA

典型的 TMA 测试，加载力可在较宽的范围内进行精确调节与控制，测试结果往往需要考虑不同加载力的影响。

对于某些类别的材料应用（如陶瓷、金属行业常见的线膨胀系数测试），若材料为刚性棒状样条，其膨胀过程基本不受加载力的影响，则可将 TMA 在设计上进行简化，加载力方面使用固定的较小的静态力，形变模式则简化为仅有压缩模式一种。其测试主要关注 dL 信号，即材料的自由膨胀与收缩过程，而不考虑力对测试结果的影响。这类简化仪器称为热膨胀仪（Dilatometer，简称 DIL）。详见《DIL 原理与应用》。

两类仪器相比，TMA 仪器形变模式灵活多变，力的调节范围大，较多地适合于一些样品形态多变，刚性不大、结果与加载力值相关的材料领域的测试，典型的比如高分子材料领域。DIL 仪器则测量模式单一，力值小、固定且近似忽略，较适合于样品形状单一（典型的为棒状样品），刚性较大、测试结果与加载力值相关性不大的材料领域的测试，典型的如陶瓷、金属领域。

TMA 方法国际定义：

"Thermomechanical Analysis (TMA) determines dimensional changes of solids, liquids or pasty materials as a function of temperature and/or time under a defined mechanical force" (DIN 51 005, ASTM E831, ASTM D696, ASTM D3386, ISO 11359 - Parts 1 to 3)

TMA 部分相关国际标准：

- ASTM E831-13: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis
- ASTM E1545-11: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Thermomechanical Analysis
- ASTM E2347-11: Standard Test Method for Indentation Softening Temperature by Thermomechanical Analysis
- ASTM E1824-13: Standard Test Method for Assignment of a Glass Transition Temperature Using Thermomechanical Analysis: Tension Method
- ASTM E2092-09: Standard Test Method for Distortion Temperature in Three-Point Bending by Thermomechanical Analysis
- ASTM D 3386-00: Standard Test Method for Coefficient of Linear Thermal Expansion of Electrical Insulating Materials

- ISO 11359-1: Plastics - Thermomechanical analysis (TMA) - Part 1: General principles
- ISO 11359-2: Plastics - Thermomechanical analysis (TMA) - Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature
- ISO 11359-3: Plastics - Thermomechanical analysis (TMA) - Part 3: Determination of penetration temperature

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司 应用实验室
徐梁

初稿：2015. 3.

最后修订于：2015. 4.

技术支持邮箱：nsi-lab@netsch.com

www.netsch.cn