

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физики полимеров и кристаллов

ЗАДАЧА

Термомеханический анализ материалов

Москва, 2010

Термомеханический анализ материалов

Задача знакомит студентов с основами метода дилатометрии, особенностями подготовки образцов и интерпретации полученных результатов, приобретут навыки работы с современным оборудованием. Студентам будет предложено экспериментально измерить дилатометрическую кривую образца, определить температуры его структурных фазовых переходов и коэффициенты теплового расширения в каждой из фаз.

Введение

Термическим механическим анализом (ТМА) называют аналитический метод, в котором деформация образца определяется при статической нагрузке как функция температуры при проведении температурной программы. ТМА входит в обширную группу так называемых дилатометрических методов - методов, изучающих зависимость изменения размеров тел от воздействия внешних условий: температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений и т.д. В основном дилатометрия изучает тепловое расширение тел и его различные аномалии, например при фазовых переходах. Различают объемный β и линейный α коэффициенты теплового расширения:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT},$$

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT},$$

где V и L - это, соответственно, толщина и объем образца, T - температура. Величина dL (ΔL) называется относительным удлинением.

В общем случае, коэффициенты линейного теплового расширения могут быть различны при измерении вдоль разных направлений: α_x , α_y , α_z . Равенство коэффициентов имеет место только для изотропных тел $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$, в этом случае выполняется соотношение:

$$\beta = 3 \alpha.$$

Методы дилатометрии широко применяют при изучении свойств веществ в физике, а также в материаловедении. Эти методы позволяют исследовать:

- Линейное термическое расширение, коэффициент термического расширения в зависимости от температуры.
- Стадии и кинетику спекания материалов, температуры спекания.
- Фазовые переходы:
 - Температуры плавления и разложения
 - Температуры переходов стеклования
 - Точки размягчения
 - Температуры некоторых структурных фазовых переходов, например сегнетоэластических.
- Объемное расширение.
- Изменения плотности.
- Тепловые эффекты.

Устройство термомеханического анализатора.

Термомеханические анализаторы регистрируют изменения линейных размеров образца при нагревании или охлаждении при регулируемой нагрузке на образец. Основными элементами анализатора являются толкатель, стержень задающий нагрузку на образец, нагревательный элемент (печь) и система регистрации сигнала (датчик перемещения) (рис. 1). Помимо измерений в режиме сжатие/расширение конструкция термомеханического анализатора предусматривает возможность исследования материалов в режимах растяжения (для образцов в виде пленок) и пенетрации (вязкие жидкости, гели, порошки).

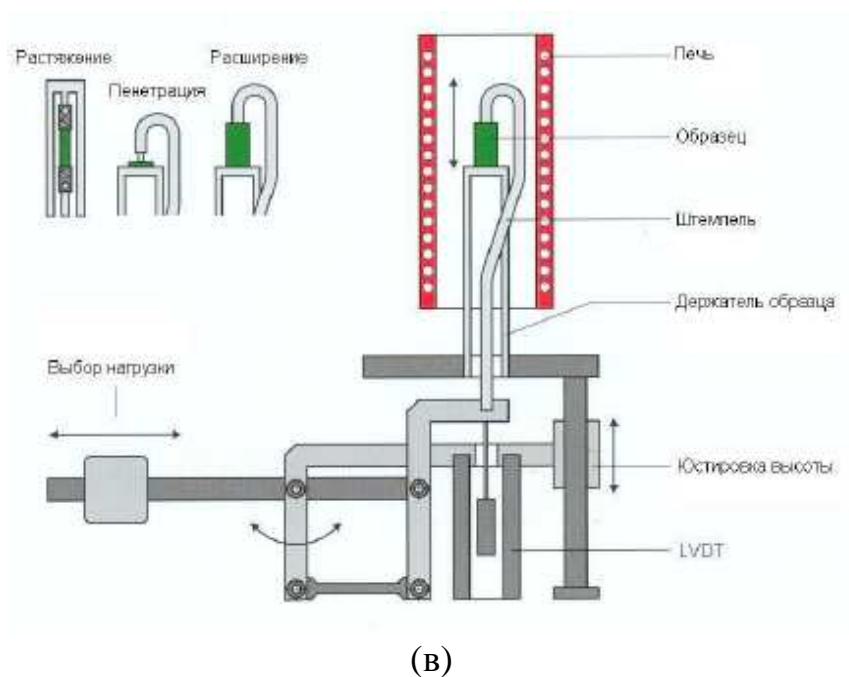
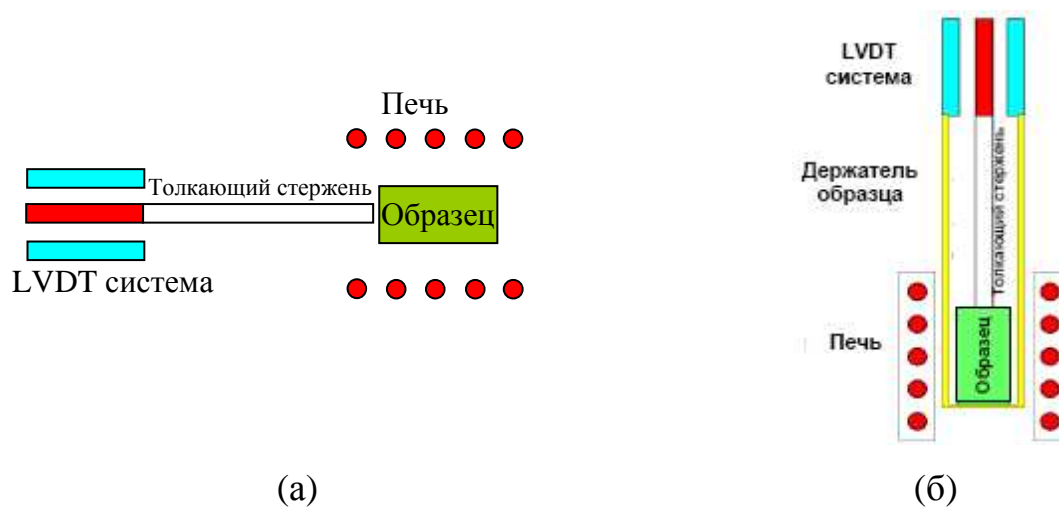


Рис. 1. Основные схемы работы термомеханических анализаторов
 (а) - горизонтальная загрузка образца;
 (б) - вертикальная загрузка образца с нижней неподвижной печью и подвижным держателем;
 (в) - вертикальная загрузка образца с неподвижным держателем и верхней подвижной печью.

Коэффициенты термического расширения для толкателя и стойки, между которыми находится образец, должны быть равны, поэтому вся конструкция (держатель) изготавливается из одного материала. Материал держателя выбирается в зависимости от максимальной температуры измерения и типа образца (агрессивность к материалу держателя, адгезия и

др.), кроме того его коэффициент расширения должен слабо зависеть от температуры. Наиболее распространены держатели из кварцевого стекла (максимальная температура использования 700°C) и сапфира (до 1200°C). В системе регистрации сигнала используются LVDT-датчик (Linear Variable Differential Transformer) - электромеханический преобразователь, преобразующий прямолинейное перемещение объекта, с которым он связан механически, в электрический сигнал.

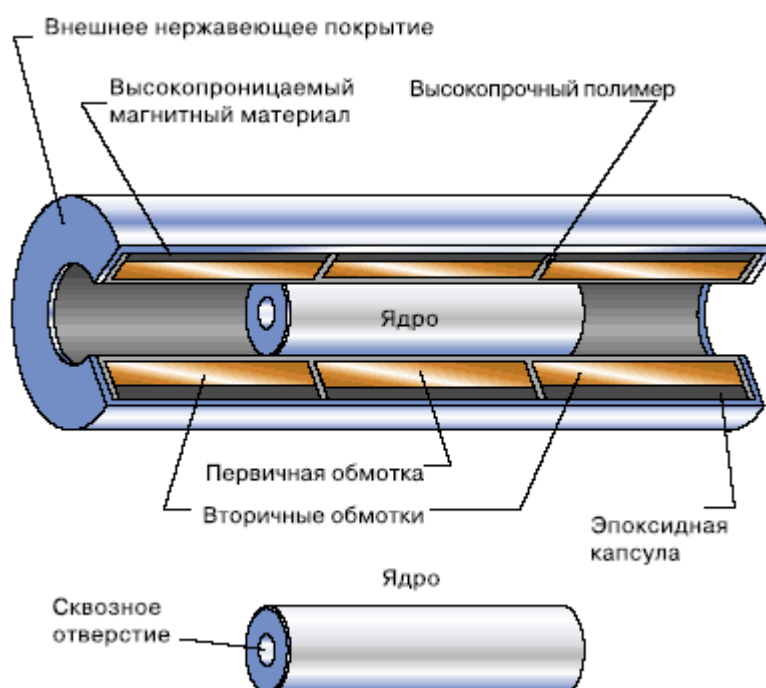


Рис. 2. Конструкция LVDT - датчика.

На рисунке 2 схематично представлена конструкция LVDT-датчика, основными составляющими которого являются первичная и две вторичные обмотки и подвижное ядро. Первичная обмотка размещена симметрично между двумя идентичными вторичными обмотками. Подвижное ядро, выполненное из высокопроницаемого магнитного материала, имеет цилиндрическую форму и свободно перемещается по внутренней полости датчика. Электропитание первичной обмотки осуществляется переменным синусоидальным напряжением - типовое значение 3 В, 3 кГц. Выходным

сигналом датчика является разность напряжений вторичных обмоток - дифференциальное напряжение. Если подвижное ядро находится строго в центре (так называемая нулевая позиция), то магнитное поле, создаваемое первичной обмоткой, симметрично, следовательно магнитные потоки через вторичные обмотки равны, а значит равно нулю дифференциальное напряжение. Если же подвижное ядро смещается относительно нулевого положения, то через одну из вторичных обмоток, в зависимости от положения ядра, проходит больший магнитный поток, нежели чем через другую и дифференциальное напряжение становится отличным от нуля и тем большим, чем сильнее отклонение ядра из нулевого положения. Для определения направления движения относительно нулевой позиции измеряют угол сдвига фаз выходного напряжения относительно первичного напряжения, который остается постоянным вплоть до нулевой позиции, а при ее пересечении изменяется на 180 градусов.

Существует три способа размещения образца и толкателя внутри измерительного элемента относительно нагревателя, горизонтальный (рис. 1а), вертикальный с нижней печью, при котором образец и толкатель опускаются в ячейку с нагревательным элементом (рис. 1б), вертикальный с верхней печью (рис. 1в), в котором образец и толкатель неподвижны, а нагревательный элемент опускают сверху. Последний вариант считается наиболее удобным, поскольку обеспечивает наиболее устойчивое положение образца.

Подготовка образцов для измерений методом ТМА.

К исследованиям допускаются любые твердые (керамика, кристаллы, и пр.) и мягкие (резины, пленки, гели и др.) вещества не агрессивные к материалу держателя, термодары и печи. Не рекомендуется исследовать ядовитые вещества. Размер образцов может варьироваться в широких пределах (например 0.01-250мм) и зависит исключительно от размера держателя. Гораздо более важным условием является форма образца, все

образцы должны иметь две плоскопараллельные поверхности и форму, которая позволит устойчиво закрепить образец в держателе. В противном случае на кривой дилатометрии будут проявляться многочисленные артефакты, не связанные с прохождением фазовых переходов. Определить коэффициент термического расширения по такой кривой не представляется возможным. Идеальная форма для образца (при дизайне измерительной ячейки как на рис. 1) - цилиндрическая, такой образец нагревается и нагружен более равномерно, что повышает точность измерений. Также важно проверить целостность образца на отсутствие трещин и разрывов, которые при нагревании приведут к разрушению материала.

С помощью микрометра необходимо определить толщину исследуемого образца. Для твердых объектов исследований толщина измеряется при максимальном сжатии микрометром. Для мягких объектов измерение толщины образца может оказаться нетривиальной задачей. В некоторых образцах, например полимерных пленок, толщина в свободном состоянии может быть в несколько раз выше аналогичной толщины в зажатом состоянии. Однако измерение толщины объекта в свободном состоянии невозможно провести с высокой точностью. Кроме того, прилагаемая в процессе измерения нагрузка приведет к предварительному сжатию такого образца, и его толщина будет отличаться от толщины объекта как в зажатом, так и в свободном состояниях. По этой причине для мягких объектов измеряются две толщины - в свободном состоянии (приблизительно, микрометром или другими методами) и при максимальном сжатии микрометром. В файле измерений обычно указывается последняя из толщин, как наиболее точная, но при расчетах относительного удлинения учитываются обе. В таких образцах метод ТМА используется исключительно для исследования фазовых переходов, коэффициент термического расширения для таких образцов невозможно измерить корректно. Вследствие того, что измерение толщины микрометром может привести к деформации или деструкции мягких объектов, для их исследований часто используют два

идентичных образца: первый служит для определения толщины, а второй используется как объект измерений.

Проведение измерения.

Подробная информация о запуске прибора и процессе проведения измерений находится в руководстве по эксплуатации и программному обеспечению термомеханического анализатора.

Перед началом измерений следует поместить исследуемый образец в измерительную камеру ТМА. Для этого следует (рис. 3):

- Открыть измерительную камеру.
- Перевести плечо держателя образца (толкатель) в крайнее верхнее положение, соответствующее отсутствию нагрузки (с помощью программного обеспечения, либо с помощью соответствующей кнопки на панели прибора).
- Поместить образец в измерительную ячейку так, чтобы плечо держателя и середина образца находились на одной оси.
- В случае твердых образцов с гарантированным отсутствием плавления, размягчения, испарения и адгезии к материалу держателя исследуемый



Рис. 3. Установка образца в держатель ТМА.

образец помещается непосредственно в ячейку между нижней стойкой и верхним плечом держателя, что повышает точность измерений.

- В случае образцов с высокой адгезией к материалу тигля и высоким риском загрязнения держателя, а также в случае всех неизвестных образцов, исследуемые объекты дополнительно помещаются между двумя цилиндрами из того же материала, что и материал держателя (рис. 3) так, чтобы оси обоих цилиндров и центр образца находились на одной общей оси.
- Нагрузить образец, опустив верхнее плечо держателя с помощью программного обеспечения, либо с помощью соответствующей кнопки на панели прибора. Проследить, чтобы верхнее плечо держателя находилось строго по центру измеряемого образца. При необходимости следует поднять верхнее плечо держателя и отрегулировать положение образца или цилиндров с образцом.
- Закрыть измерительную камеру.

С помощью программного обеспечения ТМА создается новый файл, который будет содержать всю информацию об измерении. В качестве начальных параметров файле указывается:

- Первоначально измеренная толщина образца.
- Скорость подачи инертного газа.
- Нагрузка на образец. Для измерения коэффициентов теплового расширения нагрузка задается как можно меньшей, чтобы обеспечить наиболее свободное изменение размеров исследуемого образца, но вместе с тем слишком слабая нагрузка может привести к неполному контакту образца и держателя и снижению точности измерений.

С помощью программного обеспечения указывается способ калибровки по температуре, а также материал держателя образца, и составляется температурная программа измерений (рис. 4). Современные дилатометры позволяют проводить исследования в различных температурных режимах:

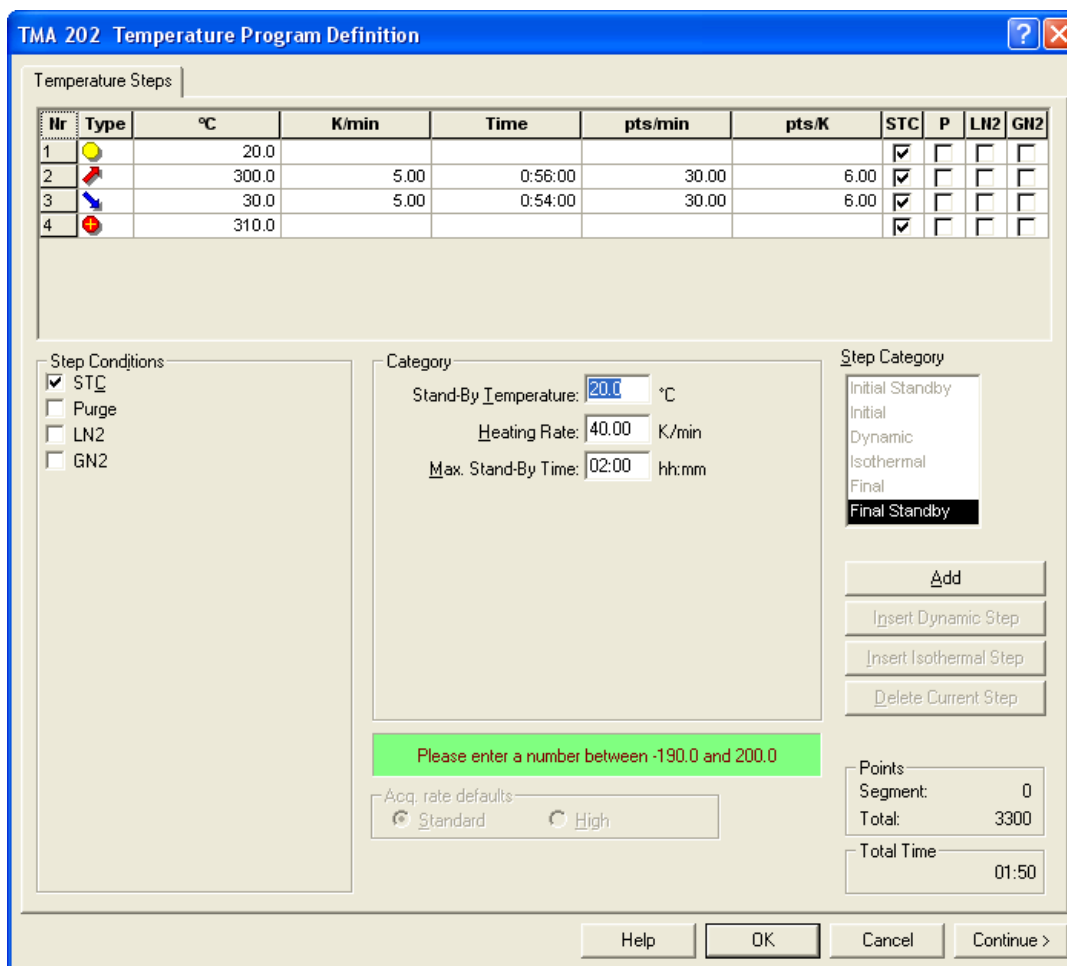


Рис. 4. Пример задания температурной программы.

- Линейное нагревание/охлаждение (динамический режим) в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью. Скорость изменения температуры варьируется в широких пределах (обычно 0.1 - 40 град./мин) и выбирается исследователем в зависимости от поставленной задачи. Чем выше скорость измерения, тем интенсивнее отклик, измеряемый прибором, и меньше длительность измерения, однако высокая скорость нагрева приводит к неравномерному нагреву образца и возникновению значительных градиентов по температуре, при этом коэффициента термического расширения не могут быть измерены корректно. Кроме того, высокий градиент температур может служить причиной разрушения образца
- Изотермическая выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале.

Можно комбинировать различные температурные сегменты (изотермические и динамические).

После написания программы следует сохранить созданный файл и запустить программу измерений. Все результаты измерения будут записаны в ранее сохраненный файл. По окончании измерения следует дождаться охлаждения измерительной ячейки до комнатной температуры и извлечь образец из держателя. Для этого следует открыть измерительную камеру и перевести держатель образца в крайнее положение, соответствующее отсутствию нагрузки (с помощью программного обеспечения, либо с помощью соответствующей кнопки на панели прибора), после чего извлечь образец. Во избежание поломки прибора не следует вынимать образец из держателя до тех пор, пока плечо держателя не поднимется над образцом.

В конце работы следует закрыть измерительную камеру и отключить подачу газа.

Калибровка термомеханического анализатора.

Как можно видеть из рис. 3, термопара термомеханического анализатора не находится в непосредственном контакте с образцом, вследствие этого истинная температура образца и показания термопары различаются. Для устранения этой погрешности используется метод *калибровки по температуре*.

Для проведения калибровки используется набор образцов (стандартов) с точно известными температурами плавления. Образцы изготавливаются в виде плоских небольших пластинок, или кусочков фольги и помещаются в измерительную ячейку. Температуры плавления образцов, измеренные методом ТМА записываются в так называемый файл калибровки, где они приводятся в соответствие со стандартными значениями и строится калибровочная кривая. Калибровку проводят в тех же условиях (атмосфера, материал держателя, скорость изменения температуры, положение термопары), что при измерении образца. При изменении хотя бы одного из

указанных параметров калибровку прибора проводят заново. Для калибровки необходимо использовать не менее трех образцов - стандартов. Существуют общие требования к стандартам, используемым для калибровки:

- Высокая степень чистоты (не менее 99.999%).
- Достоверно известные характеристики фазовых переходов (теплота, температура).
- Инертность по отношению к материалу тигля.
- Химическая стойкость, устойчивость по отношению к внешним воздействиям.
- Низкое давление насыщенного пара при температуре измерения.

Обработка и интерпретация экспериментальных результатов.

После измерений производится визуальный контроль целостности извлеченного из держателя образца и изменение внешнего вида образца по отношению к началу измерений.

Производится первоначальный визуальный анализ дилатометрической кривой. В общем случае на кривой должны отсутствовать резкие множественные скачкообразные аномалии, свидетельствующие либо о том, что образец не был подготовлен к измерениям должным образом (не нижняя и верхняя плоскости образца неровные или не параллельны друг другу, недостаточно чистая поверхность образца), либо о возникновении трещин или разрывов в процессе нагревания и охлаждения. Если таковые присутствуют, измерения обычно повторяют с вновь изготовленными образцами.

На кривой ТМА отдельно выделяются температурные области размягчения и (или) температурного расширения образцов. Отмечают температуры аномалий, соответствующих фазовым переходам (испарение воды, структурный переход, стеклование, плавление и др. переходы, связанные с изменением механического состояния объекта исследований). В

указанных областях определяются величина изменения толщины и коэффициент термического расширения исследуемого образца.

Полученная дилатометрическая кривая представляет собой график изменения толщины образца в зависимости от температуры или времени. В случае отсутствия фазовых переходов и при постоянном коэффициенте термического расширения кривая зависимости сигнала ТМА от температуры представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен коэффициенту линейного термического расширения:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT},$$

где L - это толщина образца, T - температура.

Экспериментальное определение коэффициентов расширения производится в некотором интервале температур $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 5), где T₁ – начальная, а T₂ – конечная температуры. Этим температурам соответствуют длины образцов L₁ и L₂. Тогда:

$$\alpha_{cp.} = \frac{1}{L_1} \frac{L_1 - L_2}{T_1 - T_2}$$

$\alpha_{cp.}$ называют средним линейный коэффициент расширения. Значения среднего коэффициента совпадает с истинным если коэффициент расширения постоянен или линейно зависит от температуры (рис. 5а). Если же зависимость $\alpha(T)$ имеет отрицательную кривизну, то $\alpha_{cp.} < \alpha$ (рис. 5б). В противном случае, при положительной кривизне зависимости $\alpha(T)$, $\alpha_{cp.} > \alpha$ (рис. 5в).

Современные программы обработки позволяют измерить как коэффициент $\alpha_{cp.}$ в заданном диапазоне температур (его также называют техническим коэффициентом расширения), так и коэффициент $\alpha(T)$ (физический коэффициент расширения) в любой точке дилатометрической кривой.

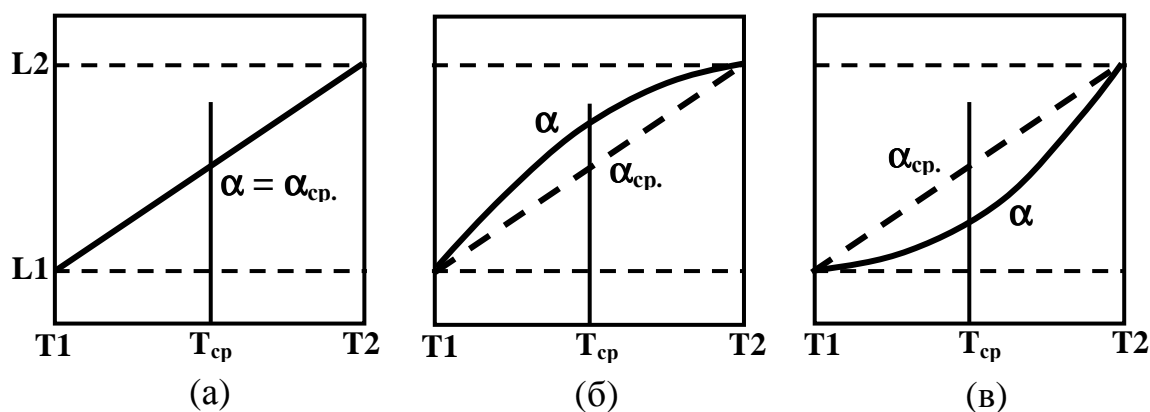


Рис. 5. Соотношение значений среднего (α_{cp}) и истинного (α) коэффициентов линейного теплового расширения в зависимости от кривой $\alpha(T)$.

Фазовые переходы или другие термические процессы, связанные с изменением механических свойств исследуемого образца на dilatометрических кривых проявляются в виде изломов или ступеней. Для более четкого определения температур процессов строят также кривую первой производной сигнала ТМА, на которой аномалии проявляются в виде пиков. Термические эффекты на кривой ТМА описываются следующими параметрами (рис. б):

1. Для аномалии в виде "ступени":

- Температурами начала и конца ступени, которые характеризует начало и окончание процесса, (T_1 и T_2 на рис. б, определяются как точки пересечения касательных основной линии ТМА и плеча ступени).
- Относительным удлинением образца при фазовом переходе (ΔL), которое зачастую помогает характеризовать происходящий процесс. Так в монокристаллических образцах удлинение ΔL при фазовом переходе пропорционально изменению параметров элементарной ячейки кристалла, при плавлении образцов толщина образца после перехода стремится к нулю. Испарение воды из полимерных материалов часто сопровождается значительными изменениями толщины образца. Для твердых объектов изменение толщины может быть указано в процентах, по отношению к исходной толщине, либо в абсолютных единицах (мм, мкм и пр.).

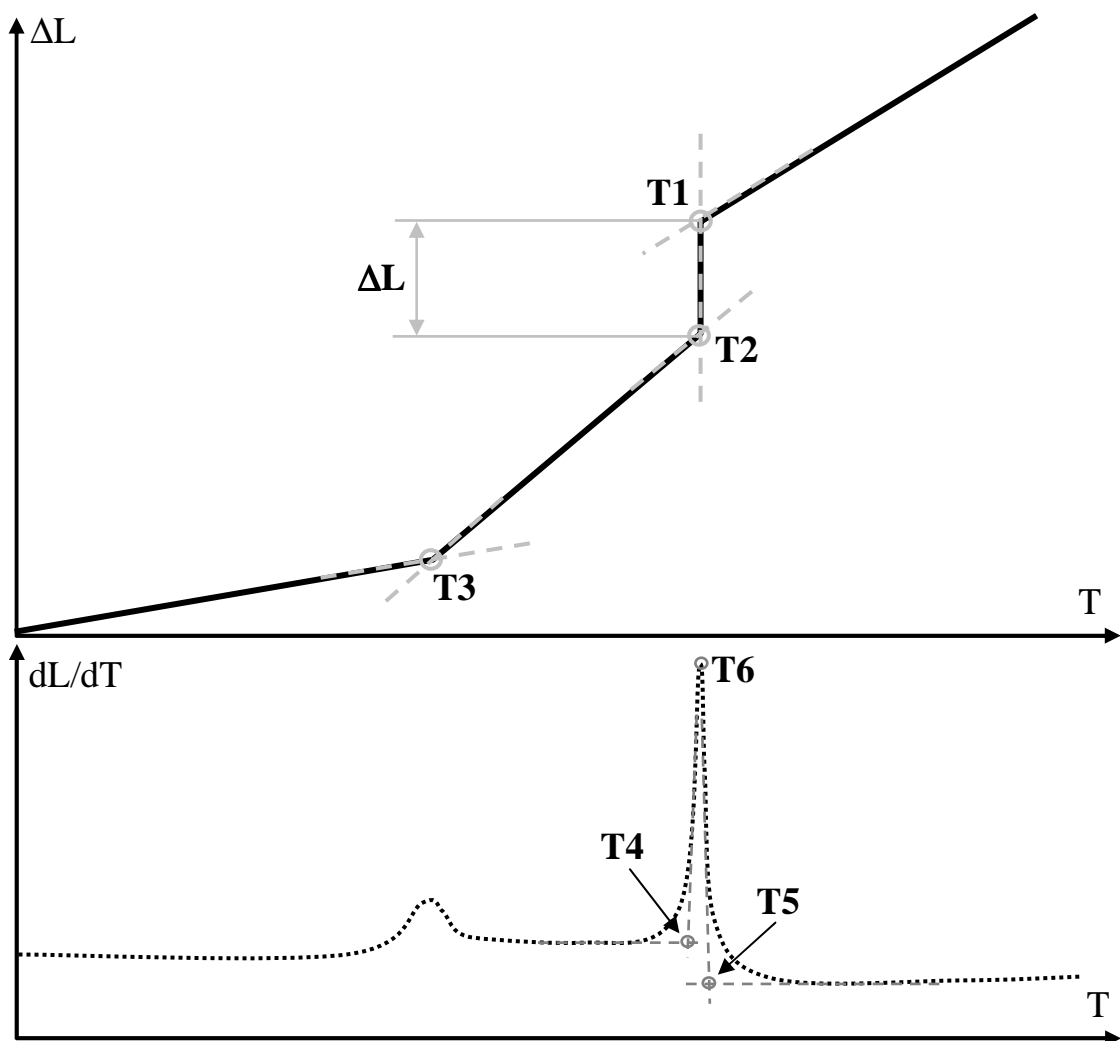


Рис. 6. Обработка дилатометрической кривой (схема).

2. Для аномалии в виде "излома", измеряют одну температуру (T3, рис. 6) как точку пересечения касательных двух участков кривой ТМА до и после прохождения аномалии.
3. Для пика на кривой первой производной сигнала ТМА определяют начало, конец и экстремум (температуры T4, T5 и T6 на рис. 6).
4. Во всех случаях полезно определить воспроизводимость аномалии ТМА при охлаждении и последующем нагреве. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового

перехода, либо деструкции образца (последнее можно определить визуальным осмотром).

Задание

Необходимо измерить кривую дилатометрии полученного образца, определить температуры наблюдающихся фазовых переходов и коэффициенты термического расширения в каждой из фаз.

1. Получить у преподавателя образец, измерить и записать его толщину.
2. Установить образец в измерительную камеру.
3. Составить и запустить программу измерений ТМА в следующем режиме:
 - a. Режим измерения - нагрев/охлаждение.
 - b. Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 - 600°C (либо будет указан преподавателем).
 - c. Скорость нагрева/охлаждения 5 град./мин.
 - d. Величина нагрузки 5 сН.
 - e. Продувочный газ - 0 мл/мин. (статичная воздушная атмосфера).
4. Наблюдать прохождение фазовых переходов в образце в режимах нагрева и охлаждения.
5. Полученную дилатометрическую кривую обработать с помощью программы обработки результатов измерений, измерить температуры наблюдающихся фазовых переходов и коэффициенты термического расширения в каждой из фаз.

Результаты задания должны быть представлены в виде графиков обработанных дилатометрических кривых с указанными температурами фазовых переходов в режимах нагрева и охлаждения и коэффициентами термического расширения, измеренными для каждой из фаз.