

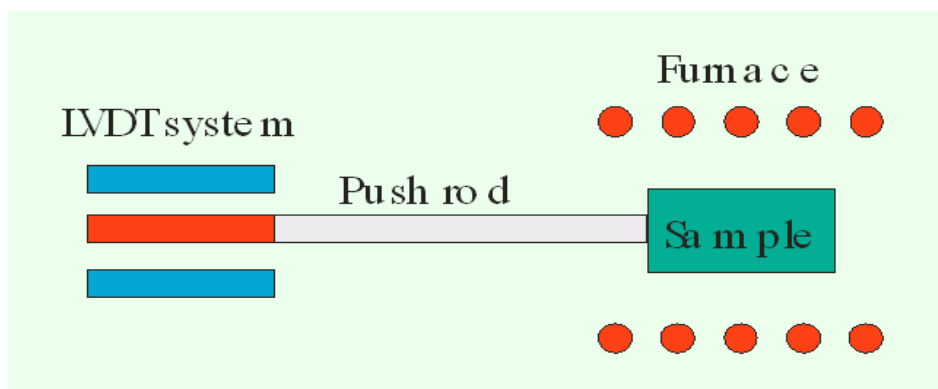
热膨胀仪（DIL）基本原理

文件编号：cPH60-DIL-01

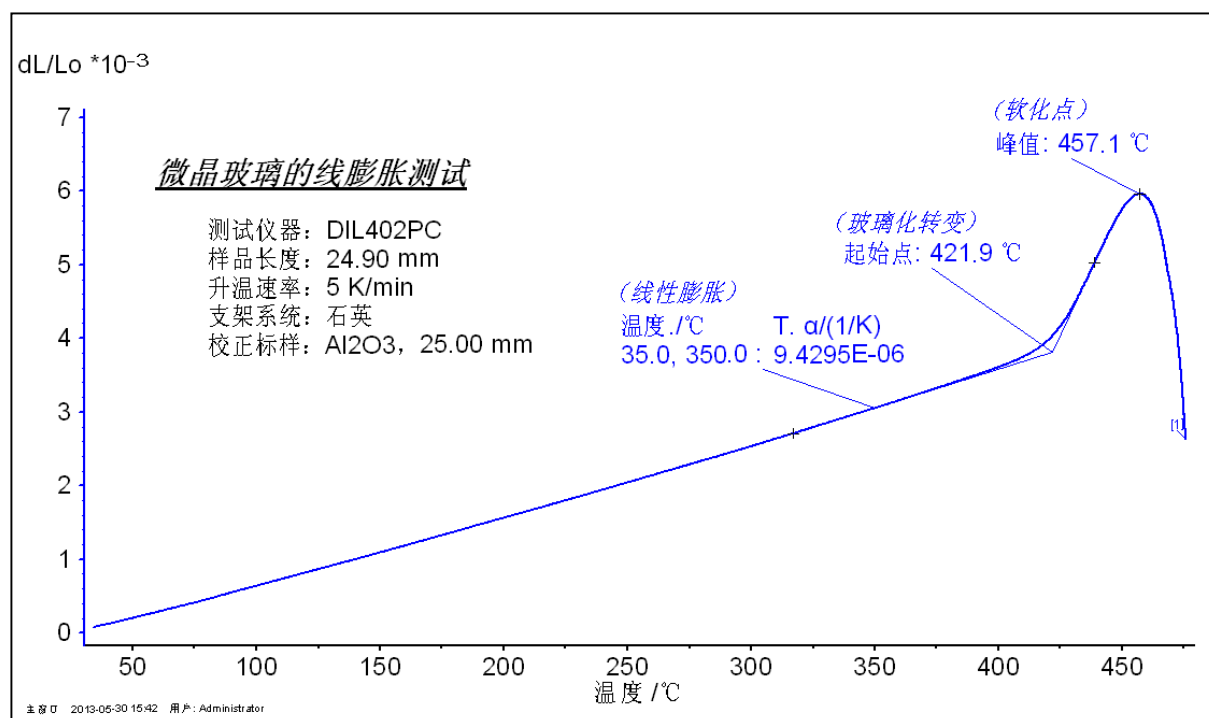
热膨胀法（Dilatometry，简称 DIL）为使样品处在一定的温度程序（升 / 降 / 恒温及其组合）控制下，在负载力可忽略不计的情况下测量样品在测试方向上的长度随温度或时间的变化过程。该技术广泛应用于陶瓷材料、金属材料、塑胶聚合物、建筑材料、耐火材料、复合材料等领域。

利用热膨胀仪，可以测量材料的线膨胀与收缩、玻璃化转变温度、软化点温度、相变温度，研究烧结过程，优化烧结工艺，作反应动力学研究等。

推杆式热膨胀仪的基本结构如下图所示：



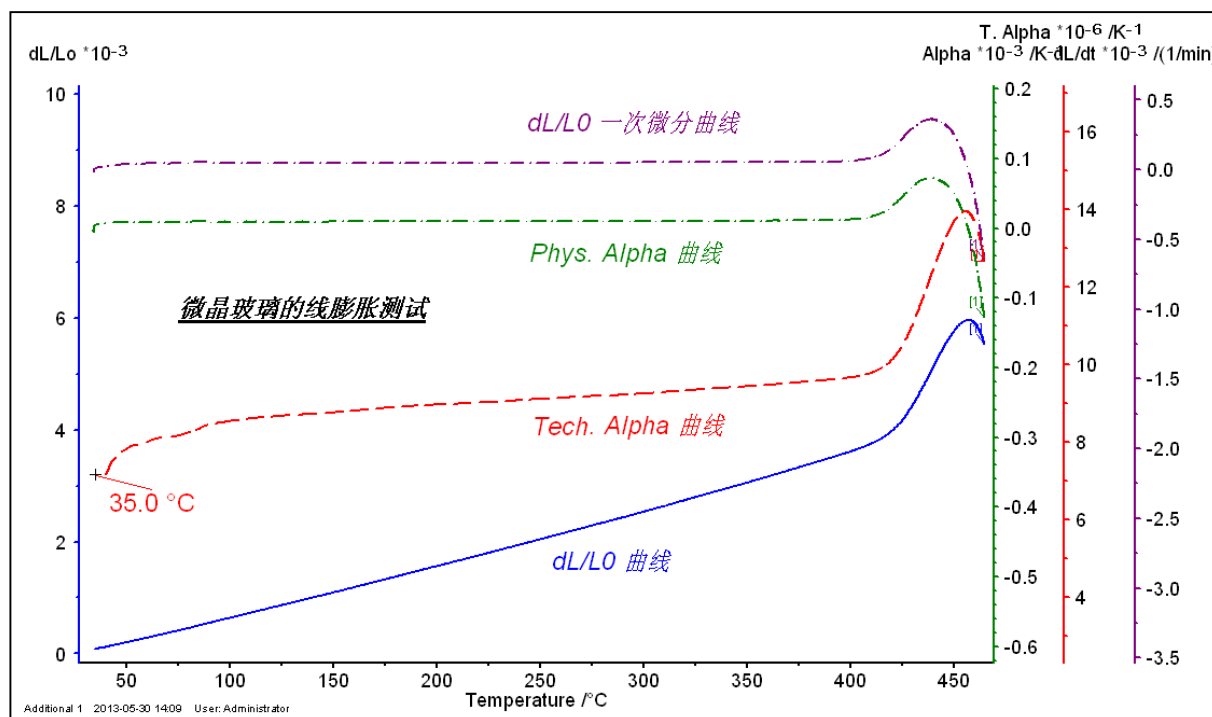
LVDT 为位移传感器，其上连有推杆，通过与样品的接触获取样品长度的变化信号。其中推杆对样品的作用力很小，原则上对样品无影响，可忽略。样品则处于可控温的炉体中。在程序温度（线性升温、降温、恒温及其组合等）过程中，使用 LVDT 连续测量样品的长度变化（支架与推杆系统长度变化所引起的系统误差通过事前的标样测试进行计算扣除），即可获得如下类型的图谱：



图中所示 dL/L₀ 曲线，反映了棒状样品材料在升温过程中的线性膨胀过程，以及在较高温度的相转变过程。其中样品在约 RT...400℃ 范围内接近匀速膨胀，曲线较直，其 35~350℃ 内的工程膨胀系数为 9.43*10⁻⁶。样品在约 420℃ 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。样品在测试所受的一定负荷下，于约 450℃ 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 DIL402PC，石英支架系统。使用 Al₂O₃ 标样对系统膨胀因素进行标定，在样品测试时进行修正扣除。

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-L₀) / L₀。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。）

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

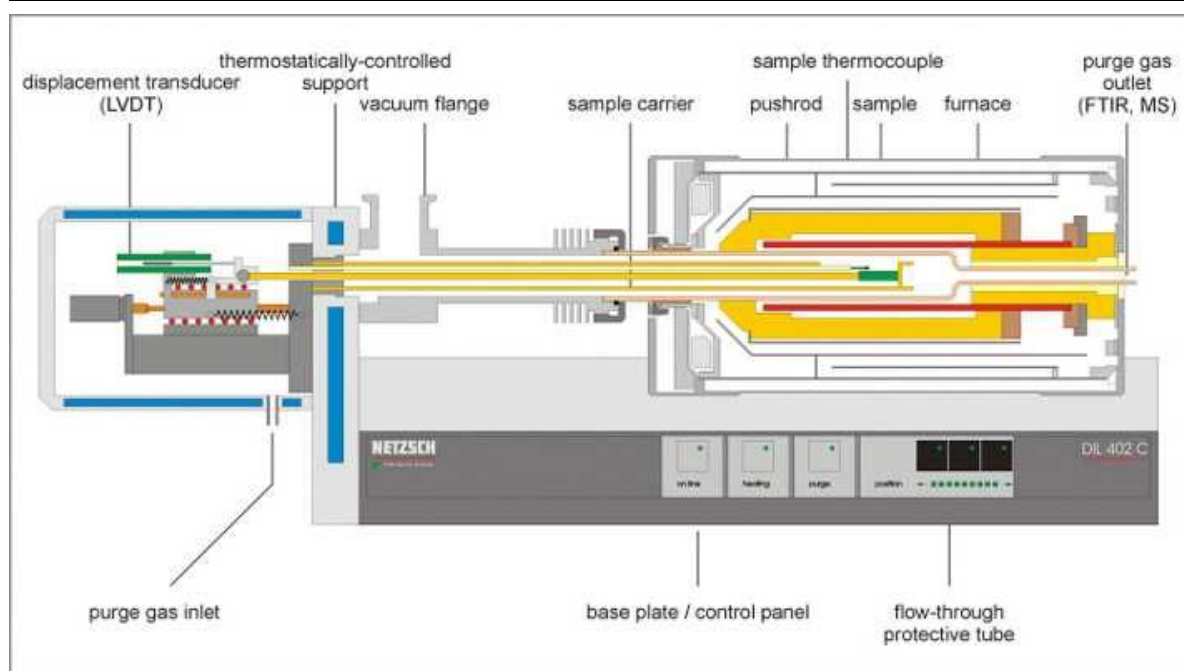
若 T₁ 固定（称为参考温度，一般为常温），连续计算不同 T₂ 温度下的 Tech.Alpha，由此以温度为横坐标画出一条曲线，即为 Tech. Alpha 曲线。

在 DIL 测试中，最常计算的，即为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，即如需知道某一高温下材料的膨胀比率，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。

现代的 DIL 仪器结构较为复杂，除了基本的加热炉体、样品支架、推杆与位移传感器外，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 DIL402C 的结构示意图：



图中左侧为位移传感器（LVDT）部分。右侧为加热炉体，样品/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（purge gas），如图所示其吹扫方向为由左侧 LVDT 区域进入，由右侧炉体末端流出。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（Purge gas outlet）位于炉体末端（图中右侧），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（thermostatic control），通过设置循环水的恒温温度，使 LVDT 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 dL 信号的稳定性。

DIL402C 为真空密闭结构，可以外接真空泵（evacuating system），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。

加热炉体（furnace）由发热体（heating element）、保护套管（protective tube）与炉体热电偶（furnace thermocouple）构成。在基座上以水平滑动的形式进行开炉/关炉操作。

耐驰提供不同温度范围的多种炉体：

- 低温炉：-180 ... 500°C（配备液氮制冷）
- 中高温炉：RT ... 1100°C
- 高温炉：RT ... 1600°C
- 超高温炉：RT ... 2000°C

用户可根据自己的测试温度范围进行自由选择。

炉体本身拆装方便。对于配有多个炉体的用户，可随时更换使用不同的炉体。

DIL402C 提供三种不同材质的支架/推杆 (sample carrier / pushrod) 系统:

- 石英支架: $\leq 1100^{\circ}\text{C}$
- 氧化铝支架: $\leq 1680^{\circ}\text{C}$
- 石墨支架: $\leq 2000^{\circ}\text{C}$

其中石英支架温度范围较窄,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。石墨支架温度范围最宽,但需使用惰性气氛进行保护。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, DIL402C 也提供了多种材质(石英,氧化铝,石墨,蓝宝石,铂...)与不同尺寸规格的标准样品,供用户自由选择。

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、高粘度液体以及粉末样品。又如适合于 H_2 下测量的相关附件,以及湿度控制系统,等等。所有这些,都是为了适应客户千变万化的应用需求,提供客户最宽广而灵活的选择空间。

附:关于 DIL 与 TMA

在 DIL 的设计原理中,推杆对样品的作用力很小,原则上对样品无影响,可忽略不计。(实际上亦与所测样品的刚硬度有关。如金属或陶瓷的膨胀测试,通常很少考虑加载力的影响)

若在这类测试中,作用在样品上的负载力可控性更强,对膨胀/收缩的影响不可忽略(如对于很多较柔软的高分子材料的测试),则通常称为热机械分析(TMA)。

DIL 与 TMA,都可在一定的温度程序下,进行样品的膨胀与收缩的测试。但一台典型的 TMA 仪器,所能提供的形变模式通常更多。除与 DIL 相类似的压缩/膨胀模式外,还有拉伸、针入、以及三点弯曲模式,有些 TMA 仪器除常规的静态力模式外,还支持进行动态调制力模式下的测试。详见《TMA 原理与应用》。

DIL 方法国际定义:

"A technique in which a dimension of a substance under negligible load is measured as a function of temperature while the substance is subjected to a controlled temperature program." (ICTA, ASTM E 473-85)

DIL/TMA 部分相关国际标准:

- ASTM E 831-86: "Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis"
- EN 103: "Ceramic Tiles: Determination of Linear Thermal Expansion"
- EN 821: "Advanced Technical Ceramics - Thermophysical Properties: Part 1 - Determination of

Thermal Expansion"

- DIN 51045, Parts 1-5: "Determination of Thermal Change in Length of Solid Materials"
- DIN 52324: "Glass: Determination of the Transformation Temperature"
- DIN 52328: "Glass: Determination of the Mean Coefficient of Thermal Expansion"

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司 应用实验室
徐梁

初稿：2005. 7.

最后修订于：2013. 6.

技术支持邮箱：nsi-lab@netsch.com

www.netsch.cn