

Thermomechanical Analysis (TMA)

For registered user

© 2005, TA Instruments - Waters LLC
© 2011 - Translation to Korean, TA Korea



Q400 TMA



Part 1. 장비에 대해



TMA : 기술

TMA는 통제된 환경 하에서
시간, 온도, 힘의 함수로
시료의 (선형) 길이 또는
부피 변화를 측정한다

➢ 기본 측정; **선팽창률**(coefficient of linear thermal expansion; CTE)

TGA; 기호 교육 © 2016 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

3



TMA로 알 수 있는 것

- **상호 적합성(Compatibility)**; 같이 붙여 사용하는 물질
e.g., base와 코팅, 인접한 얇은 층들, 강화제/충진제와 사용 고분자, 밀봉재(seal)나 캡슐/보호재 등
- **재료의 적절한 선택(Suitability of materials)**; 거친 환경이나 극단적인 온도에서 사용하는 경우
e.g. 브레이크 라이닝, 자동차 개스킷, 창문 밀봉재, 납땜 조인트, 접착제, 보호 코팅
- **재료의 물리적 특성과 역학적 성질**
필름과 섬유 포함
- **최적 공정 조건**
생산의 효율성, 경제성, 제품 품질 등 - 고분자 curing의 속도 및 비율을 판단 가능

TGA; 기호 교육 © 2016 TA Instruments Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

4



기본 측정인 선팽창률에 영향을 주는 요소들

- 가열 속도(Heating Rate)
- 가열/냉각(Heating & Cooling)
- **Aging** [stress relaxation]
- 분자량 및 분자량 분포
- **가소제** (Plasticizer)
- 충진재 (Filler)
- **다층 구조** (multilayer)
- **결정 비율** (Crystalline Content)
- 공중합 (Copolymers)
- Side Chains(branch)
- 고분자 주쇄(Backbone)
- 분자간 결합(e.g. 수소 결합)
- **큐어링** (curing)

분자 운동성(mobility)에 영향을 주는
어느 것도 Cp/Tg, CTE에 영향을 주게 됨

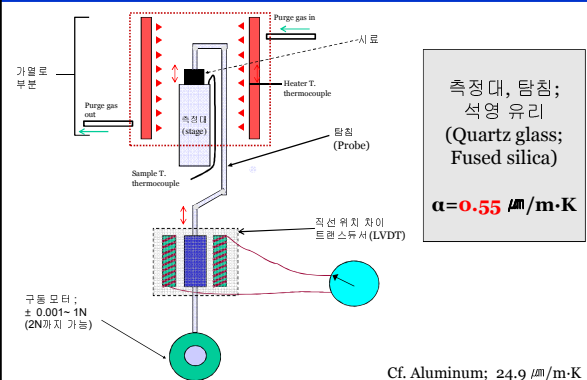
TGA; 기호 교육 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

5



TMA : 작동 도식



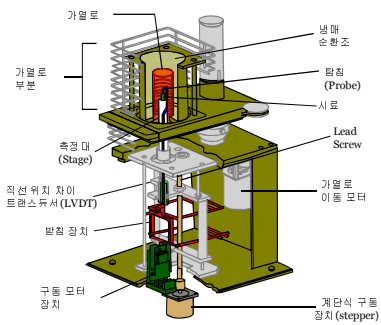
TGA; 기호 교육 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

6



TMA : 구조 도면



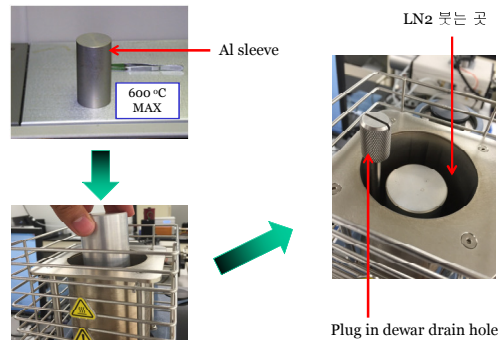
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

7



저온 사용; not MCA70



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

8



MCA 70



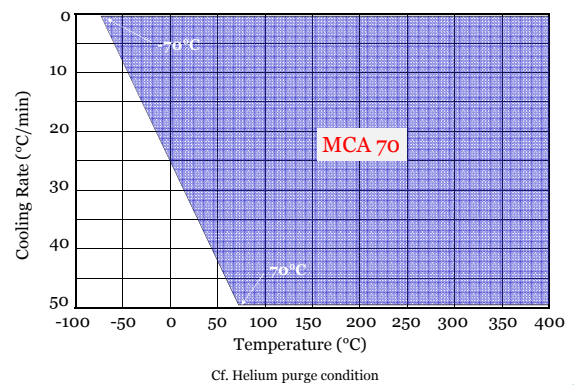
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

9



MCA70 Performance Envelope



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

10



Part 2. 실제 측정I

Signal, Probes



TMA : 측정 신호

➤ 길이(변형률); 영점에 대한 변화

* 길이의 변화율; 시간, 온도

- dL/dt = 크리프 (Creep; flow)

- dL/dT = 선팽창률 (Coefficient of Thermal Expansion; CTE)

➤ 변형력(팽창, 또는 수축 힘)

➤ 온도

➤ 시간

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

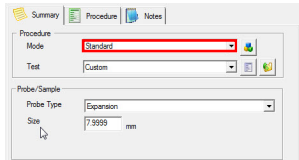
<http://www.tainstruments.com>

12

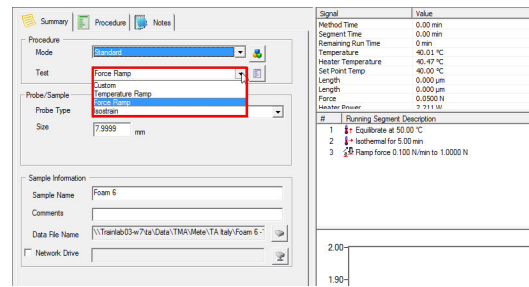


TMA Modes of Operation

- Standard Mode
- Calibration Mode
- Advanced Modes (only available on Q400 EM)
 - Advanced
 - Creep
 - Stress Relaxation
 - Modulated TMA
 - Dynamic TMA



Standard Mode Tests



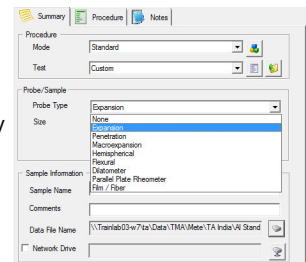
TMA: 측정 양식(Modes of Operation)

- 압축 측정 양식(Compression Mode)
 - 팽창(Expansion)
 - 침투(Penetration)
 - 굴곡(Flexure)
 - 부피 변화[Dilatometry]
 - 평행판 레오미터(Parallel Plate Rheometry)
- 인장 측정 양식(Tension Mode)
 - 필름/섬유(Films and Fibers)


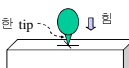

cf. 유리전이(Glass transition)

Probe 종류 선택

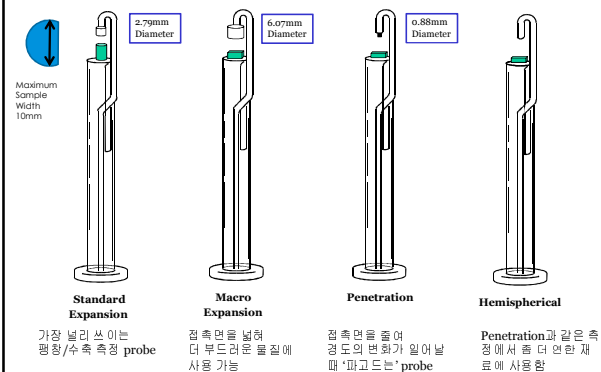
- Compression
 - Expansion
 - Penetration
 - Dilatometry
 - Flexure
 - Parallel Plate Rheometry
- Tension
 - Films and Fibers



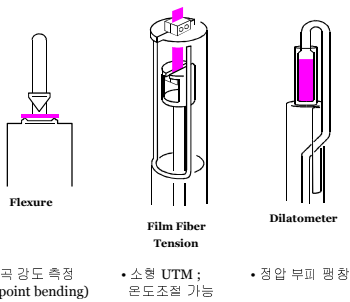
TMA : 기본 응용 분야

- 열 팽창(Expansion) 수직
 
- 침투(Penetration)
 
- 필름/섬유 – 변형력/변형률(Stress/Strain) 고정
 
- Dilatometer (Volume change)
- [평행판 레오미터(Parallel Plate Rheometer)]

탐침(Probe)과 측정대(Stage)의 기본 모양



TMA : 탐침(Probe)과 측정대(Stage)의 기본 모양(2)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

19



TMA : 팽창 (Expansion) 탐침

- 측정:
 - 선팽창률(Coefficient of Thermal Expansion; CTE)
 - 유리전이 온도(Glass Transition Temperature)
 - 고분자의 압축 탄성률(Compression Modulus)
- 표준(Flat tipped standard) 탐침이 가장 일반적
- 대형 팽창(Macroexpansion) 탐침은 표면적이 넓어서 연하거나 불규칙한 물질들, 분말, 저온에서 동결된 액체 등에 적합함

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

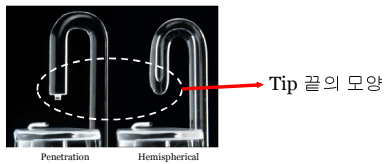
<http://www.takorea.co.kr>

20



TMA : 투과 (Penetration) 탐침

- 측정:
 - 연화점, 용융점
 - 코팅과 필름의 두께 평가
- 반구형 끝 모양인 선택사양(hemispherical tip)
 - 더 무른 시료 측정용 선택사양임



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

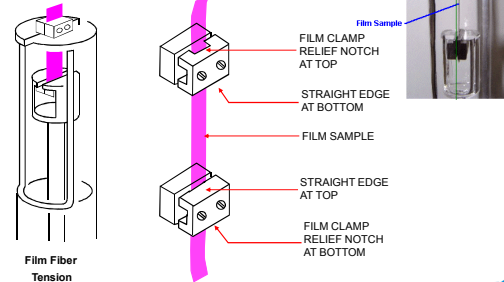
<http://www.takorea.co.kr>

21



TMA : 필름 / 섬유 Probe (세부)

- 측정:
 - film/fiber CTE
 - 변형률/변형률 ; 소형 UTM 사용 가능
 - Tg, 잔류응력(residual stress)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

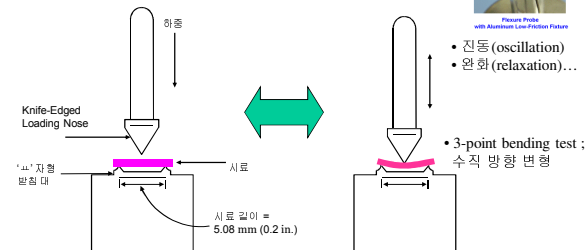
<http://www.takorea.co.kr>

22



TMA : 굴곡 Probe / Stage (세부)

- 라미네이트(laminate)와 복합 재료(composite) 같이 딱딱한 재료의 변형(굽힘, 휨)을 측정
- 두 군데에서 받쳐 주고 가운데에서 힘을 가함
Cf. [탄성률 계산식](#)



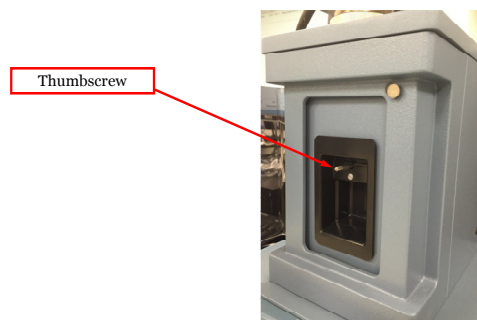
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

23



Probe Lock의 위치



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>



Part 3. 실제 측정II

Baseline, Calibration



TMA : 시료 준비, 실험 조건

- 시료 준비(Sample Preparation)
 - * 덩어리(Bulk) - 팽창 탐침용으로는 평행면을 사용
 - 투과 탐침용으로는 평평해야 함
 - * 필름/섬유 - 잘라서 loading
 - tears/cracks 등이 없도록 다듬음
 - * 방향성(orientation; 비등방성)
 - 주로 가공 때문에 방향에 따라 CTE값이 다를 수 있음
- 힘(변형력) ; 최대 1.0N
 - 팽창 탐침 - 낮은 힘 (0.001 ~ 0.05 N; 0 ~ 5 g)
 - 투과 탐침 - 높은 힘 (0.05 ~ 0.5 N; 5 ~ 50 g)
 - 필름/섬유 - 높은 힘 (0.2 ~ 0.4 N; 20~40 g)

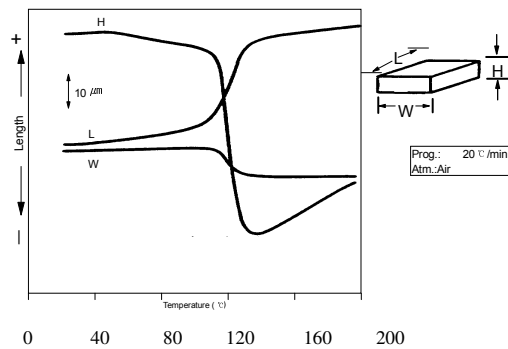
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

26



유리 - 에폭시 PCB의 방향성과 CTE



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

27



TMA : 시료 준비, 실험 조건 (2)

- 두께
 - CTE ; 5mm 이상 권장(대체로 2mm면 충분)
 - 열적 전이 ; 2mm 이하
- 가열 속도(ramp rate)
 - DSC보다 느리게 ($\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)
 - 얇거나 열전도율이 좋은 시료는 좀 빨리 가열 가능
- 퍼지 기체(Purge Gas)
 - 300°C 이하 ; He가 열전도율이 커서 가장 좋음
 - 300°C 이상 ; N₂를 사용 (He 는 furnace에 부담이 많이 감)
 - Flow Rate = 50 mL/min.

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

28



TMA : 시료 두께에서 고려할 점

- 기억할 것; 감도와 측정 기준선(Baseline)
 - 장비 감도; $0.1 \mu\text{m}$
 - 측정 기준선 성능 ; $0.5 \mu\text{m}$ drift(500°C 이상)
- 시료 두께(길이)를 선택할 때는
 - 측정 기준선 변동 및 감도보다 두께 변화가 커야 함
- 침투 탐침; 최소 두께 $0.5 \mu\text{m}$ (감도의 5배)
- 필름/섬유 탐침; 최대 두께 0.3 mm , 최대 너비 4.5 mm (Standard mode 기준)

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

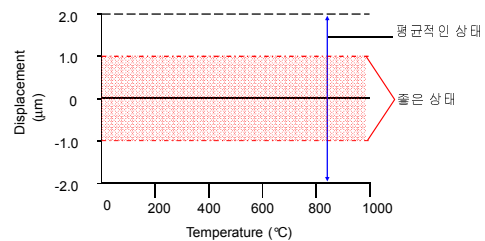
<http://www.tainstruments.com>

29



TMA : 측정 기준선 (Baseline) 상태 판정

Sample: None
Probe: Expansion
Heat Rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Purge Gas: N₂ or Air



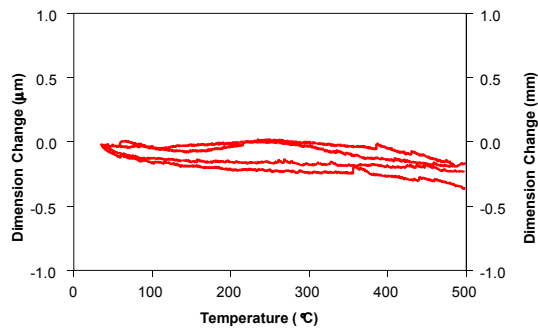
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

30



TMA 측정 기준선 (Baseline)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

31



TMA : 시료 CTE에 미치는 측정 기준선 성능의 영향

측정 기준선 성능이 $\pm 1\mu\text{m}$ 바뀔 경우, CTE of $20\mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ 인 시료에서 0 ~ 500 °C 측정을 한 경우

$$1\text{mm} \times \frac{20\mu\text{m}}{\text{m}^\circ\text{C}} \times 500^\circ\text{C} = 10\mu\text{m displacement}$$

측정 기준선 요동(μm)	시료 두께(mm)	0~500°C 길이 변화(μm)	Error (%)
± 1.0	0.1	1	± 100
± 1.0	1.0	10	± 10
± 1.0	10	100	± 1

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

32



TMA Precision; ASTM E 831

- Q400을 포함하는 TMA의 일반 측정을 규정해 놓은 ASTM E 831의 TMA 측정 정밀도 값 규정
 - 길이 8mm sample
 - $\Delta T > 100^\circ\text{C}$
 - interlab comparison
- $\alpha > 20 \text{ ppm/K}$; $\pm 2.6\%$, 최대 deviation 3.7%
- $\alpha 5 \sim 20 \text{ ppm/K}$; $\pm 5.1\%$, 최대 deviation 7.8%
- $\alpha 1 \sim 5 \text{ ppm/K}$; $\pm 12\%$, 최대 deviation 61%.

cf. How can we enhance the reproducibility?

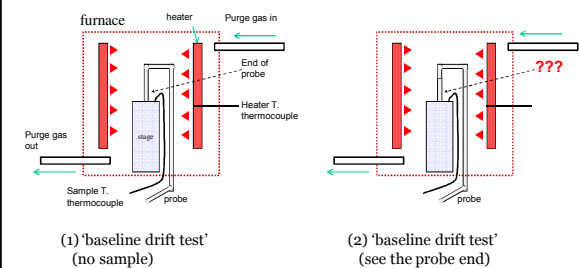
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

33



'Minimum CTE'



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

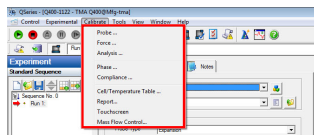
<http://www.takorea.co.kr>

34



TMA : 장비 보정(Calibration) 순서

- 탐침(Probe) 보정
- 힘(Force) 보정
- 온도 보정
- 셀 상수(Cell Constant)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

35



TMA : 탐침(Probe) 보정

- LVDT와 힘 보정 ; 여러 가지 탐침 종류들의 질량이 다르기 때문에 필요함
- 탐침 종류를 바꿀 때마다 실행해야 함
- "Calibrate - Probe" 메뉴로 가 screen prompt를 실행

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

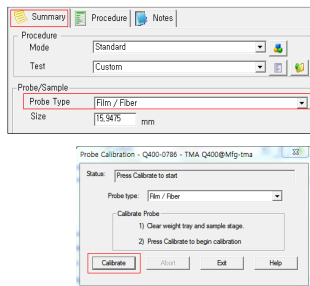
<http://www.takorea.co.kr>

36



Probe Calibration 방법

1. Probe 선택
2. Calibrate – Probe
3. Calibrate
4. 끝나면 Exit



▶ 동영상 : <http://youtu.be/H18-yRxK61I>

TMA : 힘 보정

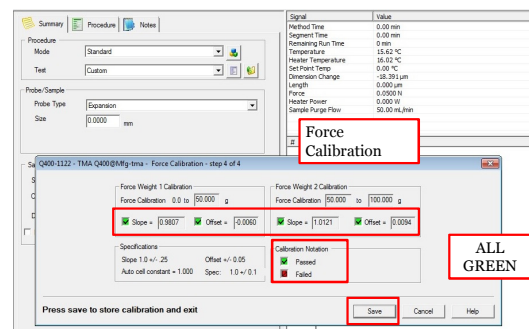
- 시료 측정대 위에 있는 탐침이 시료에 가하는 힘을 보정
- 영(zero)과 표준 중량 사용
- 추천 중량은 50 gram (10~100g 가능)
- screen prompts 따라가면 OK
- 힘 보정 상수 ; 1.0 ± 0.25 여야 함

중량 추가 트레이(Weight Tray)



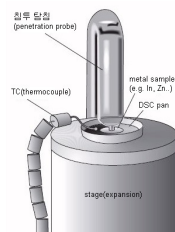
Weight Tray

Force Calibration 결과



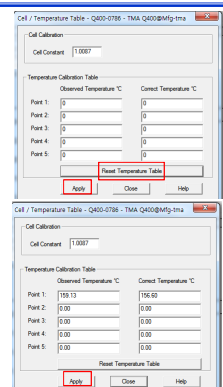
TMA; temperature calibration setting

- Expansion stage
- Penetration probe
- 오른쪽 그림에 유의
- 주의
 - metal은 눌러서 미리 평평하게 펴야 함
 - DSC pan을 사용해야 함
 - metal Tm 사이는 100°C 이상 떨어 놓을 것
 - film/fiber probe ; metal wire

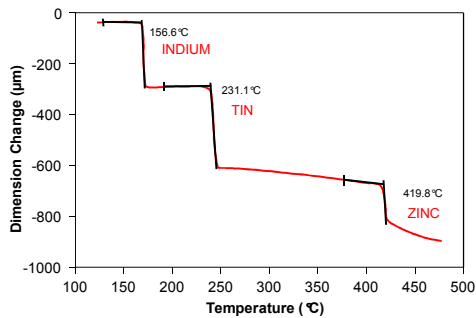


Temperature 보정 방법

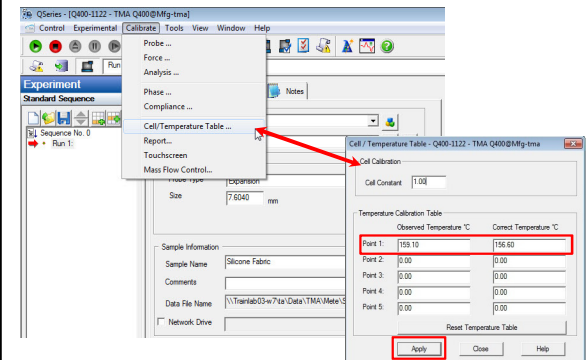
- Calibrate – Cell/Temperature Table ; Reset
- Procedure ; Calibration Mode
- Probe Type ; Penetration
- Zero length 시행
- Probe up
- DSC Hermetic Lid 위에 Indium loading
- Measure ; Sample 두께 측정
- Furnace close를 눌러 닫음
- Preload force 0.2N 정도
- 분석 후 Table에 값 입력 후 Apply



TMA : 온도 보정 Chart



Cell/Temperature Table



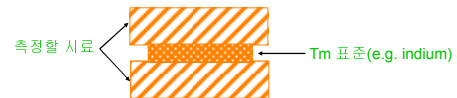
TMA ; 측정 조건 최적화

- TMA는 전이 온도를 측정할 때 대단히 민감한(DSC에 비해 10배 이상) 방법이지만, 다음 이유로 가능한 것보다 사용 빈도가 낮음
- 이 정도의 높은 감도는 투과(penetration) 또는 인장(tension) 탐침을 써서 중량을 무겁게 해야 (50~100g = 0.5~1.0N) 얻을 수 있음
- 전이 온도가 DSC로 얻는 값과 다른데(보통 5~10°C 높음) CTE가 Cp 변화와 온도가 다른 것도 있지만, TMA가 시료 온도를 정확히 측정하기 어렵기 때문이기도 하다.

TMA ; 측정 조건 최적화

[내부 Tm 표준 방법]

- 측정할 시료 사이에 Indium 등의 표준 금속을 삽입



측정할 시료를 DSC와(또는) TMA로 측정해 본다.

- 결과를 분석하고, 금속 표준의 Tm onset을 측정
- Tm 표준이 보이는 용융 거동에 따라, 측정할 시료의 실제 온도와 TC의 온도 값 사이의 편차를 알아낼 수 있다.

e.g. Indium의 녹는점이 시료 온도의 156.6°C가 돼야 함

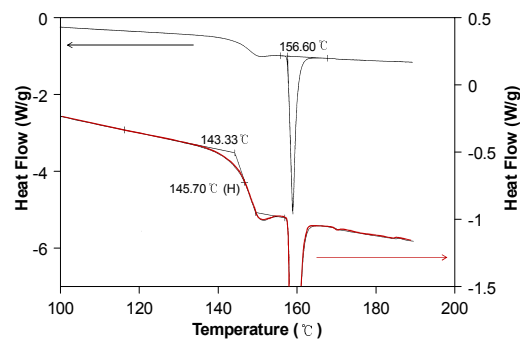
DSC/TMA의 비교; internal Tm 표준 측정 결과

Results

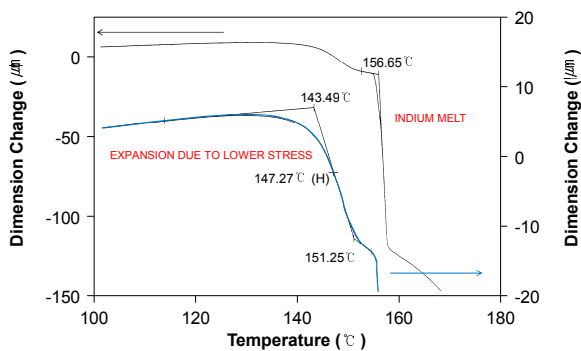
Condition	Tg (°C) Onset	Tg (°C) Midpoint	Temp (°C) Correction
DSC, 5°C/min	143.3	145.7	--
TMA, 5°C/min, 0.2N	143.5	147.3	6.1
TMA, 5°C/min, 0.5N	141.2	145.8	4.2
TMA, 10°C/min, 0.5N	140.1	145.6	9.4

Note: Expansion probe(TMA). TC는 실온에서 보정

DSC; PC(Polycarbonate)와 Indium, 5 °C/min



TMA 측정; 5 °C/min, Expansion Probe, 0.2N



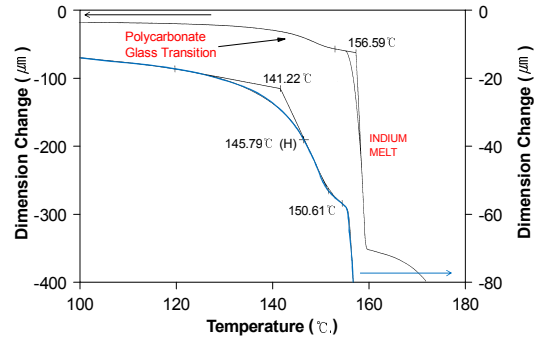
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

49



TMA 측정; 5 °C/min, Expansion Probe, 0.5N



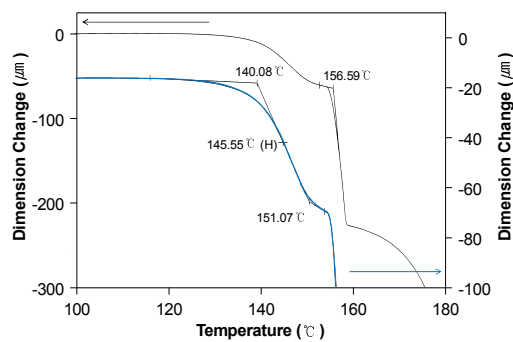
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

50



TMA 측정; 10 °C/min, Expansion Probe, 0.5N



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

51



TMA: 셀 상수(Cell Constant) 측정

정의; cell constant $\equiv \frac{\alpha_{Al, \text{이론적}}}{\alpha_{Al, \text{측정치}}}$

셀 상수 보정

- 정확도(accuracy)를 개선할 수 있지만, 재현성(reproducibility)을 개선하지는 못한다.
- 2% 내의 정확도가 필요할 때 실행

값; 1.0 ± 0.05 이어야 함

실행 방법

- Calibration Mode setting
- Al 표준(원통형)을 측정이 필요한 온도 내에서 가열
- "Calibrate - Analysis" 기능을 사용하여 셀 상수를 계산

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

52



셀 상수 (Cell Constant) 측정 방법

- Calibration mode 선택
- Al Cylinder 올려두고 Measure ; 대략 8mm 나옴
- Force 0.1N
- Method;

#	Running Segment Description
1	Flow rate 150 mL/min
2	Isothermal for 5.00 min
3	Flow rate 50 mL/min
4	Isothermal for 1.00 min
5	Ramp 5.00 °C/min to 220.00 °C

- Calibrate - analysis 에서 측정한 file 불러옴
- CTE 분석 범위는 100 ~ 200 °C
- Analysis - Accept

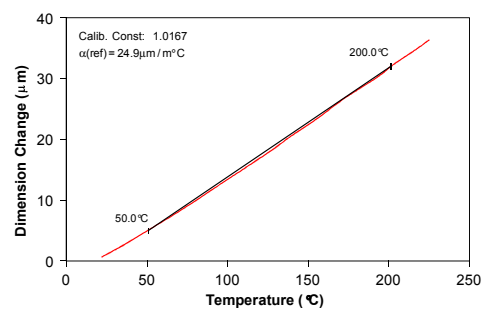
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

53



TMA: 셀 상수(Cell Constant) 측정 - Al 표준 시료



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

54



Thermal Expansion – Calibration Constant

- Standard Materials
 - TAI Aluminum Standard (not certified, provided in the TMA kit)
 - TAI Traceable Aluminum Standard
 - NIST Traceable Copper Standard

Thermal expansion

NIST-731L1	Borosilicate glass 6.4 mm x 51 mm Certified values for thermal expansion as a function of temperature (80-680 K)	5 cm
NIST-731L2	Borosilicate glass 6.4 mm x 102 mm Certified values for thermal expansion as a function of temperature (80-680 K)	10 cm
NIST-731L3	Borosilicate glass 6.4 mm x 152 mm Certified values for thermal expansion as a function of temperature (80-680 K)	15 cm
NIST-738	Stainless steel Certified values for thermal expansion as a function of temperature (293-780 K)	51 x 6.4 mm

영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

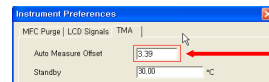
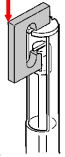
<http://www.takorea.co.kr>



TMA: 필름/섬유 Offset 값 보정

- 방법 A:
 - Zero the probe
 - Measure combined thickness of stage and probe
 - Enter value into **Parameters/Cell Constant** field
- 방법 B:
 - Zero the probe
 - Slide *calibration fixture* around stage and probe
 - Press "Measure Length" on keypad
 - Calculate new offset and enter as above
 - Offset_{new} = Offset_{old} + 5.00 - measured length

Calibration Fixture
(5mm)



Tool-Instruments preferences.
운용 화면 오른쪽 위 signal의
Sample length가 5mm가 나오도록 값 수정

영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

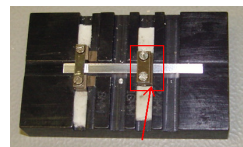
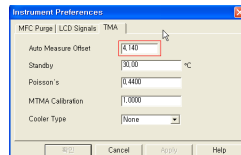
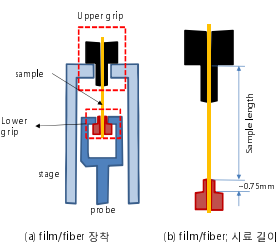
<http://www.takorea.co.kr>

56



필름/섬유 Probe 장착 Tip

- 두께 0.3 mm 이하일 때
- 두께 0.3~0.4 mm 이상;
Offset 0.75 mm 더한 값 입력



영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

57



TMA: 측정 에러의 요인

선 팽창계수(CTE)

- 시료가 너무 얇은 경우 ; >5mm가 가장 정확한 결과

- 시료 TC가 제 위치에 있지 않은 경우; TC 끝이 측정대(stage)와 접하지만 시료와 닿지는 말아야 함
- TC가 허공에 떠 있으면 안 됨

전이 온도(Transition Temperatures)

- TC를 제 위치에 놓았는가(CTE 측정 때와 같음)
- 시료의 열적 이력(Thermal history)이 Tg 모양을 바꿀 수 있음 ; 'heat-cool-reheat' 실험으로 열적 이력을 제거하는 방법이 좋음

영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

58



TMA: 측정대(Stage)와 열전쌍(Thermocouple)



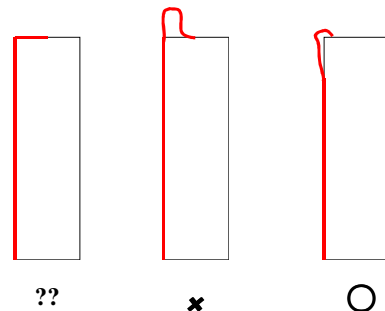
영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

59



TMA: 열전쌍(Thermocouple) 위치



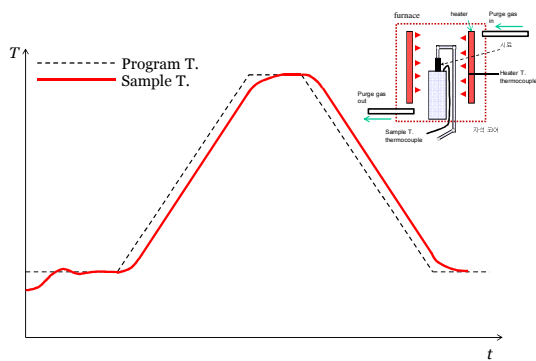
영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

60



열분석기; 온도 제어



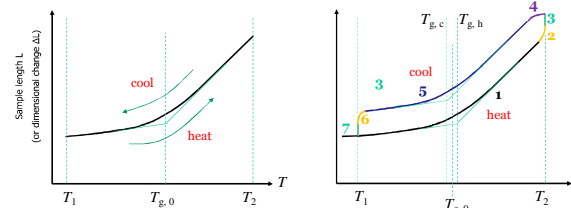
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

61



실제 heat - cool chart



(1) 'ideal' heat/cool curve

- 승온/냉각에 상관없이 동일함; 즉 hysteresis가 없음
- 실제 ramp rate 'zero'에서만 가능

(2) real heat/cool curve

- 승온/냉각 때 hysteresis가 나타남
- Heat/cool endpoint □ control 문제
- Isothermal/ramp □ (initial) equilibration

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

62



Part 4. 실제 측정III

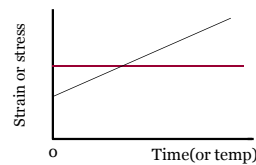
Results and Application



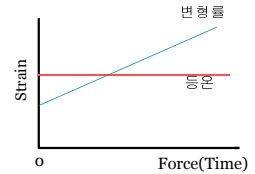
TMA: 측정 양식(mode)

- 기본 측정 (standard mode) ; temp/force ramp
- EM mode 측정
 - 변형력/변형률
 - Dynamic TMA & Modulated TMA
 - Creep & recovery, Stress relaxation

1. 기본 측정
- temp. ramp



2. 기본 측정
- force ramp



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

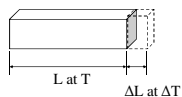
<http://www.tainstruments.co.kr>

64



TMA: 열팽창 측정(standard mode)

열팽창 계수 (Coefficient of thermal expansion; CTE)



CTE;

$$\alpha \equiv \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \left(= \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \right)$$

Unit ; $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$

유리전이 (Glass Transition; Tg)

Delamination/Decomposition

- 박막 벗겨짐 (delamination) ; 열팽창율이 달라서 2개 이상의 다른 물질의 박막 계면에서 벗겨지는 현상
- 분해 (decomposition) ; 화학적 (열) 분해에 의해 길이나 부피, 강도 등에 변화가 일어나는 현상

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

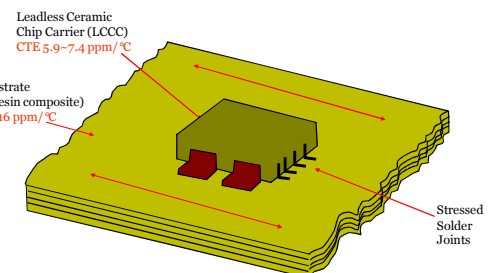
<http://www.tainstruments.co.kr>

65



TMA: 열팽창 불일치의 사례

A.M./ Ibrahim, et al. in Materials Characterization by Thermomechanical Analysis, ASTM STP, 1136, A.R. Riga and C. M. Neag, Eds., ASTM, Phila., (1991), pp 161-167



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.co.kr>

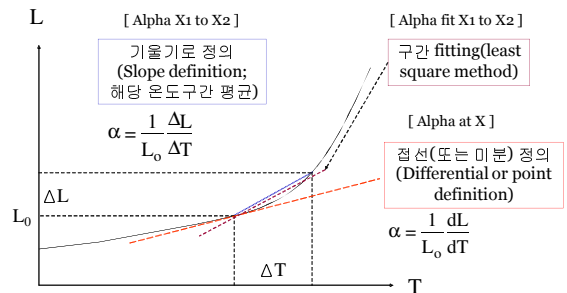
66



TMA: 선팅창률(CTE)

- 선팅창률(Coefficient of Thermal Expansion; CTE)
 - 온도 변화 (ΔT) 에 대한 길이 변화 (ΔL)를 정량적으로 측정
 - 복합 구조(composite structures)에서 특히 응용 분야에서 중요함
 - 여러 가지 방법으로 계산할 수 있음 ; point CTE는 재현성/정확성이 좀 낮은 편임
 - 가공(연신, 압력, 냉각률...) 이력에 따라 배향 구조가 다른 시료에서 매우 달라질 수 있음
 - 5mm보다 두꺼운 시료에서는 높은 정확도와 재현성이 있음

TMA: CTE (α)의 정의

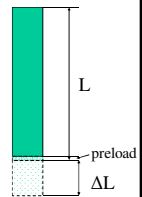


TMA: 열팽창 – 일반적 고려 사항

- ASTM(American standard of testing method) E831
- 정밀도는 다음 사항에 의존
 - 시료의 길이 ; 짧으면 전체 열팽창이 너무 적음
 - 온도 변화 범위 ; 온도 변화가 작으면 적음
 - CTE ; 세라믹, 고분자, 금속..... 재질에 따른 차이
- 표준 시료 측정 ; 표준편차 ~2%
 - 길이 8mm, 100°C 범위, CTE > 5μm/m°C

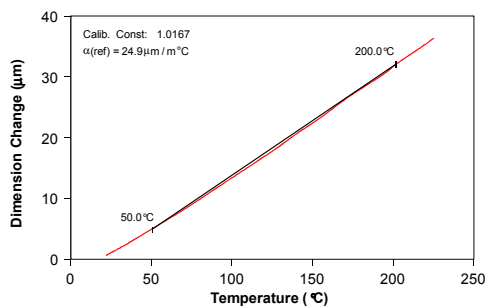
TMA: 열팽창 – 실험 조건

- (preload) Force ; 0.01 ~ 0.05N
 - 필름/섬유 시료를 ‘약간 당겨’ 주어 noise를 줄임
 - 측정 온도 범위에서 견고한 시료 ; 0.1N 이상
- 승온 속도 ; 표준은 5°C/min.
 - 3°C/min 등 더 낮은 편이 바람직함
- 시료 두께 ; 최적화
 - 시료 두께가 적당해야 걸리는 하중이 적당함
- 비결정성 고분자
 - PET 같은 결정성 polymer의 경우 결정화하면 시료가 딱딱해져서 열팽창이 크게 감소



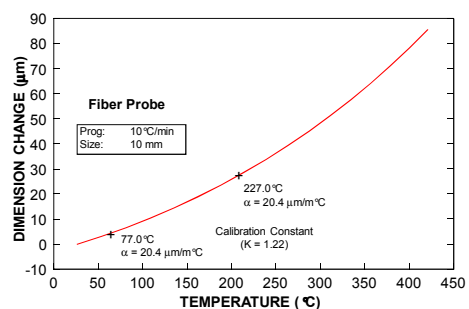
TMA: 8mm Al 표준의 팽창

* Slope definition of CTE (구간 평균 CTE)



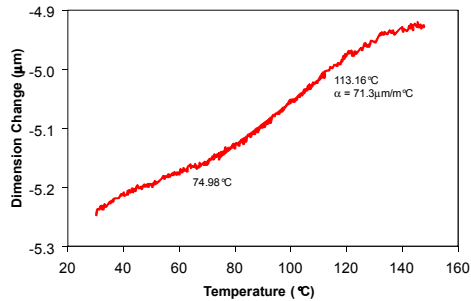
TMA: 0.25mm 지름인 Al 선의 팽창

* Point definition ; 특정 온도에서 미분치
- 넓은 범위의 비선형 열팽창을 잘 보여 줌



TMA: 폴리이미드 필름(Polyimide Film)

- Y scale이 매우 적어 약간의 noise가 있으나 전체적으로 문제가 없음
- 감도(sensitivity) ; 15nm (0.015 μm)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

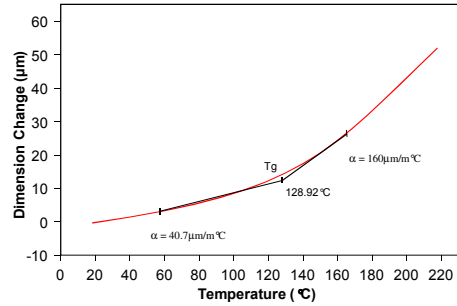
<http://www.takorea.co.kr>

73



TMA: PCB 라미네이트 시료의 Z-축 팽창

- Tg ; secondary transition - Tg 전후에서 열팽창률이 다름



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

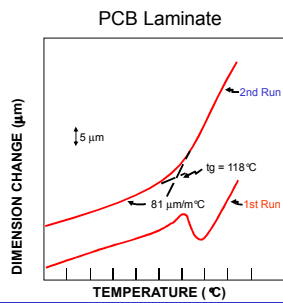
<http://www.takorea.co.kr>

74



TMA: 장비 내에서 열이력을 변경한 경우

- * 시료 ; 가공 history에 따른 이력이 보통 잔류
- 잔류응력(residual stress), 배향(extension), 휘발성 물질(volatiles)..



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

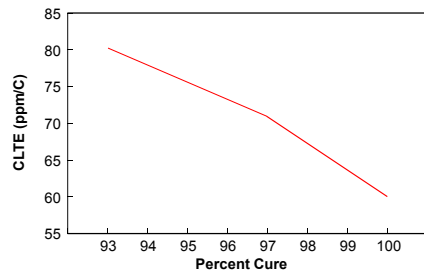
<http://www.takorea.co.kr>

75



TMA: CTE와 Sheet MC(SMC)의 경화율

- * Networking by cure ; 고분자 crosslinking이 열 팽창률을 낮춤
- cure temperature 전후에서 열 팽창률이 변화



R. D. Adams in *Materials Characterization by Thermomechanical Analysis*,
ASTM STP 1136, Riga and Neag Eds., ASTM, Phila. (1991) pp 150-160

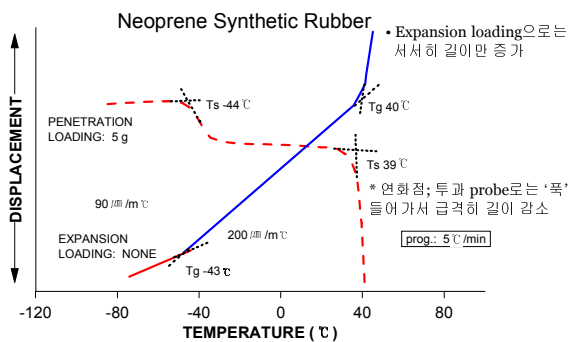
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

76



TMA: Tg와 연화점



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

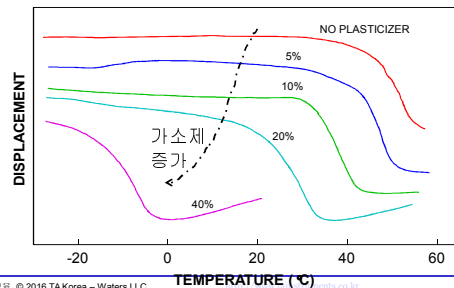
77



TMA: Polyvinylbutyral 내의 가소제의 영향

Pollinger and Messing, *Materials Science Research*, 19
(Advanced Materials Characterization 2), (1985), pp 359-370

- * 가소제(plasticizer) ; 분자 유동성(molecular mobility) 증가
- > 첨가량 증가에 따라 Tg, 강성(stiffness) 감소



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

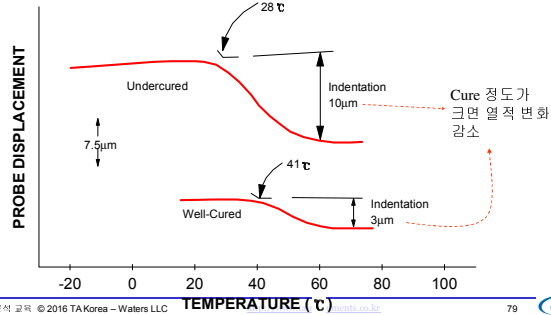
78



TMA: 아크릴 코팅의 연화

Schoff & Kamarchik in *Materials Characterization by Thermomechanical Analysis*, ASTM STP, 1136, Riga and Neag Eds., ASTM, Phila., (1991), pp138-149

* Cure ; crosslink 증가로 전자기 network를 이룸
→ cured fraction이 증가할수록 열에 의한 부피/강성(stiffness) 변화 감소



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

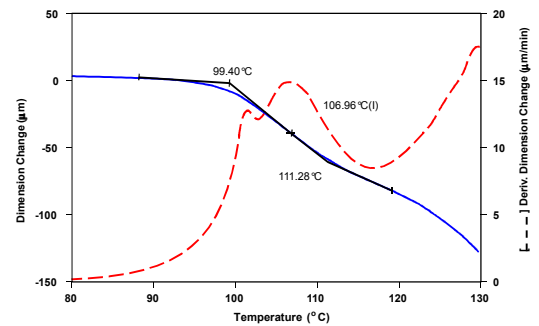
<http://www.ta-instruments.com/>

79



TMA: 폴리스티렌(Penetration probe)

* 경우에 따라 penetration rate가 변화를 일으키는 수가 있음
Why? 이 경우는 additive.



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

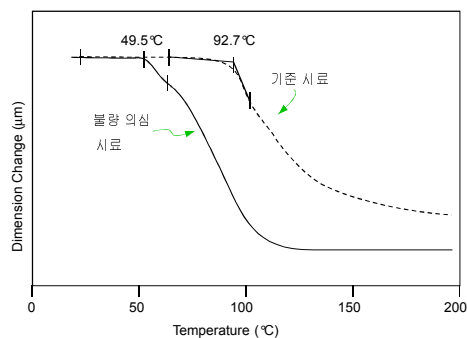
<http://www.ta-instruments.com/>

80



TMA: Wire 코팅 – 잔류 용매의 영향

* 잔류 용매; 가소제로 작용하여 분자 이동성(molecular mobility) 증가
→ Tg, 강성(stiffness) 감소



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

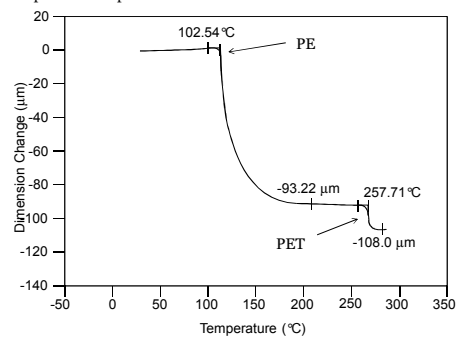
<http://www.ta-instruments.com/>

81



TMA: 다층 필름 - penetration probe

* 다층 필름의 경우, 재료에 따라 몇 개의 연화점이 나타남
→ penetration point가 각 재료에 따라 여러 번 출현



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.ta-instruments.com/>

82



TMA: 굴곡 변형력, 변형률, 탄성률 계산식

[3-point bending probe]

$$E_b = \frac{s}{r} = \frac{PL^3}{4bDd^3}$$

$$r = \frac{6Dd}{L^2}$$

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

S = Stress, MPa (psi)

r = Strain, mm/mm (in./in.)

E_b = 탄성률 (Modulus of Elasticity), MPa(psi)

P = Load, N (lbf)

L = Span, mm (in.)

b = Width, mm (in.)

d = Depth, mm (in.)

D = Deflection of Mid-Span, mm (in.)

Cf. 세부 도면

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.ta-instruments.com/>

83



TMA: DTUL 측정 (ASTM D648)

하중을 주었을 때의 변형 온도 (Deflection Temperature Under Load; DTUL)

$$P = \frac{2Sbd^2}{3L}$$

$$D = r \frac{L^2}{6d}$$

P = TMA 하중(N)

D = 시료의 가운데에서 TMA probe의 위치 변화 (mm)

S = 변형력 (MPa) = 0.455 MPa (66 PSI) or 1.82 MPa (264 PSI)로 정해짐

b = 시료의 폭 (mm)

d = 시료 두께 (mm)

L = 시료 길이 (5.02mm; stage에서 정해진 길이)

r = 시료에 주는 변형률 (0.2%로 ASTM D648 dimensions에 정해져 있음)

영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

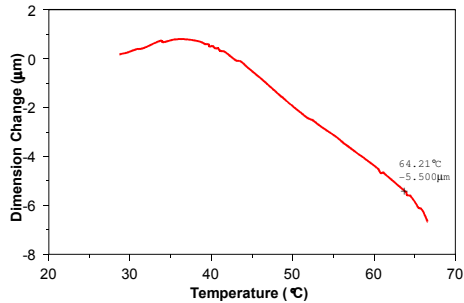
<http://www.ta-instruments.com/>

84



TMA: PVC DTUL - 455 kPa

- 변화 기준을 특정 수치로(e.g. 5/ μ m, 0.01%) 미리 설정해 놓은 경우 그 기준까지 변하는 온도가 DTUL임



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

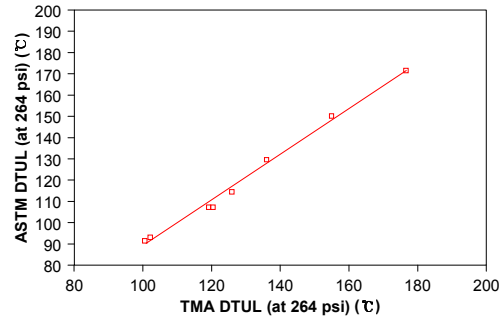
<http://www.takorea.co.kr>

85



TMA: DTUL 측정치의 비교

Riga and Collins, Materials Characterization by Thermomechanical Analysis, ASTM STP, 1156, ASTM, Phila., (1991)



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

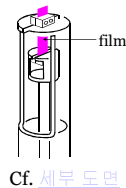
<http://www.takorea.co.kr>

86



TMA: 필름/섬유 - 변형력/변형률 측정

- Probe and Stage
 - 상당히 많이 사용하는 측정법
 - 시료의 두께 균일성이 측정에 중요
- Isostress measurement (CTE)
 - 균일한 하중이 걸림; CTE 측정임
- 등변형(Isostrain) 측정
 - 균일한 길이를 유지하며 힘 변화 측정; relaxation
- 변형력-변형률(Stress-strain) 측정
 - 역학적 특성; 실제적으로 초소형 UTM임.
 - Young's modulus, 파괴 신율, 항복점(yield point)...



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

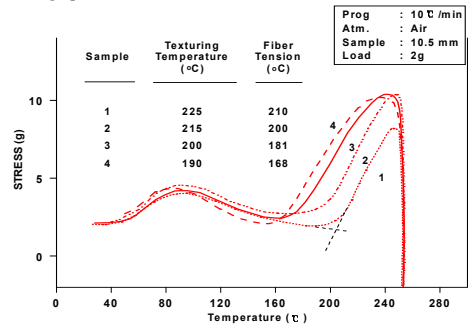
<http://www.takorea.co.kr>

87



TMA: PET 섬유 연신 조건 조사(Fiber Tension)

- 섬유 연신; 'drawing zone'을 넘어서 stress가 증가하는 영역이 되어야 '연신 과정이 종료'되었다고 간주
- 아래 graph에서 stress가 증가하는 온도가 시료마다 다를 수 있음



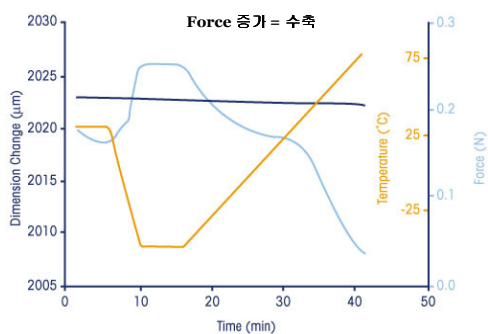
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

88



고분자 필름 - 등변형률(Isostrain) 실험



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

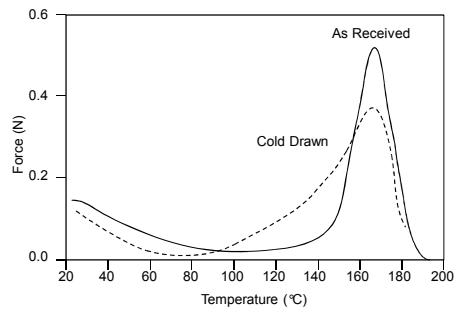
<http://www.takorea.co.kr>

89



TMA: 섬유의 변형(인장)력 분석

- As received; 170 $^{\circ}$ C의 peak가 상대적으로 대단히 큼 -> 큰 결정화 peak
- cold drawn; fiber 연신(extension)으로 인해 이미 결정화되어 상대적으로 결정화 peak 높이가 작은 편임



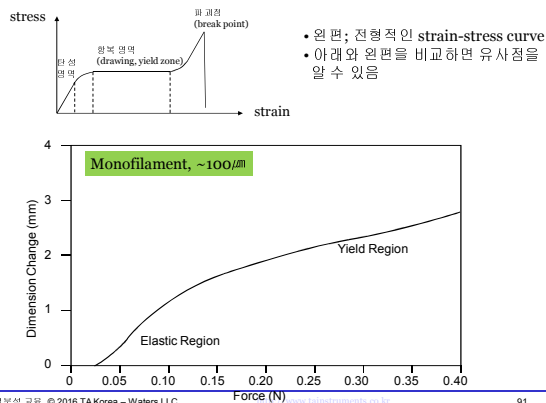
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.takorea.co.kr>

90



TMA: 폴리아미드(PA) 섬유 – 인장력/인장을 곡선



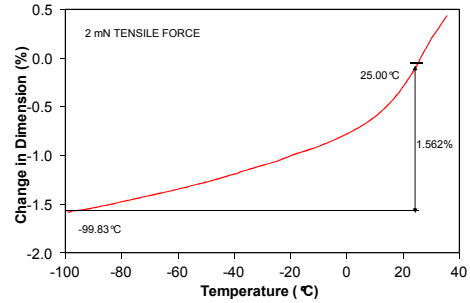
영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

91



TMA: 페인트 필름의 수축

- paint film의 수축률; paint가 substrate 표면에서 ‘벗겨지는가’에 중요함

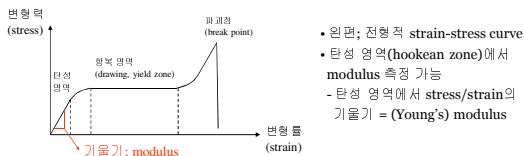


영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

92



TMA: 탄성률(Modulus) 계산(EM mode)



- 시료의 단면적(A)을 측정하고 기록
- 변형률-변형률 곡선을 얻기 위해 ‘Ramp Force’ method를 사용
- 힘(force; N)을 “길이 변화(Dimension Change; %)”에 대해 도시
- 곡선의 기울기를 계산. 결과는 N/%

100

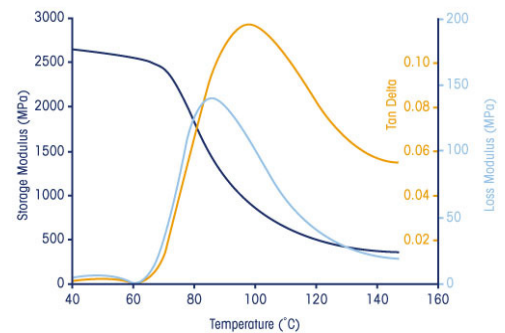
탄성률을 계산하는 식: $E \text{ (MPa)} = \text{slope} * A \text{ (mm}^2\text{)}$

영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

93



Dynamic TMA – PET Tg



영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

94



Cyclic TMA Test Protocol for Evaluation ; 전자 사용 재료 및 유전체(Electronic & Dielectric Materials)

- Zone 1: IPC TM650 – 2.4.24.5 [Tg 및 열팽창 ; 고밀도 연결(High Density Interconnection; HDI)과 미세 바이어스(microvias)에 쓰는 재료들].
- Zone 2: 납(Pb)이 없는 조립 과정의 열적 공정
- Zone 3: IPC 2.4.24.1 중의 T260 시험 방법 – 층 분리에 필요한 시간 (TMA Method)으로, 100°C/min 이상으로 가열해야 함

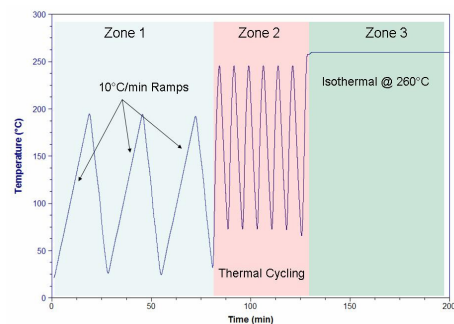
영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

95



Cyclic TMA Test Protocol for Evaluation of Electronic & Dielectric Materials

장비 on-off에 따라 온도가 급격히 올라가는 현상 simulation

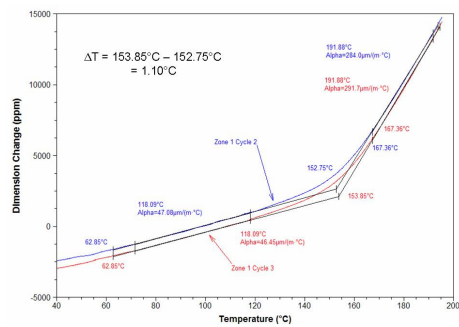


영문서 교역 © 2016 TA Korea – Waters LLC

96



Cyclic TMA Test Protocol for Evaluation of Electronic & Dielectric Materials

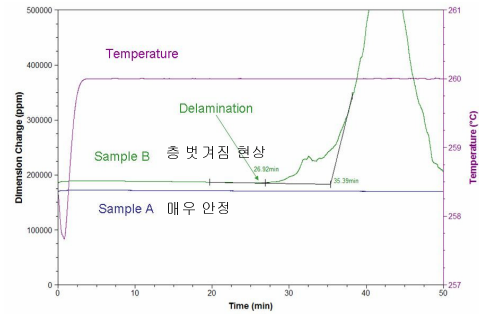


영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>



Cyclic TMA Test Protocol for Evaluation of Electronic & Dielectric Materials



영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>



Universal Analysis

Tips



Universal Analysis(UA) program

- **Menu 설명**
 - File
 - Edit
 - Graph
 - Tools
 - View
- Toolbar

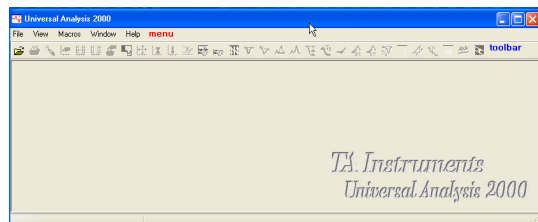
영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>



초기 화면

- **Menu 설명**
 - Menu bar; file, edit, rescale, graph, analyze, tools, view, macros, window, help의 주요 분류
 - Toolbar; 첫 부분에서 자유로이 icon을 추가/삭제 가능

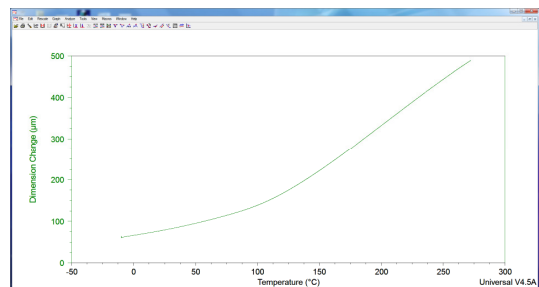


영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>



Menu ; File. Open 후 첫 화면

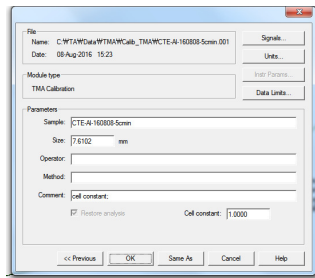


영문서 교역 © 2016 TA Korea - Waters LLC

<http://www.tainstruments.com>

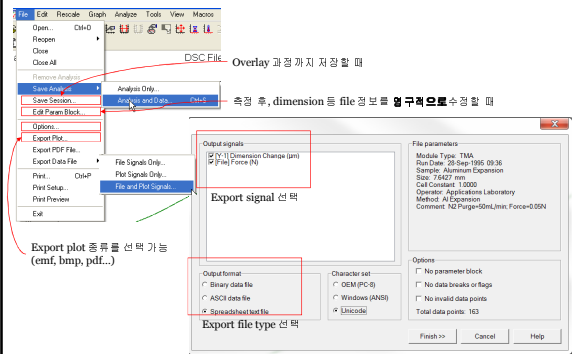


Menu ; File. Open 'same as'



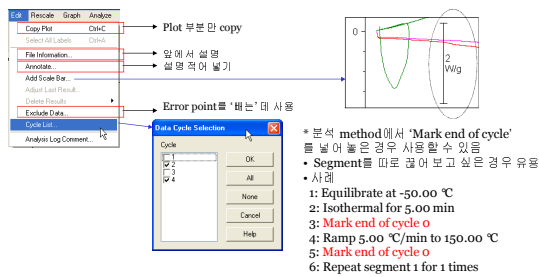
앞 파일에서 'graph'를 설정해 놓은' 대로 다음 file을 열 수 있습니다.

Menu ; File



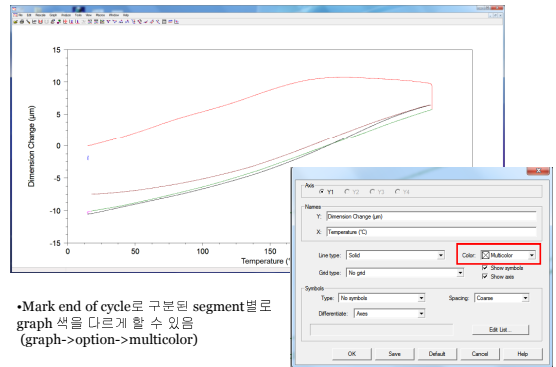
Export plot 종류를 선택 가능 (emf, bmp, pdf...)

Menu ; Edit



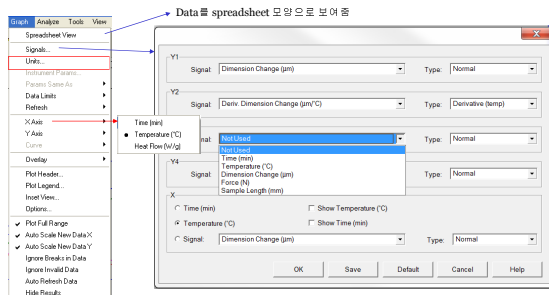
* 분석 method에서 'Mark end of cycle'를 넣어 놓은 경우 사용할 수 있음
 • Segment를 따로 끊어 보고 싶은 경우 유용
 • 사례
 1: Equilibrate at -50.00 °C
 2: Isothermal for 5.00 min
 3: Mark end of cycle o
 4: Ramp 5.00 °C/min to 150.00 °C
 5: Mark end of cycle o
 6: Repeat segment 1 for 1 times

Menu ; Edit

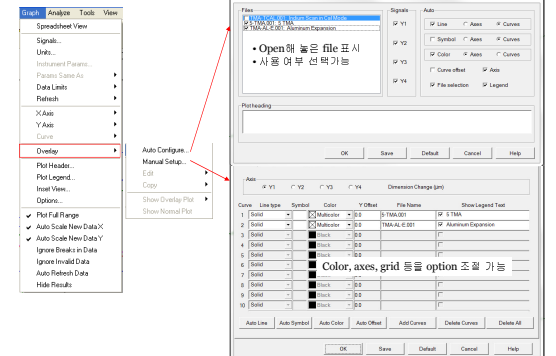


• Mark end of cycle로 구분된 segment별로 graph 색을 다르게 할 수 있음 (graph->option->multicolor)

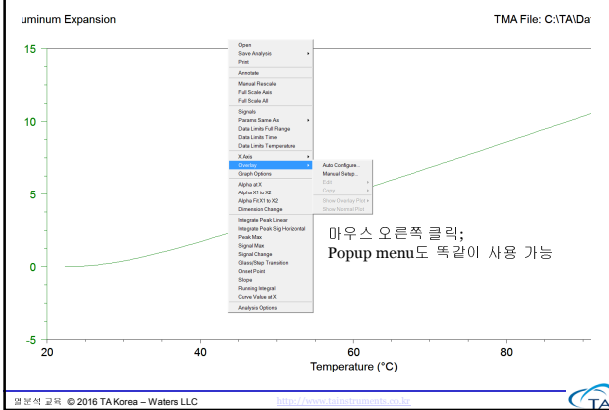
Menu ; Graph



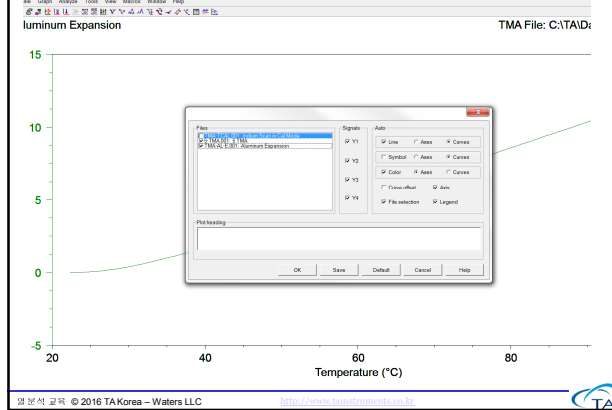
Menu ; Graph



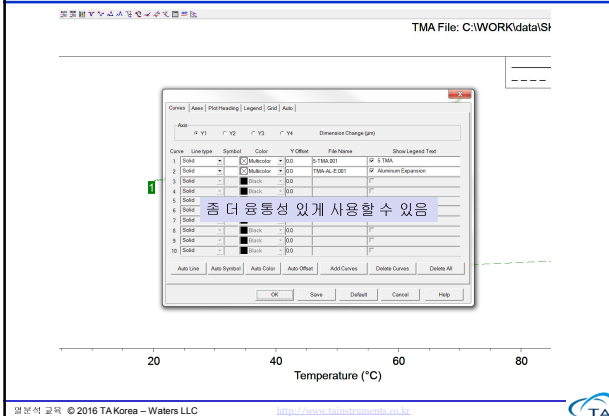
Menu ; Graph - overlay



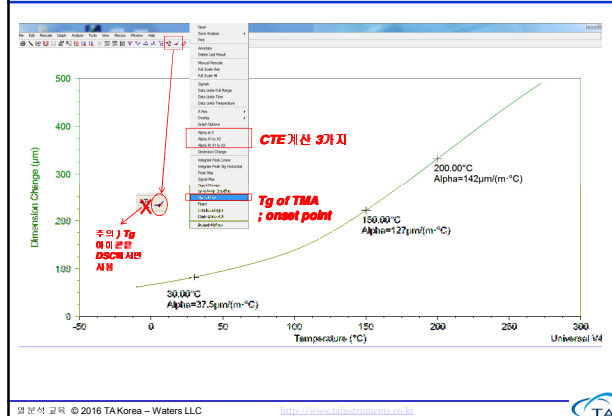
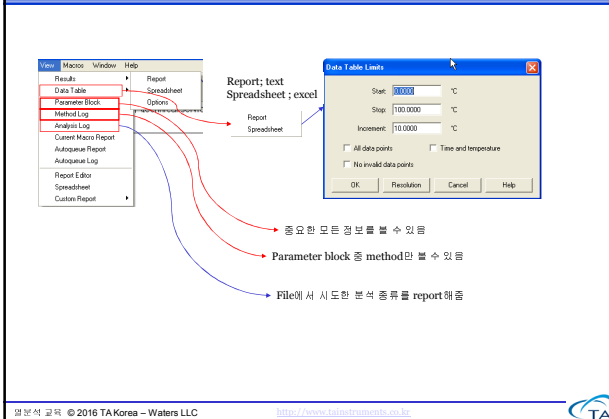
Menu ; Graph - overlay



Menu ; Graph - overlay



Menu ; Graph

**Menu ; View**

Parameter block

```

File: C:\_Data\TMA [2013] \sample.001 Date: 06-00-2013 00:00
Program: Universal V4.0 Num: 1-----

TMA Instruments Thermal Analysis -- TMA Standard

CLOSED
VERSION 2.0
Language English
Run 1
Runday 9/1
Instrument TMA Q400 V2.2 Build 31
Module TMA Q400 V2.2 Build 31
Inertial Load 0.00706
Sample 15.9706 mm
Method
Comment P04041
File \\Fs1\pcr\ba\TMA\TMA [2013] \sample.001
Cooling Unit MC70
ProcName
Sample ID 15220
Size 15.9706 mm
Method
Comment P04041
Xcomment Probe: Film / Filter
Xcomment Gas: Nitrogen 50.0 ml/min
Test No Calibration Table
Exit 10-00-2013
InertialCali Date: 2010-08-18 Time: 18:10:51
TempRange 99.34 to 200.71 °C

InstCaliDate Cell: /Demo_Jahja/TMA/CaliB_TMA/CTE-A-112105-
5cm10.0
InstCaliDate Probe: 2013-10-18 Time: 11:42:47 Filter
InstCaliDate Force: 2013-08-05 Time: 13:45:00
ForceCali Slope: -0.0019 01-01 Slope: 1.0049 1.0318 Offset: 0.4905
AutoKovell 1.0658
TempCali 156.159 135.656
InstCaliDate AmpCal: 1970-01-01 Time: 00:00:00
AmpCalCali 0.00000 0.00000 0.0000
InstCaliDate PhaseCali: 1970-01-01 Time: 00:00:00
PhaseCali 0.00000 0.00000 0.0000
Controls Gas / Event Off Sampling 0.1 sec/pt
InertForce 0.0500 N
StateWgt 0.0000 g
Sig 5
Sig 5
AutoAnalysis Off
Macro File
Sig1 Time (min)
Sig2 Temperature (°C)
Sig3 Dimension Change (µm)
Sig4 Force (N)
Sig5 Sample Purge Flow (mL/min)
Date 2013-00-00
Time 14:30:378
OrgMethod 1: Equilibrat at -10.00 °C
OrgMethod 2: Isothermal for 90.00 min
OrgMethod 3: Mark end of cycle 0
OrgMethod 4: Ramp 10.00 °C/min to 275.00 °C
OrgMethod 5: Mark end of cycle 0
OrgMethod 6: Repeat segment 1 for 0 times

```

