

3.Рынок микроэлектроники [Электронный ресурс].– режим доступа: [http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/03\\_03/stat\\_172.htm](http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/03_03/stat_172.htm)  
23.09.2014

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Неудахина Н.А.*

*Томский политехнический университет, г. Томск*

**Цель:** Ознакомиться с основными методами термогравиметрии и термомагнитометрии. Определить фазовый состав ферритового образца по экспериментально полученной кривой зависимости изменения массы образца от температуры. Приобрести навыки работы с современным оборудованием и обработки данных измерений, полученных с помощью термического анализа.

### **Задачи**

1. Обзор литературных данных по тематике работы.
2. Изучение методики термогравиметрии и термомагнитометрии.
3. Изучение программного обеспечения Proteus Analysis.
4. Проведение практических экспериментов.

### **Введение**

Термогравиметрия (ТГ) - это метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Установка для термогравиметрии состоит из весов непрерывного взвешивания (термовесов); печи, в которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары); программного регулятора температуры. Возможны два способа проведения ТГ исследований: изотермический, т.е. при постоянной заданной температуре печи, и динамический, при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают кривые зависимости изменения массы образца от температуры или времени (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая). Очень часто термогравиметрию используют совместно с дифференциальным термическим анализом (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Такой метод называют дериватографией или синхронным термическим анализом (СТА). Преимущество такого метода заключается в том, что

изменение массы (ТГ) и тепловые эффекты (ДСК, ДТА) измеряются на одном образце за одно измерение в одной системе. Применение метода СТА обширно, он широко используется для измерения температур и энтальпий переходов, определения температур стеклования, исследования изменения массы, реакций разложения, анализа состава вещества и его термической стабильности, исследования процессов плавления и кристаллизации, коррозии и окисления, кинетики реакций, построения фазовых диаграмм, определения состава и чистоты вещества. Входящие в схему СТА дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) основаны на сравнении тепловых характеристик измеряемого образца и так называемого эталона - термически стабильного материала, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования. В случае ДТА измеряется разность температур между эталоном и образцом, в случае ДСК - разность соответствующих тепловых потоков. В процессе нагревания или охлаждения, при возникновении какого-либо фазового превращения первого рода в исследуемом образце происходит выделение или поглощение теплоты, в результате чего температура образца меняется быстрее или медленнее, чем температура эталона, и на термограмме, кривой зависимости разности температур или тепловых потоков от времени (температуры), появляются характерные аномалии.

#### **Устройство СТА анализатора**

Схема прибора представлена на рис. 1. Центральной частью установки являются термовесы, заключенные в отдельный кожух. Весы работают по обычному для аналитических весов принципу электромагнитной компенсации. На одном из плеч весов установлен тонкий керамический капилляр, внутри которого проходят сигнальные провода термопары. На другом конце капилляра находится термопара и прободержатель. В рабочем состоянии прободержатель с образцом и капилляр находятся внутри нагревательной спирали печи. Для смены образца печь поднимается вверх с помощью специального механизма. Во время измерений в систему вводятся два типа газов: защитный и продувочный. Защитный газ – инертный газ, который создает инертную атмосферу вокруг измерительной системы, предохраняя её тем самым от окисления при высоких температурах. Продувочный газ – создает необходимую атмосферу для измерений. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи. В современных СТА анализаторах реализованы несколько режимов измерений, СТА, ДСК,

ДТА или ТГ, для каждого из которых применяются прободержатели различной конструкции (рис. 2). Выбор режима измерения зависит от поставленной задачи, формы и размеров исследуемого материала.

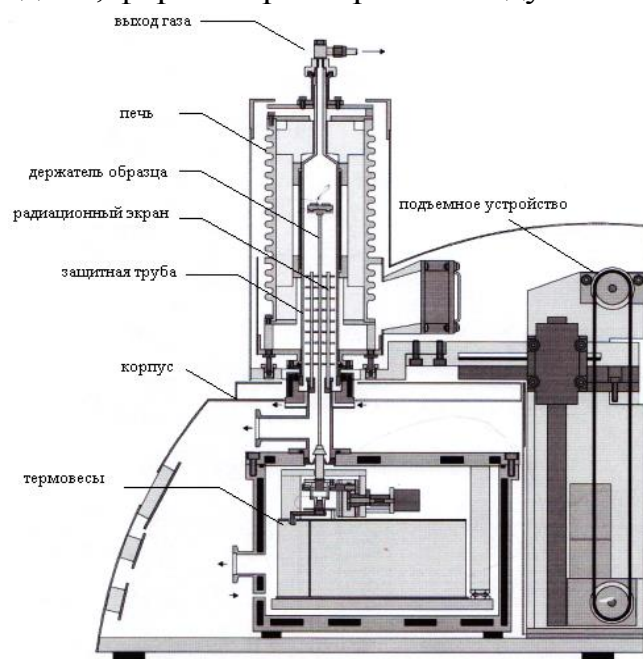


Рис. 1 – Схема весовой части термоанализатора STA 449 C Jupiter

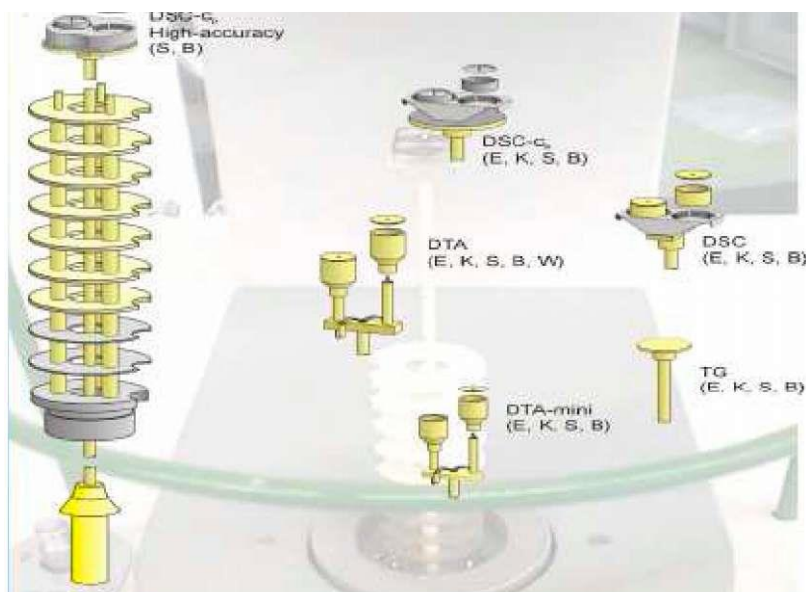


Рис. 2 - Конструкции прободержателей STA анализатора

### Подготовка образцов для измерений методом СТА

К исследованиям допускаются твердые и жидкие вещества, неядовитые

(из-за трудности отвода продуктов испарения) и не агрессивные к материалу

тигля или подложки. Масса исследуемого материала выбирается в соответствии с задачей. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый прибором, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами, однако следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объеме градиент температур, тем более размыты наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения потери веса, температуры и теплоты.

При измерении в режиме ТГ исследуемый образец помещается в тигель или на подложку, во избежание загрязнения пластины держателя. Для измерений в режимах СТА, ДСК, ДТА необходимы два тигля, в один из тиглей будет помещен исследуемый образец, другой тигель (пустой) будет использоваться как эталон. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий (до 600оС), золото (до 900оС), платина (до 1000оС) и корунд (до 1600оС и выше).

Тигли для измерений используются либо открытые, либо закрытые крышкой, при этом в крышке проделывают небольшое отверстие для вывода продуктов испарения. Такое отверстие также помогает избежать деформации и разрыва тигля в результате повышения внутреннего давления насыщенных паров в процессе нагрева.

Перед измерением образец необходимо взвесить. Чтобы обеспечить высокую достоверность измерений точность начального определения веса должна быть не менее 0.1 мг. Часто образец должен быть подготовлен к измерениям, основные критерии - следует обеспечить максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля (чем больше область контакта, тем сильнее и точнее сигнал, фиксируемый анализатором) и обеспечить как можно более равномерное распределение исследуемого материала по тиглю или подложке.

#### Измерение

- ранее не исследовавшихся неизвестных материалов;
- жидкостей;
- материалов с бурным испарением или разложением

проводится исключительно в закрытых крышкой и запрессованных тиглях,

во избежание необратимого загрязнения измерительной ячейки.

Во избежание загрязнения тиглей и образцов, что зачастую приводит к дополнительной паразитной потере веса, не следует брать их руками без защитных перчаток, либо следует пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на грязные поверхности.

### **Измерение кривых СТА.**

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

Перед измерением следует выбрать режим измерений (СТА, ДСК, ДТА, ТГ) и установить в камеру прибора соответствующий держатель.

При измерениях в режимах СТА, ДТА и ДСК в измерительную камеру помещают подготовленные к измерениям тигель-эталон (пустой тигель) и тигель с образцом. При измерении в режиме ТГ исследуемый образец (в тигле или на подложке) помещается непосредственно на пластину держателя.

С помощью программного обеспечения СТА создается новый файл, который будет содержать всю информацию об измерении. В указанном файле задается вес образца, выбираются файлы калибровки по температуре и чувствительности.

С помощью программного обеспечения составляется температурная программа измерений (рис. 3). Современное оборудование позволяют проводить исследования в различных температурных режимах:

–Линейное нагревание/охлаждение (динамический режим) в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью. Скорость изменения температуры варьируется в широких пределах (обычно 0.1 - 100 град./мин) и выбирается исследователем в зависимости от поставленной задачи. Следует помнить, что чем выше скорость измерения, тем интенсивнее отклик, измеряемый прибором, однако, при этом наблюдаемые термические аномалии становятся более размытыми, а этапы потерь веса часто перекрываются, что делает их недоступными для анализа;

–Изотермическая выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале;

–Термомодулированный режим (TM-DSC), при котором на линейное изменение температуры накладываются периодические колебания с заданной амплитудой и частотой.

Можно также комбинировать различные температурные сегменты (изотермические, динамические, модулированные).

При создании программы измерений следует также задать скорости подачи защитного газа (газ, защищающий измерительную часть прибора от коррозии и загрязнения в процессе измерений) и продувочного газа (газ, создающий атмосферу измерительной камеры и выводящий из камеры продукты испарения и разложения).

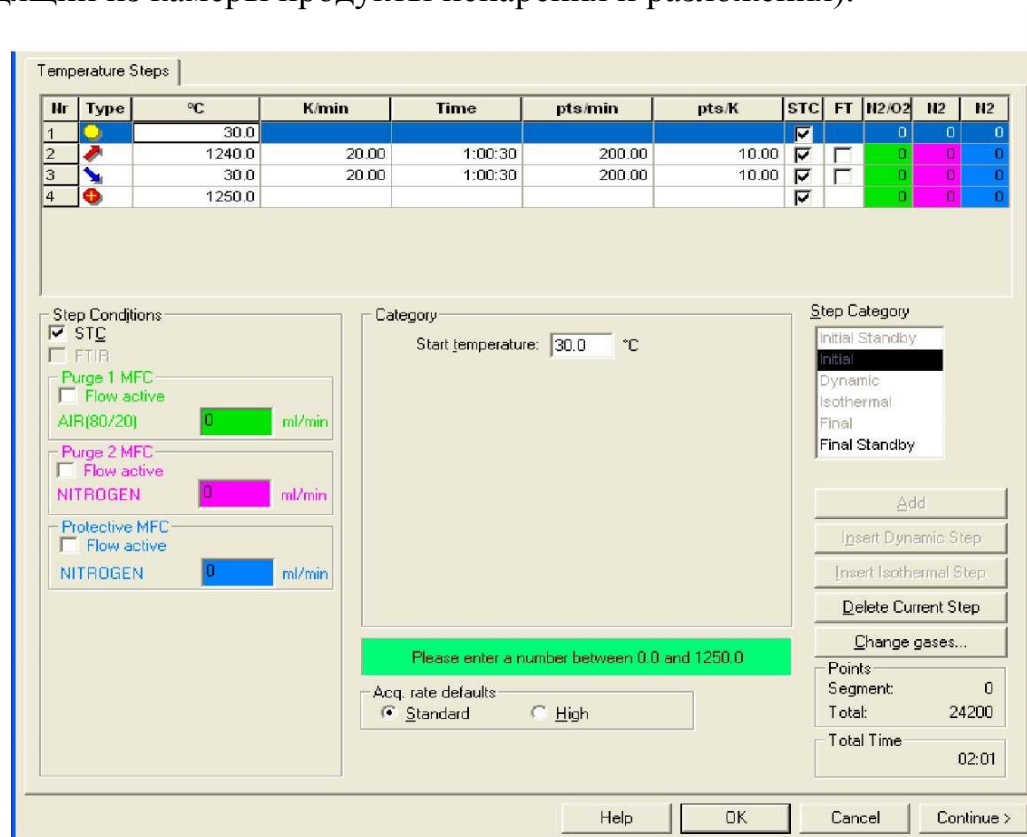


Рис. 3 - Пример задания температурной программы

После написания программы следует сохранить созданный файл и запустить программу измерений. По окончании измерения все результаты записываются в ранее сохраненный файл. Для того, чтобы извлечь образец из измерительной камеры следует дождаться ее охлаждения до температуры меньшей 100oC. Не следует открывать камеру при большей температуре, это может привести к поломке держателя образца. По окончании измерений следует закрыть измерительную камеру и отключить подачу газа.

### **О калибровке СТА.**

ДСК и ДТА измеряют значение разности, соответственно, тепловых потоков и температур между образцом-эталоном и исследуемым образцом. Единицы измерения отклика в общем случае [мкВ] или [мкВ/г]. При наличии калибровки по чувствительности можно перевести [мкВ] или [мкВ/г] в единицы измерения теплоты и получить отклик ДТА и ДСК в [Дж] или [Дж/г], что крайне важно при измерении энтальпии. В ходе измерений необходимо помнить, что дифференциальная термопара не находится в непосредственном контакте с образцом, вследствие этого температуры образца и термопары несколько отличаются. Для устранения этой погрешности используется метод калибровки по температуре.

Для проведения калибровки прибора используется набор образцов (стандартов) с точно известными температурами и теплотами фазовых превращений. Для этих образцов измеряются кривые ДСК, и полученные в процессе измерений температуры и теплоты аномалий записываются в так называемые файлы калибровки, где они приводятся в соответствие со стандартными значениями и строится калибровочная кривая. Калибровку проводят в тех же условиях и с тем же материалом тиглей, что при измерении образца. 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.

### **Аномальное поведение сигналов ДСК (ДТА) и ТГ. Кривые коррекции.**

Ход кривых ДСК и ТГ, измеренных при отсутствии потерь веса и каких-либо процессов, связанных с поглощением и выделением тепла (так называемые базовые линии) в общем случае отличается от прямой линии, параллельной оси абсцисс. Причина аномального отклонения кривой ДСК в начале измерения заключается в невозможности в начале измерения сразу обеспечить постоянную скорость нагрева измерительной ячейки. Наклон кривой ДСК возникает из-за неравенства масс и теплоемкостей образца и эталона, вследствие чего разность

тепловых потоков, измеряемых дифференциальной термопарой не равна нулю даже в отсутствие фазовых превращений и линейно изменяется с температурой. В аномальное поведение веса образца в основном могут вносить вклад два фактора. Дрейф термовесов отвечает за отклонение термогравиметрической кривой от нулевой линии. Иллюзорный набор веса образцом в начале измерения возникает из-за уменьшения плотности воздуха (или газа, создающего атмосферу в измерительной камере) при нагреве, что согласно закону Архимеда приводит к увеличению веса образца.

Очевидно, что описанные выше артефакты не позволяют проводить измерения с высокой точностью, однако у современного оборудования есть возможность скорректировать эти эффекты и вычистить их из экспериментальной кривой. Для этого перед основным измерением снимаются так называемые кривые коррекции - ДСК и ТГ кривые, при измерении которых в держателе образца находится либо пустой тигель, либо подложка без образца. Для того, чтобы учесть коррекцию при основном измерении, с помощью программного обеспечения анализатора открывается файл с кривой коррекции и измерение запускается непосредственно из него.

При правильно измеренных кривых коррекции базовые линии ДСК и ТГ примут вид прямых (рис. 6, кривые ДСК2 и ТГ2), при этом базовая линия ТГ будет строго параллельна оси абсцисс. Базовая линия ДСК может иметь наклон относительно нулевой линии, так как кривые коррекции не могут скомпенсировать разницу в теплоемкостях между эталоном и образцом, эта компенсация осуществляется исключительно подбором эталона, но в общем случае такая компенсация не оказывает существенного влияния на точность измерения температур и теплот ДСК аномалий.

### **Интерпретация и обработка экспериментальных результатов СТА.**

#### *Обработка кривой ДСК (ДТА).*

Методы ДСК и ДТА дают в целом одинаковые результаты и отличаются друг от друга лишь способом регистрации сигнала, поэтому обрабатывают их одним и тем же способом. При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах, протекающих в образце. Различают



экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 4).

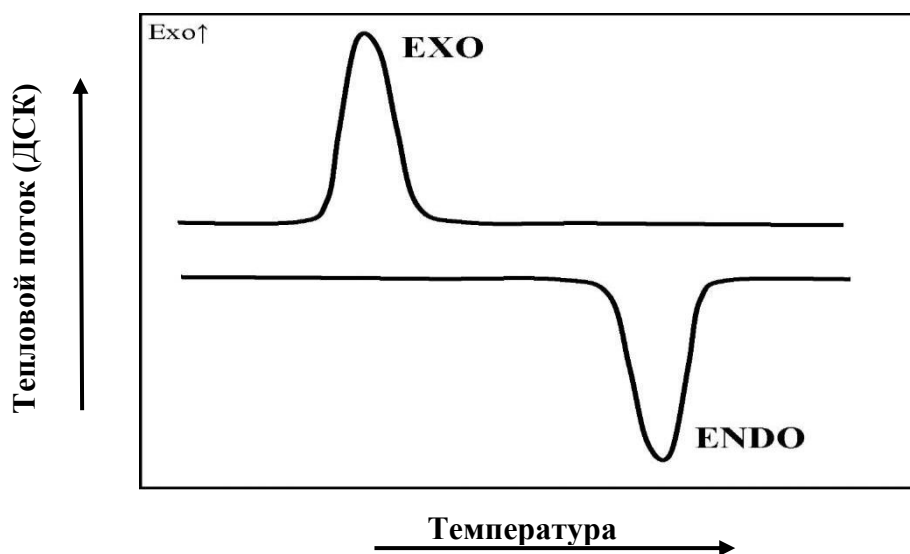


Рис. 4. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК.

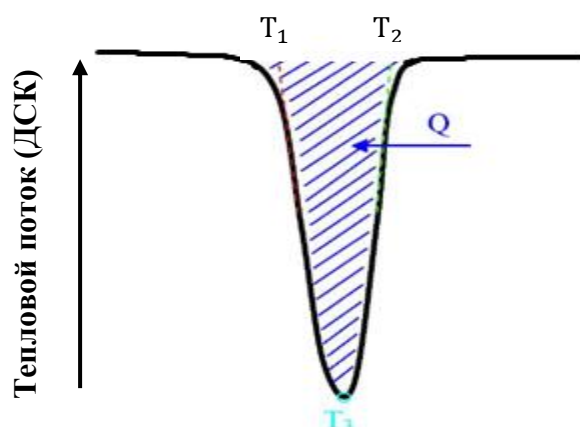


Рис. 5. Обработка аномалии ДСК.

T1 - температура начала пика

T2 - температура окончания пика

T3 - температура максимума

Q - теплота процесса

Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 5):

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и

окончания пика ( $T_1$  и  $T_2$  на рис. 5, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).

2. Температурой максимума (минимума) пика ( $T_3$  на рис. 5), которая характеризует окончание процесса.

3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ( $J = Q/M$ , где  $Q$  - количество поглощенного/выделенного тепла,  $M$  - масса исследуемого вещества).

4. Воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве.

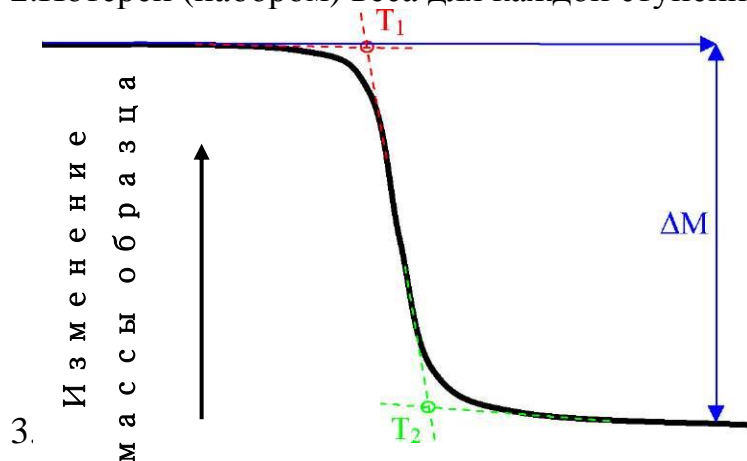
Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

#### *Обработка кривой ТГ.*

При наличии в образце процессов, связанных с изменением веса на кривых ТГ появляются аномалии в виде "ступеней" (рис. 6), которые могут быть описаны следующими параметрами:

1. Температурами начала и окончания ( $T_1$  и  $T_2$  на рис. 6), которые определяются как точки пересечения касательных основной линии ТГ и плеча ступени. Температура  $T_1$  характеризует начало процесса, температура  $T_2$  характеризует окончание процесса. Разность этих температур,  $\Delta T = T_2 - T_1$ , называют интервалом реакции.

2. Потерей (набором) веса для каждой ступени ( $\Delta M$  на рис. 6).



#### **Температура**

Рис.6 . Обработка аномалии кривой термогравиметрии.

$T_1$  - температура начала

$T_2$  - температура окончания

$\Delta M$  - потеря веса

### *Совместный анализ кривых ДСК(ДТА) и ТГ.*

Наличие аномалии на кривой ДСК(ДТА) всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако природу этого превращения невозможно определить основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий. В отдельных случаях, таких как плавление вещества, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения, однако для интерпретации других явлений требуется привлечение дополнительных методов. Термогравиметрия, в этой связи, оказалась достаточно удачным дополнением к ДСК. Совместное использование ДСК и ТГ позволило интерпретировать многие явления, например такие как:

–горение - интенсивная потеря веса, которая сопровождается экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Интенсивность аномалий зависит от содержания кислорода в атмосфере измерительной ячейки.

–испарение воды, дегидратация - потеря веса, сопровождающаяся широкой эндотермической аномалией.

–плавление, структурные фазовые переходы – эндотермические аномалии ДСК (в режиме нагрева), не сопровождаются изменением веса образца.

### **Методика эксперимента**

В ходе данной работы были проведены термогравиметрические и калориметрические измерения, которые осуществлялись с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия) с чувствительностью весов 0.1 мкг. На рисунке 1 изображена весовая часть анализатора. На рисунке 7 – вид самого прибора. В работе использовали тигли из  $Al_2O_3$  объемом 0.085 мл.



Рисунок 7 – Комплексное оборудование - термоанализатор STA 449 C Jupiter и масс-спектрометр QMS 403C Aëlos

Для корректного измерения базовой линии эталонный тигель нагружали инертным веществом – порошком из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масса которого была равна массе ферритового образца. Для контроля за магнитным состоянием образцов с внешней стороны измерительной ячейки закреплялась сборка из двух постоянных магнитов, создающие вблизи образцов поле  $\sim 5$  Э. Измерения производились в воздушной атмосфере в режиме линейного нагрева со скоростью  $(5\div 50)^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $800^\circ\text{C}$ .

Качественный анализ компонентов газовой смеси, выделяющейся в процессе термогравиметрического анализа проводился с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëlos фирмы Netzsch (Германия).

### Экспериментальные результаты

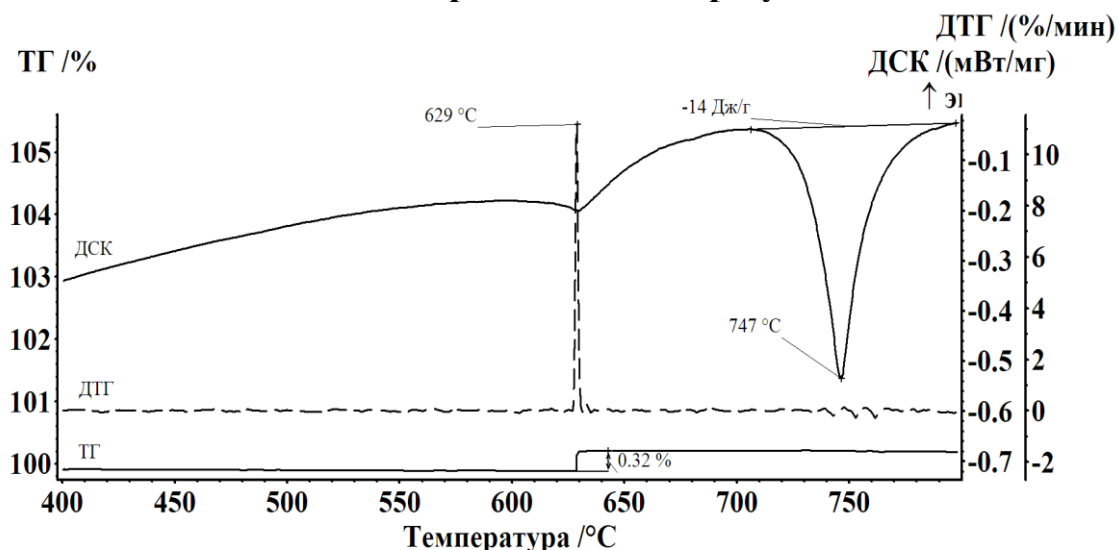


Рисунок 8 – ТГ/ДСК кривые спеченного литиевого феррита при  $T=1010^\circ\text{C}$ , 2 часа

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что высокотемпературный пик на кривой ДСК при  $\sim 747^\circ\text{C}$  связан с фазовым переходом упорядоченной структуры  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  в неупорядоченное состояние. Величина энтальпии  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода характеризует степень упорядочения структуры литиевой шпинели. Значение указанного параметра ( $\sim 14$  Дж/г) согласуются с литературными данными для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , полученного из микронного порошка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки ЧДА.

ТГ кривая на рисунке 8 показала скачок массы в области температуры Кюри при  $\sim 630^\circ\text{C}$  (На ДТГ кривой). Данное значение также имеет близкое значение с магнитным переходом для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

ДСК кривая в этой области показывает магнетокалорический эффект, соответствующий переходу магнетик-парамагнетик.

### **Заключение**

В ходе данной учебной исследовательской работы были получены теоретические основы по изучению методики термогравиметрии и термомагнитометрии. Также были теоритически и практически получены навыки для работы с термоанализатором STA 449 C Jupiter и масс-спектрометром QMS 403C Aëlos. С помощью программного обеспечения Proteus Analisis были обработаны результаты измерений и сделаны необходимые выводы:

- при достижении температуры масса образца увеличивается;
- температурный пик достигается при 747 °С.

Термогравиметрический контроль магнитных материалов имеет важное значение в лабораторных исследованиях. Синхронный термический анализ предназначен для таких процессов, как стеклование модифицированных стекол, выгорание связующих, дигердация керамических материалов и разложение строительных неорганических материалов.

### **Список информационных источников**

1. Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ.  
Режим доступа: [http://nano.msu.ru/files/systems/4\\_2010/practical/01\\_full.pdf](http://nano.msu.ru/files/systems/4_2010/practical/01_full.pdf)

2. Руководство по эксплуатации термоанализатора STA Netsch Jupiter 449C. Режим доступа: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>

3. Я. Шестак. Теория термического анализа. Издательство «Мир», Москва – 1987. – 456с.

4. У. Уэндландт. Термические методы анализа. Издательство «Мир», Москва – 1978. – 527с.