

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0033-05

MTGA 和 MDTG 法及其在材料研究的应用^{*}

林德明, 王华生, 林木良, 陈泳军, 吴奕初

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 介绍磁热重分析 (MTGA) 和磁微商热重 (MDTG) 的原理及其在材料研究中的应用. 首次提出利用 TGA 系统建立独立的 MTGA 和 MDTG 热分析法; 对应用过程中某些容易被混淆的概念给予讨论和分析.

关键词: 磁热重分析法 (MTGA); 磁微商热重法 (MDTG); TGA; 材料研究; 相变

中图分类号: O 551. 1; O 482. 6 **文献标识码:** A

MTGA (magnetic thermogravimetry analysis) 是在传统的 TGA (thermogravimetry analysis) 系统加一个梯度磁场, 测量比饱和磁化强度 (σ) 和温度 (T) 间的关系、获得 σ - T 曲线的热分析方法. MDTG (magnetic derivative thermogravimetry analysis) 是由 σ - T 的数据, 通过 FDC (first derivative computer) 软件同步测量样品的 $d\sigma/dT$ - T 曲线. 它们对研究材料热磁特性和相变非常简便和有效. Norem 等曾用在 TGA 系统加附加磁场的装置来校验炉温和样品盘的温度. Moskalewicz 利用相似的装置测定已知纯 Ni 和 NiFe_2O_4 的一系列配比的 DTG 曲线, 由曲线的负峰测定 2 种磁性相的居里温度和相含量^[1]. 但是, 在热分析的专著和评述文章中^[2, 3], 尚未把加磁场的 TGA 装置和测量方法列为独立的热分析技术, 影响了它们的发展和在材料研究中的应用.

最近对这一技术的原理和在材料研究的应用进行了系列研究, 有关结果将分别报导.

1 MTGA 和 MDTG 热分析法的原理

图 1 为 MTGA 的工作原理图. 它是在 PE 公司的 TGA 系统加上梯度磁场 (14). 当样品盘 (11) 内放上样品后, 用砝码调节天平平衡. 加热过程中, 当样品因质量变化引起重力改变 (Δw) 时, 天平的梁 (1) 发生偏转, 并带动挡板 (7), 从而改变光电管 (8) 的电流. 此变化电流经过微电流放大器 (9) 放大后, 流到与天平支架上的梁 (1) 相连接的感应线圈 (3) 内. 线圈置于磁场 (4) 中, 有电流通过的线圈在磁场 (4) 作用下产生一力矩而使横梁回复到平衡状态. 该力矩的大小与样品的 Δw 成正比, 并由数据收集处理系统显示于记录仪 (13). 若样品的质量改变有 Δw , 记录仪上记录到高度变化 Δh , 则

^{*} 基金项目: 广东省科委资助项目 (96135030)

收稿日期: 1998-04-08 作者简介: 林德明, 男, 1941 年生, 副教授.

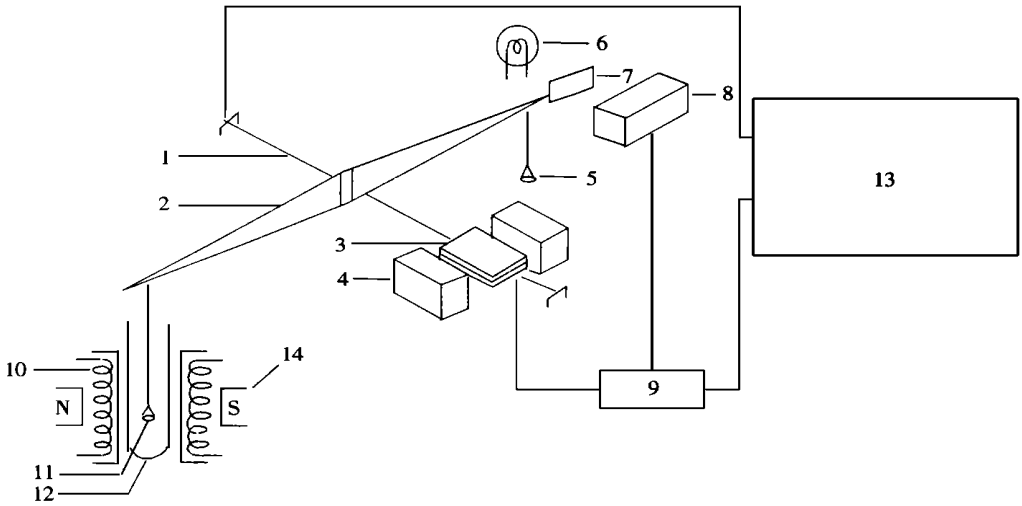


图 1 MTGA 测量的原理图

Fig. 1 Schematic illustration of the principle of MTGA technique

$$\Delta w = K \cdot \Delta h \quad (1)$$

式中, $(1/K)$ 为仪器的灵敏度. 当加上磁场时, 铁磁样品受到磁力作用.

$$f = -\nabla \epsilon = -\nabla (-M \cdot H + (1/2)NM^2) \quad (2)$$

式中, ϵ 表示磁场的能量, H 为磁场强度, M 为样品的磁化强度, N 为退磁因子. 假设磁场 H 只在竖直方向 y 变化, $(\partial H / \partial y)$ 恒定, 且 H 能使样品被饱和磁化, $M = M_s =$ 常数, 则样品在磁力 f 和 Δw 共同作用下, 记录仪上有一高度变化 $\Delta h'$, 即

$$[\Delta w + M_s (\partial H / \partial y)] = K \cdot \Delta h' \quad (3)$$

如果加热过程中, 样品质量无变化, $\Delta w = 0$, 则

$$M_s (\partial H / \partial y) = K \cdot \Delta h' \quad (4)$$

$\Delta h'$ 反映样品 M_s 的变化. 在梯度磁场 $\partial H / \partial y$ 恒定的情况下, 我们可利用加磁场的 TGA 系统来研究样品的饱和磁化强度 (或称磁矩) 变化的 $M_s - T$ 曲线. 若定义单位质量铁磁性样品的比饱和磁化强度 $\sigma_s = M_s / \rho$, ρ 为样品的密度, 则可获得 $\sigma_s - T$ 曲线.

σ_s 的标定和测量方法. 设标准样品 (Ni) 的饱和磁化强度为 M_{s_0} , 若受磁力作用的标准样品体积为 V_0 , 样品由铁磁性变为顺磁性时, 记录仪上的高度变化为 Δh_0 , 则

$$f_0 = M_{s_0} V_0 (\partial H / \partial y) = K \cdot \Delta h_0 \quad (5)$$

设被测样品的体积、质量、密度分别为 V_1 , m_1 , ρ_1 , 则

$$f_1 = M_{s_1} V_1 (\partial H / \partial y) = K \cdot \Delta h_1 \quad (6)$$

由(5)和(6)式得

$$\sigma_{s_1} = S \Delta h_1 \quad (7)$$

式中, $S = \sigma_{s_0} (m_0 / m_1) \Delta h_0$. 对于标准样品, σ_{s_0} 为已知, m_0 , m_1 , Δh_0 可由实验测量, 样品的 σ 值可测定. 归一化后, 可由加热过程中 Δh 的变化测定 $\sigma - T$ 和 $d\sigma / dT - T$ 曲线.

根据热分析是在程序控温下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术的定义, MTGA 法和 MDTG 法因为加热过程样品没有质量变化, $\Delta w = 0$, 所谓 $\Delta w - T$ 的曲线便无确切意义. 实际上, 测量结果变化的物理量是磁化强度, 而不是质量. 实质属于磁学特性类

2 MTGA 和 MDTG 法在材料研究中的应用

2.1 测定铁磁性材料的 σ , $d\sigma/dT$ 及它们随温度 (T) 变化

根据式 (7), 用标准样品 (Ni) 定标. 称量样品的质量 m_0 , 测量该质量样品从铁磁性到顺磁性转变完成时记录仪所显示的高度变化 Δh_0 . 由室温时 Ni 的饱和磁化强度 $\sigma_{Ni}=54.69 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ 、被测样品的质量 m_1 , 和记录仪显示样品从铁磁到顺磁变化时的高度变化 Δh_1 , 求得被测样品的 σ . 对于升温过程, 记录仪记录得 σ_s-T 曲线, 并可求得 $d\sigma/dT-T$ 曲线; 由于升温速率 $\beta=dT/dt$ 为常数, 因而也可获得磁矩变化率随温度的变化.

图 2 是用 MTGA 和 MDTG 方法测量的 FeCuNbSiB 非晶合金 1 # 和 2 # 的 $\sigma-T$ 和 $d\sigma/dT-T$ 曲线. 由 1 # 合金的实验数据, $m_0=2.01 \text{ mg}$, $h_0=8.1 \text{ cm}$; $m_1=0.99 \text{ mg}$, $h=9.1 \text{ cm}$. 求得 $\sigma_s=125 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$. 所得 σ 值与 Müller 用磁称法测量的结果相符^[4].

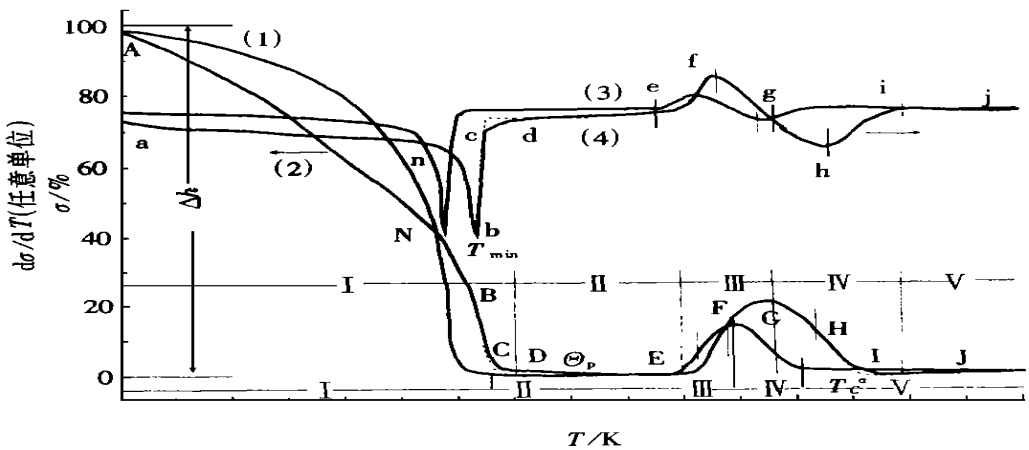


图 2 合金 1 # 和合金 2 # 的 σ_s-T 和 $d\sigma/dT-T$ 曲线

Fig 2 σ_s-T and $d\sigma/dT-T$ curves measured by MTGA and MDTG techniques for amorphous alloy 1 # and 2 #

$H=16\times10^3 \text{ A/m}$; 升温速率=10 K/min; (1) 合金 1 # 的 σ_s-T 曲线;

(2) 合金 2 # 的 σ_s-T 曲线; (3) 合金 1 # 的 $d\sigma/dT-T$ 曲线; (4) 合金 2 # 的 $d\sigma/dT-T$ 曲线

2.2 研究磁性材料相变的一种简单而且有效的热分析技术

在应用 MTGA 研究 $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金 (合金 1 #) 纳米晶化相变过程之后^[5], 进一步利用 MTGA 技术研究含 Co 合金的 $\text{Fe}_{69.5}\text{CuNb}_3\text{Co}_4\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (合金 2 #) 的纳米晶化的相变行为 (图 2). 合金 2 # 的制备方法与合金 1 # 相似. 从图 2 显见, 加入 Co 的合金 2 # 其相变行为与合金 1 # 相似. 曲线明显可分成 5 个区. 它们对应于相变的 5 个阶段: I 区 (曲线 ABC, 从室温到 648 K): 合金从铁磁性非晶向顺磁性非晶转变. 合金 2 # 的居里温度 $T_C=619.5 \text{ K}$, 负峰 nbc 的极小温度 $T_{\min}=610 \text{ K}$, 它表征相转变速率达极大值. II 区 (曲线 CDE, 648~790 K): 合金为顺磁相的非晶态. III 区 (曲线 EFG, 790~875 K): 从 T_E (790 K) 开始, 样品在非晶基体上形成纳米晶 $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$, X 光衍射分析结果确认纳米晶粒尺寸约 15 nm. 在 T_F 纳米晶的转变速率最大. IV 区 (曲线 GHI, 875~985 K): $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$ 从铁磁性向顺磁性转变. 在 I 点, $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$ 的 T_C 为 948 K, 顺磁居里温度 T_I 为 985 K; V 区 (曲线 II, 985 K 以上), $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$ 纳米晶粒长大, 开始形成稳定相 $\text{Fe}_2(\text{Co})\text{B}$. 但合金 2 #

和合金 1 的相变过程有如下差异.

- (1) 从图可见, Co 的加入明显提高了居里温度和纳米晶化过程的特征温度.
- (2) Co 的加入使曲线 2 的 σ 从室温开始就明显下降, 但在高于 573 K 以后约 30 K 温度范围内, σ 下降没有曲线 1 那样陡峭. 合金 2 的 $d\sigma/dT$ 变化的曲线 4 出现 nbc 谷宽化, 这可能是由于 Co 的铁磁交互作用较强所致, 也导致曲线 4 的 de 阶段稍呈上升趋势.
- (3) XRD 分析表明, 合金 1 和合金 2 分别在 EFG 温区热处理分别形成纳米晶 αFeSi , 或 $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$ (结果另文报导). 图 2 中, 含 Co 的合金 2 的 EFG 曲线上升较合金 1 明显, 温区较宽, 表示纳米晶化的磁效应更加显著, 具有较大磁感强度增大效应. 磁性测量证明, 经过 813 K 等温退火 1 h 处理后, 合金 1 的饱和磁化强度 B_s 和最大磁导率 μ_m 分别为 1.05 T 和 $13\times 10^4\text{ T}\cdot\text{cm/A}$, 合金 2 可达到 1.13 T 和 $20\times 10^4\text{ T}\cdot\text{cm/A}$. 曲线 4 的 efg 峰较宽, 这对改善热处理工艺, 控制纳米晶尺寸、提高成品率较有利.
- (4) 曲线 2 的 GHI 的温度范围比曲线 1 相应提高了几十度, $\alpha(\text{FeCo})\text{Si}$ 从铁磁性向顺磁性转变的居里温度 T_C 约提高了 46 K, 因而合金的热磁稳定性较高.
- (5) 与 DSC 曲线相比, MTGA 和 MDTG 分析可获得比 DSC 测量更多的信息量.

2.3 研究铁磁性向顺磁性转变过程的特征温度

(1) $T_{\min}$ 的物理意义: Moskalewicz^[1] 在研究 Ni 和 FeNi_2O_4 盐混合物时, 把 DTG 曲线的负峰 (谷温 $T_{\min}$) 作为居里温度 T_C 这是不确切的. 实际上, 负峰 $T_{\min}$ 与 T_C 物理意义不同. 我们用金属的自由电子气模型来讨论特征温度 $T_{\min}$ 的物理意义. 图 2 的 b 点 (610 K 处) 是由 MDTG 测量的合金 1 的 $d\sigma/dT$ - T 曲线的 (谷 nbc) 极小值的特征温度 $T_{\min}$, 它与 σ - T 曲线的 $d\sigma/dT=0$ 的 B 对应, 由于 $\beta=dT/dt$, B 也与 $d\sigma/dt$ - T 曲线 (图中未画出) 的极值温度对应, 它反映升温过程样品在该温度由铁磁性向顺磁性转变其转变速率最快的特征. 金属电子的能态直接影响其磁性, 按照金属的自由电子气模型, 金属电子分布不是遵从玻尔兹曼分布而是遵从费米-狄拉克统计^[7]. 图 3a 是费米-狄拉克统计示意图. 在 $T=0\text{ K}$, 每个能量状态都填满 2 个自旋相反的电子, 一直到最大能量 (费米能量 ϵ_f) 状态, 当 $\epsilon\leq\epsilon_f$, $\Phi(\epsilon)=1$, $\epsilon\geq\epsilon_f$, $\Phi(\epsilon)=0$. 在某一温度时, 靠近能带顶的一些电子被热骚动激发到稍高一些的能级上, 在该状态中的电子分布可表示为

$$\Phi(\epsilon)=1/\{\exp[(\epsilon-\epsilon_f)/kT]+1\}$$

(11)

只有费米能级附近宽度大约为 kT 的能带上的电子才有一点能量变化. 这部分是由热效应或磁效应造成的. 对 (11) 式求导数, 并令 $d\Phi(\epsilon)/d\epsilon=0$, 得 $\epsilon=\epsilon_f$; 而且与能带顶相应的能量 kT_f 相等, $\epsilon_f=kT_f$, 图 3a 和 b 曲线的形状与 MTGA 和 MDTG 的曲线相对应, 因而 $T_{\min}$ 实质上是与费米温度 T_f 相对应, 显然负峰温度 $T_{\min}$ 与习惯所称的 T_C 物理意义不同.

(2) T_C 的物理意义: T_C 是材料发生从铁磁性向顺磁性转变时, σ 变化曲线与基线的外推直线的交点, 它反映 $\sigma\rightarrow 0$, 自发磁化消失. T_C

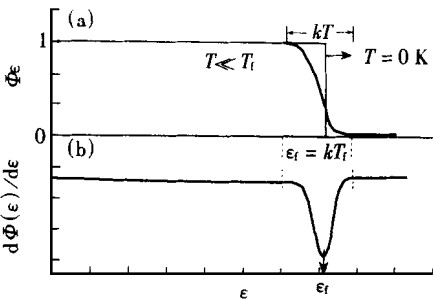


图 3 费米-狄拉克统计

Fig 3 Femi-Dinac distribution

(a) $\Phi(\epsilon)$ vs ϵ ; (b) $d\Phi(\epsilon)/dT$ vs ϵ

有时也称铁磁性居里温度, 记为 Θ_f .

(3) 顺磁性居里温度 Θ_p , 它是 σ - T 曲线的“尾巴”, 它反映总磁矩消失经历一个过程. 也是顺磁化率 χ 倒数与 T 关系曲线的外推点. 它相应于图 2 曲线 D 点的温度.

用 MTGA 和 MDTG 法测得的 $T_{\min}$, Θ_f 和 Θ_p 3 个特征温度之间可相差几度到几十度.

2.4 分析 2 种磁性混合物质的含量

Moskalewicz^[1] 曾利用加磁场的 TG 装置测定 Ni 和 FeNi_2O_4 混合物的 DTG 曲线, 由负峰高度可求得两磁性相的各自含量. 我们用 MTGA 法的 σ - T 曲线直接测定不同温度退火的 $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金相变后的纳米晶和剩余非晶相的体积百分数^[3].

此外, 还需注意: ① 定量测量 σ_s 时, 应保证样品能饱和磁化. ② 避免 MTGA 和 MDTG 与 MDSC^[3] 概念混淆, 前者是磁场的 TGA 和 DTG, 后者是调幅的 DSC.

3 结 论

MTGA 和 MDTG 是研究磁性材料相变的一种简单而且有效的技术. 它们在材料研究中有着广泛的应用. 它在热磁研究中比 DSC 和 TG 获得更丰富的信息量, 并互相补充. 把 MTGA 和 MDTG 作为一种独立的热分析法能更能促进这些技术的发展.

参考文献:

- [1] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 30, 85.
- [2] 刘振海. 热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1975. 18.
- [3] DOLLIMORE D. Thermal analysis[J]. Anal Chem, 1994, 66: 17.
- [4] MULLER M, MATTERN N, ILLGEN L. The influence of the Si/B content on the microstructure and on the magnetic properties of magnetically soft nanocrystalline FeSiB-CuNb alloys[J]. Z Metallkde, 1991, 82(12): 895.
- [5] 林德明, 陈泳军, 王华生, 等. 用 MTGA 法研究非晶合金的纳米晶化过程[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998 38(6): 44.
- [6] 戴礼智. 金属磁性材料[M]. 上海: 上海人民出版社, 1973. 22.
- [7] TEBBLE R S, CRAIK D J. Magnetic materials[M]. London: Wiley-Interscience, 1969. 10.

MTGA and MDTG Techniques and Some of Their Applications on Material Study

LIN De-ming^{*}, WANG Hua-sheng, LIN Mu-liang, CHEN Yong-jing, WU Yi-chu

Abstract: By adding the gradient magnetic field to the conventional thermal gravimetry analysis system, magnetic thermogravimetry analysis (MTGA) and magnetic derivative thermogravimetry (MDTG) techniques are constructed, which is applied to process thermomagnetic analysis, and to get σ - T and the $d\sigma/dT$ - T curves. This simple experiment method is useful for studying the phase transition behavior of magnetic materials.

Keywords: MTGA technique; MDTG technique; TGA; phase transition; material study

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China