

微米级Nd-Ni合金颗粒的元素深度分布

顾菡珍*

吴念祖

(北京大学化学系, 北京)

(北京大学物理化学研究所, 北京)

NdNi₅ 是一种贮氢材料, 通常采用高频熔炼法来制取. 本文采用还原扩散法^[1], 用氢化钙(和它分解出的钙)把 Nd₂O₃ 还原成 Nd, 接着 Nd 和 Ni 进行反应扩散, 最后得到 NdNi₅. 将一定配比的 Ni 粉、Nd₂O₃、CaH₂ 混匀后在氢气中加热到 1000°C, 恒温 4 h, 洗涤后得到灰色粉末状 NdNi₅^[2]. 经 X 射线衍射分析试样是单一的 NdNi₅ 相. 它具有六方晶型结构, 其晶参数 a 为 4.97 Å, c 为 3.99 Å, 与文献值^[3]很接近. 它的化学组成经配位滴定法测定, Nd 和 Ni 的原子比为 1:4.99, 用原子吸收光谱法测得 Ca 含量 ~0.3wt%.

制备 NdNi₅ 的还原扩散过程是相当复杂的. 将反应扩散初期得到的微米级 Nd-Ni 合金(用扫描电子显微镜测得其颗粒为 5—10 μm), 进行不同条件下的物相和元素分布测定, 便可对反应扩散过程进行探讨. 为此, 从试样的体“相”到表层采用化学元素定量分析、原子吸收光谱、X 射线分析、X 射线能谱、X 射线光电子能谱等技术, 给出各种不同深度的信息, 从而排除 Ar 离子溅射和化学刻蚀逐层剥离时带来择优刻蚀等因素的干扰.

实 验

样品的制备 准确称取一定配比的 Nd₂O₃、CaH₂ 和 Ni, 并将它们混匀, 装在不锈钢舟内. 待适当压紧后立即放在管式炉内. 在氢气下加热, 当温度刚升到 1000°C, 即将不锈钢舟拉到管式炉炉口的冷水套中, 使产物较快地冷却. 待炉温冷至 650°C, 通 N₂ 气 20 min, 取出产物. 先用水洗再用稀醋酸洗, 抽滤, 真空干燥 2—3 h, 放入干燥器(样品编号为 D₁)中待用. 用相同的实验方法制备了在 1000°C 恒温 2 h(D₂)、4 h(D₃)的样品.

体“相”组成和物相分析 采用加入过量 EDTA, 用锌溶液回滴法, 测定样品 D₁, D₂, D₃ 中 Ni 和 Nd 的总量. 在 NaF(掩蔽 Nd)存在下测定样品中 Ni 的含量. 用原子吸收光谱法测定 Ca 的含量, 选用波长为 4227 Å, 灯电流 1 mA.

用国产 BD-74 X 射线衍射仪分析样品 D₁, D₂, D₃ 的物相(Cu 靶, Ni 滤波片, 高压为 40 kV, 管电流 20 mA).

结果见表 1. 样品 D₃ 只有 NdNi₅ 一个相, D₂ 和 D₁ 都存在两个相, 它们分别是 Ni 和 NdNi₅* (指具有 NdNi₅ 结构). 用外标法对样品 D₁ 的定量分析表明含 93 wt% 的 NdNi₅* 和 7 wt% 的 Ni.

样品不同深度的元素分析 用 Britain Cambridge S₄-10 扫描电子显微镜(配以 X 射线能谱仪)测得不同深度的元素组成. 样品经喷金后测试, 结果见表 2.

表层元素用 Britain VG ESCA LAB 5 型光电子能谱仪分析, 激发源为 Mg K α , 取 Ni 2p、Nd 3d_{5/2}、Ca 2p、O 1s 和 C 1s 作分析谱线, 结果表明: D₁ 样品在表层 ~50 Å 范围内几乎全是 Nd, 观察不到 Ni 和 Ca. 这结果和体“相”的分析相差太大. 为此对 D₁ 样品进行了刻蚀, 直

表1 化学和X射线衍射分析结果

样品号	1000°C 恒温时间 (h)	Nd:Ni (原子比)	Ca (wt%)	物 相
D ₁	0	1:7.87	4	NdNi ₅ *, Ni
D ₂	2	1:5.09	2	NdNi ₅ *, Ni
D ₃	4	1:4.99	0.3	NdNi ₅

表2 扫描电镜和X射线能谱分析结果

编 号	加速电压 (kV)	入射角 θ (°)	分析时间 (s)	表层下深度 (μm)	Nd:Ni (原子比)	Ca (wt%)
D ₁	30	40	100	2	1:4.53	4.92
D ₁	20	40	100	0.9	1:1.81	3.35
D ₁	15	40	100	0.44	1:1.32	3.21
D ₁	10	40	100	0.09	1:0.67	1.28
D ₂	30	40	400	2	1:3.85	—
D ₂	20	40	400	0.9	1:3.35	—
D ₃	30	40	400	2	1:4.04	—

至表层下 $\sim 100\text{\AA}$ 左右才观察到有极少量 Ni 存在。即刻蚀深度 $\sim 100\text{\AA}$, D₁ 样品 Nd/Ni 为 1.0:0.18, 刻蚀的深度到 $\sim 600\text{\AA}$ 时 D₁ 样品的 Ni 含量明显增加, Nd 和 Ni 原子比为 1:0.35。D₂, D₃ 样品 Nd/Ni 分别为 1:5 和 1:4, 也观察不到 Ca 的存在。

用化学分析和原子吸收光谱法分析 Nd-Ni 合金颗粒体“相”的化学组成。X 射线和电子通过物质时呈指数衰减, 因此用 X 射线衍射分析、X 射线能谱、X 射线光电子能谱可以给出样品不同深度下的信息。X 射线衍射分析可以进行物相鉴定, 它的取样深度和 X 射线波长、样品种类、衍射角 θ 有关。对于纯 Nd, 纯 Ni, NdNi₅ (以接受全部信号的 95% 为准) 涉及最大深度分别为 5.73, 36.9 和 11.5 μm (Cu $K\alpha$), 因此对 5—10 μm 颗粒 Nd-Ni 合金而言, X 射线衍射分析给出体“相”数据。对于 X 射线能谱, 取样深度和加速电压有关。本文采用不同加速电压, 可得到 0.09—2 μm 之间深度的元素分布数据。X 射线光电子能谱给出表层元素和化学态信息, 其取样深度和光电子动能以及样品种类有关, 接受全部信号的 95% 涉及最大深度为 3λ (λ 为非弹性散射平均自由程)。对本文中的样品可极粗略估计为 50 \AA 左右。本文用以上几种方法测得微米级 Nd-Ni 合金颗粒的元素深度分布。

结 果 和 讨 论

D₁ 是刚加热到 1000°C 时得到的样品, 可以认为此时扩散反应刚开始不久。D₁ 内不同深度下的元素分布情况最能描述反应扩散过程。从 D₁ 样品的 Ni, Nd, Ca 元素深度分布来看, 表层 (50 \AA) 只有 Nd 而观察不到 Ni 和 Ca。随着样品深度增加, Ni 和 Ca 的相对含量逐渐增加。Ni 和 Nd 相互之间进行着扩散反应, 但是 Nd 的速率大于 Ni, 因此体“相”中 Nd:Ni 为 1:7.87, 而在表层 (50 \AA) 只有 Nd。我们可以把扩散反应的中间状态描述成 Nd 包着 Ni, 而不是 Ni 包着 Nd。X 射线衍射分析表明, D₁ 样品中只有 NdNi₅* 和 Ni, 而没有 Nd, 这是由于 X 射线测定的不是表层数据, 而是体“相”结果。当恒温时间为 2 h (D₂) 时, 表层和体“相”中 Nd:Ni 均为 1:5, 但从 X 射线分析表明除具有 NdNi₅ 结构外还有 Ni 存在, 说明由 Nd 和 Ni 形成 NdNi₅ 的过程还未彻底完成。当恒温时间增加到 4 h (D₃) 时, 样品中 Nd:Ni 为 1:5, X 射线分

析已是单一的 NdNi_5 , 这时可认为扩散反应已完成. 至于表层 (50\AA) 中 $\text{Nd}:\text{Ni}$ 为 1:4, 这是由 NdNi_5 本身表层性质所决定的. 此时 Ca 含量亦降至 0.3wt%.

实验还表明, 随着 D_1 样品探测深度的增加, Ca 含量亦增多, 参与了扩散过程^[4]. 经恒温 4h 的 D_3 样品, Ca 的含量已降至 0.3wt%. 随着恒温时间的增加 Nd 会不断取代 Ca , 使 Ca 游离出来, 最后被水、稀醋酸洗去. 以上现象说明, 采用还原扩散法制备金属间化合物时, 温度固然是一个重要因素, 但恒温时间亦是很重要的. 另外采用 CaH_2 作原料时, 应尽量避免 Ca 进入金属间化合物的晶格中去, 否则得不到纯度高的产品.

本工作承北京大学电镜室陈淑华同志和北京大学化学系相乃芳等同志帮助, 特此表示感谢.

本工作为中国科学院科学基金资助课题.

参 考 文 献

- [1] 顾茵珍, 叶于浦, 科学通报, 1983, 28, 735.
- [2] 顾茵珍, 吴艳中, 无机化学, 1986, 2, 73.
- [3] Wernick, J. H.; Geller, S., *Acta Cryst.*, 1959, 12, 662.
- [4] Cho, Y. K.; Yamamoto, R.; Doyama, M., *J. Less-Common Metals*, 1982, 88, 125.

Element Depth Dispensation of μm Grade Nd-Ni Alloy Grain

Gu Han-Zhen*

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Wu Nian-Zu

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

The reductive diffusion process was studied on the basis of the depth profiling. The phase and element depth profiling of μm grade Nd-Ni alloy have been determined in the preparation of hydrogen absorption material by the reductive-diffusion process. Relative content of Ni, Nd, Ca at different depth were studied using chemical analysis, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectronic spectroscopy and scanning electron microscopy. The surface phase in Nd-Ni alloy was nearly pure neodymium when the temperature was just 1000°C . At the depth over 100\AA , the presence of nickel and calcium were observed. Neodymium and nickel diffuse into each other, but rate of diffusion of neodymium is faster than that of nickel.

When the temperature is 1000°C , the relative content of nickel and calcium increases but neodymium decreases with increasing depth. When the reduction-diffusion is carried out at constant temperature, the Ca content in the products decreases with increasing of time, and at 1000°C for 4h, the phase of product is NdNi_5 with calcium content of 0.3wt%.