

制备温度对 Fe - B 纳米金属玻璃组成及性质的影响

吴 勇^{a, b} 胡 征^{a*} 陈 方^a 陈 懿^a

(^a 南京大学化学化工学院 介材料与化学实验室 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

(^b 南京师范大学化学系 南京 210097)

摘要 通过调变反应温度,制得了 B 含量变化范围较大的 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ ($x = 23 \sim 40$) 系列纳米金属玻璃. 用 Mössbauer, ICP, XRD, TEM, DSC 等实验手段,研究了制备条件对 B 含量的影响及其原因. 样品的结构、晶化温度、微粒的聚集状态和表观粒度等物性与反应温度(B 含量)的关系,揭示了在 Fe - B 纳米金属玻璃的化学制备研究中反应温度的重要作用.

关键词 纳米金属玻璃, 化学制备, 穆斯堡尔谱学

The Influence of Reaction Temperature on the Composition and Properties of Fe - B Nanometer Metallic Glass

WU Yong^{a, b} HU Zheng^{a*} CHEN Fang^a CHEN Yi^a

(^a Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

(^b Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing, 210097)

Abstract A series of $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ nanometer metallic glass powder samples were chemically prepared, which have a wide range of boron contents ($23 \leq x \leq 40$). Mössbauer, ICP, XRD, TEM and DSC spectroscopic studies on the samples confirmed that the reaction temperature significantly influenced the boron content, which in turn determined the structure, crystallization temperature, the conglomeration and the size of the particle as well as other properties of the samples. The importance of the reaction temperature on the chemical preparation of $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ nanometer metallic glass were revealed.

Keywords nanometer metallic glass, chemical preparation, Mössbauer spectroscopy

化学方法制备的过渡金属 - 类金属纳米金属玻璃(又叫超细非晶合金)因兼具有非晶态结构及超细尺度的特点而深受重视^[1-3]. 这类材料的许多性能如磁性、催化活性和选择性在很大程度上取决于过渡金属与类金属元素的相对含量,因此,对于广为研究的 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 体系^[4,5]人们从一开始就试图在最大范围内调变其组分,已可使 B 含量 x 从 16 ~ 40

可调. 具体来说,通过将 KBH_4 滴加到 FeSO_4 溶液中(正加), x 最低可调至 16^[5]; 将 FeSO_4 溶液滴加到 KBH_4 中(反加), x 在 32 ~ 37 变化^[6]. 调节 pH 值, x 调变范围为 12 ~ 28(正加)^[7]. 调节 KBH_4 的浓度, B 含量的变化范围为 28 ~ 33^[6]; 调节 FeSO_4 的浓度, x 的变化范围是 29 ~ 39(反加)^[8]. 但是单独采用某一

* E-mail: zhenghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2001-04-04, 修回日期: 2001-05-31, 定稿日期: 2001-06-21, 国家自然科学基金(59871020), 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064508)及高等学校重点实验室访问学者基金资助项目

(Received April 4, 2001. Revised May 31, 2001. Accepted June 21, 2001)

种方法, B 含量调变的范围都不太大, 需要综合应用几种方法, 才能得到 B 含量变化范围较大的一系列 Fe-B 样品。温度是跟反应速率及成核条件密切相关的重要参量, 因此, 有可能通过调变反应温度使产物中的 B 含量在较大范围内连续可调。事实上, 在初步探索中, 我们已经观察到硼含量与反应温度的灵敏依赖关系^[9]。

本文通过调变反应温度, 结合穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱、电感耦合等离子直读光谱仪 (ICP)、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、差示扫描量热法 (DSC) 等手段对 Fe-B 纳米金属玻璃的制备规律及性质进行了较为系统的研究。

1 实验

在 50 mL 1 mol·L⁻¹ 的 KBH₄ (A.R.) 溶液中逐滴加入 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ FeSO₄ (A.R.) 溶液 (KBH₄ 和 FeSO₄ 溶液事先都用 1℃ 的蒸馏水配制), 滴加时间控制在 7~8 min, 反应器放入冰水混合物中冷却, 反应过程中不断激烈搅拌, 温度涨落为 ±2℃。反应完毕, 过滤黑色沉淀物, 分别用蒸馏水、无水乙醇、无水丙酮多次洗涤沉淀, 产物不经过钝化。

分别在反应温度为 -7℃, -3℃, 1℃, 7℃, 13℃, 21℃ 和 30℃ 时制备样品, 制备温度低于 0℃ 时加入 NaCl (A.R.) 防止结冰。

样品成分由电感耦合等离子直读光谱仪 (ICP) 测定, Mössbauer 实验在等加速 Mössbauer 谱仪上进行, 放射源为 20 mCi ⁵⁷Co (Pd), 同质异能移相对于 α-Fe 标定, 以 Le Caër 程序拟合非晶态 Mössbauer

谱^[10], XRD 实验采用 Fe 靶, DSC 实验升温速率为 20 K·min⁻¹, Ar 气氛, TEM 型号为日本 JEOL 公司的 JEM-100S。

2 结果与讨论

2.1 温度对组分的影响

样品典型的 XRD 如图 1 所示, 在 52° 附近为一宽峰, 它是 Fe-B 纳米金属玻璃的特征峰, 表明所得产物的玻璃态结构。

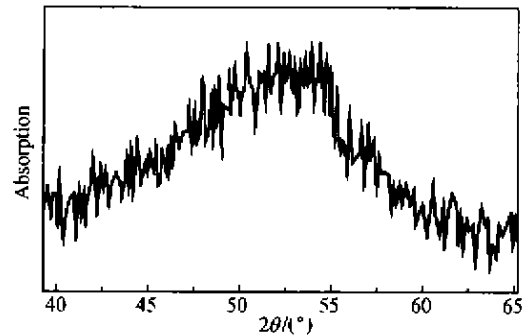


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD result of the samples

表 1 列出了各温度下制备的 Fe-B 样品的 ICP 结果, 可见, 随着温度的升高, B 含量逐渐上升^[9]。

FeSO₄ 和 KBH₄ 的反应一般可表示为^[11]

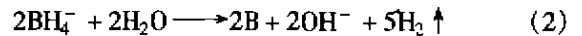
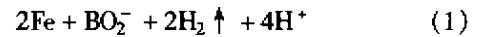
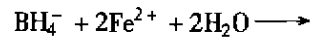


表 1 Fe_{100-x}B_x 纳米金属玻璃中组分与温度的关系

Table 1 Dependence of boron content on reaction temperature for Fe_{100-x}B_x samples

制备温度(℃)	-7	-3	1	7	13	21	30
样品成分	Fe ₇₇ B ₂₃	Fe ₇₅ B ₂₅	Fe ₇₁ B ₂₉	Fe ₆₅ B ₃₅	Fe ₆₄ B ₃₆	Fe ₆₃ B ₃₇	Fe ₆₀ B ₄₀

Fe 和 B 在反应过程中共析结合生成 Fe-B 合金, 由于在溶液状态中原子和离子运动的无序性质导致 Fe, B 以无序排列结合, 即形成非晶态结构, 在低于玻璃化转变温度下 B 原子起到稳定非晶结构的作用。实验表明, 随着温度的升高, 产品中 B 含量

上升, 这说明随温度的升高, (2) 比 (1) 的反应速率上升得快, 有相对更多的 B 原子和 Fe 原子共析结合, 生成 Fe-B 纳米金属玻璃。因此反应 (2) 的活化能 E_2 小于反应 (1) 的活化能 E_1 ^[12]。

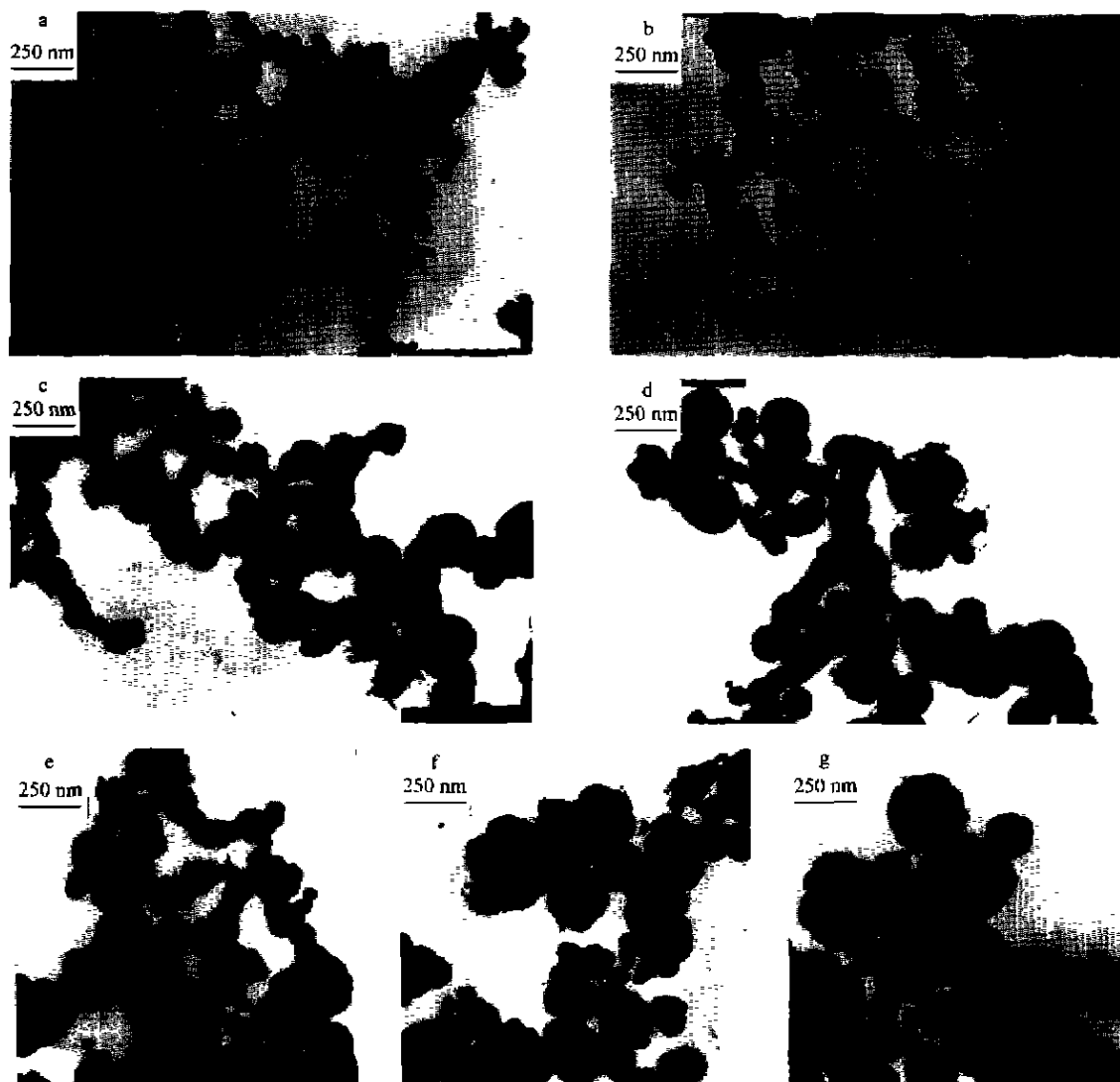


图2 样品的 TEM 图

从 a 到 g 对应样品的制备温度为 -7°C , -3°C , 1°C , 7°C , 13°C , 21°C , 30°C

Fig. 2 TEM pictures of the samples

The preparation temperature of the samples from a to g:

-7°C , -3°C , 1°C , 7°C , 13°C , 21°C , 30°C respectively

2.2 B 含量与合金微粒大小及晶化温度的关系

图 2 为样品的 TEM 照片(放大 4×10^4 倍),从照片看,随着制备样品时反应温度的提高,产品中 B 含量提高,Fe-B 纳米金属玻璃的聚集形态由“链状”转向“团状”,这是由于 B 含量逐渐增加导致微粒磁化强度逐渐减小的结果.从照片看,粒子的表观粒度也逐渐增大,与文献中高硼含量样品的形貌相似^[13].这一点与常规推理不符,因为通常情况下温度升高,反应速率增大,成核数增多,粒度应该减小,因此电镜照片显示的可能是一次粒子聚集的结果.

图 3 为样品的 DSC 曲线,由一个或几个放热峰构成,说明纳米金属玻璃在热力学上处于亚稳态,在一定温度下会向晶态转变.从图上还可以看出,随着 B 含量的升高,样品的晶化温度呈升高的趋势.这是由于类金属原子 B 对纳米金属玻璃的结构有稳定作用,B 含量越高,其非晶结构也就越稳定.30 $^{\circ}\text{C}$ 时制得样品($x = 40$)的 DSC 峰形有所变化,这可能与高 B 含量 Fe-B 非晶的短程有序结构发生变化有关^[14].

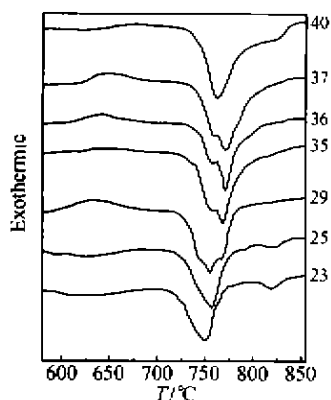


图3 各样品的 DSC 图

图上数据为 B 含量(下同)

Fig.3 DSC result of the samples

B content of the samples are shown

2.3 Mössbauer 谱研究

不同温度下制得样品的 Mössbauer 谱见图 4(a), 为展宽的六线峰, 是非晶样品的特征峰形, 来源于非晶结构引起的超精细场分布. 谱中零速度附近出现了晶态的顺磁双峰亚谱线, 表明微粒表面部分氧

化^[15].

对于粉末状的磁性颗粒来说, 由于其磁矩取向是各向同性的, 没有择优取向, 因此, 相应 Mössbauer 谱的 2,5 峰与 1,6 峰的强度比 A_2 理论上应为 2/3. 在对样品进行自由拟谱(对 A_2 值不予约束)的过程中发现, A_2 的变化范围较大, 且随着 B 含量的增加而增大, 样品 $\text{Fe}_{60}\text{B}_{40}$ 的 A_2 值达 0.97. 这是由于随 B 含量增加, 平均超精细场减小, Mössbauer 谱上出现 1,6 峰包络和 2,5 峰包络严重叠合的情况(见图 4a, 图 4b), 在不限定 A_2 值时, 拟谱程序不能自动区分这种情况, 所得参数不能正确反映样品的微结构信息. 因此, 给定 $A_2 = 2/3$ 的拟谱约束, 图 4(a)中的实线为拟合曲线, 剥去晶态子谱(约占总谱面积的 15%)后相应于非晶部分的 Mössbauer 谱及相应的超精细场分布见图 4(b), 4(c), 平均超精细场(H)及同质异能移(δ)随 B 含量的变化关系分别见图 5, 图 6. 由此可见, 随着样品中 B 相对含量的逐渐增加, Fe-B 纳米金属玻璃的平均超精细场逐渐下降(图 5). 同质异能移逐渐增大(图 6), 这与文献中对 Fe-B 非晶条带的研究结果一致^[16].

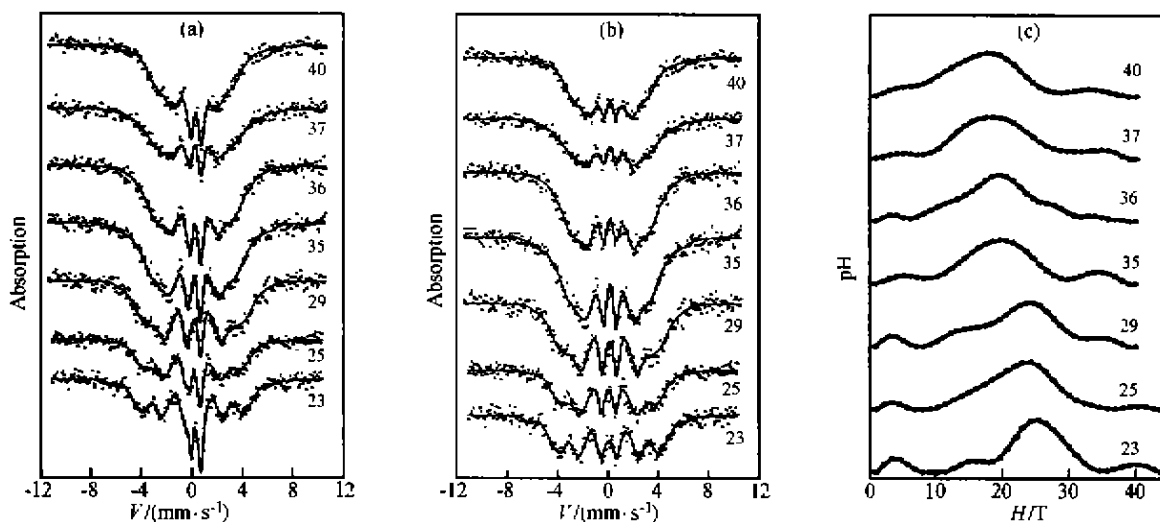


图4 (a)各样品的 Mössbauer 谱;(b)剥去晶态子谱后的 Mössbauer 谱;(c)非晶部分的超精细场分布

Fig.4 (a) Mössbauer spectra of the Fe-B samples;

(b) Mössbauer spectra of the amorphous components after stripping off the central paramagnetic species;

(c) hyperfine field distributions of the amorphous components

3 结论

1. 对于化学制备的 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 纳米金属玻璃, 反应温度对硼含量(对产物性能)有重要影响. 通过

调变反应温度, 实现了对硼含量在较大范围($x = 23 \sim 40$)的调控.

2. 随着反应温度的升高, B 含量逐渐增加, Fe-B 微粒的表观粒度逐渐增大, 晶化温度逐步提

高,平均内磁场(H)呈下降趋势,同质异能移(IS)缓慢上升.

3. 在考察浓度、pH 值等其它制备条件对产物的影响时,必须严格控制反应体系的温度.

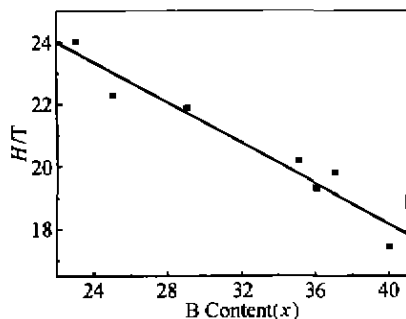


图 5 平均超精细场(H)与硼含量(x)的关系

Fig. 5 Average hyperfine field versus B content

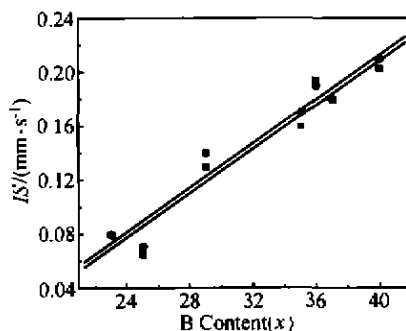


图 6 同质异能移(IS)与硼含量的关系

●—自由拟合; ■— $A_2 = 2/3$ 拟合

Fig. 6 Isomer shift versus B content

●—free fitting; ■—using the fitting constrain of $A_2 = 2/3$

References

- Hu, Z.; Wu, Y.; Fan, Y. - N. *Science in China, (Ser. B)*, **1997**, *40*, 261 (in Chinese).
- Hu, Z.; Fan, Y. - N.; Chen, Y. *Appl. Phys. A*, **1999**, *68*, 225.
- Chen, Y. *Catal. Today*, **1998**, *40*, 3.
- Linderth, S.; Morup, S. *J. Appl. Phys.*, **1991**, *69*(8), 5256.
- Linderth, S. *Hyperfine Interact.*, **1991**, *68*, 107.
- Wells, S.; Charles, S. W.; Moerup, S.; Linderth, S.; Van Wanterghem, J.; Larsen, J.; Madsen, M. B. *J. Phys. Condens. Matter*, **1989**, *1*, 8199.
- Linderth, S.; Moerup, S. *J. Appl. Phys.*, **1990**, *67*, 4472.
- Hu, Z.; Fan, Y. - N.; Chen, Y. *Chem. Mater. Sci. Eng. B*, **1994**, *25*, 193.
- Hu, Z.; Fan, Y.; Chen, F.; Chen, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 247.
- Le Caër, G.; Dubois, J. M. *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, **1979**, *12*, 1083.
- Shen, J. - Y.; Li, Z. - Y.; Yan, Q. - J.; Chen, Y. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8504.
- Fu, X. - C.; Shen, W. - X.; Yao, T. - Y. *Phys. Chem.*, 4th Edn., High Education Press, Beijing, **1996**, p. 747 (in Chinese).
- Linderth, S.; Morup, S.; Meagher, A.; Larsen, J.; Bentzon, M. D. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1989**, *81*, 138.
- Hu, Z.; Fan, Y. - N.; Wu, Y.; Yan, Q. - J.; Chen, Y. *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 611.
- Jiang, J.; Dersi, I.; Gonser, U.; Weissmüller, J. *J. Non - Cryst. Solids*, **1990**, *116*, 247.
- Chien, C. L.; Musser, D.; Gyorgy, E. M.; Sherwood, R. C.; Chen, H. - S.; Luborsky, F. E.; Walter, J. L. *Phys. Rev. B*, **1979**, *20*, 283.

(Ed. SHEN Hong)

(ZHENG Guo - Cheng)