

文章编号: 1673-5196(2006)04-0005-05

Co-B 非晶粉末的化学还原法制备及晶化研究

徐 惠¹, 曲晓丽¹, 袁子洲², 陈学定², 翟 钧¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 用 NaBH_4 还原 CoCl_2 水溶液中的 Co^{2+} 离子成功制备出 Co-B 二元超细粉末. 用化学分析法分析了反应产物中的硼的质量分数; 用 X 射线衍射及选区电子衍射研究了所制备粉末的结构; 用扫描电镜及透射电镜观察了粉末的形貌和粒径; 用差示扫描量热法研究了成分为 $\text{Co}_{74.4}\text{B}_{25.6}$ 的非晶粉末的非等温晶化动力学. 实验结果表明, NaBH_4 溶液往 CoCl_2 水溶液中的加入速度对粉末中的硼含量有较大影响, 当加入速度由 0.58 ml/min 提高到 1.17 ml/min 时, 产物中硼的原子数分数由 22.2% 增加到 28.6% . 所制备的粉末由粒径小于 100 nm 团聚颗粒组成. 在实验选定的三种分散剂中, 酒石酸钠的分散效果相对较好. 所制备的不同成分的粉末都具有非晶结构, 并且 $\text{Co}_{74.4}\text{B}_{25.6}$ 非晶粉末的晶化通过一个放热反应完成. 差示扫描量热曲线上没有显示玻璃化转变, 也不存在过冷液相区. X 射线衍射结果显示晶化析出相为 Co、 Co_2B 及 Co_3B . 采用 Kissinger 峰移法计算出该合金表观晶化激活能为 $(422.76 \pm 4.89) \text{ kJ/mol}$.

关键词: 钴硼合金; 超细非晶合金粉末; 化学还原; 晶化动力学

中图分类号: TG146.1; TG113.5 **文献标识码:** A

Preparation of Co-B a morphous powder by chemical reduction and investigation of crystallization kinetics of this powder

XU Hui¹, QU Xiao li¹, YUAN Zi zhou², CHEN Xue ding², ZHAI Jun¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. State Key Lab. of Gansu Advanced Non ferrous Metal Materials, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Ultrafine amorphous Co-B alloy powders have been prepared by means of reduction of the ion Co^{2+} in hydrolytic solution of CoCl_2 with NaBH_4 . The mass fraction of boron in the as prepared sample was analyzed by chemical analysis, the amorphicity of the prepared powder was investigated by XRD and SAED, The morphology and the particle size were observed by TEM and SEM, and the non isothermal crystallization kinetics of the alloy with composition of $\text{Co}_{74.4}\text{B}_{25.6}$ was investigated by DSC. The results showed that the adding rate of NaBH_4 solution into hydrolytic solution of CoCl_2 affected significantly the boron content in the obtained powders. The atomicity fraction of boron element increased from 22.2% to 28.6% when the adding rate increased from 0.58 ml/min to 1.17 ml/min . The as prepared sample had an aggregative morphology which was composed of many interconnected fine particles with sizes less than 100 nm . The sodium tartrate exhibited a relatively better dispersant effect among the three selected dispersers. It is found that all the DSC traces had a single exothermic peak and exhibited no glass transition and supercooled liquid region before the onset of crystallization. It was confirmed by X ray diffraction that the structure after crystallization consisted of Co, Co_2B and Co_3B phases. The crystallization activation energy was determined as $(422.76 \pm 4.89) \text{ kJ/mol}$ by the Kissinger's peak shifting method.

Key words: Co-B alloy; ultrafine amorphous alloy powder; chemical reduction; crystallization kinetics

收稿日期: 2005-10-10

基金项目: 国家 863 计划(2003A A 32X 50)

作者简介: 徐 惠(1965-), 女, 甘肃武威人, 博士.

近 20 年来, 非晶合金以及纳米材料由于具有许多特殊的性质而得到人们的广泛研究^[1~6]. 目前, 这些合金材料已经在粉末冶金、磁记录介质、磁流体、

复合材料以及催化剂等领域得到实际应用。而超细非晶粉体兼备非晶结构和纳米结构两者的优点,如原子排列长程无序而短程有序,表面原子数量多,因而更受到人们关注。

钴基非晶合金是已经得到实际工程应用的优良软磁合金,尤其是在高频领域,其软磁性能是其它合金无法比拟的。Co-B 二元合金是许多钴基非晶合金的成分基础,目前所见到的钴基非晶合金绝大多数都是在这个二元合金系基础上添加第三、第四或第五组元而发展起来的^[7~9]。超细 Co-B 非晶合金在液相加氢反应中具有很好的催化性能,是一种有应用前景的催化材料^[10,11]。因此,制备 Co-B 二元非晶合金并对其进行研究广受关注^[12~14]。

制备非晶合金最主要的两种手段是熔体骤冷法^[15]和化学还原法^[16]。相对于熔体骤冷法来说,化学还原法制备超细非晶粉体具有工艺流程短、成本低、易于批量制备以及成分范围宽、产物比表面积大,悬浮性好,易于被压制成所要求的形状等优点^[17]。本文采用化学还原法,利用硼氢化钠还原氯化钴水溶液中的 Co^{2+} 离子,得到超细 Co-B 非晶粉末,并用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和差示扫描量热计(DSC)对所得粉末进行了结构分析和晶化行为研究。

1 合金制备及实验方法

将 70 ml 含 0.035 mol 的 NaBH_4 的溶液置于烧杯中,为降低 NaBH_4 的分解速度,其水溶液的 pH 值用 NaOH 调至 12。将 200 ml 含 0.01 mol 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液倒入三口烧瓶,然后将三口烧瓶浸在冰水混合物中。在强烈电磁搅拌的条件下以 1.17、1.00、0.78、0.58 ml/min 这 4 种速度将 NaBH_4 溶液滴入 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中。还原反应在三口烧瓶底部形成黑色沉淀物,用蒸馏水对沉淀物进行彻底冲洗以除去 Cl^- 和 Na^+ ,直到 pH = 7。用无水乙醇再进行反复洗涤,然后脱水干燥。用化学法分析样品成分;用 Philip 公司 MDP 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K α)分析样品结构;用 HT-600 型透射电镜(TEM)及 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察样品形貌;用 NETZSCH STA 449C 型差示扫描量热计(DSC)对样品进行非等温热分析,热分析过程中样品始终处于 30 ml/min 的流动高纯 N_2 气保护之下。样品坩埚材料为 Al_2O_3 ,另一个空的 Al_2O_3 坩埚作为参考物。各个加热速率下的 DSC 实验做两遍,第一遍扫描时样品坩埚是空的,目的是记录基线。第二遍扫描时,约为 4 mg 的样品放在样品坩埚

内,所得 DSC 数据减去基线后作为最终实验值。

2 实验结果与讨论

2.1 合金粉末的组织结构

图 1 为在 NaBH_4 溶液不同的加入速度条件下所得到的 Co-B 合金粉末的 X 射线衍射图谱。由图 1 可见,X 射线衍射图上不存在尖锐的衍射峰,只是在 $2\theta=35^\circ\sim 55^\circ$ 出现非常宽化的衍射峰,呈“馒头”形状,这说明四种条件下所得到的反应产物可能为非晶态结构。由于衍射峰宽化也有可能是颗粒过细或颗粒内部应力较高造成的,为了进一步验证反应产物是否具有非晶结构,以加入速度为 1.17 ml/min 时所得到的沉淀产物为对象,对其进行选区电子衍射分析。之所以选择 1.17 ml/min 这个加入速度是因为 NaBH_4 还原氯化钴水溶液中的 Co^{2+} 离子的反应为放热反应, NaBH_4 的加入速度越快,单位时间内的放热量越多,反应产物越有可能发生晶化。选区电子衍射图像如图 2 所示。图 2 上未见到与晶体结构相对应的衍射斑点或明析的衍射圈,只存在非晶结构所特有的衍射晕圈,这就说明在四种不同的加入速度条件下,反应产物确实具有非晶结构。

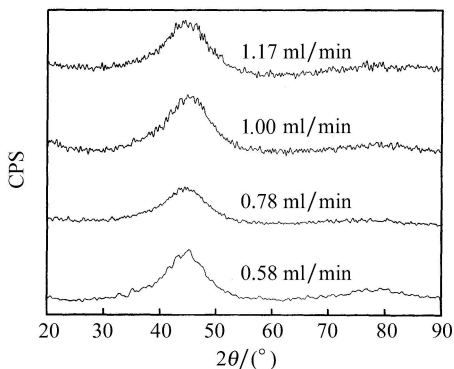


图 1 NaBH_4 溶液不同的加入速度条件下 Co-B 合金样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of Co-B alloy sample obtained at different adding rate of NaBH_4 solution

2.2 分散剂对 Co-B 非晶粉末团聚性能的影响

图 3 为反应产物的典型 SEM 及 TEM 形貌的显微照片,由图 3 可以看出 Co-B 非晶粉末是由相互交错的粒径小于 100 nm 的超细颗粒团聚而成。为了减轻团聚现象,本实验选择了十六烷基硫酸钠(SDS),六偏磷酸钠和酒石酸钠这三种分散剂来进行改善。图 4 为加入各种分散剂后的 Co-B 非晶粉末形貌 TEM 照片。由图 4 可以看出所选用的三种分散剂虽然不能完全消除团聚现象,但都不同程度地减轻了团聚,使粉末颗粒得到一定的分散。相比较而言,酒石酸钠的分散效果更好。

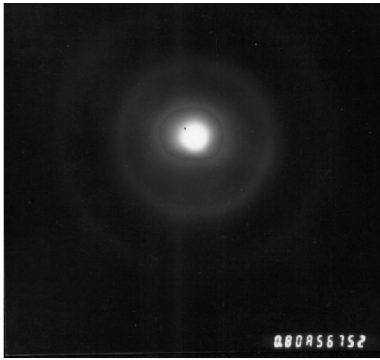
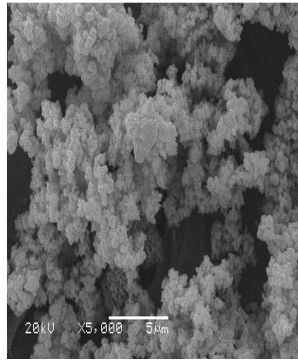
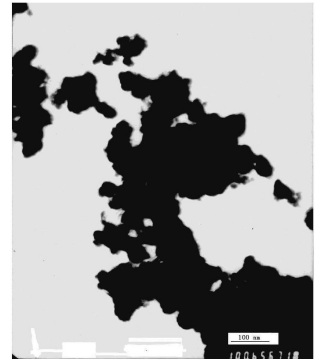


图 2 Co-B 合金的选区电子衍射图

Fig. 2 Selected area electron diffraction pattern of Co-B alloy sample obtained



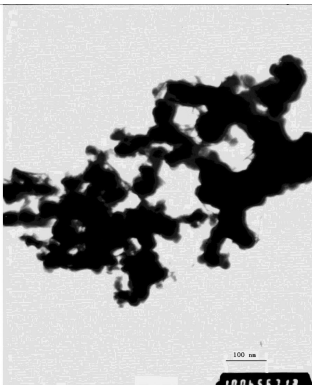
(a) 5 000×



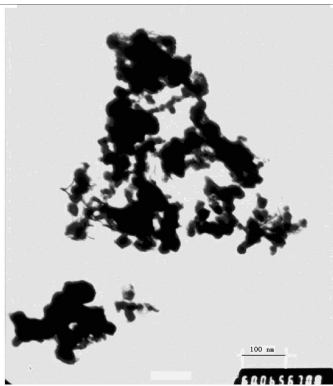
(b) 100 000×

图 3 Co-B 非晶粉末的典型SEM(a)及TEM(b)显微形貌

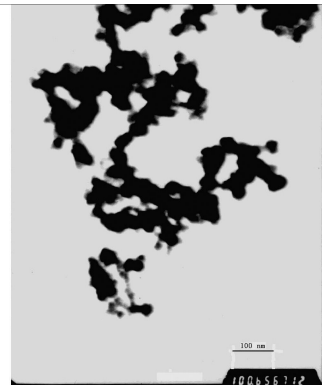
Fig. 3 Typical SEM (a) and TEM (b) micrographs of Co-B amorphous powder



(a) SDS 100 000×



(b) 六偏磷酸钠 100 000×



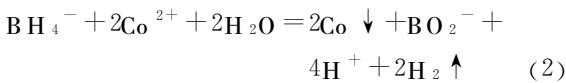
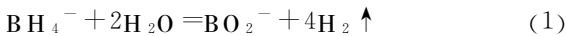
(c) 酒石酸钠

图 4 使用不同分散剂时 Co-B 非晶粉末形貌TEM 照片

Fig. 4 TEM micrograph of amorphous Co-B powder with different disperser

2.3 滴定速度对 Co-B 非晶合金中 B 的质量分数的影响

参与反应的 BH_4^- 和 Co^{2+} 的浓度发生了变化, 反应产物中硼元素原子数分数 x_B 也将随之改变. 其机理可以从下面的 Co^{2+} 和 BH_4^- 之间的化学反应来理解^[13]:



这里以 l 、 m 和 n 分别代表总反应中式(1)至式(3)各方程发生的次数. 根据式(2)和式(3)可以得到 Co 和 B 的原子个数分别是 $2m$ 和 n . 因为 Co-B 合金是通过 Co 和 B 原子形成的, 所以 x_B 可以通过下式来计算:

$$x_B = \frac{n}{2m+n} = \frac{1}{2m/n+1} \quad (4)$$

这样, x_B 依据的是 m/n 的比率, 而 m 和 n 则主要依靠式(2)和式(3)反应的速率. 反应动力学研究表明

式(2)和式(3)对于 $[BH_4^-]$ 的反应级数分别是 1 和 1.5^[18]. 在 Co^{2+} 的浓度固定的条件下, 有如下的关系式:

$$\begin{cases} m \propto R_2 = k_2[BH_4^-] \\ n \propto R_3 = k_3[BH_4^-]^{1.5} \end{cases} \quad (5)$$

式中: k_2 、 k_3 为反应平衡常数, 与反应温度具有 Arrhenius 型的函数关系. 合并式(4)、式(5)得到下面的式(6):

$$x_B \propto \frac{1}{\left[\frac{2k_2}{k_3}[BH_4^-]^{-0.5} + 1 \right]} \quad (6)$$

式(6)表明, x_B 随着 $[BH_4^-]$ 的增加而增加. 提高 $NaBH_4$ 溶液的加入速度, 会增加参与反应的 BH_4^- 的浓度, 相应地也就增加了产物中 B 的原子数分数. 将反应温度固定为 $0^\circ C$, 以保持 k_2 、 k_3 恒定. 选用四种不同的滴定速度将 $NaBH_4$ 水溶液加入到 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液中, 所得到的四种产物中的 B 元素原子数分数如表 1 所示. 由表 1 可知, 当加入速度由 1.17 ml/min 降低到 0.58 ml/min 时, 产物中 B 原素的原子数分数由 28.6% 降低到 22.2%,

这个结果与理论分析是相符的.

表 1 不同加入速度时 Co-B 非晶粉末中的 B 元素原子数分数

Tab. 1 Element atomicity fraction of B in Co-B amorphous powder prepared at different adding rates %

滴定速度/(ml · min ⁻¹)	B
1.17	28.6
1.00	27.0
0.78	25.6
0.58	22.2

2.4 Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末的晶化激活能

非晶合金在热力学上属于亚稳态结构,随着温度的升高,会自发地向晶态结构转变,从而使非晶结构所特有的一些力学、化学及电磁学性质发生很大变化.因此,非晶合金的热稳定性是人们非常关心的一个问题.采用 6、10、20、25、30 K/min 五种加热速率对成分为 Co_{74.4}B_{25.6}的非晶粉末进行了非等温 DSC 实验,图 5 为 10 K/min 及 30 K/min 这两种加热速度下典型的 DSC 曲线,由图可知,Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末的晶化是通过一个放热反应完成的.DSC 曲线上没有明显的玻璃化转变,也不存在过冷液相区,这说明 Co-B 二元非晶的玻璃形成能力很弱.各种加热速度下的外推晶化起始温度 T_x 及晶化峰值温度 T_p 如表 2 所示.

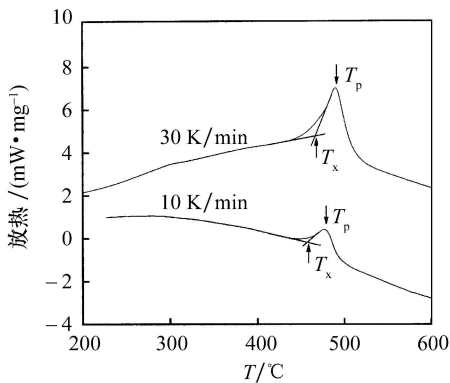


图 5 Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末的典型 DSC 曲线

Fig. 5 Typical DSC curves of amorphous Co_{74.4}B_{25.6} powder

表 2 Co_{74.4}B_{25.6}非晶合金的 T_x 和 T_p

Tab. 2 T_x and T_p of amorphous Co_{74.4}B_{25.6} powder

加热速率/(K · min ⁻¹)	T_x /°C	T_p /°C
6	451.67	472.77
10	456.13	478.327
20	462.57	485.728
25	463.72	488.503
30	464.70	490.153

利用 XRD 对非等温晶化后的粉末进行结构分析,结果如图 6 所示,Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末的晶化析出相为面心立方的 Co、体心正方的 Co₂B 及正交晶

系的 Co₃B.文献[19]采用熔体骤冷法制备出成分为 Co₇₅B₂₅的非晶薄带并研究了其晶化行为,发现该薄带的晶化也是通过一个放热反应完成的,但其晶化过程为多晶型转变,晶化产物是正交晶型的 Co₃B.文献[20]采用化学还原法制备出成分为 Co_{75.4}B_{24.6}的非晶粉末,对其进行的晶化动力学研究表明,该合金的晶化产物与本文完全相同,但是 Co_{75.4}B_{24.6}非晶粉末的晶化是通过两个放热反应完成的.文献[19、20]所研究的合金成分与 Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末差不多,它们所表现出来的不同晶化行为说明制备条件对 Co-B 二元非晶的短程有序有显著影响.

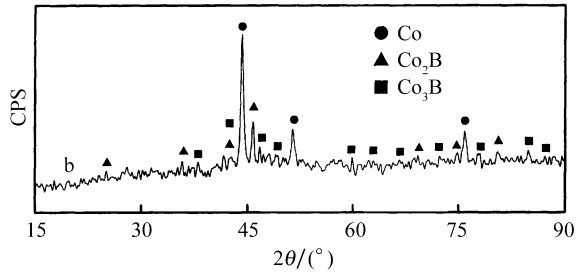


图 6 Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末非等温晶化(加热到 600°C)后的 XRD 图谱

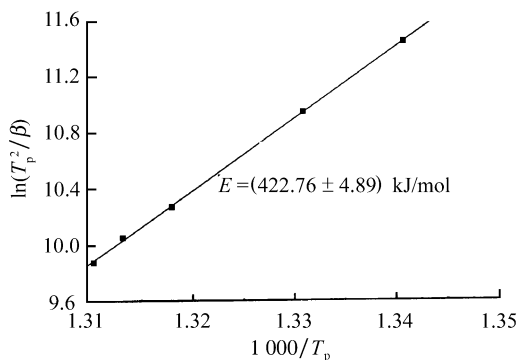
Fig. 6 XRD pattern of Co_{74.4}B_{25.6} amorphous powder after non isothermal DSC up to 600 °C

从表 2 可知, T_x 及 T_p 都随加热速率的增加而增加,这是非晶合金非等温晶化的典型特征,符合热激活反应的一般规律^[21].根据表 2 的数据,利用经典 Kissinger 方程^[22],即式(7),可以计算出 Co_{74.4}B_{25.6}非晶合金的表观晶化激活能.

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{\beta} \right] = \frac{E}{RT_p} + \text{constant} \quad (7)$$

式中: E 为表观晶化激活能, J/mol; β 为加热速率, K/min; T_p 为峰值温度, K; R 为气体常数.

将实验数据以 $\ln(T_p^2/\beta)$ 为纵坐标,以 $1000/T_p$ 为横坐标作图,由式(7)可知,该图在理论上为一条直线,被称之为 Kissinger 曲线.采用最小二乘法作出的 Kissinger 曲线如图 7 所示.由图 7 可知,实验数据的 Kissinger 曲线线性度很高,线性相关系数 $r = 0.9998$,据此求出表观激活能为 (422.76 ± 4.89) kJ/mol.文献[19]报道的 Co₇₅B₂₅非晶薄带的晶化激活能为 3 eV 左右,即 289.42 kJ/mol 左右.相比较而言,化学还原法制备的 Co-B 非晶粉末的晶化激活能比相似成分的非晶薄带的激活能大,这说明前者的热稳定性高于后者,其原因可能是由于 Co-B 二元系的玻璃形成能力差,导致非晶薄带的短程有序化较大,也就是说非晶薄带的原子结构更接近于晶态.

图7 Co_{74.4}B_{25.6}非晶粉末的Kissinger曲线Fig. 7 Kissinger plot of a morphous Co_{74.4}B_{25.6} powder

3 结论

采用NaBH₄作还原剂,将CoCl₂·6H₂O水溶液中的Co²⁺离子还原出来,成功制备出了超细Co-B二元非晶粉末。SEM和TEM观察表明粉末的粒径小于100 nm,并且团聚现象很严重。实验中采用的十六烷基硫酸钠(SDS),六偏磷酸钠和酒石酸钠这三种分散剂虽然可以减轻团聚,但效果还不十分理想。相对来说,酒石酸钠的分散效果稍微好些。NaBH₄溶液往钴盐水解液中的加入速度对反应产物的成分有较大影响,当加入速度由1.17 ml/min降低到0.58 ml/min时,产物中B的原子数分数由28.6%降低到22.2%。通过DCS实验,采用Kissinger法计算出成分为Co_{74.4}B_{25.6}的非晶粉末的表观晶化激活能为(422.76±4.89) kJ/mol,这个数值比相似成分的Co₇₅B₂₅非晶薄带的激活能大,说明化学还原法制备的Co-B非晶粉末的热稳定性较液体旋淬法得到的非晶薄带的热稳定性高。

参考文献:

[1] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloy [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279-306.

[2] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent progress in bulk glass-nanocrystalline and nanocrystalline [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375-377: 16-30.

[3] 杨春秀, 王晓军, 陈学定, 等. Mg-Al-Cu-Y 大块非晶合金的玻璃形成能力 [J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31(2): 13-15.

[4] 任招娣, 陈学定, 胡勇, 等. Al₈₀Ni_{15-x}Y₂Zr₃Cu_x 合金的非晶形成能力及其热稳定性 [J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31(2): 5-8.

[5] 郝雷, 陈学定, 袁子洲, 等. 机械合金化制备Co-Zr非晶软磁合金粉末的研究 [J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31(1): 14-16.

[6] 王晓军, 陈学定, 夏天东, 等. Mg_{80-x}Cu_{10+x}Y₁₀非晶态合金的DSC研究 [J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31(1): 1-3.

[7] INOUE A, SHEN B L, KOSHIBA H, et al. Ultra high strength above 5 000 MPa and soft magnetic properties of Co-Fe-Ta-B bulk glass alloys [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 1 631-1 637.

[8] ITOI T, INOUE A. Soft magnetic properties of Co based amorphous alloys with wide supercooled liquid region [J]. *Materials Transactions JIM*, 1998, 39(7): 762-768.

[9] WANG L M, YOSHII I, INOUE A. Bulk amorphous Co-Ni based alloys with a large supercooled liquid region [J]. *Materials Transactions JIM*, 2000, 41(4): 539-542.

[10] LI H X, CHEN X F, WANG M G, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over an ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst [J]. *Applied Catalysis A*, 2002, 225: 117-130.

[11] LI H X, WU Y D, WANG Y, et al. Comparative studies on catalytic behaviors of various Co- and Ni-based catalysts during liquid phase acetonitrile hydrogenation [J]. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 493-503.

[12] BELASHCHENKO D K, HOANG V V, HUNG P K. Computer simulation of local structure and magnetic properties of amorphous Co-B alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 276: 169-180.

[13] LIU Z J, XU Z D, YUAN Z Y, et al. A simple method for coating carbon nanotubes with Co-B amorphous alloy [J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 1 339-1 344.

[14] HERNANDOA A, GONZÁLEZ A, BALLESTEROS B C, et al. Magnetic behaviour during the first crystallization stages in Co-B amorphous alloys: a test of the exchange penetration through interfaces [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(6): 783-788.

[15] KLEMENT W K, WILLENS R, DUWEZ P. Non crystalline structure in solidified gold-silicon alloys [J]. *Nature*, 1960, 187: 869-870.

[16] CHEN Y. Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles [J]. *Catalysis Today*, 1998, 44: 3-16.

[17] HENDRIKSEN P V, MÁRUP S, KOCH C B, et al. Compaction of a morphous iron-boron powder [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73(10): 5 607-5 615.

[18] LI H X, LI H, DAI W L, et al. Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 238: 119-130.

[19] FERNÁNDEZ B L, BARANDÁNJ M, TELLERÍA I, et al. A comparative study of the crystallization of Co-Si-B metallic glasses [J]. *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*, 1996, 160: 297-298.

[20] LI H X, WU Y D, LUO H S, et al. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloy catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 214: 15-25.

[21] YUAN Z Z, CHEN X D, WANG B X, et al. Crystallization kinetics of melt spun Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} amorphous alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 399: 166-172.

[22] 袁子洲, 王冰霞, 陈学定. 非晶合金非等温晶化动力学参数计算方法述评 [J]. *兰州理工大学学报*, 2006, 32(3): 7-10.