

非晶态合金 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 的吸氢现象*

徐祖雄 马如璋 多 良

丁维清

(北京钢铁学院金属物理教研室)

(北京师范大学)

1987年12月14日收到

用二次离子质谱 (SIMS) 和穆斯堡尔谱研究了非晶态合金 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 的吸氢现象实验表明, H 优先与 Zr 形成 ZrH 原子团, 亦有部分 H 分别与 V 和 Fe 形成 VH 和 FeH 原子团. 对吸氢影响该合金磁性的主要原因进行了分析.

一、引 言

对于合金吸氢机理和氢对合金性能的影响来说, 氢在晶态或非晶态合金里的存在形态及它与合金元素的相互作用是极为重要的信息. 目前, 富铁的 Fe-Zr 非晶态合金的吸氢及其磁性变化已成为众多研究的内容^[1-3]. 本工作采用二次离子质谱 (SIMS) 和穆斯堡尔谱研究氢在非晶态合金 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 里的存在形态和它与合金元素的相互作用.

二、实验方法和结果

1. 样品制备和充氢方法

用单辊急冷法在保护性氩气气氛中制取了 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 非晶态合金薄带. 条带宽约 1mm, 厚约 $15\mu\text{m}$. 在碱性电解液里用电解法于室温下对合金条带充氢. 充氢时的电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$, 通过充氢时间来控制充氢量. 用热电阻分析方法测定了充氢 60min 样品里的氢含量为 $\text{H}/\text{Zr} \approx 1$, 即合金成分为 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}\text{H}_{10}$.

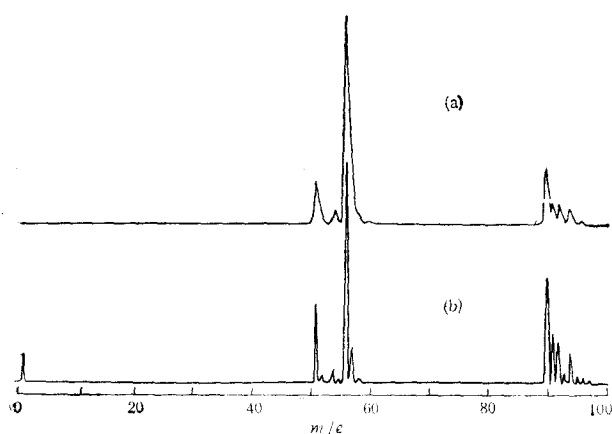
2. 二次离子质谱 (SIMS)

对充氢前后的样品用 LAB-MXII 型质谱仪测定了二次离子质谱, 一次离子为 Ar^+ . 二次正离子质谱见图 1-3. 表 1 列出了部分有代表性样品的 SIMS 峰线相对强度.

3. 穆斯堡尔谱

对充氢前后样品, 分别测定了室温透射 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱, 见图 4. 放射源为 ^{57}Co (Rh), 采用 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标定谱仪的速度常数和零速度. 穆斯堡尔谱表明, $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 非晶合金在充氢前呈现顺磁性的展宽双峰, 充氢样品呈现重迭严重的铁磁性六指谱和宽的超

* 国家自然科学基金资助的课题.

图1 m/e 为 0—100 范围内的 SIMS

(a) 未充氢; (b) 充氢 60min

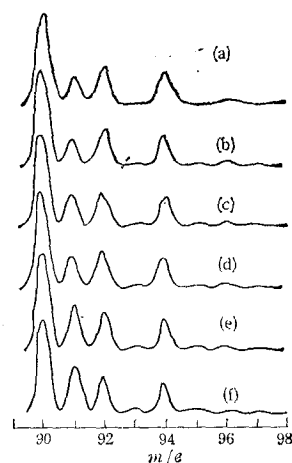
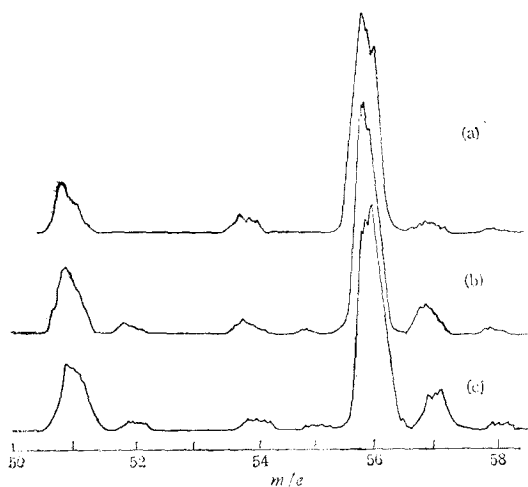
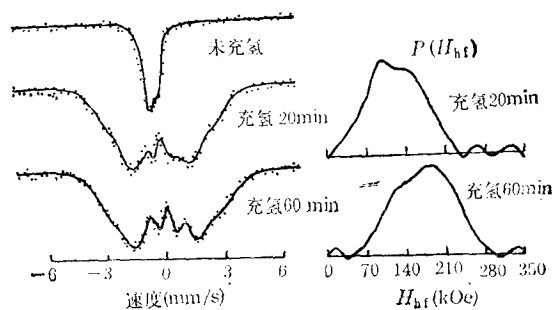
图2 m/e 为 90—98 范围内的 SIMS(a) 未充氢; (b) 充氢 5min; (c) 10min;
(d) 20min; (e) 30min; (f) 60min图3 m/e 为 50—58 范围内的 SIMS(a) 未充氢; (b) 充氢 20min;
(c) 60min图4 典型样品的室温穆斯堡尔谱(a)和
超精细场分布(b)

表1 典型样品 SIMS 峰强度

强度 样品	m/e	90	91	92	93	94	95	96	97	54	55	56	57	58	51	52
充氢 20min		46.5	15.0	16.4	1.8	15.3	1.8	2.7	0.3	4.1	0.5	87.0	8.1	0.4	92.9	7.1
		46.4	15.2	16.5	1.7	15.7	1.7	2.5	0.3	5.5	0.3	86.2	7.5	0.4	92.9	7.1
充氢 60min		42.4	19.3	16.1	3.2	13.2	3.2	2.2	0.5	5.3	0.5	84.1	9.7	0.5	91.5	8.5
		41.7	18.8	16.0	3.2	14.1	3.3	2.3	0.5	5.3	0.5	84.1	9.6	0.5	91.5	8.5

注: 1) 表中数据均为百分数,是按区段归一化的。

2) 分子数据为实测值,分母数据为计算值。

精细场分布。这与文献中富铁的 Fe-Zr 合金吸氢的穆斯堡尔谱研究结果^[1-3]相近。

三、讨 论

1. H 与 Zr 原子之间的相互作用

图 1 和图 3 表明,吸氢对 Fe-V-Zr 非晶合金在对应 Zr^+ 区段上的 SIMS 有十分显著的影响. 未吸氢样品的 Zr^+ 的 SIMS 有 4 条明显可见的峰线,它们分别对应着原子量为 90, 91, 92 和 94 四种主要同位素正离子 Zr^+ 的贡献,其理论强度分别为 51.5%, 11.2%, 17.1% 和 17.4%. 此外,尚能见到一条对应着 $^{90}Zr^+$ 的弱峰线(其理论强度为 2.8%). 样品吸氢后,这几条峰线的相对强度发生不同的变化. 其中比较明显的变化是对应 m/e 为 90 的峰线强度下降,而 m/e 为 91 的峰线明显增强,并逐渐超过 m/e 为 92 的峰线. 此外,又出现了三条新峰线,其 m/e 值分别为 93、95 和 97. 随充氢时间和充氢量的增加,上述变化也更加显著.

作者认为,上述峰线变化的根本原因在于吸氢样品里的氢与各种锆同位素原子形成了 ZrH_y (y 为氢原子数)原子团. 例如,正是大量 $^{90}ZrH^+$ 离子团的贡献使 m/e 为 90 的最强峰线减弱,而 m/e 为 91 的峰线相应地明显增强;而 $^{92}ZrH^+$, $^{94}ZrH^+$ 和 $^{90}ZrH^+$ 正离子团可能是 m/e 分别为 93、95 和 97 三条新峰线的主要贡献者.

下面简略地对 SIMS 峰线强度进行定量分析. 假设 SIMS 反映的各种正离子 ($y=0$) 或正离子团 ($y \geq 1$) 的浓度近似正比于他们在合金带里相应的原子或原子团浓度. 有理由认为,不同的锆同位素原子与氢原子形成同一种 ZrH_y 原子团的几率 P_y 均相同. 设 $x = m/e$, $x_0 = 90$, $\Delta = x - x_0$, 则 SIMS 峰线的实测强度值 I_x 应满足下列一般

$$I_x = \sum_{y=0}^{\Delta} P_y \cdot C_{x-y} \quad (x \geq x_0), \quad (1)$$

$$\sum P_y = 1,$$

式中的 C_{x-y} 是原子量为 $(x-y)$ 的锆同位素丰度. 由表 1 的数据可以由(1)式估算出 $y \geq 2$ 的 ZrH_y 原子团的形成几率 P_y 均接近于零. 因此,实际上只需考虑各种 ZrH 原子团的贡献. 考虑到实验误差,用最小二乘法按(1)式对表 1 两组数据计算了 P_0 和 P_1 值(见表 2). 由表 2 数据按(1)式计算的峰线相对强度列于表 1 的分母数据,与实测值的差异不大. 由表 2 数据可知,随充氢时间和充氢量的增大,形成 ZrH 原子团的几率 P_1 也随之增大.

表 2 吸氢样品里形成金属离子和金属-氢离子团的几率

离子(团)		Zr^+	ZrH^+	V^+	VH^+	Fe^+	FeH^+
样品	几率	(P_0)	(P_1)	(P_0)	(P_1)	(P_0)	(P_1)
充氢 20min		90.2%	9.8%	92.9%	7.1%	94.0%	6.0%
充氢 60min		81.1%	18.9%	91.5%	8.5%	91.7%	8.3%

2. 氢与钒和铁原子的相互作用

在 V^+ 区段 SIMS 上(见图 2), 未吸氢样品仅呈现 $^{51}\text{V}^+$ 的峰线, $^{50}\text{V}^+$ 的贡献(应占 0.24%) 由于太小而观察不到; 吸氢样品的 SIMS 中新出现了 m/e 为 52 的弱峰线。显然, 后者可归属于 $^{51}\text{VH}^+$ 离子团的贡献。与 Zr^+ 区段相似, 含氢量更高的离子团的贡献亦观察不到。采用(1)式(只要设 $x_0 = 51$, $0 \leq y \leq 1$), 就可由表 1 里的峰线强度求得吸氢样品里形成 VH^+ 的几率(见表 2), 它小于吸氢样品中形成 ZrH^+ 的几率。

对于 Fe^+ 区段的 SIMS (见图 2), 未吸氢前主要有 m/e 为 54, 56 和 57 三条峰线(其理论强度分别为 5.8%, 91.7% 和 2.2%), 在 m/e 为 58 处尚能见到一条很弱的峰线(理论强度为 0.3%)。它们分别对应着 $^{54}\text{Fe}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$ 和 $^{58}\text{Fe}^+$ 的贡献。充氢后的最明显变化表现在, m/e 为 57 的峰线明显增强, 其强度甚至超过了 m/e 为 54 的峰线(见表 1)。此外, 充氢后在 m/e 为 55 处亦出现一个很弱的峰线。上述变化亦只能用形成 FeH^+ 离子团来解释。采用(1)式(设 $x_0 = 54$, $0 \leq y \leq 1$), 由表 1 的峰线强度可求得形成 FeH^+ 离子团的几率(见表 2)。表 2 的数据表明, 随充氢时间和充氢量的增大, 形成 VH^+ 和 FeH^+ 的几率随之亦增大。由表 2 的数据按(1)式计算的各峰线强度值列于表 1 中, 它们与实测值接近。

在有关富铁的 Fe-Zr 合金吸氢的研究中, 曾设想过, 进入合金的氢局域在锆周围, 与锆原子结合^[2,4]。上述实验结果的分析直接证实了, 进入合金的氢可以局域在锆原子周围, 与锆原子形成 ZrH 原子团。不仅如此, 本实验证实了, 氢亦与其他过渡族金属原子结合形成少量 VH 和 FeH 原子团。形成 ZrH 原子团的几率最大, 显然, 这与 Zr , V , Fe 和 H 之间的化学亲和力的顺序是一致的。

根据表 2 的数据可以计算出充氢 60min 样品里的氢含量

$$C_{\text{H}} = 87 \times 8.3\% + 3 \times 8.5\% + 10 \times 18.9\% = 9.4.$$

这个数值与热电阻法测量的结果相近。两者的差异可以归因于合金中尚有少量的自由态氢(见图 1 中对应 m/e 为 1 的 H^+ 峰线), 它是不稳定的氢化物原子团分解的产物。

3. 氢影响磁性的机理

图 4 穆斯堡尔谱的超精细参数变化列于表 3。利用文献[2]相似 Fe-Zr 合金的密度数据, 可以估算出充氢 60min 样品 ($H/M = 0.1$) 的体积增大了 5.6%。体积膨胀造成的铁原子间距加大, 导致交换作用的增加。可以认为, 这是吸氢样品由顺磁态转变为铁磁态的主要原因。按照 $\delta IS/\delta \ln V \approx -1 \text{ mm/s}^{[6]}$, 可以估算出, 充氢 60min 样品由于体积膨胀引起的同质异能移位的修正值 $\delta IS \approx -0.05 \text{ mm/s}$ 。

表 3 合金充氢前后的穆斯堡尔谱参数

样 品	$\overline{IS}$ (mm/s)	$\overline{H}_{\text{hf}}$ (kOe)	$\overline{\Delta E_Q}$ (mm/s)
未充氢	-0.19	0	0.35
充氢 20min	-0.05	126	0
充氢 60min	+0.01	167	0

对于超精细场或原子磁矩随吸氢的变化,常采用 Fujimori 等人^[5]的刚性能带模型解释。然而,按照刚性能带模型,吸氢后铁原子的 3d 电子减少,3d 电子屏蔽效应的减弱势必使铁核处 s 电子密度增加。这将使同质异能移位减少,即使考虑了体积变化的微小贡献 ($\delta IS = -0.05\text{mm/s}$),仍与实测同质异能移位有较大增加的穆斯堡尔谱结果相矛盾(例如,充氢 60min 样品的同质异能移位增加 0.15mm/s)。这说明了刚性能带模型的局限性。采用晶态 R-Fe 合金吸氢效应的杂化理论^[7,8],可以避免上述解释磁矩和同质异能移位变化之间的矛盾。当锆与铁结合时,锆原子的外层电子与铁原子的 3d 电子发生杂化效应,从而降低了 3d 电子间的有效原子内库仑排斥力,并导致了 3d 带交换劈裂(与金属铁相比)的下降。本工作的 SIMS 实验直接证实了,进入合金的氢局域在锆和铁原子附近,形成了 ZrH 和 FeH 原子团。这就有效地减少了铁原子与锆原子之间的接触,从而减弱了铁原子 3d 电子与锆原子外层电子之间的杂化效应和部分恢复了铁原子 3d 电子原来的交换劈裂。这就比较合理地解释了穆斯堡尔谱实验结果。

四、结 束 语

SIMS 实验证实,进入非晶态合金 $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ 的 H 优先与 Zr 原子形成 ZrH 原子团,并有部分 H 与 Fe 和 V 原子形成 FeH 和 VH 原子团。以金属氢化物原子团形式存在的氢有效地减少了铁原子与锆原子之间的接触,减弱了铁原子 3d 电子与锆原子外层电子之间的杂化效应。这可能是铁原子磁矩和超精细场变化的主要原因。

对参加 SIMS 实验工作的刘洁、胡文翔和胡伟同志表示感谢。

- [1] Yu Baoliang, D. H. Ryan, J. M. D. Coey, Z. Altouniant, J. O. Strom-Olsent and F. Razzavi, *J. Phys. F*, **13**(1983), L217.
- [2] R. Oshima, K. Nakanishi, N. S. Kazama, H. Fujimori and F. E. Fujita, *Trans. Japanese Inst. of Metals*, **25** (1984), 772.
- [3] A. H. Morrish, R. J. Pollard, Z. S. Wronski and A. Calka, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7528.
- [4] S. Falch, P. Lamparter, S. Steeb, RQM 6, P. 1521, Elsevier Science Publisher B. V., (1985).
- [5] H. Fujimori, K. Nakanishi, H. Hiroyoshi and N. S. Kazama, *J. Appl. Phys.*, **52**(1982), 7792.
- [6] G. M. Kalvins, V. F. Klein and G. Wortmann, *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **35**(1974), C6—139.
- [7] K. H. J. Buschow and P. F. de Chatel, *Pure Appl. Chem.*, **52**(1980), 135.
- [8] P. H. Smit and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 3839.

THE HYDROGENATION OF THE AMORPHOUS ALLOY $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$

XU ZU-XIONG MA RU-ZHANG DUO LIANG DING WEI-QING

(Beijing University of Iron and Steel Technology) (Beijing Normal University)

ABSTRACT

The hydrogenation of the amorphous alloy $\text{Fe}_{87}\text{V}_3\text{Zr}_{10}$ is studied using secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and Mossbauer spectroscopy (MS). It is shown that the atoms of hydrogen in charged samples combine preferentially with atoms of zirconium and produce clusters of ZrH, and a proportion of hydrogen combine with atoms of vanadium and iron and produce clusters of VH and FeH. the mechanism that hydrogen influences the magnetism of this alloy is discussed.