

非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金表面状态的研究^{*}

王西科 杨占胜 沈宁福 雷刚军

(郑州工业大学材料系)

摘 要 采用俄歇电子能谱(AES),X 射线光电子能谱(XPS),并结合氩离子溅射剥层,研究了非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带的表面状态。结果表明,在条带表层,Ni 以金属态存在,Al 和 Zr 被选择氧化,且 Al 被优先选择氧化。条带两侧表面均被一薄层氧化物覆盖,氧化物的主要组分是 Al_2O_3 ,另有少量的 ZrO_2 。

关键词 非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金;表面状态
中图分类号 TG139.8

0 引言

80 年代以来,非晶金属合金的催化性能已越来越受到材料科学和化工界的重视。研究的合金系列已从最初的金属—类金属系^[1,2],发展到目前的金属—金属系^[3,4]。非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金是一种新型的催化剂材料。

原始非晶合金条带的活性很低,其原因主要是由于表面存在着氧化和成分偏聚,因此必须采取一定的活化预处理使其活化。活化的目的方面是去除原始条带表面惰性的氧化膜,从而增加活性组元的表面浓度;另一方面是增加催化剂的比表面积。为了有效地确定活化工艺,必须对其合金的原始表面状态进行详细的研究。不同的合金成分其表面状态不同,既使对于同一条带,其自由侧和贴辊侧的表面状态也往往存在很大的差别^[5]。文献[5]研究了非晶 $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$ 合金的表面状态及 La 加入后对表面状态的影响。本文研究了非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带自由侧及贴辊侧的表面状态。

1 实验方法

按原子百分比 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 在 ZG—10B 中频感应熔炼炉中配制成母合金,熔炼时为防止氧化首先将系统抽真空到 0.1Pa,然后充氩气保护。将熔配好的母合金在旋铸机上制成宽 2mm,厚 55 μm 的非晶条带。

在 PHI558 型能谱仪上测定俄歇电子能谱(AES)和 X 射线光电子能谱(XPS),其中 X 射线采用 $\text{MgK}\alpha$,分析室真空度为 $1.0\times 10^{-8}\text{Pa}$ 。试样在分析室内原位 Ar 离子溅射剥层,能量 4.5KeV,束流 600 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。通过标定,本试验中的剥离速率为 4nm/min。全部 XPS 谱用

^{*} 化工部重点基础研究资助项目(93—23—01)

收稿日期:1997—10—08

第一作者 男 1961 年 3 月生 博士学位 副教授

Cl_s 284.6eV 校正。

2 实验结果及分析讨论

2.1 条带表面成分的 AES 分析

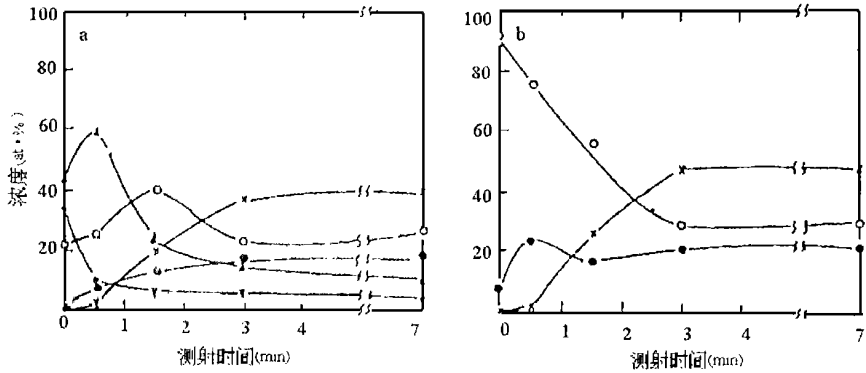


图 1 非晶 Ni₁₉Zr₉Al₇₂合金条带自由侧表层的成分分布

(a) [Ni]+[Zr]+[Al]+[C]+[D]=100%; (b) [Ni]+[Zr]+[Al]=100%
●Ni; × Zr; ○Al; ▲O; ▼C

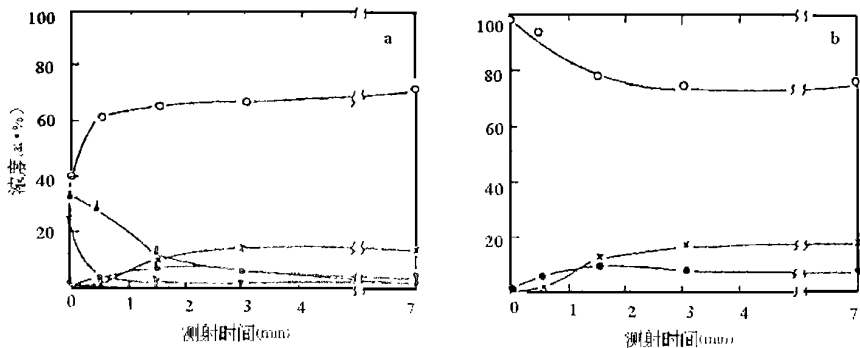


图 2 非晶 Ni₁₉Zr₉Al₇₂合金条带贴辊侧表层的成分分布

(a) [Ni]+[Zr]+[Al]+[C]+[D]=100%; (b) [Ni]+[Zr]+[Al]=100%
●Ni; × Zr; ○Al; ▲O; ▼C

图 1 是 AES 测定的非晶 Ni₁₉Zr₉Al₇₂合金条带自由侧表层的成分分布。由图 1(a)知,在条带表面,主要成分是氧及吸附碳,另有 22%原子浓度的 Al,及大约 2%原子浓度的 Ni,Zr 在条带表面的浓度近乎为零。随氩离子溅射剥层的进行,C 浓度急剧降低到一个低的稳定值(约 5%原子浓度),而 Ni 和 Zr 的原子浓度则逐渐增加,并经 7.0min 溅射后最终分别达到 18%和 40%的原子浓度。与此不同的是 O 和 Al 的原子浓度随层深的变化,它们在亚表层分别有一个浓度峰值。图 1(b)排除 C 和 O 的影响给出了 Ni、Zr 和 Al 的层深分布曲线。表明,在条带表面 Al 明显偏聚,而 Ni 和 Zr 则明显贫集。在亚表层,Ni 基本上保持平均体浓

度不变,而 Al 浓度则逐渐降低并在溅射 3min 后达到稳定的 30%原子浓度。相反,Zr 浓度则逐渐增加并经 3min 溅射后达到基本稳定的 48%原子浓度。

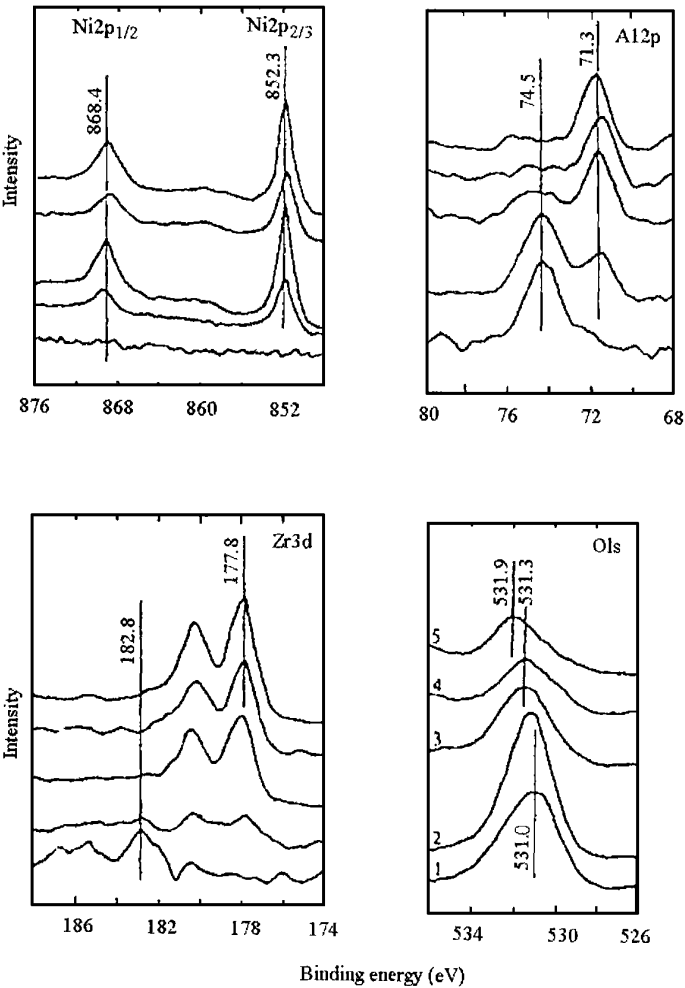


图 3 非晶 Ni₁₉Zr₉Al₇₂合金条带自由侧经不同时间溅射后的
Ni₂p、Zr₃d、Al₂p 及 O₁s 的 XPS 谱
1—0.0min;2—0.5min;3—1.5min;4—3.0min;5—7.0min

图 2 是 AES 测定的非晶 Ni₁₉Zr₉Al₇₂合金条带贴辊侧的表层成分分布曲线。由图 2(a) 知,在条带表面,Al 的原子浓度约为 40%。氧和碳的原子浓度分别为 32%和 24%,而 Ni 和 Zr 的浓度则极低,表明 Al 在条带表面发生了明显偏聚。随着氩离子的溅射剥层,Ni、Zr 和 Al 的浓度逐渐增加,并经 3min 溅射后基本达到稳定值。相反,碳和氧的浓度则急剧降低,并分别经过 0.5min 和 3min 溅射后达到稳定值。与自由侧的成分分布(图 1(a))略有不同,Al 和 O 的浓度分布在贴辊侧亚表层没有峰值出现。图 2(b)的结果表明,在条带贴辊侧表面,Al、Ni 和 Zr 的原子浓度分别为 97%,2%和 1%,表明在条带表面 Al 发生了强烈的偏聚,相反,Ni 和 Zr 则发生了明显的贫集。与该合金的平均体原子浓度相比较,在溅射 3min 的深度范围内,Al 的原子浓度明显高于其平均体浓度(72%),表明 Al 的偏聚层深度约为

12nm。而在溅射 1min 到 7min 的深度范围内,Zr 发生了明显的偏聚。相反,Ni 在整个溅射深度范围内均处于贫集状态。

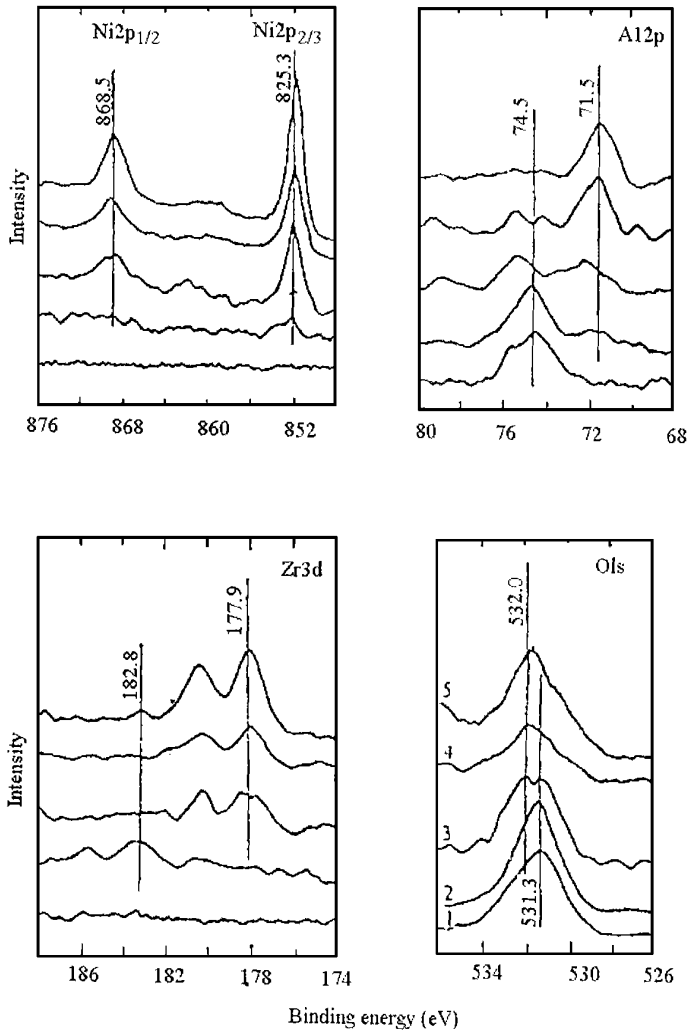


图 4 非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带贴辊侧经不同时间溅射后的
 $\text{Ni}2\text{p}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 、 $\text{Al}2\text{p}$ 及 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱
1—0.0min; 2—0.5min; 3—1.5min; 4—3.0min; 5—7.0min

2.2 条带表面元素化学状态的 XPS 分析

图 3 为非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带自由侧表层 $\text{Ni}2\text{p}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 、 $\text{Al}2\text{p}$ 及 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱。在条带表面,没有 $\text{Ni}2\text{p}$ 信号被探测到,表明条带表面 Ni 的浓度极低,这与 AES 测定结果(图 1)一致;在条带表面出现了微弱的 $\text{Zr}3\text{d}$ 信号,其 $\text{Zr}3\text{d}_{3/2}$ 结合能为 182.8eV,表明少量的 Zr 完全以 ZrO_2 形式存在^[7]。Al 在条带表面的 XPS 信号较强,其 $\text{Al}2\text{p}_{3/2}$ 结合能为 74.5eV,根据标准谱图^[7]可知,Al 在条带表面以 Al_2O_3 形式存在。溅射 0.5min 后, $\text{Ni}2\text{p}$ 信号明显出现,其 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 结合能为 852.3eV,表明 Ni 以金属态存在; $\text{Zr}3\text{d}$ 的 XPS 谱上除仍有微弱的 ZrO_2 信号外,同时在 177.8eV 处出现了另一组略强的峰,表明金属 Zr 已经出现,且浓度已经超过 Zr

氧化物;在 $\text{Al}2\text{p}$ 的 XPS 谱图上,除较强的 Al_2O_3 信号仍然存在外,另外在结合能为 71.5eV 处出现了另一较弱的 $\text{Al}2\text{p}_{3/2}$ 信号,表明经 0.5min 溅射后,Al 主要以 Al_2O_3 形式存在,同时出现了少量的金属 Al。经 1.5min 溅射后,金属 Ni 的 $\text{Ni}2\text{p}$ 信号进一步增强,表明其浓度进一步有所提高;Zr 氧化物信号已完全消失,同时金属 Zr 信号明显增强,表明浓度已增加的 Zr 完全以金属态存在;Al 主要以金属态存在,另有少量氧化态。溅射 3min 后,直到 7min ,Ni 和 Zr 仍然全部为金属态,同时 Al 氧化物信号已完全消失,且完全以金属态形式存在。

根据图 1 和图 3 的 AES 及 XPS 测定结果可知,在非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 条带自由侧表面覆盖着一层厚度约为 6nm 的氧化膜,氧化膜的主要组分是 Al_2O_3 ,另有少量的 ZrO_2 ,而 ZrO_2 的出现厚度仅有 2nm 左右;Ni 在条带最表面没有出现,而在表下全部以金属态存在。说明在条带表层发生了 Al 和 Zr 的选择氧化和表面偏聚,且 Al 被优先选择氧化。

图 4 为非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带贴辊侧表层的 $\text{Ni}2\text{p}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 、 $\text{Al}2\text{p}$ 及 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱图。在条带最表面,没有 $\text{Ni}2\text{p}$ 及 $\text{Zr}3\text{d}$ 信号出现,表明其表面浓度极低,这与 AES 测定结果(图 2)一致;Al 在条带表面出现了明显的 $\text{Al}2\text{p}$ 信号,其峰 $\text{Al}2\text{p}_{3/2}$ 结合能为 74.5eV ,表明 Al 全部以 Al_2O_3 形式存在^[7]。溅射 0.5min 后,出现了微弱的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 信号,其峰结合能为 852.3eV ,表明少量的金属 Ni 已经出现;同时在 $\text{Zr}3\text{d}$ 的 XPS 谱图上,出现了较弱的 $\text{Zr}3\text{d}_{5/2}$ 峰结合能,其值为 182.8eV ,表明少量的 Zr 已经出现,且全部以 ZrO_2 形式存在;Al 仍然主要以 Al_2O_3 形式存在,另有极少量的金属 Al^[7]。溅射 1.5min 后,金属 Ni 含量明显增多,Zr 全部以氧化物形式存在,而 Al 仍然是氧化态和金属态并存。直到溅射 7min 后,Al 的氧化物信号才完全消失。

根据图 2 和图 4 的 AES 及 XPS 测定结果可知,在非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 条带贴辊侧表面同样覆盖着一层氧化物,但与自由侧相比,贴辊侧的氧化层更厚,约达 12nm ,且贴辊表面的 Al 氧化偏聚更加显著,在该侧表层氧化物组成中,Zr 氧化物的含量较自由侧明显降低,几乎氧化物全为 Al_2O_3 组成。同时,与自由侧相比,在贴辊侧表面和表下,Ni 浓度明显降低。

3 结论

非晶 $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_9\text{Al}_{72}$ 合金条带自由侧及贴辊侧的表层氧化膜厚度分别约为 6nm 和 12nm 。氧化膜的主要组分是 Al_2O_3 ,另有少量的 ZrO_2 。在条带两侧表面均发生了 Al 的显著偏聚,且贴辊侧表面 Al 的氧化偏聚更加显著。在条带表层,Ni 以金属态存在,Al 和 Zr 被选择氧化,且 Al 被优先选择氧化。

参考文献

- 1 A. Yokoyama, Komiyama H. Inoue H. J Catal. 1981.68:355
- 2 S. Yoshida, Yamashida H. Funabiki T. J Chem Soc. Faraday Trans I. 1984;80:1435
- 3 Walz B, Wiesendanger R. Rosenthaler L. Mater Sci. Eng. 1988.99:501
- 4 Benvoloni J C, Brissot J. Lemogne T. Appl. Surface Sci. 1987.29:29
- 5 Kisfaludi G, Schay Z. Gucai L. Appl. Surface Sci. 1987.28:111
- 6 王西科,沈宁福,张海峰,顾海澄.材料科学进展.1993.3,204
- 7 C D, Wagner, Riggs W M. Moulder J F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation; Physical Electronic Division. 1979.

(下转 90 页)

4 萃取及浸取·化学工程手册:化学工程出版社·1985

Study on the Kinetics of
Back-extraction of Citric Acid

Zhou Cairong Ge Qingping* Zhong Xian Li Huiping
(Zhengzhou University of Technology) * (Henan Institute of Quality Examination)

Abstract The kinetics of back-extraction of citric acid (H_3A) in alkyl amine extract with water were studied by means of single drop method. The influence of various compositions in different extraction systems on the rate of back-extraction was investigated. The results show that the rate equation of back-extraction depends on the composition of the organic system. The equation of back-extraction rate for the system I, which consists of alkyl amine (R_3N), oleic acid and butyl acetates, is represented by $R_b = k_b [H_3A]_{(0)}^{0.6} [R_3N]_{(0)}^{0.8} [butyl\ acetate]_{(0)}^{-0.5} [oleic\ acid]_{(0)}^{1.9}$.

But the equation of back-extraction rate for the system II, in which $200^\#$ paraffin is added, is represented by $R_b = k_b [H_3A]_{(0)}^{0.8} [R_3N]_{(0)}^{1.6} [butyl\ acetate]_{(0)}^{2.0}$.

Keywords alkyl amine; citric acid; kinetics; back-extraction

(上接 33 页)

Study on the Surface State of
Amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ Alloy

Wang Xike Yang Zhansheng Shen Ningfu Lei Gangjun
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract The surface state of amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ alloy ribbon has been studied by means of Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), combined with in situ. Ar ion bombardment etching On the ribbon surface, Ni existed in its pure metallic state, Al and Zr were selectively oxidized. The surface of both the free and dull side of the alloy ribbon was covered with a thin layer oxides which consisted of a large amount of Al_2O_3 and a small amount of ZrO_2 .

Keywords amorphous $Ni_{19}Zr_9Al_{72}$ alloy; surface state