

# 激光热解制备链状纯铁磁粉的成核机理 和工艺参量优化\*

高晓云 陈伟雄 王伟杰 杨福明

(北京化工学院六系, 北京 100029)

罗河烈

(中国科学院物理所, 北京 100080)

**提要** 采用 10.6  $\mu\text{m}$  CW  $\text{CO}_2$  激光引发  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{SF}_6$  体系制备链球状纯铁超细磁粉, 反应气体凝聚成核时经过一个直流定向磁场, 以提高粉体的各向异性, 与蒸发凝缩法制备纯 Fe 磁粉的成核条件相比, 激光热解法可以取得更大的制备压力范围和更高的产率。

**关键词** 激光化学气相热解, 超细粉, 纯 Fe 磁粉

## Nucleation mechanism of laser pyrolysis for preparing chain-of-spherical magnetic iron UFP and technology optimizing

GAO Xiaoyun, CHEN Weixiong, WANG Weijie, YANG Fuming

(Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

LUO Helie

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

**Abstract** Chain-of-spherical magnetic iron UFP have been prepared by irradiating  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{SF}_6$  system with a CW  $\text{CO}_2$  laser. During nucleation, the Fe vapour was let to pass through a orientated DC magnetic field, so as to improve anisotropy of the powder. It was indicated by comparing the two different conditions of nucleation that laser pyrolysis may acquire a higher pressure range of preparation and higher efficiency than gas evaporation.

**Key words** laser pyrolysis, ultrafine particle, iron magnetic powder

## 1 引言

金属磁粉具有优良的磁性能<sup>[1]</sup>, 其矫顽力、剩磁均优于氧化物磁粉, 适用于制作高记录密度的音像磁带和计算机软盘等。作为磁记录材料用的纯铁及合金磁粉, 应具有粒径小、微观形态为针状或链球状的特征, 以满足各向异性的要求。近年来有人采用在惰性气体中蒸发铁合金

收稿日期: 1992年9月15日; 收到修改稿日期: 1992年12月18日。

\* 国家自然科学基金资助项目。

的方法制备金属磁粉,获得了很高的磁性结果<sup>[2,3]</sup>,但蒸发凝缩的方法制备效率较低。我们提出激光引发化学气相热解制备链球状纯铁超细磁粉(chain-of-spherical Fe UFP)的工艺,本文将激光法与蒸发法的成核机理作了比较,并探讨了工艺条件的变化对粉体磁性的影响。实验结果表明激光法可以得到高矫顽力的磁粉,并取得较高的制粉产率。

## 2 实验原理

激光引发化学气相反应制备链球状超细铁粉(Fe-UFP),其原料采用高纯易挥发的 Fe(CO)<sub>5</sub>,激光光源采用 150 W CW CO<sub>2</sub> 激光器。由于 Fe(CO)<sub>5</sub> 在 CO<sub>2</sub> 激光主功率输出频率 10.6 μm 处无共振吸收,故采用 SF<sub>6</sub> 作光敏剂引发反应。激光制备链状纯铁磁粉反应器为连续流动式,主要控制条件有:载带 Fe(CO)<sub>5</sub> 的 Ar 气流量  $v_{Ar(inner)}$ ,反应器压力  $P$ ,激光功率  $P_w$ ,聚焦镜与喷嘴距离  $f$ ,喷嘴直径  $\phi$ ,原料 Fe(CO)<sub>5</sub> 温度  $T_{Fe(CO)_5}$ ,窗口保护气流量  $v_{N_2}$ ,喷嘴同轴保护气流量  $v_{Ar(out)}$ ,光敏剂流量  $v_{SF_6}$ ,定向磁场  $H_m$ 。反应的基本过程为:自激光器发出的激光束经光路系统进入反应器腔体。激光束在喷嘴上方与反应混合气相遇,形成交叉反应区,反应混合气在此处分解、凝聚成核、生长。在金属蒸气凝聚成核的过程中,通过由螺管线圈提供的磁场,由于磁场的作用,粉体颗粒被磁化,颗粒在磁偶极的作用下首尾相接,形成链球状粉体。粉体经膜式捕集器捕集。粉体磁性测试采用振动磁强计,最大外加磁场为  $79.6 \times 10^4$  A/m,室温 25 °C。图 1 给出典型链状粉体的 TEM 形貌。粉体由一些微小的颗粒连接而成,粒径在 10~50 nm 之间,依反应条件的不同平均粒径有差异,X-ray 衍射分析表明粉体为  $\alpha$ -Fe 相,表面为氧化铁包覆层。磁性测定表明,在适当的热解反应条件下,粉体矫顽力  $H_c$  可达  $7.96 \times 10^4$  A/m 以上,剩磁  $B_r > 4 \times 10^{-1}$  T,比饱和磁化强度  $\sigma_s$  约 100~150 emu/g。

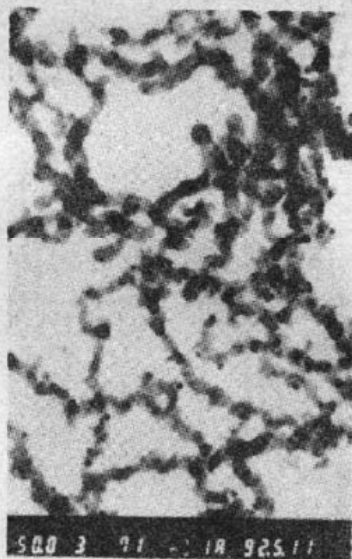


Fig. 1 Transmission electron micrograph of typical chain-of-spherical Fe UFP

$\times 5 \times 10^4$ ,  $H_c = 7.6 \times 10^4$  A/m

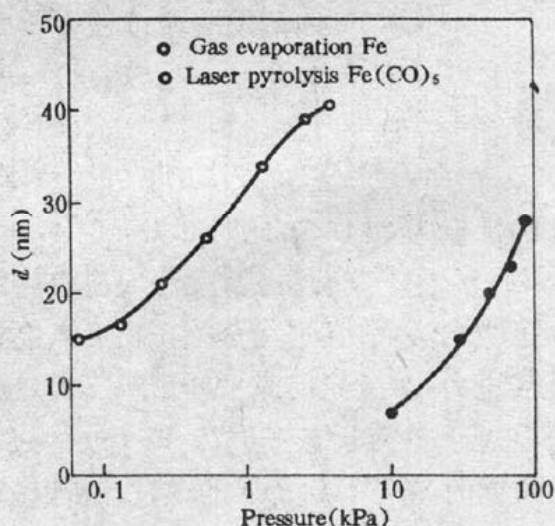
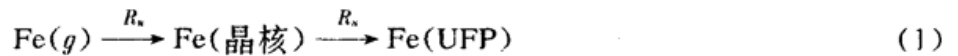


Fig. 2 Effect of pyrolysis pressure ( $P$ ) on the particle size ( $d$ ) of the powder

## 3 与蒸发法制备超细 Fe 粉成核机理的比较

实验发现,激光法制备链状超细 Fe 粉在较宽的压力范围内(10~110 kPa)均可得到平均粒径小于单畴临界尺寸( $\sim 35$  nm)的颗粒,而蒸发法在 4 kPa 粒径已大于 40 nm(图 2)<sup>[3,4]</sup>,也

即制备同样粒径及磁性的粉体,激光法允许较高的压力及较宽的压力范围,而蒸发法则要求较低的压力。后者压力的变化对粒径尺寸影响甚为敏感。其原因可从成核动力学及反应的平衡常数来分析。已知反应符合气相成核规律,颗粒的形成主要由成核及核生长两步竞争过程决定,成核及核生长速率分别由  $R_n$  和  $R_s$  表示



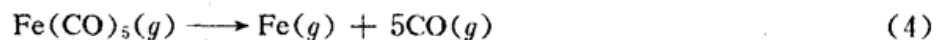
成核速率有如下形式<sup>[5]</sup>

$$R_n = A \exp[-16\pi\sigma^3V^3/3KT(KT \ln P/P_0)^2] \quad (2)$$

式(2)中  $A$  为常数,  $\sigma$  为核的比表面能,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $V$  为分子体积,  $P$  和  $P_0$  分别为微核表面的实际蒸气压和平衡蒸气压,  $P/P_0$  为过饱和比。(2) 式表明,过饱和比大,有利于增大成核速率。常温下  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  有较高的蒸气压,500 K 已彻底分解,易于生成过饱和 Fe 原子蒸气,具有大的成核速率常数。而固相铁变成气相铁需要高温,而为了限制过高的温度,一般在很低的压力下反应,故其过饱和比较小,  $R_n$  较小。气固相转变形成晶核的临界半径  $r$  可用下式表示

$$r = (2\sigma V) / [KT \ln(P/P_0)] \quad (3)$$

由(3)式可知,大的过饱和比有利于降低成核临界半径,易于生成数量众多的微小颗粒。激光法和蒸发法两种气相制备超细 Fe 粉的反应,均有二步过程,第一步为提供  $\text{Fe}(g)$  的过程,第二步为凝聚过程。对于凝聚成核来说,决定的步骤在于提供  $\text{Fe}(g)$  的第一步[下式(4)和(7)]。已知激光气相热解  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  制 Fe-UFP 的反应过程为



实际激光气相热解反应的温度接近 700 K,其对数平衡常数  $\ln k = 16.92$  ( $\Delta G = -53.87 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。金属 Fe 的蒸发凝聚过程为



铁的沸点为 3148 K,此时  $\ln k = 0$  ( $\Delta G = 0$ ),其凝聚温度为 1809 K。由平衡常数看,激光法生成  $\text{Fe}(g)$  要易于蒸发法。蒸发法取得较高的  $\text{Fe}(g)$  分压需要很高的温度,其实际凝聚温度要大大高于激光法,故其平衡蒸气压比后者高得多,过饱和比就小得多。在实验条件范围内,适当增大反应压力,对激光反应平衡影响不大,反应仍很彻底,逆反应不能实现,而蒸发法其蒸发与凝聚是在近于平衡状态下进行, $\text{Fe}(g)$  的过饱和度不可能很大,压力增大虽加快  $\text{Fe}(\text{UFP})$  的凝聚,但也同时减弱了  $\text{Fe}(s)$  的蒸发。所以,蒸发法制粉只能在低压下进行,其蒸发量也必然受到限制。

在核生长阶段,颗粒直径  $d$  由下式决定

$$d = A(\eta C_0/N)^{1/3} \quad (9)$$

其中  $A$  为常数,  $\eta$  为反应转化率,  $C_0$  为反应物浓度,  $N$  为单位体积反应气体内生成颗粒的摩尔数。激光法由于初始  $\text{Fe}(g)$  过饱和比大,成核速率  $R_n$  较快,  $\text{Fe}(g)$  很快地消耗至成核临界浓度以下,此时  $C_0$  较小而  $N$  较大,剩余的  $\text{Fe}(g)$  不足以使众多细小的颗粒长成大的颗粒。蒸发法初始过饱和比小,成核速率  $R_n$  慢,相对核生长速率  $R_s$  较快,此时较高的  $C_0$  和较小的  $N$  易于得到大的颗粒。以上分析解释了激光法可在比蒸发法高得多的压力下制备超细 Fe 粉的原因,由此



可知激光热解  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  制备超细 Fe 粉可采用更大的制备压力范围,可取得更高的制备产率。

## 4 工艺参量的优化

### 4.1 反应条件对粉体磁性的影响

在给定  $P_w = 120 \pm 10 \text{ W}$ ,  $f = 21 \text{ cm}$ ,  $\phi = 2 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{N}_2} = 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}(\text{out})} = 0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $H_m = 0.02 \times 10^{-1} \text{ T}$ ,  $v_{\text{Ar}(\text{inner})} = 22 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{\text{SF}_6} = 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,改变反应器压力  $P$ ,测得 Fe 粉的矫顽力  $H_c$  的变化如图 3 中  $a$ 。由图可见,粉体矫顽力 ( $H_c$ ) 随制备压力的增高而降低,在较低压力 ( $\sim 30 \text{ kPa}$ ) 条件下,  $H_c$  有最高值。但在更低压力条件下 ( $\sim 10 \text{ kPa}$ ),粉体表现超顺磁性,该点样品 TEM 观察结果表明(图 4),超顺磁性颗粒直径约在  $10 \text{ nm}$  左右。在  $10 \sim 30 \text{ kPa}$  之间,  $H_c$  有一个突跃(从  $A$  点到  $a$  线),这表明粉体形态在此有个由超顺磁向高磁性的单畴体的变化。对纯铁磁粉的磁性研究认为,在超顺磁临界体积以上时,颗粒形成单畴,其磁化反转为一致转动,粉体磁性由结晶各向异性和形状各向异性贡献,此时粒径小,单畴性好,矫顽力也较高。继续增大反应压力,平均粒径增大,颗粒由单畴向多畴过渡,  $H_c$  降低。

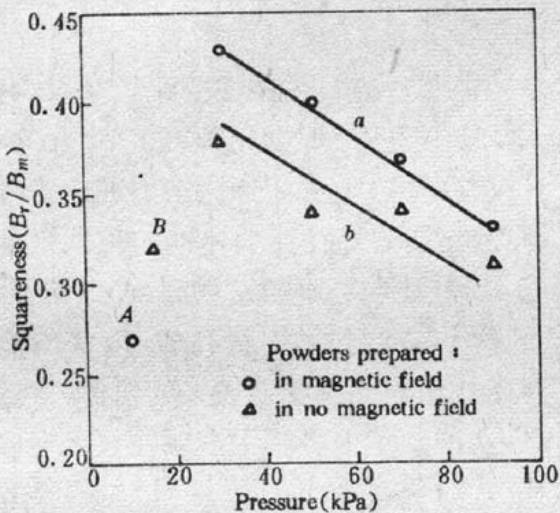


Fig. 3 Effects of the pyrolysis pressure on  $H_c$  of the powder

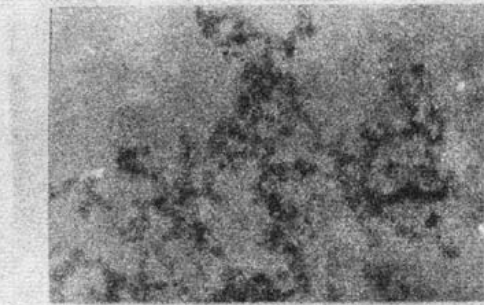


Fig. 4 TEM configurations of the powder with superparamagnetism  $\times 1 \times 10^5$ ,  $H_c = 0.24 \times 10^4 \text{ A/m}$

比饱和磁化强度 ( $\sigma_s$ ) 的测定表明(图 5 中  $a$ ),随反应压力的增大,  $\sigma_s$  强度略有增加,但比较平缓。比磁化强度的贡献主要源自 Fe 核及颗粒表面的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  层。 $\alpha$ -Fe 颗粒的总比饱和磁化强度  $\sigma_{is}$  可由下式求出<sup>[2]</sup>

$$\sigma_{is} = \sigma_{sc} \times m_c \% + \sigma_{se} \times m_e \% \quad (10)$$

式中,  $\sigma_{sc}$  为室温 Fe 比饱和磁化强度 ( $= 217 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\sigma_{se}$  为室温  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  比饱和磁化强度 ( $= 40 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $m_c$  为 Fe 核质量,  $m_e$  为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  层质量。式(10)表明,平均直径较大的颗粒,具有较小的比表面,即  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  所占比重较小,因此,  $\sigma_s$  较大。 $\sigma_s$  变化较为平缓说明在不同压力下反应,铁粉粒径变化较小。

反应压力对粉体剩磁 ( $B_r$ ) 的影响规律与  $H_c$  相似(图 6 中  $a$ )。在大于超顺磁临界体积所对应的反应压力时,  $B_r$  有最大值,压力继续增大(即平均粒度增大),  $B_r$  逐渐降低。剩磁首先取决于材料本身特性,一般最常用的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的  $B_r$  为  $1 \times 10^{-1} \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{ T}$ ,实用金属磁粉的  $B_r$  应大于  $3 \times 10^{-1} \text{ T}$ ,而激光法 Fe 粉的  $B_r$  值可大于  $4 \times 10^{-1} \text{ T}$ ,且在实验的较宽压力范围内,  $B_r$  均在  $3 \times 10^{-1} \text{ T}$  以上。其次,  $B_r$  及  $H_c$  还取决于粉体的单畴各向异性。在实验压力范围内,粉体



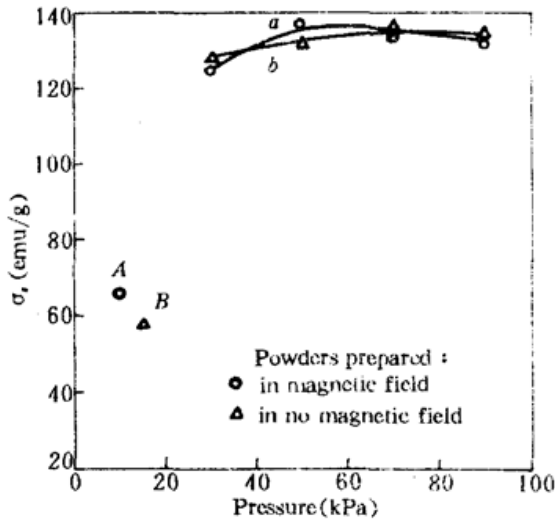


Fig. 5 Effects of the pyrolysis pressure on  $\sigma_s$  of the powder

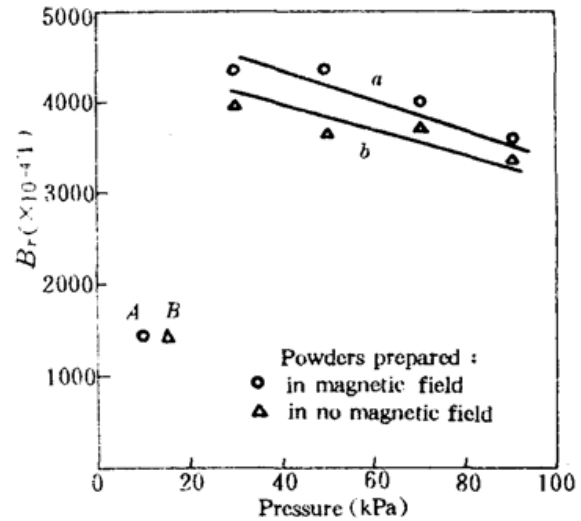


Fig. 6 Effects of the pyrolysis pressure on  $B_r$  of the powder

平均粒径  $d$  均未超过 Fe 超细颗粒的单畴临界尺寸 ( $\sim 35$  nm), 故激光气相热解法 Fe 粉可在较宽的反应压力范围内保持较高的磁性。

图 3 中  $b$ 、图 6 中  $b$  还给出了无定向磁场条件下 ( $H_m = 0$ ) 制备的粉体磁性的比较结果。有定向磁场条件制备的粉体磁性均高于无定向磁场的粉体, 其中  $H_c$  高  $3.98 \sim 7.96 \times 10^3$  A/m,  $B_r$  高  $0.05 \sim 0.10$  T。由此可见, 定向磁场对粉体的磁性有改善作用。改善的原因主要在于未经定向磁场作用的粉体虽然也有链的结构形态, 但网状及大量支链的存在使粉体间的磁偶极部分抵消, 降低了粉体的磁性能。经过定向磁场作用的粉体, 其链基本是单颗粒直链, 较少支链, 且链球之间出现许多球台或柱状连接体, 这样有利于提高形状各向异性, 对提高  $H_c$  和  $B_r$  有贡献。在磁记录材料的涂复应用中, 直链粉体的定向作用优于弥散状态及支链较多的粉体, 直链粉体宜于提高矩形比, 这是磁粉的一个重要性能。图 5 中  $a, b$  的  $\sigma_s$  值差异不大表明在有无定磁场的情况下粉体粒径变化不大。

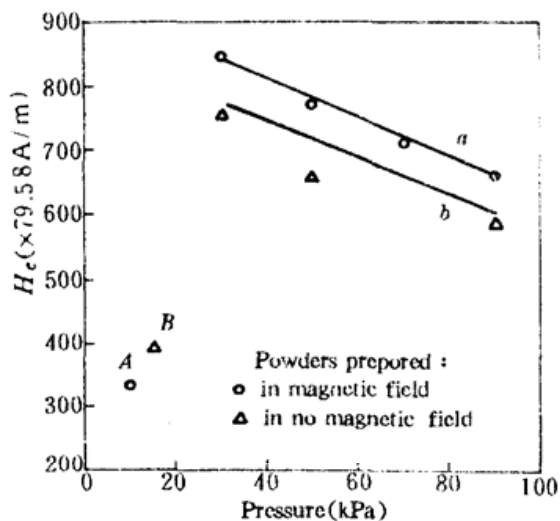


Fig. 7 Effects of the pyrolysis pressure on  $B_r/B_m$  of the powder

上述条件制备的粉体测定其矩形比 ( $B_r/B_m$ ) 见图 7。随反应压力的增加 (平均粒径增大),  $B_r/B_m$  递减。 $H_c$  与  $B_r$  最高的样品具有最大的  $B_r/B_m$  为 0.44, 也曾测到  $B_r/B_m$  为 0.46 的数据。比较采用真空蒸发制备的 Fe-Co, Fe-Ni 合金链状磁粉的  $B_r/B_m$  (分别为 0.50 和 0.48), 可以说纯 Fe 粉的  $B_r/B_m$  达到了较高的值。上述各图中的点 A, B 表明在该反应条件下, 由于超顺磁的影响, 粉体各项磁性均大大降低。实验发现, 单一粉体的  $B_r$ ,  $B_r/B_m$  与  $H_c$  随反应参数的变化趋势相同, 并具有较强的线性对应值, 而不同条件下粉体  $\sigma_s$  的变化均不大, 故以下的讨论均以  $H_c$  来代表, 略去其它结果。

#### 4.2 改变载气流量对粉体磁性的影响

当给定前述各制备参数不变, 提高  $V_{Ar(inner)} = 80$  ml  $\cdot$  min $^{-1}$ , 测定不同压力变化对  $H_c$  的影

响(图8)。发现在30~90 kPa范围内,粉体 $H_c$ 较低,仍受超顺磁影响,而当压力达到110 kPa, $H_c$ 迅速上升,达到峰值,由于实验压力最高限于110 kPa,估计大于110 kPa, $H_c$ 仍会降低。但我们已获得了正压下取得高 $H_c$ 的反应条件,而在正压条件下反应对制备工艺是有利的。不同载气流量条件下改变压力的 $H_c$ 结果比较(图8中b与c)说明,在同一压力条件下,载气流量的变化对 $H_c$ 也有较大影响,也即压力与载气流量有一匹配关系。作为对比,我们同时给出蒸发凝缩法的 $P-H_c$ 曲线(图8中a)<sup>[3,4]</sup>,两种方法的比较结果与 $P-d$ 曲线(图2)比较的结论是一致的,即在超顺磁临界体积以上时,粒径增大 $H_c$ 降低。而激光法在一定的流速条件下,总会在某一压力范围内出现超顺磁性,表明激光法易于生成小颗粒的粉体,这同前述机理讨论的结论是一致的。

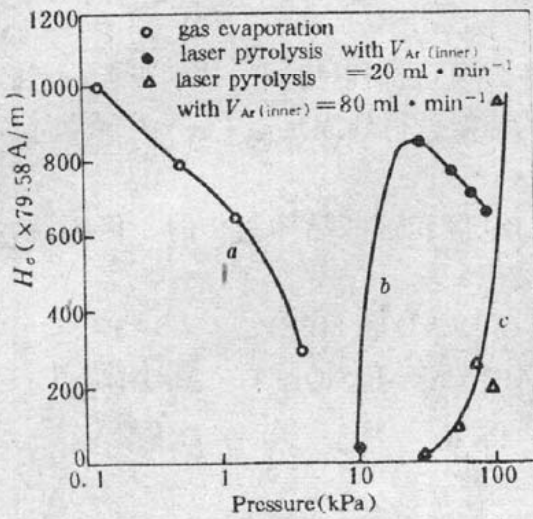


Fig. 8 Variations of coercivity ( $H_c$ ) of the powders with pyrolysis pressure

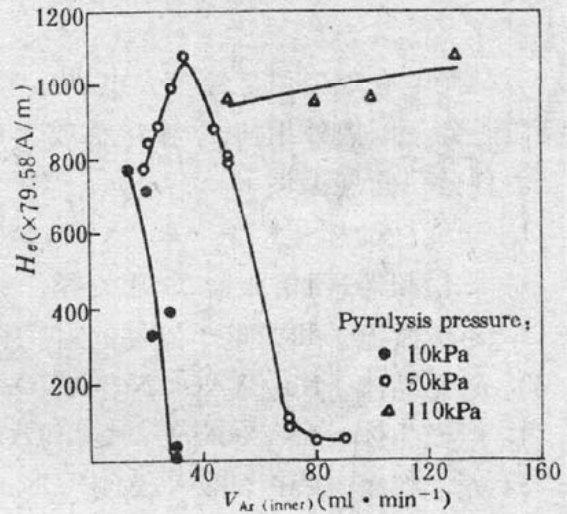


Fig. 9 Variations of coercivity ( $H_c$ ) of the powders with flow rate of carrier gas ( $v_{Ar(inner)}$ )

图9给出不同压力下 $v_{Ar(inner)}$ 的变化对粉体矫顽力( $H_c$ )的影响(其它制备条件同图3)。结果表明,低压(10 kPa)下, $H_c$ 随 $v_{Ar(inner)}$ 的增加而迅速下降, $v_{Ar(inner)}$ 提高到40 ml·min<sup>-1</sup>时则基本没有粉体生成,即原料没有分解,说明 $v_{Ar(inner)}$ 过高对热解反应不利。当压力提高到50 kPa,在 $v_{Ar(inner)} = 40$  ml·min<sup>-1</sup>处 $H_c$ 维持一个较为平缓的变化,且均大于 $7.5 \times 10^4$  A/m(图1)测最高值位于高 $v_{Ar(inner)}$ 处,比较三种压力条件,表明激光法宜于在较高压力下大流量范围内获得高 $H_c$ 粉体,而低压下获得高 $H_c$ 粉体的流量范围较窄。

低压小 $v_{Ar(inner)}$ 条件下( $P = 10$  kPa,  $v_{Ar(inner)} = 10$  ml·min<sup>-1</sup>)表明粉体为多颗粒聚集的链(图10),该种链具有一定的磁性( $H_c = 6.2 \times 10^4$  A/m);而在低压大 $v_{Ar(inner)}$ 条件下( $P = 10$  kPa,  $v_{Ar(inner)} = 30$  ml·min<sup>-1</sup>),粉体为超顺磁的弥散性颗粒,此种粉体失去了磁记录性能( $H_c = 0.24 \times 10^4$  A/m,见图4)。当反应压力与 $v_{Ar(inner)}$ 匹配较好时,粉体为单颗粒链,这时表现出较高的磁性,且单颗粒链较多颗粒链磁性要高。因此可以认为,粉体微观形态的变化是造成磁性差异的主要原因,优化工艺条件是取得高矫顽力粉体的重要因素。

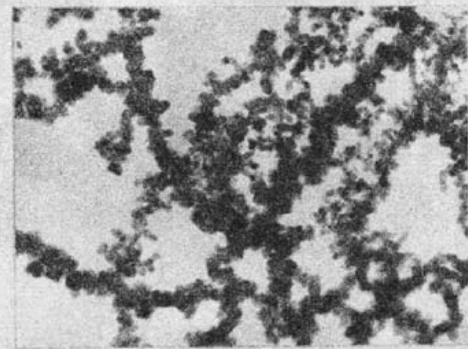


Fig. 10 TEM configurations of the powder with multigrain chains  
 $\times 5 \times 10^4$ ,  $H_c = 6.2 \times 10^4$  A/m



## 参 考 文 献

- 1 贺集诚一郎, *Ultrafine Powder, Surface*, **26**(1), 27(1988)
- 2 Fuchita E *et al.*, *Proceed. 7th Inten. Conf. on Vacuum Metallurgy*, 973(1982)
- 3 陆怀先 *et al.*, *南京大学学报*, **24**(4), 676(1988)
- 4 Youwei Du, Jian Wu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**(8), 3314(1987)
- 5 Strickland R. F., *Kinetics Mechanism of Crystallization*, Academic Press, New York, 1968

## 力科光电有限公司向国内外用户致意

力科光电有限公司是经营光电产品为主的专业公司,公司以优质的技术服务,最佳的品质服务于国内外用户,一个电话或一封信,您的需要就得到满足。

力科公司向您提供:

1. 非线性晶体: KTP, ADP, KDP, DKDP, LI, LBO 等和这些晶体制作的二倍频器、三倍频器、四倍频器、Q 开关等;
2. 用于微电子和光电子器件的衬底和外延片 (MOCVD 和 MBE);
3. 激光晶体: Nd: YAG, Nd: YVO<sub>4</sub>, Nd: YAP, Cr: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
4. 声光晶体: LN, PbMoO<sub>4</sub>, LT, TeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>;
5. 光学材料: CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, NaCl, KBr, KCl;
6. 各种光学调整架,各种光学元件的夹具,激光电源,超微光摄像机, ZJD-003 型激光打孔机,激光图像通讯机, TXK 人体死后时间测定仪,便携式激光痕迹检查仪,便携式多波段激光痕迹检查仪,半导体激光报警器;
7. 提供您在济南的各种服务,如住宿,车票,接待。车票请提前四天电告 831365。力科公司将在全国各地招聘业务员,愿者请来信来电,待遇从优。
8. 力科公司愿与各界同仁通力合作,可为厂矿、企业推销产品,请寄说明书和合作意向。

力科光电有限公司  
 济南市七里河路 32 号  
 邮 编: 250100  
 联系人: 祁建平  
 传 真: 0531-837760  
 电 话: 0531-831365

上海联系电话: 4701390-207 陈以超  
 9534890-262 冯贤平  
 传真: (021)9528885  
 北京联系电话: 7711177-722 李 港  
 传真: 7714088