

诸因素对制备氮化铁磁性液体的影响*

刘思林 于英仪 滕荣厚 徐教仁

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要 探讨了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 热分解温度 (Fe 的氮化温度)、 NH_3 流量及表面活性剂对制备氮化铁磁性液体的影响。结果表明, 将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 热分解温度控制在 $180 - 210\text{ }^\circ\text{C}$, 并通入过量的 NH_3 及采用与纳米级氮化铁磁性颗粒和载液相匹配的表面活性剂可以制备出性能较好的氮化铁磁性液体。

关键词 氮化铁, 磁性液体, 纳米颗粒

中图分类号 TB743, TF804-6

THE INFLUENCE OF SEVERAL FACTORS ON THE PREPARATION OF NITRIDE IRON MAGNETIC FLUID

LIU Silin, YU Yingyi, TENG Ronghou, XU Jiaoren

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: LIU Silin, Tel: 62184611, Fax: 62182900

Manuscript received 1998-08-06

ABSTRACT The influences of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ thermal decomposition temperature (iron nitriding temperature), the flow of NH_3 and surface activated agent on the preparation of nitride iron magnetic fluid were discussed. The result shows that the appropriate $\text{Fe}(\text{CO})_5$ thermal decomposition temperature is 180 to $210\text{ }^\circ\text{C}$. Excessive NH_3 and surface activated agent suitable to nanometer iron nitride magnetic particle and carrier liquid are necessary to preparing nitride iron magnetic with favorable property.

KEY WORDS nitride iron, magnetic fluid, nano particle

用于密封材料的铁氧体磁性液体不管是生产量还是应用范围仍占据较大优势。但其饱和磁化强度较低, 一般在 $(200 - 300) \times 10^{-4}\text{T}$, 最高为 $600 \times 10^{-4}\text{T}$ 。限制了它更广泛地应用。如提高其饱和磁化强度, 须提高载液中铁氧体颗粒的浓度, 这将使磁性液体变得粘稠, 造成其应用困难。

金属磁性液体的饱和磁化强度可达 $1000 \times 10^{-4}\text{T}$ 以上。但金属颗粒化学稳定性差, 甚至使用该磁性液体作为密封材料时还需要采用 Ar, He 等惰性气体作为保护气氛, 这无疑会增加金属磁性液体的使用难度。

由于上述两种磁性液体在使用中存在着各自的不足, 人们期待开发出饱和磁化强度高、化学稳定性好的新型磁性液体, 这就是目前正在研制开发的氮化铁磁性液体。在 Fe-N 系化合物中, 随着 N 在化合物中含量不同, 可以生成不同的物相, 如: FeN , Fe_{2-3}N , Fe_3N , Fe_4N ,

* 国家 863 计划资助项目 715-005-0110

收稿日期: 1998-08-06

Fe_{16}N_2 (或 Fe_8N) 等, 不同的物相具有不同的磁学和冶金学性质. 铁磁性氮化铁 Fe_xN ($2 < x \leq 8$) 具有比纯铁高的硬度和大的饱和磁化强度^[1]. 另外, 其化学稳定性也优于纯铁^[2].

本文探讨了用热分解羰基金属的方法制备氮化铁磁性液体过程中诸因素对其产物的影响.

1 实验方法

用 Ar 将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气载带到混合器内, 并与导入该混合器内的稀释气 (Ar 和 NH_3) 充分混合、稀释后进入热解器. 该混合蒸气在加热到一定温度的载液中进行热分解, 形成大量 Fe 晶核, 在 NH_3 的存在下与之化合生成纳米级氮化铁颗粒. 这些颗粒被溶入载液中的表面活性剂包覆而均匀分散、悬浮在载液中, 成为氮化铁磁性液体.

2 实验结果和讨论

2.1 热分解温度对氮化铁合成的影响

根据 Fe-N 相图^[3], 要使 Fe 氮化需在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ — $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NH_3 中进行. 中岛健介等^[4] 采用羰基铁粉 (平均粒径 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面积 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$) 作为原料, 在通入 H_2 和 NH_3 时进行氮化所需温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在常压于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始分解, 随着热分解温度的提高分解加速, 至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时全部分解. 当含有 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气的混合气体进入热解炉内, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 迅速分解, 生成大量 Fe 晶核. 且随着热分解温度的提高, Fe 的形核率相应增加, 这对制备纳米级 Fe 粉极为有利. 如继续提高热分解温度, 则过剩的热量将促使 Fe 晶核碰撞长大形成粗大的颗粒, 这对制备磁性液体所需的纳米级颗粒显然是不利的. 另外, 温度过高将促使载液蒸发或变质, 同时也会使表面活性剂遭到破坏.

为了使 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 热分解后生成的纳米级 Fe 粉氮化, 同时又不使载液和表面活性剂破坏, 宜采用较低的温度. 在研制金属磁性液体时, 将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热分解温度控制在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ — $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时获得了平均粒径 $\leq 10\text{ nm}$ 的 Fe 粉. 图 1 给出在此温度范围和 NH_3 流量为 $255\text{ mL}/\text{min}$ 时研制的氮化铁磁性液体的 X 射线衍射图, 表明生成物为 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. 其反应过程为: 在 NH_3 存在的情况下, 由于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 受热分解后生成的大量 Fe 晶核具有很强的催化作用, 降低了 NH_3 的反应活化能, 增加了活化分子的百分数, 促使 NH_3 与 Fe 晶核作用形成 Fe 的氮氢化物这一不稳定的中间活化体 (过渡状态), 尔后进一步反应生成氮化铁. 具体反应过程可用式 (1) — (3) 表示

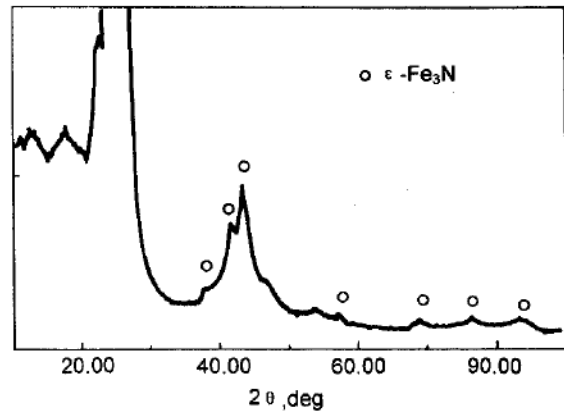
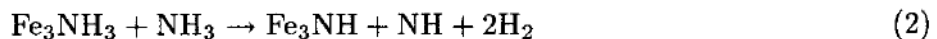
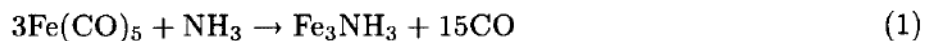
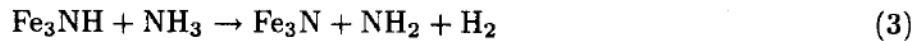


图 1 氮化铁磁性液体的 X 射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction spectrum of iron nitride magnetic fluid ($\text{CuK}\alpha$)





另外，由于 Fe 晶核的催化作用也可使部分 NH_3 裂解，产生活性的原子态 N， NH_2 ，NH 系 N-H 原子团。Fe 晶核和这些活性的原子态 N 化合生成氮化铁。

将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热分解温度降至 170 °C，其它条件不变，产物为 $\alpha\text{-Fe}$ 。在降低 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的热分解温度时，Fe 为什么未氮化还有待进一步探讨。

2.2 NH_3 导入量对合成氮化铁的影响

在合成氮化铁时，一般采用过量的 NH_3 进行反应，目的是为了 Fe 晶核和 NH_3 形成大量的中间活化体，或使更多量的 NH_3 直接裂解生成氮化铁。不同 NH_3 量对生成氮化铁的影响见表 1。

从表 1 看出，随着 NH_3 的增加，磁性颗粒由单一的 $\alpha\text{-Fe}$ 相逐渐变为 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 相。过量的 NH_3 将使生成的氮化铁由单一的 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 过渡为 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 和 Fe_2N 双相。因此控制 NH_3 量的大小对获得 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 至关重要。

2.3 表面活性剂对氮化铁磁性液体的影响

纳米级磁性颗粒能否均匀地分散在某种载液中并构成长期稳定的磁性液体，取决于选择的表面活性剂是否与纳米级磁性颗粒及载液相匹配。磁性颗粒是具有极性的（亲水性），而所

用的载液是非极性的（亲油性），二者之间必须用表面活性剂来沟通。典型的表面活性剂一端是极性的，另一端是非极性的。它既能适应于一定的载液性质，又能适应于一定磁性颗粒的界面要求。包覆好合适的表面活性剂的纳米级磁性颗粒之间就可相互排斥、分隔，并均匀地分散在载液之中成为稳定的胶体溶液。如将表面活性剂的退化（降解）或表面活性剂未完全包覆纳米级磁性颗粒或呈简单的弱吸附等影响因素排除外，即使在范德瓦尔斯（Vander Waals）力、强磁场、重力场及离心力的作用下，对高质量的磁性液体，其磁性粒子也能永久悬浮在载液中而不产生凝聚、沉淀等“固-液”分离现象。实验中曾采用研制金属磁性液体使用的表面活性剂制备氮化铁磁性液体。该磁性液体在强磁场的作用下于 1—3 天后产生“固-液”分离现象，这表明该种表面活性剂不适用制备氮化铁磁性液体。在更换新型表面活性剂后，该磁性液体在强磁场的作用下于 10 天后未产生“固-液”分离现象，这表明不同的磁性颗粒需要不同的表面活性剂。合理选择表面活性剂是保证氮化铁磁性液体稳定性的关键。

实验中制备的纳米级氮化铁磁性颗粒的透射电镜照片见图 2。氮化铁磁性液体的饱和磁化曲线见图 3。

表 1 不同 NH_3 量对生成氮化铁的影响
Table 1 The influence of difference NH_3 flows on synthesizing iron nitride

NH_3 , mL/min	Phase in magnetic particle
25	$\alpha\text{-Fe}$
100	$\alpha\text{-Fe}$, $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$
255	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$
400	$\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, Fe_2N

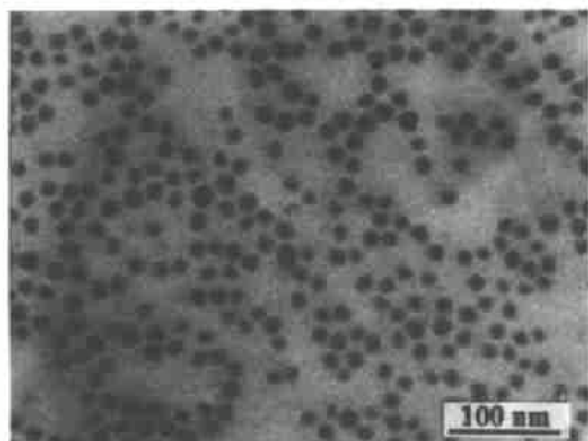


图 2 纳米级氮化铁磁性颗粒的透射电镜照片

Fig.2 TEM photograph of nanometer iron nitride magnetic particle

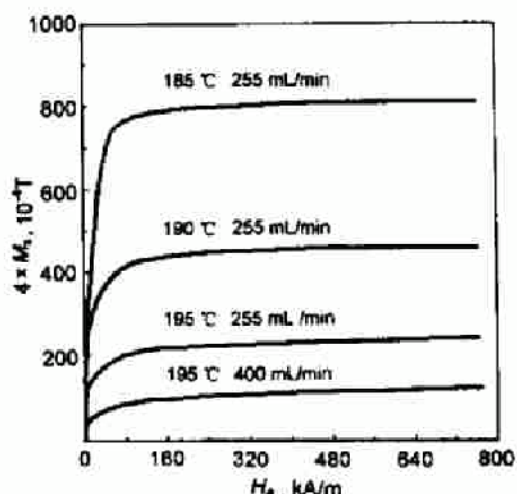


图 3 氮化铁磁性液体的饱和磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves of iron nitride magnetic fluid

3 结 论

(1) 将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 热分解温度 (Fe 的氮化温度) 控制在 180 — 210 °C 可获得纳米级 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 磁性颗粒。

(2) 通入 255 mL/min 左右过量的 NH_3 可获得纳米级 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 磁性颗粒。

(3) 采用与纳米级氮化铁磁性颗粒和载液相匹配的表面活性剂可制备性能较好的氮化铁磁性液体。

参 考 文 献

- 1 Terada N, Hoshi Y, Naoe M, Yamanaka S. *IEEE Trans Magn*, 1984; 20: 1451
- 2 Umeda K, Kita E, Tasaki A. *IEEE Trans Magn*, 1986; 22: 591
- 3 Miyajima H. *J Magn Soc Jpn*, 1991; 3: 676
- 4 Nakalima K, Sato T, Okamoto S. *J Magn Soc Jpn*, 1990; 2: 77