

文章编号: 1004-0609(2004)09-1590-09

Sm_{12.7}Fe_{86.3}Nb₁ 合金的氢处理^①

孙继兵, 崔春翔, 张 颖, 王 如, 吴瑞国, 梁志梅

(河北工业大学 材料学院, 天津 300130)

摘 要: Sm_{12.7}Fe_{86.3}Nb₁ 合金在不同温度下氢爆(HD)及氢化-歧化-解吸-再复合(HDDR)处理时, 100 ℃时可氢化形成 Sm₂(Fe, Nb)₁₇H_y, 随着温度升高氢化速度加快, 到 400 ℃时单胞体积最大膨胀了 3.38%。超过 500 ℃时 Sm₂(Fe, Nb)₁₇H_y + H₂ → SmH_y + α-Fe(Nb) 发生歧化, 直到 900 ℃仍旧存在, 故氢爆温度应低于 500 ℃。解吸与再复合过程在超过 700 ℃时可能以 SmH_y + α-Fe(Nb) → Sm₂(Fe, Nb)₁₇ + H₂ 方式进行。在连续的 HDDR 处理过程中, 吸氢-歧化在升温(400 ℃/h)的过程中即已完成, 而解吸-再复合在保温时与歧化阶段达到平衡, 即 SmH_y + α-Fe(Nb) ↔ Sm₂(Fe, Nb)₁₇ + H₂, 抽真空是使该反应向右进行的主要驱动力。在 HDDR 过程中破坏试样的原颗粒尺寸会残留较多的软磁 α-Fe 相而恶化氮化后的磁性能, HDDR 后残留的 α-Fe 相含量均高于退火态的残留量, 2 次循环后磁粉的矫顽力较高。HDDR 使粉末颗粒表面产生裂纹, 再复合后的 Sm₂(Fe, Nb)₁₇ 颗粒细小均匀, 尺寸分布在几十纳米到 300 nm 之间。

关键词: Sm₂(Fe, Nb)₁₇ 型合金; HDDR; 磁性能; 颗粒形貌

中图分类号: TF 132.2⁺ 72; TM 271⁺ .3

文献标识码: A

Hydrogen treatment on Sm_{12.7}Fe_{86.3}Nb₁ alloys

SUN Ji-bing, CUI Chun-xiang, ZHANG Ying, WANG Ru, WU Rui-guo, LIANG Zhi-mei

(School of Materials Science and Engineering,

Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The hydrogenation-decrepitation (HD) as well as hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination (HDDR) processes for Sm_{12.7}Fe_{86.3}Nb₁ alloys were investigated at different temperatures by means of XRD, home-made HDDR equipment and microstructure observations. It shows that the hydrogenation reaction Sm₂(Fe, Nb)₁₇ + H₂ → Sm₂(Fe, Nb)₁₇H_y can begin from 100 ℃, which is accelerated with increasing temperature. The maximal unit cell volume expansion of 3.38% is found at 400 ℃. The disproportionation reaction Sm₂(Fe, Nb)₁₇H_y + H₂ → SmH_y + α-Fe(Nb) begins at 500 ℃ and can continue to 900 ℃. The temperature for HD should be below 500 ℃. The desorption-recombination processes maybe carry out according to the reaction SmH_y + α-Fe(Nb) → Sm₂(Fe, Nb)₁₇ + H₂ above 700 ℃. The hydrogenation-disproportionation processes finish when samples are continuously heated up to 800 ℃ at the heating rate of 400 ℃/h, and the desorption-recombination processes will reach equilibrium with disproportionation process on the basis of SmH_y + α-Fe(Nb) ↔ Sm₂(Fe, Nb)₁₇ + H₂ and only pumping vacuum can facilitate the reaction to right. Broken samples on halfway HDDR is detrimental to the magnetic properties because of lots of remained α-Fe phase. The content of α-Fe in HDDR-treated samples is higher than that of annealed samples. Lots of cracks in the particles are found among the HDDR-treated samples, and the size of the recombined Sm₂(Fe, Nb)₁₇ particles becomes less than 300 nm.

Key words: Sm₂(Fe, Nb)₁₇ type alloys; HDDR; magnetic properties; microstructure of particles

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271024); 河北省自然科学基金资助项目(501013)

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-04-22

作者简介: 孙继兵(1970-), 男, 讲师。

通讯作者: 崔春翔, 教授; 电话: 022-26564125; E-mail: hutcui@hebut.edu.cn

自从 1990 年 Coey 和 Sun^[1] 得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 型化合物及 1988 年 Coehoom 等^[2] 提出双相复合纳米晶永磁合金的全新概念以来, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y/\alpha\text{-Fe}$ 逐渐引起磁性材料学界的关注。1993 年 Skomski 和 Coey 等^[3] 又指出取向排列的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 基纳米双相复合磁体的理论磁能积可达 1 MJ/m^3 , 比目前永磁性能最好的烧结 NdFeB 磁体的磁能积高一倍。为了最终能把这种材料推向市场, 需寻求合适的制备工艺。迄今为止, 用于制备 SmFeN 型化合物粉末的方法有: 传统的粉末冶金法^[4, 5]、机械合金化法^[6-9]、快淬法^[10-12] 和氢破碎法^[13-16], 后 3 种是制备纳米双相复合永磁体的主要方法, 其中快淬法制备纳米 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型材料已应用于工业化规模生产, 机械合金化和氢破碎法尚处于实验室研究阶段^[2]。尤其是 SmFeN 型材料, 由于 Sm 的熔点低, 高于 500600°C 易分解, 使得制备工艺尤为复杂。总体看, 高性能稀土永磁材料中稀土总量少, 要求制备过程中严格控制氧含量, 磁粉粒度细小并均匀致密分布, 氢破碎工艺恰能满足此要求。氢破碎法是把合金破碎成粗粉, 在真空炉中加热到一定的温度, 通入氢气, 合金吸氢并发生歧化反应, 再将氢气抽出使硬磁相再复合为具有纳米晶粒结构粉末的工艺。氢破碎法又可细分为低温氢处理 (hydrogenation decrepitation, 氢化-爆破, 简称为氢爆, HD) 和高温氢处理 (hydrogenation decomposition desorption recombination, 氢化-歧化-解吸-再复合, 简称为 HDDR), 但如何控制 HD 或 HDDR 的工艺条件, 使处理后磁粉中的物相与颗粒尺寸满足设计要求的氢破碎工艺的核心。另外, 添加适量的过渡族替代金属可以稳定稀土过渡金属化合物、减少 $\alpha\text{-Fe}$ 含量^[13]。而采用 HDDR 法研究细化 SmFeN 型粉末没有系统地研究不同温度下单独进行氢气处理不抽真空时物相的变化、不同 HDDR 循环次数的影响以及实际装炉量较大时氢气压力与温度及时间的关系^[13-16]。本文作者利用自制 HDDR 设备, 研究了不同温度下的 HD 和 HDDR 工艺及真空脱氢不同程度后 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 型合金的相变过程、晶格常数、物相含量、磁性能和颗粒形貌的变化。

1 实验

将纯度大于 99.5% 的钐和纯铁块料, 按名义成分 $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 配料, 在电弧炉中反复熔炼 3 次, 铸锭在真空炉中 1000°C 均匀化退火 48 h 后快速水

冷。为了研究不同温度下 HD 和 HDDR 过程, 将退火后的钮扣锭子轻破碎成 28 mm 的块料, 放入图 1 所示专用 HDDR 炉中, 抽真空至小于 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后, 充入氢气 0.13 MPa。首先使加热器加热到设计温度后再推入加热炉使试样快速加热, 在不同的温度保温适当时间后再推出加热器使试样较快速冷却, 以尽量减少升温与降温过程的影响。完整的 HDDR 工艺同样充入 0.13 MPa 氢气, 但是以 400°C/h 的加热速度从室温开始加热, 到 800°C 保温 2 h 后, 开始抽出氢气 2 h, 再降温到室温的过程中抽真空直到炉内压力低于 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 为止完成 1 个循环。对 HD 和 HDDR 后的试样在扫描电镜上进行形貌观察, 用 Philips X'pert Plus PW3207 型 X 射线衍射 (XRD) 仪, Cu 靶, 对不同工艺后的试样进行物相的定性与定量分析, 用振动样品磁强计 (VSM, 最大磁场 $1194 \times 10^3 \text{ A/m}$) 测试试样的磁性能。

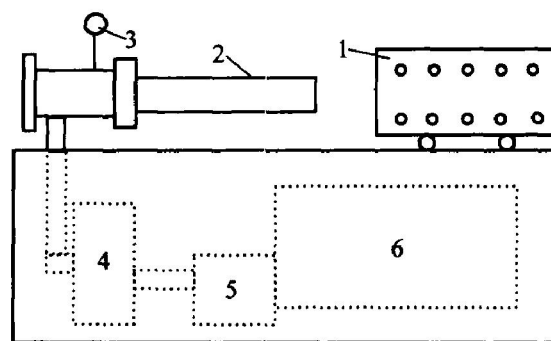


图 1 专用氢破碎炉的结构图

Fig. 1 Special furnace for hydrogen treatment

1—Stove; 2—Furnace; 3—Pressure gage;

4—Diffusion pump; 5—Rotary-vane vacuum pump;

6—Console

2 结果与讨论

2.1 不同温度氢处理后 X 射线衍射分析

图 2 所示为 $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 合金在 100900°C 进行氢处理 (hydrogen treatment, HT) 得到的 XRD 谱。图 2(a) 所示为合金在 1000°C 经 48 h 真空退火后的 XRD 谱, 图中有 2 种物相, 主相是 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相, 另外还有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 。在 100°C (编号 1HT, 图(b))、 200°C (编号 2HT, 图(c))、 300°C (编号 3HT, 图(d))、 400°C (编号 4HT, 图(e))、 500°C (编号 5HT, 图(f)) 及 550°C (编号 55HT, 图(g)) 分别保温 2 h、HT 后的 XRD 谱中始终有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 主相存在, 但其晶格参数、晶胞体积、晶粒尺寸及体积分

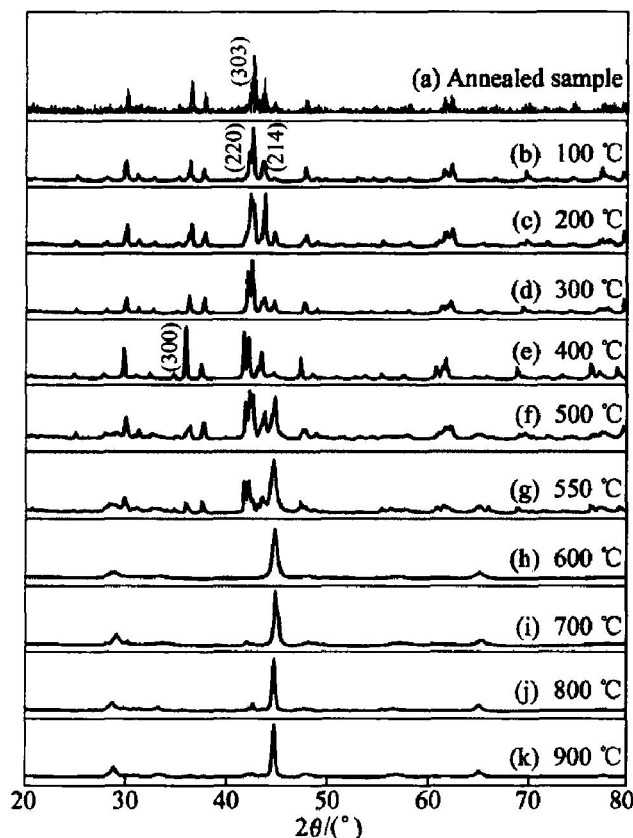


图 2 $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 不同温度氢处理后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ alloys by hydrogen treatment at different temperature

数均有较大变化, 计算结果列于表 1。随着 HT 温度从 100 °C 升高到 550 °C, 所有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 主相的衍射峰均向小衍射角度方向发生了偏移, 其中 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 型相 (303) 衍射和 αFe 相 (110) 衍射的 2θ 角的变化列于表 2。可以看出, 在低于 550 °C 时, 有氢进入 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 主相的晶格间隙中。具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方结构的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相中存在 2 个较大的间隙位置, 即八面体间隙 9 e 晶位和四面体间隙 18 g 晶位, H 原子可能占据这 2 个间隙位置^[17], 形成 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$, 其形成过程必然是 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$ 。氢使得 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 晶格膨胀, 晶格参数 a 和 c 发生变化。1 HT 后的单胞体积膨胀了 0.16%, 随着温度升高, 体积膨胀的幅度增加, 说明在 100 °C HT 时, 就可以氢化, 只是速度较慢, 而温度升高, HT 的速度加快。图 1 中衍射峰在 400 °C 时有最大偏移量, 晶格常数由退火后的 $a = 0.85552 \text{ nm}$ 、 $c = 1.24222 \text{ nm}$ 增大到 400 °C HT 时的 $a = 0.86673 \text{ nm}$ 、 $c = 1.25130 \text{ nm}$, 而对

应的单胞体积由 0.7874 nm^3 增大到 0.8141 nm^3 , 达到最大值, 单胞体积增大了 3.38%, 即在 400 °C HT 的氢化速度最快。而在 500 °C 和 550 °C HT 时, 衍射峰位置的偏移量反而减小, 其原因在于从 500 °C 处理开始, 有 SmH_y 开始形成。用直接对比法, 通过计算 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的 (303) 衍射和 αFe 相 (110) 衍射的积分强度, 可得到 2 种物相在低于 550 °C 处理时的含量 (见表 1)。从表 1 可以看出, 两相相对含量的变化是非线性的, 在 100 °C HT 后 αFe 相只有 1.77%, 比退火后的 1.87% 还有所减少, 而在 200 °C 处理时, αFe 相增加到 8.43%, 温度提高到 400 °C 时, αFe 相又减少到 2.87%。

另外, $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相 (300)、(220)、(303)、(214) 衍射的相对强度在 100~400 °C 时有较大变化, 例如在 300 °C 处理时, (300) 衍射明显增强, 可能是由于 H 原子进入 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的晶格中改变了 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的原子散射因子及结构振幅的缘故, 这同样会引起物相相对含量变化的无规律性。而且在 100~400 °C 的衍射谱中没有发现 SmH_y 的特征峰, 不会有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SmH}_y + \alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 反应发生, 即低于 400 °C 不存在歧化反应, 也不会引起 αFe 含量的变化。而在 500 °C 和 550 °C 时, αFe 相的含量猛增到 17.61% 和 26.18%, 致使 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$ 的含量减少, 另外又有 SmH_y (主要为 Sm_3H_7) 物相形成, 说明在温度超过 500 °C 时, 即有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{SmH}_y + \alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 发生, 并且反应迅速, 已进入歧化反应阶段。因此, 低温 HD 处理的温度应当低于 500 °C。在 100~550 °C 范围内, c/a 变化不大, 分布在 1.44~1.458 的范围内。

在 600 °C (编号为 6HT)、700 °C (编号为 7HT)、800 °C (编号为 8HT)、900 °C (编号为 9HT) 分别保温 2 h 后样品的 XRD 谱明显与低于 600 °C 的谱形有很大的差异。在 600 °C 处理时, $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相基本上消失, 而主要为另外 2 种相: SmH_y (为 Sm_3H_7) 和大量的 $\alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 相, 说明在 600 °C 时, 会有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{H}_7 + \alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 或 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{H}_7 + \alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 歧化反应继续发生, 而且反应较 5HT 和 55HT 更彻底。但在 7HT、8HT 和 9HT 中除了 SmH_y 和大量的 $\alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 相外, 还有少量的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相, 而非 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$, 说明没有 H 原子的渗入。文献 [18] 认为在高于 750 °C 会有 $\text{SmH}_y \rightarrow \text{Sm}(\text{单质}) + \text{H}_2$ 解吸反应及 $\text{Sm} + \alpha\text{Fe} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 再复合反应发生, 但在

表 1 不同温度下氢处理 $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 合金晶格参数、晶胞体积、晶粒尺寸及物相组成

Table 1 Lattice parameters a , c and c/a , unit cell volume V and volume expansion $\Delta V/V$, grain size D and volume fraction f of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ phase and $\alpha\text{-Fe}$ phase in $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ alloy at different hydrogenation temperature

Technology	Sm ₂ (Fe, Nb) ₁₇ phase							α-Fe phase	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>V</i> / nm ³	Δ <i>V</i> / <i>V</i> %	<i>D</i> ₂₁₇ / nm	<i>f</i> ₂₁₇ / %	<i>D</i> _α / nm	<i>f</i> _α / %
Annealed	8.555 23	12.422 22	1.452	0.787 4	–	–	98.13	–	1.87
1HT	8.551 53	12.452 54	1.456	0.788 6	0.16	26.3	98.23	22.7	1.77
2HT	8.553 76	12.452 92	1.456	0.789 1	0.21	26.5	91.57	22.7	8.43
3HT	8.594 17	12.428 63	1.446	0.795 0	0.96	26.3	93.94	22.7	6.06
4HT	8.667 25	12.513 02	1.444	0.814 1	3.38	52.5	97.13	45.4	2.87
5HT	8.632 60	12.589 55	1.458	0.812 5	3.19	45.1	82.39	45.4	17.61
55HT	8.656 52	12.474 14	1.441	0.809 5	2.81	26.3	73.82	11.3	26.18
6HT	–	–	–	–	–	32.0	–	14.4	–
7HT	–	–	–	–	–	–	–	15.9	–
8HT	–	–	–	–	–	–	–	24.5	–
9HT	–	–	–	–	–	–	–	28.9	–

表 2 不同温度氢处理过程中 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相 (303) 衍射与 $\alpha\text{-Fe}$ 相 (110) 衍射的峰位

Table 2 Reflections positions 2θ of (303) for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and (110) for $\alpha\text{-Fe}$ at different hydrogenation temperatures

Technology	$2\theta/(^{\circ}) (303_{217})$	$2\theta/(^{\circ}) (110_{\alpha})$
Annealed	42.60	44.65
1HT	42.55	4.64
2HT	42.52	44.67
3HT	42.44	44.64
4HT	42.06	44.66
5HT	42.52	44.68
55HT	42.16	44.64
6HT	42.68	44.72
7HT	42.63	44.84
8HT	42.6	44.64
9HT	42.56	44.64

700~900 °C HT 时始终未发现对应 Sm 的衍射峰,说明在有恒定初始氢气压的气氛中,很难有 $\text{SmH}_y \rightarrow \text{Sm}(\text{单质}) + \text{H}_2$ 及 $\text{Sm} + \alpha\text{-Fe}(\text{Nb}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 发生,但解吸与再复合过程可能是直接通过 $\text{SmH}_y + \alpha\text{-Fe}(\text{Nb}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$ 进行。这种反应在 H_2 压不降低时,应当达到平衡状态,会有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 存在,这与图 2 观察的结果吻合。可见,在超

过 600 °C HT 时 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$ 物相不能稳定存在。歧化阶段直到 900 °C 仍旧存在,而解吸与再复合过程在超过 700 °C 应该以与歧化反应平衡的逆反应方式进行。

$\alpha\text{-Fe}$ 体心晶格中也有间隙位存在,但从表 2 可以看出, $\alpha\text{-Fe}$ 相 (110) 衍射的峰位在 100~900 °C 中始终没有发生明显的变化,说明 H 原子很难进入 $\alpha\text{-Fe}$ 体心晶格间隙,而且在图 2 中也没有发现 FeH 化合物的衍射。

利用谢乐公式计算了试样经 HT 后 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相 (303) 衍射和 $\alpha\text{-Fe}$ 相 (110) 衍射的晶粒尺寸,如表 1 所示。HT 处理后 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的晶粒尺寸在 26.3~52.5 nm 范围内,在 4HT 和 5HT 处理后晶粒最大,而 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶粒始终比 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的晶粒小,分布在 11.3~45.4 nm 范围内。同样在 4HT 和 5HT 处理后晶粒最大,而在 55HT 处理后最小达到 11.3 nm。试样升温到超过 800 °C 到 900 °C 后 $\alpha\text{-Fe}$ 相晶粒变大,可能与温度较高有关。

2.2 粉末粒度及 HDDR 循环次数对 HDDR 效果的影响

在 HT 处理过程中,采用的试样是块状,为了研究粉末粒度对 HDDR 过程中 DR 过程的影响,把经 800 °C 氢处理后的部分块状试样破碎到 110 μm ,再与部分原块状试样分别放入图 1 所示的专用炉中抽真空(简称 VP),而且先快速加热到 800 °C 抽真空

2 h, 再降温继续抽真空直到炉内气压小于 4×10^{-3} Pa。图 3 所示分别为 800 °C HT (图 3(b))、800 °C HT 后破碎粉末再抽真空 (图 3(c)) 和 800 °C HT 后原块状试样抽真空 (图 3(d)) 后的 X 射线衍射谱。可以看出, 破碎后的粉末与原块状试样抽真空后均有 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相复合生成, 但经破碎后粉末的复合是很不完全的, 其 αFe 的体积分数为 43.1%, 而原块状试样经复合后的 αFe 的含量为 14.0%, 残留的 αFe 量与退火后的 1.87% (图 3(a)) 相比仍旧较高。

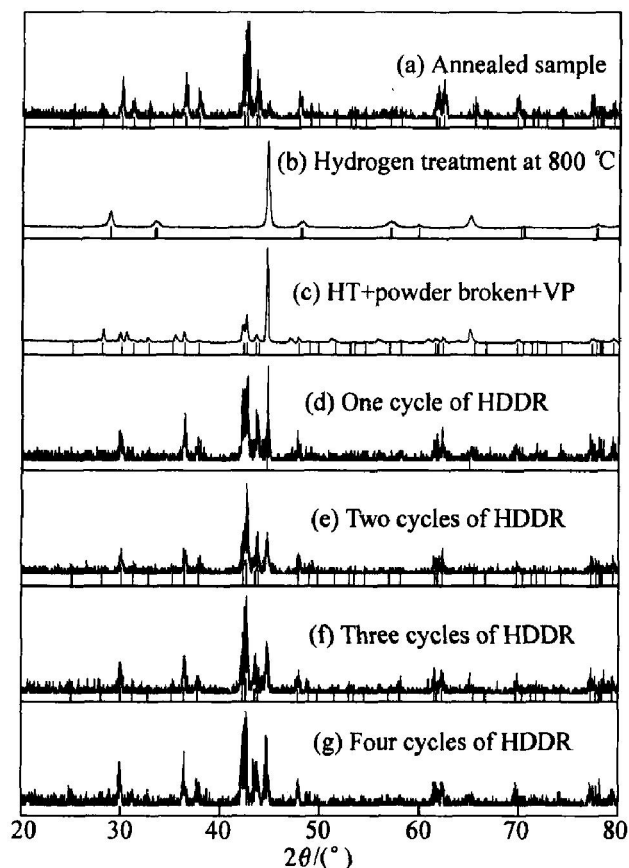


图 3 $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 合金粉末 HT 处理及再抽真空处理、不同循环 HDDR 后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ alloy by means of annealed (a), hydrogen treatment (b), vacuum pumping (c) and different cycles of whole HDDR (d), (e), (f) and (g)

为了研究 HDDR 循环次数对残留 αFe 含量的影响, 又分别对块状试样进行了完整的 2 次、3 次与 4 次循环处理。为了使测到的氢气压力更敏感, 在容积为 $5\,026\text{ cm}^3$ 的加热炉中一次放入 2 kg 块状试样。高压状态 (0.2 MPa) 用图 1 所示设备上的压力表探测, 低于 20 Pa 的压力用数字真空计测量。图 4 所示为进行 2 次循环处理过程中加热温度、加

热时间与氢气压力的关系曲线。在 2 个 HDDR 循环加热氢处理过程中 (图 4(a) 和 (c)), 随着温度的升高与时间的延长, 氢气压力从 1.25×10^5 Pa 开始逐渐降低, 并且在 400 °C 附近有最低点, 之后反而升高, 在 500~550 °C 达到最高值。这与图 2 中 XRD 在 400 °C HT 时有最大单胞体积膨胀的结果是吻合的, 而氢气压力的升高是由于气体本身的热膨胀超过了试样的吸氢速度, 同时也说明在超过 400 °C HT 时, 吸氢的速度反而减慢, 这与图 2 中在 500 °C 与 550 °C HT 时衍射峰反而右移, 单胞体积减小是一致的。超过 550 °C 之后氢气压力又开始连续大幅下降, 在 800 °C、250 min 时, HDDR 第 1 次循环压力降到 0.67×10^5 Pa, 第 2 次循环在 800 °C、240 min 降到 0.52×10^5 Pa, 说明第 2 次循环中吸氢的程度增大了。2 个循环在 800 °C 保温过程中压力基本没有变化, 说明 HDDR 过程中的吸氢、歧化都在升温的过程中即已完成, 而 DR 过程在保温时应该达到平衡, 即 $\text{SmH}_y + \alpha\text{Fe}(\text{Nb}) \leftrightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$, 此时只有少量的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相存在。

在 800 °C 保温 2 h 后, 开始在 800 °C 用旋片泵抽低真空, 在用数字真空计能测量之前需要连续至少抽真空 2030 min 后才会使炉内压力低于 20 Pa。当在 800 °C 保温抽真空时, 由图 4(b) 和 (d) 可以看出, 在 20 min 后 2 个循环中的氢气压力都降低到 12 Pa, 并且随着时间的延长氢气压力仍旧连续地降低直到室温下炉内压力达到 0.003 Pa 后停止。另外, 图 4 中压力在 3 Pa 附近有一个突变点, 这是开始用扩散泵抽高真空的标志, 这时炉内压力会很快地减小。比较 2 个循环所用的时间发现, 第 2 个循环的抽真空时间 (224 min) 要少于第 1 个循环的 380 min, 说明第 2 个循环中氢气解吸速度及 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相的复合速度加快了。随着循环次数的再增加, 氢气解吸速度与 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 相复合的速度还会加快, 但幅度减小。第 2 个 HDDR 循环处理后的 XRD 花样如图 3(e) 所示, 残留 αFe 的含量为 8.4%, 而第 3 个循环 (图 3(f)) 后为 9.1%, 第 4 个循环 (图 3(g)) 后为 10.8%。这说明 HDDR 过程只有抽真空才会使反应 $\text{SmH}_y + \alpha\text{Fe}(\text{Nb}) \leftrightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$ 向右进行, 抽真空是解吸过程与 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 再复合过程的驱动力。

所有 HDDR 处理后的试样中 αFe 的含量均高于退火后的含量, 而 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 物相中又没有 H 原子, 因此 HDDR 中的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 的再复合过程 $\text{SmH}_y + \alpha\text{Fe}(\text{Nb}) \leftrightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$ 是

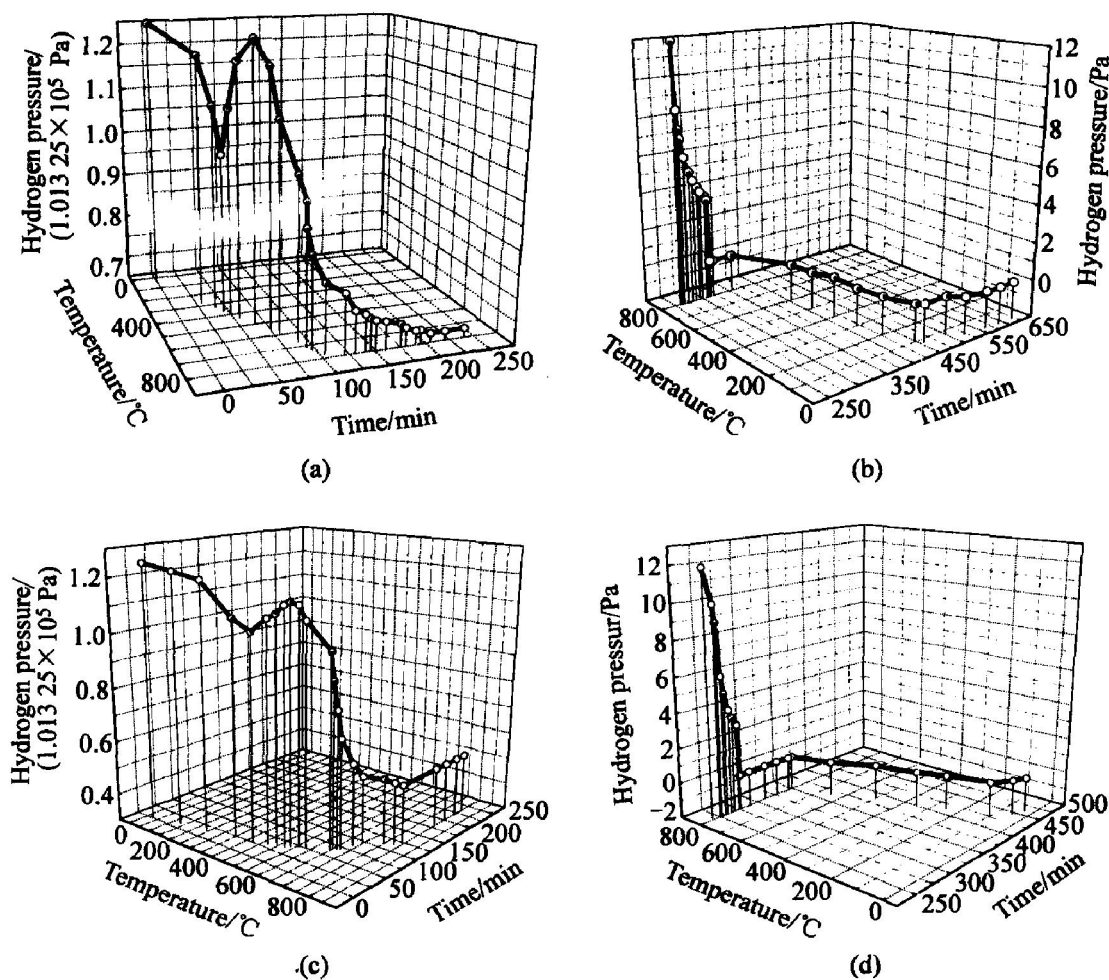


图 4 2 次 HDDR 循环处理工艺

Fig. 4 Two cycles of HDDR processes

(a) —Hydrogen treatment of the first cycle; (b) —Vacuum pumping of the first cycle;
(c) —Hydrogen treatment of the second cycle; (d) —Vacuum pumping of the second cycle

不彻底的。另外有新的 αFe 残留, 是由于没有足够的 Sm 供应, 说明在 HDDR 过程中有 Sm 的挥发, HDDR 循环次数越多, Sm 的挥发也就越严重, 残留的 αFe 含量会越多。

2.3 不同 HDDR 处理工艺对磁性能的影响

表 3 列出了不同氢处理工艺后的磁性能, 可以看到, 把 800 °C HT 后破碎的试样再经过抽真空处理后的矫顽力与剩磁均低于退火后的和不破碎原试样但经完整 HDDR 的值。在不同 HDDR 循环中, 以 HDDR2(2 次循环, 其余类推) 后的矫顽力最高, 循环次数再增加, 矫顽力减小, 剩磁增加, 这主要与晶粒的细化及残留 αFe 相含量有关。在经过 HDDR 处理后, 晶粒得到细化, 使矫顽力与剩磁增加, 而同时在 HDDR 过程中有 Sm 的挥发, 又使得 αFe 相含量增加, 矫顽力降低, 磁化强度增加, 二者共同作用使得在 HDDR2 后有较高的矫顽力, 但剩磁是随着 HDDR 次

数的增加而增加的。 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 型相在氮化后磁性能才具有轴各向异性, 破碎后的粉末再真空处理与原试样经真空处理的磁性能差距拉大, 其磁滞回线的比较如图 5 所示。

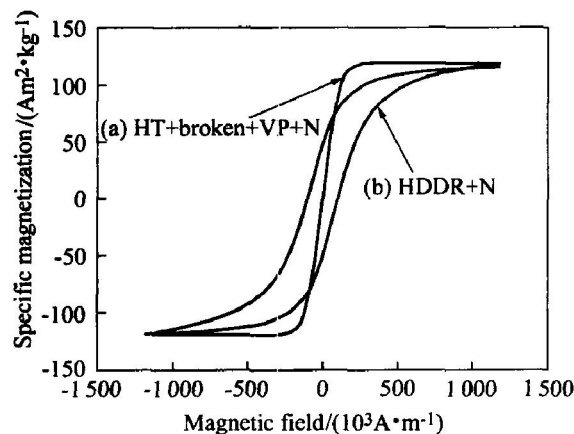


图 5 HDDR 过程中颗粒破碎对磁性能的影响
Fig. 5 Effect of powder broken on midway HDDR process on magnetic properties of $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1\text{N}_x$

2.4 HDDR 处理后的颗粒形貌

由于在 HT 过程中 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 的单胞体积可以膨胀 3.38%，造成很大的晶格内应力，而且有 H 原子的渗入与解吸的反复过程，因此会在颗粒中产生裂纹，裂纹的形貌如图 6 所示。一般情况下，磁粉的表面裂纹产生原因有两个，一是在粉末的破碎过程中，二是起源于 HDDR 过程。而由于用作 HD-

DR 处理的试样均为较大块试样，没有粉末的破碎过程，因此可以排除第一种原因。在 HDDR 处理后的颗粒裂纹中观察到 2 种不同的形貌，一是较大的甚至呈树枝状分叉的大裂纹，如图 6(a) (小颗粒) 与图 6(b) (大颗粒) 所示，而且大颗粒破碎程度严重。另一种是沿晶界的微裂纹，如图 6(c) 所示，这种小裂纹在用硝酸酒精腐蚀后更容易观察到。

表 3 为不同工艺处理后的磁性能

Table 3 Magnetic properties of different HDDR processes

Technology	Coercivity/ ($10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)	Remanence/ ($\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Magnetization/ ($\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	α -Fe (volum fraction, %)
Annealed	10.18	6.128	107	1.87
HT+ broken+ VP	3.51	2.617	118	43.1
HDDR1	10.34	7.8	109	14.0
HDDR2	10.91	8.489	113.3	8.4
HDDR3	10.56	8.6	118.4	9.1
HDDR4	10.36	9.253	127.3	10.8
HT+ broken+ VP+ N	3.26	3.525	119.9	43.6
HDDR2+ N	100.98	49.36	118.9	8.9

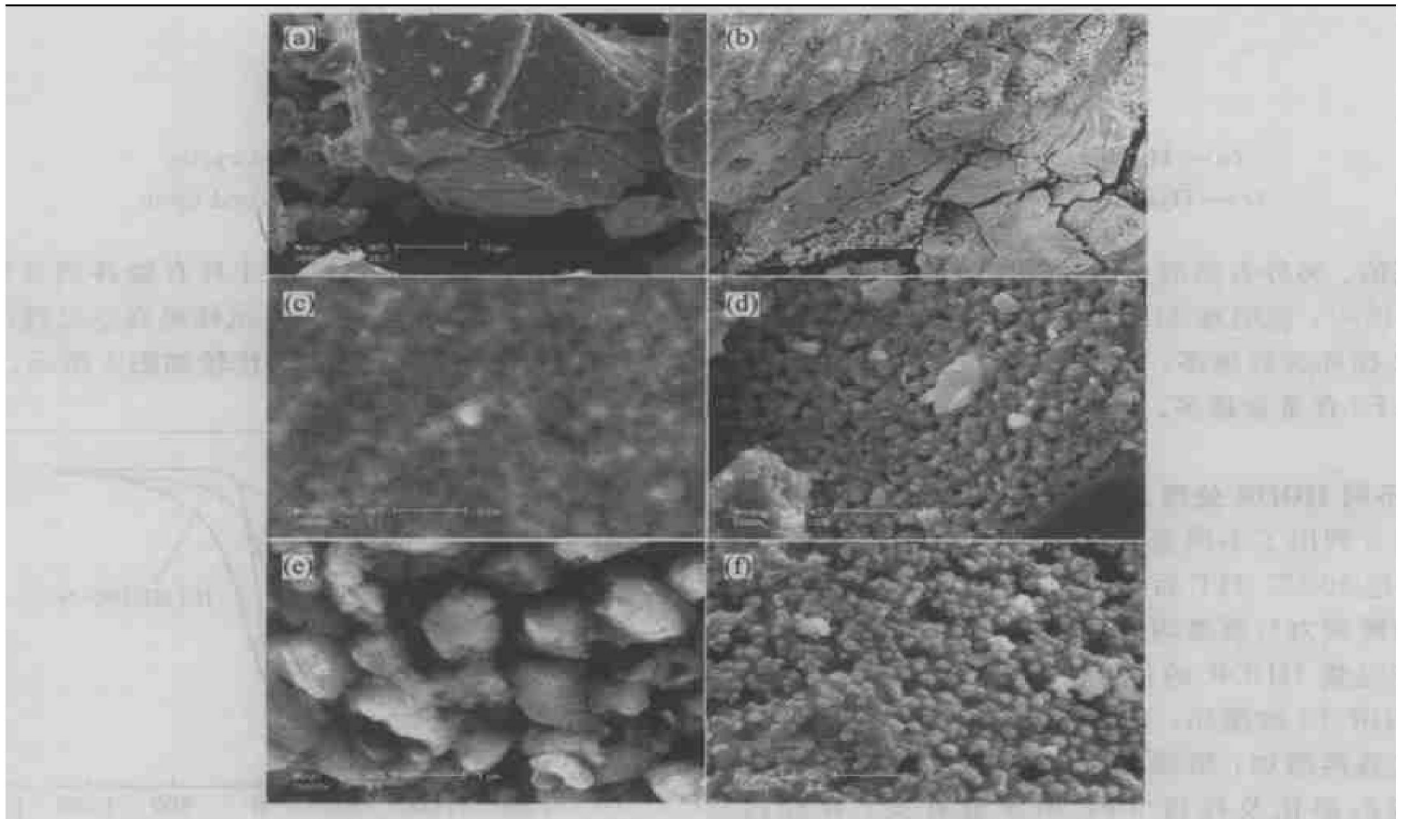


图 6 HDDR 处理后颗粒的典型形貌

Fig. 6 Microstructures of particles after HDDR

- (a) —Dendritic cracks on small particles; (b) —Dendritic cracks on big particles;
 (c) —Microcracks along particle interfaces; (d) —Honeycomb holes;
 (e) —Small particles with size of less than 1 μm ; (f) —Fine particles with size of less than 300 nm

颗粒的表面形貌也可分为两种, 一种是较为光滑的表面, 如图 6(a) 与 (c) 所示, 而另一种是表面有蜂窝状孔洞和近圆形的小颗粒, 如图 6(b) 所示。在大颗粒断面上观察到的小于 1 μm 的均匀颗粒(图 6(e)) 与直径小于 300 nm 的更细颗粒(图 6(f)), 已小于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$ 单畴颗粒(360 nm) 的临界尺寸, 而实际这些颗粒又都是由几十纳米的小晶粒(见表 1 计算值) 组成的。

3 结论

1) $\text{Sm}_{12.7}\text{Fe}_{86.3}\text{Nb}_1$ 合金在不同温度 HD 或 HDDR 处理时, 其工艺过程可描述为: 氢化 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y$ 从 100 $^\circ\text{C}$ 开始, 随着温度升高速度加快, 在 400 $^\circ\text{C}$ 达到最大值, 单胞体积膨胀了 3.38%。超过 500 $^\circ\text{C}$ 时歧化阶段 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{SmH}_y$ (为 Sm_3H_7) + $\alpha\text{Fe}(\text{Nb})$ 开始发生, 直到 900 $^\circ\text{C}$ 仍旧存在。HD 温度应低于 500 $^\circ\text{C}$ 。而解吸与再复合过程在超过 700 $^\circ\text{C}$ 可能存在, 但在炉内初始氢气压恒定的气氛条件下, 其解吸与再复合过程应以与歧化反应平衡的逆反应 $\text{SmH}_y + \alpha\text{Fe} \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$ 方式进行。

2) 在连续的不同循环的 HDDR 处理过程中, 吸氢-歧化在升温(400 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速度) 的过程中即可完成, 而 DR 过程在保温时达到平衡, 即 $\text{SmH}_y + \alpha\text{Fe} \leftarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17} + \text{H}_2$, 抽真空是使该反应向右进行完成解吸-再复合过程的主要驱动力。随着循环次数的增加, 抽真空所用时间减少。

3) 在 HDDR 过程中破坏试样的原颗粒尺寸会恶化粉末的磁性能。在 HDDR 不同循环处理后残留的 αFe 相含量均高于退火态的。2 次循环处理后具有较大的矫顽力。

4) HDDR 处理后试样颗粒表面会产生裂纹, 再复合后的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{17}$ 颗粒细小均匀, 尺寸小于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$ 单畴临界尺寸, 分布在几十纳米到 300 纳米之间。

REFERENCES

- [1] Coey J M D, Sun Hong. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia[J]. J Magn Magn Mater, 1990, 87: L251-L254.
- [2] 高汝伟, 代由勇, 陈伟, 等. 纳米晶复合永磁材料的交换耦合相互作用和磁性能[J]. 物理学进展, 2001, 21(2): 131-155.
- GAO Ruwei, DAI Yourong, CHEN Wei, et al. Intergranular exchange coupling interaction and magnetic properties in the nanocomposite permanent material[J]. Progress in Physics, 2001, 21(2): 131-155.
- [3] Skomski R, Coey J M D. Nucleation field and energy product of aligned two phase magnets progress towards the 1 MJ/m³ magnet[J]. IEEE Trans Magn, 1993, 29(6): 2860-2862.
- [4] 崔春翔, 孙继兵, 李杰民, 等. 各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的结构与磁性能[J]. 金属功能材料, 2003, 10(3): 1-4.
- CUI Chunxiang, SUN Jibing, LI Jieming, et al. The microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ anisotropic magnetic powders[J]. Metallic Functional Materials, 2003, 10(3): 1-4.
- [5] 潘洪革. 用 Ga 取代部分 Fe 对 $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_9$ 结构及磁性的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 375-378.
- PAN Hongge. Influences of partial substitution of Fe by Ga on structure and magnetic properties of $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 375-378.
- [6] Sasaki I, Fujii H, Okada H. Coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ particles prepared by mechanically grinding without exposing in air[J]. IEEE Trans Magn, 1999, 35(5): 3319-3321.
- [7] Liu W, Wang Q, Sun X K, et al. Metastable SmFe_2N magnets prepared by mechanical alloying[J]. J Magn Magn Mater, 1994, 131: 413-416.
- [8] GENG Diaryu, ZHANG Zhidong, CUI Baozhi, et al. Nanocomposites $\text{SmFe}_7\text{C}_x/\alpha\text{Fe}$ permanent magnet[J]. J Magn Magn Mater, 2001, 224: 33-38.
- [9] Nehdi I, Bessais L, Djegariadiassou C, et al. X-ray and Mossbauer studies of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Cr}_x$ materials synthesized by mechanical alloying followed by an appropriate short annealing[J]. J Alloys Comp, 2003, 351: 24-30.
- [10] Fukunaga H, Aikawa T, Nagaoka S, et al. Improvement in hard magnetic properties of rapidly quenched SmFe_2N flakes by Zr coating[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 157-158: 105-106.
- [11] Moukarika A, Papaefthymiou V, Bakas T, et al. X-ray Mossbauer studies of $\text{SmFe}_2\text{N}(\text{Zr})$ (2:17:2) alloys and their nitrides[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 163: 109-116.
- [12] Liu J F, Davies H A. Magnetic properties of cobalt substituted $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{Fe}$ nanocomposite magnets processed by overquenching and annealing[J]. J Magn Magn Mater, 1996, 157-158: 29-30.
- [13] Zhao X G, Zhang Z D, Sun X K, et al. Structural and magnetic properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_{17}$ ($x = 0-0.1$) alloys prepared by hydrogenation processes and their nitrides[J]. J

- Magn Mater, 2000, 208: 231 - 238.
- [14] McGuiness P J, ušek K, Podmilj Žak B, et al. Magnetic monitoring of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process in SmFe-based alloys[J]. J Magn Mater, 2002, 251: 207 - 214.
- [15] Teresiak A, Uhlemann M, Kubis M, et al. Study of hydrogenation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Ga}_y$ by means of X-ray diffraction[J]. J Alloys Comp, 2000, 305: 298 - 305.
- [16] Kwon H W. Experimental study of hopkinson effect in HDDR-treated $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$ materials[J]. J Magn Mater, 2002, 239: 447 - 449.
- [17] Zinkevich M, Mattern N, Handstein A, et al. Thermodynamics of Fe-Sm, Fe-H, and H-Sm systems and its application to the hydrogen disproportionation-desorption-recombination (HDDR) process for the system $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{H}_2$ [J]. J Alloys Comp, 2002, 339: 118 - 139.
- [18] 吴安国. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 型稀土永磁材料的最近进展 (一)[J]. 磁性材料及器件, 1997, 28(1): 46 - 52.
- WU An-guo. The new progress of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ -type rare earth permanent magnetic materials (一)[J]. J Magn Mater Devices, 1997, 28(1): 46 - 52.

(编辑 李向群)