

摘 要

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物具有优异的内禀磁性能, 有希望成为新一代的稀土永磁材料。本文系统研究了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的制备过程和表面包覆技术, 获得了具有良好抗氧化性的高磁性能各向异性磁粉。在此基础上, 利用温压成型技术将磁粉制备成各向异性粘结磁体, 并对磁体的磁性能、温度及化学稳定性进行了研究。同时, 首次利用放电等离子烧结技术(简称 SPS), 进行了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的致密化研究, 深入考察并提出了材料在 SPS 烧结过程中的分解行为及相关机理。

利用 XRD、SEM、VSM 等分析检测手段, 对采用传统粉末法制备的高性能各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉进行了研究。通过优化实验, 名义成分为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$ 的母合金, 较佳的退火工艺为 $1050^\circ\text{C} \times 30$ 小时, 最佳的氮化工艺为 $500^\circ\text{C} \times 5$ 小时。氮化后的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉性能差, 通过细磨可显著提高矫顽力, 本研究获得的最佳球磨时间为, 行星式球磨机的球磨时间为 2 小时, 磁特性为: $J_r=1.34\text{T}$, $iH_c=774\text{kA/m}$; 滚动球磨机的球磨时间为 8 小时, 磁特性为: $J_r=1.27\text{T}$, $iH_c=691.5\text{kA/m}$ 。本实验条件下得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中的最大 N 原子数为 2.8。采用硅烷偶联剂 KH550 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉进行表面包覆处理, 利用 DTA、XPS、FT-IR、AES、VSM 和 SEM 对包覆的磁粉进行观测, 发现偶联剂以化学键的方式吸附在磁粉表面, 形成了一层网状薄膜, 有效地阻止了磁粉与环境中的氧的接触, 从而提高了磁粉在高温下的抗氧化能力。包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 KH550 溶液的浓度以 2~4wt% 左右比较合适, 这样既可以提高磁粉的抗氧化能力, 又可以保证后面制备的粘结磁体具有较高的磁性能。

利用 XRD、SEM、B-H 回线仪等分析检测手段, 对 SPS 温压成型制备粘结磁体的工艺进行了详细研究, 得出粘结磁体中最佳的环氧树脂添加比例为 6wt%, 最佳的温压温度 100°C , 得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的最佳磁性能为: $\text{Br}=0.701\text{T}$, $iH_c=521.4\text{kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=64.7\text{kJ/m}^3$ 。实验发现磁粉粒度太细是粘结磁体取向度和致密度不太高的主要原因。对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温度特性和耐腐蚀性研究表明, SmFeN 粘结磁体的剩磁(Br)可逆温度系数 α 为 $-0.096\%/^\circ\text{C}$, 不可逆损失 $L(\text{Br})$ 为 -16.3% , 说明本研究制备的 SmFeN 粘结磁体比 NdFeB 粘结磁体具有更优良的温度稳定性, 同时 SmFeN 粘结磁体的耐腐蚀性也明显好于 NdFeB 系粘结磁

体。

首次采用放电等离子烧结(SPS)技术制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体。研究了烧结磁体在不同制备工艺下其磁性能和结构的变化,发现使用高压烧结、气氛烧结和快速烧结等工艺, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 都会发生部分分解。采用 Rietveld 法模拟计算了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体中各物相的含量,发现随温度的增加,样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 含量逐渐增加,从 100°C 的 2wt%,到 600°C 时增加到 32wt%。首次采用 HRTEM 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结样品进行了微观分析,发现样品分解时析出物 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 与基体有一定共格关系,并且析出物晶化的很不好,部分以非晶存在,而晶化部分以小于 10nm 左右的晶粒存在。对分解机理进行了讨论,从热力学和动力学的角度来看,都难以避免 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解,其分解过程为“易形核、难长大”的过程。

关键词: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, 致密化, 磁粉, 磁体, 放电等离子烧结 (SPS)

ABSTRACT

As a promising candidate for next generation of rare earth permanent magnets, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compound possesses excellent intrinsic magnetic properties. In this dissertation, fabrication process as well as coating technique of magnetic powders have been studied systematically to obtain the anisotropic magnetic powders with good magnetic properties and ideal antioxygenic property. On the basis of above research, warm compaction techniques have been applied to prepare anisotropic bonded magnets from the magnetic powders. Then the magnetic properties, thermal stability as well as corrosion behaviors of the magnets were investigated. On the other hand, densification process of the powders has been studied by the way of spark plasma sintering (SPS) technique, and the decomposition mechanism of the powders during sintering process has been proposed.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders with high performance prepared by traditional powders method were studied by means of XRD, SEM and VSM. The process routing as follow: melting-homogenization-pulverization-nitrogenation-ball milling. The optimal magnetic properties were obtained in the alloy with composition of $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$. The homogenization temperature was 1050°C , time was 30h. The optimal nitrogenation temperature was 500°C , nitrogenation time was 5h. The magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ coarse powders were very bad, so it must be ball-milled to fine powders that the coercivity would be improved. The optimal milling time was 2h by means of planet ball-milling machine, the magnetic properties with J_r of 1.34T, iH_c of 774kA/m were obtained. But the optimal milling time was 8h by means of rolling ball-milling machine, the magnetic properties with J_r of 1.27T, iH_c of 691.5kA/m were also obtained. The biggest N atom of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ was 2.8 in these processing conditions. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders were surface treated by silane coupling agent(KH550) for the first time. The coated powders were invested by DTA、XPS、FT-IR、AES、VSM and SEM. It was found that 2~4wt% silane coupling agent formed a net-like film on the powders surface by chemical bonding. Powders coating with the film

possess excellent oxidation resistance as well as good magnetic performance.

The warm compaction process for producing anisotropy bonded magnets was investigated in detail by means of XRD、SEM、B-H tracer and SPS. It was founded that the optimal epoxy ratio in bonded magnets was 6wt%, the warm compaction temperature was 100℃, the magnetic properties were Br of 0.701T, iHc of 521.4kA/m and (BH)max of 64.7kJ/m³. The alignment and density of bonded magnets were discussed. It was founded that the fine particle size of powders was the major reason for low degree of alignment and density. And the effective ways of producing high performance bonded magnets were put forward. For the first time, the temperature characteristic and erosion resistance of bonded magnets were studied. For the temperature characteristic, the reversible temperature coefficient α was -0.096%/℃, the irreversible loss was -16.3%. It showed that the temperature characteristic of SmFeN bonded magnets was better than that of NdFeB bonded magnets. For erosion resistance, SmFeN bonded magnets was distinctly better than NdFeB bonded magnets.

For the first time, Sm₂Fe₁₇N_x sintering magnets were prepared by SPS. The magnetic properties and structure of sintering magnets prepared by different process were investigated by means of XRD、SEM、HRTEM and B-H tracer. It was founded that Sm₂Fe₁₇N_x would decompose partly under high pressure, different atmosphere or rapid heating rate. Rietveld method was applied to calculate the content of different phase in sintering magnets. It was founded that the content of α -Fe in magnets increased from 2wt% of 100℃ to 32wt% of 600℃ with the improvement of temperature. For the first time, HRTEM was applied to analyse the microstructure of sintering magnets. It was founded that the decomposition of SmN and α -Fe was coherent with the matrix in a certain degree. The production was partly amorphous grain and partly crystal grain of within 10nm. The decomposition mechanism was discussed, founded that it was impossible to restrain the decomposition of Sm₂Fe₁₇N_x according to thermodynamics and kinetics. The decomposition behavior appeared a process that was easy to nucleate but difficult to grow.

Keywords: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, densification, magnetic powders, magnet, spark plasma sintering (SPS)

独 创 性 说 明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名：张东涛 日期：2005.4.5

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵循此规定）

签名：张东涛 导师签名：张东涛 日期：2005.4.5

第 1 章 绪论

1.1 前言

磁性材料是一类重要的功能材料,在现代工业和高科技领域中得到了广泛应用。习惯上按矫顽力的高低对磁性材料进行分类。矫顽力小于 100A/m (约 1.25Oe) 的称为软磁材料;矫顽力大于 1000A/m (约 12.5Oe) 的称为硬磁材料;矫顽力介于 $100\sim 1000\text{A/m}$ (约 $1.25\sim 12.5\text{Oe}$) 之间的称为半硬磁材料^[1]。硬磁材料 (Hard magnetic material) 经充磁至饱和后,去掉外磁后仍然能够保持磁性,所以又称为永磁材料 (Permanent magnetic material)。

永磁材料为人类社会的发展做出了重要贡献,是现代社会不可或缺的重要物质基础。已经在微波通讯、自动化、计算机、电机、仪表、汽车、音像、医学、石油化工等领域得到了广泛的应用^[2]。而且随着科学技术的进步和永磁材料的不断发展,它在现代工业及科学技术中的应用范围越来越广。本章主要介绍 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系永磁材料的研究进展及本研究的选题意义和研究内容。

1.2 永磁材料的发展过程

1.2.1 商品化的永磁材料

商品化永磁材料的发展可分为五个阶段:(1) 磁钢,包括 C 钢、W 钢、Co 钢等,其矫顽力和磁能积都很低;(2) Alnico 系铸造永磁体;(3) 铁氧体系永磁体,包括 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{Sr Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 系永磁体;(4) Sm-Co 系稀土永磁,这是永磁材料在磁性能方面一个质的突破,包括 1:5 系和 2:17 系 Sm-Co 系稀土永磁体(5) NdFeB 系稀土永磁。

Alnico 系铸造永磁材料的居里温度高,稳定性好,工作温度高,磁性能居中,主要缺点是含有战略金属元素 Co 和 Ni,性能价格比偏低,在永磁材料中所占比重逐年降低,目前在仪表、汽车、电机等方面有一定的应用。

铁氧体永磁体虽然磁性能偏低,温度稳定性差,工作温度低,但它的原材料资源丰富,价格低廉,因而在现代工业中得到了广泛的应用。

Sm-Co 系稀土永磁材料,包括 1966 年发现的 SmCo_5 和 1977 年发现的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$,磁性能十分优异,但含有稀土金属 Sm 和昂贵的战略金属 Co,价格比

较昂贵,限制了它的发展,目前主要用于航空航天及军事工业。

1983年,日本住友特殊金属株式会社的左川真人(Sagawa)等^[3]首先用粉末冶金的方法研制出高性能的NdFeB系永磁体,磁能积高达36MGOe(286.6kJ/m³),从而宣告了第三代稀土永磁材料的诞生。NdFeB系永磁体具有优异的磁性能,且原材料资源丰富,正逐步取代Sm-Co系永磁体和铸造永磁体,能否取代铁氧体,则取决于成本能否进一步降低,目前其产量逐年上升,2003年全世界烧结NdFeB已达18460吨^[4]。

NdFeB系永磁体的出现,具有划时代的意义,但是它也有一定的局限性:(1)磁体工作温度较低,稳定性差;(2)抗腐蚀性、抗氧化性较差。从而限制了它的应用范围,因此科研人员在改善它的磁性能及抗腐蚀性能的同时,一直在研究开发新的永磁材料。

1.2.2 研究中的稀土永磁材料

根据对稀土-铁二元化合物的研究结果,发现化合物中Fe-Fe原子间距太近,Fe磁矩区域性强,受其近邻原子影响较大,因而导致化合物的磁性能降低。如果引入间隙原子(如N, C, H等)到晶体结构中,晶胞膨胀导致Fe-Fe距离增大,Fe-Fe交换作用增强,Fe原子平均原子磁矩就会增大,居里温度将会升高^[5]。在这一理论指导下,人们将N原子引入到稀土-铁化合物中形成间隙型氮化物,成为磁学和材料学研究的热点,其中2:17、1:12、3:29三类间隙型氮化物,即R₂Fe₁₇N_x系、R₁(Fe, M)₁₂N_x系、R₃(Fe, M)₂₉N_x系间隙氮化物具有优良的内禀磁性能,引起了人们的广泛关注。另外,双相纳米晶稀土永磁体,其理论最大磁能积约为1MJ/m³,也是当前的研究热点^[6]。后面将对Sm₂Fe₁₇N_x系详细介绍,这里仅对其余几类材料作简单介绍。

1.2.2.1 R₁(Fe, M)₁₂N_x系间隙氮化物

1990年Coey发现R₂Fe₁₇N_x后不久,杨应昌等将N原子引入到RTiFe₁₁化合物中,发现晶胞膨胀使其内禀磁性能大大提高,从而开辟了间隙型氮化物稀土永磁研究的另一分支,并申请了发明专利^[7]。1:12间隙氮化物永磁是具有我国自主知识产权的稀土永磁,我国科研人员在这方面取得了不少有价值的成果^[8~10],也是当今稀土永磁研究的热点之一。1:12间隙氮化物为ThMn₁₂型结构,一般用R(Fe,M)₁₂N_x表示,R代表稀土(如Nd, Pr),M为稳定晶体结构的第三元素(如

Ti, Mo, V, W, Si, Al 等)。1:12 间隙氮化物饱和磁化强度为 1.54T, 磁晶各项异性场为 8~11T, 理论磁能积为 $406.0\sim 469.6\text{kJ/m}^3$, 居里温度为 740~780K。制备方法有普通球磨法、气流磨法、快淬法、机械合金化法等。

1.2.2.2 $R_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{N}_x$ 系间隙氮化物

1994 年 Li 等^[11]根据 X 射线衍射结果、Hu 等^[12]根据中子衍射结果报道了 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 三元化合物具有单斜晶结构, 空间群为 $P2_1/c$ 。但近来的研究报告^[13]显示: $A2/m$ 空间群比 $P2_1/c$ 能更好地描述这种结构, $A2/m$ 是 $P2_1/c$ 的一种极小非同构超群。自此之后, 一系列 $R_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$ 相 ($R=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Mo}$) 被证实存在, 对 3:29 化合物的研究迅速成为一个热点。然而 $R_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$ 作为单相存在的成分区间目前仍不清楚。

同 2:17 化合物一样, 氮化处理可以显著提高 3:29 化合物的磁性能。K. Koyama 等^[14]研究了 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{Z}_x$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$; $\text{Z}=\text{H}, \text{N}$) 化合物的结构性质和磁性能。氮原子进入化合物的间隙导致 a 轴和 c 轴伸长, 晶胞体积膨胀, 结果使得该化合物的饱和磁化强度、铁的原子磁矩、磁晶各向异性场、居里温度都得到提高, 同时使得 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$ 化合物的易磁化方向由易 a 轴转换为易 c 轴。其中 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{V})_{29}\text{N}_x$ 表现出优秀的磁性能。

1.2.2.3 双相纳米晶稀土永磁材料

传统的稀土永磁合金的矫顽力来源于磁晶各向异性, 在制备时应尽量避免合金中出现软磁相(如 $\alpha\text{-Fe}$ 相等), 因为软磁相具有非常低的矫顽力。20 世纪九十年代, R. Coehoorn^[15], J. Ding 等^[16]提出了“双相复合型纳米晶永磁合金”的全新概念, 这种合金中至少含有两个主要磁性相: 一是软磁相, 一是硬磁相(也称永磁相), 而且应具纳米尺度的微结构。硬磁相与软磁相通过交换弹性耦合而获得高剩磁和矫顽力。利用微磁学计算方法, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 合金中硬磁相仅占 9% 体积时, 其理论最大磁能积为 137MGOe ^[17]。

双相纳米晶永磁材料的高剩磁、高矫顽力和高磁能积的获得, 关键在于其具有纳米级微结构。T. Schrefl 等人^[18]扩展了 Stoner Wohlfarth 的经典理论, 并在研究中发现矫顽力随晶粒尺寸的增大而急剧降低, 其原因主要是具有纳米尺寸的粒子之间存在很强的相互作用。因此, 复合型纳米晶永磁材料的纳米尺度微结构是其永磁性的决定因素。

1.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系间隙氮化物稀土永磁

1990 年, 爱尔兰的 Coey 和 Sun Hong 介绍了利用气固反应合成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 间隙原子金属间化合物^[19], 引起了磁学界的极大关注。 R_2Fe_{17} 化合物在 300°C 以上通过不可逆反应吸收 N 形成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物。 R_2Fe_{17} 化合物吸 N 后, 晶体结构不变, 单胞体积膨胀, X 光特征衍射峰向小角度方向偏移, 居里温度和饱和磁化强度均显著提高。

在所有的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中, 室温时只有 $\text{R}=\text{Sm}$ 才显示易 C 轴各向异性, 并具有优良的内禀磁性能。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性能对比见表 1-1。

表 1-1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性能
Table 1-1 Intrinsic magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

类型	居里温度 T_C (K)	饱和磁化强度 $\mu_0 M_S$ (T)	磁晶各向异性场 $\mu_0 H_A$ (T)	最大磁能积 $BH_{\max}$ (kJ/m ³)	备注
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	746	1.57	15.6	470 (59MGOe)	[20~22]
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	580	1.61	8.0	512 (64MGOe)	[23]

同 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相比, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系间隙氮化物稀土永磁材料具有与 NdFeB 相当的内禀磁性能, 但具有更高的居里温度(高出近 160°C)、特别高的磁晶各向异性场, 同时热稳定性、抗氧化性和耐蚀性都优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。因此, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系间隙氮化物稀土永磁材料具有成为新一代稀土永磁材料的潜力, 其具有的优异内禀磁性能使它可以在很多领域得到应用, 尤其是在汽车电机等对磁体温度特性要求较高的领域; 另一方面, 由于稀土含量比 NdFeB 低, 原料成本并不比 NdFeB 高, 具备实用化的条件。所以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系间隙氮化物稀土永磁材料可以成为与 NdFeB 系相竞争的新一代永磁材料, 并在某些领域具有一定优势。

1.3.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的结构

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱型晶体结构的化合物, 其晶体结构见图 1-1^[24]。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物中存在四种间隙晶位: (1) 八面体 9e 间隙晶位, 它位于稀土原子层面; (2) 十二面体 3a、3b 间隙晶位, 3a 间隙位于 6c 哑铃晶位的两 Fe 原子之间; 3b 晶位位于沿 C 轴的两稀土原子层面之间。(3) 四面体 18g 晶位, 它也位于沿 C 轴的两稀土原子层面之间, 围绕着两稀土原子轴线呈均匀排布^[25~27]。N 原子仅能进入 9e 八面体晶位, 而一个单胞中存在 3 个八面体晶位, 故 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

化合物中最多含有 3 个 N 原子，即形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 。

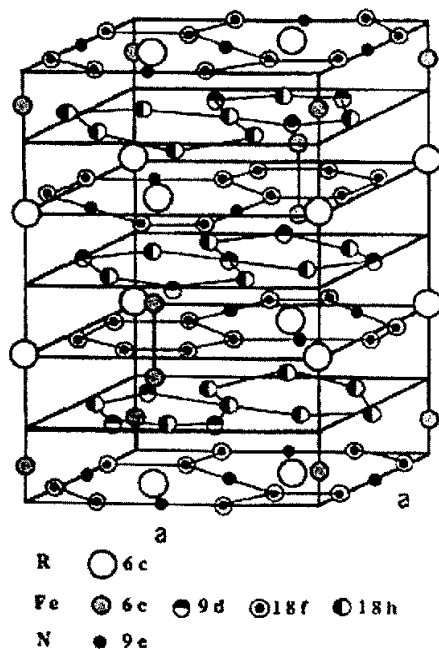


图 1-1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的晶体结构

Fig.1-1 Crystal structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

1.3.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的内禀磁性能和矫顽力机制

1.3.2.1 居里温度

R_2Fe_{17} 的居里温度很低 (240~480K)，原因是 R_2Fe_{17} 化合物中 Fe—Fe 原子间距过短，导致它们部分的成为反铁磁性耦合，交换作用十分弱，所以 T_C 很低。根据 Bethe-Slats 经验规律，当 Fe—Fe 原子间距扩大后，交换作用增强。而 N 原子引入 R_2Fe_{17} 化合物中最显著的影响是使 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的 Fe—Fe 原子间距增大^[28]，从而使 Fe—Fe 原子交换作用大大增强， T_C 就提高了。另外还有资料^[29,30]认为，居里温度的提高也可能是 Fe、N 原子间交互作用的结果。N 原子的引入一般能使 T_C 平均提高 400K，其中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的居里温度 T_C 约为 746K^[31]。

1.3.2.2 饱和磁化强度

Mössbauer 谱分析表明， R_2Fe_{17} 的 ^{57}Fe 的平均超精细场为 31T，而 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的 ^{57}Fe 的平均超精细场为 35T(Ce 化合物例外)，说明在 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中，除了哑铃位置的 Fe 原子对外，所有其它晶位上的铁原子磁距都有不同程度

的提高, 所以其饱和磁化强度有较大提高。其中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 约为 1.54T。

1.3.2.3 磁晶各向异性

在所有的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物是唯一具有易 C 轴各向异性的。间隙原子 N 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的磁晶各向异性场的影响主要来源于晶场相互作用的变化。特别是作用在 Sm^{3+} 离子上的二级晶场系数 A_{20} 的变化^[32]。N 原子的引入, 使得稀土次晶格各向异性显著增强, 在与 Fe 次晶格各向异性的竞争中占据优势。由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物中, 9e 间隙位于稀土原子层面, N 原子并不改变 A_{20} 的符号, 只是使得 A_{20} 变得更负, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$: $A_{20} \approx -50\text{Ka}_0^{-2}$; $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$: $A_{20} \approx -300\text{Ka}_0^{-2}$ ^[33]。所以只有二级 Stevens 因子 $q_y > 0$ 的稀土元素 Sm、Er、Tm 才可能表现为易轴各向异性。在室温时, 只有 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 唯一具有易 C 轴各向异性, 其各向异性场达 11.2~20.8T。

1.3.2.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的内禀磁参数与 N 含量的关系

N 含量对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的内禀磁性能有重要影响。N 原子数一般在 0~3.0 之间, 在某些情况下也可以大于 3.0。不过, 当 N 原子数为 3.0 时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能最好。

当采用纯 N_2 氮化时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中的氮原子数 X 一般在 0~3.0 之间连续变化。当氮原子数不同时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的点阵常数、单胞体积、内禀磁性能如 T_C 、 M_S 、 H_A 、 K_1 、 K_2 和分解温度均不同^[34]。当氮原子数 x 从 0 提高到 2.0 以上时, 点阵常数与单胞体积的增加趋于一个稳定值, T_C 与单胞体积的增加几乎成线性关系, 饱和磁化强度 J_S 也增加的较快; 但当 $X > 2.0$ 时, J_S 增加的较慢。而各向异性场 H_A 随氮原子数的增加几乎是线性的增加, 即 H_A 与间隙原子 N 的含量有关, 而且 H_A 主要由 K_1 的增加引起的。在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中, 实验得到的最大氮原子数为 $x = 2.94$, 则该化合物的 $J_S = 1.51\text{T}$, $K_1 = 8.4\text{MJ/m}^3$, $K_2 = 2.1\text{MJ/m}^3$, $H_A = 16800\text{KA/m}$, 外推到 $x = 3.0$ 时, $H_A = 17616\text{KA/m}$ 。

当采用 NH_3 或 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 氮化时, 氮原子数会大于 3。这时, N 原子不仅完全占满了 9e 八面体间隙位置, 还占据其他点阵间隙位置(如 18g 四面体间隙位置), 随 N 原子的增加, 各向异性场、饱和磁化强度及居里温度都降低^[35, 36]。

N 含量不仅对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的内禀磁性能有重要影响, 更重要的是它影响

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解温度^[37]。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的起始分解温度和显著分解温度都随 N 原子数的增加而增加。N 原子数 x 越接近 3, 分解温度越高, 一般在 500°C 以上, 所以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金氮化时要尽可能的氮化充分且均匀, 这样得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能才更好。

1.3.2.5 添加合金元素对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系稀土永磁材料磁性能的影响

部分添加元素能够提高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的某些内禀磁性指标, 但改变的幅度很小, 不足以使得粉末或磁体的技术磁性有质的变化; 总的来看, 添加元素大都降低氮化物的饱和磁化强度, 因而会降低剩磁。

添加其他稀土元素如 Ce、Nd、Pr、Y 等替代部分 Sm 原子都使得磁晶各向异性下降^[38,39]。但少量的 Nd、Pr 替代可以稍稍提高 $(\text{Sm}, \text{Nd})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的饱和磁化强度^[38,40]。

添加少量其他 3d 合金元素替代 Fe, 如 Cr、Al、Si、Ti、V、Mn、Ni、Ga、Zr、Nb 和 Mo 等, 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 内禀磁性能的改变幅度不大^[41-44]。文献^[45]系统研究了不同的金属元素(Nb、V、Ti)部分替代 Fe 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性能的影响, 发现所形成的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_x$ 的居里温度和自发磁化强度都比 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 低。而文献^[46]发现用 V、Ti 部分替代 Fe 后, 由于 V、Ti 与 N 的结合力比 Fe 的强, 因而可以加速氮化, 但是磁性能下降。

不过很多研究表明, 添加少量的 Co 后可提高氮化物 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{N}_x (x < 0.3)$ 的内禀磁性能^[47-49], 其居里温度和各向异性场在一定范围内随 Co 含量的增加而提高, 居里温度最高可提高 100K, 达到 845K。

有些元素的添加可以提高 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_x$ 的分解温度, 表 1-2 给出了 S.Sugimoto^[50]的测量结果, 可以看到, 除 Ni 外其他元素都提高氮化物的分解温度。所以可以通过添加少量合金元素来减少氮化过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 的生成数量, 也可以调整氮化温度和氮化时间来优化磁粉的制备工艺。

表 1-2 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1})_{17}\text{N}_x$ 的分解温度
Table 1-2 Decomposition temperature of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1})_{17}\text{N}_x$

添加元素(M)	Fe	Co	Ni	Cr	Mn	Al	Ga	Ti
分解温度($^\circ\text{C}$)	547	577	490	661	587	580	600	580

1.3.2.6 矫顽力机制

关于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 矫顽力机制的问题一直都处在探讨之中, 没有确切的结论。

J. Ding^[51]等最先用机械合金化法制备出了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉, 他们研究磁粘滞结果后认为, 机械合金化得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的矫顽力主要为晶界上的钉扎机制控制; 但对此还有不同看法, X.C. Kou^[52,53]等通过微磁学理论系统分析了 MA 法得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的矫顽力行为, 认为矫顽力为反磁化畴形核机制。

K.H. Moller 等^[54]研究了用 Zn 粘结的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体磁化曲线后认为, 小颗粒 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 为单畴颗粒磁转动机制, 大颗粒为反磁化畴形核机制; P. Pawlik^[55]研究了外磁场方向与易磁化方向的夹角 θ 和磁体矫顽力的关系, 认为矫顽力机制为形核机制。

国内 Hu Jifan 等^[56-58]观察了大颗粒 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的畴结构在外磁场下的变化情况, 运用微磁学理论对磁体的矫顽力随温度的变化规律进行了分析, 认为 Zn 粘结和爆炸烧结的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的矫顽力主要由靠近晶粒表面的形核场控制。杨俊^[59]认为 HDDR 法制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体, 其矫顽力是由形核机制和单畴颗粒磁距转动机制共同决定的。

综合看来, 大多数研究结果倾向于认为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 矫顽力的机制为形核机制。

1.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁粉的研究

1.4.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁粉的制备工艺

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 间隙氮化物磁粉的制备方法主要有熔体快淬法、机械合金化法、HDDR 法和粉末冶金法等四种方法, 见图 1-2。另外, 还原扩散法在工业上也得到了应用。

(1) 熔体快淬法 (RS 法)

快淬法 (Rapid Solidification), 是将母合金熔融后, 从喷嘴喷射到高速转动的铜辊上, 溶液快速凝固成非晶薄带, 然后破碎成粉后晶化退火, 即制得快淬 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉, 再经氮化得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 。快淬法在 NdFeB 磁体的研究和生产中应用的很成功, 但在 SmFeN 的研究中用的并不多。因为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能对结构十分敏感, 而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 母合金薄带的晶体结构与其成分和快淬速度、晶化温度等密切相关, 其工艺条件和参数要求较为苛刻, 虽然有人对此进行了研究^[60-63], 但发现易生成非 2:17 型的 TbCu_7 型相, 难以得到理想的单相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合

金, 因而磁性能较差。这种方法制备的磁粉为各向同性粉, 剩磁低, 磁能积不高。且其工艺条件要求苛刻, 难以进行规模生产。

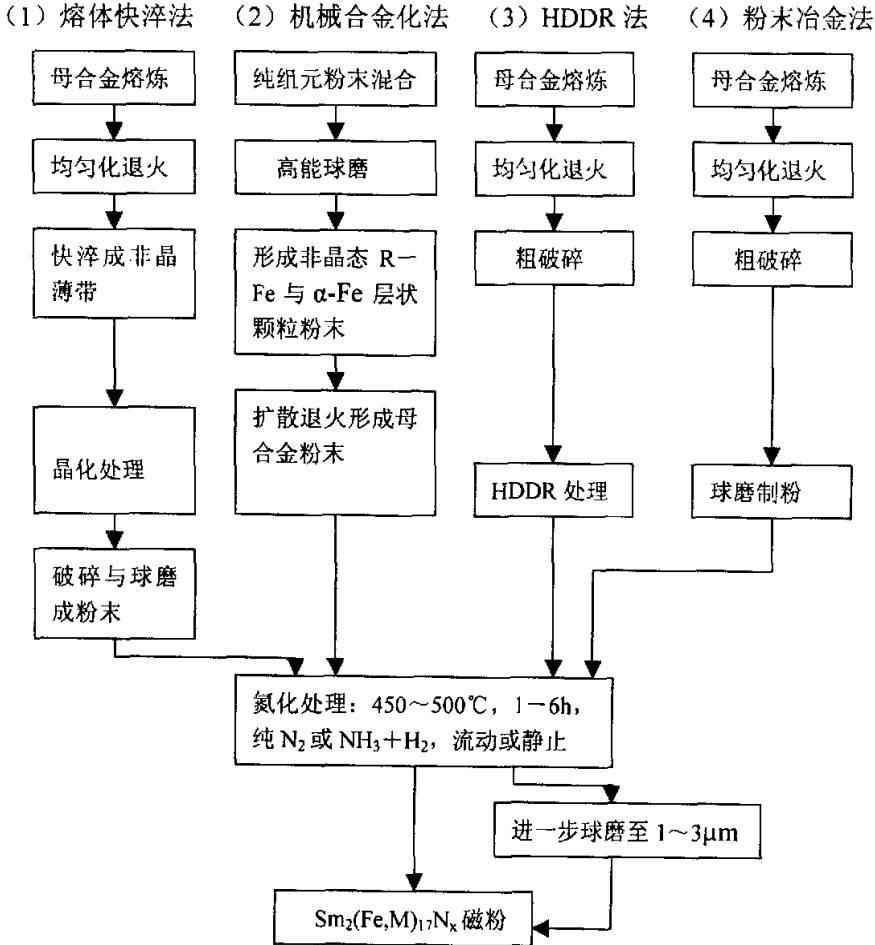


图 1-2 $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}\text{N}_x$ 磁粉的制备方法

Fig.1-2 Fabricated methods of $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}\text{N}_x$ magnetic powder

(2) 机械合金化法 (MA 法)

MA 法是将各种单质组元混合, 按 10:1~50:1 的球料比加入钢球, 一起进行高能球磨, 由于钢球的撞击使组元破碎、相互焊合、扩散反应等, 最终一方面得到超细的粉体; 另一方面可形成新的合金粉, 或形成非晶后再经晶化退火形成纳米晶的合金粉。MA 法在材料制备方面应用的非常广泛, 在 SmFeN 方面也应用的较多^[64,65]。这种方法由于可得到纳米晶的微观组织, 因而具有极高的矫顽力。在所有 SmFeN 的制备方法中, MA 法获得的矫顽力是最高的, A. Teresiak 用此

方法获得的 SmFeN 粉末的矫顽力高达 $3.7\text{T}^{[66]}$, 而 C. Kuhrt 制得的磁粉的室温内禀矫顽力达到了 $4.4\text{T}^{[67]}$ 。我国沈阳金属所的 Liu Wei 等^[68]也用 MA 法获得了 $H_{\text{ci}}=44.0\text{ kOe}$, $B_r=8.0\text{ kG}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=14.3\text{ MGOe}$ 的磁粉。

这种方法得到的磁粉为各向同性磁粉, 剩磁较低, 因而磁能积并不高。

(3) HDDR 法

HDDR 是 hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination 的简称, 即吸氢—歧化—脱氢—复合。HDDR 法的基本原理是稀土金属间化合物在 H_2 作用下发生吸氢、脱氢过程, 实现晶粒的细化, 从而获得亚微米级晶粒。这种方法是 1989 年日本三菱公司的 Takeshita.T 等^[69]发明的, 目前在 SmFeN 的制备中也用的很多^[70~73]。HDDR 法制备的磁粉的矫顽力也很高, M. Kubis 等^[74]用此法得到的磁粉的矫顽力达到了 3.0T 。HDDR 得到的磁粉是各向同性的, 剩磁较低, 磁能积也不高。

(4) 粉末冶金法

粉末冶金法是将熔炼的母合金均匀化退火后, 通过球磨破碎制粉, 然后氮化得到 SmFeN 磁粉的方法。由于均匀化退火的组织晶粒较大, 最后球磨至 $3\mu\text{m}$ 左右时的粉末为单晶体, 因而制得的磁粉为各向异性粉。这种方法工艺简单、重复性好、可规模生产, 且能得到各向异性粉, 所以这种方法得到了最广泛的研究^[75~77]。R. Arlot^[49]则报道了通过球磨时添加某种表面活性剂, 获得了 $B_r=15.1\text{ kG}$, $H_{\text{ci}}=11.1\text{ kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}$ 高达 46.8 MGOe 的 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_{2.9}$ 磁粉, 用环氧树脂粘结后磁体的 $(\text{BH})_{\text{max}}=18.4\text{ MGOe}$ 。

表 1-3 不同方法制备的磁粉性能的比较:

方法	$H_{\text{ci}}(\text{MA/m})$	$B_r(\text{T})$	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{kJ/m}^3)$	参考文献
MA 法	2.3	0.75	102	[78]
快淬法	0.71	0.91*	104	[79]
HDDR 法	2.2	0.77	100	[80]
粉末冶金法	0.88	1.51	372	[49]

快淬法、机械合金化法、HDDR 法制得的磁粉可以获得很高的矫顽力, 原因在于获得了纳米级或亚微米级的晶粒尺寸。但由于得到的都是各向同性粉, 剩磁不高, 因而磁能积也不高, 一般在 100kJ/m^3 左右, 见表 1-3。而粉末冶金法可以

获得各向异性的磁粉,其最大磁能积远高于前三种方法制备的磁粉,因而粉末冶金法是制备高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉最有效的方法。

(5) 还原扩散法

除上述主要的四种方法外,日本住友金属矿山公司近来实现了用还原/扩散工艺大规模制备各向异性 SmFeN 磁粉^[81]。即将 Sm_2O_3 、Fe 粉、Ca 粒混合后,在一定温度下保温发生还原扩散反应,再将多余的 CaO、Ca 除去即得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉。这种方法的优势是可以利用廉价的 Sm_2O_3 作原料,可降低生产成本。

1.4.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁粉的表面处理研究

为了提高磁粉的抗氧化性,有必要对磁粉表面进行处理。同时,经表面处理的磁粉填充率高,分散均匀,与基体有良好的粘结性,并能在磁场中有良好的取向,使磁体具有理想的磁性能。因此,磁粉的表面处理是非常重要的。

尽管关于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的表面处理的研究鲜见报道,但关于其他磁粉的表面处理内容已经有不少研究^[82],可以作为对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面处理的参考。

磁粉表面处理方法有表面包覆处理、表面微氧化、氮化及氟化等方法,其中最常见的是表面包覆处理法,其基本原理是将磁粉在特定的介质中经过适当的物理与化学处理后,包覆一层化学涂层物质。常见的表面包覆涂层物质有四类:(1)有机试剂,如偶联剂(包括硅烷、钛酸酯、磷酸酯和铝酸酯等)、表面活性剂等;(2)聚合物;(3)无机物;(4)金属及其化合物等。

其中,硅烷偶联剂用的较为广泛^[83]。硅烷偶联剂具有有机和无机两种官能团,一方面可以和无机磁粉表面结合形成包裹层,以阻止磁粉的氧化来提高磁体的磁性能。另一方面能和有机粘结剂偶联,以提高磁体整体强度。偶联剂的表面包覆方法主要采用溶液覆膜法,即在溶液中通过表面吸附或表面化学反应与磁粉表面形成偶联剂分子层。例如,在高速捏合机中采用含硅烷偶联剂的甲苯溶液处理 NdFeB 磁粉是一种被广泛采用的方法。而更简便的方法是,可以将磁粉直接放入含有硅烷偶联剂的有机溶剂(如丙酮、酒精等)中,浸泡一段时间后干燥,就可在磁粉表面包覆上一层硅烷分子层^[84]。

1.5 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁体的研究

1.5.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的研究

1.5.1.1 粘结磁体制备工艺

粘结磁体按加工方法分,可分为压缩磁场成形(即压制成型)、挤压磁场成型和注射磁场成型磁体。其中,压缩磁场成形可使磁粉具有最高的体积填充率,因而得到了广泛的应用。

目前压制成型普遍采用常温下压制,即室温压制,在这种情况下,受模具承受力及磁粉抗损坏能力的限制,不能单纯靠增加压力来提高磁体密度;而且 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉矫顽力高,要求的取向场很大,在不具备足够大的取向场的条件下,通常的取向方法难以实现理想取向。因此这两个因素决定了“室温压制”难以达到较高的密度和取向度。

1996年,松永秀树等人^[85]以各向异性 NdFeB 粘结永磁的高性能化为目的,研究了压制成型的润滑性以及粘结剂的固化温度对磁性的影响。结果表明,通过“温压成型”(80~100℃),可有效提高 NdFeB 粘结磁体的密度和取向度。通过适当加热,使粘结剂软化,提高磁粉与模具之间的润滑性,可实现在不增加压力的情况下,提高磁粉填充率和磁体密度的目的;另外,通过加热可降低磁粉的矫顽力,使磁粉易于取向。同时,润滑性的改善也有利于磁粉的转动和取向。这两个因素可使磁体的取向度较室温压制有大幅度提高。由于“温压成型”能较好地提高粘结磁体的密度和取向度,因而可使粘结磁体的磁能积大幅度提高。

1.5.1.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体

经过科研人员的努力, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的研究已取得了一些进展。

Hiroshi Yamamoto^[76]用环氧树脂粘结的 $(\text{Sm}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{17}\text{N}_{3.07}$ 磁体的 $(\text{BH})_{\max}=101.8\text{kJ/m}^3$ 。而 Suzuki 等人在 1993 年的斯德哥尔摩的磁学会议上,报道了他们制备的环氧树脂粘结磁体的磁能积高达 19.4MGOe ^[86]。

近来,国外一些研究人员用光化学沉积法在粉末的表面沉积一薄层的 Zn (<1wt%)^[48,49,87],这大大提高了粉末的耐腐蚀性和热稳定性。并且由 Zn 包覆的粉末制备的各向异性环氧树脂粘结磁体有最高的 $(\text{BH})_{\max}$,为 176kJ/m^3 ^[88],这是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体所报道的至今为止的最高值。

国内对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 也进行了一些研究,文献^[59]等制备出磁能积为 7.5MGOe 的 SmFeN 磁体;文献^[89]采用 Zn 为粘结剂得到磁能积约为 2.3MGOe 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体。还有一些单位也做了不少研究,但获得的磁性能都不太高。

从国内外的研究现状来看,国内对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的研究与国外相比,差距还是相当大的。

1.5.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体的研究

由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在 600°C 以上会发生分解^[90], $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x \rightarrow \text{SmN} + \alpha\text{-Fe}$, 所以很难用传统方法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体,但研究人员还是进行了一些尝试。

A. Handstein 等^[62]采用 425°C 、200bar 热等静压制备的磁体密度为 $6.7\text{g}/\text{cm}^3$, 矫顽力为 2.9T, 但剩磁下降, 退磁曲线的形状恶化。Tsutomu Mashimo 等^[91,92]采用爆炸成型 (shock-consolidated) 制备了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 块体。其方法是使装在特殊装置里的粉末在爆炸产生的高压下瞬间成型, 没有或少量发生分解反应, 得到致密度较高的块体。其实验的冲击压力为 14.6GPa, 压结后密度为 $7.33\text{g}/\text{cm}^3$, 性能为: $\text{Br}=11.4\text{kG}$, $\text{Hci}=5.7\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=21.9\text{MGoe}$, 但工艺条件复杂且很难控制。

而 X. Chen^[93]和白书欣^[94]等采用先制备出 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 多孔烧结体, 然后再进行氮化的方法, 制得了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体, 但磁性能很差。

1.6 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系稀土永磁研究中存在的问题

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系永磁材料的研究已取得很大进展, 但还未能真正成为具有实际意义的第四代永磁材料, 说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系永磁材料研究中还存在一些问题, 主要有以下几点:

(1) 磁性能不稳定, 磁性能和理论值之间的差距较大。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉和磁体的制备需要经历一系列严格而复杂的工序, 而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能对工艺参数极为敏感, 所以重复性较差; 另外由于制备手段落后和理论研究不足等因素的限制, 得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的性能远低于理论值。所以要想成为有竞争力的稀土永磁材料, 还必须在工艺和理论上继续加强研究。

(2) 磁体方面的研究内容不够。当前对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的研究中关于磁粉的内容较多, 而磁体的研究较少。原因是高性能的磁体难以制备, 因为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉必须细磨至 $1\sim 3\mu\text{m}$ 才能获得高矫顽力, 细粉很容易团聚和氧化, 且造成取向度和密度不高, 使得到的磁体大多性能不高。

此外, 有关 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的抗氧化腐蚀性和温度特性的研究很少, 而这正是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的优势之一, 需要对此加以研究。

(3) 高温分解问题。当前对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 高温分解的研究还非常少, 目前仅对粉末氮化时温度过高造成的分解等有些介绍, 对制备烧结磁体时的烧结或分解研究还未见详细报道, 有必要对此进行探索研究, 为烧结磁体的制备提供参考。虽然常规的粉末烧结法不能制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体, 但一种非常先进的烧结技术——放电等离子烧结技术 (SPS) 将为解决这一难题提供一个新思路。

1.7 放电等离子烧结技术 (SPS)

放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS)^[95,96], 又称等离子活化烧结 (PAS)^[97]。放电等离子烧结技术是 1960s 在美国发明, 1990 年日本推出了可用于工业生产的第三代产品, 具有 10~100t 的烧结压力和 5000~10000A 的脉冲电流。SPS 技术已被日本、欧美的高校和研究机构广泛用于功能梯度材料、热电材料、铁电材料、磁性材料、复合材料、纳米材料等领域的制备加工和研究开发。

1.7.1 SPS 装置

SPS 系统由如下部分组成: 加压系统 (油压)、循环冷却系统、烧结气氛控制系统 (真空或氩气、氮气)、直流脉冲电源、温度测量系统、位置测量系统及位移速率测量系统, 各种内锁安全装置和这些装置的中央控制操作面板。如图 1-3^[98] 所示。

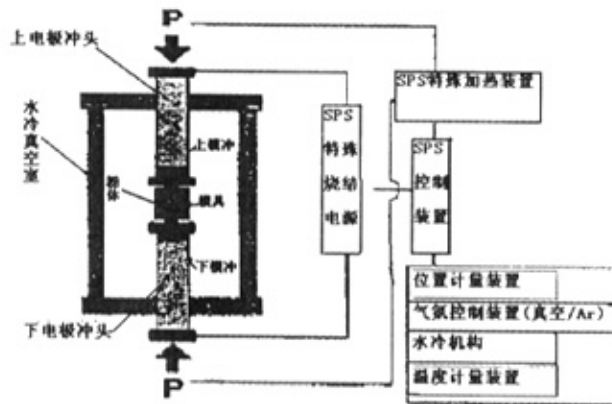


图 1-3 放电等离子烧结系统示意图

Fig.1-3 Sketch of spark plasma sintering system

1.7.2 SPS 烧结机理

等离子体是由电子、正负离子和中性原子构成的一种体系, 因这种物质形态有别于固、液、气态而被称为第四态^[99]。产生等离子体的方法包括加热、放电和

光激励等,而放电产生等离子体的方法有直流放电、射频放电和微波放电等。SPS 利用的就是直流放电等离子体。

SPS 烧结原理示意图如图 1-4,该系统利用脉冲能、等离子体、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结过程。烧结过程示意图如图 1-5。其烧结过程主要分为激发等离子体、利用等离子体作为导电介质而直流加热两过程。

- (1) 瞬间脉冲大电流产生的电磁场使颗粒发生极化,当局部场强(曲率半径小处)达到足够强度时,就可以击穿颗粒间惰性膜而发生间歇放电。
- (2) 放电时电磁场能变为热能,在局部瞬时可产生成千上万度的高温,使颗粒表面及颗粒之间的物质受到激发而产生等离子体。
- (3) 随着脉冲电流 on-off 过程频繁进行,等离子体不断增多。
- (4) 停止脉冲电流,通以直流电加热。在样品内部以等离子体作为导电载体而形成电流。等离子体裹在颗粒表面,在电场作用下,定向移动,并在颗粒交接处汇集(局部电流密度变大),形成高温烧结点。
- (5) 颗粒交接点由于高温而发生蒸发扩散等物质迁移,在压力作用下,发生局部塑性形变,接触由点至面,烧结点逐渐增多且均匀分布开,进入全面烧结阶段。

由此可见,SPS 具有许多新颖的特点^[100~102]。它在粉末之间能瞬时产生放电等离子体,使被烧结体内部每个颗粒均匀的自身发热,并且使颗粒表面活化更易于烧结,可以实现快速、低温烧结;同时在烧结时在样品两端施加压力,可以使烧结体更加致密和降低烧结温度。这样就可以在极快的升温速度(0~600℃/分可调)、较低的烧结温度(比普通烧结温度低 100~200K)、极短的保温时间(0~5min)、较高的烧结压力(0~20t 可调)下制得晶粒细小、均匀致密的烧结体。与热压、热等静压等相比,SPS 具有操作简单、不要求熟练技术、烧结速度快、烧结温度低、晶粒细小等特点。

北京工业大学 2001 年 5 月引进了 SPS3.20-MK-V 型放电等离子烧结系统,在热电材料、陶瓷材料、硬质合金、功能梯度材料、纳米材料和稀土永磁材料等方面做了大量的研究工作,其中在稀土永磁材料方面的烧结制备方面积累了相当的经验,并取得了一些成果^[103]。因此,考虑能否将 SPS 技术应用于 $\text{Sm}_2(\text{Fe,M})_{17}\text{N}_x$ 磁体的制备,如果成功的话,将具有非常重要的实际应用价值。

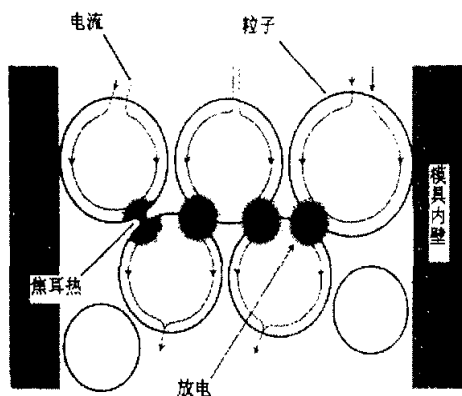


图 1-4 SPS 烧结原理示意图

Fig.1-4 Sintering sketch of SPS

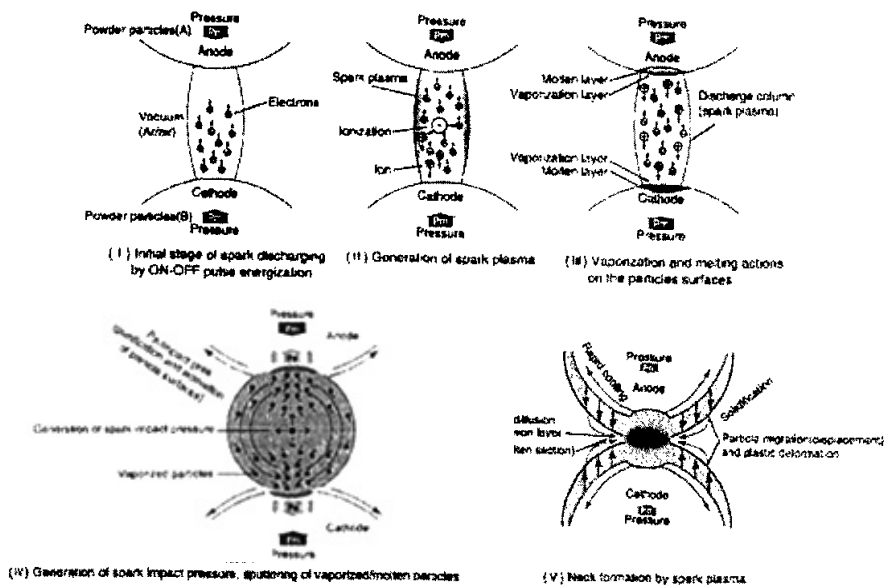


图 1-5 SPS 烧结过程示意图

Fig.1-5 Sintering process sketch of SPS

1.8 选题意义及研究方案

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系稀土永磁材料的研究中,磁粉的抗氧化问题,粘结磁体的取向和高性能化问题,以及粘结磁体的温度特性和抗腐蚀性问题是急待解决的实际问题。而如何避免 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 高温分解,制备出烧结磁体更是研究人员非常关心的问题。

因此,本研究首先采用传统粉末法制备出工艺简单、经济、性能稳定、可批量生产的高性能磁粉,然后利用 SPS 制备粘结磁体,对这些磁体进行抗腐蚀性、温度稳定性方面的研究。同时利用 SPS 具有的特殊烧结特点来尝试制备烧结磁体,并对 SPS 烧结过程的相关机理进行研究。

基于以上考虑,本论文选定了以下的几个研究方面:

- 1) 采用传统粉末法研制高性能的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉,对各工艺环节进行优化。并对磁粉表面进行包覆处理,研究磁粉的抗氧化性。
- 2) 利用 SPS,采用不同的工艺制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体,并对磁体的取向和高性能化进行研究,并对粘结磁体的温度稳定性、抗腐蚀性等进行研究。
- 3) 采用 SPS 技术制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体,对烧结磁体的微观结构和分解机理进行研究。

第 2 章 实验方法与实验原理

2.1 实验方法和主要设备

2.1.1 实验方法

采用 DT-2 工业纯铁、纯度为 99% 的稀土金属 Sm 和工业纯金属 Co 为原料，在中频感应熔炼炉中，氩气保护下熔炼出名义成分如下的母合金：

$\text{Sm}_x\text{Fe}_{17}$, $x = 2.35、2.5$ 。即多加 15、20wt% 的 Sm 烧损量。

然后在水冷铜模中铸造成型，铸锭按照图 2-1 的工艺路线进行处理。

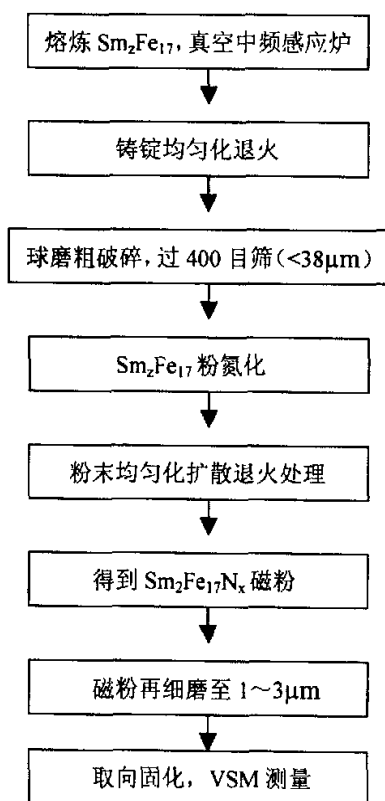


图 2-1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉制备工艺流程图

Fig.2-1 Preparation diagram of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders

磁粉制备工艺具体说明如下：

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金铸锭在真空下于 1050°C 均匀化退火 10~30h，然后粗破碎成粒度为 400 目 ($38\mu\text{m}$) 以下的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末。粉末在 1atm 高纯氮气、 $425\sim525^\circ\text{C}$ 下氮

化 1~9h, 然后抽出氮气, 充入 1atm 高纯 Ar, 再在 500℃ 下均匀化 1.5h, 得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉。粗粉再球磨一定时间, 使磁粉细至 1~3 μm 左右, 得到高矫顽力的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 单晶细粉。磁粉经 3T 脉冲磁场取向、固化后用 2T 的 VSM 测量其磁特性。

粘结磁体制作工艺:

将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉和不同比例的环氧树脂混合后, 放入 10mm×10mm 的方孔无磁高强度金属模具内, 在 2T 的磁场、140MPa 的压力和 80~140℃ 左右的温度下温压取向成型, 然后经 SPS 于 150℃、600MPa 下固化 5 分钟, 得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体。

烧结磁体制作工艺: 将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉放入直径为 $\Phi 10\text{mm}$ 、高为 24mm 的圆孔硬质合金模具内, 磁粉不取向, 经 SPS 于不同的烧结温度、不同的烧结压力下制得烧结磁体。无特殊说明时, SPS 烧结条件都是: 真空度为 10^{-2}Pa , 升温速率为 50℃/分, 保温时间为 5 分钟。

2.1.2 实验主要设备

2.1.2.1 高温真空退火炉

使用温度上限为 1600℃, 真空度可达 10^{-4}Pa , 用于母合金锭的均匀化处理。

2.1.2.2 氮化用管式真空炉

使用温度上限为 1200℃, 真空度可达 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$, 有效炉膛尺寸为 $\Phi 105\times 400$ 。

2.1.2.3 手套箱

其中充满 1 大气压的高纯 Ar, 合金锭及磁粉在其中存放、操作, 以防氧化。

2.1.2.3 行星式球磨机

球磨机为 GN-2 型高能球磨机, 球磨机的机械结构示意图如图 2-2 所示, 其电压在 0~110V 间连续可调, 通过调整球磨机的工作电压, 使其达到一定的转速, 其最大转速可达 700r/m。球磨罐的直径为 70mm, 高度为 70mm, 磨球选用直径在 4~15mm 之间的 GCr15 钢球, 大小不

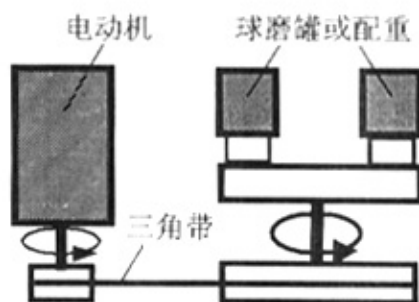


图 2-2 高能球磨机结构示意图（俯视图）

Fig. 2-2 Sketch of high energy ball mill

等的钢球按一定比例配成，球料比 15:1，本实验所用转速为 270r/m。

2.1.2.4 滚动球磨机

球磨罐的直径为 140mm，高度为 130mm，磨球选用直径在 4~18mm 之间的 GCr15 钢球，大小不等的钢球按一定比例配成，球料比 15:1。球磨机转速恒定为 145r/m。

2.1.2.5 粘结磁体温压成型装置

用于制备各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温压成型装置主要包括磁场取向系统、压制系统和加热系统。其示意图如图 2-3 所示。温压取向过程如下：将模具加热到 80~140℃后，装粉、取向、压制。在取向过程中压制，保持取向度，取向场 2T，压强 140MPa。

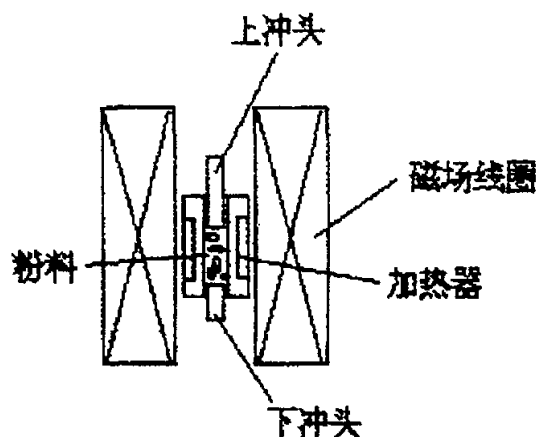


图 2-3 制备各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温压成型装置示意图

Fig.2-3 Sketch of anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ bonded magnets fabricated by warm compaction equipment

2.1.2.6 放电等离子烧结 (SPS) 系统

实验中使用日本住友炭矿业株式会社制造的研究用小型 SPS3.0 系统进行实验。该设备的最大烧结压力为 20 吨，直流脉冲发生器额定输出为 10000A。SPS 装置的结构示意图见图 1-3。

2.2 测试方法及设备

2.2.1 密度和 N、H 含量

密度测定。样品的密度采用排水法测得。

N 含量测定。采用美国 LECO 公司生产的 TC-436 型氧氮测定仪分析样品中的 N 含量。其原理如下：

在氮气氛下，石磨坩锅中的试样经脉冲加热熔融，试样中的氧以 CO 的形式析出，试样中的氮以 N₂ 的形式析出，析出的 CO 和 N₂ 在氮气流载带下，经氧化铜将生成的 CO 氧化成 CO₂，进入红外检测仪中测定氧含量。之后，经过碱石棉，CO₂ 被吸收，氮气流载带 N₂ 进入热导检测器中进行氮的测定。

H 含量测定。采用高频感应炉加热—热导检测法测定氢含量。原理如下：

在氮气的惰性气氛中，试样在高频感应炉内加热熔化，试样中的氢以分子状态析出，被氮载气载带进入热导池中进行检测，仪器根据相应信号和试样重量计算出氢的含量。

2.2.2 磁性能

采用 LX-VSM-1 型振动样品磁强计 (VSM) 测量磁粉的磁性能，测量得到的数据未做修正。采用 DGN-3 型多功能永磁测量仪测量磁体的磁性能。

2.2.3 X 射线分析、差热分析

X 射线分析采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪，使用 Cu 靶的 K α 辐射（电压 35V，电源 35mA， $2\theta=20\sim80^\circ$ ，波长 0.154059nm）测量粉末和块体的 X 射线衍射图样，从而确定样品的相组成及相结构。

差热分析在 STA449C 型 (NETZSCH 公司) 综合热分析仪上进行。升温速率为 10k/min。

2.2.4 X 射线光电子能谱分析

XPS 分析采用 Kratos 公司的 Axis Ultra X 射线光电子能谱仪测定表面组成。其测试条件为 Mono Al K α ，管压 15 kV，管流 15 mA。分谱图和全谱图扫描步长分别为 0.1 和 1.0 eV。用 Cls 的结合能 284.8 eV 定标。

2.2.5 红外光谱分析

红外光谱分析在 P-E FTIR-1730 型傅立叶红外光谱仪上进行, 其波数范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, 分辨率可达 1cm^{-1} 。用来检测 KH550 偶联剂包覆前、后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面的官能团变化, 固体样品与 KBr 粉末一起混合、研磨、压成薄片进行测试, 液体样品直接涂于样品架上进行测试。

2.2.6 俄歇电子能谱分析

采用 PHI-610 俄歇电子能谱仪对包覆前、后的磁粉表面进行元素分析。

2.2.7 扫描电子显微分析 (SEM)

采用 HITACHI S-3500 扫描电镜、FEI Quanta 200-EDAX Genesis 2000 型扫描电镜及 JEOL JSM-6500F 型场发射高分辨扫描电镜观察粉末形貌、粉末颗粒大小、块体形貌及组织结构等, 并进行电子能谱分析。

2.2.8 透射电子显微分析 (TEM)

采用 JEOL 2010 型透射电镜观察烧结块体的形貌, 进行选区电子衍射分析。

2.2.9 高分辨透射电子显微分析 (HRTEM)

采用 300KV 的 TECNAI F30 场发射透射电镜(FEI)观察烧结体的微观结构。F30 场发射透射电镜电子束斑小, 直径最小 1nm 的微小束斑可得到 1nA 的束流, 其亮度是 LaB6 灯丝的 100 倍。它可以做纳米束电子衍射 (NBED) 和纳米区域的 X 射线成份分析 (EDS)。其点分辨率为 0.205 nm (300kV), 线分辨率为 0.102 nm (300kV)。放大倍数为 51~100 万倍。

第3章 高性能各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的研究

本章对单相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的制备工艺进行了研究, 然后对氮化工艺、球磨工艺进行了详细的研究, 得出了制备高性能磁粉的最佳工艺参数。另外, 对细磨后的磁粉进行了表面处理, 研究了其抗氧化行为。

3.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的制备

图 3-1 为 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 铸锭的扫描电镜照片。可以看到铸锭明显由三种物相组成, 黑色树枝状组织、灰色组织和白色组织。对图 3-1(b)中的这三种物相进行了能谱分析 (EDAX), 结果见表 3-1。其中黑色的树枝状组织为 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 灰色组织为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 基体相, 白色组织为富 Sm 相 SmFe_2 和 SmFe_3 。即 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 铸锭由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和富 Sm 相 (SmFe_2 和 SmFe_3) 组成。

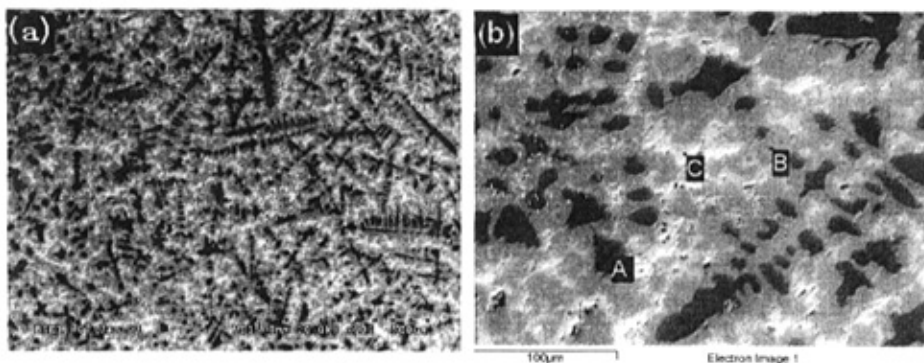
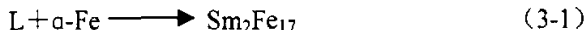


图 3-1 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 铸态的 SEM
(a) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 铸态(100 $\times$) (b) $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 铸态(400 $\times$)
Fig.3-1 SEM of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ cast alloy

表 3-1 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 铸锭的 EDAX 结果
Table3-1 EDAX results of $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ cast alloy

区域	Sm (at%)	Fe (at%)	Total (at%)	相成分
A	2.11	97.89	100	$\alpha\text{-Fe}$
B	11.98	88.02	100	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$
C	28.16	71.84	100	SmFe_2 、 SmFe_3

由 Sm-Fe 二元合金相图可知, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物是通过包晶转变形成的, 即母合金溶液冷却过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 相首先结晶, 然后通过包晶反应:



生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相, 由于包晶反应不完全, 会存在 $\alpha\text{-Fe}$ 、 SmFe_2 、 SmFe_3 等相, 所以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金铸锭中成分很不均匀。其中, 软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 的存在会直接造成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的磁性能显著下降, 而合金中的富 Sm 相(SmFe_2 、 SmFe_3)在后面的氮化处理时会分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 也会造成材料磁性能的下降。

图 3-2 为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_{2.5}\text{Fe}_{17}$ 的铸锭经 1050°C 退火 30 小时的 X 射线衍射图。可以看出, 两种合金中主相均为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相, 已不存在 $\alpha\text{-Fe}$, 但都还存在富 Sm 相 (SmFe_2 和 SmFe_3)。不过, 在 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$ 的合金中富 Sm 相的含量很少, 说明其烧损量控制的比较合适。

图 3-3 为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$ 合金在 1050°C 下, 分别退火 10 小时和 30 小时的显微组织照片 (背散射模式)。其中, 灰色的基体为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 主相, 白色的为富 Sm 相。从图 3-3(a)可以看出, 合金经过 10 小时的均匀化之后, $\alpha\text{-Fe}$ 相已经消除, 但是富 Sm 相仍然较多, 进一步将均匀化时间延长到 30 小时 (图 3-3(b)所示), 合金中的富 Sm 相进一步减少, 这对于氮化后获得良好的磁特性十分有利。因此, 退火工艺以 1050°C 、退火 30 小时比较合适。

本实验条件下, 名义成分为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$ 的母合金锭, 在 1050°C 、退火 30 小时后可以得到单相性较好的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金锭。

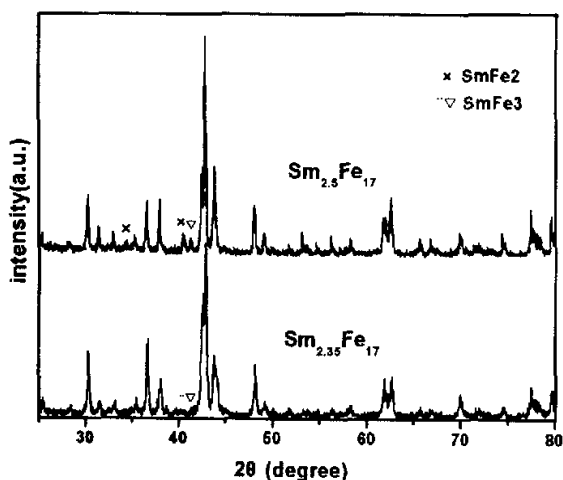
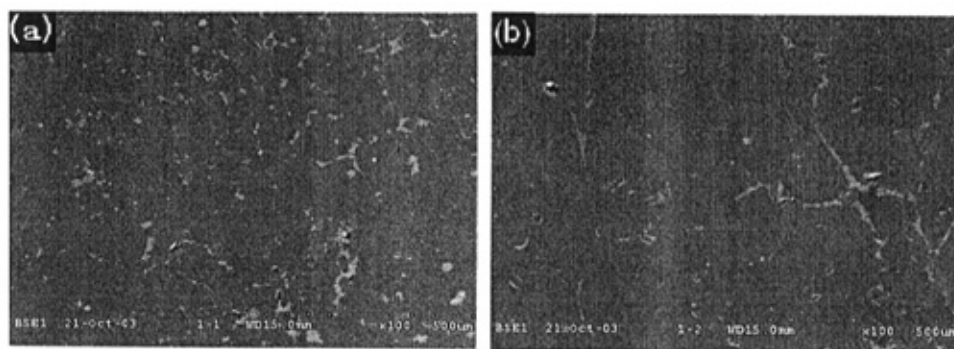


图 3-2 不同 Sm 含量的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金 XRD 图

Fig.3-2 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloys with different Sm content

图 3-3 不同退火工艺下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的 SEM (背散射模式)

(a) 1050°C, 10h

(b) 1050°C, 30h

Fig.3-3 SEM(back scattered mode) of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ under different annealing conditions

3.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的制备工艺

磁粉制备的工艺路线为: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉(粗粉)→氮化→均匀化退火→ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (粗粉)→细磨→ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (细粉)。氮化前粉末颗粒大小一般控制在 $20\sim 40\mu\text{m}$ ^[104]。本实验采用过 400 目筛子得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粗粉,粉末颗粒尺寸在 $38\mu\text{m}$ 以下。

3.2.1 氮化的研究

3.2.1.1 氮化工艺的研究

图 3-4 为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末(粒径 $30\mu\text{m}$ 左右)在 N_2 气氛下的 TG/DTA 曲线。从图中 TG 曲线可以看出,当氮化温度 $< 400^\circ\text{C}$ 时,样品基本上没有增重,从热力学的角度考虑,说明此时的温度还不足以形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物。当温度超过 400°C 后,样品开始增重,说明粉末开始吸氮。从 TG 曲线得到的起始吸氮温度点为 446.8°C ,超过此温度后,样品增重快速增加,即 N 原子进入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶格间隙中形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$,到 670°C 左右增重达到最大值 $3.23\text{wt}\%$ 。温度超过 670°C 后样品开始失重,说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 发生分解放出 N_2 而失重,不过并不是说 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在 670°C 时才开始分解,实际上,在此温度之前就已经开始少量分解,只是由于同时也在吸氮增重且处于优势,所以整体上 TG 表现为增重。而从 DTA 曲线上未看到明显的放热峰,可能是放热反应不是很剧烈,因而没有尖锐的放热峰出现。

从热力学的角度来讲,温度越高,氮化反应进行的越快,但要注意温度越高,

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 越容易发生分解, 所以制定氮化工艺时, 在避免分解的前提下, 应尽可能取温度的上限。实际氮化时, 必须摸索试验, 找出最佳的氮化工艺。

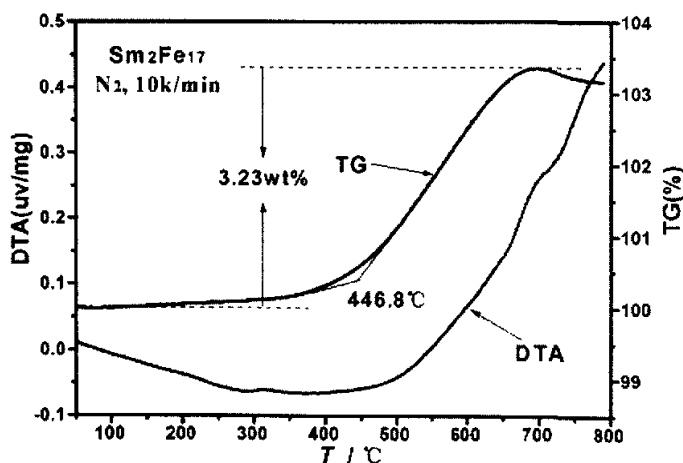


图 3-4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末在 N_2 气氛下的 TG/DTA 曲线

Fig.3-4 TG/DTA curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powders in N_2

氮化温度对磁粉磁性能的影响见图 3-5, 氮化温度为 $425\sim 525^\circ\text{C}$, 氮化时间为 5 小时, 均匀化退火时间为 1.5 小时, 氮化后的磁粉经过行星式球磨机细磨 2h 后测磁特性。

从图 3-5 可以看出, 随着氮化温度的升高, 粉末的磁性能呈现出先升高后降低的变化趋势, 最佳值出现在 500°C , 此温度下得到的剩磁和矫顽力最大, 退磁曲线的方形度也最好, 因而磁性能最佳。对应的退磁曲线如图 3-6, 500°C 氮化时得到的剩磁 J_r 为 1.34T、矫顽力 H_c 为 774kA/m, 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 估算约为 240kJ/m^3 。

氮化温度偏低时, 如 425°C 时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末吸氮会不充分, 甚至在磁粉内部存在未氮化的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 核心, 如图 3-7 的 XRD, 因而造成磁粉磁性能偏低。而氮化温度达到 525°C 时, 已经氮化的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末会分解为 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 图 3-7 的 XRD 中证明了这一点, 从而导致磁性能的下降。

另外, 从图 3-5 可以看到氮化温度与氮含量有密切的关系。随氮化温度的升高, 氮含量是逐渐增加的, 磁性能也随之增加, 到 500°C 时, 氮原子数保持在 2.8atom 左右, 不再随温度的增加而增加, 即在本实验条件下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中的最大氮原子数只能在 2.8 左右。

因此, 本实验的最佳名义氮化温度为 500°C , 得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 所含的最大氮原子数为 2.8。

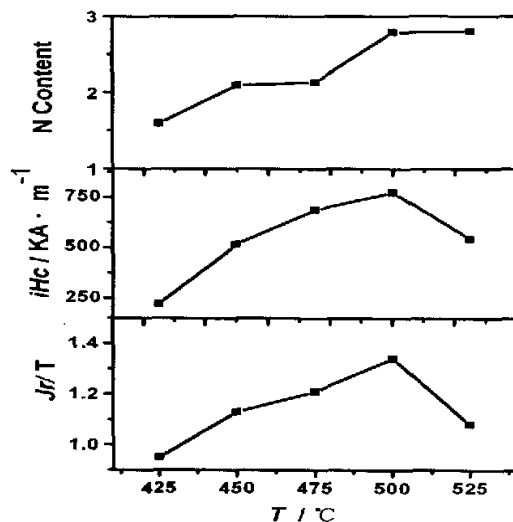


图 3-5 氮化温度对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉磁性能的影响 (氮化时间均为 5h)

Fig.3-5 Effects of nitrogenation temperature on magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders (nitrogenation time:5h)

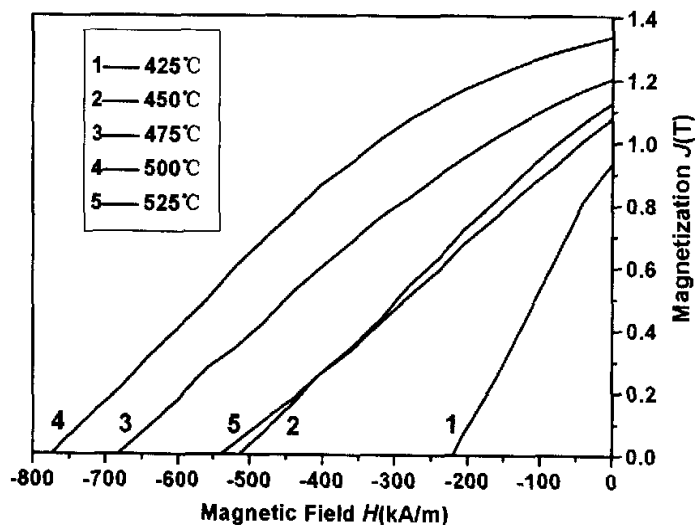


图 3-6 不同氮化温度得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的退磁曲线 (氮化时间均为 5h)

Fig.3-6 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders obtained under different nitrogenation temperatures (nitrogenation time:5h)

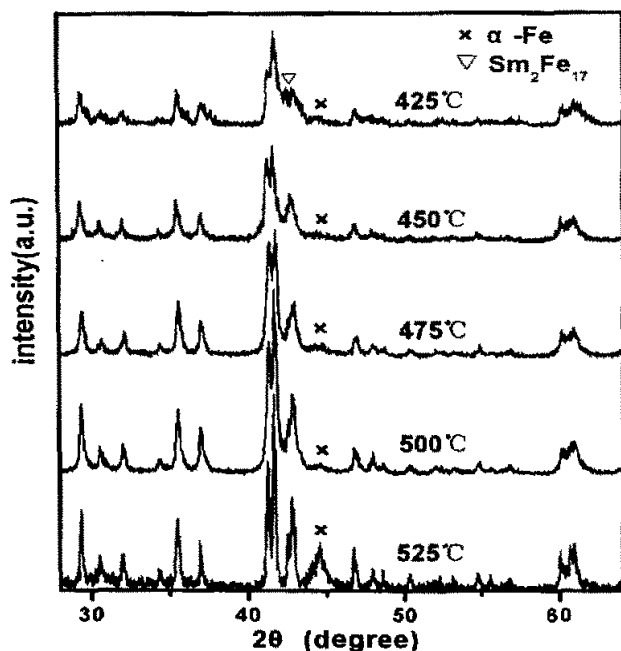


图 3-7 不同氮化温度下获得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 XRD 图 (氮化时间均为 5h)

Fig.3-7 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders obtained under different nitrogenation temperatures (nitrogenation time: 5h)

在最佳氮化温度 500°C 下, 考察了最佳的氮化时间。实验采用的氮化时间为 1~9 小时, 均匀化退火时间为 1.5 小时, 氮化后的磁粉经行星式球磨机细磨 2h 测磁特性。

氮化时间对磁性能的影响见图 3-8。可以看出, 与氮化温度相似, 氮化时间也存在最佳值, 即氮化时间为 5 小时得到的剩磁和矫顽力最大, 其对应的退磁曲线的方形度也最好, 如图 3-9, 因而磁性能最佳。氮化时间过短会造成氮化不充分, 在磁粉内部存在未氮化的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 核心, 如图 3-10 的 XRD 中, 氮化时间为 3 小时以下时, XRD 中还存在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相, 说明氮化时间不够, N 原子的扩散不够充分, 粉末颗粒心部的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相未发生氮化反应, 因而造成磁粉磁性能偏低。而氮化时间过长, 超过 5 小时后, 已经氮化的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末会分解为 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 图 3-10 的 XRD 中证明了这一点, 从而导致磁性能的下降。

另外, 从图 3-8 可以看到氮化时间与氮含量有密切的关系。氮化时间在 5 小时以内时, 随氮化时间的延长, 开始氮含量增加的非常快, 磁性能也随之增加, 接近 5 小时时, 氮含量增加的很缓慢了, 到 5 小时后, 氮原子数保持在 2.8atom

左右,基本上不再随氮化时间的增加而增加。

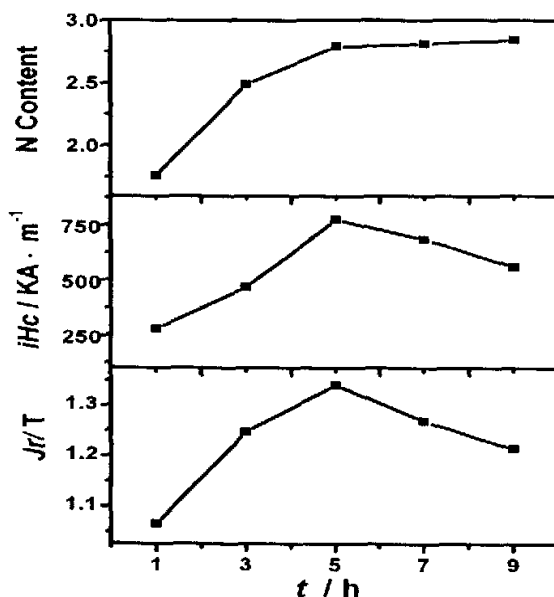


图 3-8 氮化时间对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉磁性能的影响 (氮化温度均为 500°C)

Fig.3-8 Effects of nitrogenation time on magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders (nitrogenation temperature: 500°C)

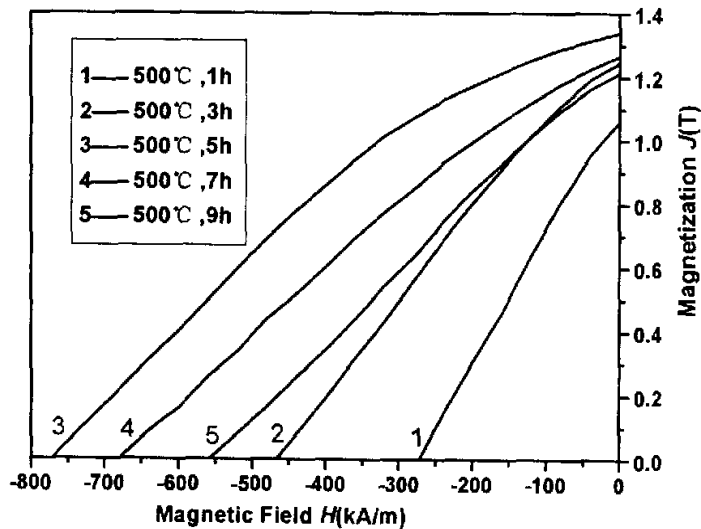


图 3-9 不同氮化时间得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的退磁曲线

Fig.3-9 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders obtained under different nitrogenation time

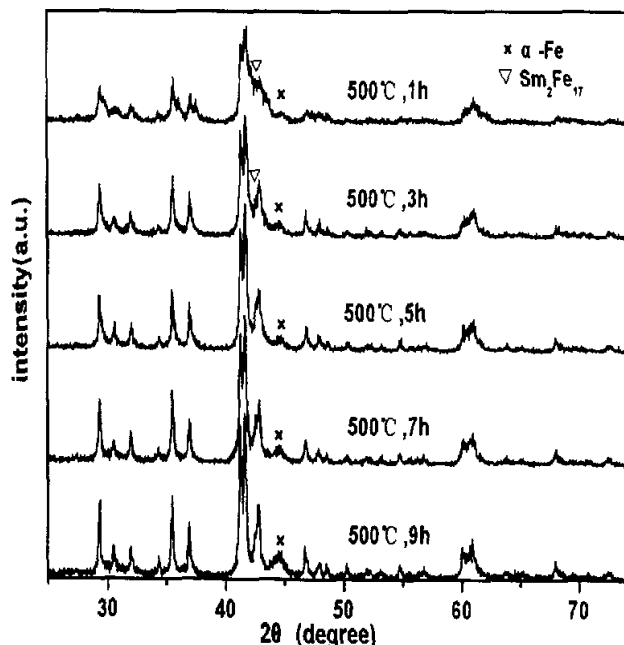


图 3-10 不同氮化时间下获得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 XRD 图 (氮化温度均为 500°C)
 Fig.3-10 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders obtained under different nitrogenation time (nitrogenation temperature: 500°C)

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末氮化后, 由于 N 原子进入其晶体内, 会使其点阵参数发生变化。不同的吸氮量, 点阵参数的变化也不同。根据其在不同氮化温度下获得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 X 射线衍射图 (图 3-7), 采用 Bruker 公司的 topas2-1 软件, 应用最小二乘法拟合出不同氮含量下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的点阵参数。图 3-11 为 N 含量与点阵参数的关系图。

氮化处理后, 由于氮原子进入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 主相晶胞, 形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, 从而使晶胞体积膨胀, 点阵参数变大。随 N 含量的增加, 点阵参数逐渐增大, 当达到本实验条件下的饱和值 2.8atom 时, 点阵参数 a 约增大 2.1%, c 约增大 1.7%, 体积大致膨胀 6%。如果继续提高氮化温度或延长氮化时间, 由于 N 含量基本已饱和, 此时点阵参数 a 和 c 基本保持不变。

由于氮原子的半径比铁或稀土原子都小, 而氮的加入使晶胞体积增大, 因此, 这就意味着氮原子不是替代铁或稀土原子, 而是作为间隙原子占据了晶体结构中的间隙位置, 从而使 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物由易面转变为易轴, 呈现出磁晶各向异性。

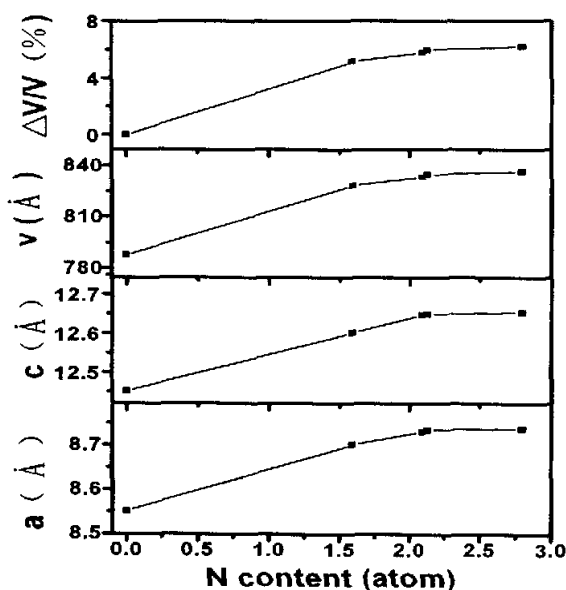


图 3-11 氮含量与点阵参数的关系

Fig.3-11 Dependence of Nitrogen content on the lattice parameters

3.2.1.2 氮化后磁粉均匀化退火对性能的影响

由于氮化后磁粉的均匀化扩散退火对磁粉磁性能有很大的影响,因而对此进一步进行了研究。氮化工艺都是 500°C , 氮化 5 小时。然后采用两种工艺处理:

(a) 氮化后不进行均匀化扩散退火直接冷到室温, 取部分磁粉球磨、取向后测磁粉性能; (b) 其余磁粉重新在 Ar 气下、 500°C 均匀化扩散退火 1.5h, 然后球磨、取向后测磁粉性能。

图 3-12 给出了均匀化退火对磁性能的影响, 图 3-13 为两种工艺下的磁粉的退磁曲线。从中可以看到, 氮化后进行均匀化扩散退火对提高磁粉的矫顽力和改善退磁曲线的方形度非常有效。进行均匀化退火后的磁粉矫顽力从均匀化退火前的 538kA/m 提高到 774kA/m , 提高了近 44%。两种工艺处理后磁粉的 XRD 图是一样的, 没有明显的差别, 如图 3-14; 用 Leco 分析仪测得两者的氮含量也基本一样, 说明均匀化扩散退火并没有使 N 原子从磁粉中逸出; 两者的球磨工艺也完全相同, 因而可以认为磁粉性能差别的根本原因是粉末颗粒内部的氮浓度分布。

氮浓度在粉末内部的分布情况不仅影响着 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的内禀磁性能, 而且对硬磁性能影响更大。如果粉末颗粒的心部的氮浓度偏低, 那么在较小的反向

磁场作用下这些部位就很容易反磁化，从而导致磁粉退磁曲线的方形度变差，使矫顽力和磁能积严重下降。

均匀化退火前，氮化后的粗粉末颗粒的表面氮浓度最高，心部氮浓度最低。均匀化退火后，粉末颗粒的氮总含量没有改变，但颗粒表面氮浓度下降，心部氮浓度提高，浓度梯度变小，氮浓度分布趋于均匀。经球磨后粗颗粒变成细小颗粒，各细小颗粒的反向畴成核点分布较窄，因而细磁粉的矫顽力得到大幅度提高，退磁曲线的方形度得到改善。而未经均匀化处理的粗粉细磨后的细颗粒之间的氮浓度差别较大，成核点分布较宽，氮浓度低的细颗粒在反磁化时易形核长大，造成矫顽力较低，退磁曲线方形度变差。退火同时可以消除晶内缺陷，也可能是磁性能提高的另一个重要原因。

均匀化扩散退火时间越长，磁粉颗粒内部各部位的氮浓度越接近平均氮含量。不过，均匀化扩散退火时间也不能太长，因为时间太长 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 会分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ ，均匀化扩散退火以 1~2 小时为佳。

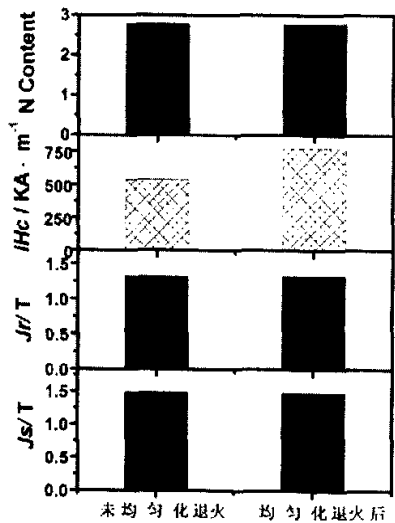


图 3-12 均匀化退火对粉末磁性能的影响

Fig.3-12 Effects of homogenizing annealing on the magnetic properties of powders

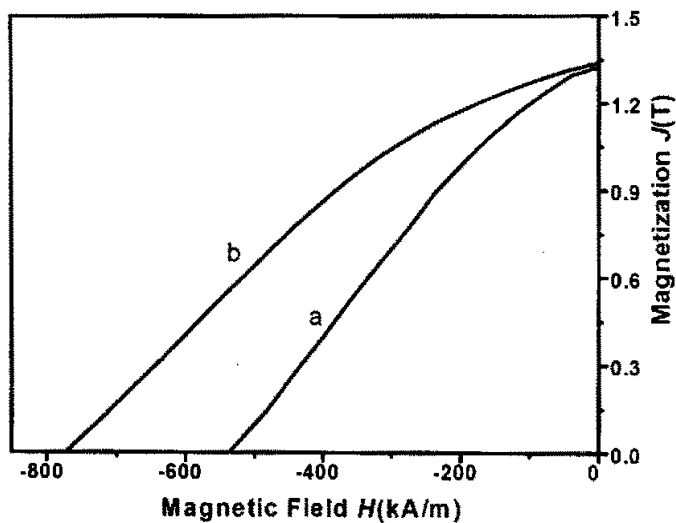


图 3-13 均匀化退火和未均匀化退火的磁粉的退磁曲线

(a) 未均匀化退火 (b) 均匀化退火

Fig.3-13 Demagnetization curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders before homogenizing annealing and after homogenizing annealing

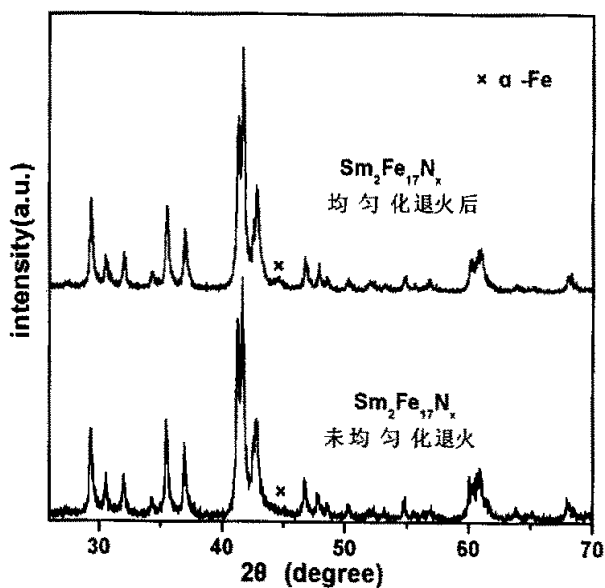
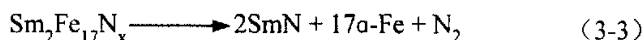


图 3-14 均匀化退火和未均匀化退火的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 XRD 图

Fig.3-14 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders before homogenizing annealing and after homogenizing annealing

3.2.1.3 氮化过程动力学

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末氮化过程中, 同时发生如下两个反应,



由于式 (3-2) 的反应焓足够负, 使由 Van'tHoff 关系给出的平衡氮压

$$\ln P[\text{N}_2] = \Delta H_f / (3RT) - \Delta S_f / (3R) \quad (3-4)$$

在高温下小于 10^5Pa 。所以氮化时只要加热到合适的温度, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 就能克服吸氮过程的激活能而形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, 而且还是不可逆转变, 即低于氮化温度时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中的氮含量保持不变。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 吸氮后, 其晶格常数变大, 单胞体积要膨胀, X 衍射峰向小角度方向偏移, 如图 3-15。

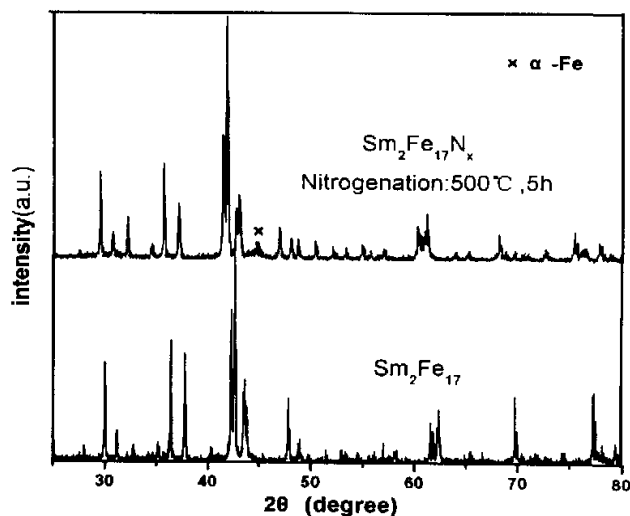
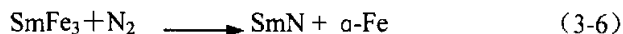
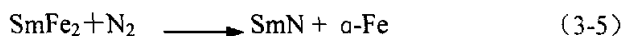


图 3-15 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的 XRD 图

Fig.3-15 XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders

此外, 尽管式(3-3)的反应焓比式(3-2)更负, 即 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 比 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的混合物稳定性要差, 但因为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解成 SmN 及 $\alpha\text{-Fe}$ 需要更高的激活能, 所需的反应温度更高, 才能使 Sm 、 Fe 原子的扩散能够进行, 分解反应才能完成; 另外, 如果氮化时间过长, 也会提供足够的激活能导致分解反应的进行。故此, 采用高温和长时间氮化处理并不能单调地增加氮在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金中的含量, 反而会使 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金粉末分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 并放出 N_2 。所以必须摸索出最佳的氮化温度和氮化时间。

同时, 由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金中不可避免地会存在极少量的富 Sm 相 (SmFe_2 和 SmFe_3), 它们在氮化时会发生如下反应:



这样也生成了 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 在最终的氮化产物中, 除了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 外, 或多或少地会存在 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 而且在 XRD 衍射图中也只能分辨出 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 如图 3-15。另外, 图 3-15 中 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰明显宽化, 说明 $\alpha\text{-Fe}$ 晶化的不好或以微晶存在。

而 SmN 相 (或 Sm_2O_3) 是极难分辨出来的, 因为 SmN 相 (或 Sm_2O_3) 的衍射峰与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的衍射峰重合; 而且由于每分子 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解后形成的杂相数量以 $\alpha\text{-Fe}$ 居多, 即 $\text{Fe}:\text{SmN}=8.5:1$ ($\text{Fe}:\text{Sm}_2\text{O}_3=17:1$), 所以 SmN (或 Sm_2O_3) 的数量很少。由于这些因素, 在 X 衍射图上 SmN (或 Sm_2O_3) 是极难分辨出的。

另外, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末氮化过程实际上是氮原子在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中的吸收扩散过程, 氮化温度、氮化时间和粉末颗粒尺寸要相互协调变化。在不同温度下, 氮原子在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中扩散系数不同, 要达到相同的渗层深度, 氮化温度低, 时间则长; 氮化温度高, 时间则短。氮原子的扩散系数可表示为:

$$D=D_0\exp(-Q/(RT)) \quad (3-7)$$

式中 D_0 为扩散常数, Q 为扩散激活能, R 为气体常数。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 在 1 大气压的 N_2 下, 取 $D_0=2.15\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, $Q=66.36\text{kJ/mol}$ [2]。根据式(3-7)计算得到 500℃下的扩散系数 $D=7.3\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 。氮原子在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中的分布则可按下式(3-8)计算:

$$X=(2Dt)^{1/2} \quad (3-8)$$

式中 $X=X_m/2$, X_m 为氮原子扩散的最大深度, t 为扩散时间。当时间 $t=2.7\text{h}$ 时, $X=38\mu\text{m}$ 。若按此方法计算, 当 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末颗粒尺寸 $<38\mu\text{m}$ 时, 经过 500℃、1 大气压的 N_2 处理 2.7h, 氮原子就能够完全渗透粉末颗粒。而在 450℃达到相同的渗层深度($X=38\mu\text{m}$), 则需要 10h ($D=2.0\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ [105])。不过, 这些都是理论计算值, 与实际值相比略有偏差。在实际氮化时, 由于具体条件各不相同, 必须做系统实验才能得到合适的氮化工艺。因此, 经过前一小节的氮化工艺系统实验, 本研究才得出了最佳的氮化工艺和氮化时间。

3.2.2 不同球磨工艺对磁粉磁性能的影响

3.2.2.1 磁粉细磨工艺的影响

进行了行星式球磨机和滚动球磨机两种球磨方式的实验,研究了不同球磨工艺对磁粉磁性能的影响。所用磁粉为 500℃氮化 5h 的粗粉。为防止磁粉的氧化,在无水酒精溶液的球磨介质中加入 3wt% 的硅烷偶联剂 KH550,其抗氧化的作用后面将详细介绍。

图 3-16 为行星式球磨机不同球磨时间对磁粉磁性能的影响图。其中 0 小时对应的是未经球磨的粗粉的磁性能参数,可以看出,球磨前粗粉的剩磁和矫顽力很低。随球磨时间的延长,剩磁迅速增大,在 2 小时达到最大值 1.31T,然后随球磨时间的增加剩磁开始逐渐下降。矫顽力则随球磨时间的延长而一直增大,2 小时达到 736.5kA/m,4 小时达到 976.9kA/m,而且此时的剩磁还有 1.27T。并且球磨 4 小时后磁粉的退磁曲线的方形度也不错,如图 3-17 所示。

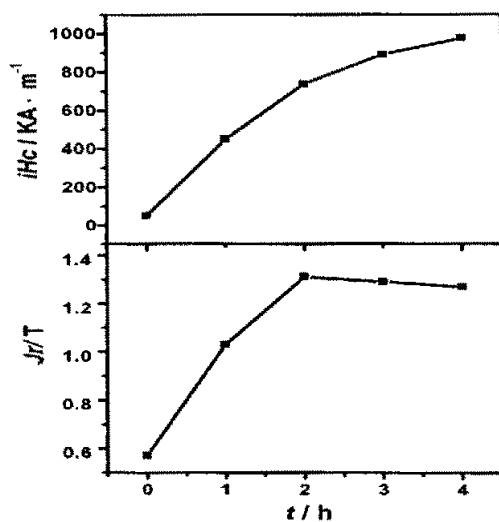


图 3-16 不同球磨时间对磁粉磁性能的影响

Fig.3-16 Effects of different ball-milling time on the magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

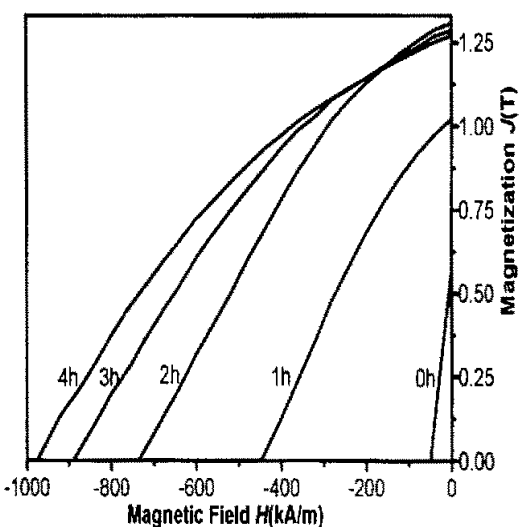


图 3-17 不同球磨时间后磁粉的退磁曲线

Fig.3-17 Demagnetization curves of the magnetic powders under different balling time

不过,球磨 4 小时并不是最佳的选择。此时磁粉的剩磁已经下降,并且球磨 4 小时后磁粉的粒度太细,图 3-18 为磁粉经不同球磨时间后的形貌照片。图 3-18(d) 为球磨 4 小时的粉末,其粒度大部分在 $2\mu\text{m}$ 以下,而且其中还有很多更细小的

颗粒附着在稍大些的颗粒上面,如此细的颗粒在后续的工序和磁体制备过程中不仅极易氧化分解甚至自燃,而且会使磁粉取向非常困难,这些都会造成磁性能的下降。所以,球磨时间不宜太长,即磁粉的矫顽力不是越大越好,应以得到最佳的综合磁性能为宜。

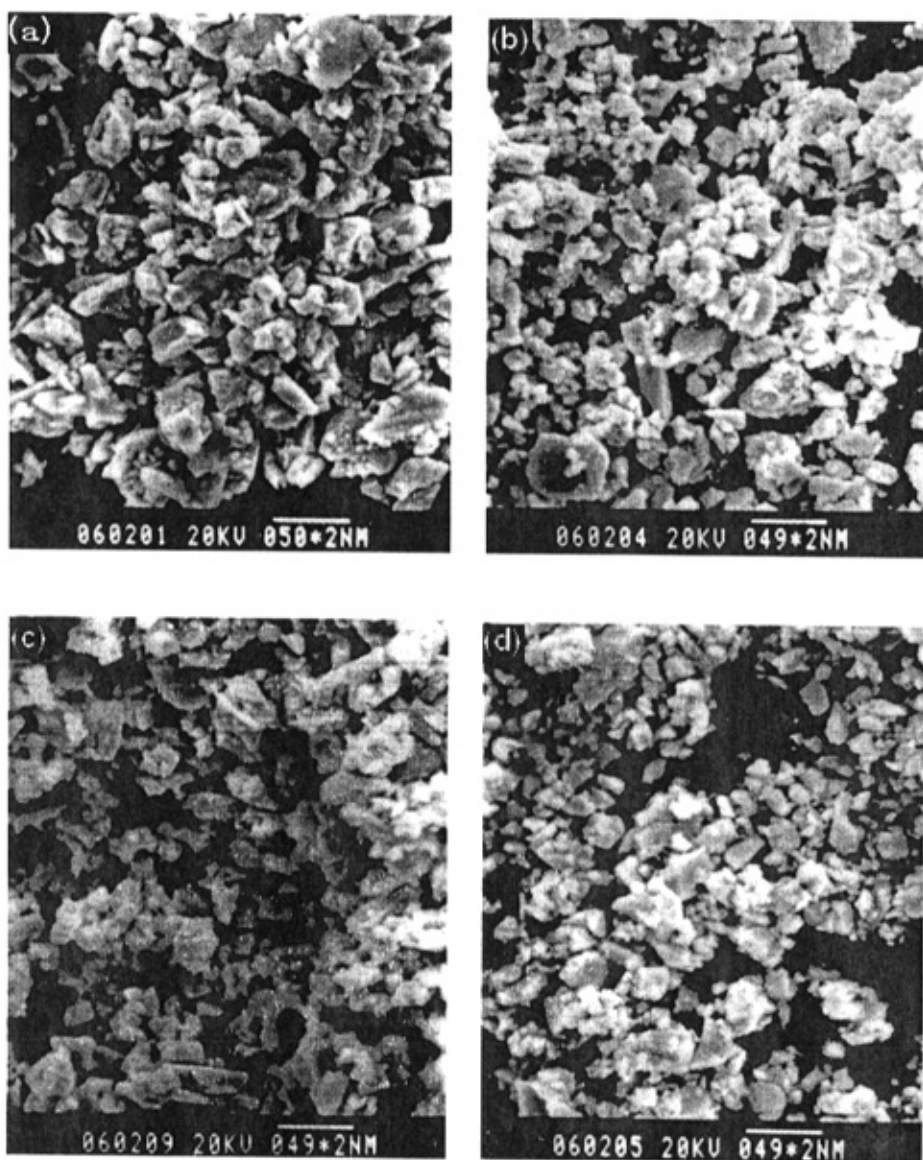


图 3-18 球磨不同时间后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的 SEM

(a) 1h (b) 2h (c) 3h (d) 4h

Fig.3-18 SEM of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders after different ball-milling time

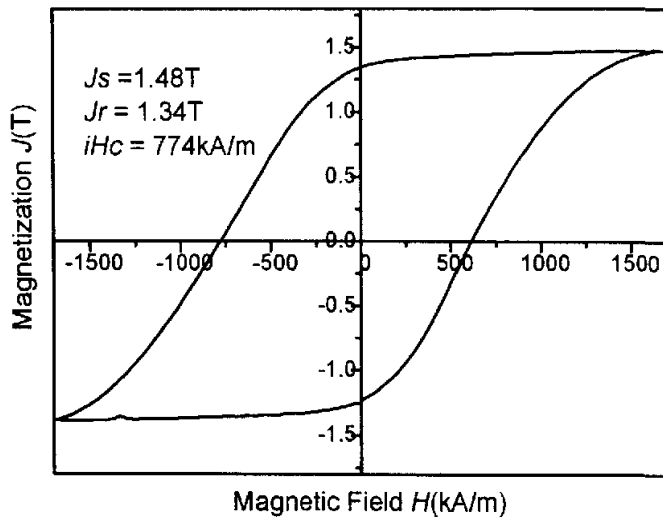
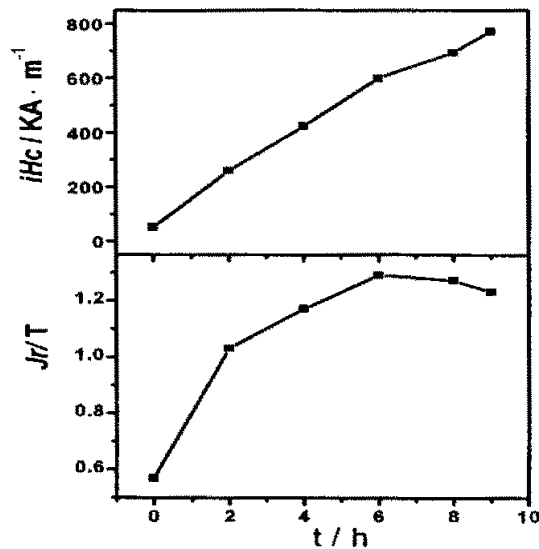
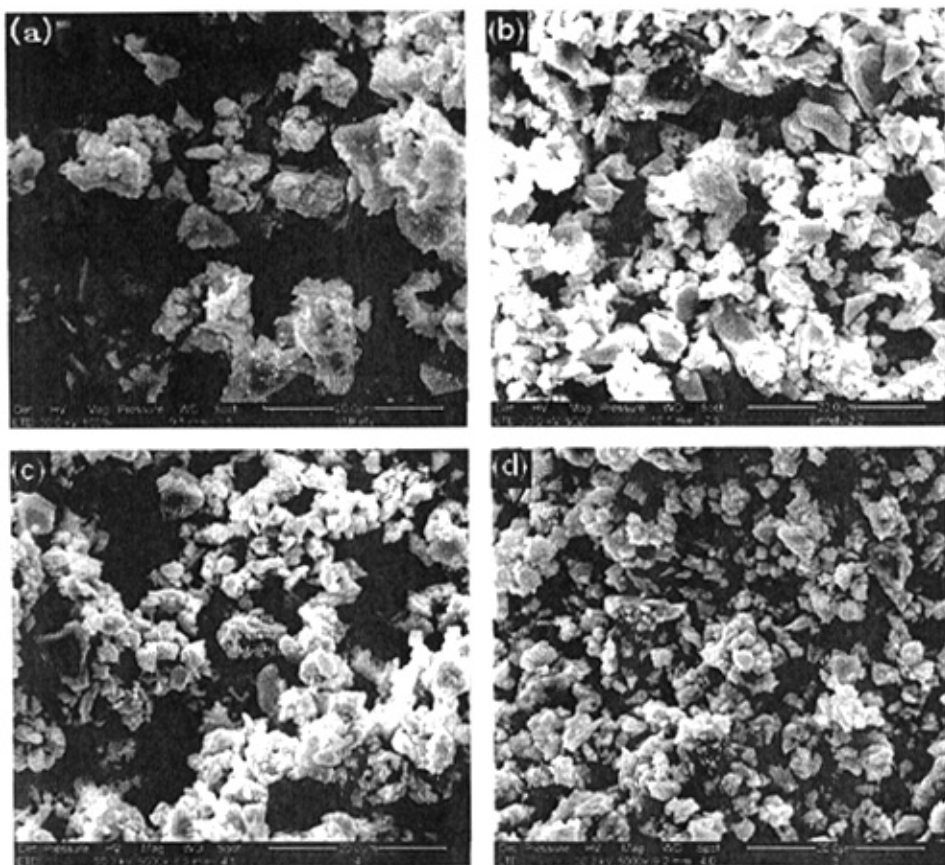


图 3-19 性能最好的磁粉的磁滞回线

Fig.3-19 Hysteresis loops of powders with best magnetic properties

而从图 3-18(b)看,球磨 2 小时的磁粉粒度大部分在 $1\sim 3\mu\text{m}$, 颗粒尺寸符合要求, 且其磁性能也相当不错, 图 3-19 是本实验得到的球磨 2 小时后性能最好的磁粉的磁滞回线, 剩磁 J_r 为 1.34T、矫顽力 iH_c 为 774kA/m。所以, 对行星式球磨机而言, 球磨时间为 2 小时比较合适。

图 3-20 不同球磨时间对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉磁性能的影响Fig.3-20 Effects of different ball-milling time on the magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders

图 3-21 球磨不同时间后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的 SEM

(a) 2h (b) 4h (c) 6h (d) 8h

Fig.3-21 SEM of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders after different ball-milling time

而滚动球磨机的转速比行星式球磨机慢，球磨效果有所不同。图 3-20 为滚动球磨机不同球磨时间对磁粉的磁性能的影响图。其中 0 小时对应的是未经球磨的粗粉的磁性能参数，可以看出，球磨前粗粉的剩磁和矫顽力很低。随球磨时间的延长，剩磁迅速增大，在 6 小时达到最大值 1.29T，然后随球磨时间的增加剩磁开始稍有下降，8 小时的为 1.27T，以后剩磁则下降的较多。矫顽力则随球磨时间的延长而几乎直线增大，6 小时达到 599kA/m，8 小时达到 691.5kA/m。图 3-21 为球磨不同时间后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的 SEM 照片。可以看到球磨 8 小时的粉末粒度大小比较均匀，尺寸大部分在 1~3 μm 左右。

球磨 9 小时的磁粉虽然矫顽力更高，但剩磁下降的较多，而且粉末粒度比 8

小时的更细，在后续的工序和磁体制备过程中不仅极易氧化分解甚至自燃，而且会使磁粉取向非常困难，这些都会造成磁性能的下降。综合考虑，滚动球磨以球磨 8 小时比较合适。

以上采用了两种球磨方式对磁粉进行了球磨。比较发现，行星式球磨机由于转速高，所需球磨时间短，球磨时造成磁粉的氧化程度会更低些，得到的磁粉磁性能要比滚动磨的高一些。但其球磨罐容积太小，一次只能球磨 10g 粉左右，出粉量太低，不能满足后面磁体制备的需要。而滚动球磨机虽然所需球磨时间较长，得到的磁粉磁性能稍低一些，但一次可球磨 150g 粉左右，出粉量大，可批量生产，为后面的磁体制备可提供较为充足的磁粉来源，同时也为工厂生产需要提供的是具有实际意义的科学数据。因此，本研究后面磁体制备所用的磁粉都是采用滚动球磨机细磨得到的磁粉。

3.2.2.2 磁粉的细磨原理

氮化后未细磨的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉是多晶体，必须细磨使多晶颗粒变成单晶体，才能得到各向异性磁粉。另外，粗磁粉的矫顽力只有 100kA/m 左右，必须在氮化后细磨才能大幅度提高其矫顽力。由此可见，磁粉的粒度大小对磁性能的影响是非常大的，必须对磁粉细磨后的粒度问题进行研究。

粗磁粉的矫顽力比细磁粉的低很多，原因可能是大颗粒粗粉中包含较多大小不一、成分不均匀的核心，如图 3-22(a)，这些核心在反磁化时成为反磁化核心，进而形核、长大，造成矫顽力下降。而破碎成细颗粒后，每个细颗粒中包含的成分不均匀核心减少了很多，如图 3-22(b)，反磁化时不易形核、长大，因而细颗粒的矫顽力比粗颗粒要高的多，这是粗粉细磨后矫顽力提高的重要原因。

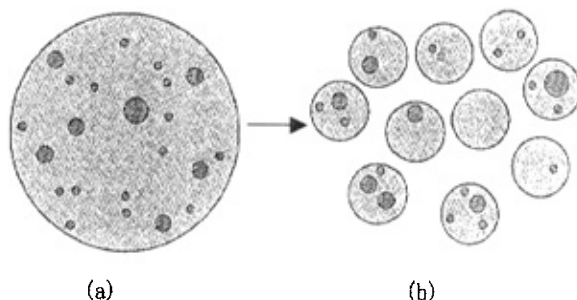


图 3-22 粗颗粒破碎成细颗粒的示意图

(a) 包含较多不均匀区域的粗颗粒 (b) 内部的不均匀区域明显减少的小颗粒

Fig.3-22 Sketch of coarse particles crushed into fine particles

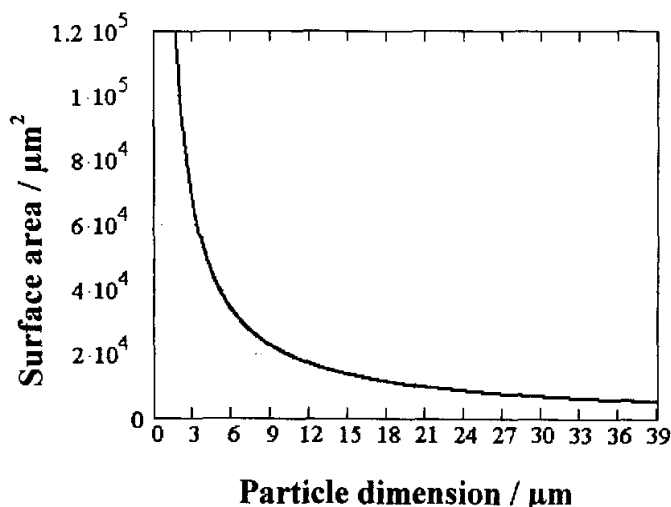


图 3-23 粉末颗粒尺寸与粉末总表面积的关系

Fig.3-23 Dependence of particles surface area on size of the particles

如前所述,细磨能使磁粉颗粒变成单晶体而具有各向异性,同时提高矫顽力。但细磨后的磁粉颗粒尺寸必须控制在合适的范围内,才能使剩磁和矫顽力得到最佳的匹配。如果颗粒尺寸过大,其矫顽力会偏低,造成最大磁能积偏低;如果磁粉颗粒尺寸过小,由于磁粉颗粒表面的完整晶体结构遭到更多的破坏,会使剩磁下降较多。同时,由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉颗粒尺寸过小,使磁粉的总表面积变大,表面能太高,因而极易与空气中的氧发生反应甚至自燃,生成 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Sm_2O_3 等杂相,即 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + 17\alpha\text{-Fe} + \text{N}_2$ (3-9)

可以假设粉末颗粒均为球形,今有一直径为 d_0 的球被粉碎成 n 个直径为 d_n 的等径小球,在体积不变的情况下:

$$\frac{\pi}{6}d_0^3 = n\left(\frac{\pi}{6}d_n^3\right) \quad (3-10)$$

故有 $n=(d_0/d_n)^3$, 则 n 个直径为 d_n 的球形粉末的总表面积为:

$$\sum s_n = n(\pi d_n^2) = \pi d_0^2 \frac{1}{d_n} \quad (3-11)$$

可以看到,粉末的总表面积与粉末的尺寸(粒度)成反比。图 3-23 是由式 (3-11)给出的粉末粒度从 $39\mu\text{m}$ 减小到 $2\mu\text{m}$ 时粉末总表面积的变化情况。可以看到随着粉末颗粒度的减小,粉末的总表面积开始增加较缓,当粉末颗粒度较小时(如 $3\mu\text{m}$ 以下时),粉末的总表面积急剧增大,粉末颗粒尺寸从 $39\mu\text{m}$ 减少到

2 μm ，总表面积增大了近 20 倍，因而细粉的表面能很高，具有很大的氧化活性，极易氧化分解甚至自燃。

所以，细磨后磁粉的粒度不能太细小，以控制在 1~3 μm 比较合适^[106]。本实验采用 SEM 观察细磨后的粉末最终颗粒尺寸，控制在 1~3 μm 的范围内。不过，颗粒尺寸即便是控制在 1~3 μm 内，其表面能也是很高的，氧化的问题仍然难以避免，必须进行表面处理来提高磁粉的抗氧化能力，避免在磁粉和磁体制备过程中磁性能的下降。关于磁粉表面处理的内容后面将加以讨论。

根据微磁学理论，理想的永磁体应满足下面三个条件：

- (1) 每个晶粒中必须是理想成分的硬磁相，不能有不均匀区域或软磁相夹杂；
- (2) 每个晶粒之间必须有非磁性的晶界相进行磁隔离；
- (3) 晶粒的形状必须光滑，不能有尖角，以避免杂散场的影响。

研究表明，传统粉末法制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的矫顽力机制为形核机制，即矫顽力由靠近晶粒表面的形核场控制。所以具有合适的颗粒尺寸、光滑和未损坏表面的单晶颗粒，可以减少反向畴的形核，这对材料获得高矫顽力十分重要。

图 3-24 为氮化后粗粉的扫描电镜照片。可以看到，粗磁粉的形状规则性较差，颗粒表面还存在着一些诸如裂纹等的表面缺陷，这些对于磁粉获得高矫顽力十分不利，必须进一步磨细，使粉末获得较为理想的尺寸，形状接近球形，颗粒表面比较光滑，才能大幅度提高其矫顽力。



图 3-24 氮化后粗粉 (<38 μm) 的 SEM

Fig.3-24 SEM of coarse $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders after nitrogenation

3.3 表面处理对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉抗氧化性和磁性能的影响

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的表面活性很高, 极易氧化甚至燃烧。为了提高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的抗氧化能力, 必须对磁粉表面进行处理。利用硅烷偶联剂等有机化合物对细微粉体进行表面包覆来提高其抗氧化腐蚀能力的方法已经应用的较多^[107~109], 但在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉上的应用未见详细报道, 本节用硅烷偶联剂 KH550 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面进行了处理, 研究了表面处理对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉抗氧化性和磁性能的影响。

3.3.1 实验方法

所用 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉为前面滚动磨细磨 8h 的磁粉, 其磁特性参数为: $J_r=1.27\text{T}$, $H_{ci}=691.5\text{kA/m}$ 。采用硅烷偶联剂 KH550 对磁粉表面进行包覆处理, 其分子式为 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 可简写为 RSiX_3 。包覆采用丙酮作为溶剂, 将不同浓度的偶联剂(或粘结剂)和磁粉共同混合后充分搅拌, 之后在真空下抽干。具体包覆工艺如表 3-2 所示。

将 5 个样品各取 1g 左右放入氧化铝瓷舟中, 磁粉尽量平铺开以保证氧化充分, 在大气环境下同时放入电阻炉中, 在 200℃ 和 300℃ 进行 1h 的氧化增重实验, 用分析天平(精度为 0.1mg)测其氧化增重率。

表 3-2 磁粉表面包覆处理的工艺条件
Table3-2 Coating conditions of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders

样品编号	包覆工艺
1 #	2wt%硅烷表面包覆处理的磁粉
2 #	2wt%硅烷+1wt%环氧表面包覆处理的磁粉
3 #	4wt%硅烷表面包覆处理的磁粉
4 #	原始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉
5 #	三环公司的 N35H 的 NdFeB 磁粉

3.3.2 实验结果

3.3.2.1 磁粉表面包覆层的形貌及结构

如图 3-25 为 3#样品的 SEM 照片。经 KH550 表面处理后磁粉颗粒表面应该形成了一层致密、均匀的薄膜, 但在照片中颗粒表面的包覆层并不是十分明显。

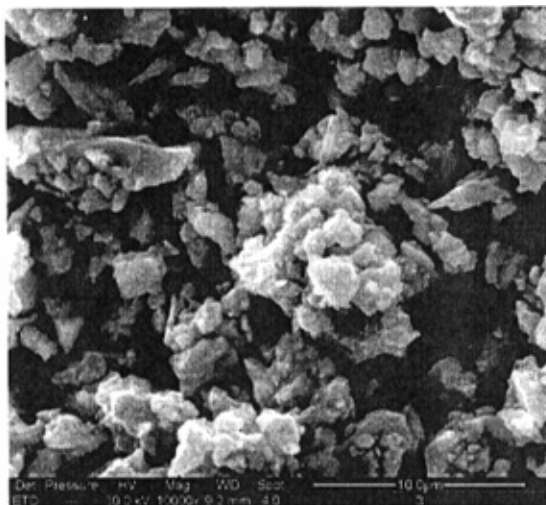


图 3-25 3# 样品表面处理后的 SEM

Fig.3-25 SEM of 3# sample with surface treatment

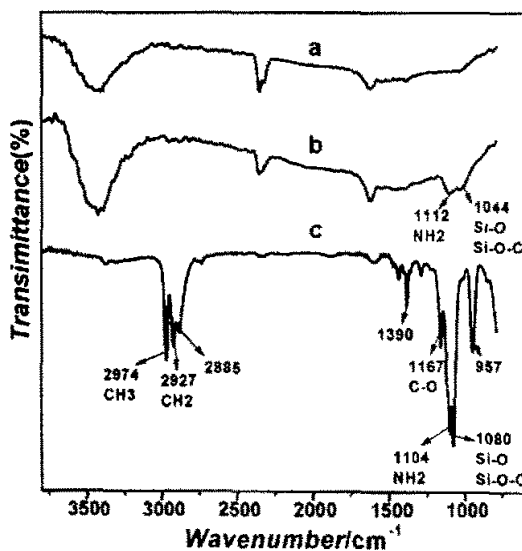


图 3-26 磁粉及偶联剂 KH550 的红外吸收光谱

(a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末 (b) 包覆 KH550 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末 (c) KH550 液体

Fig.3-26 Infrared spectra of the magnetic powders and KH550

利用红外吸收光谱检测了 KH550 偶联剂在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面的包覆状态, 分析的样品选用 3#, 结果如图 3-26 所示。图中 a, b 和 c 分别为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉、偶联剂包覆磁粉以及偶联剂本身的红外吸收光谱。从图中可以看出, 对于偶联剂本身而言, 2974cm^{-1} 为 CH_3 的强伸缩振动, 而 1167cm^{-1} 处可以观察到很强

的 Si-O-C 非对称伸缩振动, 位于 1167cm^{-1} 和 957cm^{-1} 的两处强峰是乙氧基团的特征谱带。比较 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉包覆前后的特征光谱, 发现包覆后出现了 1112cm^{-1} 和 1044cm^{-1} 两个新的吸收峰。其中, 1112cm^{-1} 对应氨基- NH_2 , 1044cm^{-1} 峰对应的是 Si-O 和 Si-O-C 键。说明新的吸收峰是 KH550 偶联剂的对应官能团特征吸收产生的, 这表明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面吸附有 KH550 偶联剂。此外样品在测试前经过丙酮溶剂的多次洗涤, 由此推断 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面与 KH550 偶联剂是以化学键的形式在表面结合的, 具有较强的结合力。

随后进一步利用俄歇电子能谱分析了 3# 样品表面包覆层的成分 (图 3-27), 然后根据灵敏度因子法计算出 C、N、O、Si 四种元素的相对原子分数, 其结果列于表 3-3 中。为了比较, 同时列出了 KH550 (分子式为: $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) 中上述四种元素的原子比。可以看出包覆层与 KH550 分子式中四种元素之间的比例非常接近, 由此确认 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉表面包覆了一层 KH550 型偶联剂。

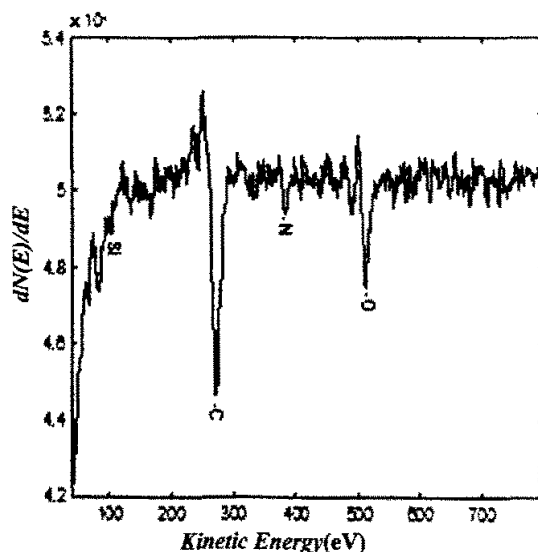


图 3-27 包覆 KH550 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的俄歇电子能谱

Fig.3-27 Auger electron spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnetic powders coated by KH550

表 3-3 包覆 KH550 后磁粉的表面元素及含量分析结果

Table 3-3 Results of surface elements and contents of magnetic powders coated by KH550

element	C	N	O	Si
灵敏度因子	0.165	0.327	0.258	0.158
包覆层原子比(at%)	65.08	7.08	20.74	7.10
KH550 原子比(at%)	70.50	5.88	17.64	5.88

而 3# 样品的 XPS 谱 (图 3-28) 更证实磁粉表面包覆上了 KH550。从 XPS 谱中可以看到, 存在元素 Si 的吸收峰, 其中 101.7eV 为 Si2p 的键能值, 150.2eV 为 Si2s 的键能值。图 3-29 是 C1s 峰的分谱图, 284.8eV 为污染游离碳的键能值, 286.345eV 则是由 KH550 中的 $-(CH_2)_3$ 提供, 288.426eV 是由 KH550 中的 $-OC_2H_5$ 提供。表 3-4 是对应的 Si 和 C 的分析结果。因而 XPS 谱更加证明 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 磁粉表面确实包覆上一层硅烷偶联剂 KH550。

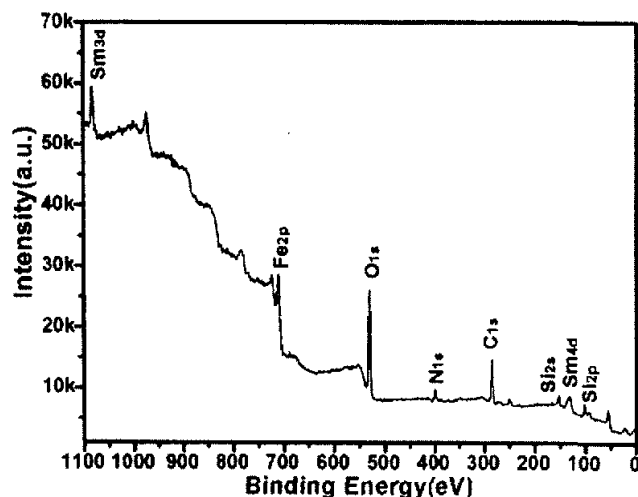


图 3-28 包覆 KH550 的 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 磁粉的 XPS 谱

Fig.3-28 XPS spectra of $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnetic powders coated by KH550

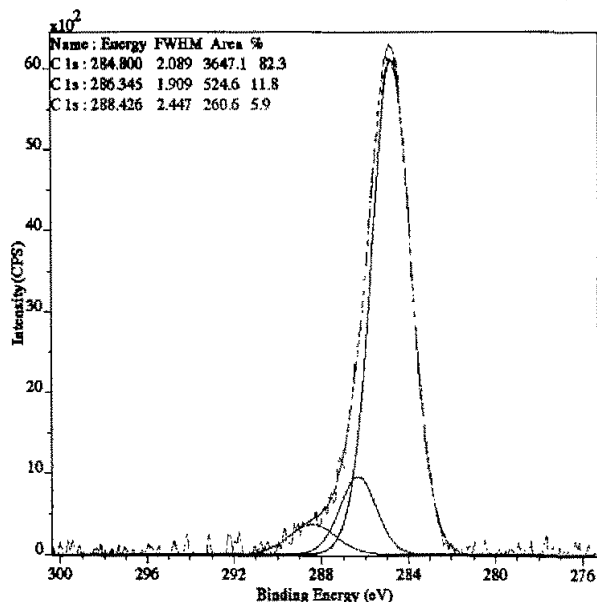


图 3-29 磁粉表面 C1s 峰的 XPS 分谱图

Fig.3-29 XPS spectra of C1s peak of magnetic powders

表 3-4 包覆 KH550 后磁粉的表面元素分析结果

Table 3-4 Results of surface elements of magnetic powders coated by KH550

element	Si2p	Si2s	C1s			备注
Binding energy E_b/eV	101.7	150.2	284.8	286.345	288.426	
			82.3%	11.8%	5.9%	峰面积
			C	$-(\text{CH}_2)_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	

所以, 从红外吸收光谱、俄歇电子能谱和 X 射线光电子能谱分析表明, 磁粉表面已经包覆了一层 KH550 薄膜。

3.3.2.2 表面处理对磁粉抗氧化性和磁性能的影响

对 1#样品进行空气气氛下的差热分析试验, 温度从室温至 800°C , 结果如图 3-30。从图中发现温度在 150°C 时氧化不是很明显, 200°C 时开始有明显氧化增重, 300°C 时氧化加快, 超过 400°C 时氧化增重快速增加。在 491.7°C 有一明显吸热峰, 对应的应该是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的剧烈氧化分解反应温度, 至 630°C 时增重已达饱和, 共增重 30.99wt%, 计算表明, 此时样品已经完全氧化了。

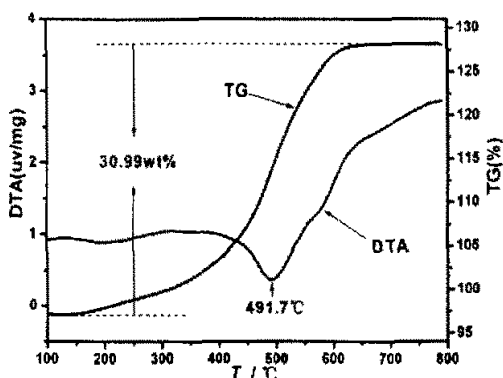


图 3-30 1#样品在空气气氛下的 TG/DTA 曲线

Fig.3-30 TG/DTA curves of 1# in air

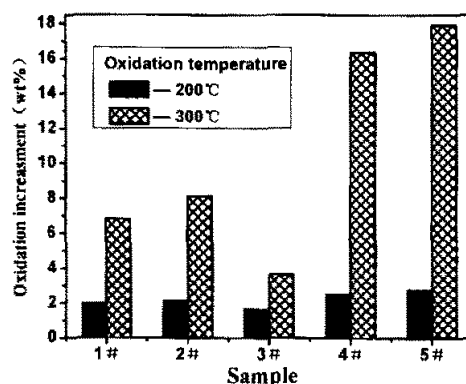


图 3-31 磁粉高温氧化增重率

Fig.3-31 Oxidation increase of the magnetic powders under high temperature

为了区分不同浓度包覆后磁粉的抗氧化效果, 根据差热分析的结果, 将样品在 200°C 和 300°C 进行高温氧化增重实验, 其氧化增重的结果如图 3-31 所示。可以看出, 在 200°C 时, 所有样品的氧化程度都不大, 均在 2wt% 左右。而当样品在 300°C 时氧化时, 样品的氧化程度明显增加。其中, 未经包覆的 4#、5#样品的氧化增重最为明显, 氧化增重率分别为 16.36wt% 和 17.92wt%, 而且 4#样品的粒度约为 $1\sim 3\mu\text{m}$, 5#样品粒度约为 $5\mu\text{m}$, 因此更说明 4#样品 ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

磁粉)的高温抗氧化能力优于5#样品(NdFeB磁粉)。

比较而言,包覆后的磁粉的抗氧化能力显著提高,其中3#的氧化增重率只有3.65wt%,这说明表面包覆处理可以很好的改善 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的抗氧化性。对比1#和3#两个样品,发现随着偶联剂加入量的升高,磁粉的抗氧化能力有所提高。值得注意的是,环氧树脂的加入(2#样品)会导致磁粉抗氧化性有所下降,其原因后面将加以分析。

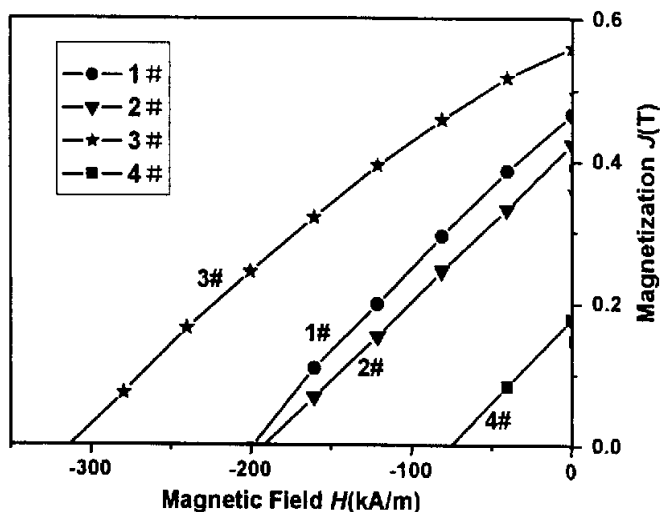


图 3-32 300℃氧化后各样品的退磁曲线

Fig.3-32 Demagnetization curves of different samples after 300℃ oxidation

对上述高温氧化样品(1~4#)的磁性能进行了VSM测试,磁粉退磁曲线部分如图3-32所示。可以看出,未经包覆的样品磁性能明显降低(原始磁粉的磁特性参数: $J_r=1.31\text{T}$, $H_{ci}=736.5\text{kA/m}$)。与之相比,包覆后的磁粉在经历了300℃的高温氧化仍然保持了一定的磁性能。其中,3#的磁性能最好。不难发现,磁性能测试结果与上述氧化增重实验的结果有着很好的对应关系:氧化增重率越低,磁粉的磁性能越好,说明其包覆效果较好,有效的提高了磁粉的抗氧化性。

300℃氧化后的样品(1~4#)的XRD衍射结果(图3-33)也说明了这一点。300℃氧化后4#样品已经严重分解,出现 Fe_2O_3 和 Sm_2O_3 相,而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相已经很少了,另外 Fe_2O_3 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的有些衍射峰值几乎重合,难以区分。1#、2#、3#样品中主相仍为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相,但发现有 Fe_2O_3 相,3#样品中 Fe_2O_3 量比较少,峰值较弱,说明经4wt%KH550溶液处理的3#样品的抗氧化能力最

强，这与氧化增重的结果是一致的。

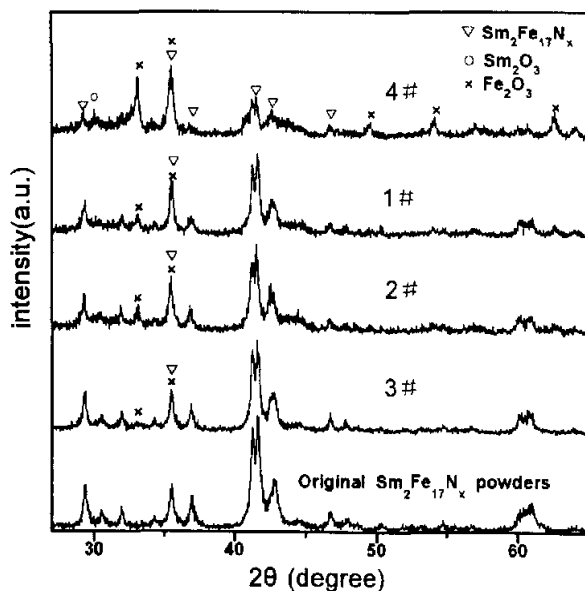
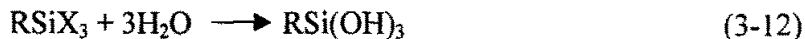


图 3-33 300℃氧化后各样品的 XRD 图

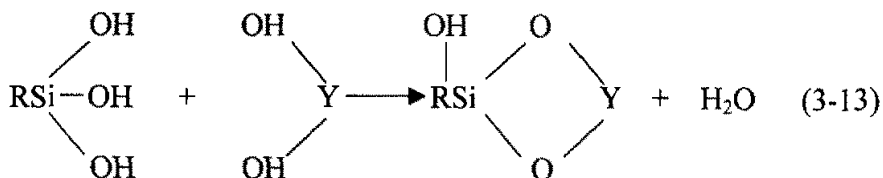
Fig.3-33 XRD patterns of different samples after 300℃ oxidation

3.3.2.3 表面处理提高抗氧化性的机理分析

以上研究表明，采用偶联剂 KH550 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的表面进行包覆，可以有效的提高磁粉在高温环境下的抗氧化性。事实上，这一良好效果是由一系列化学反应决定的。首先，硅烷偶联剂在遇到水分时会发生水解反应：



式中 R 为不能水解的有机官能团 $-\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$ ，X 为可水解的烷氧基团 $-(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 。通过上述反应，烷氧基 $-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 发生了水解，形成了硅醇 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 。一般情况下，磁粉表面会在空气中吸附少量水分，从而存在一定量的羟基。当硅烷与磁粉混合时，水解形成的硅醇就会和磁粉表面的羟基发生脱水反应，形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Y}$ (Y 为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉)，反应见下式：



与此同时，硅醇之间的羟基也会发生脱水聚合成膜，形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的网络

结构。由此，偶联剂分子与磁粉之间以及偶联剂分子之间就会通过化合反应相互连接在一起。最终偶联剂将以化学吸附的方式在磁粉表面形成一层网状的薄膜，其结构图如图 3-34 所示。这一结构有效地防止了空气中的氧气、水分等对磁粉的腐蚀作用，从而最终提高了磁粉的抗氧化性以及高温稳定性。

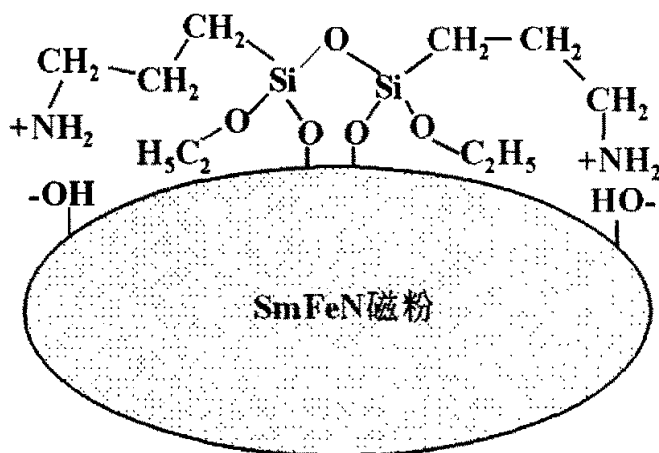


图 3-34 偶联剂化学吸附到磁粉表面的示意图

Fig.3-34 Sketch of coupling agent chemically bonded to the surface of magnetic powders

因此也可以解释图 3-31 中为什么 2# 样品比 1# 样品的抗氧化能力差，可能是因为配制时是将环氧树脂和偶联剂先放入丙酮溶液中，然后放入磁粉的，这样可能造成含有大量羟基的环氧树脂与水解的偶联剂产生的硅醇中的羟基发生脱水反应，使偶联剂的偶联功能丧失较多，因而对磁粉表面的包覆程度下降，抗氧化能力也就下降了。

而 3# 样品表面包覆的 KH550 浓度比 1# 样品高，在磁粉表面形成的偶联剂网状膜比 1# 的更厚和致密，因而抗氧化能力也就更强。

不过从磁性能的角度来看，KH550 的浓度既不能太高也不能太低。浓度高了，磁粉包覆层太厚，磁粉的抗氧化能力当然会提高，但会造成制备的磁体中的非磁性相太多及磁体密度降低，导致磁体磁性能下降；浓度过低，磁粉包覆的不好，部分磁粉未包覆上或包覆层太薄，会造成磁粉部分氧化，导致磁粉磁性能下降。所以，KH550 的浓度以能将磁粉表面包覆一层薄而致密的膜为宜，一般文献采用的浓度是 1~10wt%^[110]。从本节的研究来看，包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 KH550 溶液的浓度以 2~4wt% 左右比较合适，这样既可以提高磁粉的抗氧化能力，又可

以保证后面制备的粘结磁体具有较高的磁性能。

综上所述,采用硅烷偶联剂对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉进行表面包覆处理,发现偶联剂以化学键的方式吸附在磁粉表面,形成了一层网状薄膜,有效地阻止了磁粉与环境中的氧的接触,从而提高了磁粉在高温下的抗氧化能力;包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 KH550 溶液的浓度以 2~4wt% 左右比较合适,这样既可以提高磁粉的抗氧化能力,又可以保证后面制备的粘结磁体具有较高的磁性能;当采用环氧树脂同硅烷偶联剂共同混合对磁粉进行包覆时,环氧中大量的羟基会使偶联剂的偶联功能降低,从而会对包覆产生不利影响。

3.4 本章小结

- 1 实验确定母合金较佳的名义成分为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$,退火均匀化的较佳工艺为 $1050^\circ\text{C} \times 30$ 小时,最佳氮化工艺为 $500^\circ\text{C} \times 5$ 小时。
- 2 随 N 含量的增加, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的点阵参数逐渐增大,当达到本实验条件下的饱和值 2.8atom 时,点阵参数 a 增大约 2.1%, c 增大约 1.7%,体积膨胀约 6%。
- 3 氮化后的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉磁性能差,必须经过细磨来提高矫顽力。行星式球磨机的球磨时间为 2 小时,磁特性为: $J_r=1.34\text{T}$, $H_c=774\text{kA/m}$; 滚动球磨机的球磨时间为 8 小时,磁特性为: $J_r=1.27\text{T}$, $H_c=691.5\text{kA/m}$ 。
- 4 首次采用硅烷偶联剂对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉进行了表面包覆处理,发现偶联剂以化学键的方式吸附在磁粉表面,形成了一层网状薄膜,有效地阻止了磁粉与环境中的氧的接触,从而提高了磁粉在高温下的抗氧化能力;包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 KH550 溶液的浓度以 2~4wt% 左右比较合适。

第4章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的研究

本章首先提出了一种利用X射线衍射谱简单地定量计算 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体取向度的方法,然后着重对温压工艺的各个环节进行了系统研究,并对影响 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉取向的主要因素进行了探讨,最后对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温度特性和耐腐蚀性进行了研究。

4.1 磁体取向度的评价标准

对各向异性 SmFeN 粘结磁体而言,其磁性能大小主要取决于其取向度和密度的大小。迄今为止,尚没有一种定量测量磁体取向度的普适方法,而关于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体取向度的评价方法则未见文献报道。

对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物来说,其晶体结构为六方结构,c轴为其易磁化轴,a轴为其难磁化轴。对一个理想的C轴取向磁体,将仅有(00L)衍射峰。而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体理想的完全取向后仅有(006)和(009)衍射峰,其中(006)晶面的衍射峰强度最强,而(009)衍射峰非常微弱,如图4-1(c)。

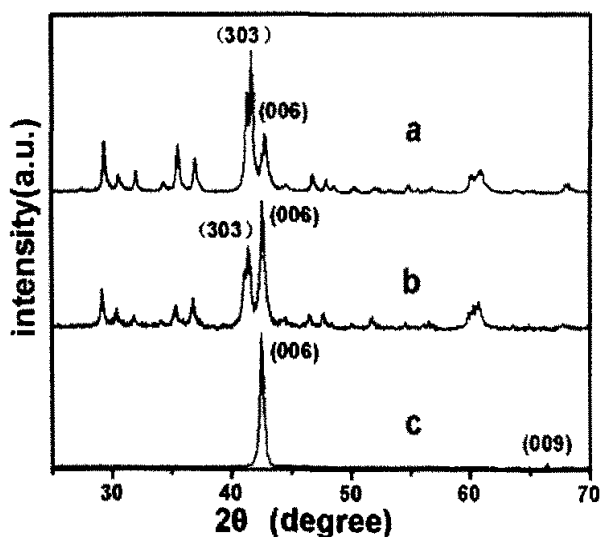


图4-1 磁体取向前、后的XRD图

(a) 未取向磁体 (b) 取向磁体 (c) 理想取向磁体

Fig.4-1 XRD patterns of magnets before aligning and after aligning

对未取向的磁体而言,其(303)晶面的衍射峰强度最强。对部分取向的磁体而言,一般其(006)衍射峰强度最强,(303)衍射峰则变为次强峰,其他晶

面的衍射峰则都比取向前降低,如图 4-1(b)所示。所以可以采用 (303) 与 (006) 晶面的相对衍射峰强度比 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 作为评价其取向度的高低。

实验中采用 DOA (degree of alignment) 来表示磁体取向度的高低。即

$$\text{DOA} = I_{(303)} / I_{(006)} \quad (4-1)$$

式中 $I_{(303)}$ 是 (303) 晶面的衍射峰的相对强度;

$I_{(006)}$ 是 (006) 晶面的衍射峰的相对强度。

DOA 值越小,表明磁体取向度越高。图 4-1(a)中未取向磁体的 DOA 为 2.45,而理想取向时,DOA 值趋近于 0 时,表明磁体中所有磁粉取向方向一致。

4.2 粘结磁体制备工艺参数的研究

所用粘结剂为双酚 A 型环氧树脂,其软化点约为 90°C 。对 2、3、4、5、6、8wt% 环氧树脂配比的磁粉,在 80 、 100 、 120 、 140°C 下进行压制,研究了最佳的粘结剂配比和最佳的温压温度。

需要说明的是,本实验所有的磁体取向压制都是在 2T 的磁场取向压机上进行的,压制压力均为 140MPa,所用模具为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的方孔无磁高强度金属模具。温压成型装置见图 2-3。固化时除特殊说明是在普通真空炉 150°C , 1h 固化的外,其余都是在放电等离子烧结 (SPS) 系统中 150°C 、600MPa 下固化 5min,得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体。

4.2.1 不同压制和固化工艺的对比

4.2.1.1 温压取向压制与室温取向压制的对比

实验首先对室温取向压制和温压取向压制的样品进行了对比。表 4-1 为室温压制和温压压制样品的各种性能对比,固化方式为普通真空炉固化。可以看到,温压取向压制磁体的矫顽力 iH_c 差不多,而剩磁 B_r 则明显增加,所以磁能积也比室温取向压制的磁体高很多。

原因可以从它们的 XRD (图 4-2) 中可以看出,室温取向压制磁体的取向度与未取向磁体相比变化不大,比温压取向压制的差很多,即温压取向压制的磁体取向度 ($\text{DOA} = I_{(303)}/I_{(006)}$) 高,因而磁性能也高。

表 4-1 室温取向压制和温压取向压制样品的各种性能对比

Table 4-1 Contrast of properties between samples prepared by room temperature compaction and warm compaction

环氧树脂 含量	压制工艺	磁性能			密度 g/cm ³	取向度 (DOA)
		Br (T)	iHc (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)		
4wt%	室温取向压制 (25℃), 真空炉固化	0.472	537.3	28.5	4.83	1.25
	温压取向压制 (100℃), 真空炉固化	0.551	526.9	40.8	5.05	0.57

说明：压制后样品的固化都在普通真空炉中进行，工艺：150℃，保温 1h

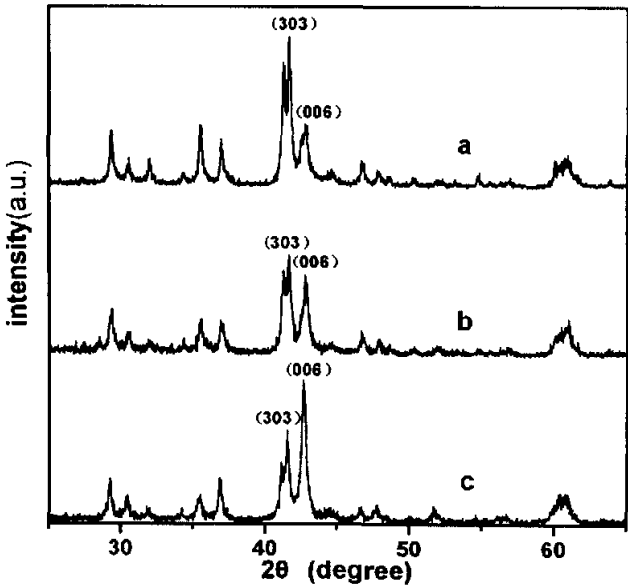


图 4-2 室温取向和温压取向磁体的 XRD 图

(a) 未取向 (b) 室温取向 (c) 温压取向

Fig.4-2 XRD patterns of Sm₂Fe₁₇N_x magnets prepared by RT compaction and warm compaction

为了弄清粘结剂对磁体取向度的影响机制，对温压过程中磁粉的受力情况进行了分析，如图 4-3 所示，黑色球体表示磁粉颗粒，H 为取向场，P 为正压力，f 为磁粉所受摩擦力，F 为磁粉所受压力，T1 为取向场产生的动力矩，T2 为摩擦力产生的阻力矩。

取向时，在取向场的动力矩作用下，多数磁粉发生转动，转动的结果是它们的易磁化方向基本指向同一方向，即取向场方向。在此过程中，磁粉所受阻力矩主要是磁粉与磁粉之间、磁粉与模具之间的摩擦力矩。为利于分析，假设压坯中

粘结剂均匀分布在每一个磁粉之间。由于磁粉与粘结剂直接接触，所以粘结剂的状态直接影响摩擦力矩的大小。在室温下粘结剂呈固态，磁粉之间的摩擦力很大，阻碍了磁粉的转动，从而影响了磁粉的取向，造成磁性能的下降。

相比之下，温压对粉末有两种明显的作用：首先，升温将导致磁粉的矫顽力下降，从而降低所需的取向外磁场；其次，随温度的升高，包覆于磁粉外层的粘结剂将经历从固态到熔融的过程，其粘度将会有明显的下降。此时，粘结剂会在磁粉之间形成液体薄层，大大降低了磁粉之间以及磁粉与模具内壁之间的摩擦力，十分有利于成型过程中磁粉的取向及致密化。

由此可见，温压取向压制能明显地提高磁体的取向度和致密度，从而提高了磁体的磁性能。

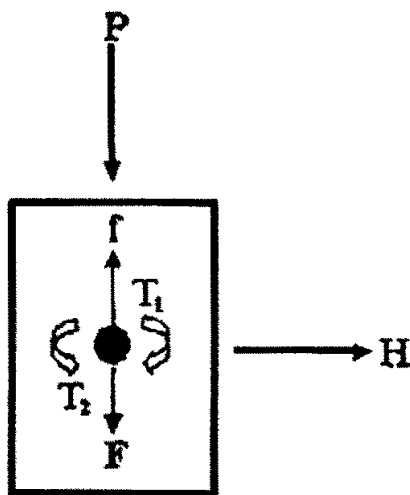


图 4-3 温压过程中磁粉受力分析

Fig.4-3 Force analyse of magnetic powders during warm compaction

但值得注意的是，粘结剂在一定的温度下会随着时间的延长而发生固化（即粘度急剧增加），从而不利于取向。而且温度越高，固化的时间就越短。因此对于实际的压制过程而言，必须考虑粘结剂在特定的温度下的粘度随时间的变化。

4.2.1.2 温压取向后采用普通真空炉固化和SPS固化的比较

表 4-2 给出了温压取向后的磁体采用普通真空炉固化和 SPS 固化的比较。可以看出，温压取向后磁体采用不同的方式固化，对磁体的取向度影响较小，但是对磁体的密度影响很大。

温压取向时采用的压力为 140MPa，成型后采用普通真空炉固化的磁体的密度不高，仅为 5.04 g/cm^3 ，而 SPS 固化时继续采用 600MPa 的压力使磁体加压固化，使粉末颗粒之间的孔隙进一步减少，因而使磁体的密度大为提高，达到 5.64 g/cm^3 ，提高了 10% 以上。从图 4-4 中照片可以看到，普通真空炉固化的磁体中孔洞较多，致密性较差；而通过 SPS 固化的磁体孔洞较少，具有较高的致密度。尽管加压固化的方式对磁体的取向略有影响，但密度的显著提高还是使磁体获得了较高的剩磁，从而具有更高的磁性能。由此说明，与普通固化相比，采用 SPS 固化方式更优。

表 4-2 温压取向后采用普通真空炉固化和 SPS 固化的比较

Table 4-2 Contrast of magnets properties obtained by different solidified methods

环氧树脂 含量	固化方式	磁性能			密度 g/cm^3	取向度 (DOA)
		Br (T)	iHc (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)		
4wt%	普通真空炉固化 150℃, 1h	0.556	533.3	41.2	5.04	0.54
	SPS 固化 150℃, 5min, 600MPa	0.669	529.3	55.9	5.64	0.59

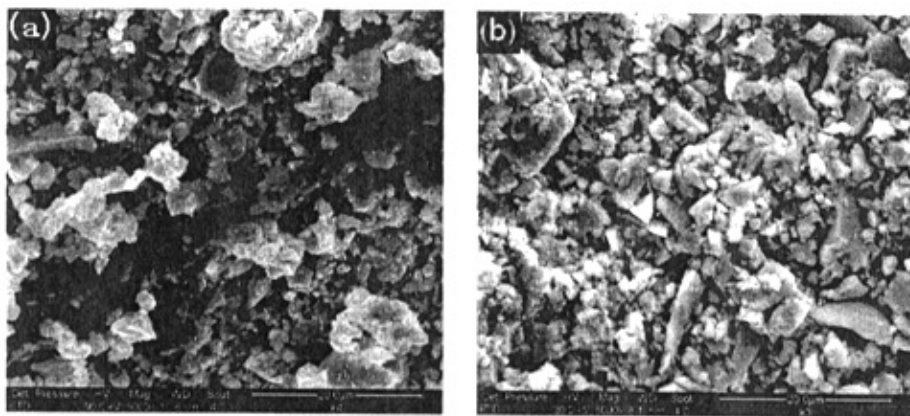


图 4-4 不同固化方式的磁体的断口 SEM

(a) 真空炉固化 5000× (b) SPS 固化 5000×

Fig.4-4 SEM of cross-section of magnets prepared by different solidified methods

以上的研究结果表明：温压压制成型+SPS 固化是获得高性能粘结磁体的较佳工艺，因此本章后面的粘结磁体制备都采用这一工艺。

4.2.2 温压过程研究

对 2、4、6、8wt% 环氧树脂配比的磁粉，分别在 80、100、120、140℃ 下进行压制，研究了最佳的粘结剂配比和最佳的温压温度。

图 4-5 为 2wt% 环氧树脂含量时不同的温压取向温度对磁体性能的影响图。从图中可以看到，磁体的矫顽力 iH_c 在不同的取向温度下基本上变化不大，保持在 550KA/m 左右；而剩磁 Br 在 100℃ 温压取向时有最大值 0.517T，最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 也在这个温度下得到，为 36.9 kJ/m^3 ，这是因为 100℃ 时磁体的取向比其他温度的略好一些，从图 4-6 磁体的 XRD 图中计算出 100℃ 时的取向度 DOA，即 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 为 0.99。不过从 XRD 图也看出，不同温度下磁体的取向程度都不好，而且磁体的密度也不高，为 5.3 g/cm^3 左右，因此造成磁体的磁能积不高。

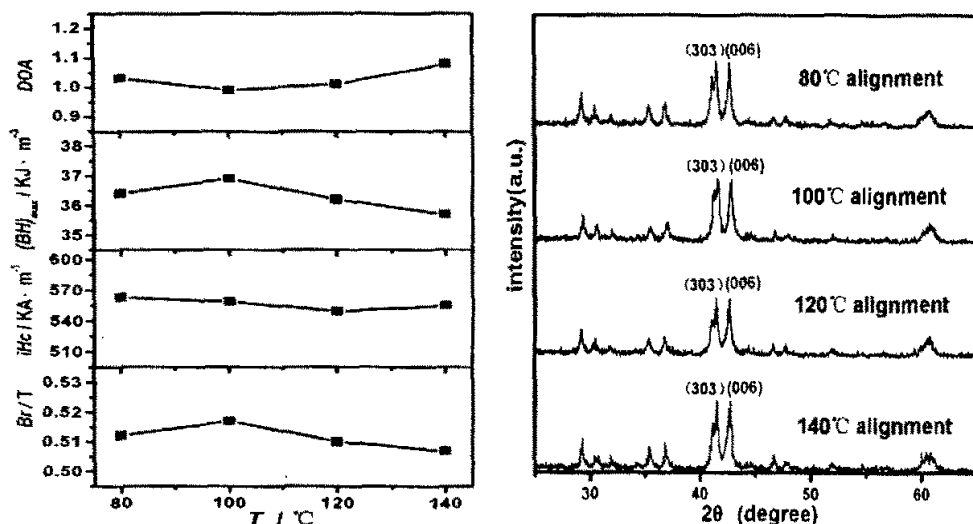


图 4-5 不同取向温度对磁体性能的影响(2wt%环氧)

Fig.4-5 Effects of alignment temperature on the magnetic properties(2wt%)

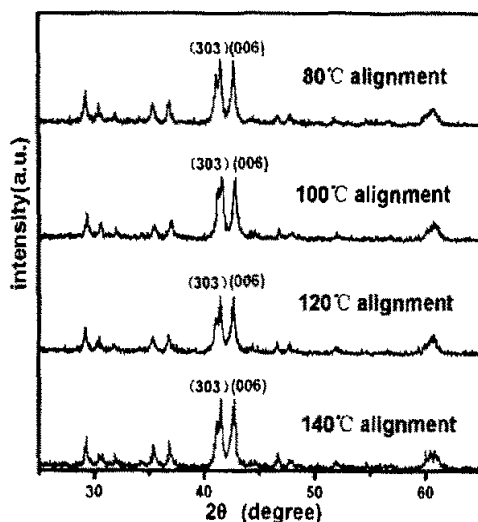


图 4-6 不同取向温度下磁体的 XRD 图(2wt%环氧)

Fig.4-6 XRD patterns of magnets under different alignment temperature(2wt%)

图 4-7 为 4wt% 环氧树脂含量时不同的温压取向温度对磁体性能的影响图。从图中可以看到，磁体的矫顽力 iH_c 在不同的取向温度下变化不大，随取向温度的升高呈缓慢下降趋势，从 80℃ 的 530.1KA/m 下降到 140℃ 时的 519.8KA/m；而剩磁 Br 在 100℃ 温压取向时有最大值为 0.674T，因而最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 也在这个温度下得到，为 56.5 kJ/m^3 ，这是因为 100℃ 时磁体的取向比其他温度的好，从图 4-8 磁体的 XRD 图中计算出 100℃ 时的取向度 DOA，即 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 为

0.49。其 XRD 图与 2wt% 的相比可以看到, 磁体的取向程度大幅提高, 而且磁体的密度也增加了, 为 5.65 g/cm^3 左右, 所以造成磁体的磁能积有较大提高。

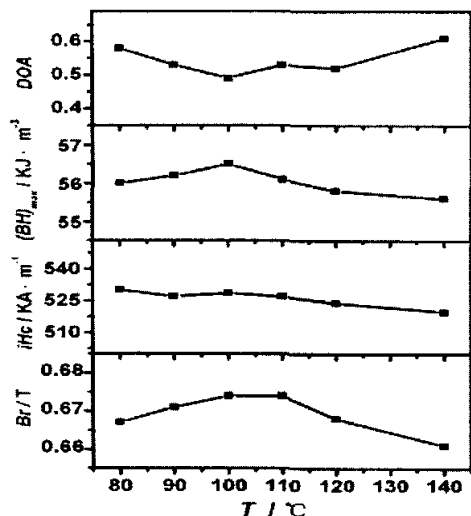


图 4-7 取向温度对磁体性能的影响(4wt%环氧)
Fig.4-7 Effects of alignment temperature on the magnetic properties(4wt%)

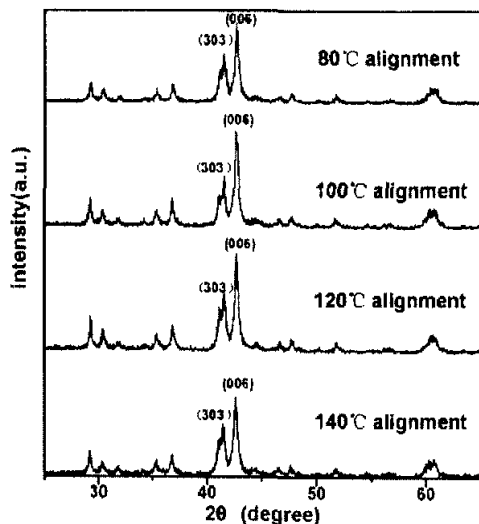


图 4-8 不同取向温度下磁体的 XRD 图(4wt%环氧)
Fig.4-8 XRD patterns of magnets under different alignment temperature(4wt%)

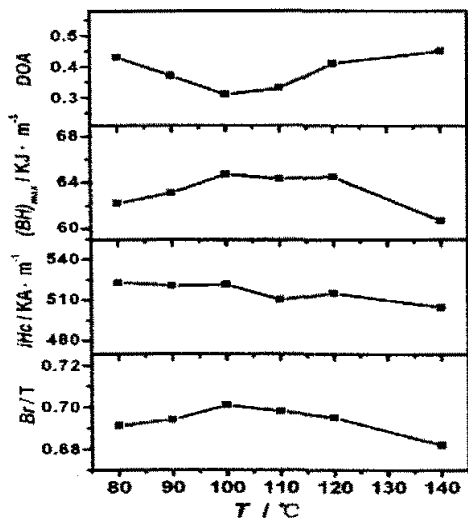


图 4-9 取向温度对磁体性能的影响(6wt%环氧)
Fig.4-9 Effects of alignment temperature on the magnetic properties(6wt%)

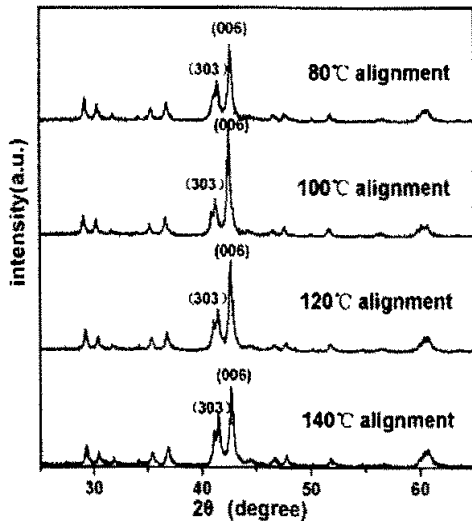


图 4-10 不同取向温度下磁体的 XRD 图(6wt%环氧)
Fig.4-10 XRD patterns of magnets under different alignment temperature(6wt%)

图 4-9 为 6wt% 环氧树脂含量时不同的温压取向温度对磁体性能的影响图。从图中可以看到，其性能变化规律与 4wt% 的基本一样，只是其取向度比 4wt% 的更好一些，这从图 4-10 磁体的 XRD 中可以看出，因而磁性能更高一些。100℃ 时，其剩磁为 0.701T，矫顽力为 521.KA/m，磁能积为 64.7kJ/m^3 ，取向度 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 为 0.31，密度为 5.44g/cm^3 左右。

图 4-11 为 8wt% 环氧树脂含量时不同的温压取向温度对磁体性能的影响图。从图中可以看到，其性能变化规律与 4、6wt% 的基本一样，其取向度与 6wt% 的相近，这从图 4-12 磁体的 XRD 中可以看出，100℃ 时取向度 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 为 0.33，但因环氧树脂含量增高了，所以密度下降为 4.96g/cm^3 左右，因而磁性能比 6wt% 的低一些，其剩磁为 0.607T，磁能积为 49.7kJ/m^3 。

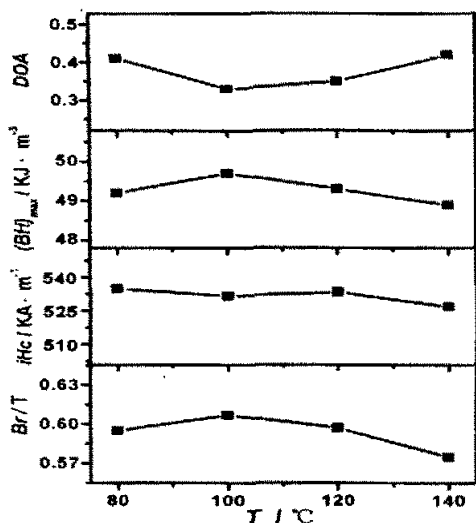


图 4-11 取向温度对磁体性能的影响(8wt%环氧)

Fig.4-11 Effects of alignment temperature on the magnetic properties(8wt%)

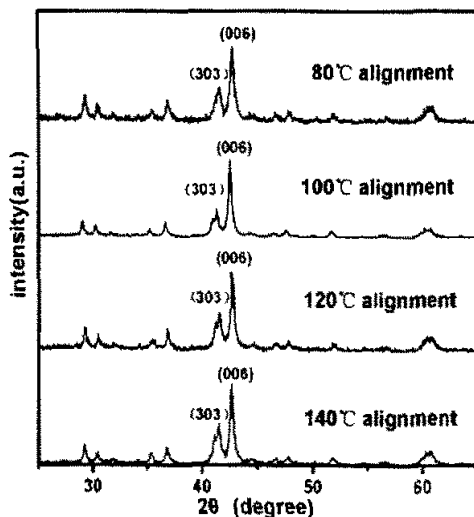


图 4-12 不同取向温度下磁体的 XRD 图(8wt%环氧)

Fig.4-12 XRD patterns of magnets under different alignment temperature(8wt%)

从前面的研究看到，不同粘结剂含量的磁粉在 100℃ 温压取向时，得到的磁性能是比较好的，说明对本研究使用的环氧树脂而言，100℃ 温压取向是其最佳温压取向温度，因此在 100℃ 这个最佳温度下，对不同粘结剂含量的磁体继续进行了更全面、系统的研究。环氧树脂含量分别为 2、3、4、5、6、8、10wt%，温压温度都为 100℃，对磁体的磁性能、密度、取向度和抗压强度系统进行了研究。

图 4-13 示出了 100℃ 温压取向时不同粘结剂含量对磁体磁性能的影响。从图

中看出, 在粘结剂含量为 2wt% 时, 磁体的 iH_c 略高于其他含量的 iH_c 值, 而其他粘结剂含量的磁体的 iH_c 值无明显的变化。2wt% 的 iH_c 之所以要高些, 是因为由于粘结剂含量比较少, 其包覆在磁粉上的包覆层太薄或包覆的不完全, 温压取向时, 磁粉之间的摩擦力较大, 造成取向时磁粉的易磁化轴未能完全转向外磁场方向, 取向程度较差, 这从图 4-15 取向磁体的 XRD 中可以得到证实, 而粘结磁体的 iH_c 是随取向度 DOA 的增加略有下降的^[111], 当粘结剂含量在 3wt% 以上后, 磁体取向度有较大提高, 取向度对矫顽力的影响就不大了, 所以粘结剂含量超过 3wt% 后矫顽力的变化就不明显了。

磁体的 Br 、 $(BH)_{max}$ 均随粘结剂含量的增多而出现先增大后减少的变化趋势, 当粘结剂含量为 6wt% 时, 磁体有最大的 Br 值为 0.7T, 和最大的 $(BH)_{max}$ 值为 64.7kJ/m^3 , 而且从图 4-14 和图 4-15 中也可以看到, 6 wt% 时的取向度 DOA 最好, 粘结剂含量再增加对取向并无贡献了。另外磁体的抗压强度随粘结剂含量的增加而增加的, 6wt% 时的强度为 348MPa, 不过超过 8wt% 后抗压强度开始下降, 这是因为粘结剂含量过多造成磁体强度的下降。

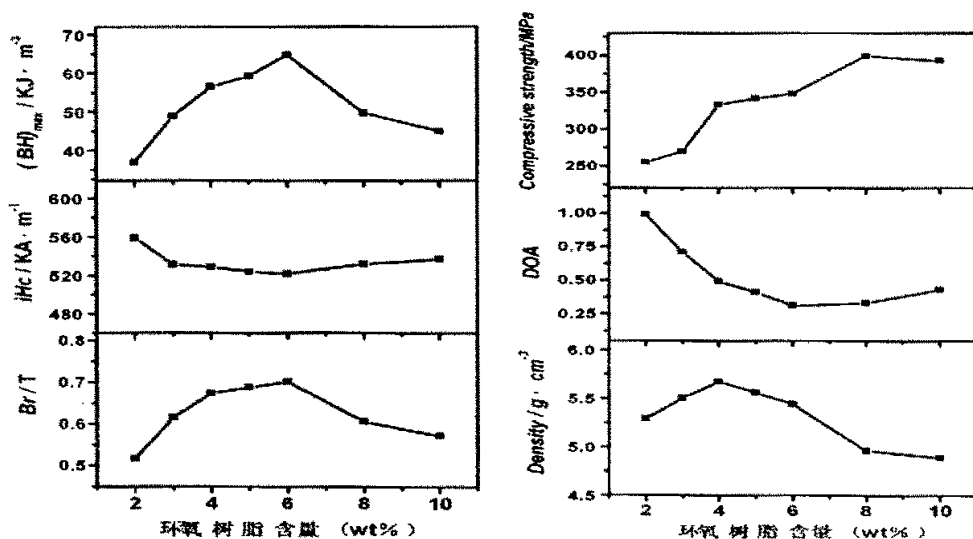


图 4-13 不同粘结剂含量对磁体磁性能的影响 (100℃) 图 4-14 不同粘结剂含量对磁体的密度、取向、抗压强度的影响(100℃)

Fig.4-13 Effects of epoxy content on the magnetic properties(100℃) Fig.4-14 Effects of epoxy content on the density, DOA and compressive strength of magnets(100℃)

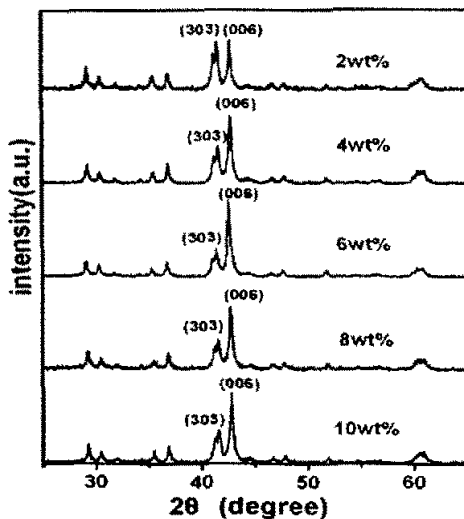


图 4-15 不同粘结剂含量的磁体的 XRD 图(100℃)

Fig.4-15 XRD patterns of magnets contained different epoxy content(100℃)

不过, 6wt%的磁体密度并不是最高的, 只有 5.44 g/cm^3 , 从磁体的断口扫描电镜照片(图 4-16)能看到, 磁体中还存在较多的空洞。如果能够在保证取向度的前提下, 减少粘结剂含量, 提高磁体密度, 磁体的磁性能还会提高。

粘结剂太少会使磁粉表面的润滑性下降, 因而磁粉之间的摩擦力较大, 不仅影响取向度, 而且影响了磁体致密度的提高; 太多也不好, 由于粘结剂是非磁性物质, 在磁体中起到磁稀释作用, 其含量的增加必然导致磁体磁性能的下降; 就本研究来说, 6wt%粘结剂含量的磁体的综合磁性能最佳。

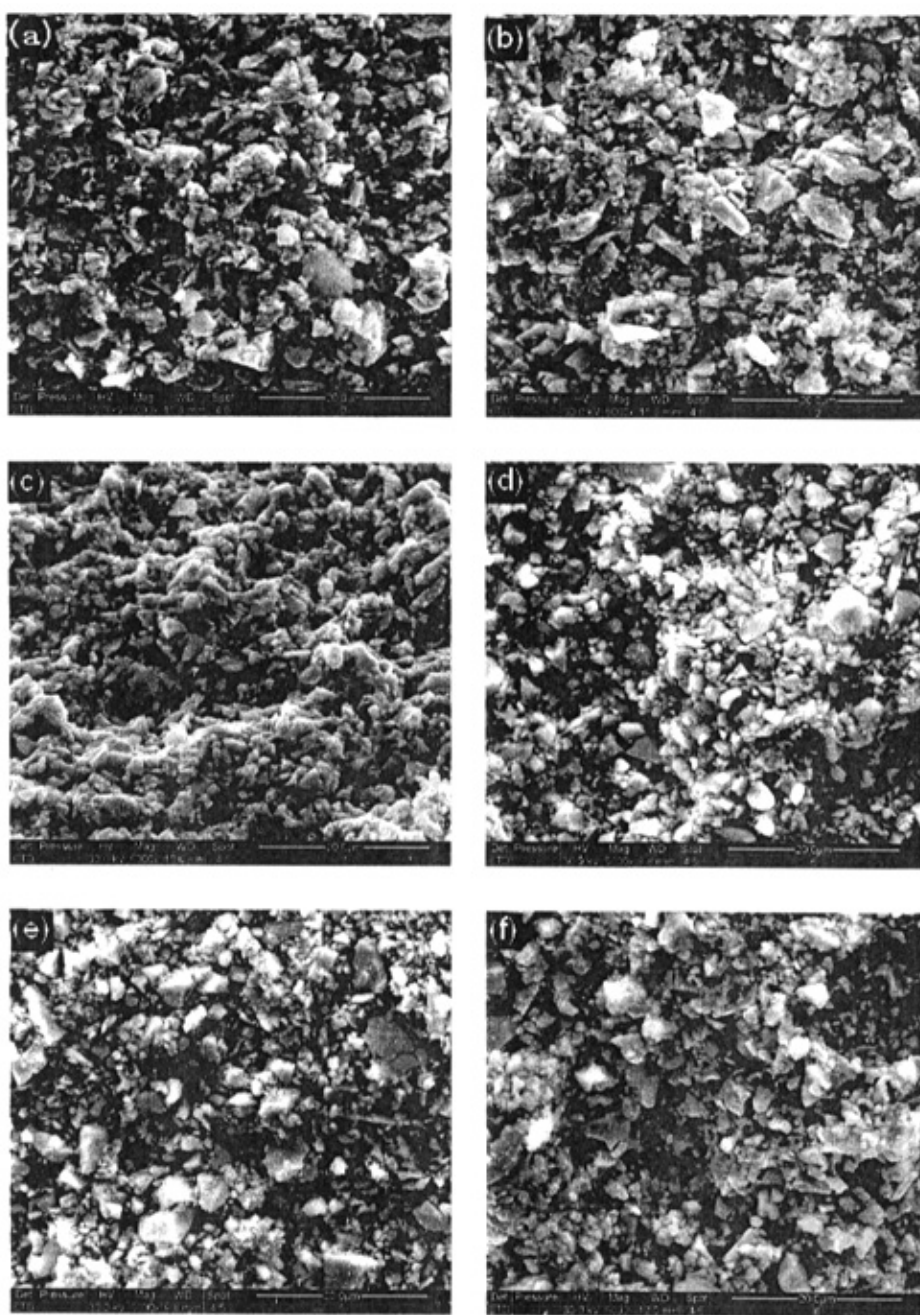


图 4-16 不同粘结剂含量的磁体的断口 SEM(100℃)

Fig.4-16 SEM of cross-section of magnets contained different epoxy content(100℃)

(a) 2wt% (b) 3wt% (c) 4wt% (d) 6wt% (e) 8wt% (f) 10wt%

4.3 粘结磁体的取向度、致密度问题的讨论

制备各向异性粘结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的核心问题是如何提高磁体密度和取向度。本节将对温压过程中的磁粉颗粒在取向场中的转动过程及磁体致密化过程进行分析。

4.3.1 磁体成型过程的受力分析

各向异性粘结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的成型过程是磁体密实化并且其易磁化轴沿着磁场方向分布的过程。成型的目的就是使得磁体获得尽可能高的取向度和密度，从而具有尽可能高的磁性能。

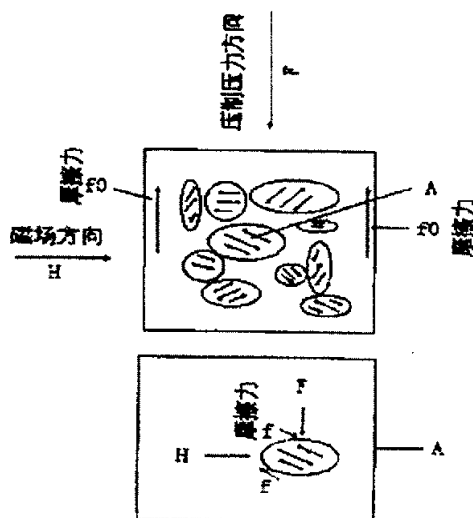


图 4-17 磁粉在磁体成型过程中的受力示意图

Fig.4-17 Sketch of force of magnetic powders during molding

在成型过程中，磁粉运动主要受到取向磁场（ H ）、压制压力（ F ）以及粉末之间和粉末与模具之间摩擦力（ f ）的影响（如图 4-17 所示）。其中，压制压力（ F ）倾向于使磁粉颗粒按最密堆积方式分布（密实化行为），取向磁场（ H ）倾向于使磁粉颗粒易磁化方向沿着平行于磁场方向分布（取向行为），磁粉之间的摩擦力（ f ）阻碍磁粉之间的相对运动，磁粉与模具之间的摩擦力（ f ）主要阻碍磁粉相对于模具的运动及主要阻碍磁粉的密实化。

在实际成型中取向和密实化行为是同时发生的，但是为了讨论的方便，将这两种行为分解，对成型过程中磁粉的取向行为和密实化行为分别单独讨论。

4.3.2 磁粉在成型过程中的取向行为研究

磁场的取向作用力与颗粒的宏观表现磁化强度 (M) 和取向磁场 (H) 及其夹角的余弦 ($\cos \theta$) 的乘积成正比:

$$F = H \times M \cos \theta \quad (4-2)$$

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 各向异性磁粉的单畴尺寸约为 $300\text{nm}^{[106]}$, 而粉末颗粒为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的单晶粉末, 所以晶粒内有多个磁畴, 为稳定的多畴结构。考虑一个磁粉颗粒只是受到取向磁场的作用。磁粉在加外磁场前宏观磁性为零 (图 4-18a), 随着磁化场 H 的增加 (从 H_1 增加到 H_2), 先是与外磁场方向接近的磁畴长大, 其他磁畴缩小, 并且发生畴壁转动过程, 磁畴的磁化方向逐渐转向外磁场的方向 (图 4-18b, c), 随外磁场的进一步增加至 H_m , 磁粉磁化到饱和, 粉末颗粒转动到其宏观易磁化方向与取向磁场方向完全一致的位置 (图 4-18d)。

在实际取向过程中, 磁粉中磁畴磁化方向的改变与磁粉本身的转动是同时进行的, 并不能明显区分为图 4-18 所示的 b、c 和 d 阶段。同时, 由于磁粉还受到压制力和摩擦力的作用, 其最终取向方向并不一定保证其宏观易磁化方向与磁化场完全一致。具体取决于磁粉受到的所有力的平衡。

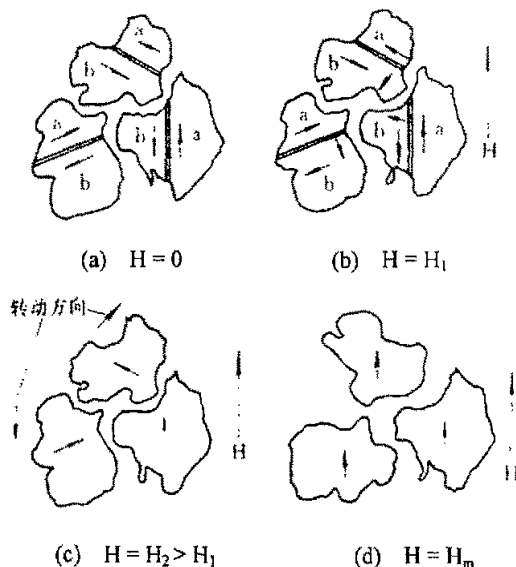


图 4-18 磁粉在外加磁场下的取向行为示意图

Fig.4-18 Sketch of motion of magnetic powders under applied field

根据式 (4-2) 知道, 取向磁场 (H) 的取向力 (F) 同 H 的大小成正比。如

果进一步增大取向磁场,取向作用力(F)将会线性增大,有助于克服各种阻力获得高的取向度。然而,获得高磁场有一定的困难,因此要选择能够保证磁粉取向的合适磁场。

制备各向异性 NdFeB 时,其取向磁化场至少要保证磁粉能被基本磁化到饱和,即 2 倍于材料的矫顽力。因此, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的取向磁场也应 2 倍于磁粉的矫顽力。室温时,各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的矫顽力为 800kA/m 左右,相应的取向磁化场应为 1600kA/m 以上(即 2T 以上)。

本研究中所用取向场为 2T,本应该满足各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 所需要的取向场,但是,在实际磁粉取向时,取向效果并不好。室温取向与未取向相比,表征取向度的(006)衍射峰变化很小,说明取向度很差;采用温压取向时效果虽然较好,但与理想取向也还有有不少差距。

NdFeB 磁粉即使在室温取向时也能得到较好的取向度,而本实验制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉在室温取向时则取向度很差,说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的取向比 NdFeB 磁粉的要困难的多。文献^[112]研究的结果也表明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉制备的磁体取向度较差,难以得到理想的取向度。那么,各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉难以取向的原因是什么呢?

首先,两者的粉末粒度大小的差别应该是造成取向难易的主要原因之一。常用 NdFeB 粉末的粒度比 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的大不少,如 HDDR 各向异性 NdFeB 粉末平均粒度约为 150 μm 左右^[113],烧结用 NdFeB 磁粉的粒度也在 3~4 μm ^[114]。而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉为了得到高矫顽力,磁粉必须细磨至 1~3 μm 左右,而且球磨粉末的粒度很不均匀,还有很多小于 1 μm 的颗粒存在,如第 3 章中磁粉的形貌照片和本章粘结磁体断口照片中,如此细粉的比表面积非常大,表面能很高,为了降低系统的能量,粉末极易团聚。文献^[115]的研究也说明了这一点,细粉之间的团聚力非常大,即使在较大的外加磁场下也很难打破粉末之间的团聚而使磁粉转向外磁场方向。在通常的取向外磁场下($\leq 2\text{T}$),大部分有效取向外磁场被磁粉颗粒之间的磁团聚效应抵消了,因而使磁粉难以充分取向。

其次,粉末形状不规则造成的机械阻力和摩擦力是另一主要原因。从磁粉形貌照片和磁体断口照片中可以发现,由于采用的是球磨制粉,磁粉的形状很不规则,棱角很多,远不如气流磨制粉得到的粉末表面光滑、平整和近球形,因而取

向时机械阻力和摩擦力很大。

另外, 由于有很多小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒存在, 尽管磁粉制备时在表面包覆了一层硅烷, 但太细的磁粉表面还是容易氧化, 也会影响磁粉的取向度。

还有, 所用的取向磁场不够大是个非常重要的因素。在各向异性粘结磁体的成型过程中, 取向磁场是使磁粉发生定向转动而提高其取向度的唯一动力因素。取向磁场对磁体获得高取向度具有决定性的作用。随着取向场的加大, 磁体的取向度加大直至饱和。但事实并非完全如此。首先是前文所说的磁粉在实际取向过程中要受到压制力、机械阻力和摩擦力的作用, 它们与磁场取向力的平衡状况共同决定磁体的最终取向度; 其次, 尽管在温压的条件下, 取向磁场的名义值能够达到磁粉矫顽力的两倍, 但模具的存在导致了漏磁现象, 使模具模腔内的实际磁场强度小于名义取向场, 因而造成了取向度的下降^[116]。

而且, 磁粉太细造成粉末的松装密度偏低, 压制成致密磁体时压头的行程增长, 而压制时粉末与粉末、粉末与模具内壁之间都有相对运动, 这会对取向度造成破坏, 因此, 压制时压头行程越长, 对取向度的破坏越大。

综上所述, 粉末太细和形状不规则、取向场不够大是造成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉取向度不高的原因。

4.3.3 磁体致密化过程研究

在磁粉压制过程中, 压坯的密度与压力的关系如图 4-19 所示。此曲线一般称为压制曲线, 它可以分为三个区域, 代表压制成型过程中的三个致密化阶段。

在第 I 区域中, 密度随压力的增加而急速增加。这是由于在这一区域内磁粉的致密化主要以填充方式为主。磁粉颗粒向邻近的孔隙内充填时, 可以作相对滑动、转动等运动, 但是当颗粒间彼此接触后, 这种颗粒间的运动也就停止, 充填方式基本结束。

在第 II 区域内的特征是, 密度随压力增加较慢。这是由于在第 I 区域后期充填结束后, 粉末颗粒虽然彼此接触, 但颗粒之间仍有很大的孔隙, 若要进一步消除孔隙, 必须通过颗粒变形后充填到孔隙中去, 才能进一步消除颗粒间的孔隙。而第 II 区域的致密化方式正是以颗粒的变形为主要特征的。显然颗粒变形所需要的外力要比充填时粉末运动所需的力大得多。

更重要的是, 在颗粒变形的同时必然又引起颗粒的加工硬化, 而加工硬化后

的颗粒难以进一步变形, 所以第II区域的特征是密度随压力增加愈来愈减慢。

第III区域的密度几乎不随压力增加而变化。这是因为, 在颗粒加工硬化严重以及接触区的面积很大的情况下, 外压力被刚性接触面支撑, 故颗粒表面或内部残存的微小孔隙很难消除, 唯一的方式是颗粒破碎以便进一步消除残存孔隙, 提高密度。

压制曲线三区域(或称在阶段)的划分, 并没有明显的界限, 同时, 三种致密化的方式(充填、颗粒变形、碎裂)并非各区独有, 也就是说各区内或多或少都可能存在三种致密化方式。

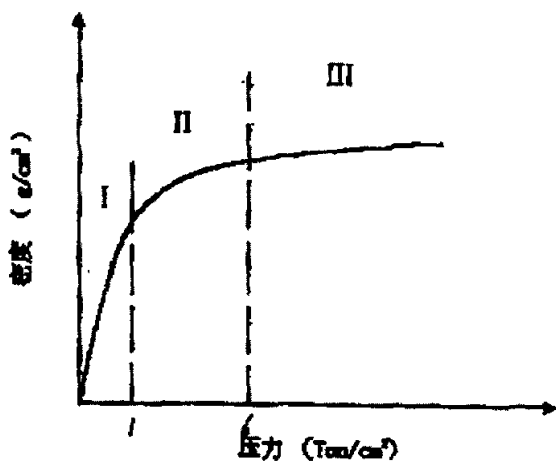


图 4-19 压坯的密度与压力的关系

Fig.4-19 Relation between density and pressure of roughcast

在生产实际中, 压制压力一般选在第II区域的压力。对于易成型的粉末, 如硬质合金混合料, 可选在第II区域偏低的压力, 即I-II区的交界处, 约为 $1\text{Ton}/\text{cm}^2$ 。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉属于较难成型的粉末, 其成型压力应选II区偏高的压力, 即在II-III区交界处, 约为 $5-7\text{Ton}/\text{cm}^2$ 。由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的损伤度直接影响磁体磁性能, 因此希望磁粉的颗粒变形和碎裂尽可能减少, 即希望磁体的密度主要在第I、II阶段获得。温压成型时取向压机的最大压力为 140MPa (对 10×10 的模具而言), SPS 再采用 600MPa (即 $6\text{Ton}/\text{cm}^2$) 的压力就可制得较高密度的粘结磁体。

压制压力作用在粉末体之上后, 并不是全部用来使粉末产生位移、变形和克服粉末的内摩擦, 还有一部分用来克服粉末颗粒与模壁之间的外摩擦损失。在样

品尺寸一定的条件下,磁粉(压坯)与模壁之间的摩擦力越大,磁体上端、下端的密度差就越大,磁体密度越不均匀。因此为了改善磁体密度分布不均匀的状况,必须采取相应措施。本文通过温压压制减小了磁粉(压坯)与模壁之间的摩擦,改善了磁体密度分布不均匀的状况,同时也提高了磁体密度。

不过,本研究得到的粘结磁体密度还是不太高,性能最好的磁体(6wt%)的密度也仅为 5.44 g/cm^3 , 文献^[112]采用 750MPa 压制 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体, 3wt%和 5wt%环氧树脂含量的磁体密度都是 5.5g/cm^3 , 而 NdFeB 的粘结磁体密度一般都能做到 6g/cm^3 , 说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体不易得到高密度。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体密度较低的原因还是磁粉太细,流动性变差,填充模腔时困难,容易形成拱桥效应;另外,由于磁粉太细造成松装密度低,在压模中充填容积大,压制过程中压头的运动距离和磁粉之间的内摩擦力都会增加,压力损失加大,必然会影响压坯密度;还有,由于粘结剂含量比较高,磁体的密度自然不会高。

但是文献^[117]报道 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体密度能达到 6.1g/cm^3 左右,因此,如果采用合理的措施改进工艺的话,还可以提高磁体的密度,那么, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的磁性能还会大为提高。

4.3.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的讨论

对本实验中粘结磁体能得到的理论剩磁(即决定磁体磁性能的主要参量)进行了计算。粘结磁体的取向度 DOA 也可以用剩磁比来表示:

$$\text{DOA} = \text{Br}(b) / [\text{Br}(p) * V_p] * 100\% \quad (4-3)$$

其中, $\text{Br}(b)$ 和 $\text{Br}(p)$ 分别为磁体和磁粉的剩磁, V_p 为磁体的磁粉填充率,由粘结磁体的密度 $\rho_{\text{磁}}$ 与磁粉密度 $\rho_{\text{粉}}$ 的比值乘以粘结磁体中磁粉的质量分数得到。

理想取向度, DOA 为 100%, 所以磁体理论剩磁 $\text{Br}(b) = \text{Br}(p) * V_p$ 。本实验中磁性能最好的是 6wt%环氧含量的磁体, 所以 $V_p = (\rho_{\text{磁}} / \rho_{\text{粉}}) * 0.94$, 所用磁粉为第 3 章滚动磨 8h 的磁粉, 剩磁 $\text{Br}(p) = 1.27\text{T}$, 6wt%磁体的密度 $\rho_{\text{磁}} = 5.44\text{g/cm}^3$, 磁粉的理论密度 $\rho_{\text{粉}} = 7.8\text{g/cm}^3$, 则可以计算出本实验中磁体剩磁的理论值为 $\text{Br}(b) = 0.833\text{T}$, 而 6wt%磁体的实际剩磁则为 $\text{Br}(b) = 0.7\text{T}$, 二者之间还有一定距离。

还应该注意到, 一般 NdFeB 粘结磁体的粘结剂含量都为 3wt%, 而本研究得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 最佳磁性能的粘结剂含量为 6wt%, 粘结剂含量高了一倍, 磁体

中的非磁性相太多导致了磁体的 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 只有 64.7kJ/m^3 。如果在保证取向度的前提下粘结剂的含量也减少到 3wt%，磁体的磁性能还会有较大提高。但本实验中 3wt%含量的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体磁性能不高，主要是取向度比 6wt%的差，说明 3wt%含量的粘结剂在磁粉表面的包覆层太薄或未完全包覆上，温压时磁粉之间的液体薄层太少，对磁粉的润滑作用不够，因而磁粉之间以及磁粉与模具内壁之间的摩擦力还比较大，不利于成型过程中磁粉的取向和密实化，因而造成 2、3wt% 粘结剂含量的磁体的取向度和密度都不好。究其内在原因，还是由于磁粉颗粒太细小造成的。同样的粉末重量下，同样是 3wt%的粘结剂含量，NdFeB 磁粉的颗粒比较大， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的粉末颗粒细小，那么 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的表面积就比 NdFeB 的大很多，因而同样的粘结剂含量下，NdFeB 磁粉表面的包覆层足够时，包覆在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末表面的包覆层则很薄甚至未完全包覆上。

通过前面的研究可以知道，在磁粉的磁性能基本稳定的前提下，各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的磁能积的大小主要取决于其取向程度和密实化程度。因此，磁体的高性能化必然通过提高其自身取向度和密度来实现。

4.4 粘结磁体温度特性和耐腐蚀性研究

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 具有比 NdFeB 优异的温度特性和耐腐蚀性，但实际上关于这方面的研究极少，因此本节对此进行了研究。

4.4.1 温度特性研究

4.4.1.1 实验方法

本研究所用磁体为前文温压成型制备的粘结剂含量为 6wt%的磁体，几何尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。磁体进行了老化处理，具体的实验方法为，在大气环境中将磁体加热到 200°C ，然后保温 2h。

用高温 B-H 回线仪测量经老化处理后的磁体从室温至 200°C 温度区间内不同温度点的磁性能值。具体的测量温度点为： 20°C ， 45°C ， 70°C ， 95°C ， 120°C ， 145°C ， 170°C ， 195°C 。不可逆热磁损失和可逆温度系数的计算参见文献^[118]。

4.4.1.2 实验结果及讨论

图 4-20 为磁体随温度变化的曲线图，由图中可以看出，磁体在经过老化处理后 Br 和 iHc 随 T 变化的曲线已接近线性，这说明此时的磁性能变化已经是可逆变化。

表 4-3 示出了 SmFeN 以及用不同工艺制备的 NdFeB 粘结磁体的温度特性。从表中可以看出，SmFeN 磁体的剩磁(Br)可逆温度系数 α 为 -0.096%/℃，明显好于其它 NdFeB 磁体的；而就 β 、L(Br)而言，SmFeN 磁体的矫顽力可逆温度系数 β 为 -0.40%/℃，不可逆损失 L(Br)为 -16.3%，也具有与快淬法制备的 NdFeB 磁体相当的性能指标，说明本研究制备的 SmFeN 磁体具有优良的温度稳定性。

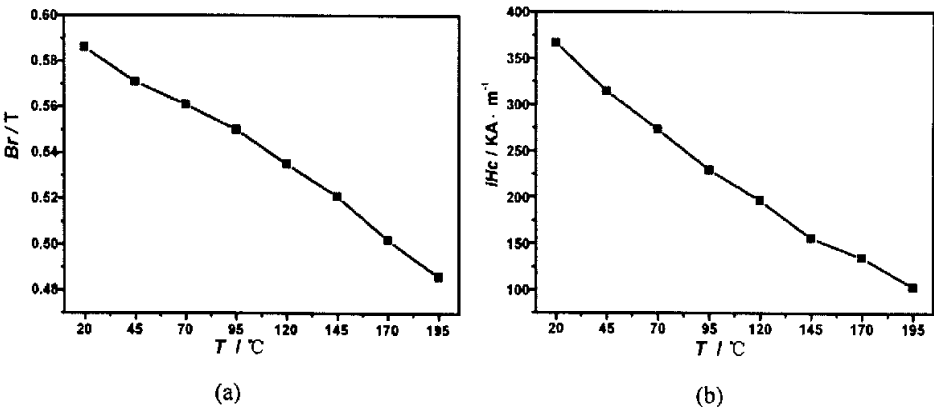


图 4-20 磁性能随温度变化的曲线图

(a) Br 随温度变化的曲线 (b) iHc 随温度变化的曲线

Fig.4-20 Curves of the dependence of magnetic properties on temperature

表 4-3 不同类型粘结磁体的不可逆热磁损失和可逆温度系数

Table 4-3 Irreversible loss & temperature coefficient of different types of bonded magets

磁体类型	α (%/℃)	β (%/℃)	L(Br) (%)	L(iHc) (%)	样品尺寸 (mm)	备 注
SmFeN (本实验)	-0.096	-0.40	-16.3	-31.5	10×10×5	室温-200℃
NdFeB (HDDR) ^[119]	-0.204	-0.45	-53.0	—	7×7×7	室温-200℃
NdFeCoGaZrB (HDDR) ^[119]	-0.125	—	-35.0	—	7×7×7	室温-200℃
NdFeB (RQ) ^[120]	-0.116	-0.37	-15.0	—	Φ8×8	室温-180℃

值得注意的是，HDDR 和熔体快淬方法制备出的 NdFeB 磁体都具有较高的矫顽力，HDDR 制备磁体的 $iHc > 950 kA/m$ ；快淬法制备磁体的 $iHc > 800 kA/m$ ，但本课题温压成型制备的 SmFeN 磁体的矫顽力只有 $520 kA/m$ 左右。矫顽力是影响磁体温度特性的一个因素，一般说来，磁体的矫顽力越高，其温度稳定性就越

好，而 SmFeN 磁体在矫顽力小于其它 NdFeB 粘结磁体的情况下，依然具有优于这些磁体的温度特性。由此可见，当 SmFeN 粘结磁体的矫顽力进一步提高时，其温度稳定性也将进一步提高，将拥有更高的工作温度，高温下的优异表现将更为突出。

因此， SmFeN 磁体与 NdFeB 磁体相比，温度稳定性更好，就高温环境下的应用而言，具有相当的优势。

4.4.2 耐腐蚀性研究

NdFeB 以其优异的磁性能受到了广泛的青睐，但 NdFeB 抗氧化、腐蚀性能差，而 SmFeN 与 NdFeB 相比，其耐腐蚀性如何呢？因此对 SmFeN 和 NdFeB 粘结磁体的耐腐蚀性进行了对比研究。

4.4.2.1 实验方法

盐雾实验条件：盐水溶液为 5wt% 的 NaCl 溶液，实验箱内温度设定为 35°C ，连续喷雾；

高压釜实验条件：实验箱内温度 121°C ，实验箱内压力 2atm。

用作腐蚀试样的粘结磁体分为四种，它们分别是 HDDR 法制备的 NdFeB 磁体、快淬法制备的 PrFeB 磁体、粘结剂含量为 3wt% 和 6wt% 的温压成型制备的 SmFeN 磁体。这些磁体的成分、磁粉的粒度、粘结剂含量如表 4-4 所示。

表 4-4 腐蚀试样的成分、磁粉粒度、粘结剂含量

Table 4-4 Specimen composition, particle size of magnetic powder, content of epoxy resin

成分	磁粉粒度 (μm)	粘结剂含量 (wt%)	标号
PrFeB (RQ)	150 左右	3	I
SmFeN	1~3	3	II
NdFeB (HDDR)	150 左右	3	III
SmFeN	1~3	6	IV

磁体的几何尺寸均是 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ ，腐蚀之前经过 600# 砂纸打磨，并在丙酮中用超声波进行清洗，然后试样放在超声清洗的瓷舟中进行实验。

实验过程中每隔一定的时间停止腐蚀，将磁体取出在真空干燥箱中抽干 1h 以上，然后测量磁体的增重情况。除了计算磁体增重率，还通过观察磁体表面腐

蚀斑点的变化来表征腐蚀程度。

4.4.2.2 实验结果与讨论

盐雾腐蚀和高压釜腐蚀都是电化学腐蚀。当发生电化学腐蚀时，阳极的金属溶解，阴极则发生以氧的去极化为主的还原反应。

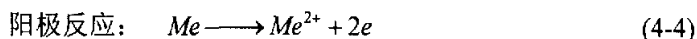


图 4-21 所示为盐雾腐蚀后磁体的形貌照片。经过 2 小时的腐蚀，四种试样表面均已出现腐蚀斑点，其中，II、IV 样品的腐蚀斑点要少于 I、III 样品。随着腐蚀时间的延长，如 36 小时后，腐蚀程度越来越严重，I、III 样品表面已严重锈蚀，而 II、IV 样品表面的腐蚀程度明显比 I、III 样品的弱一些。

四种试样之间进行对比，可以明显看出，II、IV (SmFeN) 样品在整个腐蚀过程中的腐蚀程度都要轻于 I(PrFeB)、III(NdFeB)样品，且 IV(6wt%)样品的腐蚀程度要轻于 II(3wt%)样品。这说明对于盐雾腐蚀来讲，SmFeN 的耐腐蚀性要好于 NdFeB 或 PrFeB。

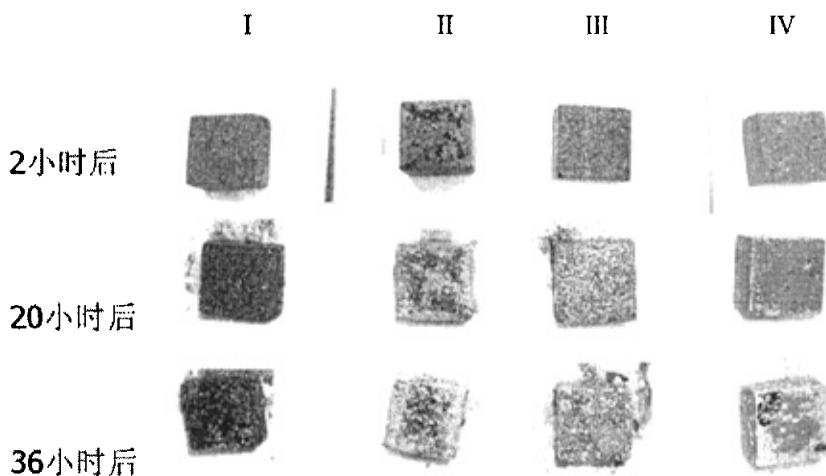


图 4-21 盐雾腐蚀磁体的形貌

Fig.4-21 Appearance of magnets after salt spray test

图 4-22 是随时间的延长磁体增重率的变化曲线图。首先，从图中可以看出

磁体的腐蚀程度并不随时间的延长而出现钝化的现象，而是直线上升。这主要是由于盐雾中的 Cl^- 破坏了腐蚀产物形成的钝化膜，使钝化膜变成了可溶性的盐类，这样钝化膜就失去了其保护作用，使腐蚀一直地进行下去所致。

磁体增重率的变化与其腐蚀形貌观察的结果图 4-21 是相一致的，即 II、IV 样品的增重率要低于 I、III 样品，且 IV 样品要轻于 II 样品。之所以 SmFeN 磁体的耐腐蚀性能好于 NdFeB 系磁体，是因为 NdFeB 磁体微观上并不是单相组织，除了主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 之外，还含有富 Nd 相和富 B 相。首先是富 Nd 相和富 B 相容易氧化，形成晶间腐蚀。另外，在电化学环境中， NdFeB 系磁体中各相的电化学电位不同，富 Nd 相和富 B 相比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相电位更低而成为阳极，会发生优先腐蚀。这种局部腐蚀电池具有小阳极大阴极的特点，少量富 Nd 相和富 B 相作为阳极金属承担了很大的腐蚀电流密度，因此会被迅速的腐蚀掉。而 SmFeN 磁体是单相组织，一般不存在这种多相之间的电化学腐蚀，所以腐蚀程度也就不如 NdFeB 系磁体严重。

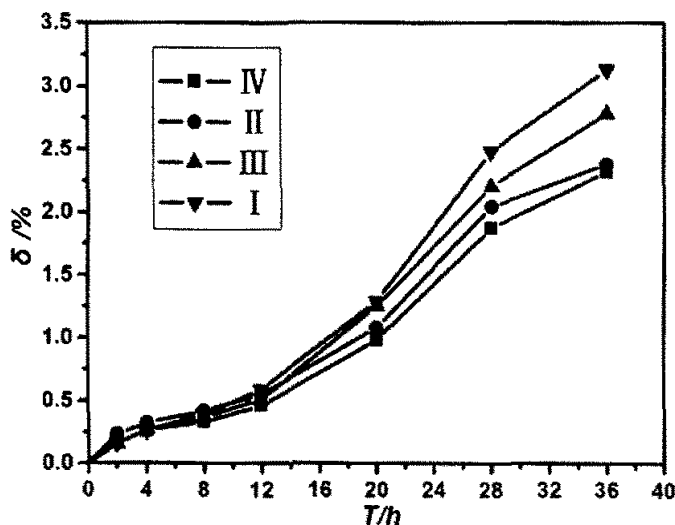


图 4-22 盐雾腐蚀磁体的增重率随时间的变化曲线图

Fig.4-22 Dependence of δ on time of magnets after salt spray test

高压釜腐蚀的程度要轻于盐雾腐蚀，这一点可以从实验结果的比较中看出。图 4-23 是高压釜腐蚀磁体的表面形貌照片。可以看到，经过了 190 小时，即 5 倍于盐雾腐蚀时间的长时间腐蚀后，磁体表面观察到的锈斑要明显少于经盐雾腐蚀的磁体。而单就高压釜腐蚀而言，经过 70 小时的腐蚀，四种磁体表面均已出

现少量的腐蚀斑点,随着腐蚀时间的延长,到 190 小时后,四种磁体的腐蚀斑点都略有增加。四种磁体之间的比较而言, I(PrFeB)和 III(NdFeB)样品在整个腐蚀过程中的腐蚀斑点要略多于 II、IV (SmFeN) 样品。

就磁体增重率而言,情况与表面形貌观察基本一致,如图 4-24 所示, I、III 样品的增重率要略高于 II、IV 样品,也就是在高压釜腐蚀中 NdFeB 系磁体的腐蚀速率略高于 SmFeN 的腐蚀速率。从图中可以观察到,经过长时间腐蚀, I(PrFeB)和 III(NdFeB)磁体仍有继续增重的趋势,而 II、IV (SmFeN) 磁体已呈现出钝化特征,这说明 SmFeN 磁体表面已形成了致密的锈层,这层锈层对磁体起到了保护作用,阻碍了腐蚀的进一步进行。

从表面形貌观察以及增重率来看,粘结剂含量 6wt% 的 SmFeN 磁体的耐腐蚀性比粘结剂含量 3wt% 的 SmFeN 磁体的要略好。这主要是由于粘结剂含量增高,其对磁性颗粒的包覆就要更均匀更致密,在腐蚀过程中,其对磁性颗粒的保护效果就要更好。因此,增加粘结剂的含量一定程度上有利于提高磁体的耐腐蚀性能。

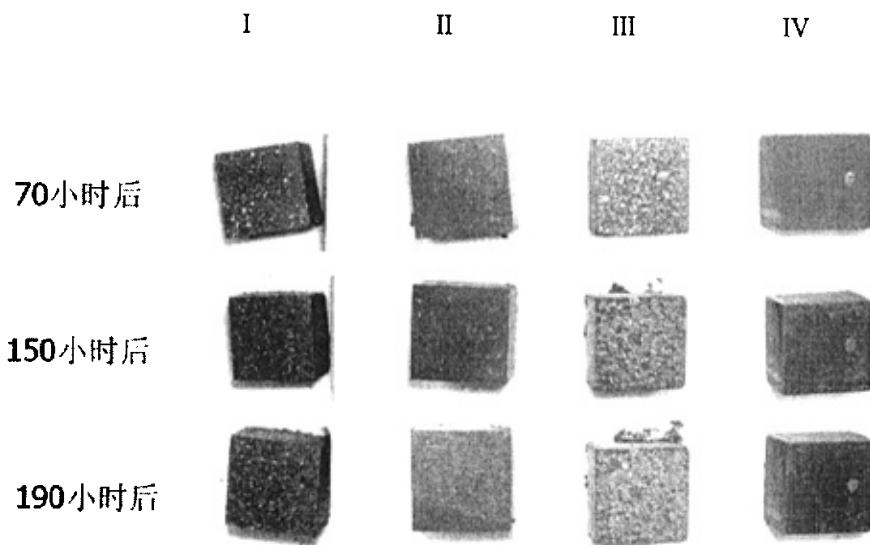


图 4-23 高压釜腐蚀磁体表面形貌

Fig.4-23 Appearance of magnets after high pressure reactor test

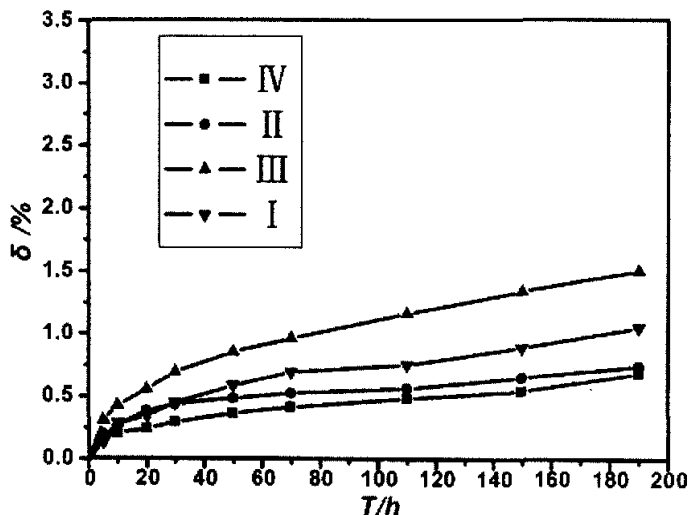


图 4-24 高压釜腐蚀磁体的增重率随时间的变化曲线图

Fig.4-24 Dependence of δ on time of magnets after high pressure reactor test

盐雾腐蚀是一种强烈的电化学腐蚀,由于液膜中含有大量的电解质以及溶解氧所以腐蚀速度是非常快的,另外电介质中所含有的 Cl^- 具有极强的穿透作用,它可以进入腐蚀生成的氧化膜内部排挤 O^{2-} 从而使氧化膜变成可溶性的盐类。这样氧化膜的钝化保护作用消失,电化学腐蚀程度大大加剧。

而高压釜腐蚀,由于液膜中的电介质和溶解氧的含量较低且不含有破坏氧化膜的 Cl^- ,所以腐蚀程度较盐雾腐蚀要轻。

综上所述,就温度特性而言, SmFeN 粘结磁体的剩磁(B_r)可逆温度系数 α 为 $-0.096\%/^{\circ}\text{C}$,不可逆损失 $L(B_r)$ 为 -16.3% ,说明本研究制备的 SmFeN 粘结磁体具有比 NdFeB 粘结磁体更优良的温度稳定性。

就耐腐蚀性而言, SmFeN 粘结磁体的耐腐蚀性明显好于 NdFeB 系粘结磁体,并且磁体盐雾腐蚀的程度明显比高压釜腐蚀的严重。

4.5 本章小结

1. 采用 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的 X 射线衍射谱中(303)与(006)晶面的相对衍射峰强度比 $I_{(303)}/I_{(006)}$ 作为评价 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体取向度 DOA 的高低。
即 $\text{DOA} = I_{(303)}/I_{(006)}$, DOA 值越小,表明磁体取向度越高。
2. 研究了粘结剂对磁体取向度的影响,对温压成型制备粘结磁体的工艺进行了详细研究,得出粘结磁体中最佳的环氧树脂添加比例为 6wt%,最佳的温压

温度为 100℃，得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的最佳磁性能为： $B_r=0.701\text{T}$ ， $iH_c=521.4\text{ kA/m}$ ， $(BH)_{\max}=64.7\text{ kJ/m}^3$ 。

3. 对粘结磁体的取向度、致密度问题进行了讨论，发现磁粉粒度太细是粘结磁体取向度和致密度不太高的主要原因
4. 首次对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温度特性和耐腐蚀性进行了研究。 SmFeN 粘结磁体的剩磁(B_r)可逆温度系数 α 为 $-0.096\%/^{\circ}\text{C}$ ，不可逆损失 $L(B_r)$ 为 -16.3% ，说明本研究制备的 SmFeN 粘结磁体比 NdFeB 粘结磁体具有更优良的温度稳定性。同时 SmFeN 粘结磁体的耐腐蚀性明显好于 NdFeB 系粘结磁体。

第5章 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体的研究

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物属于亚稳相, 在未达到烧结温度时就会分解, 因而目前只能制成粘结磁体。为了更好的利用其优异的磁性能, 人们一直探索获得全致密的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体的有效途径, 文献报道了采用爆炸烧结、热压烧结等方法制备烧结磁体, 但效果不太理想, 此外关于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物在烧结过程的分解过程和机理的报道更为鲜见, 这些说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的致密化是一个很难的问题。然而, 深入的研究 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物在烧结过程中的分解过程及机理对能否制备出全致密的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体具有重要的理论和实际意义, 为此, 本章利用具有特殊烧结机理的 SPS 技术对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体进行了详细的探索研究。

5.1 不同烧结工艺对磁性能的影响

5.1.1 烧结压力对烧结过程的影响

5.1.1.1 30MPa 低压烧结的结果

采用 SPS 常规的的烧结压力 30MPa, 烧结温度为 400~600℃, 升温速率 50℃/分, 保温 5 分钟。

图 5-1 为 30MPa 下烧结温度对磁体性能的影响关系曲线。可以看到, 随温度的提高, 磁体致密度呈上升趋势, 600℃时密度为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$, 为理论密度的 57.7%, XRD 分析表明此温度下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 已经分解, 如图 5-2 所示。由于密度低, 因此剩磁较低, 最大值为 550℃时的 0.329T。且矫顽力随温度的增加而逐步降低, 从 400℃的 601.8kA/m 下降到 600℃的 264.3kA/m 左右。原因是 400℃时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 已开始分解, 有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 析出, 到 550℃之前 $\alpha\text{-Fe}$ 量是缓慢地逐渐增多, 超过 550℃后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解加剧, $\alpha\text{-Fe}$ 析出量较多, 因而造成矫顽力的明显下降。比较而言, 500℃时获得的最大磁能积较好。

磁体在 30Mpa 压力下烧结时, 烧结密度低, 因而剩磁低。由于高于 550℃烧结时磁体分解增加, 因此不能单纯依靠提高烧结温度的方法来提高磁体致密度, 为此, 探讨了烧结压力对烧结过程的影响。

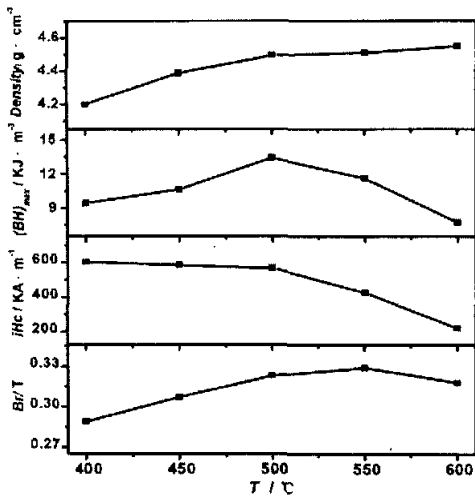


图 5-1 30MPa 下烧结温度对磁体性能的影响
Fig.5-1 Effects of sintering temperature on the magnetic properties at 30MPa

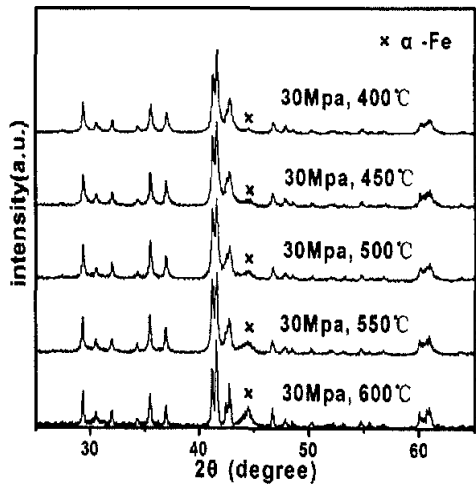


图 5-2 30MPa 下不同烧结温度下磁体的 XRD 图
Fig.5-2 XRD patterns of magnets under different sintering temperature at 30MPa

5.1.1.2 烧结压力的影响

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉 SPS 烧结时, 在 500℃时分解量较少, 且性能相对较好, 因此在这个温度下, 研究了烧结压力对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的磁性能和结构的影响。具体 SPS 工艺为: 真空度为 10^{-2}Pa , 500℃烧结, 升温速率为 50℃/分, 压力为 30、250、500、750、1000MPa, 保温 5 分钟。

图 5-3 为不同烧结压力对磁体性能的影响。可以看到随着压力的提高, 磁体致密度开始增加较快, 从 30MPa 下的 4.494 g/cm^3 快速增加到 500MPa 的 6.277 g/cm^3 , 而 500MPa 后密度增加变得缓慢, 当压力增加到 1GPa 时, 磁体密度为 6.753 g/cm^3 , 相对密度为 86.6%。剩磁也是随压力的增加先快速增大, 500MPa 后增加变的缓慢了, 到 1GPa 时达到最大值 0.571T, 这与密度变化的规律相一致; 矫顽力则是在 500MPa 之前随压力的增加下降较快, 从 30MPa 的 567.5 kA/m 下降到 500 MPa 的 351.8 kA/m, 500MPa 后则下降的较慢了, 到 1GPa 时矫顽力为 283.4kA/m。这与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解量有关, 如图 5-4 所示, 30MPa 时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解较少, 所以矫顽力较高, 250MPa 已开始分解, $\alpha\text{-Fe}$ 量缓慢地逐渐增多, 超过 750MPa 后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解加剧, 1GPa 时 $\alpha\text{-Fe}$ 析出量更多, 因而造成矫顽力的明显下降。

由此可见, 烧结压力也对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的致密度和分解过程有重要影响。采用高压烧结, 可以有效的促进磁体的致密化, 同时也会加速 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解,

但与低压烧结相比,可以获得更为理想的磁性能。

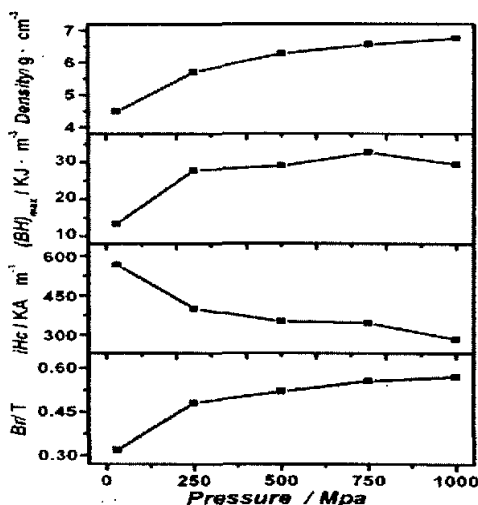


图 5-3 不同烧结压力对磁体性能的影响
Fig.5-3 Effects of different sintering pressure on the magnetic properties

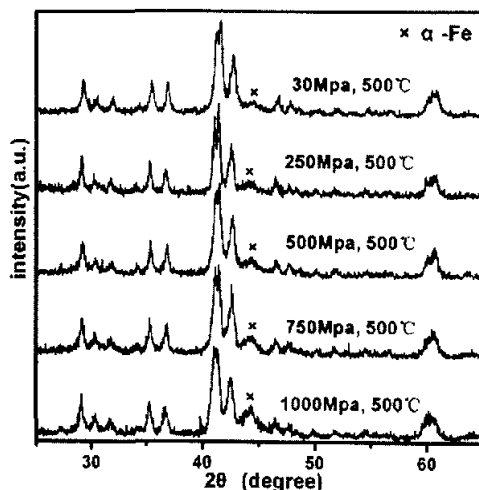


图 5-4 不同烧结压力下磁体的 XRD 图
Fig.5-4 XRD patterns of magnets under different sintering pressure

5.1.2 高压 (1GPa) 下不同烧结温度对烧结过程的影响

如前所述,压力对提高磁体密度的作用十分明显,因此在 1GPa 高压下进一步做了研究。具体 SPS 工艺为:真空度为 10^{-2}Pa ,升温速率为 $50^\circ\text{C}/\text{分}$,压力为 1GPa,保温 5 分钟,烧结温度为:室温 $20\sim 650^\circ\text{C}$ 。

图 5-5 为 1GPa 下不同烧结温度对磁体性能的影响。可以看到随着温度的提高,磁体致密度呈线性增加,1GPa 下室温压制时的密度为 5.30 g/cm^3 ,到 650°C 时密度达到 7.32 g/cm^3 ,相对密度约为 94%。而从其 XRD 图(图 5-6)看到,此时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物已基本完全分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 。

从磁性能来看,剩磁是先升高,到 500°C 时达到最大值 0.57T,然后开始快速下降, 600°C 已大量分解,其 XRD 图显示仍有硬磁相存在,到 650°C 时则几乎完全分解了,剩磁仅为 0.34T。

矫顽力则近似呈线性下降趋势,XRD 图中显示,从室温到 650°C ,软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量逐渐增加,因而矫顽力从室温 20°C 时的 675 kA/m 下降到 600°C 的 93.1 kA/m , 650°C 时由于已基本分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$,无硬磁相了,因而矫顽力仅为 4.8 kA/m 。各样品的最大磁能积都不高, 500°C 之前都在 30 kJ/cm^3 左右。

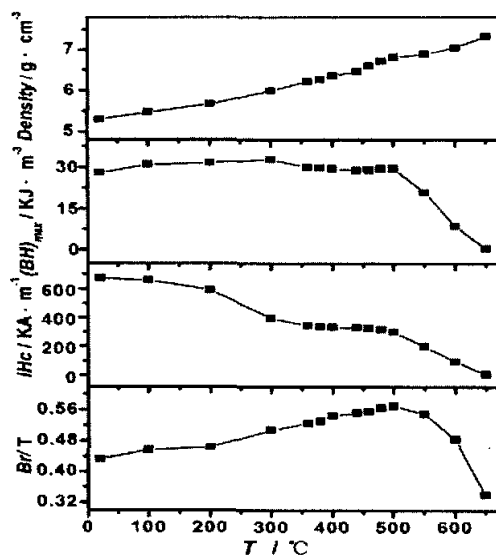


图 5-5 1GPa 下不同烧结温度对磁体性能的影响

Fig.5-5 Effects of different sintering temperature on the magnetic properties at 1GPa

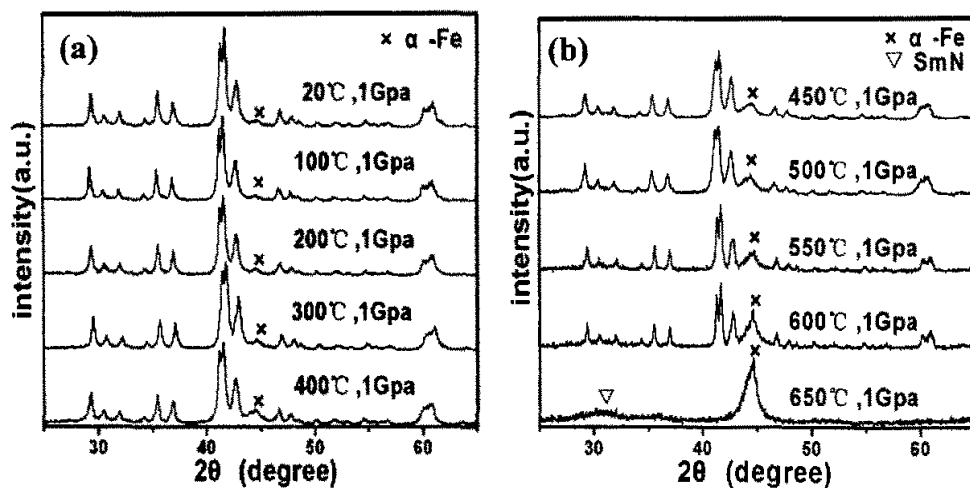


图 5-6 1GPa 下不同烧结温度下磁体的 XRD 图

Fig.5-6 XRD patterns of magnets under different sintering temperature at 1GPa

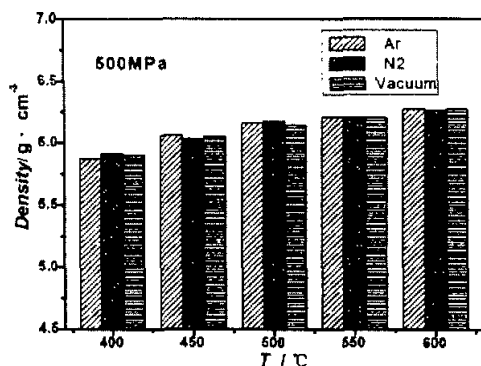


图 5-7 不同烧结气氛下密度随烧结温度的变化

Fig.5-7 Dependence of density on sintering temperature under different sintering atmosphere

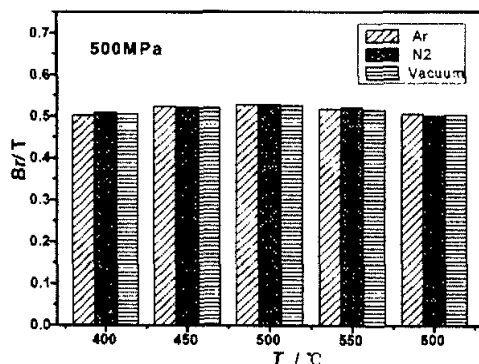


图 5-8 不同烧结气氛下剩磁随烧结温度的变化

Fig.5-8 Dependence of Br on sintering temperature under different sintering atmosphere

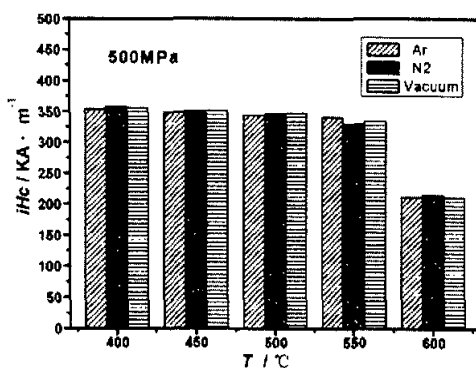


图 5-9 不同烧结气氛下矫顽力随烧结温度的变化

Fig.5-9 Dependence of iHc on sintering temperature under different sintering atmosphere

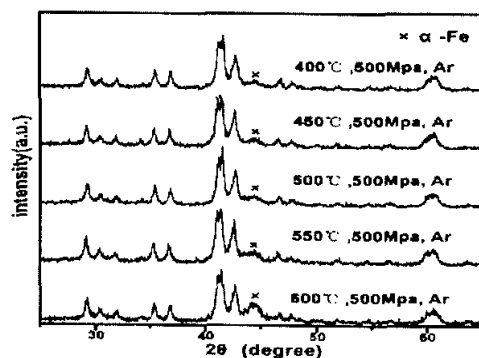


图 5-10 Ar 气氛下不同烧结温度下磁体的 XRD 图

Fig.5-10 XRD patterns of magnets under different sintering temperature in Ar

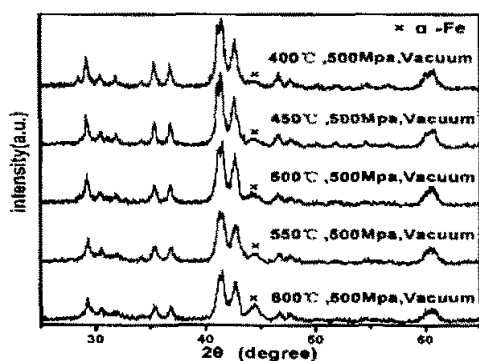
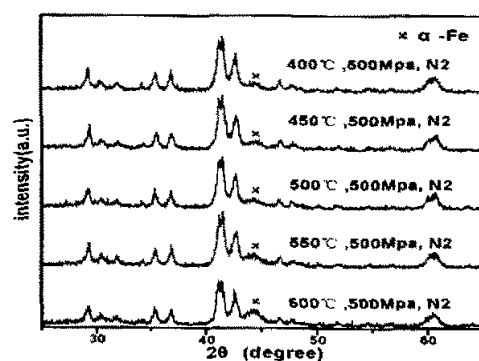


图 5-11 真空下不同烧结温度下磁体的 XRD 图

Fig.5-11 XRD patterns of magnets under different sintering temperature in vacuum

图 5-12 N_2 气氛下不同烧结温度下磁体的 XRD 图Fig.5-12 XRD patterns of magnets under different sintering temperature in N_2

5.1.3 不同烧结气氛、升温速率对烧结过程的影响

5.1.3.1 不同烧结气氛的影响

前面的实验中, 烧结都是在真空中进行的, 为此研究了磁粉在不同烧结气氛下其磁性能和结构的变化。具体 SPS 工艺为: 烧结温度为 400~600℃, 升温速率 50℃/分, 压力 500MPa, 保温 5 分钟, 气氛分别为真空(10^{-2} Pa)、Ar 和 N_2 。

图 5-7 为不同烧结气氛下密度随烧结温度的变化。可以看到, 在 Ar、 N_2 和真空三种条件下, 随着温度的提高, 磁体致密度都是逐步增加, 从 400℃的 5.90 g/cm^3 左右增加到 600℃的 6.27 g/cm^3 左右, 达到理论密度的 80%。

在 Ar、 N_2 和真空三种烧结气氛下, 磁体剩磁和矫顽力的变化规律都是一样的, 如图 5-8、图 5-9。在 400~600℃内, 剩磁随温度的变化不大, 三种气氛下都是先升高, 到 500℃时达到最大值 0.52T 左右, 然后开始逐渐下降至 600℃的 0.5T 左右。矫顽力则是在 550℃之前缓慢下降, 从 400℃的 350kA/m 左右下降到 550℃的 335kA/m 左右, 550℃以后则明显下降, 到 600℃时矫顽力仅为 210kA/m 左右。从图 5-10、5-11、5-12 看到, 400℃时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 已开始分解, 有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 析出, 到 550℃之前 $\alpha\text{-Fe}$ 量是缓慢地逐渐增多, 超过 550℃后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解加剧, $\alpha\text{-Fe}$ 大量析出, 因而造成矫顽力的明显下降。

5.1.3.2 不同升温速率下的影响

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结时容易分解, 因此考虑能否利用 SPS 可以快速升温的特性, 以极快的升温 and 降温来抑制 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。为此研究了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉在不同的升温速率下其磁性能和结构的变化。具体 SPS 工艺为: 真空度为 10^{-2} Pa, 500℃烧结, 压力为 1GPa, 升温速率分别为 50、150、250、350、450℃/分, 到温后不保温直接降温。

图 5-13 为不同升温速率对磁体性能的影响。可以看到随着升温速率的增加, 磁体的致密度、剩磁、矫顽力和磁能积基本上无明显的变化。密度都约为 6.8 g/cm^3 左右, 相对密度约为 87%; 剩磁基本上为 0.57T; 矫顽力则为 280kA/m 左右; 磁能积约为 30 kJ/m^3 。从其 XRD 图(图 5-14)可以看到, 不同升温速率下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解出的 $\alpha\text{-Fe}$ 量基本差不多, 50℃/分和 450℃/分的升温速率下其 XRD 中 $\alpha\text{-Fe}$ 量基本相同, 说明速率对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的烧结分解过程影响差别不大。

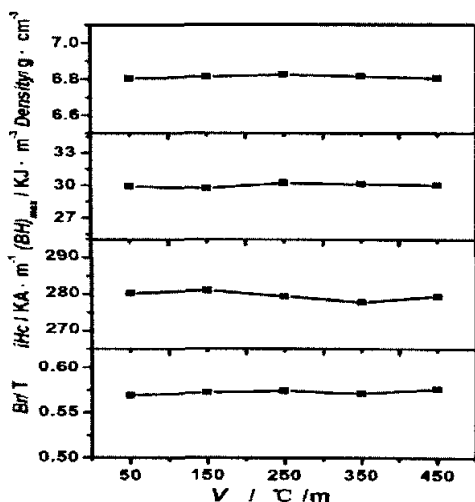


图 5-13 不同升温速率对磁体性能的影响
(500℃, 1GPa, 真空)

Fig.5-13 Effects of different heating rates on the magnetic properties(500℃,1GPa,vacuum)

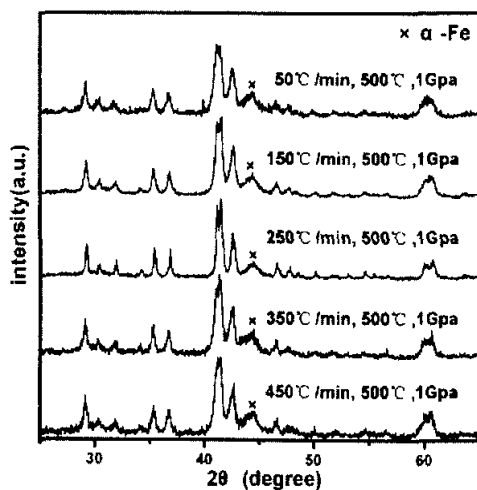


图 5-14 不同升温速率下磁体的 XRD 图
(500℃, 1GPa, 真空)

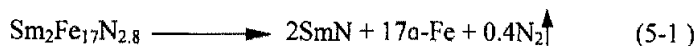
Fig.5-14 XRD patterns of magnets under different heating rates (500℃,1GPa,vacuum)

综上所述, 采用放电等离子烧结(SPS)技术, 分别使用高压烧结、气氛烧结和快速烧结等工艺, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 不可避免的会发生部分分解。

5.2 烧结磁体的分解过程及分解机理

5.2.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的热分析结果

图 5-15 为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉在 Ar 气氛下的 TG/DTA 曲线。从 TG 曲线上可以看到, 其明显的失重温度出现在 625.8℃, 一般认为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在 600℃ 以上会发生明显分解^[121]。尽管 DTA 曲线上没有明显的放热峰, 但失重表明此时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 开始明显分解, 放出 N_2 而失重。升到 800℃ 时总的失重达到 1.26wt%。而本研究得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$ 中 N 原子数为 2.8, 其分解反应按式(5-1)进行:



当 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$ 完全分解时, 失去的 N_2 即为总失重, 即为:

$$\frac{0.8 \times 14}{2 \times 150 + 17 \times 56 + 2.8 \times 14} = 0.87\text{wt}\% \quad (5-2)$$

0.87wt% 比 800℃ 时的总失重 1.26wt% 要小, 考虑到磁粉表面肯定有吸附的水、有机分子、气体等, 在升温过程中也会对失重有贡献, 因此, 可以认为 800℃ 时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$ 已基本完全分解, 这与 coey 的研究结果是一致的^[19]。

另外, 由于即使完全分解, 总的失重也很小, 所以刚开始分解时, 由于失重太少在 TG 曲线上难以表现出来。而由于放热反应不剧烈, DTA 曲线上也无明显的放热峰。但实际上, 常压下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在 625.8°C 之前已经开始分解了, 高压下则会在更低温度下开始分解, 前面的研究结果证明了这一点。

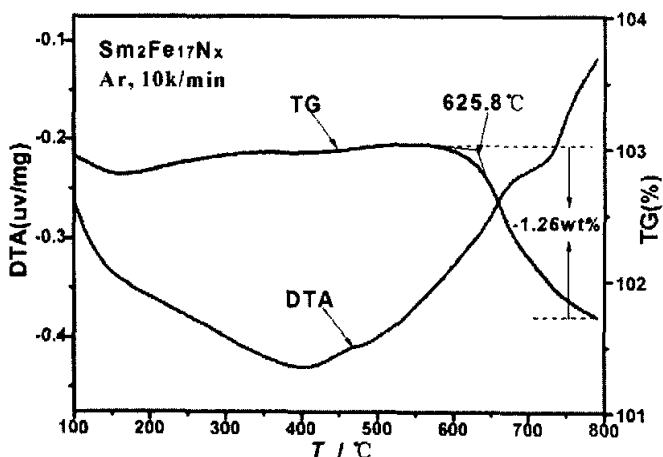


图 5-15 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在 Ar 气氛下的 TG/DTA 曲线

Fig.5-15 TG/DTA curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ in Ar

5.2.2 Rietveld 法模拟计算 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体中物相的含量

Rietveld 法是 1967 年 Rietveld^[122]提出来的用于全粉末中子衍射谱图拟合的结构精修方法, 后由 Young 和 Hill^[123-125]等人把该法引进 X 射线衍射分析领域, 目前该法已应用于提取固体材料微结构信息和无标定量相分析以及晶体结构测定中^[126-129], 本实验也首次采用该法用于定量计算 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体中 $\alpha\text{-Fe}$ 相的含量。

Rietveld 分析用的样品为前文 5.1.1.2 和 5.1.2 节制备的样品。5.1.1.2 节的样品制备条件为 500°C , 烧结压力为 30、250、500、750、1000MPa; 5.1.2 节的样品制备条件为 1GPa、 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 烧结。

采用 X 射线衍射仪对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体进行了测试。先确定样品中的存在物相, 然后根据国际晶体学数据库(ICSD)的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶体结构参数, 采用 Philips X' pertMRD 的 X' pert plus 软件, 使用 Rietveld 分析方法模拟计算不同相含量的 X 射线衍射图谱, 与实验测得的衍射谱进行对比, 并根据多相体

模型无标地确定各物相含量。

本实验条件下, 由于分解出的 SmN 的含量极少, 为了拟合计算的方便, 只考虑样品中含有 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相。在对样品的 Rietveld 分析中, 通过调整 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 宽化参数 U 、 V 、 W , 将计算图谱与实测图谱对比, 使计算谱与实测谱相当一致, 从而得出了各样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量。

如图 5-16 为 30MPa、500℃ 烧结样品的衍射图谱, 图 a 为实测图, 图 b 为计算图, 通过调整 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的峰宽化参数 W 分别为 0.5、0.08, 拟合计算出当含有 1wt% $\alpha\text{-Fe}$ 时, 计算谱与实测谱拟合匹配的非常一致, 说明样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量为 1wt%。需要说明的是, 原始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末中不可避免地会含有极少量 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 这部分 $\alpha\text{-Fe}$ 应包含在这 1wt% 中, 其他温度的样品同样如此。

采用相同的方法, 对 250、500、750、1000MPa 的样品, 调整 $\alpha\text{-Fe}$ 及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的峰宽化参数, 分别拟合计算出了各自样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量。图 5-17~图 5-20 为各自样品的衍射图谱, 可以看到各自匹配的很好, 说明了拟合计算结果的正确性。表 5-1 为各样品拟合计算用峰宽化参数和计算结果值。据此给出了 $\alpha\text{-Fe}$ 含量与烧结压力的关系曲线, 如图 5-21(a)。可以看到, 随压力的增加, 样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 含量逐渐增加, 从 30MPa 的 1wt% 增加到 1000MPa 的 9wt%, 由于 $\alpha\text{-Fe}$ 的存在严重降低了矫顽力, 因而对磁性能不利。

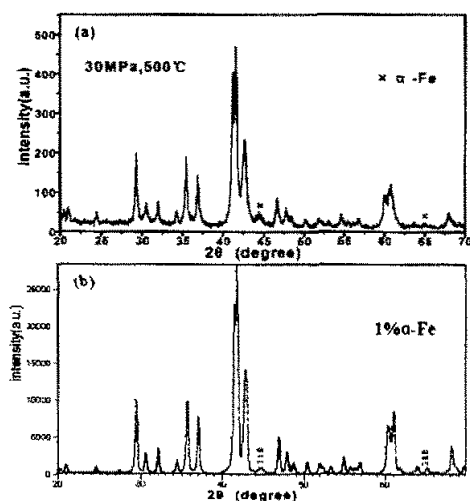


图 5-16 30MPa 烧结样品的 XRD 图

(a) 实测图 (b) 模拟计算图

Fig.5-16 XRD patterns of the sample at 30MPa

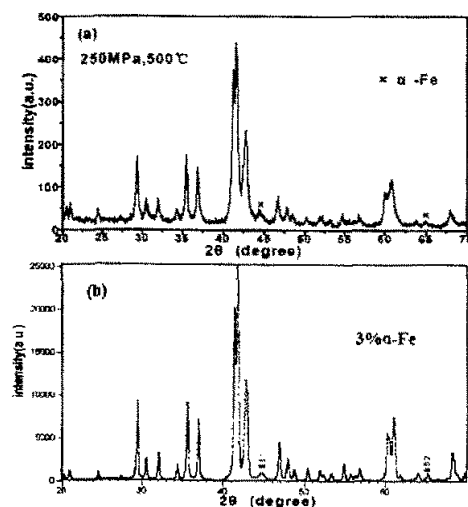


图 5-17 250MPa 烧结样品的 XRD 图

(a) 实测图 (b) 模拟计算图

Fig.5-17 XRD patterns of the sample at 250MPa

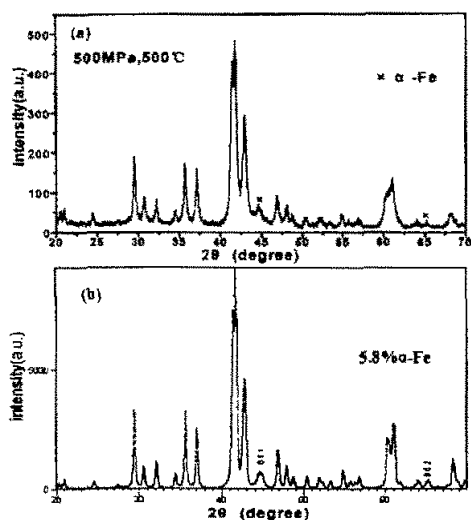


图 5-18 500MPa 烧结样品的 XRD 图

(a) 实测图 (b) 模拟计算图

Fig.5-18 XRD patterns of the sample at 500MPa

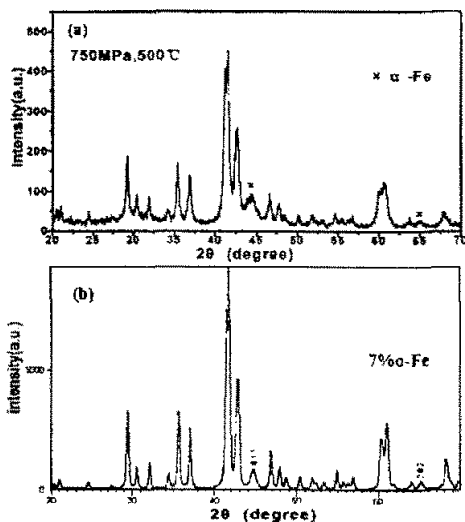


图 5-19 750MPa 烧结样品的 XRD 图

(a) 实测图 (b) 模拟计算图

Fig.5-19 XRD patterns of the sample at 750MPa

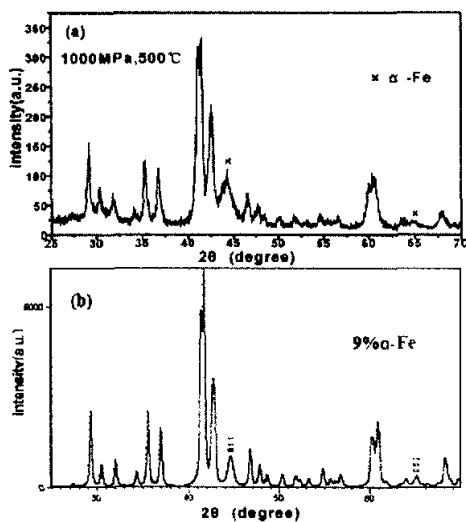


图 5-20 1000MPa 烧结样品的 XRD 图

(a) 实测图 (b) 模拟计算图

Fig.5-20 XRD patterns of the sample at 1000MPa

同样对 1GPa、100~600℃烧结的样品进行了拟合计算。表 5-1 为各样品拟合计算用峰宽化参数和计算结果值。 α -Fe 含量与烧结温度的关系曲线如图 5-21(b)。可以看到，随温度的增加，样品中 α -Fe 含量逐渐增加，从 100℃的 2wt%增加到

500℃的 9wt%，500℃以后，样品中 α -Fe 含量则迅速增加，到 600℃时达到了 32wt%，说明 500℃以后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解加剧，大量 α -Fe 的存在使矫顽力和磁能积急剧下降。因此，Rietveld 拟合计算结果更清楚地解释了各样品磁性能的不同。

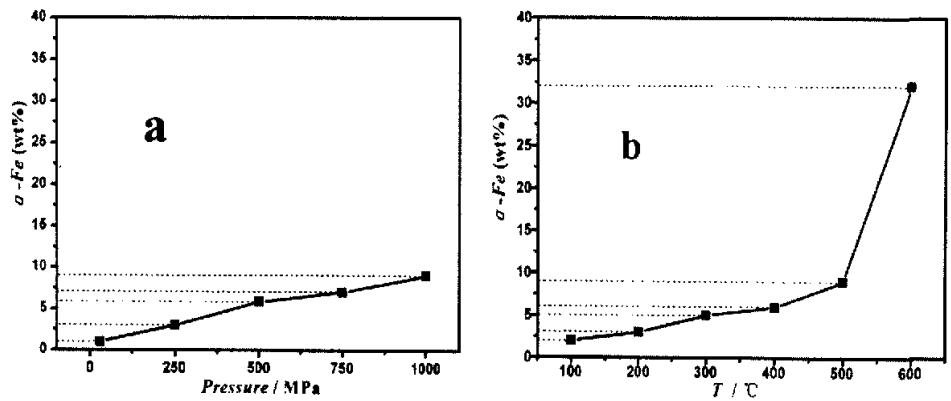


图 5-21 α -Fe 含量与烧结压力、烧结温度的关系曲线

(a) 烧结压力 (b) 烧结温度

Fig.5-21 Relation curves of α -Fe content and sintering pressure and temperature

表 5-1 Rietveld 拟合计算用峰宽化参数和计算结果

Table5-1 Parameters of peak width used by Rietveld calculation and calculation results

样品	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (峰宽化参数)			α -Fe (峰宽化参数)			α -Fe 含量 (wt%)	密度 g/cm^3
	U	V	W	U	V	W		
30MPa,500℃	0	0	0.08	0	0	0.5	1.0	4.494
250Mpa,500℃	0	0	0.05	0	0	0.5	3.0	5.706
500MPa,500℃	0	0	0.06	0	0	0.5	5.8	6.277
750MPa,500℃	0	0	0.08	0	0	0.5	7.0	6.558
1000Mpa,500℃	0	0	0.04	0	0	0.5	9.0	6.753
100℃,1GPa	0	0	0.08	0	0	0.5	2.0	5.471
200℃,1GPa	0	0	0.05	0	0	0.5	3.0	5.670
300℃,1GPa	0	0	0.04	0	0	0.5	5.0	6.002
400℃,1GPa	0	0	0.08	0	0	0.5	6.0	6.352
500℃,1GPa	0	0	0.08	0	0	0.5	9.0	6.801
600℃,1GPa	0	0	0.03	0	0	0.5	32.0	7.042

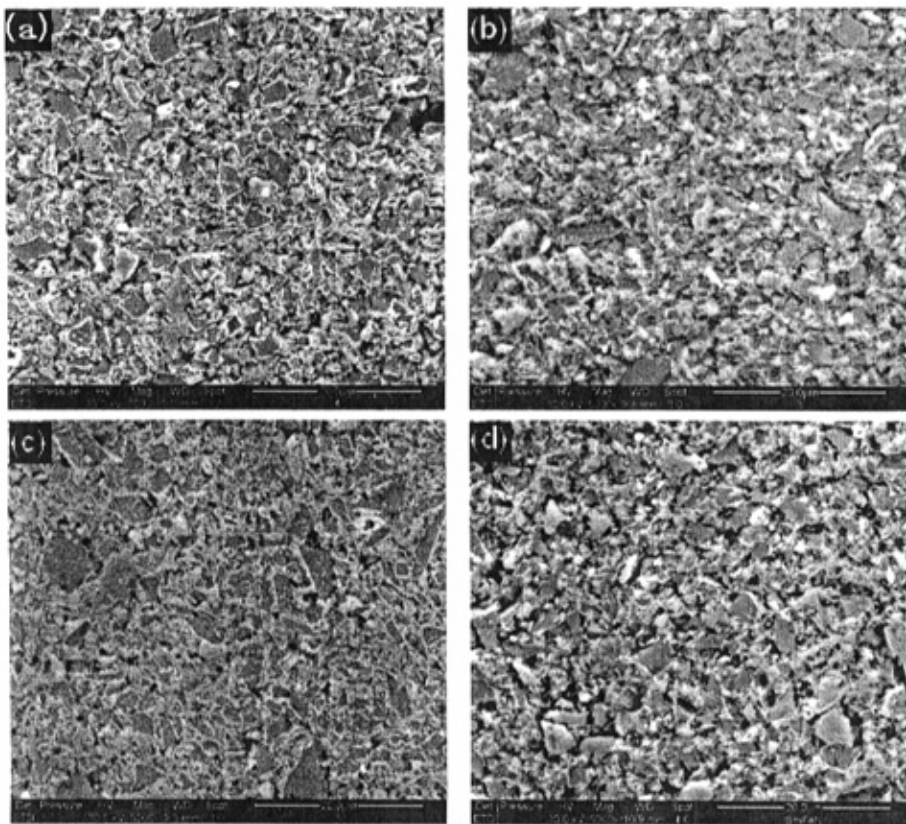


图 5-22 500℃不同烧结压力下磁体的 SEM

(a) 250MPa (b) 500MPa (c) 750MPa (d) 1000MPa

Fig.5-22 SEM of magnets under different sintering pressure at 500℃

5.2.3 烧结磁体的扫描电镜分析

先对 5.1.1.2 节 500℃, 250、500、750 和 1000MPa 下烧结的样品进行了电镜分析, 样品抛光后采用 3wt% 的硝酸酒精腐蚀。

图 5-22 为各烧结磁体的 SEM 照片 (二次电子), 从照片上看, 250MPa 到 1000MPa 的样品形貌差别不大, 对 1000MPa 样品中的深色 A 区域、浅色 B 区域和白色条带 C 位置进行了能谱分析, 见图 5-23, 分析结果见表 5-2。从能谱分析结果来看, 三个形貌不同区域的成分基本相同, 都还是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的成分构成, 因而无法将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相和分解产物 SmN、 $\alpha\text{-Fe}$ 相区分开, 但 1000MPa 样品的 XRD 和 Rietveld 的分析结果, 都表明其中有 9wt% 左右的 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 为什么能谱分析中却找不到单质 $\alpha\text{-Fe}$ 相呢? 为了搞清楚这一点, 采用高分辨 SEM, 又对

1000MPa 样品进行了元素面分布扫描分析, 结果见图 5-24。从图可以看到, 各元素的分布比较均匀, 没有明显地元素富集区域。说明分解出的 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相没有显著地聚集、长大, 因而很难利用能谱分析将两者区分开来。

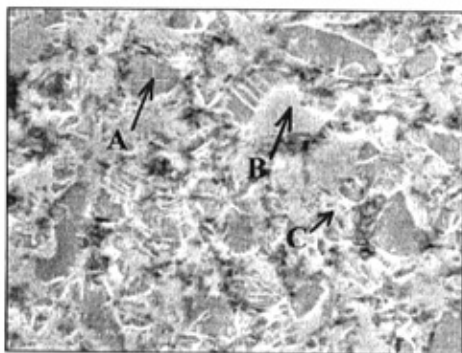


图 5-23 1000MPa 样品的能谱分析

Fig.5-23 EDAX analyse of the sample at 1000MPa

表 5-2 1000MPa 样品的 EDAX 结果

Table 5-2 EDAX results of the sample at 1000MPa

position	Element	Wt%	At%
A	NK	03.29	13.42
	OK	01.49	05.32
	SmL	24.96	09.47
	FeK	70.26	71.79
B	NK	02.92	12.08
	OK	01.49	05.39
	SmL	25.63	09.89
	FeK	69.97	72.65
C	NK	03.40	13.44
	OK	02.64	09.15
	SmL	25.22	09.28
	FeK	68.74	68.13

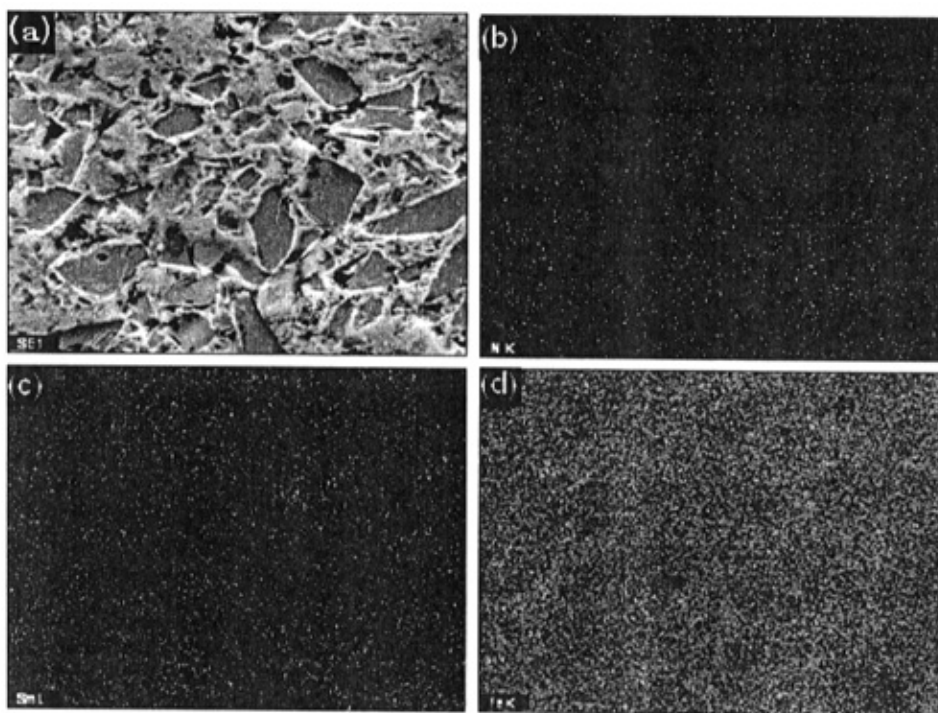


图 5-24 1000MPa 样品的元素面扫描分析

(a) 分析区域 (b) N (c) Sm (d) Fe

Fig.5-24 EDAX mapping of elements distribution in the sample at 1000MPa

然后对 1GPa, 600℃ 和 650℃ 烧结的样品也进行了电镜分析, 样品抛光后采用 3wt% 的硝酸酒精腐蚀。从图 5-25 中看到, 两者的形貌不大相同, 因为 650℃ 的样品已基本完全分解成 SmN 和 α -Fe, 根据式 5-1 计算, 此时其中 α -Fe 占 74.4wt%, SmN 占 25.6wt%。而从前面 Rietveld 模拟计算中知道, 随温度的升高, α -Fe 的析出量逐渐增加, 到 600℃ 时 α -Fe 占 32wt% 左右, 其中还保留着相当多的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相, 因而造成了 650℃ 的样品与 600℃ 样品形貌的不同。

对两个样品也进行能谱分析, 发现不同区域的成分都基本相同, 还是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的成分构成, 典型的能谱分析结果见表 5-3, 因而还是无法明显将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相和分解产物 SmN、 α -Fe 相区分开, 600℃ 样品的 XRD 和 Rietveld 的分析结果, 表明其中有 32wt% 左右的 α -Fe 相, 而 650℃ 的样品已基本完全分解成 SmN 和 α -Fe 了, 能谱分析没能区分开各相, 原因后面将进一步讨论。

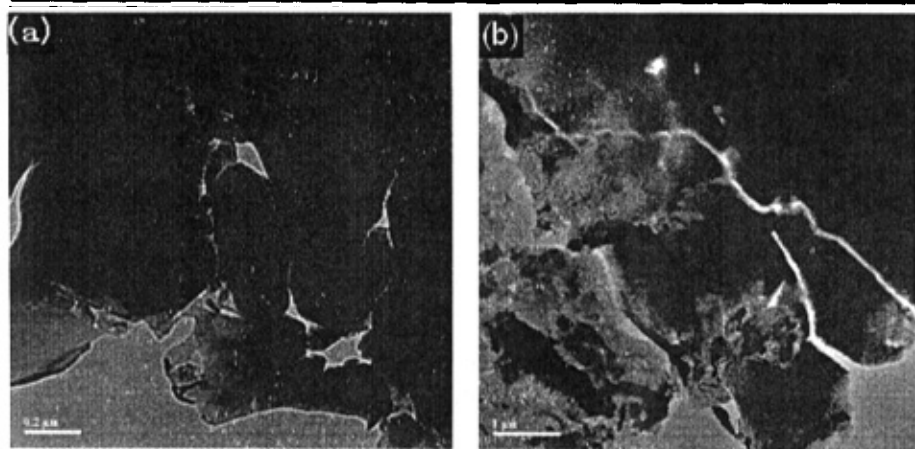


图 5-25 1GPa 下不同烧结温度下磁体的 SEM

(a) 600°C (b) 650°C

Fig.5-25 SEM of magnets under different sintering temperature at 1GPa

表 5-3 样品的 EDAX 结果

Table 5-3 EDAX results of the sample

sample	Element	Wt%	At%
600°C	N K	02.45	10.35
	O K	01.04	03.84
	SmL	24.73	09.73
	FeK	71.78	76.07
650°C	N K	02.38	09.83
	O K	02.01	07.29
	SmL	25.10	09.68
	FeK	70.51	73.20

5.2.4 高分辨透射电镜(HRTEM)分析

为了进一步了解分解产物的形态、位置和分解机理,采用高分辨透射电镜(HRTEM)对其微观结构进行了更深入的研究。首先对 5.1.1.2 节 500°C,不同烧结压力下烧结的样品进行了高分辨分析,选取的样品分别为 250MPa 和 1000MPa 的。图 5-26 为样品的低倍形貌。由于样品的致密度不高,分别为 $5.706\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $6.753\text{g}/\text{cm}^3$,因此从照片中可以看到粉末烧结的不太好,颗粒之间的孔洞还不少,颗粒之间的界面不是很完整和清晰。

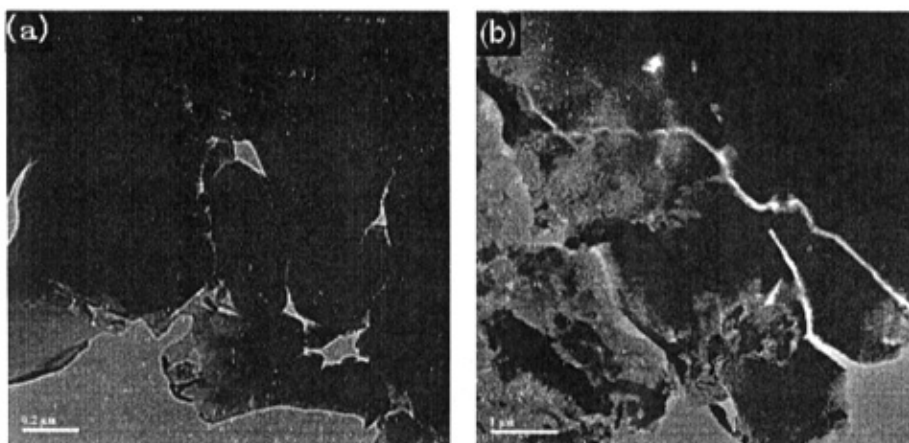


图 5-26 烧结样品的 TEM

(a) 250MPa (b) 1000MPa

Fig.5-26 TEM of the sintering sample

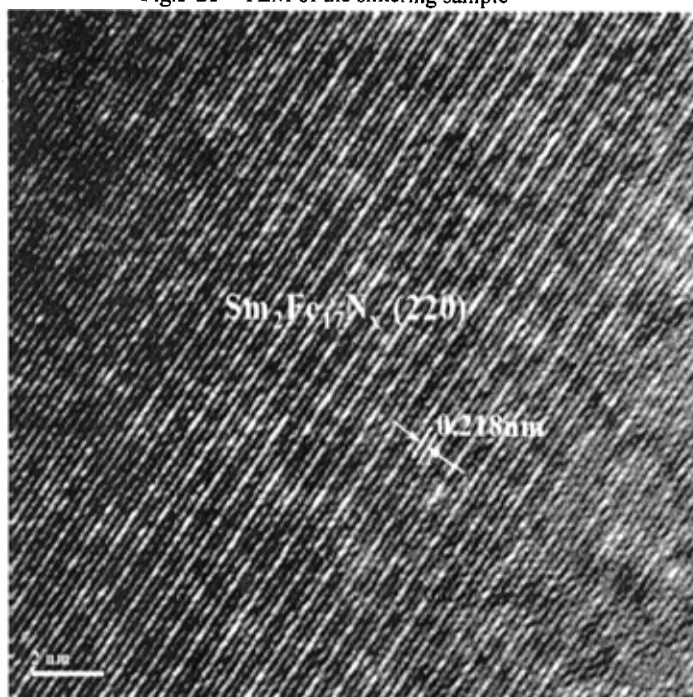


图 5-27 250MPa 烧结样品的 HRTEM 晶格像(100 万倍)

Fig.5-27 HRTEM image of the sample at 250MPa

随后对样品进行了高分辨透射电镜(HRTEM)分析。由于 250MPa 和 1000MPa 烧结样品分解的不是很多, α -Fe 分别占 3wt%和 9wt%, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相占的比例比很大, 因此在两个样品的薄区中, 都很容易找到未分解的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 区域, 图 5-27

示出的是 250MPa 样品的高分辨晶格像,对应的是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x(220)$ 晶面的晶格像。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相的选区衍射斑点及标定如图 5-28 所示,其结构为密排六方结构,其中 $\frac{B}{A} = 1.48$, $\bar{B} = [uvw] = [\bar{2}4\bar{2}3]$ 。

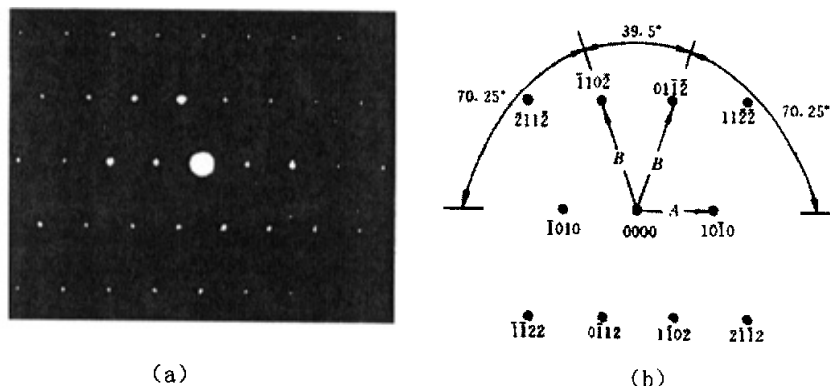


图 5-28 250MPa 样品的选区电子衍射图及衍射斑点的标定
(a) 选区电子衍射图 (b) 衍射斑点的标定

Fig.5-28 Electron diffraction pattern of selected region in the sample at 250MPa

而 250MPa 烧结样品分解区域的典型高分辨晶格像如图 5-29 所示,照片中有一个非常清晰的约 7nm 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 晶格像,对应的是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x(104)$ 晶面,这是尚未分解的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 核心。紧邻此区域左下侧有一过渡区,此过渡区的晶格像不是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 、SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的任一个,而且与 7nm 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 区域保持共格关系,说明是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 刚刚开始分解的区域。另外照片上端的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x(113)$ 晶面与其左侧分解出来的 SmN(111)晶面也有一定的共格位相关系。从照片上还发现分解区域里非晶或晶化不好的区域不少,而显示为晶体的区域如图中的 Fe(110)和 SmN(111),其尺寸也很小,不到 10nm。

1000MPa 烧结样品分解区域的典型高分辨晶格像如图 5-30。照片中间有一未完全分解的过渡区,不像晶体那样有平行排列、比较完整的晶格,而是晶格有些扭曲变形,处于分解未完全的阶段。另外,分解剩余的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 核心,及分解产物 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的区域都比较细小,都在 10nm 以内。而且与 250MPa 的样品相比,分解产物 $\alpha\text{-Fe}$ 的量要稍多一些,说明压力增高使分解产物增加,分解加剧,这与前面的分析结果是一致的。

两个样品中分解位置处存在非晶或晶化不好的区域,而显示为晶体的区域尺寸也很小,这些说明在此条件下分解产物的长大很困难。

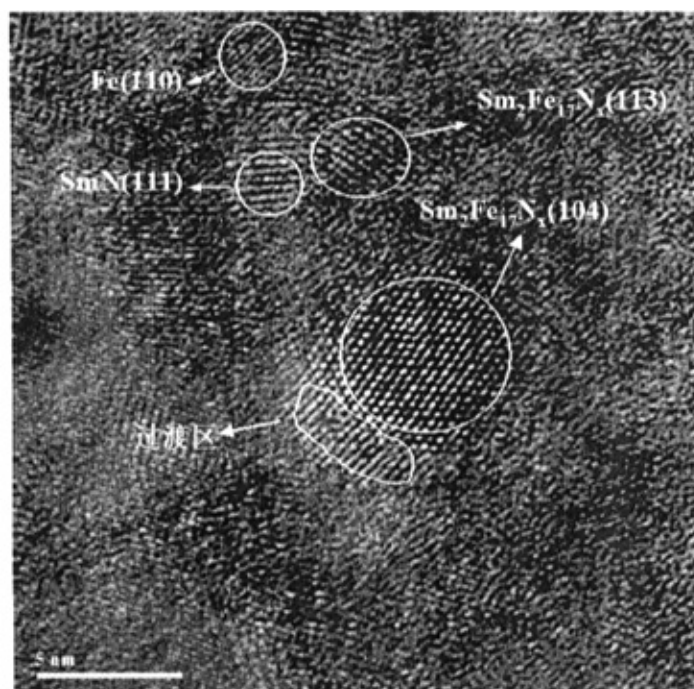


图 5-29 250MPa 烧结样品的 HRTEM 晶格像(80 万倍)

Fig.5-29 HRTEM lattice image of the sample at 250MPa

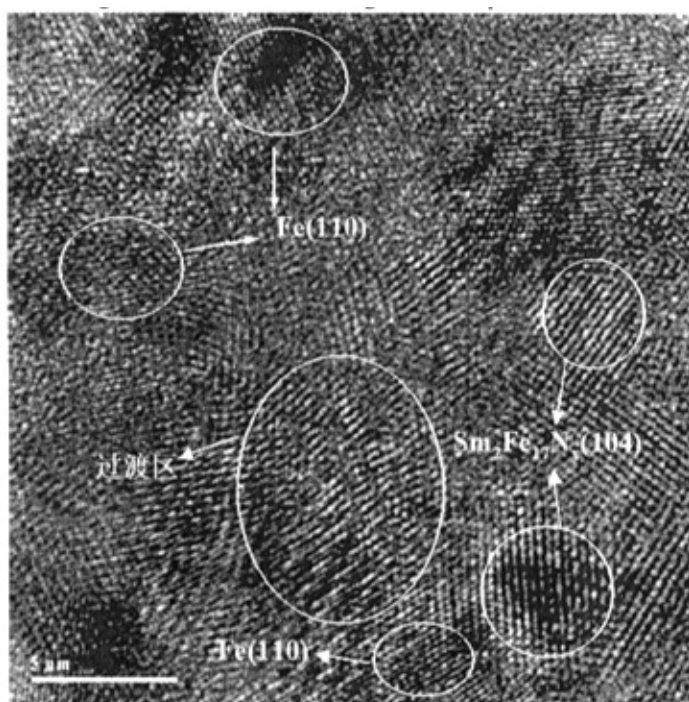


图 5-30 1000MPa 烧结样品的 HRTEM 晶格像(80 万倍)

Fig.5-30 HRTEM lattice image of the sample at 1000MPa

又对 1GPa、600℃和 650℃制备的烧结样品进行了高分辨分析。由于 600℃时样品大量分解，其中 $\alpha\text{-Fe}$ 占 32wt%，而 650℃样品中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 已基本完全分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ ，且 $\alpha\text{-Fe}$ 的含量占 74.4wt%，因此在两个样品的薄区中，都比较容易找到 $\alpha\text{-Fe}$ 的高分辨晶格像，图 5-31 给出的是 600℃样品的 Fe(110)晶面的晶格像。

600℃烧结样品分解区域的典型高分辨晶格像如图 5-32。照片中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x(202)$ 对应的区域与其上方的 Fe(110)也有一定的位相共格关系。分解产物 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 尺寸很小，而且晶化的不好，尤其是 SmN，分解时析出的重量比例本来就很小，显示的更是晶化的不好。在其 XRD(图 5-34)中也发现有非晶包存在，而且 $\alpha\text{-Fe}$ 峰明显宽化，从另一方面证实了分解产物晶化的不好，且晶粒细小。

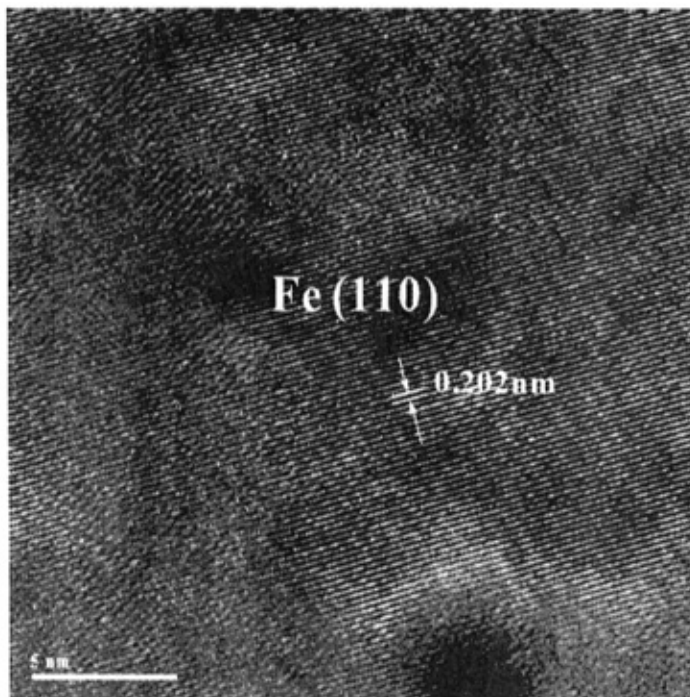


图 5-31 600℃烧结样品的 HRTEM 晶格像(80 万倍)

Fig.5-31 HRTEM lattice image of the sample at 600℃

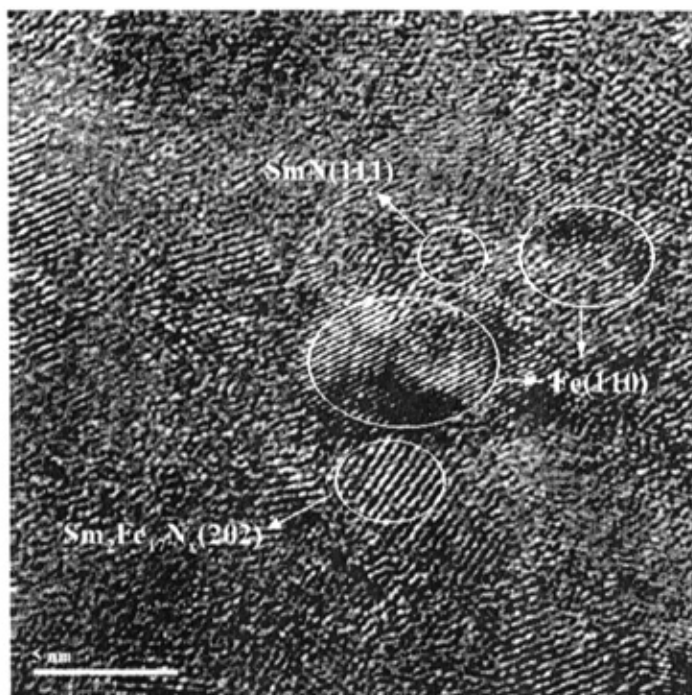


图 5-32 600℃烧结样品的 HRTEM 晶格像(80 万倍)

Fig.5-32 HRTEM lattice image of the sample at 600℃

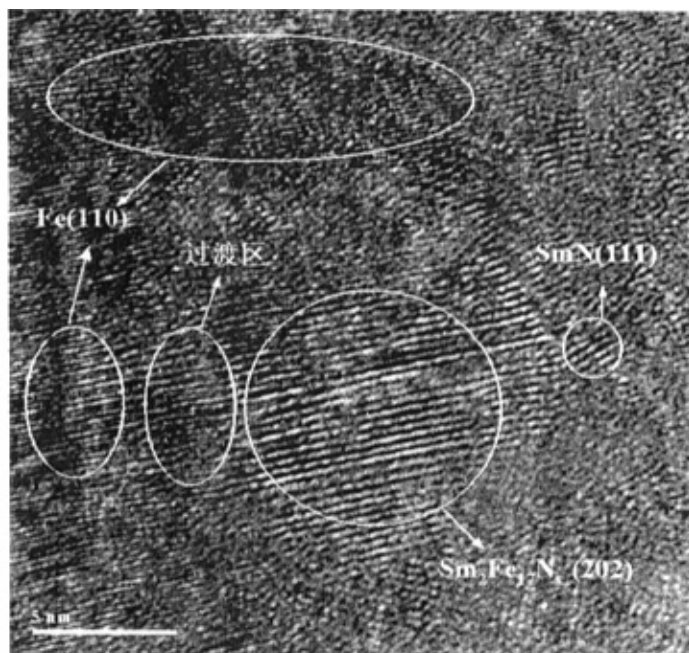


图 5-33 650℃烧结样品的 HRTEM 晶格像(80 万倍)

Fig.5-33 HRTEM lattice image of the sample at 650℃

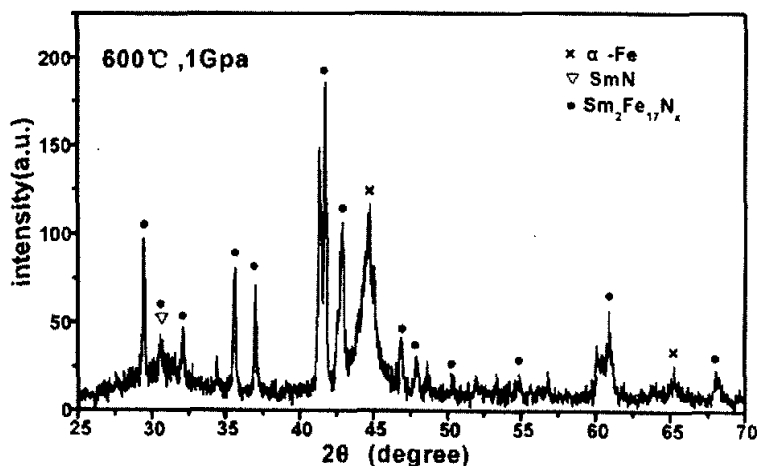


图 5-34 600°C样品的 XRD 图

Fig.5-34 XRD pattern of the sample at 600°C

650°C样品分解区域的典型高分辨晶格像如图 5-33 所示, 照片中间有一约 10nm 左右的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 晶格像, 对应的是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x(202)$ 晶面, 这是残留的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 核心。紧邻此区域左侧有一过渡区, 此过渡区的晶格像不是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 、SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的任一个, 它夹在残留的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 与分解出的 $\alpha\text{-Fe}$ 之间, 与残留 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 核心和 $\alpha\text{-Fe}$ 都有共格关系, 说明是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解未完全的区域。另外, 其分解产物晶化的比 600°C样品的要好一些, 尺寸比较起来要稍大一些, 是因为温度升高晶粒有所长大的结果, 不过, 还是有很多晶化不好的区域存在。图 5-35 为在稍低倍数下的高分辨晶格像, 进入视场的区域更多一些, 可以看到各相的尺寸都很小, 不超过 10nm, 尤其是 SmN 的更小, 而且有不少晶化不好的区域。

从 650°C样品的 XRD(图 5-36)中也能看到, SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 峰明显宽化, 且有非晶包存在。对 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的单峰进行了步进扫描如图 5-37, 然后根据谢乐公式近似计算得出 Fe 的平均晶粒大小为 6.7nm, SmN 的平均晶粒尺寸为 3nm 左右。由于原始 XRD 中有非晶包存在, 因此计算值有一定的误差, 其晶粒尺寸仅供参考, 不过也能够说明其晶粒尺寸确实非常小。

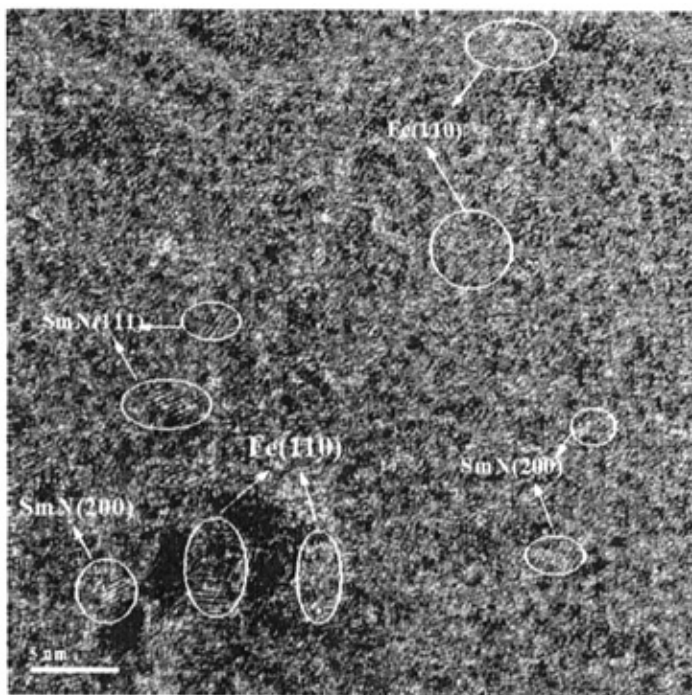


图 5-35 650°C烧结样品的 HRTEM 晶格像(50 万倍)

Fig.5-35 HRTEM lattice image of the sample at 650°C

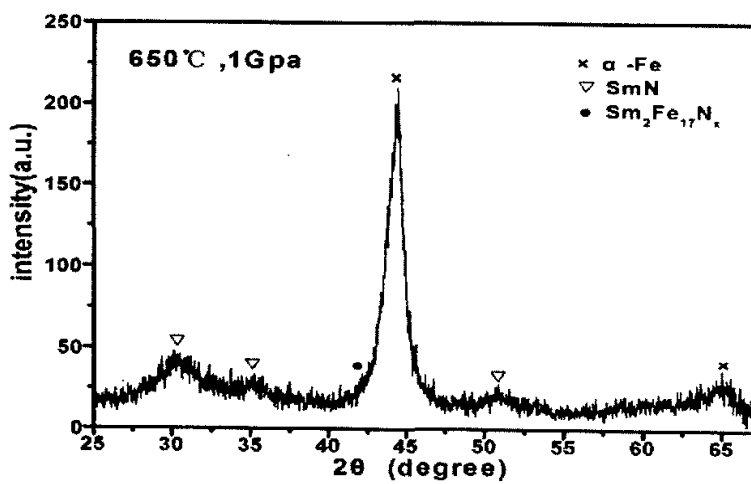


图 5-36 650°C样品的 XRD 图

Fig.5-36 XRD pattern of the sample at 650°C

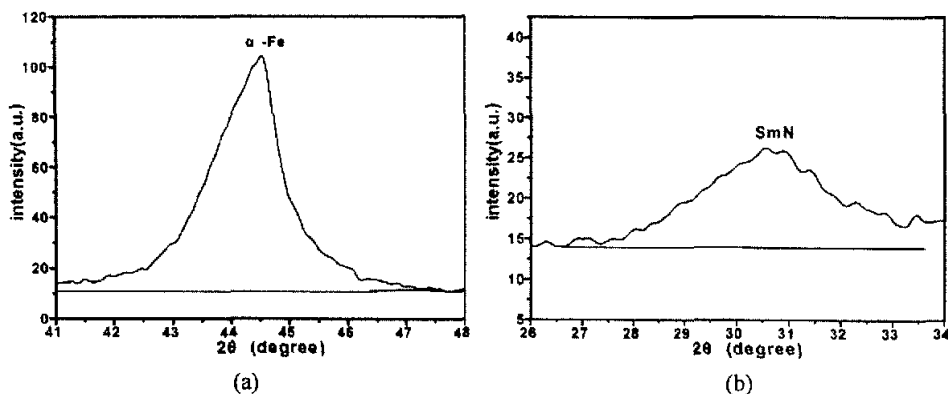


图 5-37 650℃样品的 Fe、SmN 单峰的 XRD 图

(a) Fe 单峰 (b) SmN 单峰

Fig.5-37 XRD patterns of single peak of Fe、SmN in the sample at 650℃

因此根据上面高分辨照片的分析结果,可以解释前面扫描电镜时做的能谱分析结果为什么都是一样的了,扫描电镜做能谱分析时的电子束斑大小为几微米,而分解产物的晶粒在 10nm 以内,如此大的束斑打在样品表面时,根本不可能只打在单相的分解产物上,其轰击“点”内既有 SmN,也有 $\alpha\text{-Fe}$ (或 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$),因此分析结果中 Sm、Fe、N 三种元素都有,又因分解跑掉的 N 很少,所以三种元素的原子比例和原始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.8}$ 的原子比很接近。因此,扫描电镜的能谱分析是不能区分开 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解产物的。

综上所述,随烧结压力的增大或随烧结温度的增加, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解逐步加剧,其分解按一定的位相关系分解,刚开始时是共格切变分解,分解加剧后慢慢失去共格关系。其分解产物的长大比较困难,分解产物非常细小,且晶化的不好。

5.2.5 烧结磁体分解机理的讨论

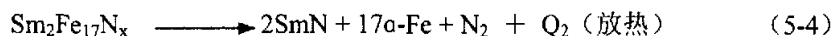
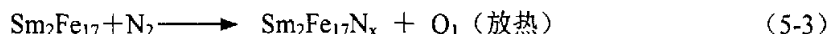
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系化合物高温分解的研究对其制备和使用有重要的理论和实际意义,有必要系统研究高温分解时组织和结构的变化,以及发生分解的原因等。下面将从分解的热力学和动力学两个方面进行讨论。

5.2.5.1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 稳定性的热力学原理

根据物理化学原理,反应自发的方向应该是自由能减少的方向,即

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ 的反应能够自发进行。式中 ΔG 是反应的自由能变化, ΔH 是反应的焓变, ΔS 是反应的熵变。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末氮化过程中,同时发生如下两个反应,



自由能变化可以表示为:

$$\Delta G (\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x) = \Delta H (\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x) - T \Delta S (\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x) \quad (5-5)$$

$$\Delta G (\text{SmN} + \alpha\text{-Fe} + \text{N}_2) = \Delta H (\text{SmN} + \alpha\text{-Fe} + \text{N}_2) - T \Delta S (\text{SmN} + \alpha\text{-Fe} + \text{N}_2) \quad (5-6)$$

由于生成 SmN、 α -Fe 和 N_2 的混合物比生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 放出的热量更多, 生成 SmN、 α -Fe 和 N_2 的焓变比生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的焓变更趋负值^[130], 所以 SmN、 α -Fe 和 N_2 的混合物在热力学上比 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 更稳定。氮化时之所以能生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 是由于式 (5-3) 比式 (5-4) 的激活能低得多的原因。另外, 由于式 (5-3) 是放热可逆反应, 因此在较高温度下氮化得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物在室温放置时氮含量不会改变, 即室温时该化合物是稳定的。

当温度高于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 热力学稳定的温度以上, 则 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 将开始分解, 如式(5-4)。此时如果增大 N_2 的浓度, 即提高氮的分压, 将使式 (5-4) 向左边反应进行, 即可以抑制 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。文献^[131]报道 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末在 6 个大气压的 N_2 下氮化时, 高压不仅能够抑制 α -Fe 的析出, 而且能在较短时间里氮化到饱和, 其 N 原子在粉末颗粒中的分布较均匀。所以, 如果烧结时在较高的 N_2 气氛压力下, 也能抑制 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。但本研究是在常规的 1 个大气压 N_2 气氛下经 SPS 烧结的, 烧结后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 依然分解的较多, 和真空下、1 大气压 Ar 气氛下 SPS 烧结的磁体没有明显的不同。它们的 XRD 图上分解出的 α -Fe 量基本相同, 磁性能也基本相同, 说明烧结时常规的气氛压力 (1 大气压) 对分解反应的抑制作用几乎没有, 可能需要较高的气氛压力才能起到抑制分解的作用。

5.2.5.2 氮原子进入晶胞中引起的畸变能和交换能

前面从热力学的角度讨论了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的稳定性问题, 这里继续从能量的角度对其热稳定性进行讨论。

只考虑 N 原子引入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的八面体间隙 9e 晶位的情况。此时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中 N 原子数 $x < 3$, N 原子进入 9e 晶位后的能量状态变化如下: (1) 造成晶格畸变, 产生的畸变能使体系能量上升; (2) 造成 Fe-Fe 间正的交换作用增强, 使交换能更负, 体系能量降低。

由于组态熵是氮化物生成熵的一部分, 不同氮含量的氮化物生成熵不同, 造

成氮化物生成难易程度的不同。所以氮含量的不同会导致畸变能和交换能的总和不同,使 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的稳定性不同。

间隙 N 原子填充量增加时,导致体积膨胀量增加,使 Fe-Fe 原子间交换作用增强,居里温度提高,使交换积分常数 A 增加,交换能变负,那么交换作用起主导作用,使交换能和畸变能的总和降低,因而使结构稳定。即随氮含量的增加, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物更趋于稳定,分解温度提高,所以氮化时应尽量得到氮化饱和的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的稳定性取决于交换作用能和畸变能的总和,交换能起稳定化的作用,畸变能起破坏稳定性的作用。而对已生成的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物来说,其稳定性受交换作用控制。当用 SPS 烧结时,温度接近或超过 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的居里温度时,铁磁交换作用减弱,畸变能起主要作用了,在动力学条件许可时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物就分解了。

5.2.5.3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解讨论

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 需要原子的长程扩散。在较高的烧结温度条件下,外界提供的能量使原子容易克服能垒,使扩散加快,原子聚集并长大,一方面一些 N 原子聚集成 N_2 逸出,另一方面形成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相,而析出的 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 会成为继续相分解的核心。随烧结温度的增加或保温时间的延长,分解反应会加剧,析出的 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的量更多了,所以,扩散进行的难易是分解快慢的动力学影响因素。

SPS 的高压对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解有重大影响。实验中在 500°C 、 $30\sim 1000\text{MPa}$ 烧结时,发现随压力的增加, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 分解逐渐增多。也采用 1GPa 的高压在较低温度(如 300°C 以下)下制备磁体,还是发现 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 发生了分解。这些都说明压力促进了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。文献^[132]采用热压法制备了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}_x$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Ga}_{0.5}\text{C}_x$ 的致密磁体,同一温度下 300MPa 热压烧结与无压烧结的对比表明,热压烧结的分解量明显增加。而文献^[62]采用热等静压在 425°C 、 200MPa 下制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体,也发现分解出大量 $\alpha\text{-Fe}$,说明压力促进了分解。研究表明^[133],高压能够降低生成产物的形核激活能,而提高了生成产物的长大激活能。因此,高压烧结使 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的形核更容易,形核位置增多,结果促进了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。但晶粒长大需要原子的长程扩散,而高压抑制了 Sm、Fe 原

子的扩散,使晶粒的长大激活能变大,从而限制了晶粒的长大,所以高压烧结促进了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解,但抑制了晶粒的长大,造成分解产物 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒呈弥散、细小分布,且晶化的很不好,其分解过程是一个“易形核、难长大”的过程。

本实验也采用 SPS 快速升温、降温来制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 致密磁体,想通过“快”来避免 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解,但未能成功,究其原因应该是升、降温的速率不够大,因为有文献^[91,92]报道采用速率极快的爆炸成型技术成功制备了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 致密磁体。爆炸成型的原理是粉末颗粒的碰撞焊接。具体来讲,爆炸烧结时,两颗高速运动的粉末颗粒碰撞后,由绝热剪切变形产生的高温区只分布在颗粒的边界处,高温区的宽度很窄,粉末颗粒的绝大部分处于室温状态,变形结束后,热传导使高温区的温度迅速下降,其下降率可达 10^6K/s 。由于高温区很窄,温度达到平衡时,颗粒内部的温度不足以使原始组织发生变化,所以这种烧结体中,只在颗粒边界出现 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$,而颗粒内部仍保持原始组织。其实验的冲击压力为 14.6GPa ,烧结后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 密度为 7.33g/cm^3 ,性能为: $\text{Br}=11.4\text{kGs}$, $\text{Hci}=5.7\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=21.9\text{MGOe}$ 。杨俊^[134]同样采用此法,得到的效果却较差。 $\text{Br}=4.2\text{kGs}$, $\text{Hci}=9.0\text{kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=2.5\text{MGOe}$,说明这种工艺难以控制。SPS 采用快速升温、降温时,目的也是想采用上述的原理,使颗粒内部保持原始状态,但其速率与爆炸成型时的速率相比,还是差的太远。以快速升温 450K/min 的为例,速率也仅为 7.5K/s ,而降温速率最快也是这个数量级,因此造成粉末颗粒内外温度差异不足够大,很难避免 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。

从烧结磁体的高分辨照片分析发现,刚开始解析出的 $\alpha\text{-Fe}$ 相与基体相共格存在,有一定的位相关系,其分布呈弥散分布,且晶粒细小,有些晶化的不好甚至以非晶存在。而对相同含量的 $\alpha\text{-Fe}$ 而言,弥散、细小分布的 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相对矫顽力的影响比颗粒状 $\alpha\text{-Fe}$ 相的影响更显著,原因是 $\alpha\text{-Fe}$ 会成为反磁化核的形核中心,而弥散分布的 $\alpha\text{-Fe}$ 会使反磁化时的形核位置增多,使矫顽力迅速下降,因此本实验中即使在较低温度(如 300°C)下烧结时,析出的少量 $\alpha\text{-Fe}$ (5wt%)也使矫顽力大大下降。如果再升高烧结温度或增大烧结压力, $\alpha\text{-Fe}$ 在更多的位置析出、长大且失去共格关系,反磁化时的形核位置就更多,对磁性能的恶化就会更严重。

综上所述, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结时,随烧结压力的增大或烧结温度的增加,要发

生分解反应,其分解过程是一个“易形核、难长大”的过程,即分解形核需要的激活能较小,而形核后长大所需的激活能较大,所以形成呈弥散、细小分布的微晶和非晶的 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 核心。

对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体的研究表明, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的致密化是一个很难的问题,需要进一步的探索研究,本实验对烧结磁体及其分解机理的探索研究取得了一些有价值的成果,对今后烧结磁体的研究具有很好的参考作用。

5.3 本章小结

1. 首次采用放电等离子烧结(SPS)技术制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体。研究了烧结磁体在不同制备工艺下其磁性能和结构的变化,发现使用高压烧结、气氛烧结和快速烧结等工艺, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 都会发生部分分解。
2. 采用 Rietveld 法模拟计算 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体中物相的含量。在 500°C 的烧结温度下,随压力的增加,样品中的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量逐渐增加,从 30MPa 的 $1\text{wt}\%$ 增加到 1000MPa 的 $9\text{wt}\%$;在 1GPa 的烧结压力下,随温度的增加,样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 含量从 100°C 的 $2\text{wt}\%$,增加到 600°C 时的 $32\text{wt}\%$ 。
3. 首次采用 HRTEM 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结样品进行了微观分析。发现分解产物 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 与基体 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 有一定共格关系,分解产物晶化的不太好,未分解完全的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 和分解出的 SmN 、 $\alpha\text{-Fe}$ 以小于 10nm 左右的晶粒存在。
4. 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结分解机理进行了讨论。从热力学和动力学的角度来看,都不能避免 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解。其分解过程为“易形核、难长大”的过程。

结 论

本文首先研究了制备各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的成分及工艺参数,然后在获得了性能优异磁粉的基础上,一方面研究了制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温压成型工艺,另一方面采用 SPS 进行了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体的研究。全文主要结论如下:

1. 确定母合金较佳的名义成分为 $\text{Sm}_{2.35}\text{Fe}_{17}$, 退火均匀化的工艺为 $1050^\circ\text{C} \times 30$ 小时。最佳的氮化工艺为 $500^\circ\text{C} \times 5$ 小时。得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的最大 N 含量为 2.8atom。
2. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粗粉通过细磨可显著提高矫顽力。获得的最佳球磨时间为, 行星式球磨机的球磨时间为 2 小时, 磁特性为: $J_r=1.34\text{T}$, $iH_c=774\text{kA/m}$; 滚动球磨机的球磨时间为 8 小时, 磁特性为: $J_r=1.27\text{T}$, $iH_c=691.5\text{kA/m}$ 。
3. 首次采用硅烷偶联剂对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉进行了表面包覆处理, 发现偶联剂以化学键的方式吸附在磁粉表面, 形成了一层网状薄膜, 有效地阻止了磁粉与环境中的氧的接触, 从而提高了磁粉在高温下的抗氧化能力。包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的 KH550 溶液的浓度以 2~4wt% 左右比较合适。
4. 对温压成型制备粘结磁体的工艺进行了详细研究, 得出粘结磁体中最佳的环氧树脂添加比例为 6wt%, 最佳的温压温度为 100°C , 粘结磁体的最佳磁性能为: $\text{Br}=0.701\text{T}$, $iH_c=521.4\text{kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}}=64.7\text{kJ/m}^3$ 。
5. 首次对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的温度特性和耐腐蚀性进行了研究。粘结磁体的剩磁(Br)可逆温度系数 α 为 $-0.096\%/^\circ\text{C}$, 不可逆损失 $L(\text{Br})$ 为 -16.3% , 说明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体比 NdFeB 粘结磁体具有更优良的温度稳定性, 同时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粘结磁体的耐腐蚀性明显好于 NdFeB 系粘结磁体。
6. 首次采用放电等离子烧结(SPS)技术制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体。研究了烧结磁体在不同制备工艺下其磁性能和结构的变化, 发现使用高压烧结、气氛烧结和快速烧结等工艺, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 都会发生部分分解。。
7. 采用 Rietveld 法模拟计算 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结磁体中物相的含量。在 500°C 的烧结温度下, 随压力的增加, 样品中的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量逐渐增加, 从 30MPa 的 1wt% 增加到 1000MPa 的 9wt%; 在 1GPa 的烧结压力下, 随温度的增加, 样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 含量从 100°C 的 2wt%, 增加到 600°C 时的 32wt%。
8. 首次采用 HRTEM 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 烧结样品进行了微观分析。发现样品分解时

析出物 SmN 和 α -Fe 与基体有一定共格关系,析出物晶化的很不好,部分以非晶存在,而晶化部分以小于 10nm 左右的晶粒存在。并对分解机理进行了讨论,从热力学和动力学的角度来看,Sm₂Fe₁₇N_x 的分解难以避免,其分解过程为“易形核、难长大”的过程。

参考文献

- 1 周寿增. 稀土永磁材料及其应用. 冶金工业出版社, 1990:p1
- 2 罗阳. 21 世纪中国磁体产业展望. 电工材料, 2001, 2:1~11
- 3 M. Sagawa, S. Fujimma. New Material for Permanent Magnet on a Base of Nd and Fe. J Appl Phys. 1984, 55:2083~2088
- 4 罗阳. 中国 NdFeB 磁体的发展前景. 电工材料, 2004, 3:42~44
- 5 Hong Sun, J.M.D. Coey, Y Otani, et al. Magnetic Properties of a New Series of Rare-earth Iron Nitrides: $R_2Fe_{17}N_y$ ($y \sim 2.6$). J. Phys.:Condens. Matter. 1990, 2:6465~6470
- 6 R.Skonski, J.M.D.Coey. Nucleation Field and Energy Product of Aligned Two-phase Magnets-progress towards the $1MJ/m^3$ Magnet. IEEE Transaction on Magnetics. 1993, 29(6):2860~2862
- 7 杨应昌, 张晓东. 新型稀土-铁-氮永磁材料. 中国专利, CN1059230A, 1992-03-04
- 8 张深根. 1: 12 相新型稀土-铁-氮化合物永磁材料制备工艺、结构和性能研究. 中南工业大学博士学位论文. 1998:105~106
- 9 杨红川. 机械合金化制备高性能 $ThMn_{12}$ 型稀土永磁材料研究. 北京工业大学博士学位论文. 2001:P101
- 10 肖耀福, 曾奇, 董生智等. 机械合金化 $Nd(Fe, Mo)_{12}N_x$ 的结构与磁性能. 中国稀土学报, 1998, V16(4):339~342
- 11 Li, Hong-Shuo, J.M. Cadogan, R.L. Davis, et al. Structural Properties of a Novel Magnetic Ternary Phase: $Nd_3(Fe_{1-x}Ti_x)_{29}$ ($0.04 \leq x \leq 0.06$). Solid State Commun. 1994, 90:487~490
- 12 Hu Z, W.B. Yelon. Structural and Magnetic Properties of the Novel $Nd_3Fe_{29-x}Ti_x$ Compound from Powder Neutron Diffraction. Solid State Commun. 1994, 91:223~227
- 13 J.C. Tellez-Blanco, X.C. Kou, et al. Magnetocrystalline Anisotropy of $Y_3Fe_{27.4}Ti_{1.6}$. J Magn Magn Mater. 1996, 164:L1~L6
- 14 K. Koyama, H. Fujii, S. Suzuki. et al. Magnetic Properties of Interstitially Modified Compounds $Sm_3(Fe, M)_{29}Z_x$ ($M = Ti, V, Cr$ and $Z = H$ or N). J Magn Magn Mater. 1996, 161:118~126
- 15 R. Coehoorn. Meltspun Permanent Magnet Materials Containing Fe_3B as the Main Phase. J Magn Magn Mater. 1989, 80:101~105
- 16 J. Ding. Remanence Enhancement in Isotropic Sm-Co Powders. J Magn Magn Mater. 1993, 123:L239~L242
- 17 R. Skonski. Aligned Two-phase Magnets: Permanent Magnetism of the Future?. J Appl Phys. 1994, 76:7059~7064
- 18 T. Schrefl, R. Fischer, T. Fidler, et al. Two- and Three-dimensional Calculation of Remanence Enhancement of Rare-earth Based Composite Magnets. J Appl Phys. 1994, 76:7053~7059
- 19 J.M.D.Coey, Hong Sun. Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia. Journal of

- Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 87(3): L251~254
- 20 T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, et al. Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$). IEEE Trans on Magn. 1992,28:2326~2331
 - 21 K. H. J. Buschow, R. Coehoorn, et al. Structure and Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Compounds. J Magn Magn Mater. 1990,92:L35~L37
 - 22 J.M.D. Coey, Sun Hong, Y. Otani, et al. Gas-phase Carbonation of R_2Fe_{17} ; $\text{R}=\text{Y}, \text{Sm}$. J Magn Magn Mater. 1991,98:76~78
 - 23 K.de. Kort. Principle and Practical Limitation on the Remanence and Energy Product of NdFeB Magnets. In:F.P.Missel et al, eds.proc.14th Int. Workshop on Rare Earth Magnet and Their Applications, Sao Paulo, Brazil, World Scientific,1996,47~52
 - 24 J.M.D. Coey, P.A.I. Smith. Magnetic Nitrides. J Magn Magn Mater.1999,200: 405~424
 - 25 O. Isnard, S. Miraglia, et al. Neutron Diffraction Study of the Structural and Magnetic Properties of the $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x(\text{D}_x)$ Ternary Compounds (R Equivalent Ce, Nd and Ho). J Less-common Met. 1990,162:273~284
 - 26 S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, et al. Structural and Magnetic Properties of Ternary Nitrides $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (R equivalent Nd, Sm). J Less-common Met. 1991,171:51~55
 - 27 Gu Z Q, Lai W Y, Zhong X F, et al. Electronic Structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$. J Appl Phys. 1993,73:6928~6933
 - 28 Hong Sun, J.M.D. Coey. Magnetic Properties of a New Series of Rare-earth Iron Nitrides: $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ ($y \sim 2.6$). J Phys Condens Matter. 1990,2:6465~6470
 - 29 Gu Z Q, Lai W Y. Calculated Electronic and Magnetic Structures of the New Ternary Rare-earth-iron Nitride $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. J Appl Phys. 1992,71:3911~3916
 - 30 Zeng Z, Zheng Q Q. Electronic Structure and Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x=0,3,4$) and $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=0,3$), ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Nd}$). J Appl Phys. 1993,73:6916~6918
 - 31 J.M.D. Coey, Sun Hong. Intrinsic Magnetic Properties of New Rare-earth Iron Intermetallic Series. J Magn Magn Mater. 1991,101:310~316
 - 32 Li, Hong-Shuo, J.M. Cadogan. Variation of A_{20} with Nitrogen Content in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ Compounds. Solid State Commun. 1991,80:905~908
 - 33 Sun Hong. Formation and Intrinsic Magnetic Properties of the Interstitial Compounds $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_{3-x}$ ($\text{R}=\text{rare earth}, \text{Z}=\text{N or C}$). A Thesis for Ph.D of Univ of Dubin. Feb,1992:19~23
 - 34 M. Katter, J. Wecker. Magnetic Properties and Thermal Stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with Intermediate Nitrogen Concentrations. J Magn Magn Mater. 1992,117:419~423
 - 35 G.J. Long, O.A. Pringle, W.B. Yelon, et al. Neutron Diffraction and Moessbauer Effect Study of the Magnetic Properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.6}$. J Appl Phys, 1993, 73:6050~6054
 - 36 S. Brennan, X.L. Rao, R. Skomski, et al. Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, $x = 3.9$. J Magn Magn Mater. 1996, Volumes 157-158:510~511
 - 37 周寿增著. 超强永磁体(第二版). 冶金工业出版社, 2004:p407

- 38 M. Katter, J. Wecker. Structural and Intrinsic Magnetic Properties of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ *approximately equals 2.7* and $(\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Fe}_{1-z}\text{Co}_z)_{17}\text{N}$ *approximately equals 2.7*. J Magn Magn Mater. 1992,111:293~300
- 39 O. Tegus. Magnetic Properties of $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Er}$) Compounds. Digest for 1992 InterMag Conference. April. 13-16, 1992
- 40 于申军. 各向异性 $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{17}\text{N}_y$ 磁粉制备组织结构和磁性的研究. 北京科技大学博士学位论文. 1995: p34
- 41 M. Katter, J. Wecker. Structural and Intrinsic Magnetic Properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{17}\text{N}_y$. J Magn Magn Mater. 1992,114:35~38
- 42 O. Tegus, N. Tang. Proc of 2nd Inter Symp on Phys Magn Mater. Beijing, 1992: 628~631
- 43 Hu Boping, Rao X L. Magnetic Properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{17}\text{N}_y$ Nitrides ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}$). J Magn Magn Mater. 1992,114:138~144
- 44 周寿增, 杨俊. $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{17}\text{N}_{2.7}$ 永磁材料的结构与磁性能. 金属学报. 1994,30(2):B72~75
- 45 P.A.P. Wendhausen, Hu Boping, A. Handstein, et al. Modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ Permanent Magnets. IEEE Trans Magn. 1993,29(6):2824~2826
- 46 Mikio Ito, Kazuhiko Majima, Toru Shimuta, et al. Effects of Partial Substitution of V and Ti for Fe on Nitrogenation Rate and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Anisotropic Coarse Powers. J Alloys and Compounds. 2003,349:334~340
- 47 Zhang Ligang, Shen Baogen, Zhang Shaoying, et al. Magnetocrystalline Anisotropy of $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{15}\text{Ga}_2$ ($x=0.1$) Compounds. Solid State Communication. 1998,105(10):609~613
- 48 R. Arlot, K. Machida, P. De Rango, et al. Magnetic Properties of Zinc-coated $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_x$ Powders. J Alloys and Compounds. 1998, Volumes 275-277:620~624
- 49 R. Arlot, H. Izumi, K. Machida, et al. Particle Size Dependence of the Magnetic Properties for Zinc-coated $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{17}\text{N}_{2.9}$ Powders. J Magn Magn Mater. 1997,172:119~127
- 50 S. Sugimoto, H. Nskamura, M. Okada, et al. 12th Inter Workshop on RE Magnets and Their Applications. Canberra, July 1992, Session 3:218~226
- 51 J. Ding, R. Street. Magnetic Hardening of Mechanically Alloyed $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$. J Magn Magn Mater. 1992,115:211~216
- 52 X.C. Kou, W.J. Qiang. Coercivity of Sm-Fe-N ferromagnets produced by the mechanical alloying technique. J Appl Phys. 1993,74:6791~6797
- 53 X.C. Kou. Coercivity of SmFeN Permenent Magnets Produced by Various Techniques. J Alloys and Compounds. 1998, 281:41~45
- 54 K.-H. Müller, P.A.P. Wendhausen, et al. 7th Inter. Symp on Magn Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys. Canberra. July, 1992:236~239
- 55 P. Pawlik, J.J. Wysocki, W. Kaszuwara, et al. Angular Dependence of Coercivity in Sm-Fe-N Permanent Magnets. 2000,242-245:1344~1346
- 56 Hu Jifan, Yang Fuming, Zhao Ruwen, et al. Coercive Field of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Epoxy Resin Bonded Magnets. J Magn Magn Mater. 1994,135:221~225
- 57 Hu Jifan, Shen Baogen, Wang Fangwei, et al. Modified Angular Dependence of

- Coercivity in Inhomogeneous Magnets (part I: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$). Solid State Communications. 1994,89:929~932
- 58 Hu Jifan, Shen Baogen, Yang Fuming, et al. Effects of Interparticle Interaction in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Isotropic Ferromagnets. Solid State Communications. 1994,89:795~798
- 59 杨俊. $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_y$ 和 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_y$ 化合物粉末与磁体的制备、结构和磁性. 北京科技大学博士学位论文. 1992:P97
- 60 J.E. Shield, C.P. Li, D.J. Branagan. Microstructures and Phase Formation in Rapidly Solidified Sm-Fe and Sm-Fe-Ti-C alloys. J Magn Magn Mater. 1998,188:353~360
- 61 M. Katter, J. Wecker, L. Schultz. Magnetic Properties of Melt-spun $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Fe}_{2.9}$. Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. 1991,A133: 154~157
- 62 A. Handstein, P.A.P. Wendhausen, K.-H. Müller. et al. Influence of Hot Isostatic Pressing on the Magnetic Properties of Melt-Spun $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets. IEEE Transactions on Magnetics. 1993,29(6):2821~2823
- 63 H. Fukunaga, T. Aikawa, S. Nagaoka, et al. Improvement in Hard Magnetic Properties of Rapidly Quenched SmFeN Flakes by Zn-coating. J Magn Magn Mater. 1996,157/158:105~106
- 64 X.C. Kou. Coercivity of SmFeN Permanent Magnets Produced by Various Techniques. J Alloys and Compounds. 1998,281:41~45
- 65 D. Januszewski, M. Leonowicz. Magnetic Properties of Sm-(Fe,Co)-N Magnets Containing Small Additions of Ga. Materials Letters. 1998, 35:364~369
- 66 A. Teresiak, M. Kubis, N. Mattern, et al. Influence of Nitrogenation on Structure Development and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed and Annealed Sm-Fe Powders. J Alloys and Compounds. 1999,292:212~220
- 67 C. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, et al. Pressure-assisted Zinc Bonding of Microcrystalline $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders. Applied Physics Letters. 1992, 60:3316~3318
- 68 Liu Wei, Wang Qun, X. K. Sun, et al. Metastable Sm-Fe-N Magnets Prepared by Mechanical Alloying. J Magn Magn Mater. 1994,131(3):413~416
- 69 Nakayama R, Takeshita T. Japan Non-tradition Technology Society ed, Magnetic Property and Microstructure of NdFeB Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment. Pro.10th Int. Workshop on Re Magnet& Their Appl. Kyota, Japan,1989:551~554
- 70 K. Žužek, P.J. McGuinness, S. Kobe. Bonded Sm-Fe-(Ta)-N Material Produced via Attritor Milling and HDDR. J Alloys and Compounds. 1999,289:265~269
- 71 Hae-Woong Kwon. Experimental Study of Hopkinson Effect in HDDR-treated $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Materials. J Magn Magn Mater. 2002,239:447~449
- 72 S. Sugimoto, T. Maeda, D. Book, et al. GHz Microwave Absorption of a Fine α -Fe Structure Produced by the Disproportionation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in Hydrogen. J Alloys and Compounds. 2002,330-332:301~306
- 73 A. Teresiak, O. gutfleisch, N. Mattern, et al. Phase Formation and Crystal Structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-y}\text{Ga}_y$ Compounds during Hydrogen Disproportionation and

- Desorption Recombination(HDDR-process). *J Alloys and Compounds*. 2002,1:1~9
- 74 M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, et al. Influence of M=Al,Ga, and Si on Microstructure and HDDR-processing of $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}$ and Magnetic Properties of Their Nitrides and Carbides. *J Alloys and Compounds*. 1999,283:296~303
- 75 N. Imaoka, T. Iriyama, S. Itoh, et al. Effect of Mn Addition to Sm-Fe-N Magnets on the Thermal Stability of Coercivity. *J Alloys and Compounds*. 1995,222:73~77
- 76 Hiroshi Yamamoto, Takashi Kumanbara, Hiroaki Nishio, et al. Magnetic Properties of Sm-Nd-Fe-Co-N Compounds and Magnetic Viscosity of Their Bonded Magnets. *J Alloys and Compounds*. 1995,222:67~72
- 77 陈爱萍, 金红明, 朱明原等. 制备高矫顽力 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的氮化工艺与性能研究. *上海大学学报 (自然科学版)*, 1999, 5(2):128~130
- 78 J. Ding, P.G. McCormick, R. Street. Structure and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed $\text{Sm}_x\text{Fe}_{100-x}$ Nitride. *J Alloys and Compounds*. 1992,189:83~86
- 79 Yoneyama T, Yamamoto T, Hikada T. Magnetic Properties of Rapidly Quenched High Remanence Zr Added Sm-Fe-N Isotropic Powders[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67:3197~3199
- 80 J. Ding, P.G. McCormick, R. Street. Remanence Enhancement in Mechanically Alloyed Isotropic $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}$ -Nitride. *J Magn Magn Mater*. 1993,124:1~4
- 81 大森贤次. SmFeN 粘结磁体的最新进展. 新世纪 NdFeB 磁体的发展. 罗阳主编, 2002:269~278
- 82 张虹, 白书欣, 韩晓静等. 粘结 NdFeB 磁体用偶联剂. *磁性材料与器件*, 2001, 32(2):9~12
- 83 E.P.普鲁特曼著. 硅烷和钛酸酯偶联剂. 上海科学技术文献出版社, 1987
- 84 杨留栓, 史新伟, 黄金亮等. NdFeB 粘结磁体的使用温度及磁性能. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S1):67~69
- 85 H. Matsunaga. Molding Process of HDDR Anisotropy NdFeB Bonded Magnet. *J.Magn.Socie.Jap*, 1996,20:217~220
- 86 S. Suzuki, T. Miura, M. Kawasaki, et al. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Bonded Magnets with High Performance. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993,29:2815~2817
- 87 H. Izumi, K. Machida, M. Iguchi, et al. Zinc Coatings on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powder by Photoinduced Chemical Vapour Deposition Method. *J Alloys and Compounds*. 1997,261:304~307
- 88 K. Machida, H. Izumi, A. Shiomi, et al. Proceedings of the Fourteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. World Scientific, Singapore, 1996, 203~206
- 89 张绍英. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 稀土化合物的结构、磁性与制备工艺. 钢铁研究总院博士学位论文, 1993:P75
- 90 K.Schnitzke, L.Schultz, J.Wecker, et al. High Coercivity in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(26): 2853~2855
- 91 Tsutomu Mashimo, Xinsheng Huang, Satoshi Hirosawa, et al. Effects of Decomposition on the Megentic Property of Shock-consolidated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Bulk

- Magnets. *J Material Processing Technology*. 1999,85:138~141
- 92 Tsutomu Mashimo, Xinsheng Huang, Satoshi Hirose, et al. Magnetic Properties of Fully Dense $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets Prepared by Shock Compression. *J Magn Magn Mater*. 2000,210:109~120
- 93 X. Chen, Z. Altounian, J. O. Ström-Olsen. Nitriding of Coarse Powders of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Based Carbides[J]. *J Appl Phys*,1997,81:4560~4566
- 94 白书欣. 块状 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的制备. 磁性材料及器件. 2001,32(4):10~13
- 95 Matsumoto, Akihiro. Research and Development of Novel Materials by Plasma Discharge Sintering Process. *Corrosion Engineering* . 1995,44(11):625~633.
- 96 Tsuyoshi Toshio. Development of Peltier Modules with SPS (NEDO Project). NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials. Tokyo, Japan. October 21-22,1999:85~92.
- 97 K. Yamazaki, et al. PAS (Plasma Activated Sintering): Transient Sintering Process Control for Rapid Consolidation of Powders. *J Mater Pro Tech*,1996,56:955~965
- 98 高濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术. 无机材料学报. 1997, 12(2):129~133
- 99 朱士尧编著. 等离子体物理基础. 科学出版社. 1983.19~35
- 100 Masao Tokita. Trends in Advanced SPS Systems and FGM Technology. NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials. Tokyo, Japan. October 21-22,1999:23~33
- 101 Mamoru Omori. Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS). *Materials Science and Engineering*. 2000,A287:183~188
- 102 Wang Yucheng, Fu Zhengyi. Study of Temperature Field in Spark Plasma Sintering. *Materials Science and Engineering*. 2002,B90:34~37
- 103 Zhang Jiuxing, Yue Ming, Wang Gongping, et al. Properties of Nd-Fe-B Prepared by Spark Plasma Sintering. *Proceedings of the Seventeenth International Workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications*. Newark, Delaware, USA. 2002:345~351
- 104 K. Makita, S. Hirose. Coercivity of Zn Evaporation-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Fine Powder and Its Bonded Magnets. *J Alloys and Compounds*,1997,260:236~241
- 105 H. Kaneko, T. Kurino, H. Uchida. 7th Int. Symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloy, Session 2, 320~323
- 106 K. Kobayashi, T. Iriyama, T. Yamaguchi, et al. Magnetic Properties of the Single Magnetic Domain Particles of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Compounds[J]. *J Alloys and Compounds*,1993, 193:235~238
- 107 施卫贤, 杨俊, 王亨杰等. 磁性 Fe_3O_4 微粒表面有机改性, 物理化学学报, 2001, 17(6):507~510
- 108 Zhang Y. Investigation of Oxidation Resistance of Magnetic Powder Coated with Silicone. *J. Magn. Magn. Mat.*,1997,171:305~308
- 109 H. Keller, H. Rengel, P. Poganiuch. Oxidation Protection of Magnetic Iron Particles by Ultrathin Layers of Silanes. *J. Magn. Magn. Mat.*,1996,155:101~103
- 110 王其祥, 宋宝珍, 李洪钟. α -Fe 金属磁记录粉表面化学改性, 无机材料学报, 2002, 17(5):953~957

- 111 周寿增著. 超强永磁体(第二版). 冶金工业出版社, 2004:p56
- 112 张绍英. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 稀土化合物的结构、磁性与制备工艺. 钢铁研究总院博士论文. 1993:p44
- 113 刘旭波, 肖耀福, 张正义等. HDDR 各向异性 NdFeB 磁粉的粒度效应. 功能材料, 2000,31(5):466~467
- 114 刘湘连, 董清飞, 周寿增. 工业生产高磁能积烧结NdFeB永磁的结构与性能. 磁性材料及器件, 1999, 30(1):54~57
- 115 何叶青. 高性能烧结Nd-Fe-B合金的成分、铸锭组织、磁场取向与磁性能关系的研究. 北京科技大学博士学位论文. 2000:p94
- 116 章建方. HDDR 各向异性粘结 NdFeB 成型方法研究. 北京科技大学硕士论文. 2002:27~28
- 117 Yamamoto, Ooi, Tetsuya. Magnetic Properties of TbCu_7 -type Sm-Fe-Co-M (M = Nb, Cu, and Cr) System Nitrided Compounds. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 40(4I):1952~1957
- 118 周寿增著. 超强永磁体(第二版). 冶金工业出版社, 2004:p71
- 119 章建方. HDDR 各向异性粘结 NdFeB 磁体成型方法研究. 北京科技大学硕士论文. 2002:63~64
- 120 金瑞湘. 粘结 NdFeB 磁体的热稳定性. 电工合金. 1994, 1:6~9
- 121 K.Schnitzke, L.Schultz, J.Wecker, et al. High Coercivity in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets. Applied Physics Letters, 1990, 57(26): 2853~2855
- 122 M.Wang, W.J.Zhang, G.Q.Liu. Thermodynamic Evaluation of Fe-Pr System. 6th National Symposium on Phase Diagrams, Beijing University, 1990, Beijing :36~37
- 123 M.Wang, W.J.Zhang, G.Q.Liu. Thermodynamic Evaluation of Fe-Pr System. 6th National Symposium on Phase Diagrams, Beijing University, 1990, Beijing :33~35
- 124 R.Skorski, J.M.D Coey. Giant Energy Product in Nanostructured Two-phase Magnet. Phys. Rev.A., 1993,48(21):5812~5815
- 125 潘保武, 郝晓建. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构分析. 华北工学院学报. 1999,20(4):298~301
- 126 周寿增, 张茂才. 金属永磁材料的前沿问题. 磁性材料及器件. 1997,28(1):43~47
- 127 R.J.Hill, C.J.Howard. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Using The Rietveld Method. J.Appl.Cryst.1987,20:467~470
- 128 吕光烈. Rietveld 法-提取固体材料微结构信息的强有力工具. 理学 X 射线衍射仪用户论文集. 杭州, 1996:15~18
- 129 王超群, 王宁. Rietveld 法在 Ni/MH 电池材料中物相定量相分析的应用. 电源技术. 2002,26(6):35~37
- 130 J.P.Liu, K.Bakker, F.R.Boer de, et al. Magnetic Properties of $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.7}$ Compounds. J. Less-Common Metals, 1991,170:109~119
- 131 H. Fujii, K. Tatami, K. Koyama. Nitrogenation Process in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ under Various N_2 -gas Pressures up to 6 MPa. J Alloys and Compounds. 1996,236:156~164
- 132 A. Handstein, M. Kubis, L. Cao, et al. Thermostability and Magnetic Properties

- of $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}(\text{C},\text{N})_y$ ($\text{M}=\text{Ga},\text{Al}$ and Si). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 192:281~287
- 133 X.Y.Zhang, J.W.Zhang, W.K.Wang. Crystalization Kinetics and Phase Transition under High-pressure of Amorphous $\text{Sm}_8\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{C}_5$ Alloy. *Acta Mater.* 2001,49:3889~3897
- 134 杨俊. $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}\text{N}_y$ 和 $\text{Nd}(\text{Fe},\text{M})_{12}\text{N}_y$ 化合物粉末与磁体的制备、结构和磁性. 北京科技大学博士学位论文.1992: p100

攻读博士学位期间所发表的学术论文

发表论文:

- 1 张东涛,张久兴,周美玲. 块状纳米材料研究进展,金属功能材, 2002,9(4):15~19
- 2 张东涛, 岳明, 张久兴. $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}\text{N}_x$ 稀土永磁材料的研究进展, 稀有金属, 2004, 28(1):233~236
- 3 张东涛, 岳明, 张久兴等. PM 法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁材料最佳工艺的研究,功能材料增刊 (EI 收录刊物), 2004, Vol.35(增刊):617~620
- 4 张东涛, 岳明, 张久兴等. 高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉制备关键技术研究, 功能材料与器件学报, 2004, 10(4):446~450 (EI 已收录)
- 5 张东涛, 岳明, 张久兴等. 硅烷包覆 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁粉末高温氧化行为研究, 稀有金属材料与工程 (SCI 收录刊物), 2005,5 月将发表
- 6 岳明, 张东涛, 张久兴等. 放电等离子烧结 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合梯度靶材, 稀有金属, 2004, 28(1):214~216
- 7 Yue Ming, **Zhang Dongtao**, Zhang Jiuxing. Spark Plasma Sintering Bulk $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnets. **Journal of Rare Earths**, 2004, vol.22, Spec., p73~75
- 8 岳明, 刘卫强, 张东涛等. 放电等离子烧结技术制备复合梯度靶材的研究, 功能材料与器件学报, 2004, 10(3):318~322 (EI 已收录)

发明专利:

- 1 张国珍, 张光磊, 钟涛兴, 张久兴, 张东涛. Ti/HA 复合材料及其制备方法, 专利号: ZL02124091.4

致 谢

本文是作者在攻读博士期间主要工作的总结,它凝聚着导师们的大量心血和作者的辛勤劳动。在求学期间自始至终都得到了张久兴教授、岳明副教授的悉心帮助和耐心指导。两位导师广博的学识、严谨的治学态度、敏锐的学术眼光和务实的工作作风使作者受益匪浅。在此谨向两位导师表示深深的谢意。

感谢材料学院的宋晓艳老师、张国珍老师、范瑞芬老师、刘燕琴老师、李永利和路青梅老师在研究工作中给予的指导和支持。感谢马捷老师、王重曾老师对作者在课题研究工作上的热心帮助。

感谢北京工业大学分析测试中心的刘丹敏老师、肖卫强老师、张隐奇老师、吉元老师、徐学东老师在实验中给予的指导和帮助。

此外,北京科技大学的肖耀福老师和孙爱芝老师,有色金属研究总院的王超群老师和北京大学电镜中心的张小平老师在论文工作中也给予了巨大支持,在此一并表示诚挚的感谢。

特别感谢姬永成同学在实验中的默契配合和大力支持!同时在整个论文工作期间,自始至终得到了刘卫强博士、曾宏博士、王公平博士、牛培利博士、田猛同学的热心帮助,在此表示深切的谢意!

感谢父母的养育之恩!感谢妻子在我求学之路上的理解和支持!

最后,再次对所有关心和帮助过我的老师、同学和朋友表示诚挚的谢意!