

文章编号: 1005-8893 (2002) 01-0031-03

# Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相合金的制备及晶体结构<sup>\*</sup>

陈宪锋, 沈小明

(江苏石油化工学院 信息科学系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用机械合金化方法得到了 Nd-Fe-P 3 元合金, 然后用盐酸 (1:1) 进行后处理, 得到 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相粉粒。其晶格参数为  $a=9.280 \text{ \AA}$ ,  $c=3.705 \text{ \AA}$ 。通过对晶体衍射谱强度的计算, 给出了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 晶体中各原子的具体位置。

关键词: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>; 机械合金; 酸处理; 晶体结构

中图分类号: O 552.5

文献标识码: A

在 Nd-Fe-P 3 元体系中, 人们发现这类化合物只有两种稳定结构, 即 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 和 NdFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>[1,2]</sup>, 其中 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 化合物为六角晶体, 属于 Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub><sup>[3]</sup> 型结构, 其空间群为 P6<sub>3</sub>。这类化合物是德国 W. Jeitschko 小组用化学方法, 即让 Nd、Fe、P 3 种原子在熔融的锡中反应, 成核生长来合成。

本文采用机械合金的方法来制取 Nd-Fe-P 3 元合金。发现用这种方法制备的合金, 其样品组成相比较复杂<sup>[4]</sup>, 很难得到单一的 3 元相, 使得基础研究比较困难。为此我们采用适当的酸处理, 除去一部分其他的杂相物质, 使相组成纯化, 有利于结构分析。用这种方法我们得到了纯的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 相粉末。

## 1 实验方法

用真空感应炉熔炼 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、NdFe<sub>3</sub> 母合金, 然后将其粉碎, 在石油醚中盘磨成  $10^2 \mu\text{m}$  的粉。将一定量的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>、NdFe<sub>3</sub> 和赤磷粉料 (纯度 99.4%) 置于高能球磨罐中, 先抽成真空再充  $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  的氩气, 球磨 (15 ~ 20) h。球磨料在  $10^{-3} \text{ Pa}$  的高真空下进行热处理, 处理温度为

900 °C 左右, 保温 3 h。

用足量一定浓度的盐酸对粉末进行后处理, 反应充分后滤出盐酸液中的沉淀物, 用蒸馏水洗涤干净, 置于  $10^{-3} \text{ Pa}$  的高真空下, 200 °C 左右进行干燥处理。

利用 Rigaku D/max- $\gamma$ A 型转靶 (Cu 靶) X 射线谱仪测量样品的 XRD。

## 2 结果与讨论

我们在不同的条件下来制取 Nd-Fe-P 3 元合金, 发现原始名义配比的变化对合金成分的影响很大。表 1 列出了不同配比的样品的机械合金化结果。

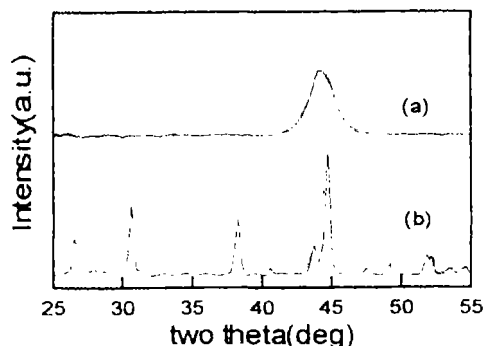
在实验中, 刚球磨之后的样品处于非晶态。这是由于球磨罐中的钢珠在高速撞击中尽管使粉料样品发生相互作用, 形成超细的多元层状样粉, 但是过陡梯度的温度并不能使新组成相在撞击中形成。只有经过适当时间的高温时效处理, 才能使其结晶生长形成大块的晶体。见图 1。研究表明, 温度越高, 晶化程度越彻底, 越有利于晶体的晶化和生长。因此在本实验中, 我们的样品经过球磨后都进行热处理, 处理条件均为 900 °C, 恒温 3 h。

\* 收稿日期: 2001-10-22

作者简介: 陈宪锋 (1970-), 男, 江苏张家港人, 讲师, 主要从事基础物理教学和磁性材料方面的研究。

表 1 球磨样品的原始配比及热、酸处理后的样品相组成

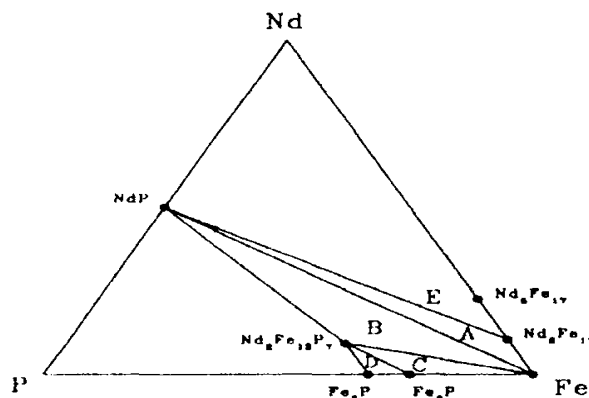
样品号	原始配比	合金相组成	酸处理后组成
1 <sup>#</sup>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> P <sub>2</sub>	α-Fe, NdP	...
2 <sup>#</sup>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> P <sub>3</sub>	α-Fe, NdP, 少量 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub>	...
3 <sup>#</sup>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> P <sub>4</sub>	α-Fe, NdP, 少量 Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub>	...
4 <sup>#</sup>	NdFe <sub>6</sub> P <sub>3.5</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P, NdP	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P
5 <sup>#</sup>	NdFe <sub>5</sub> P <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P
6 <sup>#</sup>	NdFe <sub>4.6</sub> P <sub>2.8</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P, Fe <sub>3</sub> P	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , Fe <sub>2</sub> P, Fe <sub>3</sub> P
7 <sup>#</sup>	NdFe <sub>4</sub> P <sub>2.5</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , α-Fe, NdP	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub>
8 <sup>#</sup>	NdFe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	α-Fe, Nd <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> , NdP	...



(a) 球磨料; (b) 900 °C 热处理 3 h

图 1 NdFe<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub> 配比样品的 XRD 曲线

样品的 XRD 分析表明, 当配比中磷的含量较小时, 不能够形成 3 元 Nd-Fe-P 相; 而当磷与钕的原子比大于 1 时, 在合金中才出现 3 元的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 相。有关富 Fe 区 Nd-Fe-P 3 元系在 900 °C 时的相图见图 2。



- A: α-Fe+Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>+NdP; B: α-Fe+NdP+Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>;  
C: α-Fe+Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>+Fe<sub>3</sub>P; D: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>+Fe<sub>3</sub>P+Fe<sub>2</sub>P;  
E: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>+NdP+Nd<sub>3</sub>Fe<sub>17</sub>

图 2 富 Fe 区 Nd-Fe-P 3 元系的相图<sup>[4]</sup>

实验中我们发现, 随着原始名义配比中铁含量的减少, 样品相组成中的 α-Fe 相的含量也在减少; 名义配比中钕含量的增多, 则可减少样品组成中的 Fe-P 相, 相应地增加 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 相。当原始名义配比中钕、铁、磷的原子比接近 1.5:3 时, 样品的主要相是 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>。特别是 7<sup>#</sup> 样品 (原始配

比 NdFe<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>) 的多相组成中, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 相含量最高, 并且 Fe-P 相消失, 代之出现了少量的 α-Fe 和 NdP 相。

通过机械合金法制取的样品, 一般是多相混杂。为了得到单一的 3 元相来进行必要的基础研究, 我们采用了适当的酸处理。实验表明, 盐酸稀释为 1:1 时比较理想, 用此盐酸对样品进行酸处理后, 发现 α-Fe 和 NdP 相可溶于酸, 而 Nd-Fe-P 3 元相和 Fe-P 2 元相却不溶于酸。对 7<sup>#</sup> 样品进行酸处理后, 除去了杂相 α-Fe、NdP, 得到了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相粉末, 见图 3。

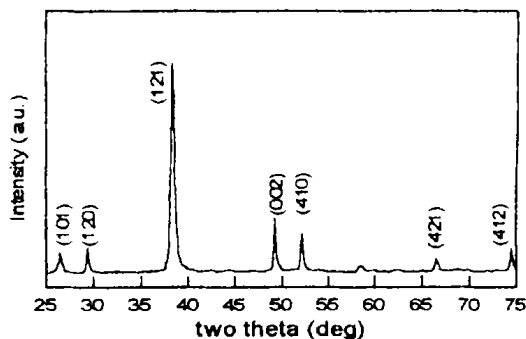


图 3 酸处理后 NdFe<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub> 配比样品的 XRD 曲线

分析发现, 这一 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相粉末的所有 XRD 谱线均可以用  $a=9.280 \text{ \AA}$ ,  $c=3.705 \text{ \AA}$  来指标化。热磁分析进一步表明, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 化合物具有顺磁性。用这种方法得到的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相的 XRD 与文献 [2] 所给出的谱线峰强不一致。根据晶体衍射谱线峰强的计算公式<sup>[5]</sup>, 我们得到了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 晶体中, 各原子的具体占位情况, 见表 2。

### 3 结 论

我们采用新的工艺方法, 制备出了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 单相粉末。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 化合物具有顺磁性。其晶格参数为  $a=9.280 \text{ \AA}$ ,  $c=3.705 \text{ \AA}$ 。通过对晶体衍

射谱强度的计算, 给出了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> 晶体中各原子的具体占位。

参考文献:

[ 1 ] Jeitschko W, Braun D J. LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with Filled CoAs<sub>3</sub>-type Structure and Isotypic Lanthanoid-transition Metal Polyphosphides [ J ]. Acta Cryst, 1977, B33: 3 401-3 406.  
[ 2 ] Jeitschko W, Braun D J, Ashcraft R H, et al. The Crystal Structure for R<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> Polyphosphides (R= rare-earth) [ J ]. J Solid State Chem, 1978, 25: 309-314.  
[ 3 ] Ganglbauer E. Die Kristallstruktur Von Fe<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>7</sub> [ J ]. Monatshefte für Chemie, 1968, 99: 557-565.  
[ 4 ] Zhang H W, Xianyu W X, Chen X F, et al. Effects of Doping in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and Phase Diagram of Fe Rich Nd-Fe-P [ J ]. Phys Stat Sol, 1997, 200 (b): 445-450.  
[ 5 ] 周公度, 郭可信. 晶体和准晶体的衍射 [ M ]. 北京: 北京大学出版社, 1999.

Preparation of Monophasic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> Alloy and Crystal Structure

CHEN Xian-feng, SHEN Xiao-ming

(Department of Information Science, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The ternary Nd-Fe-P compound was prepared by mechanical alloy. Usually, each specimen consisted of many different phases. When the stoichiometry was near the atomic ratio 1:5:3, the phase of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> was the major in the specimen. Some phases contained in the specimens were dissolved in hydrochloric acid (1:1) and then the single phase of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> was obtained. The compound of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> belongs to the Zr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>-type structure and was paramagnetic, its lattice constant was  $a=9.280\text{ \AA}$ ,  $c=3.705\text{ \AA}$ . The position of each atom in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub> crystal was obtained by calculating the diffractive intensity.

**Key words:** Nd<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>P<sub>7</sub>; mechanical alloy; hydrochloric acid; crystal structure