

HYDRIDE PHASES IN $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-NH}_3$ SYSTEM

Fokin V.N.* , Shul'ga Yu.M., Tarasov B.P., Fokina E.E., Korobov I.I., Burlakova A.G.,
Shilkin S.P.

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

Introduction

The intermetallic compound $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ finds the wide application in technology of the constant magnets.

The compound $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, forming on peritectic reaction at 1280°C , crystallizes in a rhombohedral syngony ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure) with parameters of an elementary cell $a = 8.57$, $c = 12.44$ Å [1]. The interaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with hydrogen under pressure up to 3 MPa at the temperatures of $150\text{-}250^\circ\text{C}$ for ~ 1 h results in a formation of the hydride phases of composition $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.2\text{-}5.5}$ [2]. On data of the X-ray structural analysis, the hydride of composition $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.2}$ has the following parameters of a lattice: $a = 8.745$, $c = 12.68$ Å. In hydrogen atmosphere at 420°C the hydride $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.0}$ is exposed to hydrogenolysis reaction with complete decomposition of intermetallide hydride and formation of the samarium dihydride SmH_2 and metallic $\alpha\text{-Fe}$.

In the present work the experimental examination of a preparation of high-dispersed powders of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, containing in a crystal lattice some of nitrogen, is carried out by interaction of intermetallide with ammonia, generating nitrogen and hydrogen, in the presence of ammonium chloride as a reaction promoter at various temperatures.

Results and discussion

On the data of the X-ray phase analysis, the annealed sample $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ is single-phase. On the diffractogram of this sample there are only reflections corresponding to the rhombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure with the constants of a crystal lattice $a = 8.556$, $c = 12.43$ Å.

It is established that at the temperatures up to 300°C the intermetallide $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ is relatively proof in ammoniacal medium: in these conditions the metal matrix of the intermetallic compound is kept, but there is a gradual accumulation in its of some of nitrogen and hydrogen, that results in a formation of new phases of an introduction.

The intermetallide interaction with ammonia at 150°C for 26 h results in a formation of crystalline hydride phase of composition $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ with the periods of a lattice $a = 8.6399$, $c = 12.60$ Å. After the washing of reaction product from ammonium chloride by ethanol (twice) the nitrogen content has decreased with 2.7 mas. % up to 0.5 mas. %, the product contains 0.4 mas. % of hydrogen. The specific surface of obtained hydride phase makes 1.9 m²/g.

The rise of interaction temperature up to 200°C and the realization of reaction for 24 h (15 cycles) give rise to the conditions for formation of hydride-nitride phase on a basis of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with the extended parameters of an elementary cell ($a = 8.7679$, $c = 12.78$ Å). The specific surface of nitriding products makes 7.8 m²/g, that on the order exceeds size of a specific surface of products prepared by a method of hydride dispergation and testifies about high dispersity of a material. This fact is explained to that ammonia as the carrier of the chemically connected hydrogen and nitrogen promotes joint introduction of atoms of these elements into a crystalline lattice of the intermetallide. The average size of particles makes 105 nm.

After realization of all operations of washing the content of nitrogen in a sample makes 1.1 mas. %, the content of hydrogen is 0.3 mas. %.

The heating of a mixture of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with NH_4Cl in ammonia at 250°C during 29 h does not change neither direction of nitriding process, nor its final result: the hydride-nitride high-dispersed phase is formed with parameters of a lattice $a = 8.7666$, $c = 12.78$ Å. The specific surface of a sample makes 4.3 m²/g, that corresponds to the size of the particles of ~ 0.2 microns. The nitrogen content in a sample after washing has decreased with 3.1 up to 2.5 mas. %, and the hydrogen content has decreased with 0.9 up to 0.3 mas. % too.

On the data of the X-ray phase analysis, at realization of interaction reaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with ammonia at 300°C the decomposition of hydride-

* Fax: 7(096)5155420 E-mail: btarasov@icp.ac.ru

nitride phase begins with a formation of a hydride phase on the basis of new intermetallide of composition SmFe_3H_x with the smaller content of iron and with a formation of α -phase of metallic iron. The occurrence of a new phase of intermetallide testifies that under the indicated conditions alongside with nitriding process the reaction of disproportionation takes place. The specific surface of products of an interaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with NH_3 at 300°C is $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$, that testifies about high dispersity of a material (0.3 microns). The washing of nitriding products by ethanol reduces the content of chlorine up to 0.8 mas. %, the subsequent washing by hot water does not change this quantity of chlorine in a sample, at this the content of nitrogen makes 3.6 mas. %.

At the temperatures of $350\text{--}400^\circ\text{C}$ at an interaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with ammonia there is a further decomposition of a hydride-nitride phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x\text{N}_y$. But if at 350°C the relation of the phases on a basis $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and SmFe_3 carries the equimolar character, then at 400°C in a mixture the hydride phase SmFe_3H_x prevails with the following parameters of an elementary cell: $a = 5.1809$, $c = 25.21 \text{ \AA}$. The process of disproportionation is accompanied by occurrence of metallic iron ($a = 2.8669 \text{ \AA}$) in the nitriding products. On the diffractograms of nitriding products at 350°C the strips of reflection of a cubic phase of nitride iron of composition Fe_4N ($a = 3.8013 \text{ \AA}$) are developed. The appearance of this phase is caused by interaction of iron isolated at disproportionation with ammonia. The specific surface of nitriding products at 350°C makes $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$, at 400°C – $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

The interaction of the initial reagents at 450°C is characterized by the finish of the processes of disproportionation and decomposition of new hydride phase on a basis of SmFe_3 : the phases of the intermetallides disappear, and α -Fe and the nitrides of samarium and iron of compositions SmN and Fe_4N are the basic products of nitriding at this temperature. The obtained phases have the following constants of lattice: $a = 2.8652 \text{ \AA}$ for α -Fe, $a = 5.0511 \text{ \AA}$ for SmN , $a = 3.7988 \text{ \AA}$ for Fe_4N . The high-dispersed homogeneous mixture has enough high specific surface equal $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

The curves of magnetization for a phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.1}$, prepared by a method of hydride dispergation, and for products of nitriding of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ at 150 , 200 and 250°C are received. From the curves of hysteresis measured at $-1\text{T} \leq H \leq 1\text{T}$ the values of coercivity H_c and saturation magnetization are estimated.

It is shown that the hydrogenation does not influence on coercivity, which remains practically equal to zero for samples $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$. The small value of H_c of investigated hydride phase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.1}$ is connected, apparently, to a presence at it the trace quantities of α -Fe, not fixed by the X-ray phase analysis. The high enough value of H_c for nitriding products of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ means that into a metallic lattice of intermetallide not only atoms of hydrogen, but also nitrogen introduce.

It is slightly unusually that the dependence of H_c from the nitriding temperature of the intermetallide by ammonia passes through a maximum at 200°C . Certainly, H_c is a function of many parameters, and while it is impossible unequivocally to explain the observable behavior of this dependence. In all probability, at low temperatures the introduced atoms of nitrogen and hydrogen are distributed in the crystallites of intermetallide by a not homogeneous image, that causes an inhibition at turn of spins in an external field.

Conclusion

It was established at a research of interaction of intermetallic compound $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with ammonia (the initial pressure of NH_3 is $0.6\text{--}0.8 \text{ MPa}$, the temperature interval is $150\text{--}450^\circ\text{C}$) in the presence of 10 mas. % of NH_4Cl as activator of process, that depending on temperature of interaction in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{--NH}_3$ system there are both the process of hydrogenation with a formation of hydride phase of initial intermetallic compound, and the process of disproportionation with an isolation of hydride phase of new intermetallide. The reaction products are the high-dispersed powders. The magnetic properties of products of interaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with ammonia were investigated.

Acknowledgements

The work is executed at financial support of the Russian Basic Research Foundation (grant No. 01-03-33241).

References

1. Buschow KHJ. The samarium-iron system. *J Less-Common Metals* 1971;25(2):131-134.
2. Menushenkov VP, Verbetskii VN, Lileev AS, Salamova AA, Bobrova AA, Ayuyan AG. Interaction of compound $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with hydrogen and nitrogen. Magnetic properties of formed hydrides and nitrides. *Metally* 1996;(1):95-100 (in Russian).

ГИДРИДНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{-NH}_3$

Фокин В.Н.*, Шульга Ю.М., Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Бурлакова А.Г., Шилкин С.П.

Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

* Факс 7(096)5155420 E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Введение

Интерметаллическое соединение $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ находит широкое применение в технологии постоянных магнитов.

Соединение $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, образующееся по перитектической реакции при 1280°C , кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (структурный тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$) с параметрами элементарной ячейки $a = 8.57$, $c = 12.44$ Å [1]. Взаимодействие $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с водородом под давлением до 3 МПа при температурах $150\text{-}250^\circ\text{C}$ в течение ~ 1 ч приводит к образованию гидридных фаз состава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.2\text{-}5.5}$ [2]. По данным рентгеноструктурного анализа гидрид состава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.2}$ имеет параметры ячейки $a = 8.745$, $c = 12.68$ Å. В атмосфере водорода при 420°C гидрид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.0}$ подвергается реакции гидрогенолиза с полным разложением гидрида интерметаллида и образованием дигидрида самария SmH_2 и $\alpha\text{-Fe}$.

В настоящей работе осуществлено экспериментальное исследование приготовления высокодисперсных порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, содержащих в кристаллической решетке некоторое количество азота, взаимодействием интерметаллида с аммиаком, генерирующим азот и водород, в присутствии хлорида аммония как промотора реакции при различных температурах.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа отожженный образец $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ является однофазным. На дифрактограмме присутствуют только отражения, соответствующие ромбоэдрической структуре типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ с периодами кристаллической решетки $a = 8.556$, $c = 12.43$ Å.

Установлено, что при температурах до 300°C интерметаллид $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ относительно устойчив в среде аммиака: в этих условиях металлическая матрица интерметаллического соединения сохраняется, но происходит постепенное накопление в ней некоторых количеств азота и водорода, что приводит к образованию новых фаз внедрения.

Взаимодействие интерметаллида с аммиаком при 150°C в течение 26 ч приводит к

образованию кристаллической гидридной фазы состава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ с периодами решетки $a = 8.6399$, $c = 12.60$ Å. После отмывки продукта реакции от хлорида аммония спиртом (дважды) содержание азота уменьшилось с 2.7 мас. % до 0.5 мас. %, продукт содержит 0.4 мас. % водорода. Удельная поверхность полученной гидридной фазы составляет 1.9 м²/г.

Повышение температуры взаимодействия до 200°C и проведение реакции в течение 24 ч (15 циклов) создают условия для образования гидридонитридной фазы на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с расширенными параметрами элементарной ячейки $a = 8.7679$, $c = 12.78$ Å. Удельная поверхность продуктов азотирования составляет 7.8 м²/г, что на порядок превышает величину удельной поверхности продуктов полученных методом гидридного диспергирования и говорит о высокой дисперсности материала. Этот факт объясняется тем, что аммиак как носитель химически связанного водорода и азота способствует совместному внедрению атомов этих элементов в кристаллическую решетку интерметаллида. Средний размер частиц составляет 105 нм.

После проведения всех операций отмывки количество азота в образце составляет 1.1 мас. %, водорода – 0.3 мас. %.

Нагревание смеси $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с NH_4Cl в аммиаке при 250°C в течение 29 ч не изменяет ни направление процесса азотирования, ни его конечный результат: образуется гидридонитридная высокодисперсная фаза с параметрами решетки: $a = 8.7666$, $c = 12.78$ Å. Удельная поверхность образца составляет 4.3 м²/г, что соответствует размеру частиц ~ 0.2 мкм. Количество азота в образце после промывки уменьшилось с 3.1 до 2.5 мас. %, а водорода – с 0.9 до 0.3 мас. %.

При проведении реакции взаимодействия $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с аммиаком при 300°C начинается разложение гидридонитридной фазы с образованием, по данным рентгенофазового анализа, гидридной фазы на основе нового интерметаллида с меньшим содержанием железа состава SmFe_3H_x и α -фазы металлического железа. Появление новой фазы интерметаллида свидетельствует о том, что

наряду с процессом азотирования в указанных условиях имеет место реакция диспропорционирования. Удельная поверхность продуктов взаимодействия $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с NH_3 при 300°C составляет $2.8 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует о высокой дисперсности материала – 0.3 мкм . Промывка продуктов азотирования спиртом уменьшает содержание хлора до 0.8 мас. \% , последующая промывка горячей водой не изменяет это количество хлора в образце, содержание азота при этом составляет 3.6 мас. \% .

При температурах $350\text{--}400^\circ\text{C}$ при взаимодействии $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с аммиаком происходит дальнейшее разложение гидридонитридной фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x\text{N}_y$. Но если при 350°C соотношение гидридных фаз на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и SmFe_3 носит эквимольный характер, то при 400°C в смеси преобладает гидридная фаза SmFe_3H_x со следующими параметрами элементарной ячейки $a = 5.1809$, $c = 25.21 \text{ \AA}$. Процесс диспропорционирования сопровождается появлением в продуктах азотирования металлического железа ($a = 2.8669 \text{ \AA}$). На дифрактограммах продуктов азотирования при 350°C проявляются полосы отражения кубической фазы нитрида железа состава Fe_4N ($a = 3.8013 \text{ \AA}$), появление которой обусловлено взаимодействием выделяющегося при диспропорционировании железа с аммиаком. Удельная поверхность продуктов азотирования при 350°C составляет $2.9 \text{ м}^2/\text{г}$, при 400°C – $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Взаимодействие исходных реагентов при 450°C характеризуется окончанием процессов диспропорционирования и разложения новой гидридной фазы на основе SmFe_3 : фазы интерметаллидов исчезают, а основными продуктами азотирования при этой температуре являются $\alpha\text{-Fe}$ и нитриды самария и железа составов SmN и Fe_4N со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 2.8652 \text{ \AA}$ для $\alpha\text{-Fe}$, $a = 5.0511 \text{ \AA}$ для SmN , $a = 3.7988 \text{ \AA}$ для Fe_4N . Высокодисперсная гомогенная смесь обладает достаточно высокой удельной поверхностью, равной $2.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Получены кривые намагничивания для фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.1}$, приготовленной методом гидридного диспергирования, и продуктов азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при 150 , 200 и 250°C . Из кривых гистерезиса, измеренных при $-T \leq H \leq 1\text{T}$, оценены значения коэрцитивной силы H_c и намагниченности насыщения.

Показано, что гидрирование не влияет на коэрцитивную силу, которая остается для образцов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ практически равной нулю.

Небольшая по величине H_c у исследованной гидридной фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{5.1}$ связана, по-видимому, с присутствием в нем следовых количеств $\alpha\text{-Fe}$, не фиксируемых рентгенофазовым анализом. Достаточно высокое значение H_c у продуктов азотирования $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ означает, что в металлическую решетку интерметаллида внедряются не только атомы водорода, но и азота.

Несколько необычно то, что зависимость H_c от температуры азотирования интерметаллида аммиаком проходит через максимум при 200°C . Конечно, H_c является функцией многих параметров, и пока нельзя однозначно объяснить наблюдаемое поведение этой зависимости. Вероятнее всего, при низких температурах внедренные атомы азота и водорода распределены в кристаллитах интерметаллида негомогенным образом, что и обуславливает заторможенность при повороте спинов во внешнем поле.

Выводы

Установлено при исследовании взаимодействия интерметаллического соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с аммиаком (начальное давление NH_3 $0.6\text{--}0.8 \text{ МПа}$, интервал температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$) в присутствии 10 мас. \% NH_4Cl как активатора процесса, что в зависимости от температуры взаимодействия в системе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{--NH}_3$ происходят процессы как гидрирования с образованием гидридной фазы исходного интерметаллического соединения, так и диспропорционирования с выделением гидридной фазы нового интерметаллида. Продукты реакций являются высокодисперсными порошками. Изучены магнитные свойства продуктов взаимодействия $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с аммиаком.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-33241).

Литература

1. Buschow K.H.J. The samarium-iron system. J Less-Common Metals 1971;25(2):131-134.
2. Менушенков ВП, Вербецкий ВН, Лилеев АС, Саламова АА, Боброва АА, Аюян АГ. Взаимодействие соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с водородом и азотом. Магнитные свойства образующихся гидридов и нитридов. Металлы 1996;(1):95-100.