



## РЕНТГЕНОВСКИЕ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ХОДЕ SOLID-ГДДР В ФЕРРОМАГНИТНОМ СПЛАВЕ СИСТЕМЫ ДИДИМ-ЖЕЛЕЗО-БОР\*

И. И. Булык, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин,  
Г. М. Григоренко, В. А. Костин, Т. Г. Таранова, С. Г. Григоренко

Методами дифференциального термического, рентгеновского фазового, электронно-микроскопического и элементного анализа изучены особенности инициированных водородом фазовых превращений — гидрирование, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация — в ферромагнитном сплаве под давлением водорода 0,1...0,5 МПа в диапазоне температур от комнатной до 920 °С. Показано, что в водороде при 770 °С сплав диспропорционирует, а в вакууме при нагреве до 900 °С продукты диспропорционирования рекомбинируют в исходную фазу с высокодисперсной гомогенной структурой.

Using methods of differential thermal, X-ray phase, electron microscopic and element analysis the peculiarities of hydrogen-initiated phase transformations such as hydration, disproportioning, desorption, recombination, were studied in ferromagnetic alloy under 0.1...0.5 MPa pressure in the range of temperatures from room to 920 °C. It was shown that alloy is disproportioned in hydrogen at 770 °C, while in vacuum at heating up to 900 °C the products of disproportioning are recombined into initial phase with a highly-dispersed homogeneous structure.

**Ключевые слова:** ферромагнитные сплавы; водород; фазовые превращения; ГДДР-процесс; рентгеновский фазовый анализ; электронная микроскопия; микроструктура

Водород как рабочую среду для диспергирования ферромагнитных материалов на основе соединений редкоземельных и переходных металлов (и бора) используют ведущие производители постоянных магнитов во всем мире. Существует несколько разновидностей водородной технологии измельчения, среди которых наиболее распространенными являются гидридное охрупчивание [1] и гидрирование, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация (процесс ГДДР) [2, 3].

Сущность гидридного охрупчивания или гидридного диспергирования состоит в насыщении сплава водородом (гидрировании) при комнатной температуре под давлением в несколько атмосфер. Гидрирование сопровождается проникновением водорода в пустоты кристаллической решетки и ее расширением. Возникающие при этом напряжения настолько велики, что слиток растрескивается и разрушается, превращаясь в порошок с размером час-

тиц в несколько десятков микрон. В случае такого вида обработки материала водород выполняет две функции: инициирует растрескивание с образованием порошка и одновременно защищает его от контакта с кислородом воздуха, предотвращая окисление и ухудшение характеристик материала. Охрупченный таким образом материал легко поддается измельчению до необходимой дисперсности в несколько микрон.

Другой вид обработки сплавов в водороде — ГДДР — состоит в совмещении гидридообразования и влияния тепловой энергии. Существует два вида ГДДР: обычный и так называемый солид (Solid) ГДДР. Сущность обычного и Solid-ГДДР состоит в том, что после гидрирования сплава и последующего нагрева гидроксида в водороде происходит его разложение (гидрирование, диспропорционирование — ГД) на несколько фаз, среди которых — гидрид редкоземельного металла. Нагрев продуктов диспропорционирования в вакууме дает возможность десорбировать водород и снова получить фазу с исходной структурой (десорбция, рекомби-

\* Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Украинского научно-технического центра.

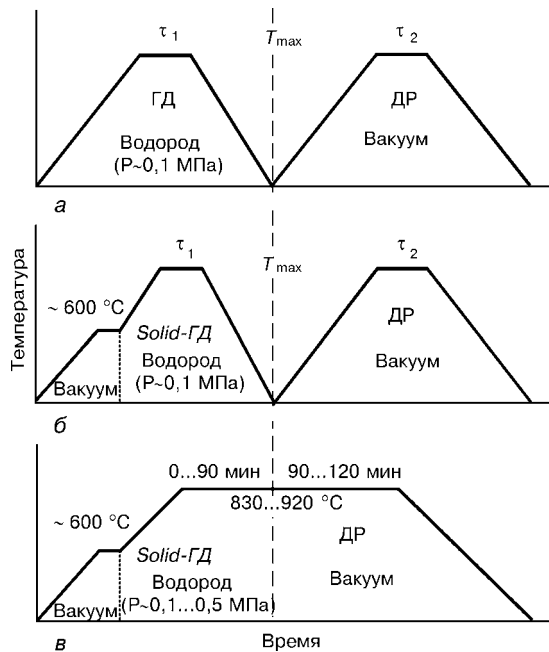


Рис. 1. Схемы проведения ГДДР (а) и Solid-ГДДР (б, в)

нация — ДР). Однако в таком случае — это фаза уже с высокодисперсной кристаллитной морфологией.

Отличие обычного от Solid-ГДДР состоит в способе проведения первого этапа — ГД (рис. 1) и макроскопическом состоянии сплавов после завершения процесса. Как видно из рис. 1, а, реализация обычного ГД осуществляется путем нагрева сплава в водороде от комнатной до максимальной температуры нагрева. При этом сплав в большинстве случаев превращается в порошок. Solid-ГД осуществляют путем подачи водорода в камеру со сплавом, нагретым до температуры 600... 700 °С (рис. 1, б). В таких условиях насыщения водородом сплав сохраняет механическую целостность и имеет высокодисперсную структуру, состоящую из кристаллитов размерами в несколько десятых микрометра. Благодаря формированию такого типа морфологии ферромагнитные сплавы отличаются высокой коэрцитивной силой. Определены условия ГДДР-процесса, в результате которого получают анизотропные сплавы NdFeB с высокими магнитными свойствами, что позволяет применять данный метод для производства качественных постоянных магнитов [4–7].

В настоящей работе в продолжение начатых исследований [8, 9] приведены данные об условиях и особенностях взаимодействия с водородом ферромагнитных сплавов дидим-железо-бор, которые используются для изготовления дешевых постоянных спеченных магнитов [4, 6, 10]. Представлены результаты рентгеновских и металлографических исследований фазовых превращений в процессе Solid-ГДДР в промышленном ферромагнитном сплаве E-78 состава, % мас: Dd 36,1, В 1,1, Al 0,8, Fe — остальное, где Dd — смесь редкоземельных металлов: неодима, празеодима, лантана, церия. Сплав E-78 получен из отходов переработки урановых руд на ос-

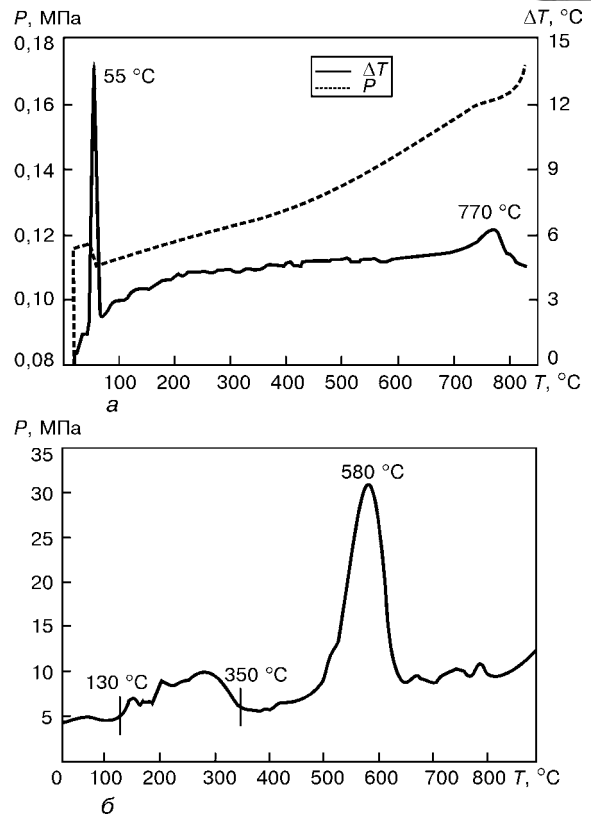


Рис. 2. Термограмма (а) нагрева сплава E-78 в водороде и кривая (б) выделения водорода из диспропорционированного сплава

нове фторидной технологии восстановления оксидов редкоземельных металлов.

**Экспериментальные методики.** Сплав выплавляли в индукционной печи на ООО «Фирма Экспромаг» (г. Днепропетровск, Украина). Процесс Solid-ГДДР проводили при начальном давлении водорода  $P_{H_2}$  0,1... 0,5 МПа и температуре  $T$  830... 920 °С с использованием дифференциального термического анализа (ДТА) при гидрировании, диспропорционировании и измерением давления водорода при десорбции, рекомбинации. В случае Solid-ГД схема обработки материала показана на рис. 1, в. Для исследования микроструктуры после Solid-ГДДР сплав подвергали обработке по этой же схеме, то есть ДР проводили непосредственно после ГД без охлаждения до комнатной температуры. Скорость нагрева во время ГД и ДР составляла 5 К/мин. Металлографические исследования выполняли на электронном микроскопе JSM- 840 фирмы «JEOL», Япония. Образцы полировали и электролитически травили в реактиве на основе хромового ангидрида. Структурно-фазовые исследования проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) порошков путем снятия дифрактограмм на дифрактометре HZG-4A с использованием  $FeK_{\alpha}$ -излучения. Дифрактограммы рассчитаны с помощью программы PowderCell.

**Дифференциальный термический и рентгенофазовый анализы сплава E-78 в условиях ГДДР.** С помощью ДТА по двум экзотермическим пикам установлено образование гидроксида сплава при температуре 55 °С и распад (диспропорционирование)

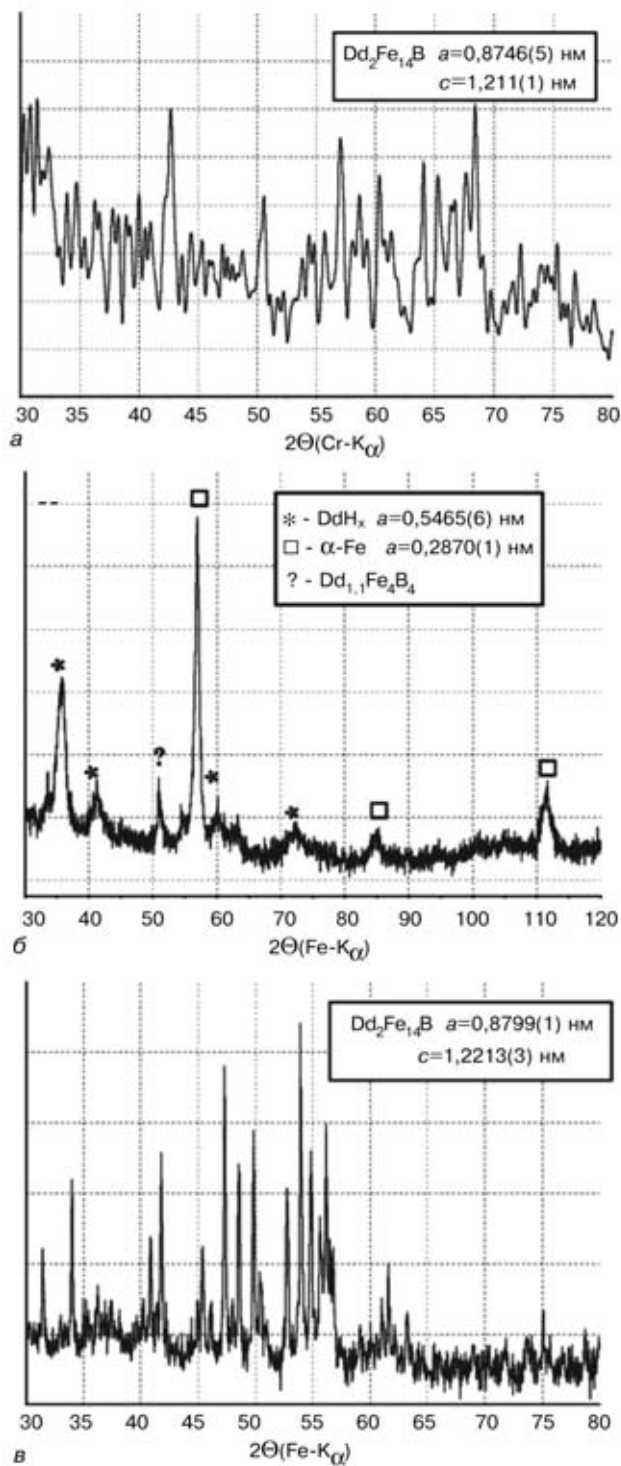


Рис. 3. Дифрактограммы сплава E-78: *a* – исходный; *b* – Solid-диспропорционированный при  $P_H = 0,5$  МПа; *в* – Solid-рекомбинированный после Solid-ГД при  $P_H = 0,5$  МПа

исходной фазы при температуре  $770^\circ\text{C}$  (рис. 2, *a*). Согласно данным РФА, исходный сплав, в котором преобладает ферромагнитная  $\Phi$ -фаза (рис. 3, *a*), после нагрева в водороде диспропорционирует на  $DdH_x$ ,  $\alpha-Fe$  и, согласно нашему предположению,  $Dd_{1,1}Fe_4B_4$  (рис. 3, *b*).

Во время ДР водород выделяется из продуктов диспропорционирования с широким малоинтенсивным пиком при  $130\dots 350^\circ\text{C}$  и с интенсивным пиком

при  $580^\circ\text{C}$  (рис. 2, *б*).  $\Phi$ -фаза полностью возобновляется (рис. 3, *в*). Примесные фазы, присутствующие в сплаве, не идентифицированы из-за малого количества пиков.

*Микроструктурные исследования и элементный анализ состава фаз в сплаве E-78 в условиях Solid-ГДДР.* Микроструктура исходного сплава (рис. 4, *a*) характеризуется наличием продолговатых зерен ферромагнитной фазы (участок 1), разделенных выделениями фазы, обогащенной смесью редкоземельных металлов (Dd) (участок 2). Ширина зерен основной фазы  $10\dots 20$  мкм, длина – несколько десятков микрометров. Межзеренные выделения колончатого типа имеют ширину  $1\dots 7$  мкм. Обогащенная дидимом фаза хрупкая. На участке *2a* обнаружены полости, оставшиеся после ее выкрашивания. По данным элементного анализа содержание Dd в основной фазе близко к его содержанию в шихте, а в фазе, обогащенной Dd, массовое соотношение Fe:Dd составляет приблизительно 1:1.

Микроструктура сплава после гидрирования, диспропорционирования претерпела изменения. На участке 1 (рис. 4, *б*), где в исходном сплаве была  $\Phi$ -фаза, наблюдаются области смеси мелкодисперсных светло-серых выделений гидроксида редкоземельных металлов и темных вкраплений железа и бориды железа. Фаза, обогащенная Dd, остается без изменений (участок 2). Большая часть ее выкрашивалась при изготовлении шлифа (участок *2a*), оставляя полые трещины. Усредненная концентрация элементов на участках 1 и 2 сохранялась такой же, как в исходном сплаве.

После полного цикла Solid-ГДДР морфология материала существенно изменилась (рис. 4, *в, г*). На месте крупных зерен ферромагнитной  $\Phi$ -фазы образовалась смесь ее высокодисперсных кристаллитов (участки 1 и *1a*). От разветвленной сети обогащенной Dd фазы остались только укрупненные островкоподобные образования (участок 2) и тонкие нитеподобные следы (участок *2a*), вдоль которых размещалась эта фаза в исходном материале. Уменьшение количества видимой на рис. 4, *в* обогащенной Dd фазы обусловлено, по нашему мнению, ее переходом в высокодисперсную смесь (рис. 4, *г*).

Сравнивая рис. 4, *д* и *в*, можно заключить, что изменение временных параметров Solid-ГДДР влияет на морфологию сплава. Полтора часовая выдержка  $\tau$  сплава при наивысшей температуре нагрева на этапе Solid-ГД в отличие от выдержки 1 ч приводит к полному превращению разветвленной сети обогащенной Dd фазы в островкоподобные коагуляты и в высокодисперсную смесь с  $\Phi$ -фазой. Это подтверждено элементным анализом. В частности, если в исходном сплаве в области ферромагнитной  $\Phi$ -фазы содержание смеси редкоземельных металлов вместе с алюминием составляло  $\sim 30\%$  мас, а остальное – железо, то после полного цикла ГДДР на участках 1 и *1a* (высокодисперсная смесь  $\Phi$ - и обогащенной дидимом фаз) концентрация смеси редкоземельных металлов вместе с алюминием увеличилась до  $33\%$  мас (рис. 4, *д*). Аналогичные

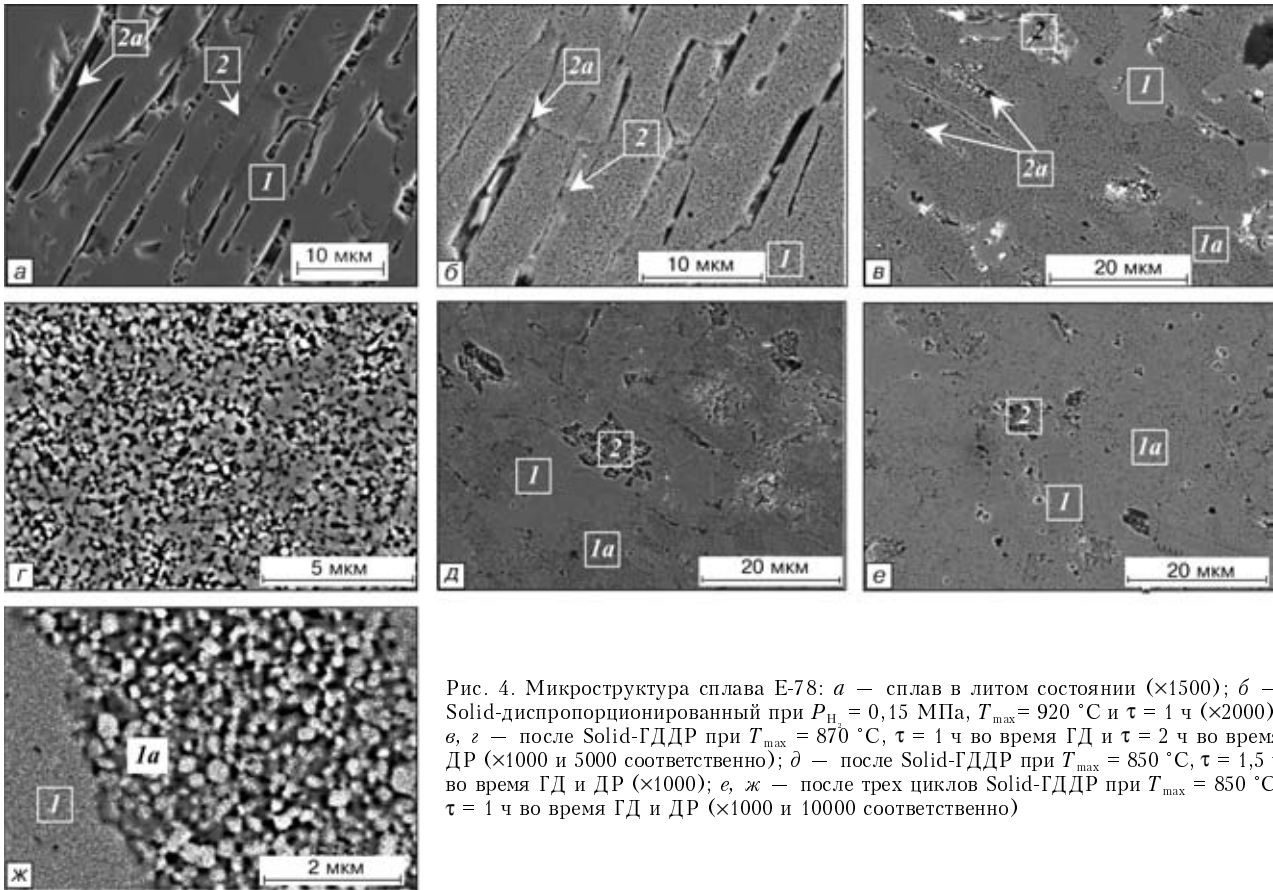


Рис. 4. Микроструктура сплава E-78: а — сплав в литом состоянии ( $\times 1500$ ); б — Solid-диспропорционированный при  $P_{H_2} = 0,15$  МПа,  $T_{max} = 920$  °С и  $\tau = 1$  ч ( $\times 2000$ ); в, г — после Solid-ГДДР при  $T_{max} = 870$  °С,  $\tau = 1$  ч во время ГД и  $\tau = 2$  ч во время ДР ( $\times 1000$  и  $5000$  соответственно); д — после Solid-ГДДР при  $T_{max} = 850$  °С,  $\tau = 1,5$  ч во время ГД и ДР ( $\times 1000$ ); е, ж — после трех циклов Solid-ГДДР при  $T_{max} = 850$  °С,  $\tau = 1$  ч во время ГД и ДР ( $\times 1000$  и  $10000$  соответственно)

результаты получены и на образце, показанном на рис. 4, в, в котором в областях 1 и 1а концентрация смеси редкоземельных металлов вместе с алюминием находится в пределах 33...37 % мас.

В случае трехразового цикла Solid-ГДДР происходит полное разрушение колончатой структуры межзеренных выделений фазы, обогащенной Dd (рис. 4, е). Ее крупные остатки на участке 2 имеют форму островков неправильной формы размерами от нескольких микрометров до 15...20 мкм. По данным элементного анализа в этой области массовое соотношение Fe:Dd составляет приблизительно 1:1. На участках 1 и 1а содержание смеси редкоземельных металлов с примесями алюминия составляет 34...38 % мас, остальное — железо.

При увеличении 10000 (рис. 4, ж) наблюдаем мелкозернистую структуру сплава на участке смеси Ф-фазы и обогащенной дидимом фазы. Области 1 и 1а на этом рисунке соответствуют аналогичным областям на рис. 4, е. Морфология участка 1 требует последующего изучения на микроскопах с большей разрешающей способностью.

Solid-ГДДР сплава E-78 приводит к диспергированию зерен и его гомогенизации. Колончатые выделения Dd-богатой фазы частично растворяются между высокодисперсными зернами основной фазы, а остатки превращаются в коагулянты размерами до  $\sim 20$  мкм. Увеличение количества циклов Solid-ГДДР повышает гомогенность сплава.

1. Harris I. R. The potential of hydrogen in permanent magnet production // J. Less-Common Met. — 1987. — 131. — P. 245–262.

- Harris I. R. The use of hydrogen in the production of Nd-Fe-B-type magnets and in the assessment of Nd-Fe-B-type alloys and permanent magnets // Proc. 12th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications. Canberra, Australia, 1992. — 347 p.
- Takeshita T, Nakayama R. Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment // Ibid. — 67 p.
- Enhancement of heat resistance in HDDR of Nd-Fe-B anisotropic magnet by Dy addition in HDDR process // N. Hamada, C. Mishima, H. Mitarai, Y. Honkura // Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications (Sendai, JAPAN, Sept., 2000). — Sendai, JAPAN, 2000. — P. 813–819.
- Magnetic properties of NdFeB anisotropic magnet powder produced by the d-HDDR method // C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai, Y. Honkura // Ibid. — P. 873–882.
- Anisotropic neo bonded magnets with high (BH)<sub>max</sub> // Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai // Proc. 17th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications (Newark, USA, August, 2002). — Newark, Delaware, USA, 2002. — P. 52–61.
- Patent 6444052, USA, H01F 1/055; H01F 1/057. Production method of anisotropic rare earth magnet powder // Y. Honkura, C. Mishima. — Publ. Sept. 3, 2002.
- Процес ГДДР та водневосорбційні властивості сплаву дидим-алюміній-залізо-бор ( $Dd_{12,3}Al_{1,2}Fe_{79,4}B_6$ ) // І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2001. — № 4. — С. 15–20.
- Features of the HDDR process in R-Fe-B ferromagnetic alloys (R is a mixture of Nd, Pr, Ce, La, Dy and others) // I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, A. M. Trostianchyn et al // J. Alloys and Compounds. — 2004. — V. 370. — S. 261–270.
- Magnetic properties of NdFeB anisotropic magnet powder produced by the d-HDDR method // C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai, Y. Honkura // Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications (Sendai, JAPAN, Sept., 2000). — Sendai, JAPAN, Sept., 2000. — P. 873–882.

Фізико-механічний ін-т ім. Г. В. Карпенко

НАН України, Львів

Ін-т електросварки ім. Е. О. Патона НАН України, Київ

Поступила 05. 05. 2004