

УДК 669.788

С. Мохун

Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

## ВПЛИВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА РОЗМІР ЧАСТИНОК ПОРОШКУ ПОСТІЙНИХ МАГНІТІВ СИСТЕМИ Dd-Fe-B

*Проведено дослідження впливу водневої обробки на дисперсність порошку і магнітні характеристики промислових магнітних сплавів системи Dd-Fe-B. Оптимізовано умови такої обробки і показано, що змінюючи середній розмір частинок порошку можна збільшити підймальну силу постійних магнітів Dd-Fe-B на 25-27%.*

S. Mokhun

## HYDROGEN TREATMENT INFLUENCE UPON PARTICLES SIZE OF POWDER OF PERMANENT MAGNETS OF Dd-Fe-B SYSTEM

*The research of hydrogen treatment influence is fullfielded upon dispersion of powder and magnetic characteristics of industrial magnetic alloys of Dd-Fe-B system. The conditions of such treatment are optimized and it is shown that it is possible to make large force of permanent Dd-Fe-B magnets on 25-27% during changing the middle size of powder particles.*

Найкращими на даний час магнітними характеристиками володіють рідкісноземельні (РЗМ) постійні магніти системи Nd-Fe-B. Однак в Україні відсутні значні родовища РЗМ, тому розробка і виготовлення компактних магнітів проводиться на основі сплавів системи Dd-Fe-B, де Dd - природна суміш кількох РЗМ, основою якої є Nd (80-90%). Їх магнітні характеристики поступаються сплавам Nd-Fe-B, тому дослідження, спрямовані на вдосконалення технологічного процесу отримання постійних магнітів, мають важливе народногосподарське значення. Воднева обробка, яка застосовується для цієї мети, довела свої переваги у випадку сплавів стехіометричного складу (сполука Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) [1]. Однак вивчення особливостей гідридоутворення та впливу процесу гідрування-диспропорціонування-десорбція-рекомбінація (ГДДР) на властивості промислових магнітів системи Dd-Fe-B потребує проведення додаткових досліджень.

Необхідно відмітити, що процес ГДДР можна проводити за двома методиками. Звичайний ГДДР, за якого при низькотемпературному наводненні спочатку формується гідрид вихідного сплаву, який при нагріві диспропорціонує (тобто розпадається) на гідрид РЗМ та більш прості фази на основі інших компонентів сплаву за наступною формулою:



Після охолодження у водні та наступної дегазації за нагріву у вакуумі гідрид DdH<sub>x</sub> розкладається і відновлюється вихідна інтерметалічна сполука (рекомбінація) з покращеною структурою та властивостями.

Друга методика полягає у подачі водню у камеру зі зразком, попередньо нагрітим до високої температури, що дозволяє провести твердотільний, так званий Solid-ГДДР. Основна відмінність між ними, не дивлячись на однаковий кінцевий результат, полягає у тому, що в другому випадку зразок не руйнується, що дозволяє провести металографічні дослідження структури, визначити коефіцієнт дифузії водню і т.д.

У працях [2,3] показано, що промислові магнітні сплави Dd-Fe-B, вміст РЗМ у яких перевищує стехіометричний склад для впорядкованих надструктур, при взаємодії з воднем поведуться неоднозначно:

- зростає температурний інтервал, у якому відбувається диспропорціонування основної магнітної фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B;

- паралельно з утворенням гідриду вихідної сполуки формуються гідриди РЗМ;
- після проведення процесу ГДДР дрібнозеренна структура утворюється лише на основі домішкових фаз.

Механізм фізико-хімічних процесів, що відбуваються у наводнених сплавах системи Dd-Fe-B, є дискусійним. Зокрема, досить важко зрозуміти експериментально встановлений факт, що борид заліза  $Fe_2B$ , який утворюється при диспропорціонуванні вихідної фази і має температуру розпаду близько  $1300^\circ C$ , розкладається в процесі десорбції-рекомбінації при температурах  $700-800^\circ C$ . Запропоновані для пояснення цього евтектоїдні реакції ( $Fe_2B + Fe$ ), знижуючи термостабільність боридної фази на  $150-200^\circ$  [1], не можуть пояснити різницю між температурами рекомбінації і розпаду, яка досягає величини порядку  $300-400^\circ$ . На думку авторів [4], спостережувані ефекти в значній мірі є наслідком відкритого ними ефекту пришвидшення дифузійних процесів у наводнених металах, зумовленого ослабленням сил міжатомного зв'язку в системі метал-водень. Суть його полягає в тому, що наводнювання впорядкованих сплавів викликає ті ж структурні зміни, що й підвищення температури їх ізотермічного відпалу.

Таким чином, на початковій стадії нагріву у водні сплавів системи Dd-Fe-B утворюється гідрид вихідної магнітної сполуки  $Dd_2Fe_{14}BH_x$ . Насичення воднем ще не приводить до ослаблення сил міжатомного зв'язку, оскільки дифузійна рухливість компонентів сплаву обмежена низькими температурами. Включення додаткового фактору - надання зразку теплової енергії при нагріві у водні приводить до того, що сполука  $Nd_2Fe_{14}B$  втрачає свою структурну стабільність починаючи з температур  $500-600^\circ C$ , про що свідчить утворення мікрообластей чистого  $\alpha$ -заліза. У випадку сплавів Dd-Fe-B цей процес починається при  $320^\circ C$ , що зумовлено наявністю на границях зерен надлишкових атомів РЗМ, в результаті чого формується гідрид  $DdH_x$  [5]. Збіднення матриці вихідного сплаву дидимом і зумовлює виділення феромагнітної фази  $\alpha$ -заліза. Раніше було показано [1], що після проведення процесу ГДДР сполуки  $Nd_2Fe_{14}B$  у ній формується дрібнозеренна структура з розміром зерен порядку  $0,5$  мкм. У випадку промислових магнітних сплавів Dd-Fe-B у результаті водневої обробки така структура утворюється на основі розпаду збагачених дидимом домішкових фаз (наприклад,  $\eta$ -фаза  $Dd_{1,1}Fe_4B_4$ ). Крім того, при виготовленні магнітів проводять додатковий домел сплавів для отримання відповідних розмірів магнітного порошку.

Слід відзначити, що постійні магніти на основі РЗМ отримують з порошків дисперсністю  $3-10$  мкм, тому в даній роботі вивчали сумісний вплив процесу ГДДР та механохімічної обробки (механічний помел в атмосфері водню) на цю характеристику. Для отримання оптимальної дисперсності магнітного порошку проводили помел зразків у планетарному млині "Pulverisette-6" (Німеччина), який забезпечує регулювання швидкості обертання млина в межах  $100-600$  об/хв. протягом  $100$  год. Вибрані наступні умови такої обробки (тиск водню в робочій камері млина  $0,1$  МПа): швидкість обертання млина  $400$  об./хв., тривалість помелу  $3-15$  хв., час дегазації отриманого порошку  $90-120$  хв.

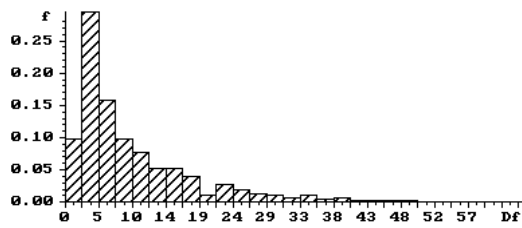
Досліджували сплав наступного хімічного складу : Dd – 36,1; Fe – 62,0; B – 1,1; Al – 0,8 мас.%, де частка Dd містить: Nd – 31,3; Pr – 1,8; Dy – 2; Gd, Y, Eu – 1 мас.% .

Гранулометричний аналіз порошку проводили на спеціалізованому матеріалознавчому комплексі аналізу зображень "SIAMS-340" за допомогою оптичного мікроскопу при збільшенні  $\times 300$ . Розподіл частинок за діаметром Фере розраховували як усереднення їх проєкцій на  $20$  напрямків від  $0^\circ$  до  $171^\circ$  з кроком  $9^\circ$ , і будували у вигляді гістограм, що показують об'ємний вміст частинок залежно від їх розміру після проведення відповідної обробки. Вплив часу помелу на процентний розподіл частинок за діаметром Фере  $D_f$  приведено в табл.1. Вплив умов помелу на розподіл частинок порошку показаний на рис.1.

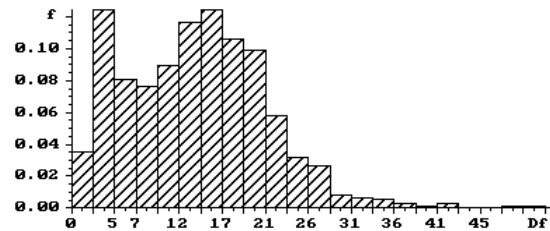
Магнітні характеристики постійних магнітів, спечених з отриманого порошку (залишкову намагніченість і коерцитивну силу), визначали за кривими розмагнічування.

Таблиця 1 - Об'ємний вміст та середній діаметр Фере магнітного порошку сплаву М-86 після помелу

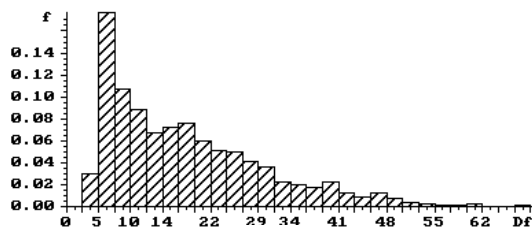
№ зразка	Час домелу, хв.	Об'ємний вміст частинок, %		Діаметр Фере $D_f$ , мкм
		2,5-10 мкм	> 10 мкм	
1	5	56	34	9,8
2	8	27	69	13,9
3	10	31	69	18,1
4	12	48	45	10,7
5	15	16	78	24,1
6	10	51	30	11,6



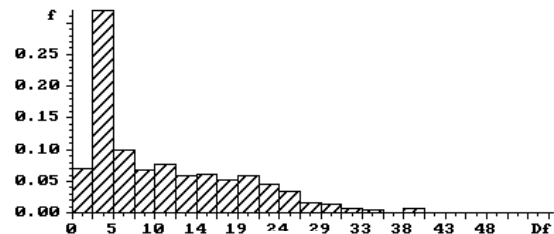
а



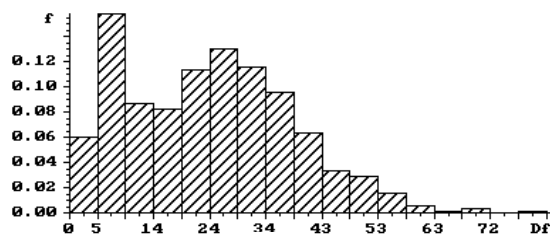
б



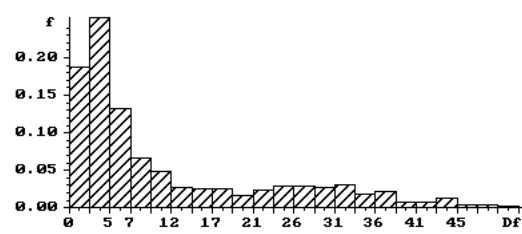
в



г



д



е

Рисунок 1 - Гістограми розподілу частинок порошку сплаву Dd-Fe-B: а – зразок №1, б – зразок №2, в – зразок №3, г – зразок №4, д – зразок №5, е – зразок №6 (нумерація зразків з табл. 2).

Встановлено, що зі збільшенням тривалості процесу здрібнення сплаву Dd-Fe-B його магнітні властивості зростають, досягаючи найвищого значення після 10 хв. помелу (табл. 2). В цьому випадку має місце розподіл частинок, показаний на рис.1в. При подальшому збільшенні часу помелу до 15 хв. магнітні характеристики досліджуваних зразків дещо зменшуються. При цьому залишкова намагніченість  $B_r$  у всіх випадках, за винятком помелу протягом 12 хв., перевищує аналогічне значення для прототипу (зразок, що не підлягав водневій обробці), а коерцитивна сила  $H_C$  досягає його рівня.

З метою додаткового підвищення експлуатаційних характеристик магніту змінили умови проведення Solid-ГДДР – час витримки у водні і вакуумі та тиск водню в робочій камері (табл. 2.). Така воднева обробка дозволила отримати покращений розподіл частинок після помелу (рис.1е) і досягти зростання магнітних характеристик. При цьому підймальна сила магніту, розрахована для магнітів у формі куба за формулою  $F = 0.577B_r^2 A$ , де  $A$  – площа полюса магніту, зростає на 25-27 %.

Таблиця 2 - Режими водневої обробки та підймальна сила спечених магнітів Dd-Fe-B після процесу ГДДР

№ зразка	Умови проведення ГДДР				Залишкова намагніченість, $B_r$ , Тл	Підймальна сила, $F$ , Н
	$T_{\text{макс}}$ , °С	Тиск водню, МПа	$\tau_{\text{ГД}}^*$ , хв.	$\tau_{\text{ДР}}^{**}$ , хв.		
1	Вихідний зразок				0,96	155,12
2	850	0,1	60	105	1,0	168,31
3	850	0,1	0	120	1,075	194,51

\*ГД і \*\*ДР – стадії гідрування-диспропорціонування і десорбції-рекомбінації, F – підймальна сила магніту, виготовленого у формі куба зі стороною 0,02 м.

Можливою причиною зростання магнітних характеристик лише після проведення процесу Solid-ГДДР є, на нашу думку, конкуруючий вплив водневої обробки та окислення зразків в процесі витоплення, пресування та термообробки магнітів. Це можна пояснити тим, що у випадку звичайного ГДДР термообробляли вже окрихчені сплави, які знаходяться в порошкоподібному стані, а у випадку Solid-ГДДР – суцільний зливки, тобто поверхня контакту з киснем є набагато меншою.

Слід відмітити, що коерцитивна сила  $H_c$  відповідає за довговічність (ресурс працездатності) постійних магнітів, а залишкова індукція  $B_r$  (більш важлива в практичному плані характеристика) за їх підймальну силу. Зростання після проведення процесу ГДДР підймальної сили постійних магнітів Dd-Fe-B (див. табл.2) при практично незмінній коерцитивній силі і приводить до отриманого ефекту покращення експлуатаційних характеристик постійних магнітів системи Dd-Fe-B.

### Висновки

1. Застосування водневої обробки покращує дисперсність порошку сплаву Dd-Fe-B, що приводить до зростання підймальної сили магніту від 155 до 195 Н.
2. Показано, що зростання експлуатаційних характеристик сплавів системи Dd-Fe-B після проведення ГДДР є наслідком конкуруючого впливу зміни їх фазово-структурного стану та окисдування поверхні зразків магнітів в процесі обробки.

### Література

1. Takeshita T., Nakayama R. Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powders produced by hydrogen treatment // Proc. 10<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare-Earth magnets and Their Applications. – Kyoto (Japan). –1989. – P. 551-557.
2. Особливості взаємодії з воднем сплавів системи дидим-залізо-бор / В.В.Панасюк, І.І.Булик, А.М.Тростяничин, В.В.Федоров // Фіз.-хім. Механіка матеріалів.- 2004.- №2.- С. 105-112.
3. Тростяничин А.М. Вплив водневої обробки на структуру і властивості промислових магнітних сплавів на основі систем Sm-Co і Dd-Fe-B // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.- Львів : ФМІ НАНУ, 2005.- 18 с.
4. Похмурский В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: ФМІ НАНУ, 1998. – 206 с.
5. Оптимізація умов хіміко-термічної обробки гідридоутворюючих матеріалів на основі визначення в них коефіцієнта дифузії водню / В.В.Федоров, І.І.Булик, А.М.Тростяничин, С.В.Мохун // «Наукові нотатки». Зб. праць міжнарод. наук.-техн. конф.- Луцьк, 2007. - С. 522-527.

Одержано 03.05.2007 р.