

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ В ВАКУУМЕ ГИДРИРОВАННОГО СПЛАВА Nd-Fe-B



*В.М. Ажжжа, Ю.П. Бобров, А.М. Бовда, В.А. Бовда, А.Е. Дмитренко,
С.Д. Лавриненко, Л.В. Онищенко, А.С. Тортика*

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий
ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Проведено исследование газовой выделения из сплава на основе соединения $Nd_2Fe_{14}B$, подвергнутого термообработке в среде водорода при температуре $830^\circ C$ в течение 3 ч. Приведены расшифровки спектра газов выделившихся при нагреве. Показано, что процесс дегазации носит сложный характер. Обнаружено, что выделение водорода происходит в двух температурных интервалах.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием Nd-Fe-B-магнитов область их применения постоянно расширяется. Магниты на основе Nd-Fe-B производятся различными способами [1-3], но наиболее широко применяется метод порошковой металлургии для получения высококачественных магнитов. Обычная технология производства постоянных магнитов класса Nd-Fe-B-включает в себя: выплавку однородного слитка, измельчение его в порошок, прессование в магнитном поле (магнитное упорядочение), спекание заготовок, термообработку и намагничивание. Процесс производства спеченных Nd-Fe-B магнитов включает в себя многоступенчатое измельчение слитков до конечного состояния, в котором частицы имеют размеры порядка нескольких микрон. Главная материаловедческая задача заключается в том, чтобы сформировать структуру, состоящую из плотноупакованных кристаллов высокоанизотропного вещества с параллельной ориентацией осей легкого намагничивания. Для увеличения жесткости по всему объему между этими частицами должна быть размещена мелкодисперсная немагнитная фаза, препятствующая движению доменов.

В настоящее время для получения частиц нужного размера применяют два различных типа измельчения. Первый способ – это сверхбыстрая закалка исходного сплава Nd-Fe-B. В результате закалки получают мелкие, хрупкие чешуйки сплава (толщиной порядка 50 мкм), которые легко измельчаются до нужного размера. Второй способ – процесс гидрирования.

Процесс гидрирования [4-7] является очень эффективным методом измельчения Nd-Fe-B-сплавов для применения их в производстве постоянных магнитов. Поглощение водорода приводит к охрупчиванию сплавов Nd-Fe-B, вследствие образования гидридов фаз, которые имеют больший параметр решетки, чем основная фаза (кристаллический $Nd_2Fe_{14}B$). Использование гидрирования исключает механическое дробление исходного слитка, тем более, что последующий процесс измельчения на-

много более эффективен вследствие хрупкой природы гидрида Nd-Fe-B. Измельчение гидрированного материала происходит значительно легче, чем негидрированного, так как для этого требуется меньшее время помола. Спекание гидрированного порошка так же происходит лучше, так как минимальная температура спекания для получения полной плотности ($>98\%$ от теоретической) магнитов, сделанных из гидрированного порошка варьируется от 900 до $950^\circ C$, в то время как для обычного порошка этот интервал лежит гораздо выше от 1050 до $1100^\circ C$. (Таким образом, минимальная температура спекания для гидрированного материала на $150^\circ C$ ниже, чем для стандартного.) Магниты, сделанные из гидрированного порошка и спеченные при более низкой температуре, проявляют, обычно, повышенную коэрцитивность, сравнимую либо даже выше, чем у магнита такого же состава спеченного при более высокой температуре с последующей термообработкой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный сплав $Nd_2Fe_{14}B$ получали в аргонодуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. В качестве исходных компонентов использовали: Nd чистотой 99,9; Fe марки ЖР008 чистотой 99,0; промышленный ферробор ФБ-20 (20 мас.% B). Плавку осуществляли в атмосфере Ar, очищенного с помощью «геттерного патрона», при давлении над расплавом 0,7 атм. Вес полученных слитков 20 г. Для облегчения процесса гидрирования проводили предварительное измельчение сплава в агатовой ступке до дисперсности 0,5...2 мм.

Процесс гидрирования проводился в промышленной водородной печи ВДН-1/1300. Гидрирование проходило при давлении водорода 1 атм и температуре $830^\circ C$ в течение 3 ч. Температуру повышали со скоростью $5^\circ C/мин$ в присутствии водорода. Перепад температур на границах области термообработки $\pm 20^\circ C$. Остывание печи до $20^\circ C$ проходило в присутствии водорода.

Полученный таким образом гидрид соединения Nd-Fe-B исследовался на предмет десорбции (газо-выделения) при нагреве в вакууме в диапазоне температур 0...900 °С на установке МХ7203. Масс-спектрометр МХ7203 предназначен для определения водорода, находящегося в сплавах, и состава газовой фазы, выделяющейся из материала при нагреве в вакууме.

Принцип работы масс-спектрометра основан на измерении количества водорода, экстрагированного из образца, с помощью масс-спектрометрического анализатора. Кроме водорода масс-спектрометр может регистрировать другие газы с массовыми числами до 60. Масс-спектрометр работает в динамическом режиме, т.е. экстрагированные газы непрерывно откачиваются диффузионным насосом с постоянной скоростью, которая при необходимости может быть застabilизирована ограничением проходного сечения вакуумпровода в области анализатора.

Конструктивно масс-спектрометр состоит из системы аналитической, стойки измерительной, системы автоматической обработки информации. В состав масс-спектрометра входит регулятор температуры программный, предназначенный для программного подъема температуры и обеспечения изотермических выдержек.

Методика измерения заключается в следующем. Небольшие навески, порядка 0,2 г, исследуемого вещества сбрасываются в предварительно обезгаженную камеру экстрактора, с помощью программного регулятора температуры производится повышение температуры, при этом экстрагированные газы поступают в анализатор, где в условиях высокого вакуума осуществляется ионизация газового потока. Затем происходит формирование ионного пучка оптической системой источника ионов и разделение пучка ионов, образованного из ионов различных масс. В аналитической системе происходит формирование сигнала, несущего информацию о составе газа, который затем усиливается и фиксируется измерительной частью прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

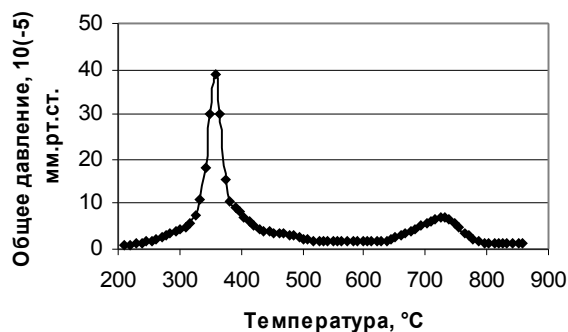
Согласно литературным данным [8-16] в процессе гидрирования происходят сложные фазовые и структурные изменения. Поглощение водорода в Nd-Fe-B-сплавах носит двухступенчатый характер: сначала водород поглощается Nd-обогащенной фазой при комнатных температурах, а затем Nd₂Fe₁₄B-фазой при более высоких температурах. Характер взаимодействия интерметаллического соединения с водородом определяется соотношением теплот образования исходного соединения, бинарных гидридов компонентов и тройных гидридов типа АВnНх. При выполнении необходимых термодинамических условий исходный интерметаллид разлагается, образуя устойчивый бинарный гидрид и интерметаллид с меньшим содержанием компонентов. Происходит это следующим образом: вначале водород растворяется в решетке соединения (причем известно, что он проявляет тенденцию занимать пустоты решетки, в

огранку которых входит не менее 50% РЗМ), затем образуются зародыши внутреннего гидрида RНх.

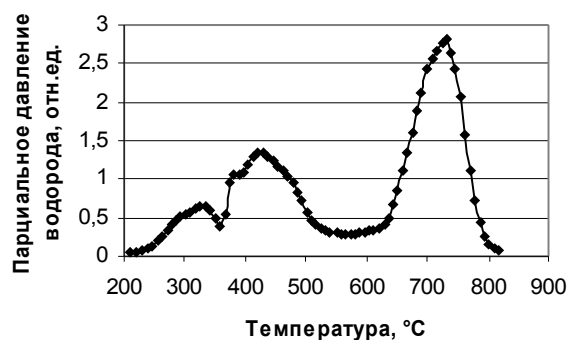
Реакция взаимодействия Nd-Fe-B с водородом происходит по следующей схеме:



Следовательно, так как у нас имеется три фазы: NdH₂, α-Fe и Fe₂B, при нагреве происходит сложный процесс десорбции, что подтверждается данными (рис.1). На рисунке приведены графики изменения парциального давления водорода и общего давления при нагреве в вакууме гидрированного соединения Nd-Fe-B в диапазоне температур 0...900 °С.



а



б

Рис.1. Изменение общего (а) и парциального давления водорода (б) при нагреве в вакууме гидрированного соединения Nd-Fe-B в диапазоне температур 0...900 °С

Наличие двух пиков на графике изменения общего давления свидетельствует о том, что газовыделение при нагреве в вакууме гидрированного соединения Nd-Fe-B в диапазоне температур 0...900 °С носит двухступенчатый характер. Первый «низкотемпературный» пик наблюдается в области температур 250...500 °С, с максимумом в районе 350...370 °С, второй «высокотемпературный» пик наблюдается в области температур 650...790 °С, с максимумом в районе 730...750 °С.

Анализируя второй график можно сказать, что десорбция водорода также двухступенчатый процесс. Наблюдается два пика: «низкотемпературный» в области температур 250...550 °С и «высокотемпературный» в области температур 650...800 °С. Однако следует отметить, что выделение водорода в

области низких температур носит сложный характер и по сути состоит из двух пиков: первый в области температур 250...370 °С, с максимумом в районе 320...340 °С, второй в области температур 370...540 °С, с максимумом в районе 430...450 °С, кроме того, при температуре 380...420°С наблюдается «площадка», соответствующая некоторому насыщению.

Для более полного и правильного анализа необходимо рассмотреть расшифровку спектра газа, выделившегося при нагреве в вакууме гидрированного соединения Nd-Fe-B (рис.2).

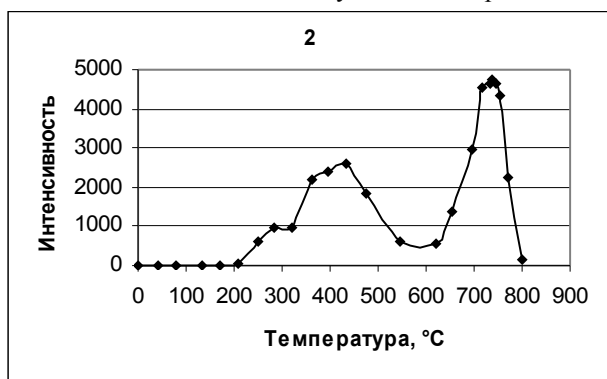
Из графиков на этом рисунке видно, что основные газовые составляющие, такие как: CH₄ (16 масса), OH+NH₃ (17 масса), H₂O (18 масса), CO+NO₂ (28 масса), CO₂ (44 масса), выделившиеся в процессе нагрева, выделяются в области температур 200...500 °С. Наличие в гидрированном материале этих масс может быть связано с условиями проведения

наводороживания с использованием технического водорода и продолжительным временем нахождения материала на воздухе после процесса гидрирования. Графики, составленные по расшифровке спектра, находятся в полном соответствии с приведенными на рис.1. Сопоставляя рис.1 и 2, можно сделать следующие выводы.

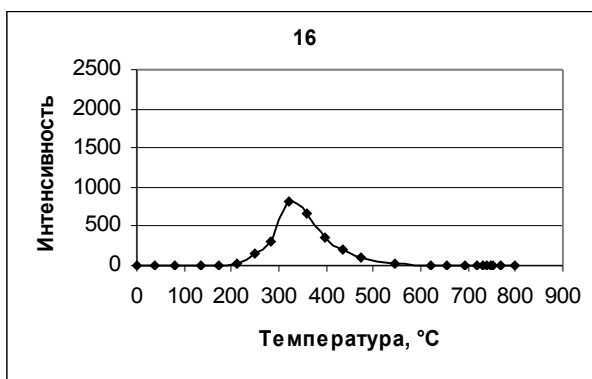
1. Первый «низкотемпературный» пик на рис.1,а, в области температур 250...500 °С, включает в себя все основные газовые составляющие (CH₄, OH+NH₃, H₂O, CO+NO₂, CO₂), плюс «низкотемпературный» пик водорода (в области температур 250...550 °С);

2. Второй, «высокотемпературный» пик на рис.1,а, в области температур 650...800°С связан с выделением водорода.

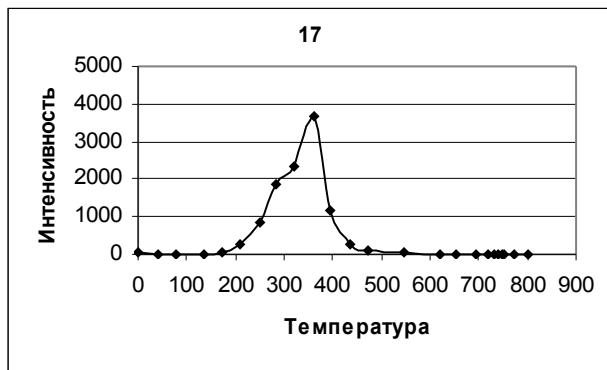
Основываясь на полученных данных и указанной выше литературе, можно сделать некоторые предположения о природе десорбции водорода. Десорбция



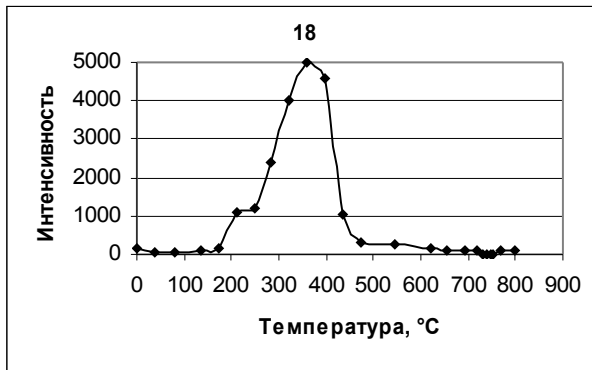
Изменение парциального давления водорода, отн. ед.



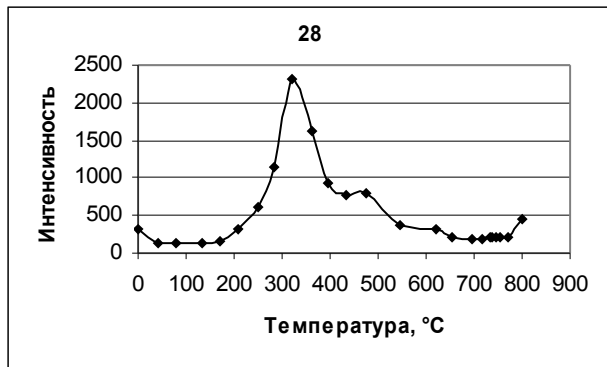
Изменение парциального давления CH₄, отн. ед.



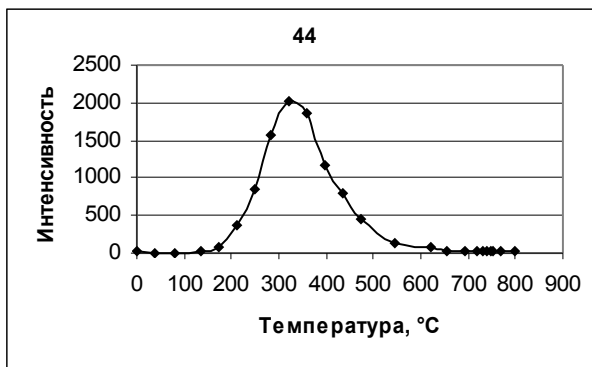
Изменение парциального давления OH+NH₃, отн. ед.



Изменение парциального давления H₂O, отн. ед.



Изменение парциального давления CO+NO₂, отн. ед.



Изменение парциального давления CO₂, отн. ед.

Рис.2. Расшифровка спектра газа, выделившегося при нагреве в вакууме гидрированного соединения Nd-Fe-B

водорода так же, как и гидрирование является двух-ступенчатым процессом. Исходя из реакции (1) можно предположить, что на начальной стадии дегидрирования (в области температур 250...550 °C) происходит выделение водорода, поглощённого всеми присутствующими фазами (NdH₂, α-Fe, Fe₂B и не разложившегося соединения Nd₂Fe₁₄B). Причём выделение водорода происходит не равномерно, а скачкообразно, что, возможно, обусловлено выделением и распадом из раствора α-Fe нестойких гидридов. Выделение водорода в области температур 650...800 °C, вероятно, связано с распадом гидрида неодима NdH₂.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что в процессе дегидрирования сплава на основе Nd₂Fe₁₄B выделяются следующие газовые примеси: CH₄, OH+NH₃, H₂O, CO+NO₂, CO₂.

Показано, что процесс дегидрирования носит двухстадийный характер в диапазоне температур 250...550 и 650...800 °C.

В области температур 250...550 °C выделение водорода происходит не равномерно, что вероятно, связано с выделением водорода из различных (как минимум двух) структурных составляющих.

Для более полного понимания процесса гидрирования-дегидрирования сплава на основе соединения Nd₂Fe₁₄B в дальнейшем будут проведены рентгеноструктурные, металлографические и магнитные исследования таких материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Я. Сторнат. *Современные постоянные магниты для применения в электротехнике и радиоэлектронике*. 1990.
2. Л. Н. Тульчински. *Порошковые магнитотвердые материалы*. 1995.
3. Akira Higuchi, Satoshi Hirosawa. *Sintered Nd-Fe-B permanent magnets*. 1989.

4. Andrew S. Kim. *Magnetic properties of sintered Nd-Fe-B magnets from hydrated materials*. 1991.
5. В.Е. Оликер, В.Н. Клименко, Т.Я. Гридасов, О.В. Шиденко. *Влияние гидрирования на спекание магнитов на основе Nd-Fe-B сплава*. 1995.
6. М.Н. Антонова. *Свойства гидридов металлов*. 1975.
7. Г. Алефельд, И. Фелькель. *Водород в металлах*. 1981.
8. E Estevez, J Fidler, C Short and I R Harris. Microstructural study of hot pressed HDDR Nd-Fe-B magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996, v.29, p.951-956.
9. O. Gutfleisch, A. Bollero, A. Kirchner. Nanocrystalline hard magnets. // *Highlights*. 2000, p.11-14.
10. T. Takeshita, R. Nakayama, in: // *Proceedings of the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, Kyoto, 1989, p.551.
11. Takeshita T and Nakayama R. // *Proc. XI Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications (Pittsburgh, USA)* 1990, v. I ed S G Sankar, p. 49-71.
12. J. McGuinness, P.J. Zhang, X.J. Yin and I.R. Harris // *J. Less Common Met.* 1990, v.158, p.359-365.
13. X.J. Zhang, P.J. McGuinness and I.P. Harris // *J. Appl. Phys.* 1991, v.69, p.5838-40.
14. P.J. McGuinness, X.J. Zhang, K.G. Knoch K, X.J. Yin, M.J. Wyborn and I.R. Harris // *J. Magn. Mater.* 1992, v.104-7, p.1169-70.
15. P.J. McGuinness, C. Short, A.F. Wilson and I.R. Harris // *J. Alloys Comp.* 1992, v.184, p.243-55.
16. O. Guineish, I.R. Harris // *Proceedings of the 15th International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, Dresden, September, 1998, p.487.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГАЗОВИДІЛЕННЯ ПРИ НАГРІВІ У ВАКУУМІ ГИДРИРОВАНОГО СПЛАВУ Nd-Fe-B

В.М. Ажжжа, Ю.П. Бобров, О.М. Бовда, В.О. Бовда, О.Є. Дмитренко, С.Д. Лавриненко, Л.В. Оніщенко, О.С. Тортіка

Проведено дослідження газовиділення із сплаву на основі сполуки Nd₂Fe₁₄B₁, підданій термообробці у середовищі водню при температурі 830°C протягом 3 г. Приведені розшифровки спектру газів, що виділилися при нагріві. Показано, що процес дегазації носить складний характер. Виявлено, що виділення водню відбувається у двох температурних інтервалах.

RESEARCH OF GASSING AT HEATING IN THE VACUUM OF THE HYDROGENATED Nd-Fe-B ALLOY

V.M. Azhazha, Yu.P. Bobrov, A.M. Bovda, V.A. Bovda, A.E. Dmitrenko, S.D. Lavrinenko, L.V. Onischenko, A.S. Tortika

The research of gassing from an alloy on the basis of the compound Nd₂Fe₁₄B₁ of subjected to heat treatment in the environment of hydrogen at the temperature of 830°C during 3 hours. Decoding of spectrum of gases of selected at heating are resulted. It is shown, that the process of degassing has a complex nature. It is revealed, that the selection of hydrogen takes place in two temperature intervals.