

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЛАВУ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ ВІД УМОВ ПОМЕЛУ У ВОДНІ

І. І. БУЛИК<sup>1</sup>, А. М. ТРОСТЯНЧИН<sup>1</sup>, В. В. БУРХОВЕЦЬКИЙ<sup>2</sup>,  
І. В. БОРУХ<sup>1</sup>, З. А. ДУРЯГІНА<sup>3</sup>, І. А. ЛЕМІШКА<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України;

<sup>3</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Виявлено конкуруючий вплив двох чинників під час "сухого" помелу феромагнетного сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  у водні. Зі збільшенням частоти обертання камери млина і тривалості процесу зростає дисперсність порошку, однак, через агломерацію стають ізотропними частинки. Вказано на можливість застосування рідкого середовища (олеїнової кислоти) для запобігання механічному сплавленню високодисперсних частинок порошку внаслідок тривалого високоенергетичного помелу. Високодисперсні анізотропні порошки отримано помелом насиченого воднем сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери млина 100...200 г/т та тривалості до 12 h.

**Ключові слова:** механохімічний помел, фазові перетворення, магнетні матеріали, сплави неодим–залізо–бор, анізотропні порошки.

Розвиток сучасних наукоємних технологій вимагає неперервного удосконалення сталих магнетів. Сталі магнети на основі рідкісноземельних металів (РЗМ) мають найвищі, серед усіх відомих, характеристики, зокрема коерцитивну силу, намагнетченість, питому магнетну енергію. За теоретичними розрахунками [1, 2], поліпшити їх властивості можна, формуючи в них нанокристалічний стан [3]. У цьому напрямку розвивається низка технологічних підходів [4–7], спільним недоліком яких є труднощі, пов'язані з виникненням анізотропії.

Для створення анізотропної структури воднево-вакуумним термічним обробленням методом гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) використовували магнетні сплави системи Nd–Fe–B [8]. Існує кілька припущень про механізм утворення анізотропії після ГДДР, пов'язаних зі станом матеріалів після першого етапу оброблення – гідрування, диспропорціонування (ГД). Зокрема, вважають, що анізотропію можуть зумовити залишки недиспропорціонованої феромагнетної фази серед продуктів ГД, метастабільна фаза невідомої природи, певний порядок між кристалографічними напрямками фаз у вихідному матеріалі та диспропорціонованій суміші.

Досліджуючи сплави системи Sm–Co, виявили, що анізотропії вдається досягти, якщо ГДДР реалізувати за таких параметрів, щоб після диспропорціонування була невелика кількість залишків феромагнетної фази, які слугують центрами кристалізації під час десорбування, рекомбінування і відіграють вирішальну роль у формуванні анізотропії магнетного порошку [9, 10]. Встановлено перспективність комбінованого водневого оброблення для формування анізотропної високодисперсної мікроструктури [11]. Процес складається з двох етапів. На першому магнетний сплав розмелюють у водні у механічному млині, на другому – шляхом ГДДР у порошок формують наноструктуру [12].

Розпочато дослідження можливості застосування такого підходу для створення анізотропної структури у магнетних сплавах системи Nd–Fe–B. Нижче вивчено залежність фазового складу сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , морфології порошків та їх анізотропії від параметрів помелу у водні.

**Методика випроб.** Зразки сплаву готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Мололи в однокамерному планетарному млині Pulverisette-6. Камера і кулі для помелу виготовлені з нержавної сталі. Камеру вакуумували до  $(1 \dots 5) \cdot 10^{-2}$  Па і подавали водень до тиску 2,0 МПа. Насичений воднем сплав мололи у водні під тиском 0,15 МПа або в олеїновій кислоті. Частота обертання камери млина 100 і 200 rpm, тривалість помелу 6 та 12 h.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) матеріалів виконували, знімаючи порошкові дифрактограми на дифрактометрі ДРОН-2.0М ( $\text{CoK}_\alpha$ -промені), які розшифровували за допомогою пакетів програм PowderCell [13] та FullProf [14]. Для перевірки наявності магнетної анізотропії в порошку застосовували рентгенівський аналіз. Порошок змішували з епоксидним клеєм, для орієнтування частинок поміщали суміш у магнетне поле електромагнету і витримували до повного тверднення клею. Кристалографічна вісь  $c$  та вісь легкого намагнечування фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$  напрямлені однаково. Якщо частинки порошку анізотропні, то в магнетному полі вони орієнтуються віссю легкого намагнечування паралельно до ліній напруженості поля (порошок текстурований). Епоксидний клей фіксує їх у такому положенні. За зміною інтенсивності піків на дифрактограмі, яка виникає під час текстуровання частинок [15], оцінювали їх анізотропію.

Мікроструктуру литого сплаву та морфологію порошків вивчали на електронному сканівному мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA ENERGY 350. Порошки насипали на клейку струмопровідну стрічку. Куски матеріалу заливали сплавом Вуда в обоймі з нержавної сталі й полірували алмазними пастами. Матеріали досліджували в травленому стані, для чого використовували нітал – суміш азотної кислоти (2,5 та 5 vol.%) з етиловим спиртом. Тривалість травлення від 2 до 240 s.

**Результати досліджень.** Мікроструктуру сплаву у вихідному стані ілюструє рис. 1. Тут виявлено дві області (фото *a*; *b*) основної феромагнетної фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ , які різняться формою та розміром зерен. На їх межах розташовані виділення фази, збагаченої неодимом (ділянка 3), вміст цирконію в якій менший, ніж у феромагнетній, та незначна кількість трикомпонентної фази Fe–Zr–Nd (ділянка 4) з вмістом цирконію  $\approx 33$  at.% (рис. 1*b*; табл. 1).

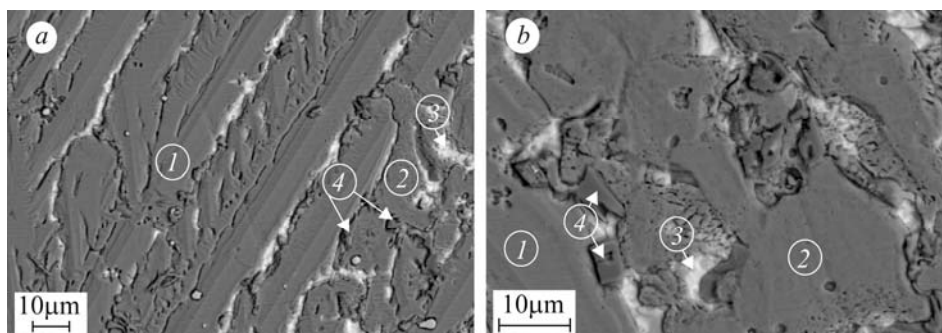


Рис. 1. Мікроструктура сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  у вихідному стані: 1, 2 –  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ ; 3 – фаза, збагачена неодимом; 4 – трикомпонентна фаза Fe–Zr–Nd.

Fig. 1. Microstructure of initial  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  alloy: 1, 2 –  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ ; 3 – Nd-rich phase; 4 – Fe–Zr–Nd phase.

**Таблиця 1. Результати елементного аналізу різних фаз вихідного сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$**

Ділянка аналізування (рис. 1)	Вміст елементів, at. %		
	Fe	Zr	Nd
1	88,0	0,8	11,2
2	87,7	0,9	11,4
3	8,3	0,6	91,1
4	63,6	33,7	2,7

**РФА та морфологія продуктів помелу у водні.** Перед помелом сплав насичували воднем за тиску 2,0 МПа, знижували тиск водню до 0,15 МПа і мололи, щоб отримати високодисперсний анізотропний порошок.

РФА встановили, що після помелу за частоти обертання камери планетарного млина 100 та 200 грм фаза  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$  залишається стабільною (рис. 2а; табл. 2). Значне розширення піків на дифрактограмах викликане залишковими напруженнями та здрібненням зерна. Зі збільшенням частоти обертання камери млина та тривалості взаємодії вплив обох цих чинників посилюється. Водночас здатність порошку орієнтуватися у магнетному полі демонструє протилежну поведінку (рис. 2б). Текстурується лише порошок, отриманий за частоти обертання камери млина 100 грм упродовж 12 h, про що свідчить істотне зростання інтенсивності окремих піків фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ .

Водночас здатність порошку орієнтуватися у магнетному полі демонструє протилежну поведінку (рис. 2б). Текстурується лише порошок, отриманий за частоти обертання камери млина 100 грм упродовж 12 h, про що свідчить істотне зростання інтенсивності окремих піків фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ .

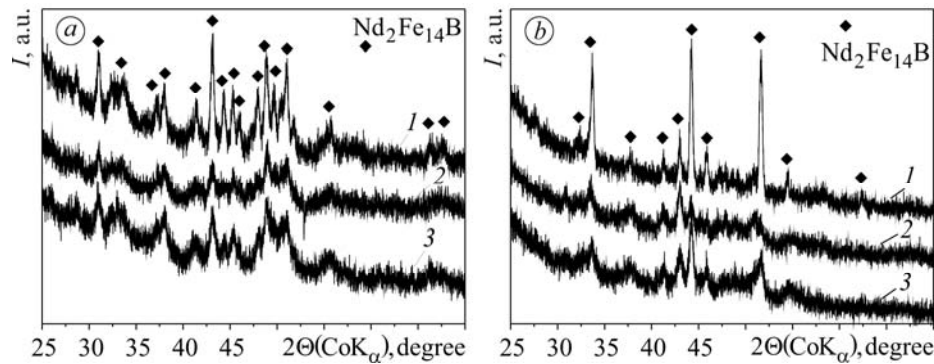


Рис. 2. Дифрактограми сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , розмеленого у водні за тиску  $P_{\text{H}_2} = 0,15$  МПа, зняті з довільно насипаного (а) та орієнтованого в магнетному полі (б) порошоків: 1 – частота обертання камери млина  $\nu = 100$  грм, тривалість помелу  $\tau = 12$  h; 2 – 200 грм, 6 h; 3 – 200 грм, 12 h.

Fig. 2. XRD patterns of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  alloy after milling in hydrogen at  $P_{\text{H}_2} = 0.15$  MPa measured in random (a) and in magnetic field-oriented (b) powders: 1 – frequency of mill chamber rotation  $\nu = 100$  rpm, milling duration  $\tau = 12$  h; 2 – 200 rpm, 6 h; 3 – 200 rpm, 12 h.

**Таблиця 2. Умови помелу та фазовий склад сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$**

Режими оброблення				Фаза	Параметри ґратки, nm	
$\nu$ , грм	Середовище	$P_{\text{H}_2}$ , МПа (абс.)	$\tau$ , h		<i>a</i>	<i>c</i>
100	Водень	0,15	12	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,892(2)	1,231(3)
200			6		0,891(7)	1,233(1)
200			12		0,891(1)	1,230(3)
200	Олеїнова кислота		6		0,890(5)	1,233(2)
200			12		0,891(8)	1,230(3)

Дослідження морфології порошоків методом сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) виявили, що після помелу сплаву у водні за частоти обертання камери

планетарного млина 100 грм упродовж 12 h отримали порошок із розмірами частинок  $\approx 1 \dots 10 \mu\text{m}$  (рис. 3a, b). Щоб одержати дрібніший порошок, частоту підвищили до 200 грм. Зокрема, середній розмір частинок порошку після помелу за цієї частоти упродовж 6 h становить від 370 nm до 2  $\mu\text{m}$  (рис. 3c, d), а зі збільшенням тривалості помелу до 12 h дисперсність порошку підвищується до 100...350 nm (рис. 3e, f). Водночас спостерігається агломерація частинок внаслідок їх механічного сплавлення впродовж тривалої взаємодії.

Різний напрямок осей легкого намагнечування кожної окремої частинки, що утворюють такий агломерат, унеможливує орієнтування порошку в магнетному полі. Матеріал втрачає магнетну анізотропію.

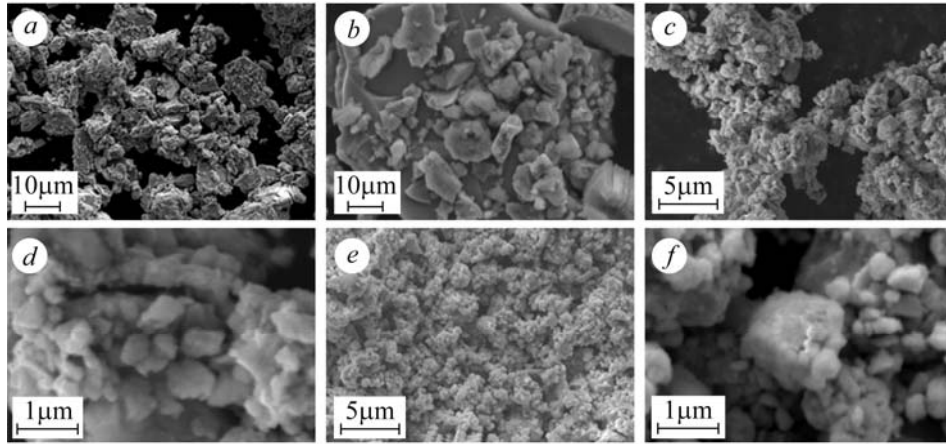


Рис. 3. Морфологія порошоків сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ , розмеленого у водні за тиску  $P_{\text{H}_2} = 0,15 \text{ MPa}$  за режимами:  $\nu = 100 \text{ грм}$ ,  $\tau = 12 \text{ h}$  (a, b);  $200 \text{ грм}$ , 6 h (c, d);  $200 \text{ грм}$ , 12 h (e, f).

Рис. 3. Morphology of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$  powders after milling in hydrogen at  $P_{\text{H}_2} = 0.15 \text{ MPa}$ :  $\nu = 100 \text{ грм}$ ,  $\tau = 12 \text{ h}$  (a, b);  $200 \text{ грм}$ , 6 h (c, d);  $200 \text{ грм}$ , 12 h (e, f).

**РФА та морфологія продуктів помелу насиченого воднем сплаву в олеїновій кислоті.** Для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошку насичений воднем сплав мололи в олеїновій кислоті, яку подавали у камеру перед помелом.

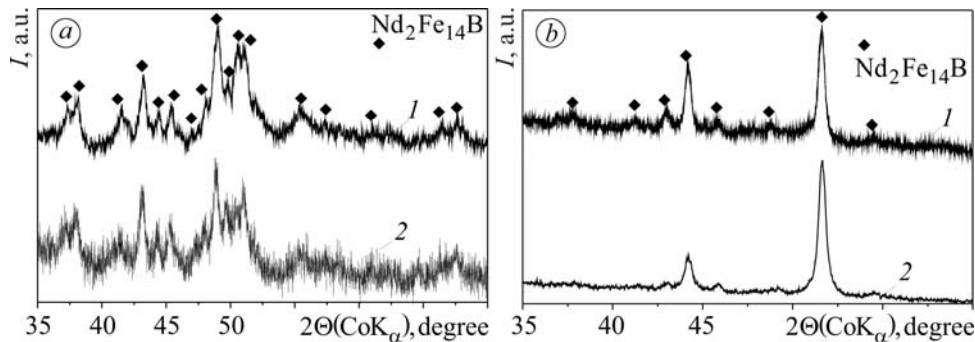


Рис. 4. Дифрактограми порошоків після помелу насиченого воднем сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$  в олеїновій кислоті, зняті з довільно насипаного (a) та орієнтованого в магнетному полі (b) порошоків: 1 –  $\nu = 200 \text{ грм}$ ,  $\tau = 6 \text{ h}$ ; 2 –  $200 \text{ грм}$ , 12 h.

Fig. 4. XRD patterns of powders of hydrogenated  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$  alloy after milling in oleic acid measured in random (a) and magnetic field-oriented (b) powders: 1 –  $\nu = 200 \text{ грм}$ ,  $\tau = 6 \text{ h}$ ; 2 –  $200 \text{ грм}$ , 12 h.

РФА встановили, що після помелу в олеїновій кислоті за частоти обертання камери млина 200 rpm упродовж 6 та 12 h фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  залишається стабільною (рис. 4a, табл. 2). Зі збільшенням тривалості помелу зростають внутрішні напруження феромагнетної фази (рис. 4a). Частинки розмеленого сплаву анізотропні й орієнтуються у магнетному полі (рис. 4b).

Результати дослідження морфології отриманих так порошків підтвердили формування високодисперсного порошку, частинки якого механічно не сплавляються (рис. 5). Водночас дисперсність порошків після помелу литого сплаву у водні і його гідриду в олеїновій кислоті відрізняється. За даними СЕМ, в результаті помелу в олеїновій кислоті за частоти обертання камери млина 200 rpm упродовж 6 h (рис. 5a) в порошок є незначна кількість грубих частинок розміром до 10  $\mu\text{m}$ . Зі збільшенням тривалості помелу його дисперсність та однорідність зростають (рис. 5b).

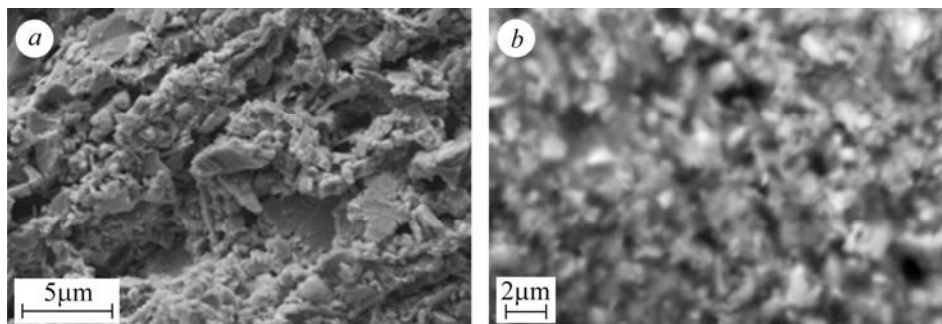


Рис. 5. Морфологія порошку після помелу насиченого воднем сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  в олеїновій кислоті: *a* –  $v = 200$  rpm,  $\tau = 6$  h; *b* – 200 rpm, 12 h.

Fig. 5. Morphology of powder after hydrogenated  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  alloy milling in oleic acid: *a* –  $v = 200$  rpm,  $\tau = 6$  h; *b* – 200 rpm, 12 h.

**Обговорення результатів.** Виявлено конкуруючий вплив двох чинників під час “сухого” помелу у водні. З одного боку, зі збільшенням частоти обертання камери млина і тривалості процесу одержуємо дисперсніший порошок. Зокрема, за однакової тривалості помелу (12 h) зі зростанням частоти обертання камери млина від 100 до 200 rpm розмір частинок порошку зменшується від 5...10  $\mu\text{m}$  до 100...350 nm. З іншого боку, внаслідок агломерації частинок високодисперсний порошок стає ізотропним. Необхідно відмітити, що розмір частинок порошку (5...10  $\mu\text{m}$ ) після помелу за частоти 100 rpm упродовж 12 h, коли він ще анізотропний, надто великий, щоб отримати в кінцевому результаті спечені або зв’язані магнети з повною густиною і високими магнетними характеристиками.

Одержати порошки сплавів системи неодим–залізо–бор, які б задовольняли викладені вимоги, можна помелом насичених воднем сплавів у рідкому середовищі (олеїновій кислоті). Рідина покриває поверхню частинок і запобігає їх механічному сплавлянню. В результаті утворюються високодисперсні анізотропні частинки.

## ВИСНОВКИ

Встановлено умови помелу у водні сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , за яких отримали високодисперсні анізотропні порошки. Виявлено, що такий помел з використанням олеїнової кислоти як захисного середовища запобігає агломерації частинки, що дає можливість одержувати анізотропні порошки.

**РЕЗЮМЕ.** Обнаружено конкурирующее влияние двух факторов во время “сухого” помола ферромагнитного сплава  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  в водороде. С увеличением частоты вращения камеры мельницы и продолжительности помола возрастает дисперсность порошка,

однако вследствие агломерации частицы становятся изотропными. Показана возможность применения жидкой среды (олеиновой кислоты) для предотвращения механического сплавления высокодисперсных частиц порошка вследствие длительного высокоэнергетического помола. Высокодисперсные анизотропные порошки получено помолом насыщенного водородом сплава в олеиновой кислоте при частоте вращения камеры мельницы 100...200 rpm и продолжительности до 12 h.

*SUMMARY.* The influence of two competing factors during “dry” milling of Nd<sub>16</sub>Fe<sub>73.9</sub>Zr<sub>2.1</sub>B<sub>8</sub> ferromagnetic alloy in hydrogen was established. The dispersion of powders grows with increasing rotation frequency of the mill chamber and milling time. However the particles agglomeration leads to the formation of isotropic powders. The possibility of using liquid medium (oleic acid) to prevent mechanical fusion of fine powder particles in the result of prolonged high-energy milling was shown. The super-fine anisotropic powders were obtained after milling of the hydrogenated alloy in oleic acid at 100...200 rpm rotation frequency for up to 12 h.

1. *Coehoorn R., de Mooij D. B., de Waard C.* Meltspun permanent magnet materials containing Fe<sub>3</sub>B as the main phase // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1989. – **80**, № 1. – P. 101–104.
2. *Hadjipanayis G. C., and Gong W.* Magnetic hysteresis in melt-spun Nd–Fe–Al–B–Si alloys with high remanence // *J. Appl. Phys.* – 1988. – **64**, № 10. – P. 5559–5561.
3. *Approach to synthesizing bulk, fully dense anisotropic nanocomposite rare earth permanent magnets* / S. Liu, B. Cui, S. Bauser et al. // *Proc. 17<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications*; 18–22 Aug., 2002, Newark, Delaware (USA). – Rinton Press, 2002. – P. 939–946.
4. *Preparation, magnetic properties and microstructure of lean rare-earth permanent magnetic materials* / J. Bernardi, T. Schrefl, J. Fidler et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – **219**, № 2. – P. 186–198.
5. *High remanence (Sm,Zr)Fe<sub>7</sub>N<sub>x</sub>+α-Fe nanocomposite magnets through exchange coupling* / T. Yamamoto, T. Hidaka, T. Yoneyama et al. // *J. App. Phys.* – 1998. – **83**, № 11. – P. 6917–6920.
6. *Ding J., McCormick P. G., and Street R.* Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm<sub>7</sub>Fe<sub>93</sub>-nitride // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – **124**, № 1, 2. – P. 1–4.
7. *Poudyal N. and Liu J. P.* Advances in nanostructured permanent magnets research // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – **46**, № 1. – P. 1–23.
8. *Memory of texture during HDDR processing of NdFeB* / O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak et al. // *IEEE Trans. Magn.* – 2003. – **39**, № 5. – P. 2926–2931.
9. *H01F1/053; H01F1/055; B82B3/00.* Патент України № 96810. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co воднево-вакуумним термічним обробленням / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
10. *H01F1/053; H01F1/055; B82B3/00.* Патент України № 96811. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co помелом їх у водні / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
11. *Особливості взаємодії з воднем розмеленого сплаву на основі SmCo<sub>5</sub>* / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, В. В. Бурховецький // *Порошковая металлургия.* – 2013. – № 9, 10. – С. 36–46.
12. *H01F7/00, H01F7/02, B22F 9/00, B22F9/04.* Патент України № 102899. Спосіб гідрування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co та отримання порошків з такою структурою / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, В. М. Дмитришин, П. Я. Лютий. – Опубл. 27.08.2013; Бюл. № 16.
13. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/>
14. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // *Newsletter.* – 2001. – **26**. – P. 12–19.
15. *Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю.* О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании атомной структуры вещества // *Кристаллография.* – 1987. – № 4. – С. 874–877.

Одержано 15.02.2014