

*Сорокин А.М.*

*Главный технолог АО НПО “Магнетон”*

*Россия, г. Владимир,*

*Кутенов А.В.*

*Главный специалист АО НПО “Магнетон”*

*Россия, г. Владимир*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
ТЕХНОЛОГИИ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ ПРИ  
ПРОИЗВОДСТВЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ  
СПЛАВА PR-FE-B**

***Аннотация:** В настоящей статье приведены результаты исследований возможности применения технологии водородного охрупчивания при производстве постоянных магнитов на основе сплава Pr–Fe–B. Установлено, что применение водородного охрупчивания позволяет не только снизить продолжительность операции измельчения более чем в 1,5 раза, но и уменьшить содержание оксидов Pr в порошках почти в 2,5 раза и, как следствие, повысить магнитные параметры изготавливаемых магнитов на 8-10%.*

***Ключевые слова:** Постоянные магниты, сплав Pr-Fe-B, гидрирование, дегидрирование, магнитные параметры.*

***Annotation:** This article presents the results of research on the possibility of using hydrogen embrittlement technology in the production of permanent magnets based on the Pr-Fe-B alloy. It has been found that the use of hydrogen embrittlement allows not only to reduce the duration of the grinding operation by more than 1.5 times, but also to reduce the content of Rh oxides in powders by almost 2.5 times*

*and, as a result, to increase the magnetic parameters of manufactured magnets by 8–10%.*

**Key words:** *Permanent magnets, Pr-Fe-B alloy, hydrogenation, dehydrogenation, magnetic parameters.*

В настоящее время магнитные материалы на основе сплава Pr–Fe–B являются наиболее перспективными для изготовления постоянных магнитов для криогенных систем, работающих при сверхнизких температурах (до минус 180°C) [1]. При этом магниты из сплава Pr–Fe–B, как и магниты из сплава Nd–Fe–B, изготавливают по технологии порошковой металлургии, включающей получение мелкодисперсных порошков магнитного материала, прессование и спекание полученных заготовок [2].

Для получения порошков из материала Nd-Fe-B в последнее время стала использоваться технология водородного охрупчивания [3], основанная на том, что одна из содержащихся в нем фаз ( $\text{Nd}_2\text{Fe}$ ) способна взаимодействовать с водородом с образованием гидридов  $\text{Nd}_2\text{FeH}_x$  (где  $x = 2 \dots 6$ ). В результате объем фазы увеличивается, в материале возникают внутренние механические напряжения, и он легко измельчается.

Кроме того, наличие остатков водорода в магнитном материале после водородного охрупчивания приводит к снижению содержания оксидов редкоземельных металлов (РЗМ), и как следствие, к увеличению магнитных характеристик магнитов [4], поскольку каждый грамм кислорода в редкоземельных постоянных магнитах приводит к распаду от 8 до 17 г основной магнитной фазы  $\text{РЗМ}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Если учесть, что фазовый состав магнитных материалов Nd-Fe-B и Pr-Fe-B практически идентичен – это зерна основной магнитной фазы  $\text{РЗМ}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , ограниченные прослойками фазы  $\text{РЗМ}_2\text{Fe}$ , то представляет интерес исследование возможности применения технологии водородного

охрупчивания при производстве постоянных магнитов на основе сплавов Pr-Fe-B. В настоящей статье приведены результаты данных исследований.

В качестве исследуемого был выбран сплав, химический состав которого соответствует формуле  $\text{Pr}_{15}\text{B}_{7,2}\text{Fe}_{\text{ост}}$ . Выплавку сплава проводили в вакуумной индукционной печи ИСВ-0,4 с использованием тигля из нитрида бора. Гидрирование магнитного сплава проводили на установке СГН-2.4.2/13 (рисунок 1). Установка состоит из двух камер. Одна камера является реакционной, в нее помещается специальная емкость, содержащая 0,1 кг сплава. Во второй камере размещается емкость, содержащая 15 кг титановой губки.

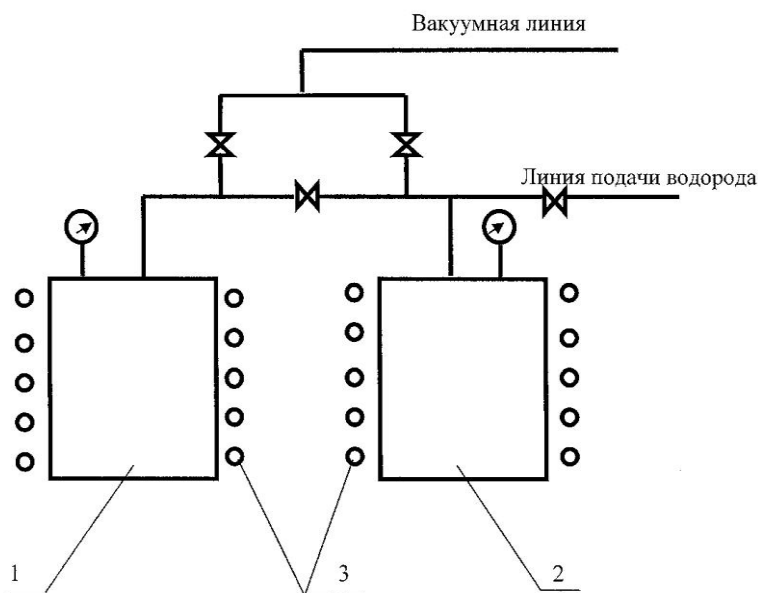


Рисунок 1. Схема установки СГН-2.4.2/13:

- 1 – камера с исследуемым сплавом; 2 – камера с титановой губкой;  
3 – нагреватели.

Титановая губка перед проведением экспериментов насыщалась водородом. Известно, что поглощение водорода титаном наблюдается при температуре 300–500°C, а выделение водорода начинается при температурах более 700°C [5].

Первоначально в процессе исследований был определен интервал температур гидрирования и дегидрирования исследуемого сплава. Для этого установка вакуумировалась до остаточного давления 0,015–0,02 Па, затем отключалась от вакуумных насосов. Камеру 2 постепенно нагревали до температуры 700°C. После достижения давления 0,1 МПа в камере 2 ее соединили с камерой 1. После достижения давления 0,1 МПа в камере 1 ее также начали нагревать. При температуре около 130°C началось интенсивное поглощение водорода магнитным сплавом. Процесс поглощения водорода, который фиксировался по падению давления в камере 1, наблюдался до температуры 272°C.

При температуре выше 280°C становился заметным обратный процесс – выделение водорода сплавом, который так же отслеживался по изменению давления (оно начинало расти). После охлаждения камеры 1 до комнатной температуры и продувки ее аргоном обработанные куски сплава были извлечены. При этом было достаточно приложения небольшого усилия, чтобы они рассыпались в порошок.

Для изготовления экспериментальных образцов магнитов были изменены параметры процесса гидрирования. В ходе этого эксперимента навеску сплава в количестве 1 кг выдерживали в камере с водородом по двум различным режимам, выбранным по результатам предварительных экспериментов:

- “горячее” гидрирование при давлении 0,2 МПа и температуре 270°C;
- “холодное” гидрирование при давлении 0,2 МПа и температуре 130°C.

Продолжительность гидрирования для обоих режимов изменяли от 1 до 7 часов. Слиток сплава был предварительно раздроблен на куски массой не более 100 г.

На рисунке 2 приведена полученная зависимость относительного изменения  $E_m$  массы образца сплава от времени выдержки в среде водорода ( $t$ ). Относительное изменения массы  $E_m$  образца определяли по формуле:

$$E_m = ((M_1 - M_0) / M_1) \times 100\%,$$

где  $M_1$  - масса образца до гидрирования, г,

$M_0$  - масса образца после гидрирования, г.

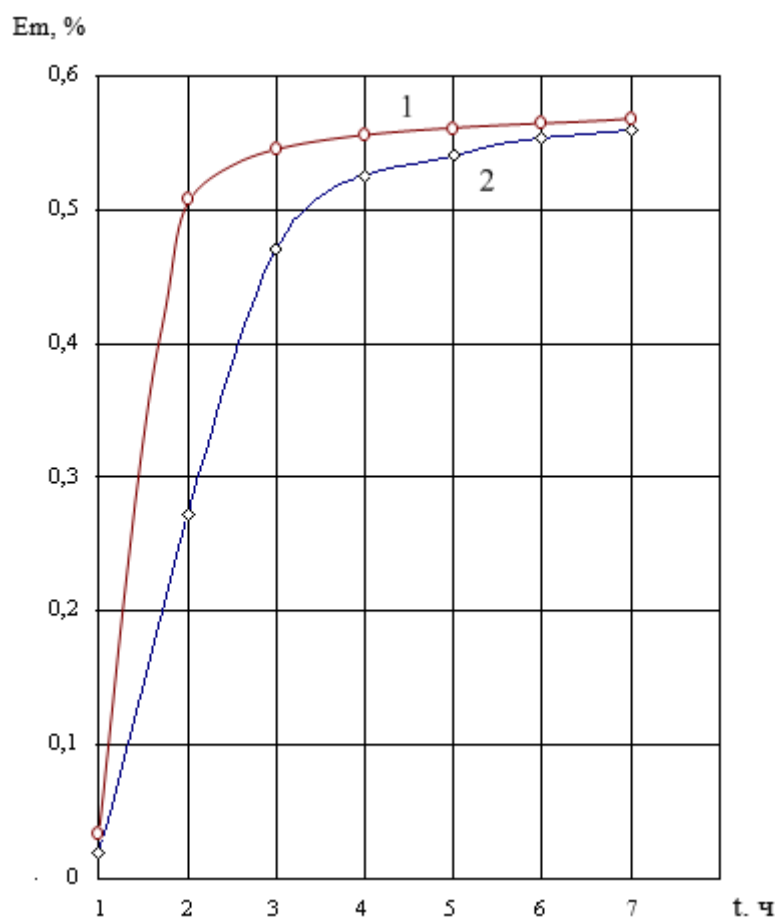


Рисунок 2. Относительное изменение ( $E_m$ ) массы образцов сплава от времени выдержки в водороде ( $t$ ):  
1 – “горячее” гидрирование; 2 – “холодное” гидрирование.

Как видно из результатов, приведенных на рисунке 2, гидрирование сплава  $Pr_{15}V_{7,2}Fe_{ост}$  протекает достаточно медленно и практически заканчивается через 3 - 6 часов в зависимости от температуры процесса.

Полученные в результате холодного гидрирования порошки визуально не отличались от порошков, полученных при горячем гидрировании. При этом величина относительного изменения массы навески  $E_m=0,55$  соответствовала продолжительности горячего гидрирования 3 часа и холодного гидрирования 6 часов. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса начинался распад основной магнитной фазы  $Pr_2Fe_{14}B$ . На дифрактограммах образцов появлялись пики, характерные для боридов железа ( $Fe_2B$ ,  $FeB$ ). Полученные результаты соответствуют результатам, полученным для сплавов Nd-Fe-B, гидрированных длительнее оптимального режима [3].

Ситовой анализ показал, что 99,3% массы полученных порошков имеет размер частиц от 63 мкм до 400 мкм и эту фракцию можно использовать на операции тонкого измельчения в технологической цепочке изготовления постоянных магнитов Pr-Fe-B. Остальные 0,7% массы порошка имели размер частиц менее 63 мкм. Из гидрированных порошков магнитного сплава, полученных двумя способами и соответствующим относительному изменением массы навески  $E_m=0,55$  по стандартной технологии изготовления магнитов Pr-Fe-B были изготовлены образцы постоянных магнитов.

Для этого окончательное измельчение полученных порошков проводили в шаровой вибрационной мельнице УБ-208 в среде изопропилового спирта. На измельченных порошках определялся средний размер частиц и суммарное содержание оксидов редкоземельных металлов ( $PrO+Pr_2O_3$ ). Для определения фазового состава порошков использовали дифрактометр ДНР-403 "Дифрей". Определение среднего размера частиц порошков проводили на лазерном анализаторе частиц "Микросайзер 201".

Прессование порошков проводили в среде аргона на установке сухого прессования в инертной среде ЕАЖИ.55.175.00.000 в ориентирующем магнитном поле с напряженностью не менее 1200 кА/м. Спрессованные заготовки спекались в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1 при остаточном давлении не более 0,1 Па и температуре 1120°C в течении 40 минут.

После спекания на спеченном образце на весах ВЛКТ-500М методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898-89 контролировалась плотность. Если измеренная плотность образца составляет менее 7,45 г/см<sup>3</sup>, то спекание образцов повторяли при увеличенной на 5°С температуре.

Далее проводили термообработку образцов в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1 при остаточном давлении не более 0,1 Па при температуре 560°С в течении 1 часа. Термообработанные образцы шлифовали на плоскошлифовальных станках 3Е711 для придания габаритных размеров: высота 11 мм, межполюсное расстояние 10 мм, ширина 10 мм.

Определение магнитных параметров (остаточной магнитной индукции  $B_r$  и коэрцитивной силы по индукции  $H_{cb}$ ) изготовленных образцов проводилось на гистерезисграфе “Permagraph С-300”.

В таблице 1 приведены результаты проведенных исследований, там же приведены результаты, полученные на образцах, изготовленных из негидрированного сплава  $Pr_{15}B_{7,2}Fe_{ост}$ .

Таблица 1.

Результаты исследований образцов постоянных магнитов

Способ изготовления	Продолжительность измельчения, мин	Средний размер частиц, мкм	Содержание оксидов Pr, % масс.	Магнитные параметры	
				$B_r$ , Тл	$H_{cb}$ , кА/м
Без гидрирования	180	3,5	0,35	1,21	780
“Горячее” гидрирование 3 часа	90	5,1	0,12	0,98	756
	105	3,6	0,14	1,31	872
	120	3,5	0,15	1,27	824
“Холодное” гидрирование 6 часов	90	5,3	0,13	0,97	744
	105	3,7	0,14	1,31	886
	120	3,5	0,16	1,26	828

Как видно, из результатов, приведенных в таблице 1, применение водородного охрупчивания позволяет не только снизить продолжительность операции измельчения более чем в 1,5 раза, но и уменьшить содержание

оксидов Pr в порошках почти в 2,5 раза и, как следствие, повысить магнитные параметры изготавливаемых магнитов на 8–10%.

В качестве оптимального режима водородного охрупчивания рекомендуется режим “холодного” гидрирования: выдержка в сплава в водороде при избыточном давлении 0,2 МПа и температуре 130°C в течение 6 часов. Данное решение обуславливается тем, что, несмотря на более высокую производительность процесса “горячего” гидрирования, “холодное” гидрирование позволяет использовать в качестве источников нагрева не пожароопасные электрические нагреватели, а горячий пар.

Работа выполнена в рамках Соглашения между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и АО НПО «Магнетон» (г. Владимир, Россия) №02.G25.31.0137 от 01.12.2015 г., реализуемого при финансовой поддержке по постановлению Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г.

### Список литературы:

1. Kolchugina, N. (Pr, Ho)-Fe-B magnets for low-temperature applications / N. Kolchugina, K. Skotnicova, A. Lukin, G. Burkhanov, D. Zivotsky, M. Kursa, N. Dormidontov, P. Prokofev, Y. Koshkid'ko, T. Čegan, T. Kaminskaya, B. Ginzburg // AIP Advances. – 2019. – V. 9. – P.125025.
2. Matsuura, Y. Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications / Matsuura Y.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006 – V. 303. – Iss.2.– P. 344–347.
3. Kinetics of Hydrogen-induced Phase Transformations in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Type Hard Magnetic Alloy for Permanent Magnets / S. Rybalka, O. Shishkina, I. Machikhina, N. Ponomaryova, A. Demidov // AIP Conference Proceedings. –2021. –V. 2402. –P. 020018 –020027.



4. Kaihong, D. Nd-Fe-B magnets by Low Oxygen Process / D. Kaihong, X. Hogzhu // Proceeding of the 21st International workshop on Rare-Earth magnets and Their Applications. –Bled, 2010. –P.295–297.

5. Goltsov, V. Progress in hydrogen treatment of materials / V. Goltsov // International Journal of Hydrogen Energy.–2002. –V. 27. –P. 845–852.