

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 54.03,7–546.07

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-23-30

ТЕРМОГАЗОБАРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОВ¹

© В. А. Рязанцев², С. В. Митрохин³, А. А. Тепанов³, Э. А. Мовлаев³,
В. Н. Вербецкий³, А. Ю. Пластинин⁴, А. Г. Савченко⁵, И. В. Щетинин⁵

Статья поступила 14 июля 2017 г.

Современное развитие техники и промышленного производства ставит новые задачи в области разработки и внедрения магнитотвердых материалов. В первую очередь это относится к постоянным магнитам, широко используемым в медицине, электротехнической, электронной, радиотехнической, приборостроительной и других отраслях. Постоянные магниты (спеченные и магнитопласты) на основе интерметаллических соединений типа R_2Fe_{17} ($Nd_2Fe_{14}B$ и $Sm_2Fe_{17}N_3$) характеризуются наивысшими магнитными характеристиками среди высококоэрцитивных материалов. В настоящее время доминирующий метод производства постоянных магнитов на основе $Nd-Fe-B$ — спекание порошков, полученных после механического помола того или иного сплава. В то же время обработка водородом и механоактивация таких металлических материалов оказывают существенное влияние на свойства получаемых магнитов. Представлены основные принципы и параметры работы лабораторной термогазобарической установки, предназначенной для химического диспергирования сплавов и интерметаллических соединений путем гидрирования/дегидрирования и азотирования в широком диапазоне температур и давлений реакционных газов. На примере Sm_2Fe_{17} и $Nd_2Fe_{14}B$ — важнейших материалов для изготовления высокоэнергетических постоянных магнитов — показаны возможности установки в плане придания материалам нужных свойств посредством внедрения атомов легких элементов в металлическую матрицу, а также приведен сравнительный анализ полученных практических результатов. По сравнению с литыми сплавами и порошками механического диспергирования (без стадии предварительного гидридного диспергирования) магнитные материалы, полученные с помощью термогазобарической установки, обладают улучшенными магнитными характеристиками.

Ключевые слова: лабораторная термогазобарическая установка; магнитные материалы; химическое диспергирование; водород; азот; гидриды; нитриды; сплавы; интерметаллические соединения.

Большой научный и коммерческий интерес к постоянным магнитам на основе интерметаллических соединений $SmCo_5$, $Sm_2Fe_{17}N_x$ и $Nd_2Fe_{14}B$ — редкоземельным магнитам — объясняется их уникальными магнитными характеристиками [1]. Такие магниты нашли

широкое применение в электронной технике (жесткие компьютерные диски), технологиях экологически чистой энергии (генераторы бесприводных ветряных двигателей и электродвигателей в гибридных авто- и электромобилях) и других отраслях науки и техники.

Среди постоянных магнитов самым большим энергетическим производением (теоретический предел $(BH)_{max} = 509 \text{ кДж/м}^3$ [2]) обладают магниты на основе интерметаллида $Nd_2Fe_{14}B$, что позволило им конкурировать с магнитами $SmCo_5$, которые доминировали в 1970-х годах. Однако $Nd_2Fe_{14}B$ обладает двумя существенными недостатками: относительно низкими температурой Кюри (585 К [3]) и коррозионной стойкостью [4].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор ПНИ RFMEF157914X0038).

² ООО «НПО Глобал Магнетик», г. Королёв, Россия.

³ МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, лаборатория энергоёмких и каталитически активных веществ, Москва, Россия; e-mail: verbetsky@hydride.chem.msu.ru

⁴ ЗАО «Ассоциация аэрокосмических инженеров», г. Королёв, Россия.

⁵ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия.



Рис. 1. Термогазобарическая установка для гидрирования и азотирования

Редкоземельные сплавы другого типа (со стехиометрией R_2Fe_{17} , где R — редкоземельный элемент) имеют большую намагниченность насыщения, но при этом несмотря на большое содержание в них железа демонстрируют достаточно низкие температуры магнитного упорядочения и обладают (практически все) при комнатной температуре анизотропией типа «легкая плоскость». Оказалось, что магнитные свойства интерметаллических соединений можно кардинально менять путем замещения или внедрения других элементов. Например, внедрение легких атомов (H, N) в решетку интерметаллида Sm_2Fe_{17} заметно повышает его температуру Кюри [5] и меняет тип магнитокристаллической анизотропии на одноосную.

Растворение водорода в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях приводит к существенному изменению физико-химических свойств металлической матрицы [6]. Кроме того, реакции гидрирования сопровождаются выделением тепла, расширением металлической решетки [7], ее деформацией и механическим разрушением материала с образованием металлического порошка с чистой, неокисленной поверхностью [8]. Последнее обстоятельство весьма важно с практической точки зрения, поскольку традиционные методы механического измельчения сплавов на основе интерметаллических соединений обладают целым рядом серьезных технико-эксплуатационных недостатков, из которых выделим следу-

ющие: окисление и аморфизация порошка, возникновение явления наклепа, запыление помещений.

Термогазобарический метод химического диспергирования позволяет избежать этих недостатков. Так называемый HDDR-процесс [9], наиболее современный и высокотехнологичный для сплавов на основе NdFeB, состоит из четырех основных стадий: гидрирования (H), диспропорционирования (D), десорбции водорода (D) и рекомбинации материала (R). Каждая стадия включает серию высокотемпературных обработок магнитного материала в водороде и вакууме. Дисперсность получающегося порошка зависит от состава и структуры материала, а также количества циклов «гидрирование – дегидрирование» (процесс HD).

Для синтеза новых магнитных материалов и изучения влияния давления, температуры и состава на физико-химические свойства конечного продукта использовали лабораторную термогазобарическую установку, позволяющую исследовать взаимодействие сплавов и интерметаллических соединений с водородом и азотом в широком интервале давлений и температур (рис. 1).

Установка состоит из следующих основных блоков. Газобарический блок содержит две реакционные камеры (реакторы), два независимых контура подачи газов [водорода и азота (инертного газа)] с необходимыми наборами вентилей, датчиков и клапанов, вакуумную систему, систему регенерации и накопления (аккумулирования) водорода с термостатирующей рубашкой, буферные калиброванные емкости. Нагревательный блок включает нагревательные элементы, системы контроля и поддержания заданной температуры, источник электропитания, термоизоляционную рубашку и электромеханический механизм подъема для сдвига нагревательного элемента с корпуса реактора. Блок управления состоит из подсистем задания, контроля и регистрации давления и температуры, аварийного отключения нагрева и понижения температуры, защиты от неуправляемого повышения давления, аварийного сброса давления и ручного управления процессом. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Реакторы объемом около 640 см^3 выполнены из водородостойкой жаростойкой стали. Установка поддерживает различные режимы работы, при которых технологические процессы гидрирования и азотирования образцов массой 20 – 200 г могут проводиться независимо и одновременно в обоих реакторах. При этом реакторы сконструированы таким образом, чтобы выдерживать избыточное давление реакционных газов (до 15 атм), а также длительный (до 10 ч) нагрев до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Для нагревания используются нагреватели, обеспечивающие разогрев до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ не более чем за 0,5 ч. Верхние части и крышки реакторов выполнены водоохлаждаемыми, что позволяет использовать многоразовое уплотнение из термостойкой резины. Дополнительно к двум управляющим термопарам

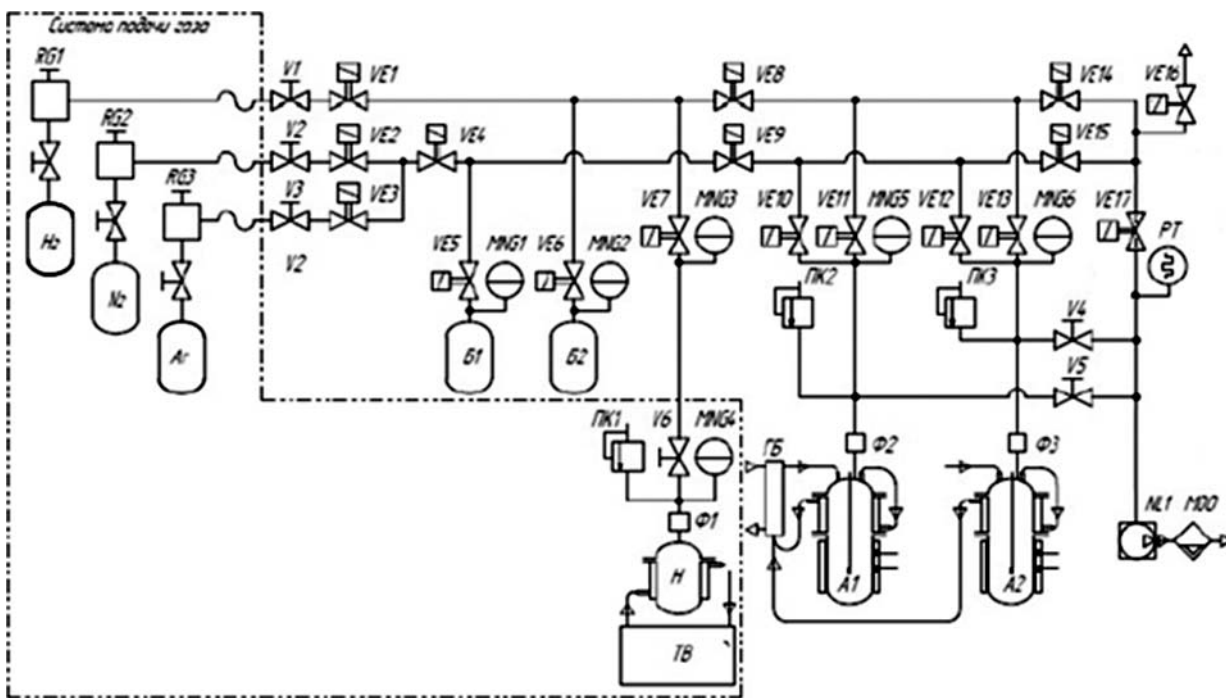


Рис. 2. Схема установки: *A1, A2* — реакторы; *B1, B2* — буферные емкости; *H* — аккумулятор водорода; *Φ1, Φ2, Φ3* — фильтры; *H₂, N₂, Ar* — баллоны для водорода, азота и аргона соответственно; *RG1, RG2, RG3* — редукторы; *V1 - V6* — шаровые краны; *ПК1 - ПК3* — предохранительные клапаны; *VE1 - VE17* — электромагнитные клапаны; *MNG1 - MNG6* — преобразователи давления; *NL1* — вакуумный насос

внутри каждого из реакторов помещена термопара для контроля температуры процесса. Реакторы оснащены независимыми цепями защиты от перегрева и неуправляемого превышения давления. Подача реакционных газов (например, водорода и азота) в реакторы осуществляется из баллонов по двум независимым магистральным линиям (инертный газ аргон подается в систему по линии азота).

Аккумулятор водорода (см. рис. 2) позволяет многократно обратимо использовать водород, а также проводить его дополнительную очистку (чистота водорода — не хуже 99,9999 %) за счет применения в качестве накопителя сплава на основе $LaNi_5$. Аккумулятор снабжен рубашкой, в которую от термостата подается холодная либо горячая вода для поглощения или высвобождения водорода соответственно.

Установка включает также две буферные калиброванные емкости (для водорода и азота), изготовленные из водородостойкой стали, объемом около 1220 см³. Они предназначены для дозированной подачи газа, если в ходе работы требуется поддержание постоянного давления в системе.

Давление (до 15 атм) и количество подаваемого газа регулируются с помощью напускных электромагнитных клапанов марки VDW21-5G-3-MS. Предохранительные (аварийные) клапаны RVS-L.10-225 служат для сброса избыточного давления.

Вакуумирование рабочего объема установки, в том числе и реакторов, осуществляется с помощью вакуумного насоса до остаточного давления не более 0,1 Па.

Контроль и управление параметрами процессов гидрирования и азотирования осуществляется с помо-

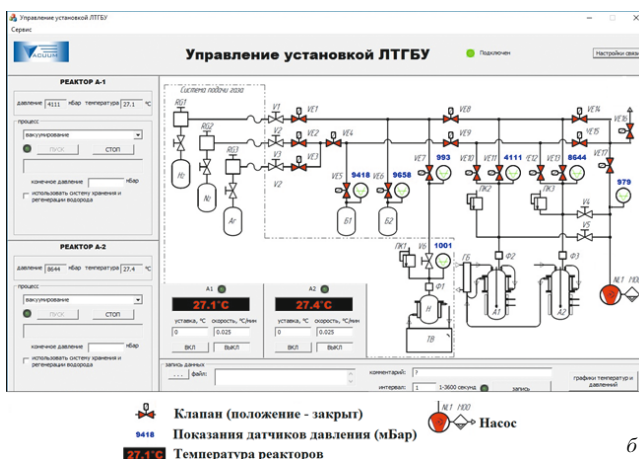


Рис. 3. Блок управления (а) и интерфейс программы контроля и управления установкой (б)

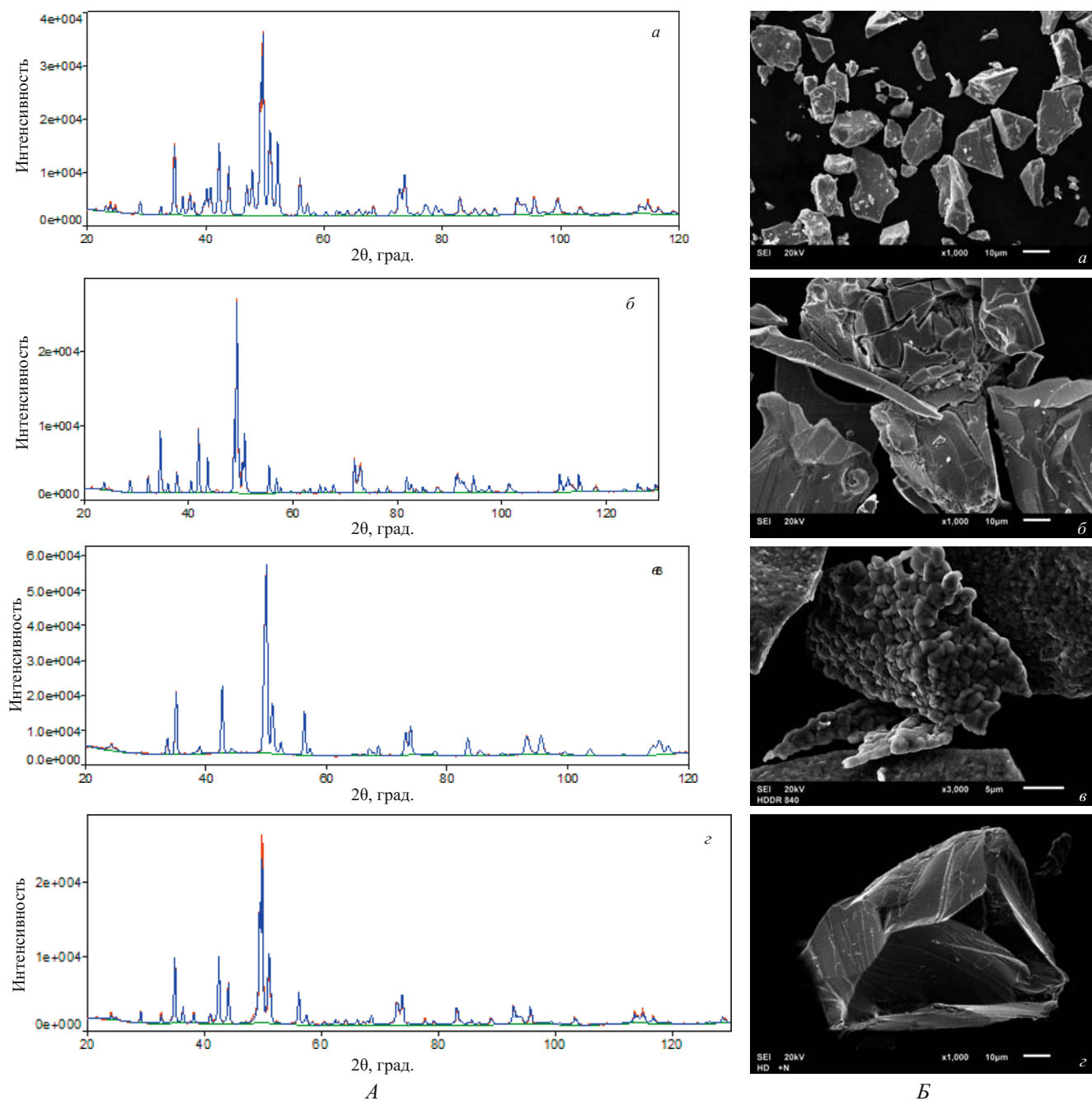


Рис. 4. Дифрактограммы (А) и микрофотографии (Б) сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после обработок: а — выплавка, гомогенизация; б — выплавка, гомогенизация, Н; в — выплавка, гомогенизация, HDDR; г — выплавка, гомогенизация, HD, азотирование

щью автоматизированной системы управления посредством встраиваемого микроконтроллера и специального программного обеспечения (рис. 3). Система управления обеспечивает непрерывный автоматический контроль основных параметров (температуры и давления).

Блок управления имеет встроенные средства электрозащиты (на входе каждой фазы установлены УЗО для защиты от поражения электрическим током и короткого замыкания в нагрузке) и выполняет следующие функциональные задачи: 1) управление системой, осуществляемое через контроллер с графическим интерфейсом (основные параметры процесса отобража-

ются на встроенном дисплее); 2) управление форвакуумным насосом; 3) контроль давления в системе; 4) управление клапанами установки и нагревом (установка оборудована двумя независимыми модулями нагрева до 5,5 кВт каждый, регулирование мощности осуществляется изменением времени включенного и выключенного состояний, минимальное время включения — 10 мс); 5) контроль температуры (осуществляется по термопарам К-типа (хромель — алюмель), оптоизолированные измерители позволяют присоединять термопару под потенциалом измеряемого объекта, точность измерения — не хуже ± 2 °С, стаби-

лизация температуры осуществляется с помощью PID-регуляторов).

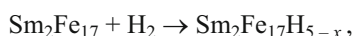
Программное обеспечение, состоящее из двух частей, позволяет работать полностью автономно с лицевой панели микроконтроллера, а дополнительное приложение, разработанное для использования в операционной системе Windows, — отображать измеряемые данные в текстовой и графической формах в реальном времени.

Таким образом, параметры установки дают возможность одновременного или последовательного проведения процессов химической обработки образцов интерметаллических соединений (гидрирования и азотирования) в автоматическом или ручном режиме.

Гидрирование и азотирование на лабораторной термогазобарической установке проводили на образцах сплавов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Соответствующие технологические циклы состояли из следующих операций. Собственно, термогазобарическая обработка сплавов предваряла процесс вакуумирования, который осуществляли перекрытием клапанов и запуском вакуумного насоса (в программе управления выставляется режим «Вакуумирование»). Далее последовательно открывали клапаны на нужной магистральной линии (первый или второй реакторы). Вакуумирование считается законченным, когда на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $<10^{-3}$ мбар».

Процесс гидрирования запускали последовательным открытием крана VI и клапана $VE1$ (см. рис. 2) (в программе режим «Гидрирование»). Далее заполняли водородом буферную емкость $B2$. После того как давление водорода в системе достигало максимального уровня (показание датчика давления в буфере постоянно), кран VI и клапан $VE1$ перекрывали. После этого последовательным открытием клапанов на нужной магистральной линии подавали водород в реактор.

Для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ процесс гидрирования описывается следующей реакцией [10]:



а для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [11] —

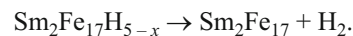


Гидрирование контролировали по датчикам давления: после начала реакции давление в реакторе уменьшается, а по достижении его неизменяющегося значения реакция считалась завершённой. Дополнительно момент окончания реакции гидрирования фиксировали по количеству поглощенного водорода (рассчитывали по уравнению Ван-дер-Ваальса). При необходимости гидрирование повторяли.

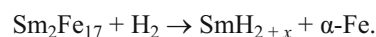
Если исследуемый сплав взаимодействует с водородом только при нагревании, то реактор (реакторы) во время вакуумирования нагревают до нужной тем-

пературы с помощью нагревателя (в программе управления выставляют нужное значение температуры).

Процесс дегидрирования для $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ протекает при температурах выше 250°C по следующей схеме:

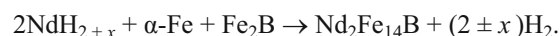
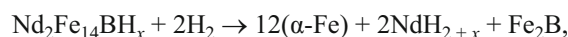


При высоких температурах происходит диспропорционирование с образованием гидроксида самария и α -железа:



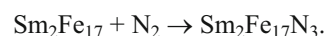
При дегидрировании оставшийся в системе водород перепускали в аккумулятор. После того как давление выходило на постоянное значение, перекрывали клапан аккумулятора и систему вновь вакуумировали, но уже при нагревом до нужной температуры реакторе (для образца массой 200 г обычно это занимало около получаса). После установления индикатора давления в программе на « $<10^{-3}$ мбар» вакуумирование прекращали закрытием клапанов линии и выключением насоса.

Для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ процессы диспропорционирования, дегидрирования и рекомбинации в температурном интервале $500 - 900^\circ\text{C}$ протекают в соответствии со следующими реакциями:



Как и для большинства сплавов, абсорбирующих водород, рабочий цикл гидрирование-дегидрирование в случае $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ приводит к образованию порошка интерметаллида с развитой неокисленной поверхностью, что существенно повышает его реакционную способность, и реакция азотирования проходит быстрее с образованием более насыщенных азотом нитридов.

Взаимодействие интерметаллида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с азотом протекает при $400 - 450^\circ\text{C}$:



При повышении температуры процесс ускоряется, однако при температурах выше 600°C концентрация азота в сплаве уменьшается из-за реакции разложения:



Синтез нитрида запускали последовательным открытием крана VI и клапана $VE2$ (см. рис. 2) (режим «Азотирование»). Далее заполняли азотом буферную калиброванную емкость $B1$. После того, как давление азота в системе достигало заданного значения (показание датчика давления в буфере $B1$ постоянно), перекрывали кран VI и клапан $VE2$. После этого последо-

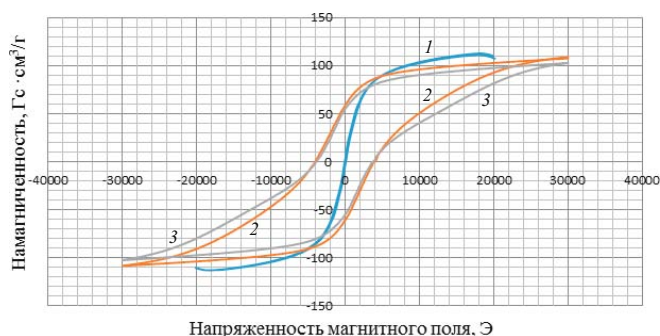


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в исходном состоянии (1) и после азотирования и измельчения в мельнице в течение 10 (2) и 20 мин (3)

вательно открывали клапаны соответствующей магистральной линии и подавали азот в реактор. Процесс азотирования (занимает обычно 24 ч) контролировали по датчикам давления аналогично процессу гидрирования, а также по количеству поглощенного азота (рассчитывали).

Вакуумирование системы проводили после окончания всех заданных процессов и охлаждения реактора с образцом, после чего систему заполняли аргоном, отсоединяли реактор и извлекали синтезированный образец.

Полученные на установке материалы анализировали стандартными для физического материаловедения методами рентгеноструктурного анализа (определение фазового состава и параметров тонкой кристаллической структуры, оценка количества поглощенного водорода/азота), сканирующей электронной микроскопии (определение размеров и морфологии

структурных элементов и анализ элементного состава), измерения магнитных свойств.

На рис. 4 приведены дифрактограммы сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после обработки, а в табл. 1 — результаты фазового анализа и параметры решеток фаз (погрешность определения периодов решетки — 0,0001 нм).

Фазовый состав и количество поглощенного водорода/азота определяли рентгеноструктурным анализом на основании данных о периодах решетки и изменениях объема элементарной ячейки интерметаллида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Известно, что объем элементарной ячейки фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ линейно возрастает по мере увеличения количества поглощенного водорода [12] или азота [13 – 16], поэтому, используя такие зависимости в качестве калибровочных, можно достаточно точно оценивать количество поглощенного газа, приходящееся на одну формульную единицу. В нашем случае такие расчеты полностью подтвердили результаты косвенного определения количества поглощенного газа, рассчитанного с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса по остаточному давлению.

Методом сканирующей электронной микроскопии оценивали размеры и морфологию структурных элементов сплавов после различных видов обработок (см. рис. 4, Б). Отчетливо видно влияние гидрирования (объемные эффекты, связанные с гидрированием, приводят к формированию большого количества трещин и образованию новых свободных поверхностей, которые в будущем будут способствовать процессам азотирования). Микроструктура сплава после HDDR-обработки заметно отличается от исходного и прогидрированного образцов тем, что отдельные частицы имеют внутреннюю структуру, состоящую из зерен размером 1 – 3 мкм. В образцах после азотирования

Таблица 1. Результаты фазового анализа сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после обработок

Обработка	Фазовый состав, %	Периоды решетки, нм	Примечание
Выплавка и гомогенизация	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (hR19): 94 ± 2 SmFe_3 (hR12): 5 ± 1 $\alpha\text{-Fe}$ (cI2): < 1	$a = 0,856, c = 1,2458$ $a = 0,547, c = 2,394$ $a = 0,2866$	
Выплавка, гомогенизация, Н	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ (hR19): 98 ± 2 $\alpha\text{-Fe}$ (cI2): 2 ± 1	$a = 0,8681, c = 1,2557$ $a = 0,2867$	Объем эл. ячейки $0,8194 \text{ нм}^3$, что соответствует $x = 4,6$
Выплавка, гомогенизация, HDDR	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (hR19): 96 ± 2 SmH_2 (cF12): 2 ± 1 $\alpha\text{-Fe}$ (cI2): 2 ± 1	$a = 0,8562, c = 1,2452$ $a = 0,5391$ $a = 0,2867$	
Выплавка, гомогенизация, HD, азотирование	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (hR19): 97 ± 2 $\alpha\text{-Fe}$ (cI2): 3 ± 1	$a = 0,8743, c = 1,2674$ $a = 0,2866$	Объем эл. ячейки $0,839 \text{ нм}^3$, что соответствует $x = 2,85$

Таблица 2. Магнитные свойства сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после обработок

Обработка	Коэрцитивная сила H_c , Э	Остаточная намагниченность σ_r , Гс · см³/г	Намагниченность насыщения в поле 30 кЭ σ_s , Гс · см³/г
Выплавка и гомогенизация	84	2,95	110
Выплавка, гомогенизация, HD, азотирование, измельчение 10 мин (кривая SF25.0.HD.N-M800A10)	3960	59	108
Выплавка, гомогенизация, HD, азотирование, измельчение 20 мин (кривая SF25.0.HD.N-M800A20)	3900	55	102

также заметны результаты протекания процессов, связанных с изменением объема.

Полученные данные измерений гистерезисных свойств наглядно демонстрируют изменения в магнитном поведении сплавов после азотирования, что связано с трансформацией магнитокристаллической анизотропии типа «легкая плоскость» на «легкая ось» и выражается в заметном повышении коэрцитивной силы и остаточной намагниченности при сохранении относительно высокой намагниченности насыщения (табл. 2, рис. 5).

Таким образом, как показали проведенные испытания, лабораторная термогазобарическая установка — эффективный инструмент для диспергирования сплавов и интерметаллических соединений и их термогазобарической обработки для внедрения атомов легких элементов в металлическую матрицу. Например, магнитные материалы, полученные с помощью установки, обладают улучшенными магнитными характеристиками по сравнению со сплавами и порошками, полученными механическим диспергированием (без стадии предварительного водородного охрупчивания). Система управления и контроля рабочих температур и давлений в ходе осуществления процессов гидрирования и азотирования обеспечивает синтез свободных от окислов высокодисперсных порошков интерметаллических соединений, а также гидридов и нитридов на их основе заданного стехиометрического состава. Несомненное преимущество разработанной установки — возможность многократного повторного использования водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Никитин С. А.** Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. — М.: Изд-во МГУ, 1989. — 248 с.
2. **Popov A. G., Kudrevatykh N. B.** Preparation of high-power permanent magnets from platelike Nd-Fe-B alloys / *Phys. Metals Metallogr.* 2010. Vol. 109. P. 238 – 246.
3. **Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y.** New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 2083 – 2087.
4. **Coey J. M. D.** Rare-earth magnets / *Endeavour.* 1995. Vol. 19. P. 146 – 151.
5. **Никитин С. А., Терешина И. С.** Влияние атомов внедрения на эффективные обменные поля в ферромагнитных соединениях редких земель и 3d-переходных металлов R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$ / *Физика твердого тела.* 2003. Т. 45. № 10. С. 1850 – 1856.
6. **Вербецкий В. Н., Митрохин С. В.** Гидриды интерметаллических соединений — синтез, свойства и применение для аккумуляирования водорода / *Альтернативная энергетика и экология.* 2005. № 10. С. 41 – 61.
7. **Менушенков В. П., Вербецкий В. Н., Лилеев А. С., Саламова А. А., Боброва А. А., Аюян А. Г.** Взаимодействие соединения Sm_2Fe_{17} с водородом и азотом. Магнитные свойства образующихся гидридов и нитридов / *Металлы.* 1996. № 1. С. 95 – 100.
8. **Вербецкий В. Н., Саламова А. А., Семенов К. Н.** Влияние циклов абсорбция-десорбция водорода на дисперсность порошков ИМС / *Известия АН СССР. Металлы.* 1989. № 1. С. 196 – 201.
9. **Takeshita T.** Some applications of hydrogenation – decomposition – desorption – recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing / *J. Alloys Compounds.* 1995. Vol. 231. P. 51 – 59.
10. **Anikina E. Yu., Verbetsky V. N., Savchenko A. G., Menushenkov V. P., Shchetinin I. V.** Calorimetric study of hydrogen interaction with Sm_2Fe_{17} / *J. Alloys Compounds.* 2015. Vol. 645. N S1. P. 257 – 260.
11. **Anikina E. Yu., Verbetsky V. N., Savchenko A. G., Menushenkov V. P., Shchetinin I. V.** Investigation of hydrogen interaction with magnetic materials of Nd-Fe-B type by calorimetry method / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7. N 4. P. 497 – 501.
12. **Isnard O.** Hydrogen insertion in hard magnetic materials based on rare-earth and iron: the example of the R_2Fe_{17} phases / *Anal. Univ. de Vest din Timișoara. Ser. Fiz.* 2005. Vol. XLVI.
13. **Burzo E., Greneche J. M., Nandra A., Bessais L., Djega-Mariadasou C.** Structure and hyperfine properties of $Sm_2(Fe, Si)_{17}$ / *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 65. N 1. P. 014419-1 – 014419-8.
14. **Ken-ichi M., Yamamoto E., Adachi G. Y.** Plasma nitriding of Sm_2Fe_{17} / *J. Alloys Compounds.* 1993. Vol. 193. N 1 – 2. P. 271 – 273.
15. **Yang C.-J., Lee W.-Y., Shin H.-S.** X-ray refinement and magnetic properties of nitrogenated melt-spun Sm_2Fe_{17} compound / *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. P. 6824 – 6829.
16. **Teresiak A., Kubis M., Mattern N., Wolf M., Gruner W., Mueller K.-H.** Influence of nitrogenation on structure development and magnetic properties of mechanically alloyed and annealed Sm-Fe powders / *J. Alloys Compounds.* 1999. Vol. 292. N 1 – 2. P. 212 – 220.

Structure and properties investigation

Physical methods of investigation and monitoring

UDC 54.03,7-546.07

THERMOGASOBARIC UNIT FOR PRODUCTION OF HIGH-DISPERSED POWDERS OF RARE EARTH MAGNETS

© V. A. Ryazantsev, S. V. Mitrokhin, A. A. Tepanov, E. A. Movlaev,
V. N. Verbetsky, A. Yu. Plastinin, A. G. Savchenko, and I. V. Shetinin

Submitted July 14, 2017.

We describe here the main principles and parameters of the laboratory thermogasobaric unit intended for chemical dispersion of alloys and intermetallic compounds by hydrogenation/dehydrogenation and nitriding in a wide range of temperatures and working pressures of reaction gases. Case study of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ — the most important materials for manufacturing high-energy permanent magnets — demonstrated the possibilities of the installation in terms of imparting the desired properties to the materials by imbedding atoms of light elements into a metal matrix. Comparative analysis of the practical results revealed that obtained magnetic materials thus obtained exhibit improved magnetic characteristics compared to those for cast alloys and powders obtained by mechanical dispersion, bypassing the stage of preliminary hydride dispersion.

Keywords: thermogasobaric laboratory unit; magnetic materials; chemical dispersion; hydrogen; nitrogen; hydrides; nitrides; alloys; intermetallic compounds.

REFERENCES

1. Nikitin S. A. Magnetic properties of rare earth metals and their alloys. — Moscow: Izd. MGU, 1989. — 248 p. [in Russian].
2. Popov A. G., Kudrevatykh N. B. Preparation of high-power permanent magnets from platelike Nd-Fe-B alloys / Phys. Metals Metallogr. 2010. Vol. 109. P. 238 – 246.
3. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 2083 – 2087.
4. Coey J. M. D. Rare-earth magnets / Endeavour. 1995. Vol. 19. P. 146 – 151.
5. Nikitin S. A., Tereshina I. S. Influence of interstitial atoms on strong interchange fields in R_2Fe_{17} and RFe_{11}Ti rare earth ferrimagnetic compounds / Fiz. Tverd. Tela. 2003. Vol. 45. N 10. P. 1850 – 1856 [in Russian].
6. Verbetskii V. N., Mitrokhin S. V. Hydrides of intermetallides — synthesis, properties and application for hydrogen storage / Al'tern. Énerget. Ékol. 2005. N 10. P. 41 – 61 [in Russian].
7. Menushenkov V. P., Verbetskii V. N., Lileev A. S., Salamova A. A., Bobrova A. A., Ayuyan A. G. Interaction of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with hydrogen and nitrogen. Magnetic properties of as-obtained hydrides and nitrides / Metally. 1996. N 1. P. 95 – 100 [in Russian].
8. Verbetskii V. N., Salamova A. A., Semenenko K. N. Influence of absorption-desorption process on dispersity of intermetallides / Izv. AN SSSR. Metally. 1989. N 1. P. 196 – 201 [in Russian].
9. Takeshita T. Some applications of hydrogenation – decomposition – desorption – recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing / J. Alloys Compounds. 1995. Vol. 231. P. 51 – 59.
10. Anikina E. Yu., Verbetsky V. N., Savchenko A. G., Menushenkov V. P., Shchetinin I. V. Calorimetric study of hydrogen interaction with $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ / J. Alloys Compounds. 2015. Vol. 645. N S1. P. 257 – 260.
11. Anikina E. Yu., Verbetsky V. N., Savchenko A. G., Menushenkov V. P., Shchetinin I. V. Investigation of hydrogen interaction with magnetic materials of Nd-Fe-B type by calorimetry method / Inorg. Mater. Appl. Res. 2016. Vol. 7. N 4. P. 497 – 501.
12. Isnard O. Hydrogen insertion in hard magnetic materials based on rare-earth and iron: the example of the R_2Fe_{17} phases / Anal. Univ. de Vest din Timișoara. Ser. Fiz. 2005. Vol. XLVI.
13. Burzo E., Greneche J. M., Nandra A., Bessais L., Djega-Mariadassou C. Structure and hyperfine properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ / Phys. Rev. B. 2001. Vol. 65. N 1. P. 014419-1 – 014419-8.
14. Ken-ichi M., Yamamoto E., Adachi G. Y. Plasma nitriding of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ / J. Alloys Compounds. 1993. Vol. 193. N 1 – 2. P. 271 – 273.
15. Yang C.-J., Lee W.-Y., Shin H.-S. X-ray refinement and magnetic properties of nitrogenated melt-spun $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound / J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 6824 – 6829.
16. Teresiak A., Kubis M., Mattern N., Wolf M., Gruner W., Mueller K.-H. Influence of nitrogenation on structure development and magnetic properties of mechanically alloyed and annealed Sm-Fe powders / J. Alloys Compounds. 1999. Vol. 292. N 1 – 2. P. 212 – 220.