

УДК 621.785.36+66.084.8

## ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ ФЕРОМАГНЕТНИХ СПЛАВІВ ВОДНЕВИМ ДИСПЕРГУВАННЯМ В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ

Ю. Б. БАСАРАБА<sup>1</sup>, Т. М. ЗАСАДНИЙ<sup>2</sup>, Т. І. ЛУЦИШИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено гранулометричний склад частинок порошку феромагнетного сплаву, отриманого ультразвуковим диспергуванням з використанням підвищеного статичного тиску у робочій камері. Показано, що застосування водню підвищує ефективність ультразвукового диспергування. Порівняно результати аналізу порошків, отриманих за використанням ультразвуку та помелу в етанолі у планетарному кульовому млині.

**Ключові слова:** феромагнетний сплав, ультразвукове диспергування, водень.

Актуальність отримання високодисперсних порошків феромагнетних сплавів обумовлена широким їх застосуванням як у виробництві спечених високоенергетичних рідкісноземельних постійних магнетів і магнетопластів [1–4], так і для одержання магнетних пін [5], які використовують для очистки поверхні води від забруднення нафтопродуктами завдяки добрим радіопоглинальним властивостям у широкому діапазоні частот. При цьому спектр поглинання може змінюватись за рахунок підбору оптимального складу та розміру частинок. На сьогодні існують різні методи одержання порошків високої дисперсності, які базуються на механічних, термічних, електрохімічних способах здрібнення. Для феромагнетних сплавів на основі рідкісноземельних металів використовують також гідридне диспергування [6–8] з подальшим помелом у вібраційних та планетарних кульових млинах і струминних млинах у потоці аргону. Досить ефективним є ультразвуковий метод отримання матеріалів високої дисперсності за підвищеного статичного тиску у робочій камері [9, 10]. Його також використовують для одержання матеріалів з розміром частинок 10...40 nm [11].

Найбільші значення коерцитивної сили 1600 kA/m та магнетної енергії 360...460 kG/m<sup>3</sup> [12] досягнуто в магнетотвердих матеріалах на основі Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Так, теоретична границя магнетної енергії для феромагнетної фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B становить 509 kG/m<sup>3</sup>, а залишкової індукції 1,6 T [13]. Ці сплави є структурно дуже чутливі і за теоретичними розрахунками магнетна енергія виготовлених з них постійних магнетів у нанокристалічному стані може сягати 1000 kG/m<sup>3</sup> [14]. Вартість постійних магнетів, виготовлених зі сплаву Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, залежить в основному від вартості виділення неодиму зі суміші рідкісноземельних металів і на світовому ринку становить 70...150 доларів США за 1 kg [15]. Щоб її знизити, застосовують суміші рідкісноземельних металів збагачених неодимом. Магнетні характеристики таких спечених магнетів у вихідному стані ( $B_r = 0,96$  T;  $H_c = 824$  kA/m,  $(BH)_{\max} = 183$  kG/m<sup>3</sup> [15]) поступаються магнетам системи Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Однак їх відносно низька вартість (40...45 доларів США за 1 kg) та перспективи покращення магнетних характеристик за рахунок оптимізації хімічного складу сплаву [16] та технологічних процесів отримання [17] дозволяють зробити ці магнети конкурентними для промислового застосування.

Контактна особа: Т. М. ЗАСАДНИЙ, e-mail: zasadnyy@ipm.lviv.ua

Одним з технологічних методів одержання магнетів на основі рідкісноземельних металів є спікання порошків [12, 15], який включає приготування сплаву певного хімічного складу і структури, механічне подрібнення та тонкий помел у кульових млинах для отримання порошку з розміром частинок 3...10  $\mu\text{m}$ , пресування порошку у магнетному полі, спікання, термообробку, намагнечування в імпульсному магнетному полі, а також механічну обробку та нанесення захисного покриття. Традиційний помел феромагнетних сплавів, який проходить у три стадії (механічне подрібнення до фракції 2...3 mm, здрібнення до розмірів 200...500  $\mu\text{m}$ , тонкий помел до розмірів частинок 3...10  $\mu\text{m}$ ), потребує багато часу, трудоміємкий і вимагає значних енергозатрат. Крім того, схильність порошку сплаву до окиснення сприяє значному підвищенню вмісту кисню в постійних магнетах за тривалого помелу, що після спікання та термообробки може призвести до незворотної втрати магнетних характеристик [18, 19]. Щоб їх поліпшити, застосовують хіміко-термічну обробку та зовнішні енергетичні поля, зокрема ультразвук [20–22].

Мета роботи – спростити спосіб отримання порошків феромагнетних сплавів, а звідси і технологічний процес виготовлення постійних магнетів на основі рідкісноземельних металів. Для цього запропоновано використати водневе диспергування з подальшим подрібненням в ультразвуковому полі.

**Об’єкт дослідження.** Вивчали феромагнетний сплав на основі  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . В Україні вихідною сировиною для отримання таких сплавів може слугувати рідкісноземельний концентрат, який одержують під час переробки апатиту за виробництва фосфорних добрив [17]. Суміш рідкісноземельних металів є складовою частиною будь-яких фосфоритових концентратів, що, крім неодиму (Nd) (~80%), містить до 20% празеодиму (Pr), а також незначні домішки церію (Ce), лантану (La), самарію (Sm), диспрозію (Dy), гольмію (Ho) та ітрію (Y). Подальша переробка суміші з додаванням заліза і бору дає змогу отримати постійні магнети.

**Методика експерименту.** Ультразвукове диспергування проводили в умовах, коли рідина (етанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) знаходилася за надлишкового статичного тиску. Оптимальний статичний тиск у робочій камері розраховували за методикою, описаною в праці [9]. Зливки сплавів отримували кальцієтермічним відновленням фторидів рідкісноземельних металів та заліза [23]. Фазовий аналіз матеріалів до і після обробки здійснювали за порошковими дифрактограмами, знятими на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання) у діапазоні кутів 20...100°.

Розроблена авторами установка для диспергування містить магнетострикційний перетворювач ПМС15А-18 з максимальною потужністю 4 kW, який працює на частоті 18 kHz. Для живлення установки використовували ультразвуковий генератор УЗГЗ-4. Диспергували у герметичній камері, виготовленій із нержавної сталі 12Х18Н10Т. Тиск у камері створювали подачею стиснутого інертного газу (аргону). Сплав гідрували за тиску водню 2 МПа.

Аналізували отримані порошки за допомогою промислового спеціалізованого матеріалознавчого комплексу обробки і аналізу зображень “SIAMS-600” та сканівного електронного мікроскопа EVO 40XVP із енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA Energy 350 (Carl Zeiss, Німеччина та Oxford Instruments, Англія). Зображення частинок порошку отримували безпосередньо з мікроскопа. За розмір частинок приймали середній діаметр (або середню проекцію) Фере. Середній діаметр Фере частинки розраховували як середнє значення проекцій частинки за 64-ма напрямками.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вивчали порошки, отримані з феромагнетного сплаву на основі системи  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , який піддавали воднево-

му та ультразвуковому диспергуванню. Хімічний склад сплаву системи  $R_2Fe_{14}B$  (mass.%): Nd – 27,01; Pr – 1,2; Fe – 53,19; Al – 0,26; Nb – 0,15; B – 13,99; C – 4,2.

Традиційно під час виробництва магнетів застосовують відомий спосіб отримання порошків феромагнетних сплавів  $(Nd, Pr)_2Fe_{14}B$  [8], в якому сплав подрібнюють на гідравлічному пресі, потім на шоківій дробарці, після чого проводять тонкий помел у кульовому млині в ацетоні з додаванням поверхнево-активної речовини – олеїнової кислоти. Магнети, виготовлені з порошків, отриманих за вказаною технологією, володіють високою пористістю, що значно погіршує магнетні властивості. Крім того, коерцитивна сила і залишкова індукція спечених магнетів залежать від розміру частинок порошку. Експериментально встановлено [6, 17], що зі збільшенням середнього діаметра порошку ( $>10\ \mu m$ ) коерцитивна сила та залишкова намагненість спечених магнетів знижуються. Оптимальні за магнетними характеристиками є розміри частинок порошку  $3\text{...}10\ \mu m$  [6].

Відомо [9], що тверді матеріали диспергуються в ультразвуковому полі важко і найбільшій дисперсності за мінімальний час матеріал досягає під час чергування механічного та ультразвукового диспергування. Оскільки досліджувані матеріали добре поглинають водень, то саме він виконує роль “механічного млина”, що підвищує продуктивність диспергування і зменшує час та енергозатрати.

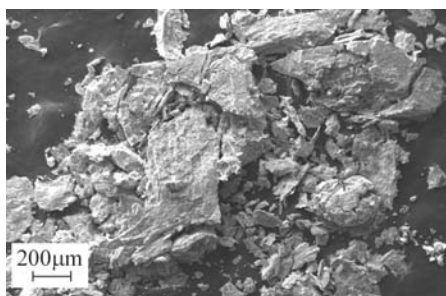


Рис. 1. Мікрофотографія сплаву після водневого диспергування.

Fig. 1. A photo of ferromagnetic alloy after hydrogen decrepitation.

Порошки сплаву отримували так. Злиток сплаву поміщали у герметичну камеру, яку вакуумували до тиску у кілька сотень паскаль і подавали водень до тиску 2 МПа. Сплав поглинає водень, утворюючи гідрид. Взаємодія сплаву з воднем супроводжується проникненням його атомів у порожнечу кристалічної ґратки феромагнетної фази складу  $R_2Fe_{14}B$  і її розширенням. При цьому виникають механічні напруження, які призводять до утворення тріщин у сплаві і його механічного руйнування (рис. 1). Причиною ультразвукового диспергування є кавітація. Матеріал подрібнюється під дією

ударних хвиль і кумулятивних потоків, які виникають під час захлопування кавітаційних бульбашок. Після заповнення камери робочою рідиною кавітаційні бульбашки концентруються на мікротріщинах і нерівностях поверхні, утворених після поглинання водню, що підсилює дію кавітації і робить її набагато ефективнішою під час руйнування та диспергування твердого тіла.

Після поглинання водню сплавом (контролювали за допомогою манометра) камеру наповнювали робочою рідиною в об'ємному співвідношенні 1:4 та вмикали генератор. Завершивши диспергування (тривалість процесу  $5\text{...}20\ min$ ), порошок із камери вивантажували на повітрі і просували.

Слід зазначити, що в кульових млинах використовують мелючі тіла, виготовлені з різних твердосплавних матеріалів, що призводить до збільшення вартості, а за тривалого та достатньо інтенсивного помелу – до забруднення матеріалу, що мелеться, та його аморфізації. Як показав рентгенівський фазовий аналіз, склад сплаву не змінюється після ультразвукового диспергування (рис. 2).

Розподіл за розмірами діаметра Фере відображається в гістограмі – для кожного діапазону значень діаметра гістограма містить кількість відповідних частинок у відсотках. Середнє квадратичне відхилення (СКВ) характеризує ступінь однорідності структури матеріалу (що менше СКВ, то однорідніша структура).

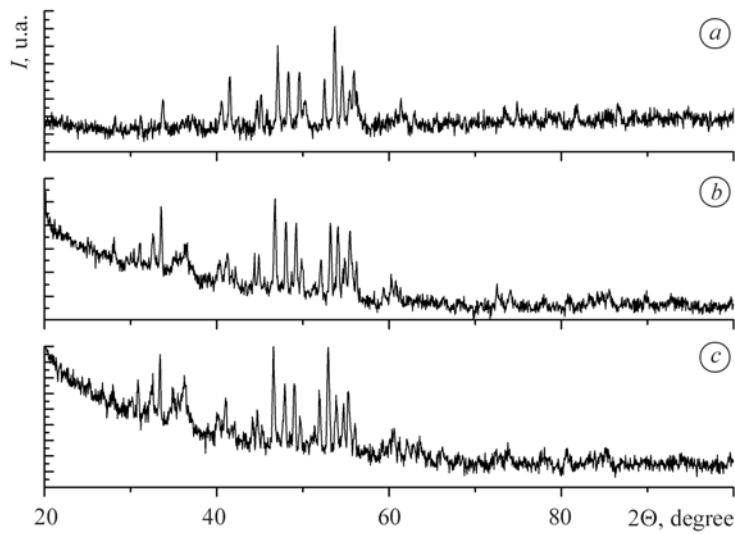


Рис. 2. Дифрактограми сплаву  $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  у вихідному стані (a), після гідрування (b) та ультразвукового диспергування (c).

Fig. 2. XRD patterns of the  $(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy in the initial state (a), after hydrogenation (b) and after ultrasonic dispersion (c).

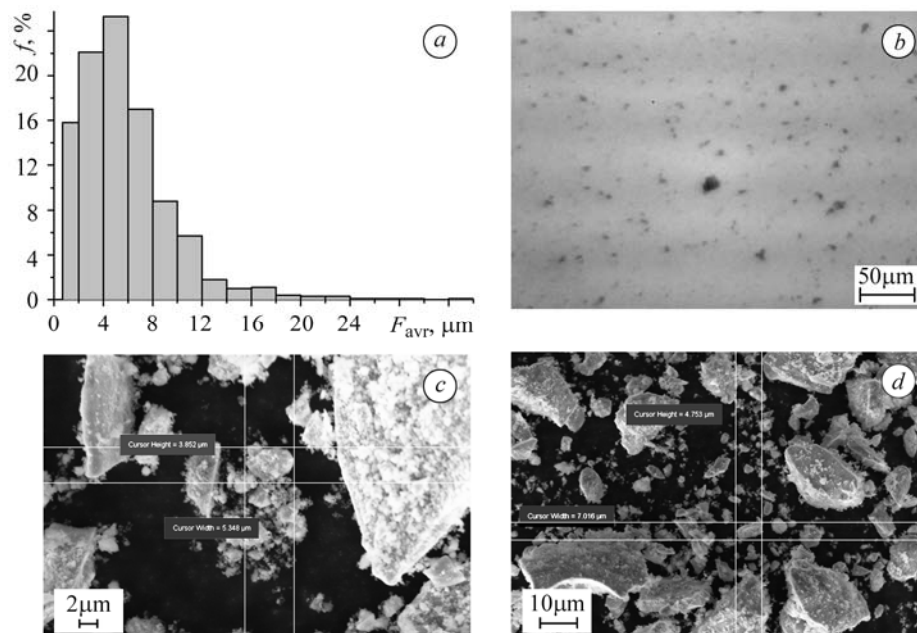


Рис. 3. Гістограма (a) та фотографії частинок порошку після диспергування в ультразвуковому полі, отримані за допомогою оптичного (b) та електронного (c, d) мікроскопів.

Fig. 3. Particle-size distribution (a) and photos of powder particles observed by optical (b) and electronic (c, d) microscopes after dispersion in ultrasonic field.

Аналіз дисперсності порошоків (рис. 3, див. таблицю) показав рівномірний розподіл частинок за розмірами та формою, що робить порошок добрим для пресування та спікання і цим сприяє покращенню магнетних характеристик. Близько 90% частинок порошку мають середній розмір  $<10 \mu\text{m}$ .

**Статистичні характеристики розподілу частинок порошку після ультразвукового диспергування та помелу в планетарному млині**

Статистика	Ультразвукове диспергування	Помел у планетарному млині	
Швидкість обертання, rpm	–	400	500
Кількість проаналізованих полів	16	15	4
Проаналізована площа, $\mu\text{m}^2$	$1,572 \times 10^6$	$1,473 \times 10^6$	$3,929 \times 10^5$
Кількість частинок	2807	674	1110
Мінімальне значення, $\mu\text{m}$	0,721	0,721	0,721
Максимальне значення, $\mu\text{m}$	34,653	32,989	34,171
Середнє значення, $\mu\text{m}$	5,577	11,374	6,282
Медіанне значення, $\mu\text{m}$	4,921	11,161	4,835
СКВ розподілу, $\mu\text{m}$	3,930	4,733	5,253

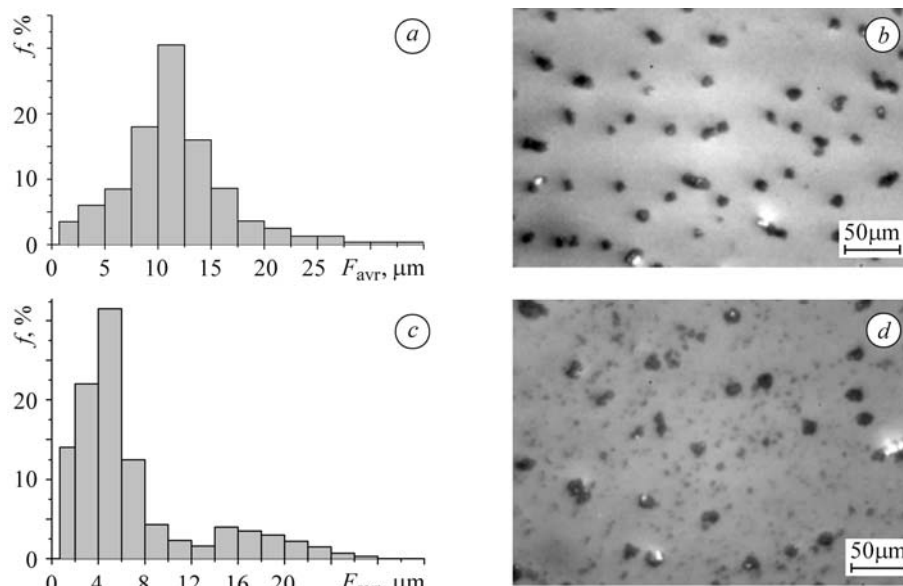


Рис. 4. Гістограми (а, с) та зображення (b, d) частинок порошку після водневого диспергування та помелу в планетарному млині: а – швидкість обертання млина 400 rpm; b – 500 rpm.

Fig. 4. Particle-size distribution (a, c) and images (b, d) of powder particles after hydrogen decrepitation and milling in a planetary ball mill: a – rotational speed 400 rpm; b – 500 rpm.

Для порівняння наведено (рис. 4, див. таблицю) результати гранулометричного аналізу порошку, отриманого водневим диспергуванням та помелом у планетарному млині в ацетоні. Подібний гранулометричний склад можна одержати, використовуючи кульовий планетарний млин за швидкості 500 rpm. Однак, якщо порівнювати з ультразвуковим диспергуванням, то в останньому відсутні рухомі частини та мелючі тіла, що спрощує конструкцію установки та її обслуговування. Також застосування планетарного млина є економічно вигідним тільки для отримання невеликої кількості порошку.

## ВИСНОВКИ

Поєднання водневого диспергування та диспергування в ультразвуковому полі робить процес отримання порошків феромагнетних сплавів системи  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  одностадійним, значно скорочує час їх отримання (до 20 min) та енергозатрати. При цьому одержують порошок феромагнетного сплаву з потрібним гранулометричним складом.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано гранулометрический состав частиц порошка ферромагнитного сплава, полученного ультразвуковым диспергированием с использованием повышенного статического давления в рабочей камере. Показано, что использование водорода повышает эффективность ультразвукового диспергирования. Проведено сравнение результатов анализа порошков, полученных при использовании ультразвука и помола в этаноле в планетарной шаровой мельнице.

*SUMMARY.* The particle-size distribution of ferromagnetic material powder obtained by ultrasonic dispersion with a hydrostatic pressure in a work chamber is experimentally investigated. It is shown that the efficiency of ultrasonic dispersion increases with application of hydrogen. Results of investigation of the particle-size distribution of powders obtained by ultrasonic dispersion and liquid milling in a planetary ball mill are compared.

1. *Zakotnik M., Harris I. R., and Williams A. J.* Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process // *J. Alloys and Compounds*. – 2008. – **450**. – P. 525–531.
2. *High-performance* nanocrystalline NdFeB magnets by CAPA process / H. T. Kim, Y. B. Kim, J. W. Jeon et al. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – **304**. – P. 240–242.
3. *The microstructure* and magnetic properties of NdFeB magnets directly solidified at a low cooling rate / Z. Tian, Sh. Li, K. Peng et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2004. – **380**. – P. 143–146.
4. *Davies H. A. and Liu Z. W.* The influence of processing, composition and temperature on the magnetic characteristics of nanophase RE–Fe–B alloys // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – **294**. – P. 213–225.
5. *Патент* Российской Федерации 2182579. 7C08J9/00, C09K3/32. Магнитные пены (варианты) / Е. Ю. Буслаева, С. П. Губин, А. М. Тишин. – Оpubл. 20.05.2002; Бюл. № 14.
6. *Яртысь В. А., Штогрин А. И.* Получение тонких порошков сплава Nd–Fe–B методом гидридного диспергирования // *Физ.-хим. механика материалов*. – 1988. – № 4. – С. 111–114.
7. *Патент* України 71274 А. МКІ H01F7/00, H01F7/02, B22F9/00. Спосіб виготовлення сталей магнітів на основі сплавів Nd–Fe–B / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростячин та ін. – Оpubл. 15.11.2004; Бюл. № 11.
8. *Патент* України 51229 А. МКІ H01F7/00, H01F7/02, B22F9/00. Спосіб виготовлення порошків феромагнітних сплавів рідкісноземельних металів, перехідних металів та бору і пристрій для здійснення способу / І. І. Булик, Ю. Б. Басараба, В. В. Панасюк, Ю. Г. Путілов. – Оpubл. 15.11.2002; Бюл. № 11.
9. *Ультразвуковая технология* / Под ред. Б. А. Аграната. – М.: Металлургия, 1974. – 504 с.
10. *Дудзинский Ю. М.* Кавитационная эрозия в условиях гидростатического давления // *Акустичний вісник*. – 2006. – № 2. – С. 56–62.
11. *Gedanken A.* Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2004. – **11**. – P. 47–55.
12. *Kaneko Yu., Kuniyoshi F., and Ishigaki N.* Proven technologies on high-performance Nd–Fe–B sintered magnets // *J. Alloys and Compounds*. – 2006. – **408–412**. – P. 1344–1349.
13. *Anisotropic HDDR-treated Nd–Fe–B alloy flakes* for mechanically oriented composite magnets / K. Morimoto, K. Igarashia, K. Katob et al. // *Ibid.* – 2005. – **393**. – P. 311–315.
14. *Gang Sh., Lianxi H., and Erde W.* Preparation, microstructure, and magnetic properties of a nanocrystalline  $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  alloy by HDDR combined with mechanical milling // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – **301**. – P. 319–324.

15. Федоров В. В., Булик І. І., Панасюк В. В. Водень як технологічне середовище для виготовлення сталих магнетів на основі сплавів РЗМ // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – **45**, № 2. – С. 111–120.  
(Fedorov V. V., Bulyk I. I., and Panasyuk V. V. Hydrogen as a Working Atmosphere for Manufacturing Permanent Magnets Based on Rare-Earth Metals // Materials Science. – 2009. – **45**, № 2. – P. 268–278.)
16. Формування високо коерцитивного стану Dd–Fe–В магнітів у процесі їх спікання / Г. П. Брехаря, О. О. Васильєва, В. В. Немошкаленко та ін. // Металлофізика и новейшие технологии. – 2000. – **22**, № 11. – С. 3–10.
17. Влияние условий получения постоянных магнитов системы дидим–железо–бор на их структуру и свойства / Г. П. Брехаря, Е. А. Васильева, В. В. Немошкаленко и др. // Там же. – 1997. – **19**, № 10. – С. 63–68.
18. Термоциклічна обробка сплавів системи РЗМ–Fe–В в області температур спінової орієнтаційного фазового переходу / Г. П. Брехаря, С. В. Домашенко, В. В. Немошкаленко та ін. // Там же. – 2001. – **23**, № 12. – С. 1687–1695.
19. Влияние термической обработки постоянных магнитов системы дидим–железо–бор на их структуру и свойства / Г. П. Брехаря, О. О. Васильева, В. В. Немошкаленко и др. // Там же. – 1998. – **20**, № 7. – С. 38–44.
20. А.с. 1448681 СССР, МКИ4 с21 Д 1/40. 1988. Способ поверхностного упрочнения металлических изделий / Ю. И. Бабей, В. А. Черватюк, М. Ф. Бережницкая и др. – 7 с.
21. Черватюк В. А. Структура и физико-механические свойства титановых сплавов, возникающие после электроультразвукового упрочнения // Физ.-хим. механика материалов. – 1988. – № 5. – С. 81–84.
22. Ініційовані воднем фазові перетворення у Sm–Co сплаві під дією ультразвуку / І. І. Булик, В. І. Маркович, А. М. Тростянчин, В. А. Черватюк // Там же. – 2007. – **43**, № 5. – С. 71–75.  
(Bulyk I. I., Markovych V. I., Trostyanchyn A. M., and Chervatyuk V. A. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Sm–Co Alloy under the Action of Ultrasound // Materials Science. – 2007. – **43**, № 5. – P. 675–681.)
23. Improvement of manufacturing of high-energy permanent magnets didymium-iron-boron / Yu. Putilov, M. Morozova, Yu. Shestak et al. // Proc. 16<sup>th</sup> Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications. – Sendai (Japan), 2000. – P. 215.

Одержано 23.04.2012