

PACSnumbers: 61.72.Ff, 75.30.Gw, 75.50.Tt, 75.50.Ww, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.40.Rs

Особливості ГДДР за низьких тисків водню в стопах системи Nd–Fe–B

І. І. Булик, А. М. Тростянчин, В. В. Бурховецький*, В. Ю. Таренков*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79601, МСП, Львів, Україна*

**Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України,
вул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецьк-114, Україна*

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) аналізів та електронної сканівної мікроскопії досліджено особливості гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) в стопах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ і $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ під тиском водню у 0,05 МПа в діапазоні температур 20–840°C. Встановлено, що за умов солід ГДДР в окремих областях стопів формується фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з високодисперсною пластинчастою мікроструктурою з товщиною пластин до 200 нм. Показано можливість формування високодисперсної магнетоанізотропної мікроструктури у випадках, коли серед продуктів диспропорціонування є залишки вихідної ферромагнетної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) анализ и электронной сканирующей микроскопии исследованы особенности гидрирования, диспропорционирования, десорбции, рекомбинации (ГДДР) в сплавах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ под давлением водорода 0,05 МПа в диапазоне температур 20–840°C. Установлено, что при солид ГДДР в отдельных областях сплавов формируется фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с высокодисперсной пластинчатой микроструктурой с толщиной пластин до 200 нм. Показана возможность формирования высокодисперсной магнитоанізотропной микроструктуры в случаях, когда среди продуктов диспропорционирования есть остатки исходной ферромагнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

The features of hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination (HDDR) processes in $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ and $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloys under hydrogen pressure of 0.05 MPa in the temperature range of 20–840°C are studied by means of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM) methods. Superfine $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase

with up 200 nm thickness lamellar microstructure is formed in some alloys' areas after solid HDDR under low hydrogen pressure. The principal possibility of fine-grained magnetic-anisotropy microstructure formation in Nd-Fe-B system alloys is shown in the cases of presence of small amount of initial ferromagnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase among disproportionated products.

Ключові слова: ініційовані воднем фазові перетворення, магнетна анізотропія, феромагнетні стопи, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, водневі технології.

(Отримано 22 квітня 2013 р.; остаточний варіант — 5 червня 2014 р.)

1. ВСТУП

Один із перспективних способів поліпшення властивостей постійних магнетів — наноструктурування [1, 2]. Обмінна взаємодія між нанорозмірними кристалітами магнетотвердої та магнетом'якої фаз у феромагнетних матеріалах є фізичною основою для створення магнетів наступного покоління із залишковою індукцією до ≈ 2 Тл при високій коерцитивній силі та максимальній питомій магнетній енергії до 90 МГсЕ [3], що суттєво перевищить характеристики сучасних магнетів. Перепоною на шляху до впровадження в масове виробництво нового класу наноструктурних магнетних матеріалів є сукупність проблем, пов'язаних зі способами формування анізотропії.

На даній момент вагомим здобутком в розв'язанні проблем формування магнетної анізотропії є застосування водневого оброблення шляхом модифікованого гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (*d*-ГДДР) [4]. Наразі немає однозначного розуміння механізму формування анізотропії під час ГДДР. Так, на думку авторів [5], анізотропна структура формується за рахунок фази Fe_2B , яка є проміжним продуктом фазових перетворень і утворюється внаслідок диспропорціонування $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Також даний спосіб значно складніший, ніж звичайний ГДДР: він включає дві додаткові стадії [6]. Вони необхідні для керування швидкістю фазових перетворень, якій відводять ключову роль у формуванні анізотропної структури і яка залежить від тиску водню під час оброблення [7–9].

У даній статті розглядається інший підхід у застосуванні ГДДР для одержання високодисперсних анізотропних матеріалів. Він ґрунтується на припущенні, що анізотропії можна досягти, якщо ГДДР реалізувати за таких параметрів, за яких після диспропорціонування є невелика кількість залишків феромагнетної фази (неповне диспропорціонування). Ці залишки слугують центрами кристалізації під час десорбування, рекомбінування та відіграють вирішальну роль у формуванні анізотропії магнетного порошку після ГДДР. Це було підтверджено на стопах системи Sm-Co [10, 11]. Ба-

зуючись на даних про зниження ступеня диспропорціонування інтерметалідів із зниженням тиску водню [12], припустили наступне. Стопи на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ диспропорціонуватимуть у водні неповністю, якщо тиск водню буде нижче 0,1 МПа.

Мета роботи — встановити можливість застосування ГДДР за низького тиску водню для формування анізотропної високодисперсної структури в стопах на основі системи Nd–Fe–B. Враховуючи значний ринковий попит на постійні магнети даного типу, необхідність мінімізації їх розмірів із збереженням високих значень питомої магнетної енергії, різке зростання вартості рідкоземельних магнетів, розроблення способів формування нанокристалічного анізотропного (текстурованого) стану даних матеріалів є надзвичайно актуальним завданням.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували литі стопи $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, витоплені в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Під час гідрування, диспропорціонування (ГД) литі стопи нагрівали у водні і використовували диференційний термічний аналіз (ДТА), а під час десорбування, рекомбінування (ДР) диспропорціоновані стопи нагрівали у вакуумі і вимірювали тиск водню в камері [13]. Швидкість нагріву — $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$, охолоджували камеру на повітрі. Початковий тиск водню під час ГД рівний 0,05 МПа, температура — до 840°C .

Рентгенофазовий аналіз (РФА) матеріалів виконували, знімаючи порошок дифрактограми на дифрактометрі ДРОН-2.0М (FeK_α -випромінення). Дифрактограми розшифровували за допомогою пакетів програм CSD [14], PowderCell [15] та FullProf [16]. Для перевірки можливості текстурування порошоків застосовували Рентгенове аналізування. Порошок змішували з епоксидним клеєм, суміш поміщали в магнетне поле електромагнету для орієнтування частинок і витримували до повного затвердіння. З одержаної таблетки знімали дифрактограму.

Мікроструктуру досліджували на електронному сканівному мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним Рентгенівським спектрометром INCA ENERGY 350. Куски досліджуваного матеріалу заливали Вудовим стопом в обоймі з неіржавійної сталі. Порошкові зразки готували за допомогою електропровідного цементу (Leit C, Fluka [17]). Порошок перемішували з електропровідним цементом, одержану пасту наносили на металеву сітку (з неіржавійної сталі), сушили, полірували алмазними пастами. Матеріали досліджували в полірованому та щавленому стані. Для щавлення використовували нітал — суміш азотної кислоти, 2,5 та 5% об., з етиловим спиртом. Тривалість щавлення від 2 до 240 с.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Фазовий склад стопів після диспропорціонування і рекомбінування у водні низького тиску

За даними РФА литі стопи $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ та $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ складаються з феромагнетної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 1, а, б; табл. 1), а $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ містить також 30% об. Fe (через низький вміст у стопах фази, збагаченої неодимом, Рентгенівським фазовим аналізом її не виявлено; детальніше — на рис. 5).

За даними ДТА, нагрівання $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ у водні за початкового тиску 0,05 МПа до 740°C супроводжується двома екзотермічними ефектами за температур 250 та 690°C (рис. 2). Перший спричинений утворенням у стопі гідриду на основі інтерметаліду $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а дру-

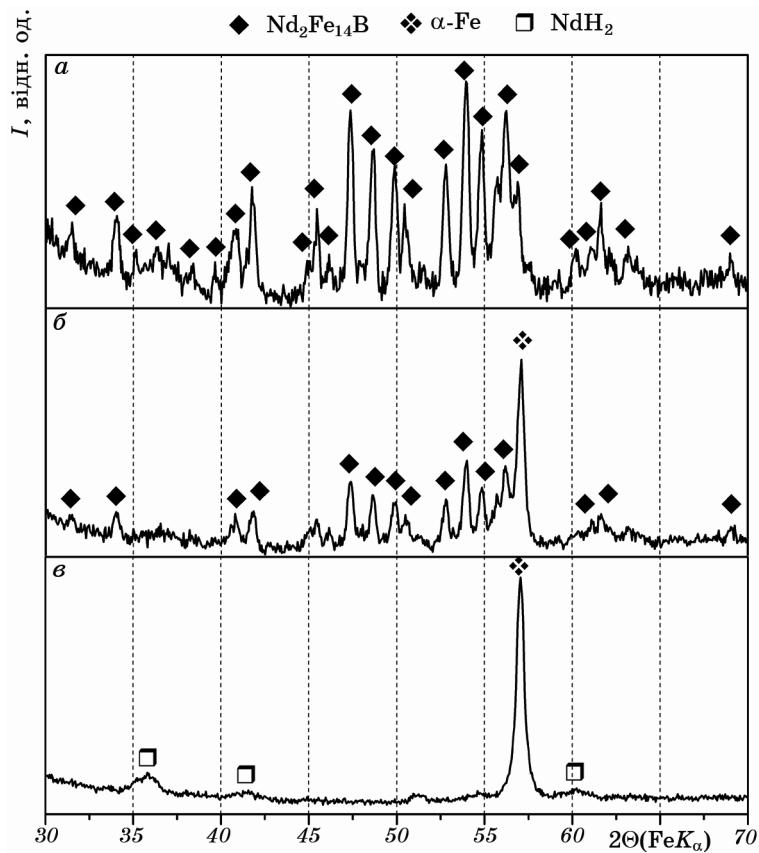


Рис. 1. Дифрактограми стопів $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (а) та $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (б) у вихідному стані, а також стопу $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ після звичайного ГД за тиску водню 0,05 МПа при 740°C (в).

ТАБЛИЦЯ 1. Умови, фазовий склад і кристалографічні характеристики продуктів взаємодії стопів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ з воднем низького тиску (солід ГДДР).

Стоп	Режими оброблення			Фаза	Вміст фаз, % об.	Параметри ґратниці	
	Вид	P_{H_2} , МПа	T , °C			a , нм	c , нм
$\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$	Вихідний	–		$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	70	0,880(3)	1,220(5)
				$\alpha\text{-Fe}$	30	0,286(1)	–
	ГД*	0,05	740	$\alpha\text{-Fe}$	99	0,2867(3)	–
				$\text{NdH}_{2\pm x}$	1	0,545(1)	–
	ГД	0,05	760	$\alpha\text{-Fe}$	96	0,286(1)	–
				$\text{NdH}_{2\pm x}$	4	0,543(3)	–
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	ДР	Вакуум	770	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	65	0,880(1)	1,219(2)
				$\alpha\text{-Fe}$	35	0,2867(4)	–
	ДР	Вакуум	840	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	65	0,880(1)	1,220(2)
				$\alpha\text{-Fe}$	35	0,2867(2)	–
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	Вихідний	–		$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8811(6)	1,221(1)
	ГД	0,05	760	$\alpha\text{-Fe}$	82	0,286(2)	–
				$\text{NdH}_{2\pm x}$	18	0,544(3)	–
	ДР	Вакуум	770	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8822(7)	1,223(2)
	Вакуум	840	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8819(6)	1,222(1)	

*Звичайне ГД.

гий — диспропорціонуванням основної феромагнетної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на гідрид $\text{NdH}_{2\pm x}$ та залізо (рис. 1, *в*; табл. 1). Зміни на кривих ДТА та тиску корелюють між собою: за температур виникнення теплових ефектів знижується тиск водню. Це свідчить про його поглинання стопом під час гідрування, а потім неодимом під час диспропорціонування.

Відомо, що за умов солід ГДДР реакції диспропорціонування та рекомбінування протікають повільніше [18]. Після солід ГДДР мікроструктура матеріалів більш дисперсна. Оскільки метою водневого оброблення є подрібнення мікроструктури стопів, то надалі застосовували солід ГДДР. При цьому, використовуючи дані про температуру диспропорціонування за тиску водню, що дорівнює 0,05 МПа під час звичайного ГД, досліджували фазовий склад та мікроструктуру продуктів взаємодії стопів з воднем за такого ж тиску та температури 760°C.

За даними РФА, внаслідок взаємодії з воднем обидва стопи диспропорціонують на гідрид неодиму та залізо (рис. 3, *а*, *б*; табл. 1). При цьому залишків основної вихідної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не виявлено

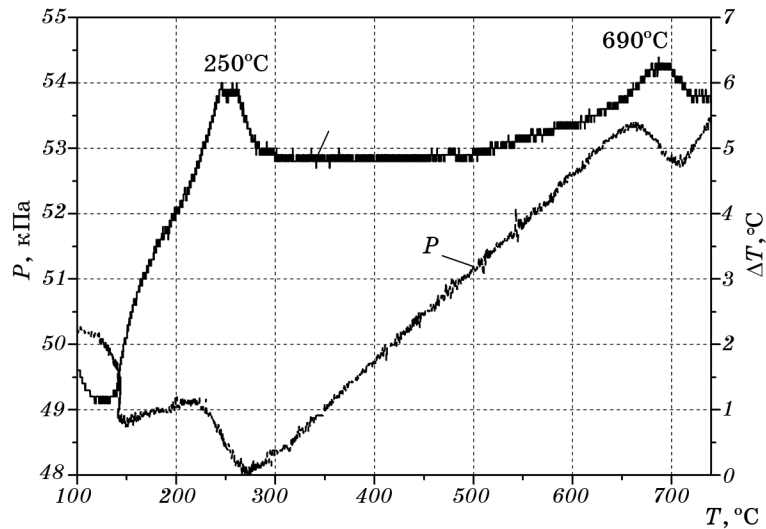


Рис. 2. Криві зміни сигналу ДТА та тиску водню під час звичайного ГД стопу $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ за початкового тиску 0,05 МПа.

(табл. 1). Однак, слід мати на увазі, що чутливість РФА становить $\cong 5\%$, і якщо залишків фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ менше, то виявити їх Рентгеновим методом неможливо.

За дифрактограмами, знятими на порошках диспропорціонованих стопів, орієнтованих у магнетному полі, виявлено піки фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 3, *в, з*). Тобто, після диспропорціонування є залишки фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (частинки порошку з цими залишками орієнтуються в магнетному полі кристалографічною віссю *c* в одному напрямку, внаслідок чого підвищується інтенсивність окремих піків на дифрактограмах).

Рекомбінування диспропорціонованих стопів виконували нагріванням у вакуумі до температур 770 і 840°C. Фазовий склад стопів відновлюється (рис. 4, *а, б*; табл. 1) і не залежить від температури рекомбінування (табл. 1). Порошки стопів після ГДДР анізотропні (рис. 4, *в, з*).

3.2. Вплив ГДДР за низького тиску водню на мікроструктуру стопів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$

Морфологія досліджуваних матеріалів у вихідному стані різна (рис. 5). За даними елементного аналізу, в стопі $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ біля 75% площі шліфа займає феромагнетна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 5, *а, 1*). Також є виділення твердого розчину неодим-залізо (фаза, збагачена неодимом) (рис. 5, *а, 2*) та заліза (рис. 5, *а, 3*). Стоп $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ міс-

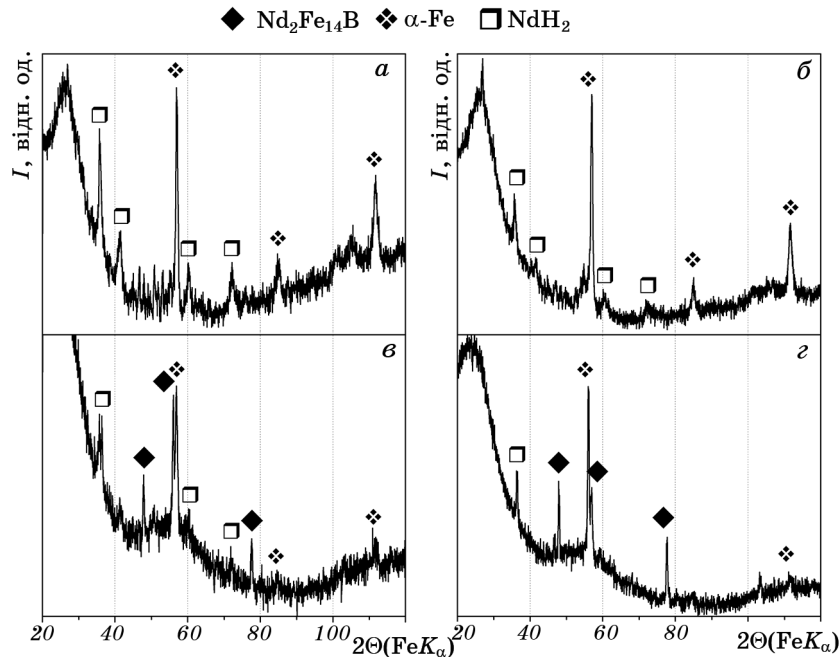


Рис. 3. Дифрактограми стовів $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (*a*, *б*) та $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (*б*, *г*) після солід ГД за тиску водню 0,05 МПа при 760°C. Дифрактограми *в* і *г* зняли після орієнтування частинок порошку в магнетному полі.

тить фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, яка займає $\approx 85\%$ площі шліфа (рис. 5, *б*, 1) та незначну кількість твердого розчину неодим–залізо (рис. 5, *б*, 2).

Після солід ГД у стопі $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ виявлено три області з різним фазовим складом (рис. 5, *в*). За даними елементного аналізу продукти диспропорціонування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ — гідрид неодиму NdH_{2+x} та залізо Fe — знаходяться в сірих областях (рис. 5, *в*, 4), де у вихідному стопі була вихідна фаза. Також спостерігаються виділення твердого розчину неодим–залізо (рис. 5, *в*, 2).

Мікроструктура диспропорціонованого стопу $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, у нещавленому стані, типова для цього класу матеріалів (рис. 5, *г*). Вона характеризується великими областями (рис. 5, *г*, 1) шириною 10–20 мкм і довжиною в кілька сотень мікрометрів, в яких була фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, та вузькими (рис. 5, *г*, 2), до 5 мкм, і довгими ділянками твердого розчину неодим–залізо.

Мікроструктуру рекомбінованих стовів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ досліджували на частинках порошку. Матеріали характеризуються негомогенним розподілом фаз за об'ємом (рис. 5, *д–ж*). З ростом температури рекомбінування від 770 (рис. 5, *д*) до 840°C (рис. 5, *е*), у стопі $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ суттєво зменшується кількість великих виділень заліза. Для стопу $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ характерним є виді-

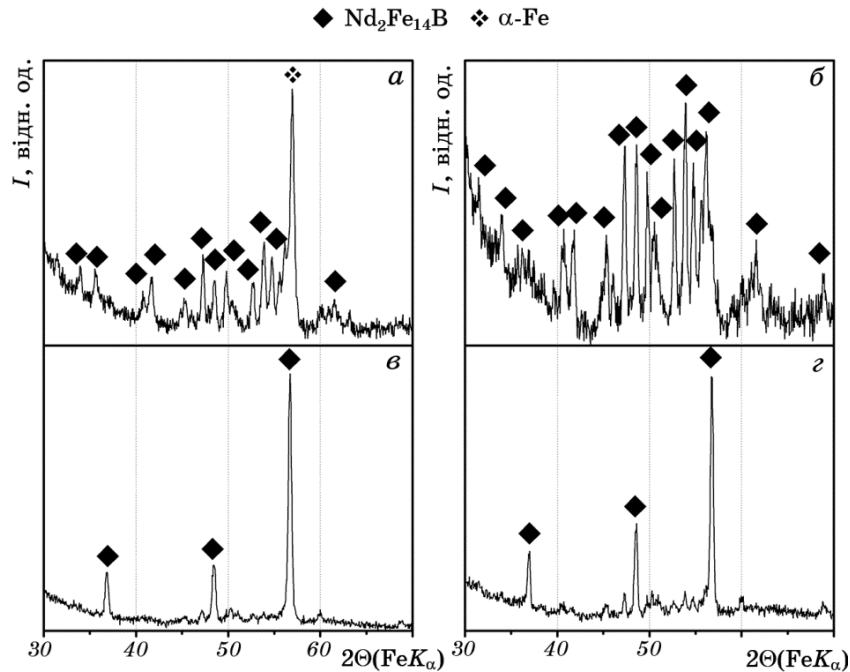


Рис. 4. Дифрактограми стовпів $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ (*a*, *c*) та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (*b*, *d*) після десорбування водню з продуктів солід ГДД у вакуум за температури 840°C . Дифрактограми (*c*, *d*) зняли після орієнтування частинок порошку в магнетному полі.

лення твердого розчину неодим–залізо не тільки по колишніх (у вихідному стані) межах зерен фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, але й всередині зерен (рис. 5, *ж*, 2).

Деталі мікроструктури рекомбінованих стовпів розкрито після щавлення (рис. 6, 7).

Мікроструктура стовпів після солід ГДДР характеризується наявністю кількох областей різних за морфологією (рис. 6, *a–г*, рис. 7, *a–г*). Зокрема, в стовпі $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ є області з різною концентрацією виділень заліза (рис. 6, *a* і *в*, *b* і *г*). В $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ також виявлено морфологічні відмінності: феромагнетна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ має пластинчасту мікроструктуру (рис. 7, *a*, *в*, *д* і *е*), або зерна неправильної форми з краплями твердого розчину неодим–залізо (рис. 7, *б* і *г*). Під час щавлення малорозмірні утворення твердого розчину неодим–залізо інтенсивно вищавлюються. На зображеннях мікроструктури цим ділянкам відповідають темно-сірий і чорний кольори (рис. 6, *a–г*, рис. 7, *a–б*). На мікроструктурі стовпу $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ виявлено дві фази: феромагнетна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 6, 1) та залізо (рис. 6, 2).

Внаслідок солід ГДДР у стовпі $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ утворилася високодис-

персна суміш феромагнетної фази та твердого розчину неодим–залізо (рис. 7, *a–e*).

Після ГДДР-оброблення в стопах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ фо-

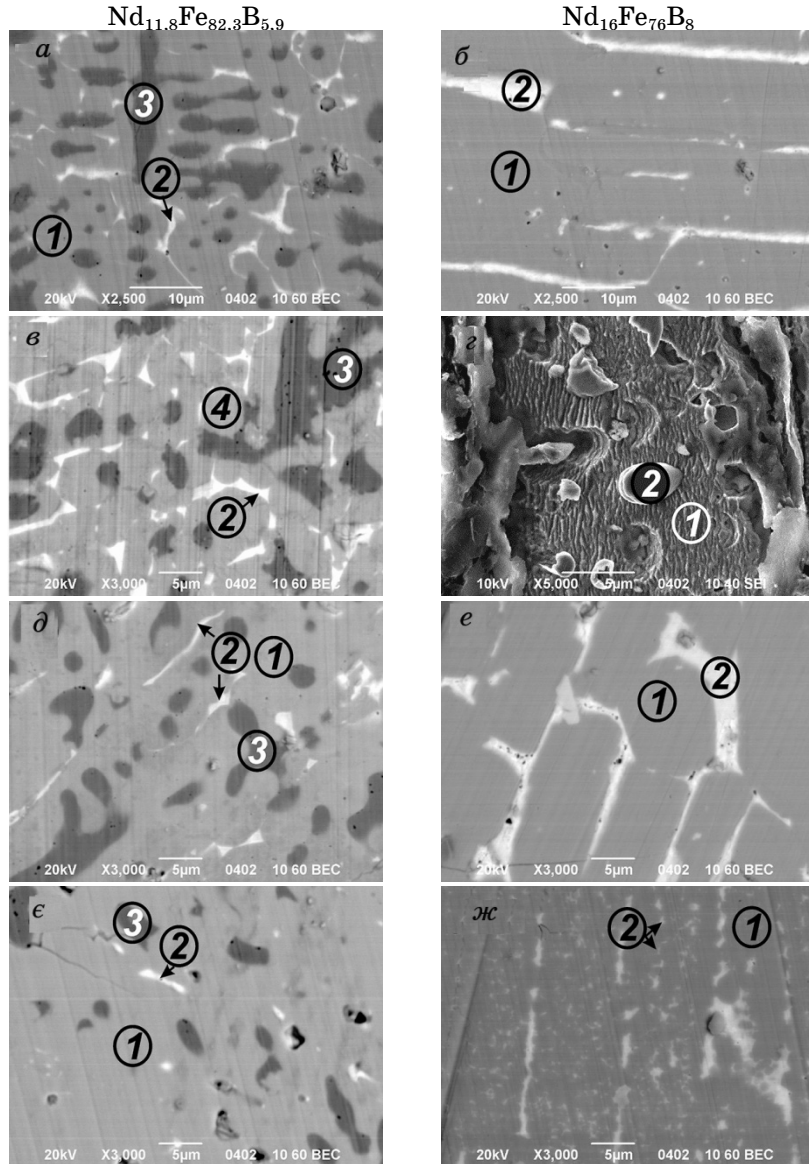


Рис. 5. Мікроструктура стопів: у вихідному стані (*a, б*), після солід ГД (*в, г*) та наступного ДР за температур 770 (*д, е*) і 840°C (*е, ж*); шліф нещавлений: 1 — $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 2 — твердий розчин неодим–залізо, 3 — залізо, 4 — продукти диспропорціонування ($\text{NdH}_{2\pm x}$ та Fe).

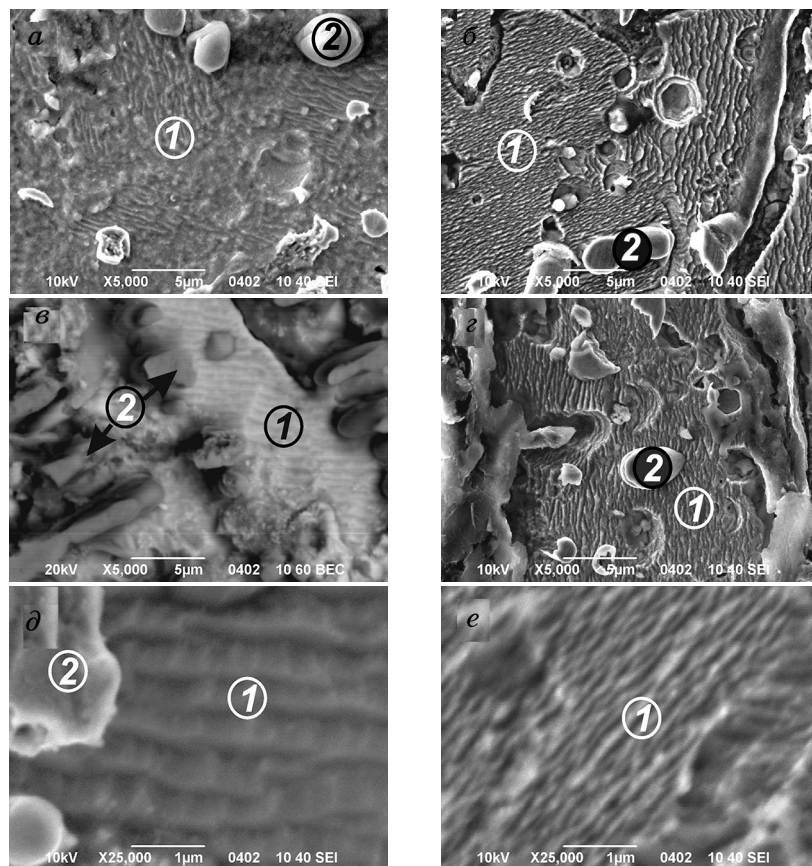


Рис. 6. Мікроструктура ступу Nd_{11.8}Fe_{82.3}V_{5.9} після ДР за температур 770°C (а, в, д) та 840°C (б, г, е); шліф щавлений: 1 — Nd₂Fe₁₄V, 2 — залізо.

рмуються окремі області фази Nd₂Fe₁₄V з високодисперсною пластинчастою мікроструктурою з товщиною пластин до 200 нм (рис. 6, д, рис. 7, д).

Необхідно зазначити, що за детальними зображеннями мікроструктури цієї фази, одержаними у вторинних та розсіяних електронах, встановлено, що в певних об'ємах ступів після оброблення методом солід ГДДР за низьких тисків водню формується наноструктура: товщина пластин фази Nd₂Fe₁₄V знаходиться в інтервалі 50–100 нм (рис. 6, е, рис. 7, е).

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержані результати є аргументом, який підтверджує правильність припущення щодо механізму формування анізотропії в порошку

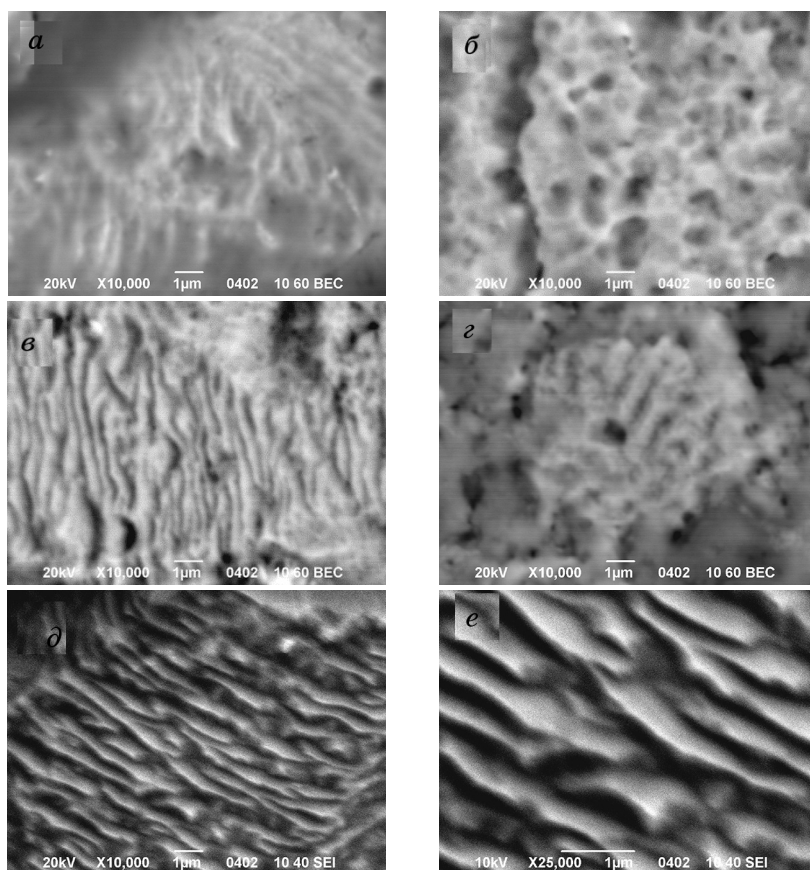


Рис. 7. Мікроструктура стопу $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ після ДР за температури 840°C .

ферромагнетного стопу на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ шляхом диспропорціонування і рекомбінування. Тобто, магнетна анізотропія виникає тоді, коли після диспропорціонування стопу в ньому є невелика кількість недиспропорціонованої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. Залишки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ є центрами кристалізації нових зерен цієї фази під час десорбування, рекомбінування. Осі легкого магнетування зерен рекомбінованої фази спрямовані однаково з відповідними осями недиспропорціонованих залишків. Таким чином, застосувавши ГДДР за вище описаних умов, замість крупних зерен фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ у вихідному стопі, одержують високодисперсну магнетоанізотропну область стопу.

При порівнянні фазового складу стопів та їх мікроструктури видно, що в $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ після солід ГДДР під низьким тиском водню утворюється переважно пластинчаста мікроструктура. Морфологія $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ (стопу з надлишком неодиму, до стехіометричного

складу феромагнетної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) характеризується наявністю як круглих, так і пластинчастих зерен фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. У стопі $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ більший, ніж у $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, вміст твердого розчину неодим–залізо. Під час ініційованих воднем фазових перетворень, внаслідок дифузії компонентів стопу, утворюється високодисперсна суміш зерен феромагнетної фази та твердого розчину неодим–залізо.

Застосувавши солід ГДДР за параметрів процесу (зокрема, водню низького тиску), вибраних на основі вищезгаданих припущень про механізм формування анізотропії, одержали більш високодисперсну мікроструктуру, ніж одержують традиційними способами реалізації ГДДР. Зокрема, на прикладі стопу $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ показано можливість формування наноструктури.

Разом з тим, мікроструктурними дослідженнями стопів після солід ГДДР виявили кілька областей з різною морфологією. Такі структурні неоднорідності негативно впливають на магнетні властивості. Магнети повинні мати однакову задану мікроструктуру за всім об'ємом для забезпечення високих експлуатаційних характеристик. Звідси випливає, що перед ГДДР стопи необхідно гомогенізувати.

5. ВИСНОВКИ

Експериментально підтверджено механізм формування анізотропної високодисперсної мікроструктури у феромагнетних стопах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ і $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ шляхом ініційованих воднем фазових перетворень, які відбуваються під час ГДДР за низького тиску водню ($\cong 0,05$ МПа). Для одержання магнетоанізотропних порошоків, диспропорціонування необхідно виконувати до неповного розпаду вихідної фази. Показано, що застосування оброблення у водні шляхом ГДДР з неповним диспропорціонуванням дозволяє одержати більш дрібнозернисту мікроструктуру, ніж одержують традиційними способами реалізації ГДДР, аж до формування нанорозмірної мікроструктури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. R. Coehoorn, D. B. DeMooji, and D. DeWaard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **80**: 101 (1989).
2. G. C. Hadjipanayis and W. Gong, *J. Appl. Phys.*, **64**: 5559 (1988).
3. S. Liu, B. Cui, S. Bauser, R. Leese, J. S. Hilton, R. H. Yu, A. Kramp, J. Dent, and D. Miles, *Proc. 17th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications (August 18–22, 2002, Newark, Delaware, U.S.A.)* (Eds. G. C. Hadjipanayis and M. J. Bonder) (Princeton, N.J.: Rinton Press: 2002), p. 939.
4. O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishima,

- and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.*, **39**: 2926 (2003).
5. Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, G. Drazic, and O. Gutfleisch, *J. Magn. Magn. Mater.*, **290–291**: 1282 (2005).
 6. K. Güth, T. G. Woodcock, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *J. Acta Mater.*, **59**: 2029 (2011).
 7. C. Mishima, N. Hamada, H. Mitari, and Y. Honkura, *Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications* (Sendai, Japan: 2000), p. 873.
 8. Hae-Woong Kwon and Jung-Hwan Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **312**: 222 (2006).
 9. Y. Honkura, N. Hamada, and C. Mishima, *US Patent 7*, 138, 018 (2006).
 10. І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин, *Патент України* 96810 (2011).
 11. І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин, *Патент України* 96811 (2011).
 12. І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **48**, № 3: 53 (2012).
 13. І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк та ін., *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **37**, № 4: 15 (2001).
 14. L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, and P. Yu. Zavalij, *Col. Abs. 12th European Crystallographic Meeting* (Moscow: 1989), vol. **3**, p. 155.
 15. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/>
 16. J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter*, **26**: 12 (2001).
 17. www.sigmaaldrich.com
 18. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets. NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2003), vol. **118**, p. 13.

REFERENCES

1. R. Coehoorn, D. B. DeMooji, and D. DeWaard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **80**: 101 (1989).
2. G. C. Hadjipanayis and W. Gong, *J. Appl. Phys.*, **64**: 5559 (1988).
3. S. Liu, B. Cui, S. Bauser, R. Leese, J. S. Hilton, R. H. Yu, A. Kramp, J. Dent, and D. Miles, *Proc. 17th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications (August 18–22, 2002, Newark, Delaware, U.S.A.)* (Eds. G. C. Hadjipanayis and M. J. Bonder) (Princeton, N.J.: Rinton Press: 2002), p. 939.
4. O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishima, and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.*, **39**: 2926 (2003).
5. Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, G. Drazic, and O. Gutfleisch, *J. Magn. Magn. Mater.*, **290–291**: 1282 (2005).
6. K. Güth, T. G. Woodcock, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *J. Acta Mater.*, **59**: 2029 (2011).
7. C. Mishima, N. Hamada, H. Mitari, and Y. Honkura, *Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications* (Sendai, Japan: 2000), p. 873.
8. Hae-Woong Kwon and Jung-Hwan Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **312**: 222 (2006).
9. Y. Honkura, N. Hamada, and C. Mishima, *US Patent 7*, 138, 018 (2006).
10. І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин, *Патент України* 96810 (2011) (in Ukrainian).

11. I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, and A. M. Trostyanchyn, *Patent of Ukraine* 96811 (2011) (in Ukrainian).
12. I. I. Bulyk, A. M. Trostyanchyn, and P. Ya. Lyutyj, *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, **48**, No. 3: 53 (2012) (in Ukrainian).
13. I. I. Bulyk, R. V. Denys, V. V. Panasyuk et al., *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, **37**, No. 4: 15 (2001) (in Ukrainian).
14. L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, and P. Yu. Zavalij, *Col. Abs. 12th European Crystallographic Meeting* (Moscow: 1989), vol. **3**, p. 155.
15. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/>
16. J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter*, **26**: 12 (2001).
17. www.sigmaaldrich.com
18. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets. NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2003), vol. **118**, p. 13.