

## ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНЮ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СПЕЧЕНИХ АНІЗОТРОПНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАГНЕТІВ ЗІ СПЛАВІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

I. I. БУЛИК

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Подано основні етапи та методи оброблення у водні феромагнетних матеріалів на основі сполук рідкісноземельних та перехідних металів –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  – для отримання наноструктурованих анізотропних спечених магнетів. Показано, що зі застосуванням комбінованого водневого оброблення, яке базується на модифікованому способі гідрування–диспропорціонування–десорбування–рекомбінування (ГДДР), мікроструктура феромагнетних сплавів здрібнюється до нанорівня. Експериментально доведено механізм отримання магнетоанізотропних матеріалів шляхом ГДДР: матеріали анізотропні, якщо після диспропорціонування містять залишки вихідної фази. Доведено можливість застосування водневого оброблення способом ГДДР для спікання феромагнетних наноструктурованих матеріалів.

**Ключові слова:** *наноструктура, анізотропія, низькотемпературне спікання, феромагнетні матеріали, спечені магнети.*

**Вступ.** Сталі магнети на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів (РЗМ–ПМ) знайшли широке застосування як складові електромоторів та електрогенераторів, в електроакустичних пристроях, комп'ютерній периферії, медичному обладнанні, магнетомеханіці [1–4]. Обсяги виробництва магнетів цього класу збільшуються швидкими темпами. Це обумовлено стрімким зростанням кількості екологічно безпечних пристроїв, зокрема, вітрових електростанцій для виробництва відновлювальної електроенергії [5], електромобілів для зниження викидів вуглекислого газу і зменшення забруднення повітря в мегаполісах [6]; літальних апаратів з електричними силовими установками [7].

Затребуваність сталих магнетів стимулює дослідження з пошуку нових магнетних матеріалів [8] та підвищення властивостей вже відомих, зокрема, шляхом здрібнення їх мікроструктури до нанорівня [3, 4]. За теоретичними розрахунками текстуровані нанокompозити – сплави, які складаються зі суміші нанозерен магнетом'якої та магнетотвердої фаз – будуть магнетними матеріалами нового покоління, які матимуть приблизно вдвічі вищу питому магнетну енергію, ніж сучасні [2]. Багато дослідників розробляють різні технології виготовлення наноструктурованих магнетів та нанокompозитів: змішуванням наночастинок та пластичним деформуванням [9], спіканням пропусканням електричного струму [10], пластичним деформуванням [11], іскровим плазмовим спіканням [12].

Перспективним способом наноструктурування феромагнетних матеріалів є воднева обробка. Фізична основа методу – гідрування–диспропорціонування–десорбування–рекомбінування (ГДДР) – фазові перетворення, які відбуваються в інтерметалідах під час взаємодії з воднем та у вакуумі за температур до  $950^\circ\text{C}$  [13]. На цьому методі базується методика отримання спечених наноструктурованих анізотропних магнетів на основі сполук  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Вона

складається з кількох етапів: подрібнення литих сплавів для отримання анізотропних частинок зі здрібненою мікроструктурою (розмір зерен 1...5  $\mu\text{m}$ ); застосування ГДДР для здрібнення мікроструктури до нанорівня зі збереженням магнетної анізотропії частинок; орієнтування частинок у магнетному полі і пресування; спікання за понижених температур для збереження високодисперсної мікроструктури.

**Методика досліджень.** Використали промислові сплави на основі сполук  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , а також матеріали (на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), виготовлені електродуговим витоппленням. Методики оброблювання матеріалів на окремих етапах описали: помел сплавів, насичених воднем, у водні [14], в олеїновій кислоті [15], особливості реалізації ГДДР [16, 17]. Формовки готували шляхом орієнтування порошків сплавів у магнетному полі осьовим та ізостатичним пресуванням зі зусиллям до  $10 \text{ t/cm}^2$ . Спікали формовки ГДДР.

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-2.0 ( $\text{FeK}_\alpha$ -промені). Фазовий склад визначали за допомогою програми PowderCell [18]. Періоди кристалічних ґраток уточнювали за пакетом програм FullProf [19].

Морфологію порошків, мікроструктуру їх частинок і сплавів у литому, спеченому стані та після різних етапів ГДДР, їх елементний склад досліджували на електронних сканівних мікроскопах JSM-6490 (JEOL) та EVO-40XVP з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA Energy 350. Деталі мікроструктурних досліджень подано раніше [20].

**Результати досліджень.** Нова методика виготовлення спечених наноструктурованих анізотропних магнетів зі сплавів РЗМ–ПМ (основа сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) складається з таких основних етапів, як і традиційна, яку застосовують для виготовлення спечених анізотропних магнетів з мікронною мікроструктурою: витопплення сплаву; здрібнення сплаву на порошок з анізотропними частинками; орієнтування частинок порошку в магнетному полі; пресування; спікання; термічне оброблення. Однак з огляду на принципову відмінність умов формування мікроструктури спечених магнетів з нано- і мікрозернами для отримання перших використали кілька оригінальних підходів. А саме: комбінований спосіб водневого оброблення на основі ГДДР для здрібнення мікроструктури до нанорівня; формування магнетної анізотропії в матеріалах, зважаючи на засаду, що після ГДДР матеріали стануть анізотропними, якщо після диспропорціонування вони міститимуть залишки основної феромагнетної фази; спікання матеріалів за понижених, порівняно з традиційними технологіями, температур для запобігання росту зерен мікроструктури, наприклад, шляхом ГДДР.

Сталі магнети зі сплавів РЗМ–ПМ виготовляють методом порошкової металургії [1]. Це обумовлено їх фізичними властивостями. Ці матеріали мають магнетнокристалографічну анізотропію з віссю легкого намагнечування, напрямленою вздовж кристалографічної осі  $c$ . У литому стані сплави магнетно ізотропні. Для досягнення найвищих властивостей матеріали повинні бути магнетно анізотропними. Для цього їх подрібнюють на порошок з розмірами частинок меншими розмірів зерен у литому стані, тобто на монокристали. У магнетному полі (між полюсами електромагнета) частинки-монокристали механічно повертаються – орієнтуються – і так переходять у стан з найменшою енергією – їх кристалографічна вісь  $c$  збігається з напрямком ліній напруженості магнетного поля. Потім порошок пресують, отриману формовку спікають. Спечені магнети мають густину 98...99% від теоретичної густини відповідної сполуки.

**Здрібнення мікроструктури до нанорівня шляхом комбінованого оброблення у водні помелом та ГДДР.** За новою методикою сплави подрібнюють для

отримання анізотропних та полікристалічних частинок. Тобто частинки з розмірами 1...10  $\mu\text{m}$  мають здрібнену мікроструктуру. Це обумовлено умовами здрібнення мікроструктури способом ГДПР до нанорівня. Суть способу [20] базується на залежності між дисперсністю продуктів диспропорціонування та рекомбінованої фази. Якщо диспропорціонування реалізувати за умов, коли мікроструктура його продуктів нанорозмірна, то рекомбінована фаза характеризуватиметься високодисперсною (нанорозмірною) мікроструктурою. Для створення відповідних умов водневого оброблення використано вже відомі результати про особливості змін мікроструктури під час диспропорціонування. Зокрема відомо, що диспропорціонування розпочинається на межах і поширюється вглиб зерен феромагнетної фази [13, 21]. В частково диспропорціонованих сплавах мікроструктура продуктів диспропорціонування неоднорідна за дисперсністю: в області, де реакція відбулася пізніше вона високодисперсна, а в областях, де раніше – зерна збільшуються [20]. У сплаві, повністю диспропорціонованому за традиційних умов, мікроструктура продуктів розпаду укрупнена.

Для отримання після ГДПР високодисперсної мікроструктури по всьому об'єму сплаву попередньо її здрібнили. Розмір зерен після цього – не більше двох ширин високодисперсної області продуктів диспропорціонування. Мікроструктуру литого сплаву можна здрібнювати різними методами, наприклад, помелом у планетарному млині у водні.

Проілюструємо такий підхід за результатами зміни мікроструктури різних феромагнетних сплавів. Так, в литому сплаві на основі  $\text{SmCo}_5$  (KC37) зерна двох феромагнетних фаз  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  грубі (до 100  $\mu\text{m}$ ) [22]. Після помелу сплав розпадається на частинки менші, ніж його зерна у вихідному стані (рис. 1a). Частинки порошку полікристалічні з розміром зерен  $\leq 3...5 \mu\text{m}$  [23] (рис. 1b, чорні та темно-сірі лінії – міжзеренні межі). Аналогічні результати отримали для сплавів на основі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 1c) і  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (рис. 1d).

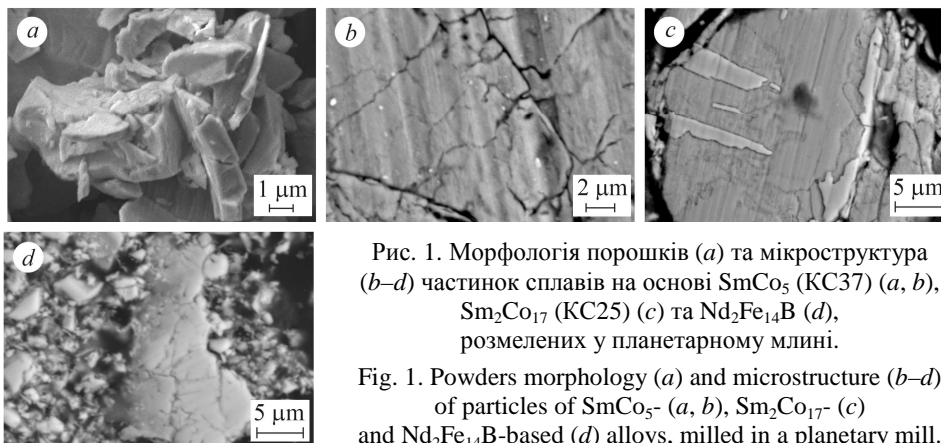


Рис. 1. Морфологія порошоків (a) та мікроструктура (b–d) частинок сплавів на основі  $\text{SmCo}_5$  (KC37) (a, b),  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (KC25) (c) та  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (d), розмелених у планетарному млині.

Fig. 1. Powders morphology (a) and microstructure (b–d) of particles of  $\text{SmCo}_5$ - (a, b),  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ - (c) and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based (d) alloys, milled in a planetary mill.

Під час гідрування–диспропорціонування (ГД) сплави KC37 та KC25 диспропорціонують на гідрид самарію та кобальт. Їх мікроструктура високодисперсна. Розмір зерен фаз-продуктів диспропорціонування сплаву KC37 лежить в діапазоні 35...100 nm (рис. 2a), а KC25 – 60...140 nm (рис. 2b). Після рекомбінування феромагнетні фази також високодисперсні. Зерна у сплаві KC37 мають розміри 40...140 nm (рис. 2c), а у сплаві KC25 – 80...140 nm (рис. 2d) (вплив комбінованого способу водневого оброблення – помел і ГДПР – сплавів на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  досліджували не на порошках, а на спечених матеріалах).

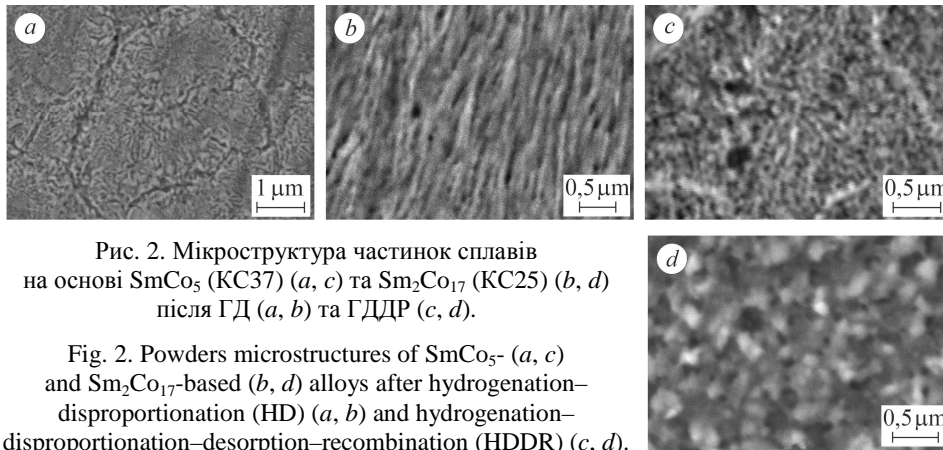


Рис. 2. Мікроструктура частинок сплавів на основі  $\text{SmCo}_5$  (KC37) (a, c) та  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (KC25) (b, d) після ГД (a, b) та ГДДР (c, d).

Fig. 2. Powders microstructures of  $\text{SmCo}_5$ - (a, c) and  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based (b, d) alloys after hydrogenation–disproportionation (HD) (a, b) and hydrogenation–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) (c, d).

**Механізм отримання анізотропних матеріалів.** Магнети зі сплавів РЗМ–ПМ мають найвищі властивості, коли вони магнетно анізотропні. Відповідно водневе оброблення необхідно реалізувати за умов формування анізотропії. Способом ГДДР отримують магнетно анізотропні матеріали, однак деякий час існували три припущення про механізм формування анізотропії [13]: наявність залишків недиспропорціонованої фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  після ГД; присутність метастабільної фази, яка задає напрям кристалізації зерен рекомбінованої фази; кристалографічна орієнтація продуктів диспропорціонування.

У публікаціях останніх років детально описують фазові перетворення під час ГДДР у сплавах на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  зі застосуванням найсучасніших матеріалознавчих методів досліджень [24, 25]. Причину однакового орієнтування кристалографічної осі  $c$  кристалітів рекомбінованої феромагнетної фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  у сплаві після ГДДР вбачають в утворенні видовжених зерен бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  після диспропорціонування ( $\text{Fe}_2\text{B}$  – продукт диспропорціонування). Однак такий підхід не пояснює механізм формування анізотропії у сплавах системи самарій–кобальт. Продуктами диспропорціонування сплавів на основі сполук  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  є гідрид самарію та дві поліморфні модифікації кобальту [16, 26]. Жодного бориду не може бути, оскільки бору немає у вихідному сплаві. Наразі не виявлено інших фаз-продуктів диспропорціонування, які могли б мати подібні до бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  властивості.

Експериментально доведено інше пояснення механізму формування анізотропії після ГДДР. Матеріал після ГДДР анізотропний тоді, коли після диспропорціонування є залишки вихідної фази.

Механізм підтверджено експериментально з використанням дифракції рентгенівських променів шляхом зйомки рентгенівських дифрактограм методом порошку (для дослідження впливу параметрів ГД на текстуру вибрали анізотропні порошки). За результатами РФА, після ГД сплав KC37 містить гідрид самарію, кобальт і, як припускаємо, залишки фази  $\text{SmCo}_5$  (рис. 3a, крива 1). Присутність останньої фази підтверджено за дифрактограмою, яку зняли зі зорієнтованого у магнетному полі порошку, де виявили пік 002 фази  $\text{SmCo}_5$  з підвищеною інтенсивністю (рис. 3a, крива 2). У вакуумі сплав рекомбінував (рис. 3b, крива 1), а частинки його анізотропні. Це видно з дифрактограми (рис. 3b, крива 2).

Аналогічний результат отримали для сплавів на основі сполук  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (рис. 3c і d) та  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 3e–h). Якщо у матеріалі на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  після ГД є залишки вихідної феромагнетної фази, то після ГДДР частинки порошку магнетно анізотропні.

На прикладі сплаву, основою якого є феромагнетна фаза зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  ( $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), параметри ГД розширили. За умов неповного розпаду вихідної феромагнетної фази після ГД, сплав магнетно анізотропний (рис. 3e і f). Однак, якщо реакція диспропорціонування завершилася і, відповідно після ГД немає залишків фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , сплав після ГДДР магнетно ізотропний (рис. 3g і h).

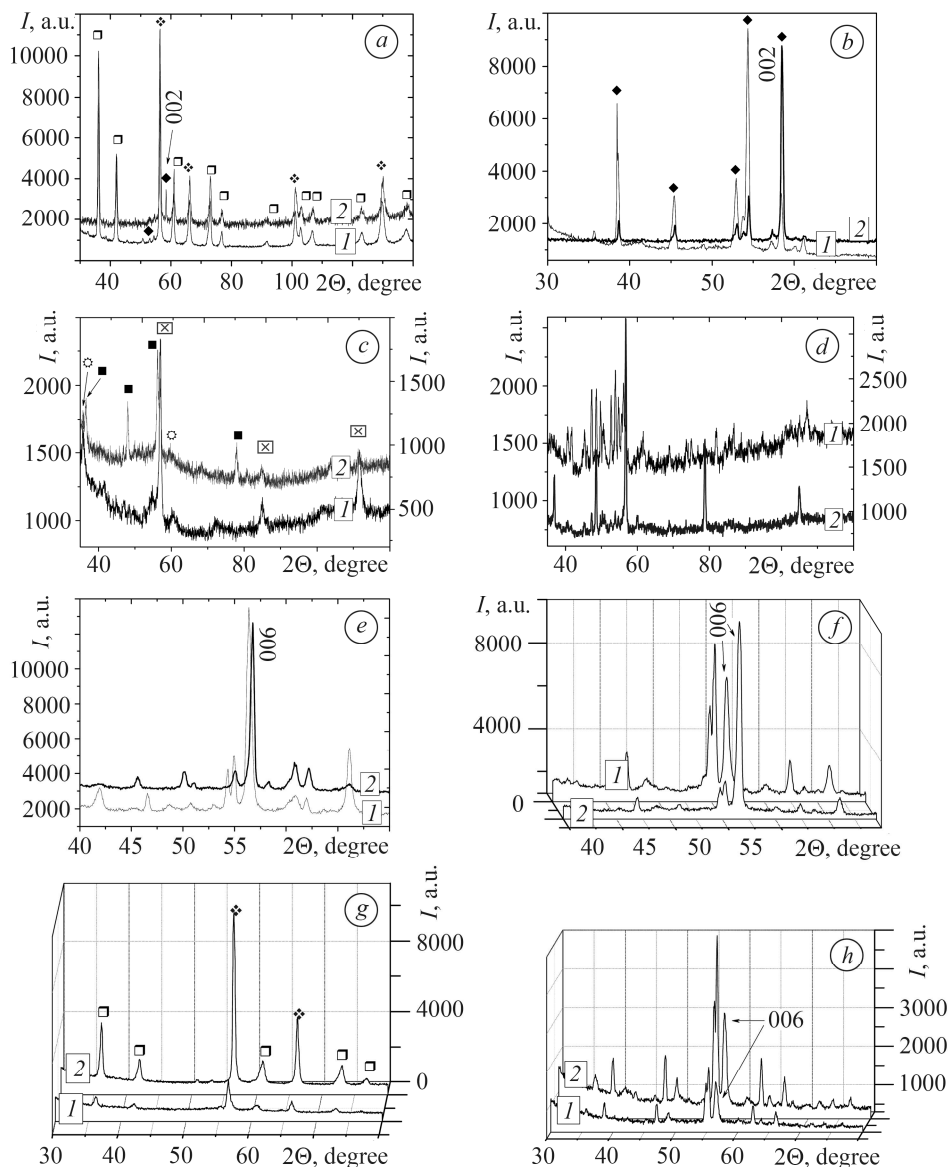


Рис. 3. Дифрактограми сплавів РЗМ–ПМ після різних етапів ГДДР:  
*a, b* – сплав на основі  $\text{SmCo}_5$ ; *c, d* –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; *e–h* –  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .  
 Дифрактограми сплавів після ГД (*a, c, e, g*) та ГДДР (*b, d, f, h*), зняті з довільно  
 насипаних порошків (*I*) та зорієнтованих у магнетному полі (*2*);  
 □ –  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ; ❖ – ht-Co; ◆ –  $\text{SmCo}_5$ ; ■ –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; ⚙ –  $\text{NdH}_x$ ; ☒ –  $\alpha\text{-Fe}$ .

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the alloys of rare-earth metals–transition metals (REM–TM) after different stages of HDDR: *a, b* –  $\text{SmCo}_5$  alloy; *c, d* –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; *e–h* –  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . The XRD patters obtained after HD (*a, c, e, g*) and HDDR (*b, d, f, h*); the XRD patters obtained for random powders (*I*) and powders oriented under magnetic field (*2*);  
 □ –  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ; ❖ – ht-Co; ◆ –  $\text{SmCo}_5$ ; ■ –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; ⚙ –  $\text{NdH}_x$ ; ☒ –  $\alpha\text{-Fe}$ .

**Спосіб спікання порошків феромагнетних матеріалів за понижених температур шляхом ініційованих воднем фазових перетворень.** Сталі магнети бувають, здебільшого, у вигляді спечених або композиційних матеріалів. Умови виготовлення спечених магнетів з мікронною мікроструктурою не прийнятні для отримання наноструктурованих магнетів через високу температуру спікання. За високих температур зерна мікроструктури ростуть, досягаючи розмірів до 10 і більше мікрометрів.

Для отримання спечених наноструктурованих феромагнетних сплавів на основі сполук РЗМ–ПМ недавно запропоновано використовувати ініційовані воднем фазові перетворення – ГДДР [27–29], які відбуваються за понижених температур. Оцінено залежність властивостей мікроструктур спечених матеріалів від складу сплаву, умов помелу, тиску пресування, різновиду і температури спікання у вакуумі. Дослідили сплави  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$  і  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ ;  $\text{SmCo}_{4,9}\text{Ti}_{0,1}$ ,  $\text{SmCo}_{4,8}\text{V}_{0,2}$ ,  $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ ;  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ti}_x$ ,  $x = 0,1$  і  $0,2$ ;  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Zr}_x$ ,  $x = 0,5$  і  $1,0$ ;  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Nb}_x$ ,  $x = 0,1$ ,  $0,3$  і  $1,0$ . Їх легували цирконієм, ванадієм, титаном та ніобієм для підвищення ступеня здрібнення їх мікроструктури під час спікання. Для оцінювання впливу тиску пресування порошків на мікроструктуру спечених матеріалів його змінювали в діапазоні від 2 до 20 т/см<sup>2</sup>.

Запропонований спосіб спікання у водні сплави, які містять гідридотвірні метали, складається з кількох, ініційованих воднем, фазових перетворень. Необхідно відмітити два з них. Зокрема, на етапі ГД (сплав нагрівають у водні) сплав диспропорціонує – вихідна феромагнетна фаза розпадається внаслідок взаємодії з воднем на гідрид гідридотвірного металу ( $\text{PЗМН}_{2\pm x}$ , де РЗМ = Nd або Sm) та інші фази. На етапі десорбування–рекомбінування (ДР) (суміш продуктів диспропорціонування нагрівають у вакуумі) гідрид гідридотвірного металу розпадається, а цей метал взаємодіє з іншими фазами і утворюється феромагнетна фаза, яка була у вихідному сплаві. Для сплаву на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  схема фазових перетворень така:

$$\approx 0,1 \text{ МПа}, \approx 760^\circ\text{C}$$



$$\text{вакуум}, \approx 840\text{...}950^\circ\text{C}$$

Дослідили мікроструктуру сплавів спечених і після диспропорціонування (ГД) та після двох етапів – диспропорціонування і рекомбінування (ГДДР).

*Спікання у водні порошків феромагнетних сплавів шляхом диспропорціонування.* Вище згадували про морфологію розмелених сплавів, оскільки дисперсність частинок порошків впливає на пористість спечених матеріалів. Крім того, від розмірів частинок порошку і зерен їх мікроструктури залежать параметри реалізації диспропорціонування. Насичений воднем сплав системи Nd–Fe–B, розмелений в планетарному млині впродовж 1 h з частотою обертання камери 200 грт, розпався на частинки з розмірами в діапазоні від кількох до кількох десятків мікрометрів ( $\approx 5\text{...}20 \mu\text{m}$ ). Грубі частинки зі здрібненою мікроструктурою утворюють конгломерати з дрібними.

Порошок пресували під тиском 2 і 5 т/см<sup>2</sup> та спікали у водні. В обох випадках частинки порошку спеклися. Морфологія матеріалів подібна: грубі частинки оточені тонкими; з підвищенням тиску пресування пористість зменшується (рис. 4a і c). З рисунків видно (рис. 4b і d), що порошок, пресований під нижчим тиском, спечений гірше. Внаслідок травлення значна кількість частинок витравлюється з поверхні шліфа. Виявили також кавітаційні пори (рис. 4d) [30]. Продукти диспропорціонування феромагнетної фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$  мають високодисперсну мікроструктуру.

Шляхом диспропорціонування спікається також порошок сплаву KC25. Сплав наситили воднем і мололи в планетарному млині у водні за  $v = 200$  грт

впродовж  $\tau = 60$  min. Отримали порошок з розмірами частинок у діапазоні  $0,5 \dots 80 \mu\text{m}$  з великою кількістю конгломератів. Вони утворилися налипанням тонких частинок (від  $< 0,5$  до  $2 \dots 3 \mu\text{m}$ ) на грубі (20...30  $\mu\text{m}$ ). Грубі частинки мають здрібнену мікроструктуру з розмірами зерен  $2 \dots 3 \mu\text{m}$ .

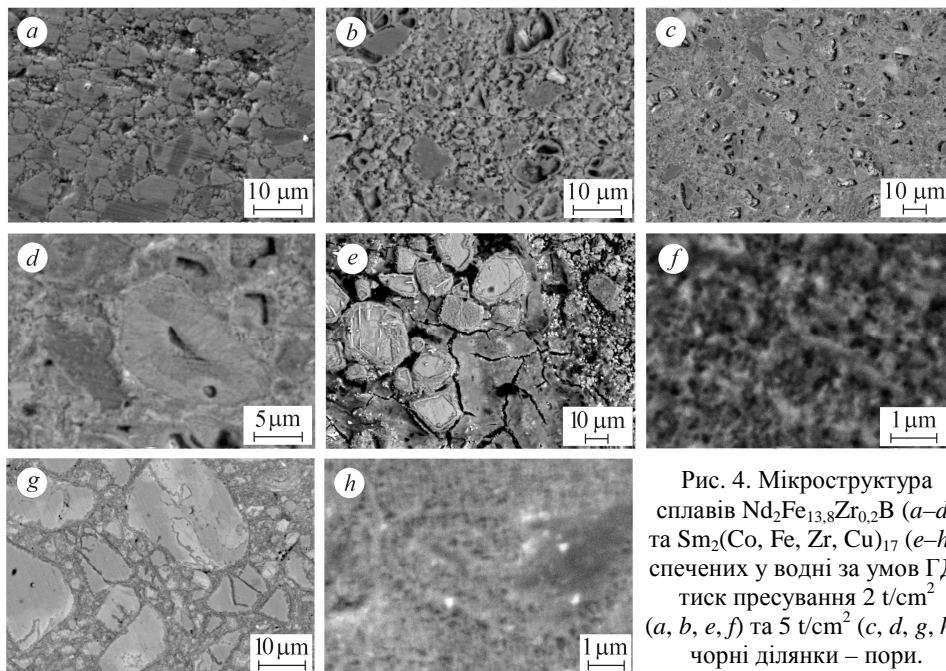


Рис. 4. Мікроструктура сплавів  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$  (a–d) та  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (e–h), спечених у водні за умов ГД: тиск пресування  $2 \text{ t/cm}^2$  (a, b, e, f) та  $5 \text{ t/cm}^2$  (c, d, g, h); чорні ділянки – пори.

Fig. 4. Microstructure of the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$  (a–d) and  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (e–h) alloys, sintered in hydrogen under HD: pressing pressure  $2 \text{ t/cm}^2$  (a, b, e, f) and  $5 \text{ t/cm}^2$  (c, d, g, h); black areas are holes.

Порошок пресували під тиском  $2$  і  $5 \text{ t/cm}^2$  та спікали шляхом солід ГД. Частинки, спресовані під тиском  $2 \text{ t/cm}^2$ , припеклися, однак в спеченому матеріалі є багато пор та тріщин (рис. 4e). Грубі частинки ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ) мають неоднорідну мікроструктуру. Вона є наслідком лише часткового протікання реакції диспропорціонування. Розмір зерен продуктів диспропорціонування лежить в діапазоні  $85 \dots 115 \text{ nm}$  (рис. 4f).

Порошок, спресований під тиском  $5 \text{ t/cm}^2$  і нагрітий за умов диспропорціонування, спікся з малою кількістю пор (рис. 4g). Грубі частинки порошку ( $10 \dots 30 \mu\text{m}$ ) оточені тонкими. У грубих частинках диспропорціонування лише розпочалося. Його продукти здрібнені до нанорівня з розміром зерен мікроструктури  $70 \dots 110 \text{ nm}$  (рис. 4h).

*Спінання у водні порошоків феромагнетних сплавів шляхом диспропорціонування і рекомбінування. Вплив температури рекомбінування на мікроструктуру спечених матеріалів системи Nd–Fe–B.* Десорбування–рекомбінування сплаву системи Nd–Fe–B здійснювали за температур  $840$  і  $950^\circ\text{C}$ . Матеріал, спечений способом ГДПР за температури ДР  $840^\circ\text{C}$ , має неомогенну, з великими порами мікроструктуру (рис. 5a). З підвищенням температури ДР до  $950^\circ\text{C}$  пористість спеченого матеріалу знижується (рис. 5b). Частина феромагнетної фази  $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Zr})_{14}\text{B}$ , яка диспропорціонувала на етапі ГД, має здрібнену мікроструктуру з розміром зерен  $90 \dots 160 \text{ nm}$  (рис. 5c).

Підвищення температури ДР від  $840$  до  $950^\circ\text{C}$  під час спікання формовок, отриманих пресуванням порошку під тиском  $5 \text{ t/cm}^2$ , несуттєво позначилося на пористості мікроструктури спечених матеріалів. В обох випадках є невелика

кількість пор (рис. 5*d, e*), серед них і кавітаційні, спричинені фазовими перетвореннями. Дисперсність мікроструктури спеченого матеріалу в обох випадках неоднорідна (рис. 5). Области спеченого матеріалу, де були крупні частинки порошку, мають ділянки з грубими зернами. Це свідчить про те, що на цих ділянках у феромагнетній фазі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фазових перетворень, які мають бути під час ГДДР, не відбулося. Там де ГДДР відбулося мікроструктура високодисперсна з розміром зерен 100...215 nm (рис. 5*f*).

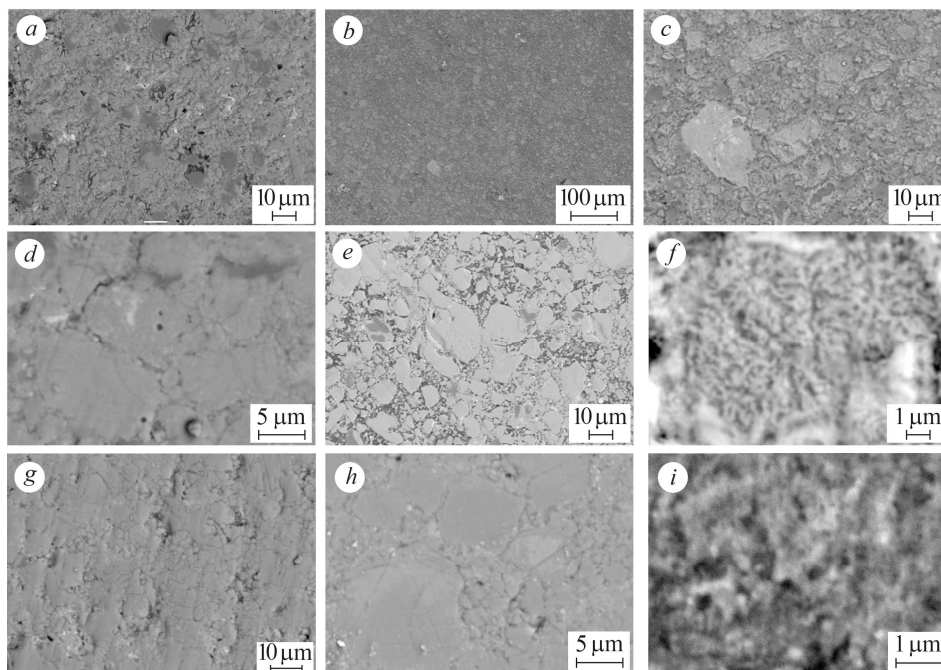


Рис. 5. Мікроструктура сплавів  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$  (a–f) та  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (g–i), спечених у водні способом ГДДР: тиск пресування  $2 \text{ t/cm}^2$  (a–c, g) та  $5 \text{ t/cm}^2$  (d–f, h, i);  $T_{\text{DR}} = 840^\circ\text{C}$  (a, d) та  $950^\circ\text{C}$  (b, c, e–i); чорні ділянки – пори.

Fig. 5. Microstructure of the alloy sintered in hydrogen under HDDR:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$  (a–f) and  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$  (g–i); pressing pressure  $2 \text{ t/cm}^2$  (a–c, g) and  $5 \text{ t/cm}^2$  (d–f, h, i);  $T_{\text{DR}} = 840^\circ\text{C}$  (a, d) and  $950^\circ\text{C}$  (b, c, e–i); black areas are holes.

Властивості матеріалів  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ , спечених ГДДР. Способом ГДДР за температури ДР  $950^\circ\text{C}$  спікали формовки зі сплаву  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ , отримані пресуванням порошку під тиском від 2 до  $20 \text{ t/cm}^2$ . Зі знімків мікроструктури матеріалу, спеченого після пресування порошку під тиском  $2 \text{ t/cm}^2$ , видно, що матеріал має високу пористість, але менше тріщин, ніж після спікання за умов ГД (рис. 5g).

Мікроструктура сплаву  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Zr}, \text{Cu})_{17}$ , спресованого під тиском  $5 \text{ t/cm}^2$  і спеченого за умов солід ГДДР. Підвищення тиску під час пресування порошку призводить до зниження пористості спеченого матеріалу (рис. 5h). Грубі частинки оточені дрібними. Розмір зерен різних фаз коливається в діапазонах 100...220 nm і 115...200 nm (рис. 5i).

Порошок з грубими частинками, зокрема, отриманий помелом сплаву з  $v = 100 \text{ rpm}$ ,  $\tau = 60 \text{ min}$ , погано спікається навіть після пресування під тиском  $20 \text{ t/cm}^2$ .

**Обговорення результатів. Здрібнення мікроструктури до нанорівня.** Таким чином, експериментально показано, що дисперсність мікроструктури мате-



ріалів після ГДДР залежить від їх вихідного стану та умов (параметрів) реалізації ГДДР: дисперсність диспропорціонованого матеріалу – від дисперсності його мікроструктури перед ГД та параметрів взаємодії з воднем; дисперсність рекомбінованого сплаву – від дисперсності продуктів диспропорціонування (ця залежність пряма).

Припущення про можливість змінювати дисперсність диспропорціонованого сплаву висунуто на основі відомих даних про особливості зміни морфології продуктів диспропорціонування. Реакція диспропорціонування розпочинається на межах зерен вихідної фази. Дисперсність продуктів реакції має градієнт в напрямку, перпендикулярному до фронту диспропорціонування і зменшується з віддаленням від нього до меж зерен вихідної фази. Щоб підвищити дисперсність продуктів диспропорціонування, перед ГДДР необхідно здрібнити мікроструктуру вихідної фази. Розмір її зерен повинен бути таким, щоб фронт диспропорціонування досягав центру зерна раніше, ніж виростуть зерна фаз-продуктів диспропорціонування. Для здрібнення мікроструктури сплаву перед ГДДР використали високоенергетичний помел.

Другим аспектом керування дисперсністю матеріалів під час ГДДР є підбір параметрів ГД. Визначальним є тиск водню. Дослідженнями диспропорціонування сплавів на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  виявили залежність між тиском водню та температурою [31]. Так, зниження тиску водню під час ГД супроводжується підвищенням температури, необхідної для реакції. Зниження тиску водню також супроводжується зменшенням швидкості диспропорціонування. Іншим важливим параметром водневого оброблення способом ГДДР є тривалість реакції під час диспропорціонування. Так, у розмеленому сплаві КС37, який диспропорціонував за тиску водню 0,4 МПа, виявили градієнт дисперсності мікроструктури: розмір зерен зменшується від меж зерен, де починався розпад вихідної фази, до їх центру. Знизивши тиск водню під час диспропорціонування до 0,2 МПа і збільшивши тривалість взаємодії до  $\approx 2$  h, градієнта розміру зерен мікроструктури не виявили.

Якщо попередньо здрібнити мікроструктуру сплаву та знизити тиск водню під час диспропорціонування на порядок, з 4 до 0,2...0,4 МПа, то дисперсність мікроструктури після ГДДР підвищиться з  $\leq 1$   $\mu\text{m}$  [20] до 40...140 nm. Тобто з підвищенням дисперсності продуктів диспропорціонування збільшується дисперсність рекомбінованої фази.

Таким чином, експериментально показано, що існує пряма залежність між дисперсністю мікроструктури сплаву в диспропорціонованому та рекомбінованому станах: з дисперсніших фаз-продуктів диспропорціонування формуються дисперсніші рекомбіновані фази. Надзвичайно важливим є той факт, що можливе формування наноструктури.

Після ГДДР у розмеленому двофазному ( $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ) сплаві виявлено різну дисперсність різних фаз. Так, фаза з більшим вмістом самарію ( $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ) дисперсніша. Оскільки фазові перетворення під час ГДДР відбуваються за механізмом зародження і росту нових фаз шляхом дифузії компонентів сплаву [32], то у фазі з більшим вмістом важкого самарію дифузія повільніша. Це спричиняє здрібнення зерен фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  до нанорівня. Водночас лише частина зерен фази  $\text{SmCo}_5$  має нанорозміри.

**Механізм анізотропії.** Пояснимо механізм формування анізотропії схематично (рис. 6). Розглянемо частинку-монокристал (рис. 6, поз. 1). Вона анізотропна (вісь легкого намагнечування позначено стрілкою), оскільки сплав мололи за умов, необхідних для отримання анізотропних частинок. Параметри реалізації ГД мають бути такі, щоб у частинці були залишки вихідної феромагнетної фази (наприклад,  $\text{SmCo}_5$ ) (рис. 6, поз. 2). Осі легкого намагнечування цих залишків напрямлені так, як у вихідній частинці, тобто паралельно між собою. Під час ДР

залишки фази  $\text{SmCo}_5$  будуть центрами кристалізації нових зерен рекомбінованої фази цього складу ( $\text{SmCo}_5$ ) (рис. 6, поз. 3). Як відомо, центри кристалізації задають кристалографічні напрямки зерен, які на них ростуть. Тому після завершення рекомбінування осі легкого намагнетчування зерен фази  $\text{SmCo}_5$  будуть напрямлені однаково – частинка буде анізотропною (рис. 6, поз. 4).

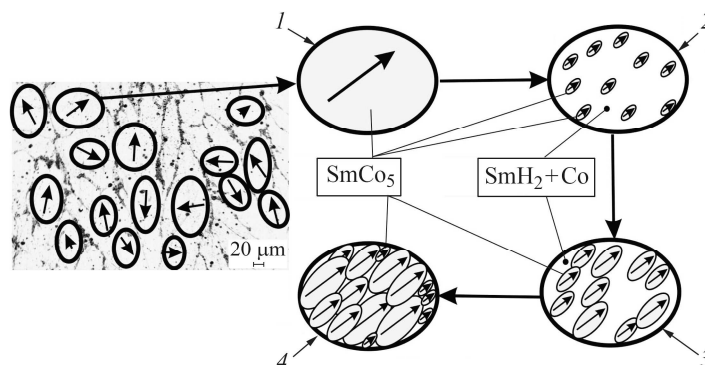


Рис. 6. Схема механізму формування анізотропії у феромагнетних сплавах РЗМ–ПМ під час ГДДР. Частинка порошку: розмеленого сплаву (1); після ГД зі залишками феромагнетної фази (2); на початку рекомбінування (3) та після його завершення (4).

Fig. 6. Scheme of the texture memory mechanism in REM–TM ferromagnetic alloys under HDDR. A powder particle: milled alloy (1); after HD with remaining ferromagnetic phase (2); at the recombination start (3); after recombination (4).

Вище зазначали, що тиск водню та тривалість диспропорціонування впливають на швидкість взаємодії. Ці два параметри є визначальними для застосування ГДДР для отримання анізотропних матеріалів. Щоб диспропорціонувати матеріал, його нагрівають у водні до температури рівної або трохи вищої за температуру диспропорціонування ( $T \geq T_{\text{HD}}$ ) і охолоджують. Зниженням тиску водню зменшують швидкість реакції розпаду вихідної феромагнетної фази. Коли тиск водню досягає певного значення, то для повного розпаду вихідної фази не достатньо нагріти матеріал у водні до  $T \geq T_{\text{HD}}$  і охолодити. Тобто після ГД за пониженого тиску водню у сплаві є залишки вихідної феромагнетної фази. Цю закономірність реакції диспропорціонування використовують для отримання анізотропних матеріалів.

Необхідно зазначити, що автори, які дотримуються іншої точки зору на механізм формування анізотропії у матеріалах після оброблення ГДДР, так само реалізують ГД за понижених тисків водню [24, 25]. Легко пояснити вплив легування сплавів, наприклад Zr чи Ga, на утворення в них текстури. Експериментально показано, що введення у сплави невеликої кількості інших елементів [33] спричиняє суттєве сповільнення реакції диспропорціонування. За тих же умов ГД у нелегованому сплаві феромагнетна фаза розпадається повністю, а у легovanому є її залишки.

Є кілька зауваг щодо відмінності між нашим розумінням механізму формування анізотропії та літературними даними. В огляді [13] експериментальних результатів про умови та механізм отримання анізотропних матеріалів під час ГДДР наявність залишків феромагнетної фази після ГД подали як один із можливих механізмів формування анізотропії. Однак експериментальних результатів на підтвердження цього не навели. У найновіших працях [24, 25, 34], отриманих зі застосуванням найсучасніших методів досліджень, доводять тезу про вплив кристалографічного орієнтування фази  $\text{Fe}_2\text{V}$  на текстуру феромагнетної фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . Але є принаймні два дискусійні аспекти. У згадуваних публікаціях не перевіряли присутності залишків фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  після ГД. Припустимо, що причиною виникнення анізотропії є кристалографічні властивості фази  $\text{Fe}_2\text{V}$  після

ГД. Але така фаза не утворюється під час ГДДР у сплавах системи самарій–кобальт. Для всебічного обґрунтування нашої точки зору необхідні додаткові експерименти. Зокрема, слід застосувати методи проникаючої електронної мікроскопії і фазового аналізу шляхом дифракції електронів. Цим покажемо залишки вихідної феромагнетної фази у сплаві після диспропорціонування, як зробили раніше [24, 25], детально описавши морфологію фази Fe<sub>2</sub>V.

Торкаючись розбіжностей між нашими та літературними даними, необхідно зазначити ще один важливий аспект. Подаючи результати досліджень умов отримання анізотропних матеріалів способом ГДДР, найперше на основі Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V, наводять результати РФА. Зазвичай після ГД за цими результатами не виявляють фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V. Однак це можна пояснити тим, що у сплаві є мала кількість фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V і вона у високодисперсному стані. Тому її піки мають занадто низьку відносну інтенсивність і губляться у фоні. Якщо ж частинки порошку помстити у магнетне поле, то вони зорієнтуються. Ефект спричинений магнетно анізотропними залишками фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V. За дифрактограмою, знятою зі зорієнтованого порошку, можна виявити присутність фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V (див. рис. 3с).

**Спінання сплавів за понижених температур у водні.** Нові експериментальні результати про мікроструктуру сплавів на основі фаз Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>V, SmCo<sub>5</sub> і Sm<sub>2</sub>So<sub>17</sub>, спечених за понижених температур шляхом ініційованих воднем фазових перетворень (ГДДР), підтверджують перспективність застосування такого підходу для отримання матеріалів з високодисперсною мікроструктурою.

З фізичної точки зору є принаймні три чинники, завдяки яким можливе зниження температури спікання феромагнетних матеріалів у водні. Перший – ініційовані воднем фазові перетворення: диспропорціонування – розпад вихідної феромагнетної фази шляхом дифузії на кілька фаз та рекомбінування – відновлення вихідної фази з продуктів диспропорціонування, також шляхом дифузії [35, 36]. Другий – присутність у сплаві, який спікають, твердого розчину водню як на етапі ГД (реалізують його у водні), так і на етапі ДР – під час ДР розпадається гідрид гідридотвірного металу і водень шляхом дифузії виходить зі сплаву. Тобто під час ГДДР відбуваються процеси внаслідок дифузії і твердий розчин водню у сплаві її пришвидшує [37].

З іншого боку, спікання – процес, фізичним механізмом якого є дифузія [32, 38]. Тому зменшення кінетичної енергії атомів внаслідок зниження температури спікання від 1050...1080°C для сплавів Nd–Fe–V, чи від 1100...1180°C для сплавів системи Sm–Co до ≤ 950°C і можливе сповільнення дифузії компенсується підвищенням її швидкості в результаті фазових перетворень та наявності твердого розчину водню. Третім чинником, позитивним для спікання за понижених температур, є дисперсність частинок матеріалу. Як показано металографічними дослідженнями, у порошку є високодисперсна фракція (≈ 0,5 μm). Згідно з літературними даними, з підвищенням дисперсності частинок швидкість спікання зростає [38]. До того ж відзначають ефект [32] “надактивності” під час спікання порошків з розмірами частинок ≤ 0,1 μm (100 nm). Так, зменшення розмірів частинок до мікронних розмірів супроводжується зниженням температури спікання від 0,9 до 0,6...0,7T<sub>melt</sub>.

Спінання феромагнетних матеріалів на основі сполук РЗМ–ПМ відбувається вже на етапі гідрування–диспропорціонування внаслідок останньої реакції. Вплив зміни тиску пресування – з 2 до 5 t/cm<sup>2</sup> – під час приготування формовки помітний після спікання ГД: спечений матеріал має вищу щільність після пресування за більшого тиску. Після рекомбінування пористість матеріалів знижується.

Пошуки нових способів спікання феромагнетних матеріалів за понижених температур зумовлені необхідністю отримання наноструктурованих анізотропних матеріалів. Аналізуючи перші результати нових досліджень, необхідно зазна-

чити про проблемний аспект спікання способом ГДДР: неомогенність здрібнення мікроструктури. Такий результат отримали для всіх досліджених сплавів. Причини цього відомі і їх є кілька: неомогенність порошоків за розмірами частинок; особливості протікання реакції диспропорціонування; застосування низького тиску водню тощо. Низький тиск водню під час ГД застосовували для одержання нанорозмірних залишків недиспропорціонованої фази (так отримують магнетно анізотропний матеріал). За низького тиску водню швидкість реакції знижується. Оскільки і розміри частинок порошоків, і зерен в них різняться майже на порядок, то найдрібніші частинки/зерна диспропорціонують повністю, а грубі – лише частково. В областях сплаву, де диспропорціонування не відбулося, мікроструктура нездрібнена. Для підвищення гомогенності мікроструктури необхідно: гомогенізувати порошок за розміром частинок; оптимізувати параметри ГД (тиск водню, температуру, тривалість реакції), а також умови пресування порошоків як для досягнення найнижчої пористості, так і найвищого ступеня текстур.

Запропонований підхід для спікання ферромагнетних матеріалів має технологічні переваги перед існуючими аналогами. Зокрема, непотрібно витримувати за найвищої температури нагрівання, як для спікання при 970°C [39]. Також цей процес реалізують без застосування складних прес-форм, необхідних під час екструзії, чи додаткового обладнання для іскрового плазмового спікання. Ще одним позитивним аспектом є те, що способом ГДДР отримують матеріали для анізотропних спечених магнетів. Цей спосіб є базою для подальшого розвитку досліджень з отримання магнетів з високими властивостями.

### **ВИСНОВКИ**

Експериментально показано можливість керувати розміром зерен мікроструктури ферромагнетних сплавів на основі РЗМ–ПМ під час оброблення методом ГДДР. Запропоновано спосіб реалізації водневого оброблення ферромагнетних сплавів для формування в них частково нанорозмірної мікроструктури. Він включає попереднє здрібнення мікроструктури шляхом механохімічного помелу матеріалу у водні та термічне воднево-вакуумне оброблення (ГДДР). Описано механізм керування дисперсністю мікроструктури, який базується на залежності розмірів зерен рекомбінованого сплаву від дисперсності продуктів диспропорціонування. Для формування високодисперсної суміші продуктів диспропорціонування використано закономірність зміни їх морфології – градієнт дисперсності. Експериментально доведено механізм формування магнетокристалографічної анізотропії під час оброблення ферромагнетних матеріалів РЗМ–ПМ методом ГДДР: матеріали будуть анізотропними, якщо реакція диспропорціонування не завершена, тобто є залишки ферромагнетної фази. Експериментально показано можливість спікання ферромагнетних сплавів РЗМ–ПМ за понижених температур у водні способом ГДДР. Зниження температури можливе через пришвидшення дифузії компонентів сплавів завдяки фазовим перетворенням, ініційованих воднем (диспропорціонування і рекомбінування); наявності твердого розчину водню та високій дисперсності частинок порошоків, які спікають.

*РЕЗЮМЕ.* Изложены основные этапы и методы обработки в водороде ферромагнитных материалов на основе соединений редкоземельных и переходных металлов –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  – для получения наноструктурированных анизотропных спеченных магнитов. Показано, что применение комбинированной водородной обработки, на основе модифицированного способа гидрирования–диспропорционирования–десорбции–рекомбинации (ГДДР), микроструктура ферромагнитных сплавов измельчается до наноразмера. Экспериментально доказано механизм получения магнитно анизотропных материалов путем ГДДР: материалы анизотропные, если после диспропорционирования сохранены остатки исходной фазы. Доказана возможность применения водородной обработки путем ГДДР для спекания ферромагнитных наноструктурированных материалов.

**SUMMARY.** The main stages and methods of hydrogen treatment of ferromagnetic materials based on rare-earth and transition metal compounds –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  and  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  – are presented for obtaining the nanosized anisotropic sintered magnets. It is shown that the use of the combined hydrogen treatment based on the modified hydrogenation–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) results in a refinement of the ferromagnetic alloy microstructures up to nanograins. The mechanism of obtaining the anisotropy memory in materials proceeded by HDDR is proved by an experiment: materials are anisotropic if the initial phase remains remains after disproportionation. The possibility to use hydrogen treatment by HDDR for sintering of ferromagnetic nanograin materials is proved.

**Автор висловлює подяку проф. Панасюку В. В. за підтримку в отриманні результатів та допомогу в обговоренні і підготовці матеріалів до друку.**

1. *Kuhrt C.* Processing of permanent magnet materials based on rare earth-transition metal intermetallics // *Intermetallics*. – 1995. – **3**, № 4. – P. 255–263.
2. *Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient* / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. Ping Liu // *Adv. Mater.* – 2011. – **23**. – P. 821–842.
3. *Liu P. J.* Nanoscale Magnetic Materials and Applications / Ed. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer. – London: Springer, 2009. – 732 p.
4. *Poudyal N. and Liu J. P.* Advances in nanostructured permanent magnets research // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – **46**. – P. 1–23.
5. *Renewables 2018 Global Status Report* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [www.ren21.net/gsr-2018](http://www.ren21.net/gsr-2018).
6. *Global EV Outlook 2017* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/GlobalEVOutlook2017.pdf>.
7. *Nasa's X-57 electric plane and other experimental US aircraft* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [www.bbc.co.uk/newsround/36573999](http://www.bbc.co.uk/newsround/36573999).
8. *Novamag Permanent Magnets* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.novamag.eu>.
9. *Fabrication of bulk nanocomposite magnets via severe plastic deformation and warm compaction* / C. Rong, Y. Zhang, N. Poudyal, X. Xiong, M. J. Kramer, and J. P. Liu // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – **96**. – P. 102513.
10. *Densification of nanocrystalline NdFeB magnets processed by electro-discharge sintering – microstructure, magnetic, and mechanical properties* / L. Leich, A. Röttger, W. Theisen, and M. Krengel // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – **460**. – P. 454–460.
11. *Magnetic properties and magnetization behaviors of die-upset anisotropic (CeNd)–Fe–B multiphase magnets* / C. Jin, R. Chen, X. Tang, J. Ju, W. Yin, Z. Wang, M. Li, D. Lee, and A. Yan // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – **449**. – P. 313–318.
12. *Properties of SPS-processed permanent magnets prepared from gas-atomized Nd–Fe–B powders* / T. Tomse, J. Jacimovic, L. Herrmann, F. Greuter, R. Simon, S. Tekavec, J.-M. Dubois, and S. Kobe // *J. Alloys and Compounds*. – 2018. – **744**. – P. 132–140.
13. *Cannesan N. and Harris I. R.* Aspects of NdFeB HDDR powders: fundamentals and processing // *Bonded Magnets, NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* / Ed. by G. C. Hadjipanayis. – 2002. – **118**. – P. 13–36.
14. Булик І. І., Тростянчин А. М., Лютий П. Я. Вплив умов помелу у водні та вакуумної обробки на фазовий склад сплаву на основі  $\text{SmCo}_5$  // *Порошкова металургія*. – 2013. – **52**, № 7/8. – P. 9–20.
15. *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, А. М. Тростянчин, В. В. Бурховецький, І. В. Борух, З. А. Дурягіна, І. А. Лемішка // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 4. – С. 100–105.  
(*Dependence of the phase composition of  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  alloy on the conditions of milling in hydrogen* / І. І. Bulyk, А. М. Trostianchyn, V. V. Burkhovetskyi, I. V. Borukh, Z. A. Duryahina, and I. A. Lemishka // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 4. – P. 593–599.)
16. Булик І. І., Лютий П. Я. Вплив тиску водню на особливості диспропорціонування  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2013. – **35**, № 9. – С. 1283–1294.
17. *Особливості ГДДР за низьких тисків водню у стопах системи Nd–Fe–B* / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, В. В. Бурховецький, В. Ю. Таренков // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2014. – **36**, № 7. – С. 903–916.

18. *CCP14* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ccp14.ac.uk>.
19. *FullProf Suite* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ill.eu/sites/fullprof>.
20. Булик І. І., Бурховецький В. В. Зміна мікроструктури розмеленого сплаву на основі  $\text{SmCo}_5$  під час диспропорціонування у водні та рекомбінування // Порошкова металурґія. – 2015. – **54**, № 9/10. – С. 134–146.
21. Зміна мікроструктури  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  під час диспропорціонування у водні / І. І. Булик, В. В. Бурховецький, В. Ю. Таренков, П. Я. Лютий // Металлофізика и новейшие технологии. – 2013. – **35**, № 10. – С. 1437–1449.
22. Влияние водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава  $\text{KC37}$  ( $\text{SmCo}_5$  – основа) / И. И. Булык, В. Н. Варюхин, В. Ю. Таренков, В. В. Бурховецкий, С. Л. Сидоров // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – **23**, № 4. – С. 67–82.
23. Особливості взаємодії з воднем розмеленого сплаву на основі  $\text{SmCo}_5$  / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, В. В. Бурховецький // Порошкова металурґія. – 2013. – № 9/10. – С. 56–66.
24. Mechanism of the texture development in hydrogen–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) processed Nd–Fe–B powders / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, K. Güth, and O. Gutfleisch // Acta Materialia. – 2015. – **85**. – P. 42–52.
25. Crystallographic alignment of  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  for texture memory in hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination processed Nd–Fe–B powders / T.-H. Kim, M.-C. Kang, J.-G. Lee, H.-W. Kwon, D. S. Kim, and C.-W. Yang // J. Alloys and Compounds. – 2018. – **732**. – P. 32–42.
26. HDDR of Sm–Co alloys using high hydrogen pressures / A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Müller // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – **192**. – P. 73–76.
27. Патент України № 116890. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd–Fe–B / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, І. В. Борух, В. В. Бурховецький. – Опубл. 25.05.2018; Бюл. № 10.
28. Патент України № 116891. Спосіб спікання магнетів зі сплавів на основі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  / І. І. Булик, М. В. Пилат. – Опубл. 25.05.2018; Бюл. № 10.
29. Патент України № 117119. Спосіб спікання магнетів зі сплавів на основі  $\text{SmCo}_5$  / І. І. Булик, І. В. Борух, В. В. Бурховецький. – Опубл. 25.06.2018; Бюл. № 12.
30. Williams A. J., Gutfleisch O., and Harris I. R. S-HDDR induced cavitation in NdFeB // J. Alloys and Compounds. – 1996. – **232**. – L22–L26.
31. Book D. and Harris I. R. Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  and  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$  // J. Alloys and Compounds. – 1995. – **221**. – P. 187–192.
32. Скороход В. В., Солонин С. М. Физико-металлургические основы спекания порошков. – М.: Металлурґія, 1984. – 159 с.
33. Булик І. І., Пилат М. В. Вплив вмісту титану на параметри диспропорціонування в водні стопів  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ti}_x$  ( $x = 1,7; 0,95; 0,5; 0,2$  і  $0,1$ ) // Металлофізика и новейшие технологии. – 2016. – **38**, № 5. – С. 697–707.
34. Effect of desorption and recombination on texture development in hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination processed Nd–Fe–B magnets / T.-H. Kim, B.-S. An, H.-R. Cha, J.-G. Lee, H.-W. Kwon, and C.-W. Yang // J. Alloys and Compounds. – 2016. – **672**. – P. 582–589.
35. Gutfleisch O. and Harris I. R. Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1996. – **29**. – P. 2255–2265.
36. Kinetics and some general features of hydrogen induced diffusive phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type alloys / V. A. Goltsov, S. B. Rybalka, D. Fruchart, and V. Didus // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. V. A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopereya, 2001. – P. 368–390.
37. Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: ФМІ НАНУ, 1998. – 206 с.
38. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
39. Nd–Fe–B permanent magnets fabricated by low temperature sintering process / J. W. Kim, S. H. Kim, S. Y. Song, and Y. D. Kim // J. Alloys and Compounds. – 2013. – **551**. – P. 180–184.

Одержано 09.10.2018