

# ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В МАГНИТНОМ СПЛАВЕ $Nd_2Fe_{14}B$ В ХОДЕ ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ОБРАТИМЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

*Е. Ю. Краюшкина, С. Б. Рыбалка, В. Ю. Юрасова*

Брянский государственный технический университет  
kineticx@bk.ru

*Исследована кинетика и особенности формирования нанокристаллической структуры при прямом и обратном фазовых превращениях в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , индуцированных воздействием водорода. Установлено, что водородно-вакуумная обработка, осуществляемая в соответствии с кинетическими данными о превращениях в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , приводит к образованию гомогенной нанокристаллической структуры со средним размером зерен  $\sim 300$  нм. Показано, что проведение прямого и обратного превращений с учетом параметров, определяющих их кинетику, таких, как температура и время проведения обработки, позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен основной магнитотвердой<sup>1</sup> фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ . Температура и время являются основными технологическими факторами получения постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой без использования сложных и дорогостоящих процедур легирования.*

## Введение

Постоянные магниты из сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  обладают наилучшими магнитными свойствами. Из курсов физики твердого тела и физики металлов в частности [1, 2], известен подход к обработке металлов и сплавов, основанный на установлении определенного соответствия: «условия обработки – особенности микроструктуры – физические свойства». Другими словами, этот подход подразумевает под собой следующие важные стадии:

– исследование особенностей кинетики превращений во время обработки и затем построение на их основе изотермических кинетических диаграмм (Т-Т-Т<sup>2</sup> диаграмм);

---

<sup>1</sup> Магнитотвердые материалы – материалы с большой коэрцитивностью. Коэрцитивность – производное слово от коэрцитивная сила – напряженность размагничивающего поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается. (Прим. редактора).

<sup>2</sup> Т-Т-Т – аббревиатура от англ. «Transformation – Temperature – Time». В переводе «Превращение – Температура – Время. (Прим. редактора).

– исследование особенностей микроструктуры при различных условиях превращений в соответствии с Т-Т-Т диаграммами;

– исследование взаимосвязи между полученной микроструктурой и некоторыми физическими свойствами (механическими, магнитными и т. п.) обработанных сплавов.

Этот подход был успешно применен не только в отношении обработки индивидуальных металлов и сталей, но также и для таких магнитотвердых сплавов, как  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Al-Ni-Co}$ ,  $\text{Co-Cu-Ce}$  и др. [3–5]. В частности постоянные магниты на основе сплавов типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (где R – Nd, Er, Pr, Tb и др.) обладают наилучшими магнитными свойствами с максимальной магнитной энергией ( $\sim 400$  кДж/м<sup>3</sup>) и экстремальными значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции [6]. Улучшение магнитных свойств сплавов позволит миниатюризировать устройства с их использованием, что также предполагает значительную практическую актуальность.

В настоящее время существует много подходов к улучшению магнитных свойств, например, на основе методов порошковой металлургии [7]: механическое сплавление [9], горячее прессование [10], спекание, а также быстрое охлаждение [8] и т. п. Однако у всех этих методов есть недостатки. Например, магниты, полученные спеканием порошков, образованных распылением металлических расплавов, не показывают существенного улучшения коэрцитивности [11, 12].

Такешитой и Накаемой [13–15] был предложен новый метод улучшения магнитных свойств, так называемый HDDR<sup>3</sup>-процесс, основанный на индуцированных водородом фазовых и структурных превращениях в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Этот метод водородной обработки является уникальным методом получения нанокристаллических порошков сплава Nd-Fe-B для производства постоянных магнитов с улучшенными магнитными свойствами [15–19].

С точки зрения физики твердого тела HDDR-процесс представляет собой индуцированные водородом прямые и обратные фазовые превращения [20–23]. Прямое фазовое превращение осуществляется в атмосфере водорода ( $\sim 0,1$  МПа) при температуре 600–900 °С. В результате взаимодействия сплава с водородом исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  распадается на следующие фазы по схеме [21]:



Последующее удаление водорода из распавшегося на фазы гидрированного сплава приводит обратному фазовому превращению с рекомбинацией образовавшихся фаз в исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :



но уже с субмикронным размером зерен [21].

Как правило, HDDR-процесс основан на эмпирических подходах, при которых обработка в водороде и вакууме ведется при различных экспериментально

---

<sup>3</sup> HDDR – аббревиатура от англ. “Hydrogenation – Decomposition – Desorption – Recombination”. В переводе на русский: «Гидрогенизация – Распад – Десорбция – Рекомбинация» (прим. редактора).

подобранных значениях температуры и длительности обработки (от 30 мин до 2–3 ч в водороде и от 30 мин до 1 ч в вакууме [13–19]). В некоторых случаях, когда вышеописанные схемы HDDR процесса были применены к сплавам типа Nd-Fe-B с различным химическим составом, это приводило к процессам аномального роста зерен магнитотвердой Ф-фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и к уменьшению коэрцитивности.

Исследования в работах [24, 25, 26] показали, что коэрцитивность постоянных магнитов Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B является функцией времени и температуры осуществления процессов фазовых превращений в сплавах типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, индуцированных водородом. С другой стороны, как это было показано ранее, процесс HDDR протекает в твердом состоянии вещества, и развитие фазовых превращений в сильной степени зависит от температуры и давления водорода [20–23].

Таким образом, для оптимизации магнитных свойств необходимо управлять кинетикой индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Следовательно, установление взаимосвязи «кинетика превращения – микроструктура – магнитные свойства» в сплавах типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B является важной задачей, и можно предположить, что ее решение приведет к улучшению HDDR-технологии. Поэтому, основная цель настоящей работы состоит в том, чтобы установить зависимость между кинетикой индуцированных водородом фазовых превращений и особенностями микроструктуры в сплаве Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

### Экспериментальные методы и процедуры

Эксперименты были выполнены на сплаве с составом близким к Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, полученном сплавлением 15 масс.% Nd, 77 масс.% Fe и 8 масс.% В. Сплав был подготовлен дуговой плавкой в атмосфере высокочистого аргона и затем измельчен в порошкообразное состояние до размера частиц 50–600 мкм. После этого порошок сплава был подвергнут обработке по схеме, более подробно описанной ниже: в атмосфере водорода при давлении 0,1 МПа и затем в вакууме при ~ 1 Па. Была принята следующая технологическая процедура обработки. Сплавы сначала нагревались в вакууме до необходимой температуры; затем при той же постоянно поддерживаемой температуре реакционная камера заполнялась водородом, с целью осуществления прямого фазового превращения индуцированного водородом, т. е. обеспечения распада исходного сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B на NdH<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B и α-фазу Fe. Исследование развития фазовых превращений было выполнено на специальной водородно-вакуумной установке с использованием магнитометра Садикова [20, 21]. После завершения прямого превращения водород откачивали из реакционной камеры, что приводило к развитию обратного фазового превращения, то есть к рекомбинации распавшихся фаз в начальную фазу Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Когда процедура обратного превращения заканчивалась, порошок из сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B охлаждался до комнатной температуры в вакууме.

Проведенные эксперименты позволяют установить время, необходимое для развития прямых и обратных фазовых превращений и построить кинетические кривые в координатах «степень фазового превращения – время пре-

вращения» [21]. В частности на рис. 1,а представлены кинетические кривые прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2) фазовых превращений, полученные при давлении водорода 0,1 МПа, в вакууме  $\sim 1$  Ра и температуре 730 °С. На основе полученных кинетических кривых была выполнена термообработка в водороде и вакууме для исследования особенностей микроструктуры сплава, схема которой показана на рис. 1,б.

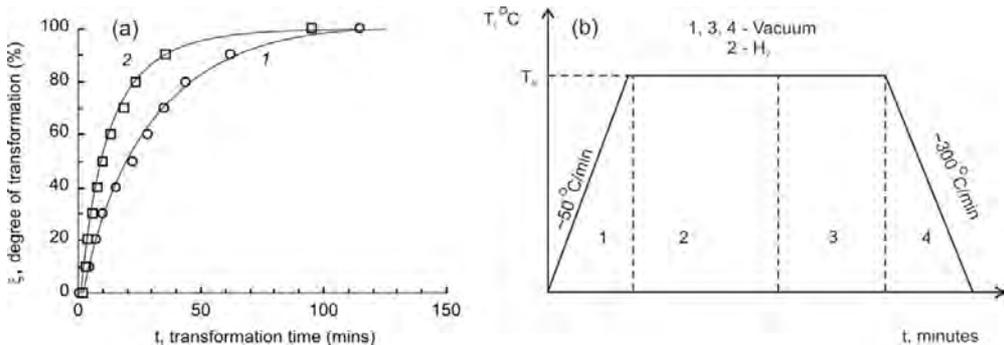


Рис. 1. Кинетические кривые для прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2), индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (а). Температурная схема проведения эксперимента получения образцов сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  для изучения микроструктуры

В соответствии со схемой на рис. 1,б в образце сначала индуцировалось прямое фазовое превращение (область 2 на рис. 2,б), кинетические данные для которой установлены в соответствии с рис. 1,а. Затем после было инициировано обратное превращение путем удаления водорода из камеры (область 3 на рис. 2,б), которое проводилось до достижения определенной степени обратного превращения (в нашем случае 20, 50, 80 и 100 %) в соответствии с данным рис. 1,а. Далее образец  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  охлаждался в вакууме со скоростью  $\sim 300$  °С/мин (область 4 на рис. 2,б). После завершения обработки проводилось исследование микроструктуры полученных образцов. Микроструктура исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM T300 с устройством для локального анализа Link 860–500. Обработка результатов локального анализа была выполнена с использованием специальных программ для микроанализа ZAF-4/FSL и SIA.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2,а представлено изображение СЭМ в режиме вторичных электронов микроструктуры исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  до фазовых превращений. Как видно, структура исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  представляет собой типичную для литых сплавов дендритную структуру с недостаточной магнитной изоляцией магнитотвердой  $\Phi$ -фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (серые области на рис. 2,а) и обогащенную неодимом (Nd-rich) межзеренную фазу (светлые области на рис. 2,а).

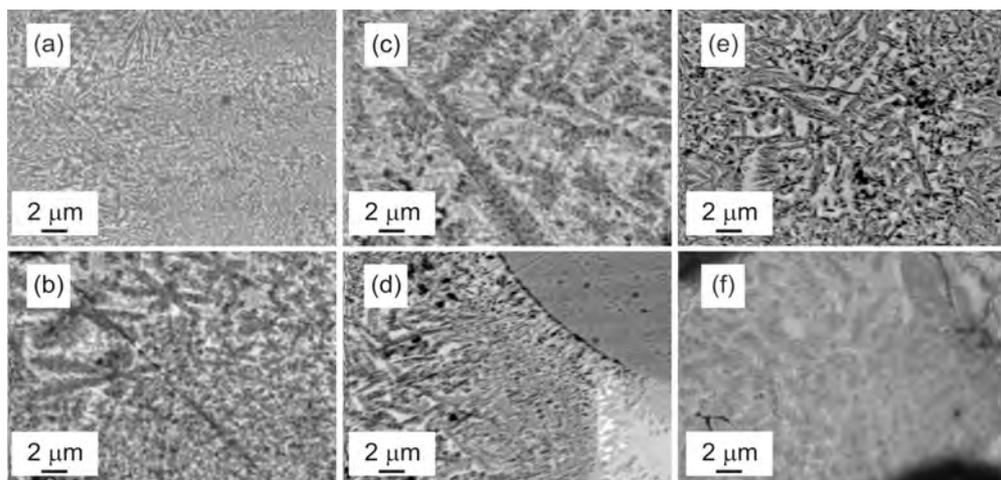


Рис. 2. Изображения СЭМ шлифов: исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после прямого фазового превращения в течение 115 минут (b); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 20 % в течение 4,25 мин (c); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 50 % в течение 10 мин (d); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 80 % в течение 23,5 мин (e); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до 100 % уровня в течение 95,0 мин (f)

На рис. 2, b представлено изображение микроструктуры, образованной после прямого фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , проведенного в атмосфере водорода при давлении 0,1 МПа, температуре 730 °С в течение 115 мин (в соответствии с рис. 1, a, кривая 1). В этом образце распавшийся сплав состоит из следующих основных фаз:  $\alpha$ -фазы железа (темные области на рис. 2, b) и фазы  $\text{NdH}_2$  (светлые области на рис. 2, b). Сравнение микроструктур распавшегося (см. рис. 2, b) и исходного (см. рис. 2, a) сплава показывает, что распавшийся сплав также обладает дендритной структурой.

На рис. 2, c приведено изображение сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до 20 % уровня (после обработки в вакууме при температуре 730 °С в течение 4,25 мин (см. рис. 1, a, кривая 2)). Как следует из этого рисунка, зарождение и рост новой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (темно-серые области на рис. 2, c) во время обратного фазового превращения начинается в фазе  $\text{NdH}_2$  (светлые области на рис. 2, c). Сначала фаза  $\text{NdH}_2$  разлагается с образованием металлического Nd при термодесорбции водорода, а затем атомы Fe диффундируют к атомам Nd и В с образованием фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Аналогичный механизм был обнаружен в [27] для сплава  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ , исследованного с использованием просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 2, d и рис. 2, e представлены изображения СЭМ образцов сплава после обратного фазового превращения до уровня 50 % (10,0 мин) и 80 % (23,5 мин). На рис. 2, f показано изображение сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после полного (100 %) обратного фазового превращения в течение 95 мин. В этом случае сплав состоит из магнитотвердой Ф-фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (серые области на рис. 2, f), обогащенной

межзеренной фазой Nd-rich (светлые области на рис. 2,f) с небольшим количеством  $\alpha$ -фазы Fe (темные области на рис. 2,f). Как видно из рис. 2,f, у обработанного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  нет выраженной дендритной структуры как в случае исходного сплава (см. рис. 2,a).

С целью более детального изучения микроструктурных особенностей были получены изображения СЭМ высокого разрешения начального (см. рис. 3,a) и конечного после прямого и обратного превращения (см. рис. 3,b) образцов сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

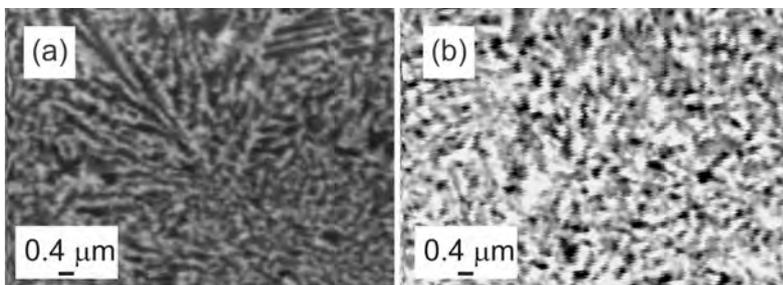


Рис. 3. Изображение СЭМ в высоком разрешении исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a) и сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после прямого и обратного фазовых превращений (b)

Как можно видеть по рис. 3,a, исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  имеет выраженную дендритную микроструктуру. Как следует из рис. 3b, прямая и обратная водородно-вакуумная обработка с контролем времени превращения в соответствии с кинетическими данными рис. 1,a и 1,b приводит к образованию морфологически упорядоченной гомогенной нанокристаллической структуры сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  с зернами основной магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (серые области на рис. 3,b) со средним размером  $\sim 300$  нм. Кроме того, из сравнения микроструктур представленных на рис. 3,a и 3,b следует, что прямое и обратное фазовые превращения приводят к уменьшению количества  $\alpha$ -фазы Fe (темные области на рис. 3). Это обстоятельство также является позитивным фактором для увеличения коэрцитивной силы постоянных магнитов [28–30].

Описанные выше результаты исследования микроструктуры хорошо согласуются с результатами работ [31, 32], в которых подобная микроструктура была получена после HDDR обработки сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  путем легирования основного сплава элементами Dy и Co [31] или Co, Zr и Ga [32]. В работе [33] было установлено, что при изменении одного из кинетических параметров, а именно давления водорода с 0,3 до 1,0 бар в процессе HDDR-обработки происходит формирование морфологически упорядоченной нанокристаллической гомогенной структуры в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , легированном Ga и Nb. Однако, в некоторых случаях, когда описанные выше схемы HDDR-обработки применялись к сплавам типа Nd-Fe-B с различным химическим составом, отмечались случаи аномального роста зерен магнитотвердой  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Ф-фазы до десятков и сотен микрометров [25, 34, 35] и, как следствие, к снижению коэрцитивной силы.

Существует объяснение процессов аномального роста магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , основанное на кинетических представлениях о фазовых пре-

вращениях. Как было показано в наших предыдущих работах [20–23], превращения в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  происходят по механизму зарождения и последующего роста фаз. В случае, когда индуцированное водородом прямое фазовое превращение в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  не было завершено, распавшийся сплав должен состоять из многофазной системы: нераспавшаяся фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ;  $\alpha$ -фаза Fe, гидридная фазы  $\text{NdH}_2$  и боридная фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$  (см. уравнение (1)). На этапе обратного превращения скопления нераспавшийся фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  будут выступать в качестве центров зарождения вновь образующейся фаз  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , зерна которой будут расти с большей скоростью, чем обычные вновь формируемые зерна  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . В результате получающаяся микроструктура должна состоять из большого числа зерен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  с малыми размерами и небольшого числа крупных зерен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [25, 34, 35].

В отличие от эмпирических подходов, водородно-вакуумная обработка сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , осуществляемая с помощью кинетической схемы (см. рис. 1,б), основанной на установленных кинетических данных (см. рис. 1,а), позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен, что приводит к формированию необходимой микроструктуры, соответствующей постоянным магнитам с высокой коэрцитивной силой. Эти наблюдения являются предпосылкой для улучшения коэрцитивности постоянных магнитов [3, 6, 28–30] на основе нанокристаллических порошков, полученных по описанной схеме обработки. Таким образом, предложенный подход, основанный на кинетических данных об индуцированных водородом фазовых превращениях в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , приводит к образованию нанокристаллической структуры, которая значительно повышает коэрцитивную силу постоянных магнитов без сложных и дорогостоящих процедур легирования.

## Выводы

1. Методом СЭМ было изучено формирование особенностей микроструктуры в магнитотвердых сплавах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в ходе индуцированных водородом фазовых превращений. Показано, что водородная обработка, осуществляемая в соответствии с установленными в изотермических условиях кинетическими данными, приводит к образованию нанокристаллической структуры сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Процесс зарождения и роста основной магнитной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при обратном фазовом превращении начинается вблизи областей гидридной фазы  $\text{NdH}_2$ . После завершения обратного фазового превращения сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  имеет морфологически упорядоченную гомогенную нанокристаллическую структуру с субмикронным размером зерен  $\sim 0,3$  мкм основной магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

2. Установлено, что проведение обработки с учетом кинетических данных об индуцированных водородом фазовых превращениях, позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для модифицированного метода получения нанокристаллических порошков из сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными свойствами.

## Список литературы

1. Cahn R. W., Kazuhiro H., Haasen P. *Physical Metallurgy*. New York: North-Holland. 1996.
2. Christian J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press. 2002.
3. Coey J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press. 2010.
4. Dovdalevskii Ya. M. *Alloying and thermal treatment of hard magnetic alloys*. Moscow: Metallurgiya. 1971.
5. Kekalo I. B., Samarin B. A. *Physical metallurgy of a precision alloys: Alloys with special magnetic properties*. Moscow: Metallurgiya. 1989.
6. Campbell P. *Permanent magnet materials and their application*. Cambridge: Cambridge University Press. 1994.
7. Sagawa M., Fujimura S., Togawa, Yamamoto N. H., Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 2083.
8. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W., Pinkerton F. E. Pr and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance magnets // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 2078.
9. Schultz L., Wecker J., Hellstern E. Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid reaction. 1987. Vol. 61. P. 3583.
10. Lee R. W. Hot-pressed neodymium iron-boron magnets // *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol. 46. P. 790.
11. Stademaier H. H., Lui N. C. Effect of mechanical comminution on the intrinsic coercivity of Fe-Nd-B sintered magnets // *Matter. Lett.* 1986. Vol. 4. P. 304.
12. Paik C. R., Mino H., Okada M., Homma H. Improvement of coercive force in Fe-Ce-Didymium-B powder prepared by conventional powder techniques // *IEEE Trans. Magn.* 1987. Vol. 23. P. 2512.
13. Takeshita T., Nakayama R. Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. Proc. X Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan. 1989. P. 551.
14. Takeshita T., R. Nakayama. Magnetic-Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment. Proc. of the XI Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburg, USA. 1990. P. 49.
15. Takeshita T. Present status of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process as applied to the production of magnets // *J. Alloys Comp.* 1993. Vol. 193. P. 231.
16. Gutfleisch O., Harris I. R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. Proc. XV Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. Dresden. 1998. P. 487.
17. Nakayama R., Takeshita T., Itakura M., Kuwano N., Oki K. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-recombination process // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. P. 412.
18. Takeshita T., Morimoto K. Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 5040.

19. Takeshita T., Nakayama R. Development of HDDR Process and Anisotropic Nd-Fe-B Bonded Magnets // *IEEE Trans. J. Magn. Jpn.* 1993. Vol. 8. P. 692.
20. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Fruchart D., Didus V. A. Kinetics and some general features of hydrogen-induced diffusive phase transformations in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys. In: *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, ed. by Goltsov, V. A., Kassiopeya Ltd.–Coral Gables: Donetsk. 2001. P. 367.
21. Rybalka S. B., Goltsov V. A., Didus V. A., Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 356-357. P. 390.
22. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Volkov A. F., Putilov Yu. G., Didus V. A. The effect of pressure on the kinetics of hydrogen induced by hydrogen diffusion phase transformation the alloy type R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B // *The Physics of Metals and Metallography*. 2000. Vol. 89. P. 48.
23. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Volkov A. F. Kinetics of the hydrogen-induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type // *Functional Materials*. 1999. Vol. 6. P. 326.
24. Takeshita T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing // *J. Alloys Comp.* 1995. Vol. 231. P. 51.
25. Harris I. R., McGuinness P. J. Hydrogen: Its use in the Processing of NdFeB-type Magnets and in the Characterization of NdFeB-type Alloys and Magnets. Proc. XI Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh. 1990. P. 29.
26. Gutfleisch O., Bollero A., Kirchner A., Hinz D. et al. Nanocrystalline hard magnets. Annual Report Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden. 2000. P. 11.
27. Gutfleisch O., Matzinger M., Fidler J., Harris I. R. Characterisation of solid-HDDR processed Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> alloys by means of electron microscopy // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 147. P. 320.
28. Kronmuller H., Durst K.-D. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1988. Vol. 74. P. 291.
29. Weizhong T., Schuzeng Z., Bing H. Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. Vol. 94. P. 67.
30. Fidler J., Schrefl T. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 5029.
31. Chen W., Gao R. W., Zhu M. G., Pan W. et al. Magnetic properties and coercivity mechanism of isotropic HDDR NdFeB bonded magnets with Co and Dy addition // *J. Magn. Magh. Mater.* 2003. Vol. 261. P. 222.
32. Kawashita Y., Waki N., Tayu T., Sugiyama T. et al. Magnetic properties of Nd-Fe-B system anisotropic HDDR powder made from segregated master ingots // *J. Magn. Magh. Mater.* 2004. Vol. 269. P. 293.
33. Guth K., Woodcock T. G., Schultz L., Gutfleisch O. Comparison of local and global texture in HDDR processed Nd-Fe-B magnets // *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 2029.
34. Estevez E., Fidler J., Short C., Harris I. R. Microstructural study of hot pressed HDDR Nd-Fe-B magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 951.

35. McGuinness P. J., Zhang X. J., Knoch K. G. et al. HDDR hot-pressed magnets: magnetic properties and microstructure // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 104–107. P. 1169.

## FORMATION OF ULTRAFINE NANOCRYSTALLINE MICROSTRUCTURE DURING HYDROGEN-INDUCED REVERSIBLE PHASE TRANSFORMATIONS IN $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ MAGNETIC ALLOY

*E. Yu. Krayushkina, S. B. Rybalka, V. Yu. Yurasova*

Physics department of Bryansk state technical university, Bryansk  
kineticx@bk.ru

Permanent magnets of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type alloys possess the best magnetic properties. New method to improve magnetic properties so-called HDDR-process (Hydrogenation-Decomposition-Desorption- Recombination) based on hydrogen-induced phase and structural transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type alloys which is a unique method to produce nanocrystalline powders of the Nd-Fe-B type for permanent magnets with improved magnetic properties. Direct hydrogen-induced phase transformation occurs in a hydrogen atmosphere ( $\sim 0,1$  MPa) at  $600\text{--}900$  °C, as a result of alloy interaction with hydrogen, the initial  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys decomposes into  $\text{NdH}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Fe}_2\text{B}$  and then following hydrogen evacuation from decomposed alloy lead to reverse hydrogen-induced phase transformation with recombination of decomposed phases into initial  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase, but now with submicron grains size, in accordance with a following phase scheme:



As a rule in many cases above HDDR-process are based on empirical approaches where treatment in hydrogen and vacuum occurs at different temperatures and processing time that lead to the abnormal grains growth processes of a hard magnetic  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  F-phase and as a result coercivity decrease. Our experiments were performed on original  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy in accordance with kinetic data obtained earlier. Figure 1 shows the SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy microstructure during reversible hydrogen-induced phase transformations carried out in accordance with the kinetic data of transformations. As a result above-mentioned treatment leads to a formation of nanocrystalline homogeneous microstructure of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy with average grains size  $\sim 300$  nm.

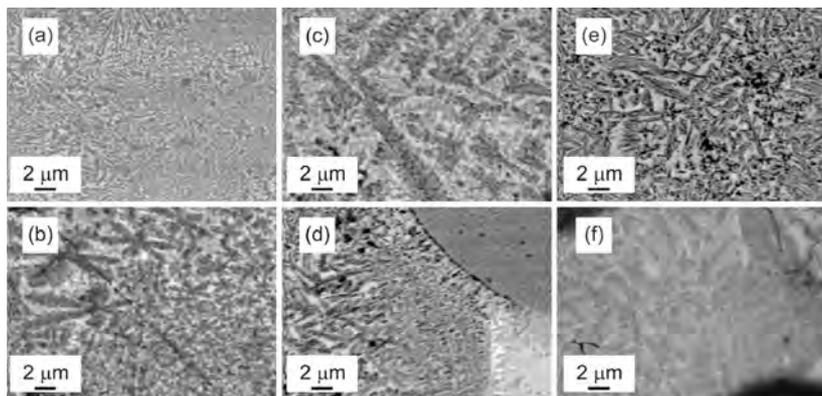


Fig. 1. (a) Scanning electron microscope (SEM) image of initial  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy. (b) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after direct phase transformation (115 minutes). (c) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 20% of reverse phase transformation (4.25 minutes). (d) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 50% of reverse phase transformation (10.0 minutes). (e) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 80% of reverse phase transformation (23.5 minutes). (f) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 100% of reverse phase transformation (95.0 minutes)