



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

Лаборатория энергоемких и каталитически активных веществ

Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Тепанов А.А., Мовлаев Э.А.

Изучение влияния процесса HDDR на морфологию интерметаллида

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Методическое руководство

Москва – 2017

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения 4f-редкоземельных (R) и 3d-переходных металлов с высоким содержанием железа R_2Fe_{17} являются важными в практическом и научном отношении материалами. С точки зрения фундаментальной физики 4f-3d интерметаллиды интересны тем, что в них сосуществуют магнитные подсистемы с локализованными 4f- и в значительной степени обобщенными 3d-электронами.

Создание высокоэнергетических магнитов на основе $Nd_2Fe_{14}B$ показало, что в принципе возможны хорошие и сравнительно дешевые магнитные материалы в случае интерметаллидов R-Fe с большим содержанием железа. Интерметаллиды ряда $R_2Fe_{14}B$ удачно сочетают высокую одноосную магнитокристаллическую анизотропию ($K_1 \sim 4 \cdot 10^6$ Дж/м³), экстремально большую величину намагниченности насыщения ($I_s \sim 1,61$ Тл), достаточно высокую температуру Кюри (~ 600 К) и относительную дешевизну компонентов. Все это вывело постоянные магниты на основе соединений $R_2Fe_{14}B$ в лидирующую группу современных магнитотвердых материалов.

Основными характеристиками магнитных материалов являются коэрцитивная сила H_c , индукция B_r и максимальная удельная магнитная энергия W_m , отдаваемая материалом в пространство.

Магнитная индукция (B_r , Тл) является силовой характеристикой магнитного поля:

$$B_r = \mu_0(H+M), \quad (1)$$

где $\mu_0 = 1.25663706 \cdot 10^{-6}$ Н/А² – магнитная постоянная; H – напряженность магнитного поля, А/м; M – намагниченность материала (магнитный момент на единицу объема), А/м.

Кристаллы интерметаллидов характеризуются различием кривых намагничивания $M = f(H)$ в направлении разных кристаллографических осей. Это явление носит название магнитокристаллической анизотропии. У большинства магнитных материалов есть предпочтительные оси намагничивания, вдоль которых оно происходит легко. Например, в кобальте есть только одна такая ось (одноосная магнитокристаллическая анизотропия). Значительное влияние на характер анизотропии оказывает микроструктура материала: так, удлиненные частицы/зерна обладают осью легкого намагничивания вдоль продольной оси каждой частицы/зерна.

Сопротивление размагничиванию, или коэрцитивная сила H_c – значение напряженности магнитного поля, необходимое для полного размагничивания ферромагнитного материала. Высокие значения коэрцитивности могут быть достигнуты в материалах, которые демонстрируют одноосную магнитокристаллическую анизотропию.

Магнитная энергия пропорциональна произведению V_r и H_c . Поскольку V_r ограничена магнитным насыщением ферромагнетика (железа), увеличение магнитной энергии достигается повышением коэрцитивной силы H_c .

Магнитный материал также может быть охарактеризован магнитной восприимчивостью:

$$\chi = M/H, \quad (2)$$

Постоянные магниты на основе Nd-Fe-B используются в широком диапазоне технических приложений, включая электронное оборудование (жесткие компьютерные диски), технологии экологически чистой энергии (генераторы бесприводных ветряных двигателей и электродвигателей в гибридных автомобилях и электромобилях). Магниты Nd-Fe-B имеют самый высокий энергетический выход среди всех постоянных магнитов (теоретический энергетический выход 509 кДж/м^3), а также обладают высокой спонтанной намагниченностью M_s и одноосной магнитокристаллической анизотропией. Однако эти магниты обладают двумя существенными недостатками: относительно малой температурой Кюри (585 К) и низкой устойчивостью к коррозии.

Внедрение небольших по размеру атомов (водород, бор, азот, углерод) в металлическую подрешетку редкоземельных сплавов, содержащих железо, позволяет принципиально изменять их магнитные свойства за счет увеличения межатомных расстояний Fe-Fe в кристаллической структуре вместе с характеристиками обменного взаимодействия "магнитных" атомов железа.

Так, например, показано, что абсорбция водорода фазой $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки этой фазы на 4%; при этом намагниченность насыщения увеличивается на 6%, а температура Кюри увеличивается на 80 К. Однако, в это же время наблюдается значительное снижение анизотропии поля, в результате чего сильно понижается внутренняя коэрцитивная

сила. Эти изменения магнитных свойств могут коррелировать с увеличением расстояния Fe-Fe в кристаллической решетке гидроксида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Постоянные магниты (спеченные и магнитопласты) на основе интерметаллических соединений типа R_2Fe_{17} ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) характеризуются наивысшими значениями магнитных свойств среди высококоэрцитивных материалов. В настоящее время доминирующим методом производства постоянных магнитов на основе Nd-Fe-B является спекание порошков, полученных после механического помола того или иного состава сплавов. Несмотря на хорошие магнитные свойства спеченных магнитов, возможность создания деталей, обработанных до идеальной формы с использованием высококоэрцитивных порошков, часто является более важным фактором, определяющим наиболее быстро растущий сектор рынка спрессованных магнитов Nd-Fe-B.

Наиболее современным и высокотехнологичным способом создания высококоэрцитивных магнитных порошков является так называемый HDDR-процесс (по начальным буквам названий процессов гидрирования (H), диспропорционирования (D), десорбции (D) и рекомбинации (R), рис. 1). Каждая из четырех основных стадий состоит из серии тепловых обработок магнитного материала в водороде и в вакууме. HDDR-процесс является наиболее экономичным и эффективным способом получения порошков для производства анизотропных магнитов.

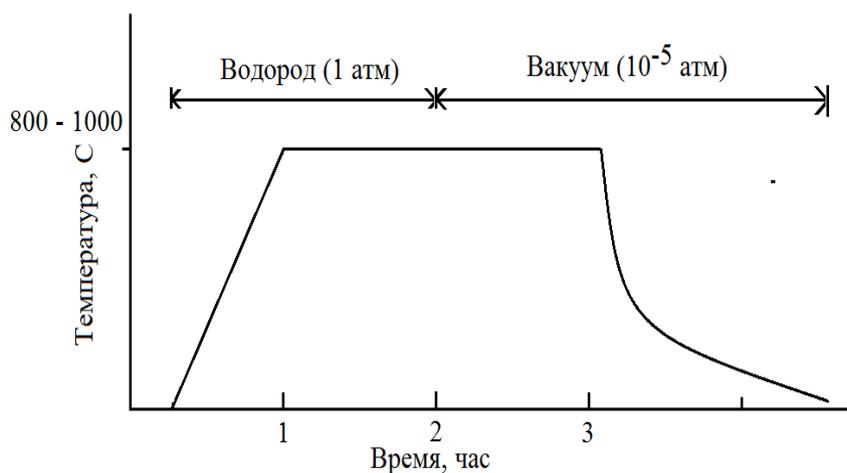


Рис. 1. Схема HDDR-процесса.

В основе этого процесса лежат явления, сопровождающие гидрирование и дегидрирование интерметаллида при высоких температурах. А именно, первый этап

такой обработки – гидрирование. Помещая сплав Nd-Fe-B в атмосферу водорода при давлении до 0,15 МПа, получают хрупкий крошащийся материал, на измельчение которого было потрачено гораздо меньше энергии, чем при механическом измельчении. Водородное измельчение является результатом значительного увеличения объема решетки в процессе абсорбции водорода – 4.8% для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{2.7}$ и 16.4% для NdH_3 .

На следующей стадии – Диспропорционирование – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ нагревается до температуры выше 873 К, при этом он разлагается на α -Fe, гидрид неодима и фазу Fe_2B .

После выдерживания в водороде при 873 К проводят вакуумирование вещества при более высокой температуре (Десорбцию и Рекомбинацию), в результате чего происходит его дегидрирование и рекомбинация в исходный интерметаллид. В течение этого процесса зерна порошка подвергаются рафинированию, в результате чего получается высококоэрцитивный порошок, состоящий из зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с размером от 0,3 мкм до критического размера одиночного домена, который для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет 0.24 мкм.

Цель работы: проведение процесса HDDR интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и исследование морфологии полученного высокодисперсного материала.

Описание экспериментальной установки.

Схема экспериментальной термогазобарической установки для проведения процессов гидрирования и азотирования сплавов представлена на рис. 2.

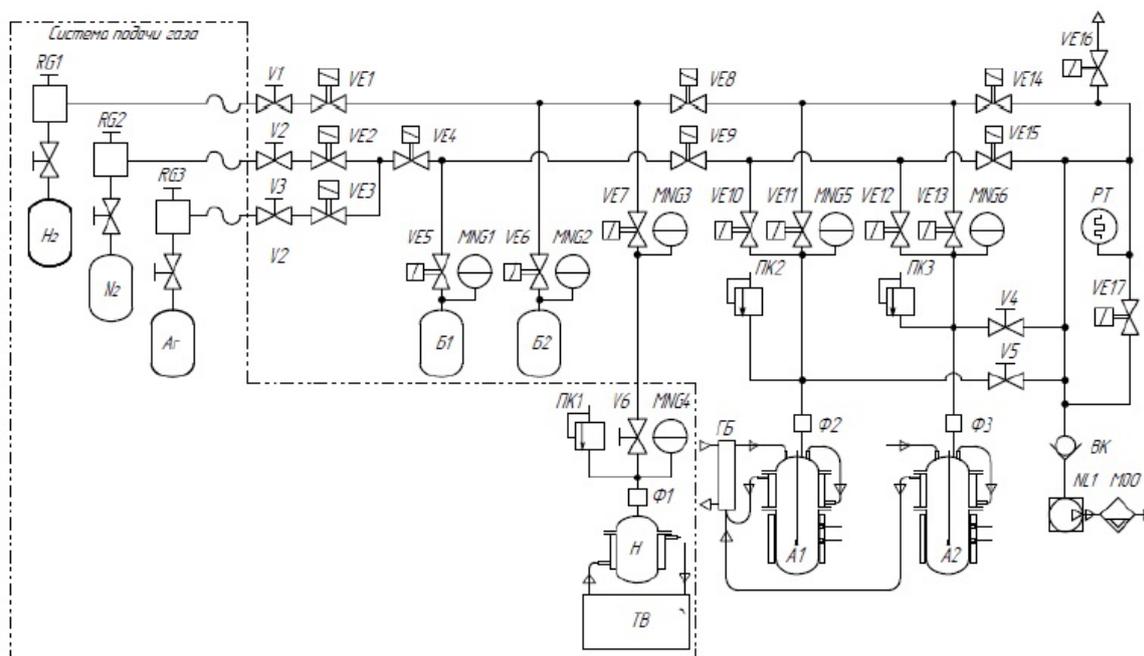


Рис. 2. Схема установки для гидрирования и азотирования интерметаллидов: А1, А2 – реакторы; Б1, Б2 – буферные емкости; Н – аккумулятор водорода; Ф1, Ф2, Ф3 – фильтры; Н₂, N₂, Ar –баллоны для водорода, азота и аргона соответственно; RG1, RG2, RG3 –редукторы; V1...V6 –шаровые краны; ПК1...ПК3 – предохранительные клапаны; VE1...VE17 – электромагнитные клапаны; MNG1...MNG6 –преобразователи давления; NL1 – вакуумный насос.

Установка включает в себя:

- Систему подачи газа (рис. 3А);
- Реакторы (рис. 3В);
- Буферные калиброванные емкости;
- Аккумулятор водорода (рис. 3Б);
- Вакуумную систему.

Установка поддерживает режимы работы, в которых используется или один реактор (A1 или A2 соответственно), или оба; при этом, в случае использования двух реакторов, имеется возможность одновременно проводить процессы гидрирования и азотирования.

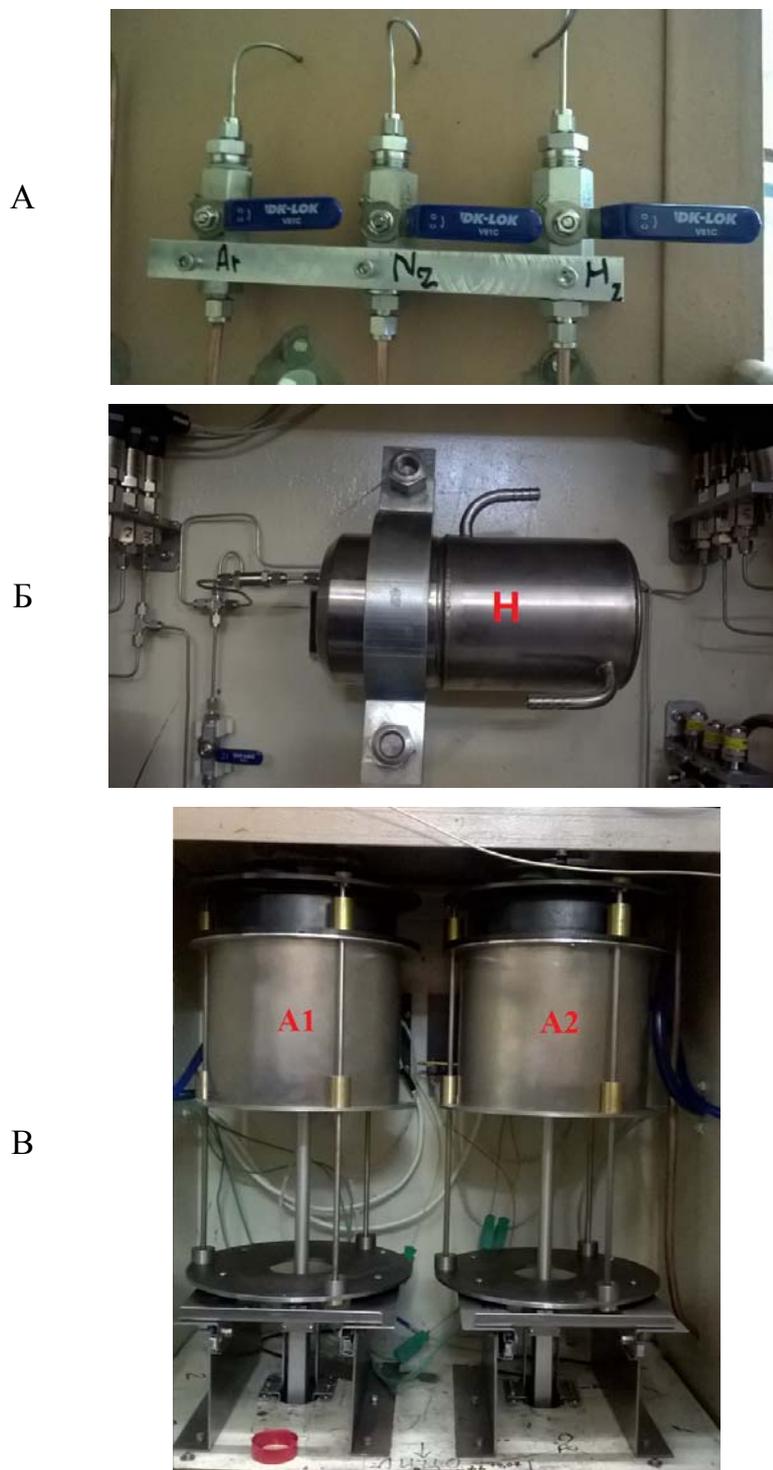


Рис. 3. Некоторые элементы термогазобарической системы: А) вентили для подачи газов в систему; Б) аккумулятор водорода; В) реакторы, помещенные в печи.

Водород, азот и аргон подаются в систему через вентили V1, V2 и V3 соответственно (рис. 3А). Далее через капилляры и клапаны газ подается в различные части системы, включая реакторы с загруженным образцом и, при необходимости, в буферные емкости и генератор. Буферные емкости предназначены для дозированной подачи газа, если в ходе работы требуется поддержание постоянного давления в системе. Аккумулятор водорода Н (рис. 3Б) представляет собой емкость, в которую загружен интерметаллид LaNi_5 , способный обратимо поглощать большое количество водорода. Емкость окружена рубашкой, в которую от термостата подается холодная либо горячая вода, соответственно для поглощения или высвобождения водорода.

Реакторы с исследуемыми сплавами помещаются в печи, позволяющие поддерживать температуру в диапазоне 293 – 1273 К (рис. 3В). Установка позволяет проводить гидрирование либо азотирование сплавов при давлениях вплоть до 1.5 МПа.

Подготовительные операции.

Гидрируемый образец интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ предварительно отмывают от масла и очищают от поверхностной окисной пленки на корундовом круге, после чего измельчают слиток сплава в агатовой ступке. Навеску сплава массой 100-200 г помещают в реактор.

Управление установкой (в том числе давлением в различных ее частях и температурой в реакторах) осуществляется с помощью специального программного обеспечения (рис. 4). Показания датчиков давления в различных частях системы и температуры в реакторах отображаются в программе в миллибарах (~ 100 Па) и градусах Цельсия соответственно.

После загрузки образца и до начала работы систему необходимо вакуумировать. Для этого в системе перекрываются все клапаны, и включается вакуумный насос. При этом в окне программы управления установкой выставляется режим «вакуумирование». Далее последовательно открываются клапаны 17, 14 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2). При работе с буферной емкостью Б2 ее также вакуумируют; для этого открывают клапаны 8 и 6. Вакуумирование считается законченным, когда на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $< 10^{-3}$ мбар». После этого закрывают клапаны в обратном порядке 8 - 11 (или 13) – 14 – 17 и выключают насос.

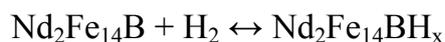


Рис. 4. Интерфейс программы контроля и управления установкой.

Проведение процесса HDDR.

1) Этап гидрирования (процесс H)

Для сплавов Nd-Fe-B реакция гидрирования



протекает в диапазоне температур 293 - 473 К.

Для того, чтобы начать процесс гидрирования, в программе выставляют режим «гидрирование» и в систему запускают водород последовательным открытием вентиля V1 и клапана 1. Далее заполняют буферную емкость Б2 открытием клапана 6. После того, как давление водорода в системе выйдет на максимальное значение (показание датчика давления в буфере Б2 выйдет на постоянный уровень), перекрывают вентиль V1 и клапан 1. После этого последовательным открытием клапанов 8 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2) подают водород в реактор. Протекание процесса гидрирования контролируют по датчикам давления: после начала реакции гидрирования давление в реакторе

уменьшается, и по достижении его неизменяющегося значения реакция считается оконченной.

При необходимости процесс гидрирования повторяют. Если интерметаллид взаимодействует с водородом только при нагревании, реактор (реакторы) во время вакуумирования нагревают до нужной температуры с помощью печи; для этого в окне программы управления установкой выставляется нужное значение температуры реактора (реакторов).

Количество поглощенного водорода рассчитывается по значениям начального и конечного давления водорода. Расчет количества поглощенного водорода проводят по уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\Delta n_2 = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} + \frac{P_3 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_4 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_4 V_2}{P_1 b + RT_2} + \frac{P_4 V_3}{P_3 b + RT_2} \right) \quad (3)$$

где

P_1 – начальное давление водорода в реакторе, Па;

P_2 – начальное давление водорода во вспомогательной части реактора, Па;

P_3 – начальное давление водорода в буферной емкости, Па;

V_1 – объем нагреваемой части реактора, м³;

V_2 – объем вспомогательной части реактора, м³;

V_3 – объем буферной емкости, м³;

T_1 – температура в реакторе, К;

T_2 – температура вспомогательной части реактора и буферной емкости, К;

P_4 – конечное давление в системе, Па;

$b = 26.62 \cdot 10^{-6}$ м³/моль – постоянная Ван-дер-Ваальса;

$R = 8.314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

При расчете начальные давления в нагреваемой части реактора и в подходящих к нему коммуникациях принимаются за ноль: $P_1 = P_2 = 0$.

Расчет значения емкости сплава по водороду проводят по формуле:

$$H/M = \frac{2\Delta n}{m} \quad (4)$$

где H/M – количество атомов водорода на формульную единицу интерметаллида;

m – количество молей сплава;

n – число атомов поглощенного водорода.

При этом необходимо учитывать, что подставляемый в формулу объем реактора состоит из объема собственно реактора (за вычетом объема образца!) и объема труб, капилляров и коллекторов, соединенных с реактором и идущих от клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2). При этом сам реактор имеет температуру реакции гидрирования, а примыкающие к нему коммуникации – комнатную. В свою очередь, объемом буферной емкости следует считать суммарный объем буфера и отходящих от него труб (капилляров) вплоть до клапана 11 (реактор А1) или 13 (реактор А2); оба указанных компонента при этом имеют комнатную температуру. Необходимые значения объемов различных частей системы приведены в табл. 1.

Табл. 1. Объемы рабочих компонентов системы гидрирования/азотирования

Компонент	Объем, ·10 ⁻³ м ³
Реактор (нагреваемая часть с образцом)	0.346
Реактор А1 – коммуникации	0.0995
Реактор А2 – коммуникации	0.0763
Буферная емкость	1.5759

2) Этап диспропорционирования (D)

Для сплавов Nd-Fe-B стадия диспропорционирования протекает при температурах 973-1173 К по схеме:

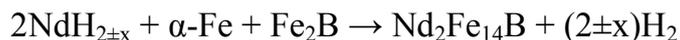


Оставшийся в системе после гидрирования водород сбрасывают в аккумулятор, открывая клапан 7. После этого перекрывают клапан 7, клапаны 11 (или 13) и нагревают рабочий реактор до указанной температуры. По мере нагревания реактора давление в нем растет (необходимо контролировать давление по соответствующему датчику). Начало процесса диспропорционирования соответствует резкому падению давления.

3) Этап дегидрирования - рекомбинации (DR)

Процесс дегидрирования (десорбции водорода) является процессом обратным реакции гидрирования (абсорбции водорода). Реакция дегидрирования начинается с нулевой скоростью, характеризуется периодом индукции, периодом ускорения и периодом замедления реакции.

В случае $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ происходящий при этом процесс описывается схемой:



Дегидрирование сопровождается рекомбинацией полученных на предыдущем этапе соединений с образованием исходного интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

После окончания процесса диспропорционирования (давление в реакторе остается постоянным в течение длительного времени) перекрывают все клапаны в системе и включают вакуумный насос. При этом в окне программы управления установкой выставляется режим «вакуумирование». Далее последовательно открываются клапаны 17, 14, 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2), 8, 6. Этот процесс для образца массой 200 г обычно занимает около получаса. В течение этого времени температура реактора поддерживается на уровне 973 К. После того, как на индикаторах датчиков давления в программе установится показание « $< 10^{-3}$ мбар», отключают нагрев реактора и продолжают вакуумирование до тех пор, пока температура реактора не станет равна комнатной. После этого закрывают клапаны в обратном порядке 8 - 11 (или 13) – 14 – 17 и выключают насос.

После вакуумирования систему заполняют аргоном, последовательно открывая вентиль V3, клапан 3, клапан 8 и 11 (при работе с реактором А1) или 13 (при работе с реактором А2), до установившегося давления 0.1 МПа. После этого закрывают вентиль, клапаны 3, 8, 11 (или 13), отсекая реактор от остальной системы, и извлекают его.

Полученный образец анализируют с помощью методов оптической микроскопии и седиментационного анализа. На основании проведенных исследований делают вывод о характеристическом размере частиц полученного материала.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. // М.: Изд-во МГУ, 1989, 248 с.
2. E.Yu. Anikina, V.N. Verbetsky, A.G. Savchenko, V.P. Menushenkov, I.V. Shchetinin. Calorimetric study of hydrogen interaction with $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 645. P. 257–260.
3. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений — синтез, свойства и применение для аккумулялирования водорода. // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология", 2005, № 10, с.41 – 61.