

## РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.762.242

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОДОРОДНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СПЛАВА (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub> В ЗАДАННОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Евгений Кириллович Грачев<sup>1†</sup>, Александр Сергеевич Буйновский<sup>2</sup>,  
Александра Валерьевна Муслимова<sup>3</sup>, Евгений Юрьевич Карташов<sup>4</sup>,  
Анатолий Анатольевич Клопотов<sup>5</sup>, Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, пр. Коммунистический, 65, 636036, Северск, Россия

<sup>5</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

<sup>6</sup> Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> e.k.grachev@gmail.com<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2780-2436>

<sup>2</sup> asbujnovskij@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3449-3643>

<sup>3</sup> klameri7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6891-498X>

<sup>4</sup> kart.62@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3056-4555>

<sup>5</sup> klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436>

<sup>6</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Аннотация.** В работе представлены исследования водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub> в широком диапазоне температур и давлений. Приведено обоснование химического состава исследуемого сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub>, выбора метода получения исходного сплава на основе внепечного кальциетермического восстановления. Введение в состав сплава диспрозия способствует увеличению коэрцитивной силы. Дополнительное легирование кобальтом связано с необходимостью повышения температуры Кюри для данного класса магнитных материалов. Исследования проводили на двух группах сплавов. Первая группа сплавов – исходная. Вторая загружалась в стальной реактор и подвергалась изотермическому отжигу (термообработке) в вакууме при 833К в течение часа с последующей подачей аргона и закалкой образцов погружением реактора с ними в воду. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что термообработка привела к образованию микротрещин и повышению рельефности на поверхности образцов. Исходные и термообработанные образцы подвергались гидрированию при разных температурах и давлениях, что способствовало их переводу в порошкообразное состояние. Для гидрирования использовался водород высокой чистоты, полученный десорбированием его из сплава LaNi<sub>5</sub>. Процесс гидрирования проводили в интервале температур от 298 до 473К, и давлениях от 100 до 200 кПа. Установлено, что наиболее высокие значения степени гидрирования получены при низких давлениях и температурах. Так же было установлено, что для сплава, прошедшего термообработку, индукционный период составляет 432 секунд в отличие от сплава, который не прошел термообработку, индукционный период, для которого – 3200 секунд.

**Ключевые слова:** термообработка, внепечное кальциетермическое восстановление, активная форма водорода, степень гидрирования, СЭМ, сплав (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub>.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

**Для цитирования:** Грачев Е.К., Буйновский А.С., Муслимова А.В., Карташов Е.Ю., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. Исследование процесса водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub> в заданном интервале температур и давлений // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 233–242. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012.

Original article

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF HYDROGEN DISPERSION OF (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2.6</sub> ALLOY IN THE SET TEMPERATURE AND PRESSURE RANGEEvgeniy K. Grachev<sup>1†</sup>, Alexander S. Buinovskiy<sup>2</sup>, Alexandra V. Muslimova<sup>3</sup>,  
Evgeniy Yu. Kartashov<sup>4</sup>, Anatoly A. Klopotov<sup>5</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>6</sup><sup>1, 2, 3, 4</sup> Seversk Technological Institute National Research Nuclear University MEPHI, Kommunistichesky Pr., 65, Seversk, 636036, Russia<sup>5</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia<sup>6</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>†</sup> e.k.grachev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2780-2436><sup>2</sup> asbujnovskij@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3449-3643><sup>3</sup> klameri7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6891-498X><sup>4</sup> kart.62@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3056-4555><sup>5</sup> klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436><sup>6</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Abstract.** The paper presents studies of hydrogen dispersion of the alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2.6</sub> in a wide range of temperatures and pressures. The substantiation of the chemical composition of the investigated alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2.6</sub>, the choice of the method of production of the initial alloy based on out-of-furnace calcium-thermal reduction is given. The introduction of dysprosium into the composition of the alloy contributes to an increase in the coercive force. Additional doping with cobalt is associated with the need to increase the Curie temperature for this class of magnetic materials. The studies were carried out on two groups of alloys. The first group of alloys is the initial one. The second was loaded into a steel reactor and subjected to isothermal annealing (heat treatment) in vacuum at 833 K for an hour, followed by the supply of argon and quenching of the samples by immersing the reactor with them in water. Using the method of scanning electron microscopy, it was found that heat treatment led to the formation of microcracks and an increase in relief on the surface of the samples. The initial and heat-treated samples were subjected to hydrogenation at different temperatures and pressures, which contributed to their transfer to a powdered state. High-purity hydrogen was used for hydrogenation, obtained by its desorption from the LaNi<sub>5</sub> alloy. The hydrogenation process was carried out in the temperature range from 298 to 473 °C, and pressures from 100 to 200 kPa. It was established that the degree of hydrogenation had the highest values of the main indicator of the process at low pressures and temperatures. It was also found that for an alloy that has undergone heat treatment, the induction period is 432 seconds, in contrast to the alloy that has not been heat treated, the induction period for which was 3200 seconds.

**Keywords:** hydrogen dispersion, heat treatment, calcium-thermal reduction, active form of hydrogen, solid-phase alloying, REM, powder metallurgy, high-coercivity magnets, SEM, magnetic alloys, HDDR.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. FEMN-2020-0004).

**For citation:** Grachev, E. K., Buynovskiy, A. S., Muslimova, A. V., Kartashov, E. Yu., Klopotov, A. A. & Starostenkov, M. D. (2022). Investigation of the process of hydrogen dispersion of (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2.6</sub> alloy in the set temperature and pressure range. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 233–242. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012.

## Введение

В последнее десятилетие материалы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) находят широкое применение в новых сферах промышленности и энергетики. Материалы на основе сплавов NdFeB, SmCo уже на протяжении долгих лет являются основными магнитными материалами, которые используются в разных отраслях [1-5]. Несмотря на усилия по созданию новых магнитных материалов без редкоземель-

ных металлов, замены магнитам на основе системы Nd-Fe-B не найдено, и их использование постоянно растет и по сей день [6]. В последнее время значительное внимание исследователей сосредоточено на разработке высококоэрцитивных магнитов с пониженным содержанием диспрозия и тербия или даже полностью без них, поскольку ресурсы этих металлов ограничены и сосредоточены, главным образом, в руках одной страны, определяющей их стоимость [6]. Таким образом, высокая стоимость этих

металлов и ограниченная доступность определяют необходимость путей их рационального применения [6].

Помимо этого, РЗМ стали применяться как водород-поглощающие материалы в набирающей популярность водородной энергетике. И с каждым годом ко всем вышеперечисленным материалам повышаются требования к чистоте, качеству их состава и свойствам [3-13].

Для промышленного использования сплавов на основе редкоземельных металлов необходимо разработать технологию получения доменной структуры с заданными размерами доменов и с заданным химическим составом. Для решения этих задач необходимы фундаментальные исследования, направленные на изучение физико-химических процессов взаимодействия сплавов на основе NdFeB с водородом в разных условиях.

В данной работе представлены результаты исследования процесса гидрирования сплава  $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$  при различных температурах и давлениях, с целью уточнения механизмов взаимодействия водорода с редкоземельными металлами.

### Материал и методика эксперимента

Для проведения исследований процесса водородного диспергирования (гидрирования) использовался сплав состава  $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$ , полученный методом внепечного кальциетермического восстановления на участке производства магнитных сплавов химико-металлургического завода АО «СХК» (г. Северск). Более подробная информация по данному методу получения сплавов РЗМ приведена в работе [14]. Химический состав сплава был подобран в соответствии с рекомендациями из работы [6]. Данный сплав был создан для реализации процессов твердофазного легирования отработанных или бракованных магнитных сплавов NdFeB, для увеличения их магнитных характеристик и соответствия техническим условиям.

Методика проведения исследований заключалась в том, что:

- перед всеми процессами проводили промывку технологической установки аргоном с последующим её вакуумированием;
- образцы сплава подвергали изотермическому отжигу (термообработке) в течение одного часа в вакууме в реакторе из стали

12X18H10T. Охлаждение образцов сплава осуществляли сначала напуском аргона, затем закалкой образцов в реакторе в охлажденной воде;

– следующим этапом осуществляли водородное диспергирование исходного сплава  $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$  и образцов сплава, прошедших термическую обработку. Процесс диспергирования проводили на экспериментальной исследовательской установке гидрирования (рис.1). Параметры и принцип работы установки подробно описаны в работе [12].

Процесс осуществляли в интервале температур от 298 до 473 К и давлениях от 100 до 200 кПа. Вариации температуры и давления позволили определить степень гидрирования ( $\alpha$ ), которая характеризует количественное содержание водорода, поглощенного редкоземельными элементами сплава. Расчет степени гидрирования ( $\alpha$ ) проводили по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_{H_2}}{m_{0H_2}},$$

где  $\Delta m_{H_2}$  – изменение массы водорода к окончанию индукционного периода, г;  $m_{0H_2}$  – масса поглощенного водорода, г.

В свою очередь  $\Delta m_{H_2}$  определяли по формуле:

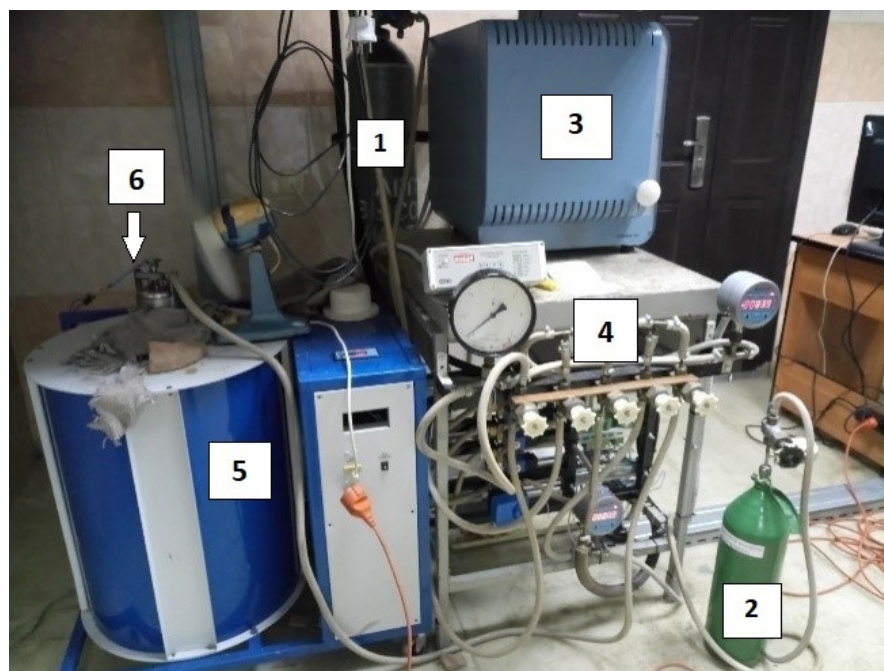
$$\Delta m_{H_2} = \frac{(P_0 - P_i) \cdot V}{R \cdot T},$$

где  $P_0$  – начальное давление водорода в аппарате, МПа;  $P_i$  – давление водорода в аппарате в данный момент времени, МПа;  $(P_0 - P_i)$  – давление, которое создавал бы прореагировавший водород в рабочем объеме аппарата, МПа;  $V$  – рабочий объем аппарата, м<sup>3</sup>.

Так же во время данного процесса был определен индукционный период, показывающий время от момента начала взаимодействия водорода со сплавом до момента образования гидроксида.

Водород чистотой 99,9999 % для процесса водородного диспергирования был получен десорбцией гидроксида сплава  $LaNi_5H_x$ , при нагревании до 323 К автоклава с ним в муфельной печи.

Микроструктурные исследования поверхности сплава получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 SBH.



**Рис.1.** Фотография экспериментальной исследовательской установки гидрирования: 1 – баллон с аргонem; 2 – аккумулятор водорода со сплавом  $\text{LaNi}_5$ ; 3 – муфельная печь; 4 – гребенка вентилей для управления технологическими процессами; 5 – шахтная печь; 6 – автоклав для проведения процессов гидрирования и термообработки [12]

**Fig.1.** Photograph of the experimental hydrogenation research facility: 1 – cylinder with argon; 2 – hydrogen accumulator with  $\text{LaNi}_5$  alloy; 3 – muffle furnace; 4 – comb of valves for controlling technological processes; 5 – shaft furnace; 6 – autoclave for hydrogenation and heat treatment processes [12]

### Результаты исследования и обсуждение

На рис.2 приведены фотографии образцов сплавов до и после их термической обработки. Видно, что термообработка существенно изменила структуру поверхности отдельных образцов сплава. На основе анализа литературных данных [6, 15] был выбран оптимальный режим термообработки, описанный в материалах и методике эксперимента данной статьи. Охлаждение образцов сплава осуществляли сначала напуском аргона, затем закалкой образцов в реакторе в охлажденной воде. Такая термообработка образцов сплава приводит к изменению его структурно-фазового состава [6]. Эти структурно-фазовые изменения проявляются в разрыхлении поверхности образцов исследуемого нами сплава (рис.2 и 3). Кроме того, было установлено значительное охрупчивание образцов, прошедших термообработку (рис.3).

Проведенные микроструктурные исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии однозначно свидетельствуют о появлении микротрещин и увеличении рельеф-

ности на поверхности термообработанных образцов (рис.3).

На этой же экспериментальной исследовательской установке проводилось и водородное диспергирование образцов сплава  $(\text{Nd,Pr,Dy})(\text{Fe,Co})_{2.6}$  дои после термической обработки. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Анализ данных, приведенных в таблице 1, позволяет установить, что наилучшие показатели процесса водородного диспергирования были достигнуты при комнатной температуре. Однако при этой температуре наблюдается и большой индукционный период процесса водородного диспергирования для сплава, не прошедшего термообработку, как следует из графиков, приведенных на рис.4 и 5. Видно, что водородное диспергирование, проведенное при комнатной температуре исходного и термообработанного сплавов вызывает рост степени гидрирования ( $\alpha$ ). Предположение о том, что происходит взаимодействие части водорода в атомарной форме со сплавом подтверждается установленной повышенной степенью гидрирования ( $\alpha$ ) при комнатной температуре и дав-



лении водорода в системе равном 100 кПа. Приведенное объяснение обнаруженного явления хорошо согласуется с данными работы [16]. В этой работе установлено, что сплав  $LaNi_5$  является донором атомарного водорода. Так же

показано, что при комнатной температуре порошки сплава становятся более дисперсными, по сравнению с образцами сплава, гидрирование которых проводили при более высоких температурах и давлениях.

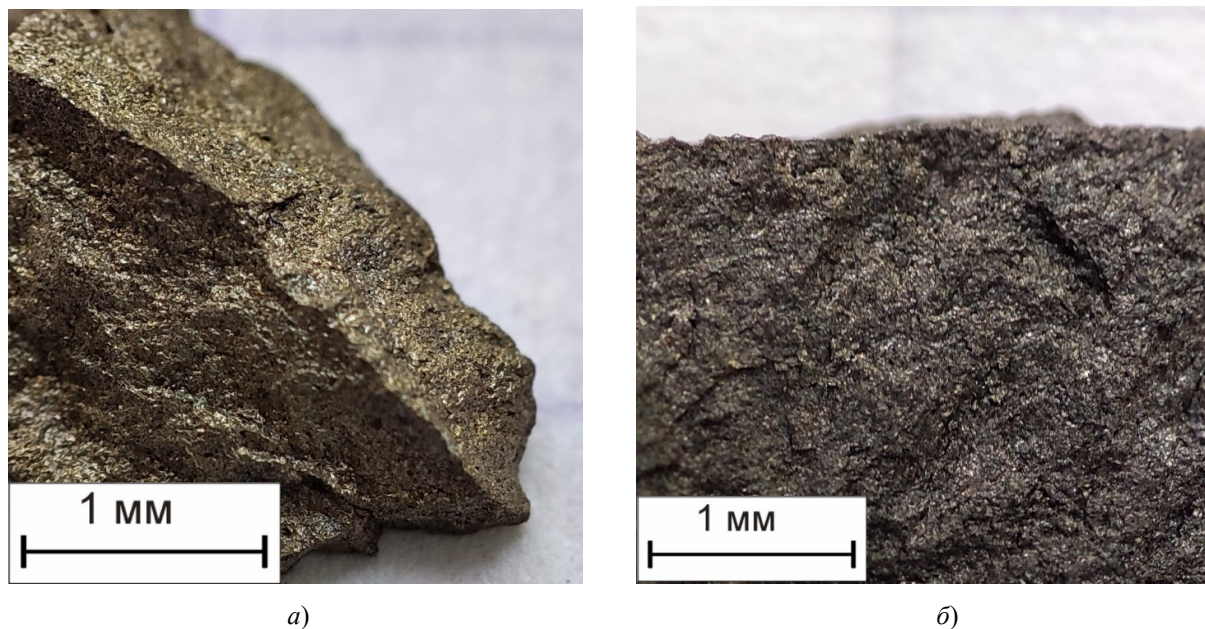


Рис.2. Фотографии поверхностей кусочков сплавов до обработки (а) и после термической обработки (б)

Fig.2. The effect of recrystallization of alloys. Alloy initial (a) and after heat treatment (b) (dark)

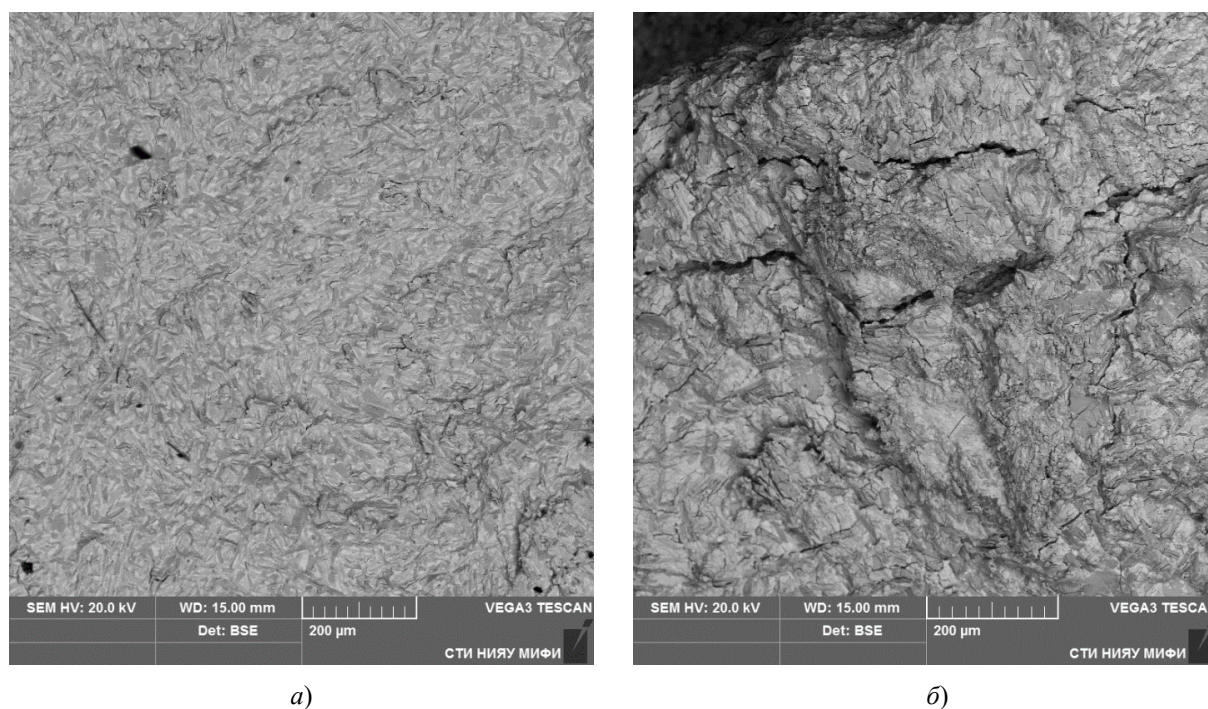


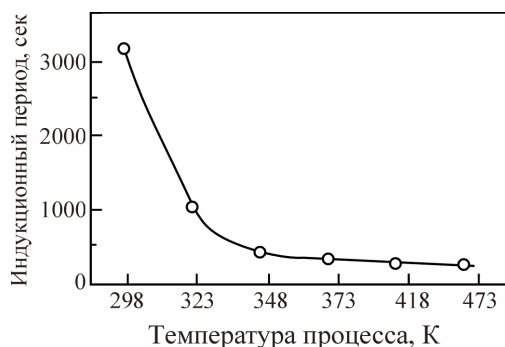
Рис.3. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов сплавов до обработки (а) и после термической обработки (б)

Fig.3. Morphology of the original alloys (left) and after heat treatment (right). The images were obtained after Scanning Electron Microscopy (SEM)

**Таблица 1.** Показатели процесса гидрирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub> при различных температурах и давлении 100 кПа

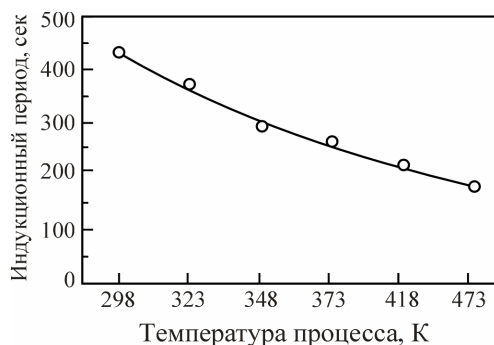
**Table 1.** Indicators of the process of hydrogenation of the alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)<sub>2,6</sub> at various temperatures and pressure 100 кПа

Показатели процесса гидрирования сплава до ТО					
Температура, К	Давление, кПа	Масса поглощенного водорода, г	Масса поглощенного водорода, % мас.	Инд. период процесса, сек.	Степень гидрирования (α)
298	100	0,0654	1,4989	3180	1,8040
323		0,0639	1,4369	1037	1,7427
348		0,0599	1,4069	415	1,7134
373		0,0581	1,3378	330	1,6531
423		0,0578	1,2536	260	1,4444
473		0,0539	1,2222	253	1,2955
Показатели процесса гидрирования сплава после ТО					
298	100	0,0820	1,5470	432	2,2081
323		0,0727	1,4986	376	1,9739
348		0,0690	1,3870	295	1,8651
373		0,0627	1,3601	266	1,7308
423		0,0613	1,3584	222	1,5593
473		0,0546	1,2002	181	1,3551



**Рис.4.** Изменение длительности индукционного периода от температуры, при которой проводилось гидрирование исходных образцов сплава. Давление H<sub>2</sub> в реакторе 100 кПа

**Fig.4.** Dependences of the duration of the induction period on the temperature at which hydrogenation was carried out. The H<sub>2</sub> pressure in the reactor is 100 кПа (before heat treatment)



**Рис.5.** Изменение длительности индукционного периода от температуры, при которой проводилось гидрирование образцов сплава после термообработки. Давление H<sub>2</sub> в реакторе 100 кПа

**Fig.5.** Dependences of the duration of the induction period on the temperature at which hydrogenation was carried out. The H<sub>2</sub> pressure in the reactor is 100 кПа (before heat treatment)

На основе анализа микроструктурных данных поверхности образцов (рис.3) и зависимостей длительности индукционного периода от температуры процесса водородного диспергирования (рис.4,5) установлено, что сплав, прошедший термообработку и имеющий на своей поверхности больше активных центров хемосорбции при комнатной температуре, гидрируется в течение примерно 432 секунд (7 минут). В то время, как исходный сплав гидрируется за гораздо больший промежуток времени, а именно примерно за 3200 секунд (53 минуты). Одним из основных факторов, который значительно влияет на длительность индукционного периода являются структурные изменения на поверхности сплава, вызванные проведенной термообработкой. Эти структурные изменения характеризуются появлением микротрещин и более высокой неровности поверхности термообработанных образцов, что способствует увеличению удельной поверхности сплава. Как следствие, это приводит к включению дополнительного механизма переноса водорода по микротрещинам (помимо объемной диффузии и диффузии по границам зерен). Таким образом, измененная морфология поверхности образцов при гидрировании водородом будет способствовать тому, что водород будет адсорбироваться на большей площади поверхности. В связи с этим, степень гидрирования сплавов после термообработки немного повысилась.

Также необходимо отметить ещё один полученный результат. Установлено, что термообработка сплава  $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}$  приводит к высокому уровню поглощения им водорода до значений 1,55 % мас. Водорода при комнатной температуре и низком давлении (100 кПа). Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [9], в которой установлено, что поглощение водорода сплавами дидима достигает значения 0,8 % мас.

Полученные результаты исследований позволяют предложить следующий механизм взаимодействия атомов водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов. При низких давлениях и температурах, близких к комнатным, после диссоциативной хемосорбции (диссоциация молекул водорода на атомы и вхождения данных атомов из газовой фазы в твердую фазу сплава) атомы водорода имеют меньшую вероятность рекомбинации в молекулу внутри сплава. Соответственно при данных условиях большая часть атомарного водорода

реагирует с редкоземельными металлами внутри твердой фазы, сразу же образуя гидрид металла. В результате это приводит к тому, что вероятность протекания процессов, аналогичных протеканию процессов адсорбции на поверхности сплава, снижается. И именно при данных условиях наблюдается экзотермическое взаимодействие атомов водорода с редкоземельными металлами. Приведенный механизм взаимодействия атомарного водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов согласуется с данными работ [19, 20].

В случае гидрирования сплавов, прошедших термообработку, эффект увеличения удельной поверхности за счет появления множества трещин и увеличения неровностей на поверхности сплава, приводит к росту количества атомов водорода, взаимодействующих с металлами твердой фазы после диссоциативной хемосорбции. Подобные изменения на поверхности сплава наблюдаются на термообработанных образцах. В результате увеличивается количество активных центров на поверхности, появившихся за счет изломов, и это приводит к прямой реакции металлов с атомарным водородом, который содержится в газовой фазе в очень низких концентрациях (преобладают молекулы водорода).

Таким образом, выявленный в работе высокий уровень поглощения сплавом водорода и более высокая степень гидрирования позволило предложить механизм взаимодействия атомарного водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов.

### Заключение

На основе исследований процесса гидрирования в зависимости от предварительной термической обработки высококоэрцитивного сплава  $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}$ , полученного методом внепечного кальциетермического восстановления, установлены следующие закономерности:

1. Приведенные нами исследования свидетельствуют о том, что наибольшее количество водорода, используемого при десорбции нагреваемого сплава  $LaNi_5$ , поглощается при 100 кПа и температуре 298 К. Это явление вызвано особенностями взаимодействия атомарного водорода при низких температурах. Механизм этого процесса обусловлен тем, что при данных условиях часть атомов водорода не успевают

продвигают друг друга, но успевают прореагировать с активными центрами сплава. Полученные нами данные хорошо коррелируют с результатами работы [19].

2. Установлены условия, при которых можно получить высокие показатели основных параметров процесса гидрирования – степени гидрирования и высокого уровня поглощения водорода (1,55 % мас.). Данные показатели были получены при давлении 100 кПа и температуре 298 К.

3. Установлено, что для сплавов, прошедших термообработку, индукционный период гидрирования составляет при комнатной температуре примерно 432 секунд (7 минут), в отличие от исходных сплавов, индукционный период для которых примерно 3200 секунд (53 минуты). Данные результаты могут найти применение в промышленном производстве магнитных сплавов.

#### Список литературы

1. Walton A., Han Yi, Rowson N.A. et. al. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 104. P. 236–241.
2. Luo J., Rango P., Fruchart D., Mei J.N., Zhou L. Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDyFeCoNbCuB sintered magnets. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 4252–4259.
3. Wang X.H., Yin G.C., Cu C.Y. et. al. Magnetic properties and microstructure of sintered NdFeB magnets with inter-granular addition of Ni powders // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 726. P. 846–851.
4. Jin J., Yanand M. et. al. Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd-La-Ce-Fe-B magnets: Toward skipping the post-sinter annealing treatment // *Acta Materialia*. 2019. V. 169. P. 248–259.
5. Tang Y.M., He Y., Huang Y. et. al. Spin reorientation and giant low-temperature magnetostriction of polycrystalline NdFe<sub>1.9</sub> compound // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 451. P. 515–519.
6. Кольчугина Н.Б. Физико-химические основы и практические аспекты очистки редкоземельных металлов и создания высокоэффективных магнитотвердых материалов R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy): дис. докт. технич. наук. Москва, 2018. 350 с.
7. Zakotnik M., Williams A.J., Martinek A.G., Harris I.R. Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 450. P. L1–L3.
8. Yin X., Yue M., Lu Q. et. al. An efficient process for recycling Nd-Fe-B sludge as high-performance sintered magnets // *Engineering*. 2020. V. 6. P. 165–172.
9. Nakamura H., Hirota K., Shima M. et. al. Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. P. 3844–3846.
10. Kianvash A., Mottram R.S., Harris I.R. Densification of a Nd<sub>13</sub>Fe<sub>78</sub>NbCoB<sub>7</sub>-type sintered magnet by (Nd, Dy) hydride additions using a powder blending technique // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 287. P. 206–214.
11. Kim T.-H., Lee S.-R., Kim H.-J. et. al. Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnet by mixed DyF<sub>3</sub>/DyH<sub>x</sub> powder doping // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 17A763.
12. Карташов Е. Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования: дис. канд. технич. наук. Северск, 2006. 156 с.
13. Сташкова Л.А., Гавико В.С., Мушников Н.В., Терентьев П.Б. Упорядочение водорода в редкоземельных интерметаллических соединениях (Er,Tb)Fe<sub>2</sub> с гигантской спонтанной магнитострикцией // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114, № 12. С. 1068–1074.
14. Буйновский А.С. и др. Фторидная технология получения магнитных материалов на основе редкоземельных элементов для ядерной энергетики. Ч. I. Внепечная фторидная технология редкоземельных сплавов. Томск: Изд-во ТУСУР, 2012. 435 с.
15. Жан Х., Ван Ж., Лиу Ф. и др. Влияние магнитной термообработки на микроструктуру мембран из сплава Nb-Ti-Ni и их проницаемость для водорода // *Журнал электрохимии*. 2015. Т. 51, № 3. С. 303–307.
16. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: дис. докт. технич. наук. Москва, 1998. 72 с.
17. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенко М.Д. и др. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики // *Известия ВУЗов, Физика*. 2011. № 12. С. 86–91.



18. Bulyk I.I., Denys R.V., Panasyuk V.V. et al. HDDR Process and Hydrogen-Absorption Properties of Didymium–Aluminum–Iron–Boron (Dd<sub>12,3</sub>Al<sub>1,2</sub>Fe<sub>79,4</sub>B<sub>6</sub>) Alloy // *Materials Science*. 2001. V. 37. P. 544–550.

19. Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Вези-роглу А. и др. Особенности изучения систем атомарный водород – металл // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2019. Т. 13–15. С. 62–87.

20. Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step // *J. Ghem. Physics*. 1983. V. 78. P. 6569–6583.

### Информация об авторах

Е. К. Грачев – аспирант Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

А. С. Буйновский – доктор технических наук, профессор Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

А. В. Муслимова – кандидат химических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

Е. Ю. Карташов – кандидат технических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

А. А. Клопотов – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

М. Д. Старостенков – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

### References

1. Walton, A., Han, Yi. & Rowson, N. A. et al. (2015). The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron–type magnets from electronic waste. *Journal of Cleaner Production*, 104, 236–241.

2. Luo, J., Rango, P., Fruchart, D., Mei, J. N. & Zhou, L. (2011). Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDy-FeCoNbCuB sintered magnets. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(11), 4252–4259.

3. Wang, X. H., Yin, G. C. & Cu, C. Y. et al. (2017). Magnetic properties and microstructure of

sintered NdFeB magnets with intergranular addition of Ni powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 846–851.

4. Jin, J., Yan, M., Liu, Y., Peng, B. & Bai, G. (2019). Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd–La–Ce–Fe–B magnets: Toward skipping the post-sinter annealing treatment. *Acta Materialia*, 169, 248–259.

5. Tang, Y. M., He, Y. & Huang, Y. et al. (2018). Spin reorientation and giant low-temperature magnetostriction of polycrystalline NdFe<sub>1,9</sub> compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 515–519.

6. Kolchugina, N. B. (2018). Physical and chemical bases and practical aspects of purification of rare-earth metals and creation of high-performance magnetically hard materials R–Fe–B (R=Nd, Pr, Tb, Dy): dis. doc. tech. Sciences. Moscow. P. 350. (In Russ.).

7. Zakotnik, M., Williams, A. J., Martinek, A. G. & Harris, I. R. (2008). Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1–2), L1–L3.

8. Yin, X., Yue, M. & Lu, Q. et al. (2020). An efficient process for recycling Nd–Fe–B sludge as high-performance sintered magnets. *Engineering*, 6, 165–172.

9. Nakamura, H., Hirota, K. & Shima, M. et al. (2005). Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets. *IEEE Trans. Magn.*, 41, 3844–3846.

10. Kianvash, A., Mottram, R. S. & Harris, I. R. (1999). Densification of a Nd<sub>13</sub>Fe<sub>78</sub>NbCoB<sub>7</sub>-type sintered magnet by (Nd, Dy) hydride additions using a powder blending technique. *J. Alloys Compd.*, 287, 206–214.

11. Kim, T.-H., Lee, S.-R. & Kim, H.-J. et al. (2014). Magnetic and microstructural modification of the Nd–Fe–B sintered magnet by mixed DyF<sub>3</sub>/DyH<sub>x</sub> powder doping. *J. Appl. Phys.*, 115, 17A763.

12. Kartashov, E. Yu. (2006). Technology of grinding REM-containing ligatures by hydrogenation: dis. cand. tech. Nauk. Seversk. P. 156. (In Russ.). (In Russ.).

13. Stashkova, L. A., Gaviko, V. S., Mushnikov, N. V. & Terentiev, P. B. (2013). Hydrogen ordering in rare-earth intermetallic compounds (Er,Tb)Fe<sub>2</sub> with giant spontaneous magnetostriction. *Physics of metals and metal science*, 114(12), 1068–1074. (In Russ.).

14. Buinovskiy, A. S. et. al. (2012). Fluoride technology for producing magnetic materials based on rare earth elements for nuclear power engineering. Part I. Out-of-furnace fluoride technology of rare earth alloys. Tomsk: Tomsk Publishing House. Tomsk state university of control systems and radioelectronics. P. 435. (In Russ.).

15. Jean, H., Wang, J. & Liu, F. et. al. (2015). Effect of magnetic heat treatment on the microstructure of Nb–Ti–Ni alloy membranes and their hydrogen permeability. *Journal of Electrochemistry*, 51(3), 303–307. (In Russ.).

16. Verbetsky, V. N. (1998). Synthesis and properties of multicomponent metal hydrides: dis. doc. tech. Sciences. Moscow. P. 72. (In Russ.).

17. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenko, M. D. et. al. (2011). Investigation of hydrogen atom diffusion in FCC-metal crystals by the method of molecular dynamics. News of higher educational institutions. *Physics*, (12), 86–91. (In Russ.).

18. Bulyk, I. I., Denys, R. V. & Panasyuk, V. et. al. (2001). HDDR process and hydrogen-absorption properties of didymium–aluminum–iron–boron ( $\text{Dd}_{12.3}\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{79.4}\text{B}_6$ ) alloy. *Materials Science*, 37, 544–550.

19. Shchur, D. V., Zaginaichenko, S. Yu. & Veziroglu, A. et. al. (2019). Features of the study of atomic hydrogen–metal systems. *International*

*scientific journal "alternative energy and ecology" (ISJAEE)*, 13–15, 62–87. (In Russ.).

20. Mintz, M. H. & Bloch, J. (1983). A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step. *J. Ghem. Physics*, 78(11), 6569–6583.

#### **Information about the authors**

*E. K. Grachev – Post-Graduate Student, Seversk Technological Institute, National Research Nuclear University MEPHI.*

*A. S. Buinovskiy – Doctor of Technical Sciences, Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.*

*A. V. Muslimova – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.*

*E. Yu. Kartashov – Candidate of Technical Sciences, assistant Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.*

*A. A. Klopotov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.*

*M. D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 16.04.2022; одобрена после рецензирования 25.04.2022; принята к публикации 04.05.2022.

The article was received by the editorial board on 16 Apr. 22; approved after reviewing on 25 Apr. 22; accepted for publication on 04 May. 22.