

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ТРОСТЯНЧИН  
АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 620.22:669-1:546.112

**КОНЦЕПЦІЯ ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ  
УДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ТА  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
СПЛАВІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

05.02.01 – матеріалознавство

**РЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Львів – 2022

**Дисертацією є рукопис.**

Робота виконана у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України та Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор  
**Дурягіна Зоя Антонівна,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
завідувач кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів,  
м. Львів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник,  
член-кореспондент НАН України  
**Штерн Михайло Борисович,**  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича  
НАН України, завідувач відділу реологічних та фізико-  
хімічних основ порошкових матеріалів, м. Київ

доктор технічних наук, професор  
**Овчинников Олександр Володимирович,**  
Національний університет «Запорізька політехніка»,  
завідувач кафедри обладнання та технології зварювального  
виробництва, м. Запоріжжя

доктор технічних наук, професор  
**Єфременко Василь Георгійович,**  
Приазовський державний технічний університет, завідувач  
кафедри фізики, м. Маріуполь

Захист відбудеться “22” грудня 2022 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.20 при Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, аудиторія 226.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка», за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Реферат розісланий “18” листопада 2022 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д 35.052.20  
кандидат технічних наук, доцент

**Тепла Т.Л.**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Системи метал-водень уже більше півтора століття є об'єктом досліджень багатьох учених. Водень завжди присутній у металах і сплавах або як неконтрольована виробнича домішка, або внаслідок проникнення з зовнішнього природного або виробничого середовища. Відповідно, у процесі їх виробництва та експлуатації неодмінно виникають ускладнення, пов'язані з водневою крихкістю, водневою корозією, флокенами і загалом водневою деградацією. З іншого боку, починаючи з 70-х років минулого століття стрімко почала зростати зацікавленість воднем, як екологічно чистим, найперспективнішим енергоносієм, що зумовило значне розширення спектра систем водень-метал, водень-інтерметалід, водень-сталь, які зараз детально вивчаються для задоволення потреб у конструкційних і функціональних матеріалах з точки зору нових водневих технологій, які забезпечують виробництво водню, його транспортування, зберігання та використання в індустрії, транспорті та побуті. Розробка нового класу функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних металів (РЗМ), вироби з яких отримують в основному методами порошкової металургії, створила сприятливі умови для застосування водню як під час подрібнення, внаслідок гідридного окрихчення, так і для зміни їх фазового та структурного станів. Літературні дані свідчать про позитивний вплив водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) на фазово-структурний стан інтерметалічних сполук, включаючи гомогенізацію та здрібнення мікроструктури до наномасштабу. Встановлення закономірностей впливу режимів водневої обробки на мікроструктуру, фазовий склад та властивості РЗМ-вмісних функціональних матеріалів відкриває перспективи цілеспрямованого керування їх експлуатаційними властивостями.

З іншого боку, РЗМ мають високу вартість та входять до переліку критичної сировини, яка має визначальне значення для інноваційно-технологічного розвитку економіки, особливо в галузі зеленої енергетики. Одним з найбільш відповідальних етапів вдосконалення функціональних матеріалів на основі РЗМ, який потребує значних часових, трудових та фінансових затрат, є виготовлення дослідних зразків та перевірка їх експлуатаційних властивостей. Стрімкий розвиток засобів обчислювального інтелекту дозволяє значно скоротити, спростити та здешевити цей процес за рахунок можливості комп'ютерного прогнозування властивостей методами машинного навчання. Однак реалізація такого підходу передбачає обов'язкову наявність попередньо встановлених, як правило, експериментальним шляхом, закономірностей впливу вихідних ознак досліджуваного об'єкта на цільові атрибути.

У зв'язку з цим актуальною задачею є встановлення закономірностей зміни мікроструктури, фазового складу та властивостей різних типів РЗМ-вмісних матеріалів залежно від параметрів водневої обробки (тиск водню, умови нагріву та охолодження, температура та тривалість взаємодії), а також створення вихідного набору даних для побудови моделі прогнозування експлуатаційних властивостей з використанням методів машинного навчання. В комплексі такий підхід дозволить запропонувати концепцію водневої обробки функціональних матеріалів на основі

рідкісноземельних та перехідних металів, яка ґрунтуватиметься на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** В роботі представлено результати експериментальних досліджень, виконаних у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України та Національному університеті «Львівська політехніка» МОН України у рамках бюджетних тем згідно з тематичними планами НАН України: НД - 27/243 «Розробка технології магнітної і ультразвукової обробки у водні сплави РЗМ для підвищення якості сталей магнітів і металогідридних електродів» (номер держреєстрації 0102U002672, 2002–2004 рр.); НД - 27/261 «Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів водню та постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg» (номер держреєстрації 0103U00353, 2003-2005рр.); НД-27/319 «Розробка водневої технології формування субмікронної структури у феромагнітних сплавах системи самарій–кобальт із застосуванням магнітної і ультразвукової обробки» (номер державної реєстрації 0105U004317, 2005-2006 рр.); НД-27/365 «Розробка методів формування дрібнодисперсної структури у порошках феромагнітних сплавів на основі  $\text{SmCo}_5$ » (номер держреєстрації 0107U004065, 2007-2011 рр.); НД 27-4.5 «Застосування водневих технологій для отримання порошків феромагнітних матеріалів з вузьким розподілом розмірів частинок» (номер держреєстрації 0109U006735, 2009-2010 рр.); НД 27-2.49 «Розроблення нових методів синтезу та водневих технологій для поліпшення структури і властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і d-перехідних металів» (номер держреєстрації 0112U002774; 2012-2016 рр.); у рамках цільової комплексної програми фундаментальних наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»: «Розроблення водневих технологій здрібнювання мікроструктури феромагнітних сплавів на основі  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  для підвищення властивостей сталей магнітів» (номери держреєстрації 0111U004606, 0112U002794, 0113U000758, 2011-2014 рр.); за грантом для молодих учених НАН України: «Вдосконалення технології синтезу нових воденьсорбуючих та магнітних матеріалів на основі магнію, цирконію та РЗМ» (0109U004977, 2009-2010 рр.); у рамках кафедральної науково-дослідної роботи згідно з тематичними планами МОН України: «Моделювання та синтезування нових багатокомпонентних функціональних матеріалів з прогнозованою структурою та властивостями» (0116U004142, 2016-2018 рр.), у яких автор брав участь як керівник (0109U004977), відповідальний виконавець (0107U004065, 0109U006735, 0111U004606, 0112U002794, 0113U000758) та виконавець (решта).

**Мета і завдання дослідження.** *Мета роботи* – встановити регулятивний механізм цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів водневої обробки для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних та перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались такі основні задачі:

- проаналізувати закономірності зміни фазового складу гідридотвірних матеріалів на основі сполуки  $\text{LaNi}_5$  залежно від вихідного елементного складу та параметрів водневої обробки;
- дослідити закономірності зміни мікроструктури, фазового складу та магнітних характеристик феромагнітних матеріалів на основі РЗМ залежно від параметрів помелу в водні, обробки методом ГДДР та їх поєднання;
- обґрунтувати вибір оптимальних параметрів водневої обробки феромагнітних матеріалів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, які забезпечують формування анізотропної дрібнозеренної структури та її збереження в результаті подальшого спікання;
- створити робочі файли вихідної бази даних магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складів сплавів, мікроструктури, наявності текстури та способу отримання цих матеріалів;
- проаналізувати стратегії агрегації засобів машинного навчання для побудови ефективної моделі однокрокового прогнозування магнітних властивостей; оцінити потенційну вірогідність виконуваних прогнозів.

*Об'єкт досліджень* – ініційовані воднем фазові перетворення у сплавах на основі рідкісноземельних і перехідних металів.

*Предмет досліджень* – закономірності зміни фазового складу, параметрів мікроструктури, кристалографічних характеристик та експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних металів залежно від їх хімічного складу, способу та параметрів водневої обробки.

*Методи досліджень.* У роботі використано оптичну та сканувальну електронну мікроскопію; елементний аналіз; рентгенівський фазовий аналіз (РФА); диференціальний термічний аналіз (ДТА); гранулометричний аналіз; перевірку порошоків, пресовок, зв'язаних (композиційних) та спечених матеріалів на магнітну анізотропію; вимірювання магнітних властивостей; комп'ютерне моделювання методами машинного навчання.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Одержала подальший розвиток концепція водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і перехідних металів, яка полягає у встановленні регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури і фазового складу та забезпечує отримання заданих експлуатаційних властивостей шляхом застосування методів машинного навчання для вибору технологічних параметрів обробки.

2. Вперше показано можливість повного диспропорціонування високостабільної фази  $\text{SmCo}_5$  за низьких тисків водню і встановлено, що для завершення цієї реакції тиск водню повинен складати 0,4...0,5 МПа при витримці впродовж 2..5 год за температури 640 °С.

3. Вперше встановлено, що реакція диспропорціонування феромагнітних сплавів на основі РЗМ супроводжується формуванням навколо зерен основної фази області коміркового типу, що складається з механічної суміші продуктів диспропорціонування із залишками недиспропорціонованої фази.

4. Вперше показано, що комплексне легування сплавів на основі сполуки

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  залізом та цирконієм (Fe+Zr) дозволяє забезпечити присутність залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування та одержати після рекомбінування мікроструктуру з розміром зерен 100...215 нм.

5. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою для максимального текстурування сплавів на основі РЗМ внаслідок водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) є присутність фрагментів вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування.

6. Розвинені наукові основи способу формування високодисперсної анізотропної структури у функціональних матеріалах на основі РЗМ внаслідок обробки в середовищі водню. Зокрема, встановлено, що тиск водню під час помелу промислового феромагнітного сплаву КС37 має вирішальний вплив на фазовий склад одержуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Показано, що внаслідок водневої обробки РЗМ-вмісних магнітних матеріалів можливе формування високодисперсної структури, що супроводжується виникненням обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу.

7. Набули подальшого розвитку ансамблеві методи обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких регресорів (дерев рішень), що в цілому забезпечило підвищення вірогідності прогнозування магнітних властивостей феромагнітних матеріалів на основі сплавів РЗМ на 12...15%.

#### **Практична цінність отриманих результатів.**

1. Запропоновано здійснювати вибір технологічних параметрів водневої обробки функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних і перехідних металів з використанням розроблених алгоритмів обчислювального інтелекту.

2. Запропоновано три способи отримання порошків феромагнітних сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-V з контрольованими фазовим складом, розміром структурних складових та параметром текстури: воднево-вакуумним термічним обробленням (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням (ГДДР) під низьким тиском водню (патент України № 102899), а також спосіб спікання порошків феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-V шляхом водневої обробки методом ГДДР (патент України № 116890).

3. Для розробки алгоритму комп'ютерного прогнозування експлуатаційних властивостей створено робочі файли вихідної експериментальної бази даних залежності магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складу сплавів, мікроструктури, наявності текстури. Розроблено модель прогнозування коерцитивної сили  $H_c$ , залишкової намагніченості  $M_r$  та максимального енергетичного добутку  $(BH)_{\max}$  з використанням ансамблевих методів машинного навчання. Запропонований підхід дозволяє значно спростити, скоротити та здешевити моніторинг експериментальних даних за впливом зазначених параметрів на магнітні властивості.

4. Одержані наукові та експериментальні результати будуть використані проектно-конструкторським виробничим підприємством ТзОВ «КРЕДУВ» при

розробленні технологічного процесу одержання порошкових матеріалів, які використовуються для нанесення товстоплівкових функціональних покриттів.

5. Встановлені закономірності та розроблені алгоритми машинного навчання будуть використані в ТзОВ Виробничо-науковому підприємстві «СПЕЦРАМ» при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів та покриттів з врахуванням хімічного складу, мікроструктури, режимів виготовлення та необхідних властивостей з використанням методів комп'ютерного моделювання.

6. Отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів та кафедри систем штучного інтелекту НУ «Львівська політехніка» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство», 136 «Металургія» та 122 «Комп'ютерні науки».

**Особистий внесок здобувача.** Усі результати, що стосуються основного змісту дисертаційної роботи і виносяться на захист, отримані здобувачем самостійно. Структура роботи обговорювалася спільно з науковим консультантом. При проведенні досліджень, результати яких опубліковано у співавторстві, автору належать: синтезування зразків досліджуваних сплавів [1, 4, 6, 7, 10, 12, 15, 21, 22, 24, 25, 27-29, 34-36, 38, 39]; відпрацювання експериментальних режимів обробки матеріалів у середовищі водню шляхом ГДДР [1-4, 6-11, 13-15, 18, 20-29, 33-39] та механохімічної обробки [9, 11, 12, 19, 20, 30-32]; результати досліджень впливу вихідного елементного складу і режимів водневої обробки на характер фазових перетворень та зміну фазово-структурного стану сплавів на основі сполуки  $\text{LaNi}_5$  [1, 4, 6, 24, 25, 27], систем Sm-Co [2, 3, 5, 7-9, 11, 13-15, 18-20, 23, 26, 28-33, 37, 39] та Nd-Fe-B [10, 12, 21, 22, 34-36, 38]; встановлення оптимальних технологічних параметрів формування анізотропної дрібнозеренної структури феромагнітних сплавів на основі РЗМ [18-21] та спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B [22]; створення вихідної бази даних та результати прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co методами машинного навчання [16, 17, 40].

Узагальнення отриманих результатів проведено спільно з науковим консультантом. Автор вважає за честь подякувати за допомогу у проведенні досліджень д.т.н. І.І. Булику, під керівництвом якого виконувались експериментальні дослідження в ФМІ НАН України, к.т.н. І.В. Боруху (сплави на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), к.х.н. П.Я. Лютому (сплави системи Sm-Co), к.т.н. І.В. Ізоніну (комп'ютерне моделювання з використанням методів машинного навчання).

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові результати та положення дисертаційної роботи були представлені, доповідалися та обговорювалися на міжнародних та вітчизняних конференціях: IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005); XIX, XXII, XXIII Відкрит. наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів «Проблеми механічно-корозійного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (Львів, 2005, 2011, 2013), 5<sup>th</sup> Int. conf. Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials (Donetsk, 2007), XI, XII, XIII Наук. конф. «Львівські хімічні

читання» (Львів, 2007, 2009, 2011), 5<sup>th</sup> Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials (Lviv, 2008), 11<sup>th</sup> Int. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, 2010), 3<sup>rd</sup> Int. Materials Science conf. HighMatTech (Kiev, 2011), 12-й Межд. конф. «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, Крым, Украина, 2012), Int. research and practice conf. «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2013, Bukovel, 2013 та NANO-2021, Львів, 2021), IV Межд. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 2013), «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» (Київ, 2014), «International Symposium on Engineering and Manufacturing» (Київ, 2021).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 40 наукових працях, з них: 17 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science; 5 патентів України на винахід; 18 матеріалів і тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, які містять 180 рисунків та 69 таблиць, загальних висновків, а також списку використаних джерел із 255 найменувань та додатків. Обсяг основного тексту дисертації становить 293 сторінки, а повний обсяг роботи – 404 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі аргументовано актуальність теми, наведено зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету й завдання дослідження, подано наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів з відзначенням відомостей стосовно їх впровадження. Зазначено особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів дисертації, публікації за темою досліджень, а також короткий опис структури та обсягу дисертаційної роботи.

У першому розділі дисертації описано вплив хіміко-термічної обробки в середовищі водню на мікроструктуру, фазовий склад та властивості функціональних матеріалів різних класів. Показано, що переводячи матеріал у термодинамічно нерівноважний стан, водень ініціює фазові перетворення, які неможливі за його відсутності. При цьому водень є тимчасовим легувальним елементом і після виконання своєї функції видаляється з матеріалу, тим самим не знижуючи характеристики останнього. Внаслідок водневої обробки, як правило, відбуваються формування унікальної мікроструктури, зміна об'ємної частки фазових складових, що супроводжується виникненням водневофазового наклепу, зміцненням матеріалу та зміною всіх його властивостей. Зокрема, спостерігається підвищення механічних властивостей, поліпшення оброблюваності, зниження температури гарячої обробки тиском та межі текучості, підвищення пластичності, формування дрібнозеренної мікроструктури тощо. Особливо перспективним є застосування водню як технологічного середовища для обробки гідридотвірних матеріалів на основі РЗМ, вироби з яких отримують методами порошкової металургії. Завдяки значному об'ємному розширенню при взаємодії з воднем відбувається їх розтріскування, що сприяє отриманню порошків за значно нижчих енергетичних та часових затрат.



Крім того, спікання таких порошків можна проводити за нижчих тисків та температур. Разом з тим взаємодія з воднем сплавів різних систем має свої унікальні особливості, характеризується специфічними закономірностями зміни фазового та структурного станів, а відповідно й експлуатаційних властивостей, залежно від режимів та параметрів водневої обробки, а отже, потребує систематичних досліджень у кожному окремому випадку.

Одними з найбільш затребуваних функціональних матеріалів на основі РЗМ є гідридотвірні матеріали, зокрема на основі сполуки  $\text{LaNi}_5$ , які використовуються для виготовлення негативних електродів нікель-металогідридних акумуляторів, а також постійні магніти на основі сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B. Висока вартість та дефіцитність РЗМ, а також невпинна тенденція до мініатюризації виробів, особливо в високотехнологічних наукоємних галузях, вимагає пошуку шляхів покращення властивостей даних матеріалів. Показано позитивний вплив водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації на фазово-структурний стан інтерметалічних сполук, включаючи гомогенізацію та здрібнення мікроструктури до наномасштабу. Аргументовано необхідність створення концепції водневої обробки функціональних матеріалів на основі РЗМ, яка забезпечує необхідні експлуатаційні властивості шляхом цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів. Продемонстровано доцільність застосування комп'ютерного моделювання методами обчислювального інтелекту для зниження трудомісткості, тривалості та вартості експериментальних досліджень. Виходячи з цього, здійснено постановку задач досліджень.

**У другому розділі** описані матеріали і методики. Досліджено промисловий феромагнітний сплав KC37 на основі сполуки  $\text{SmCo}_5$ , витоплений в індукційній печі. Сплави  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Fe}$ ,  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0,6; 1,0; 1,5$  та  $2,0$ ),  $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0,0; 1,0;$  та  $1,5$ ),  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ ,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ,  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  та  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  отримували із шихти вихідних компонентів з чистотою не нижче 99,5 мас.% в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону.

Обробку матеріалів у водні методом ГДДР здійснювали, використовуючи розроблене у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України устаткування для визначення температур фазових перетворень методом диференціального термічного аналізу (ДТА) під час гідрування, диспропорціонування (ГД), а також вимірювання рівня вакууму в камері під час десорбції, рекомбінації (ДР). Швидкість нагрівання у водні та вакуумі 5...10 °С/хв, швидкість охолодження неконтрольована (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Тиск водню ( $P_{\text{H}_2}$ ) під час ГД визначався типом досліджуваного сплаву і знаходився в діапазоні від 0,2 до 6,2 МПа. Водень подавався у камеру зі зразком за кімнатної температури у випадку звичайного ГДДР та за температур 550...820 °С у випадку *солід* ГДДР. Температура нагрівання ( $T_{\text{max}}$ ) – до 960 °С, тривалість витримки на етапах ГД і ДР ( $\tau$ ) – до 5 год.

Ультразвукова обробка в середовищі водню виконувалась на установці, розробленій на основі ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т. Обробку матеріалів проводили у водні та вакуумі за умов (тиск водню, швидкість нагрівання, максимальна температура нагріву, тривалість витримки, умови охолодження тощо),

які відповідали умовам обробки матеріалів методом ГДДР. Основна відмінність полягала в тому, що зразки опромінювали ультразвуком з частотою  $44 \pm 4$  кГц.

Механохімічна обробка феромагнітних сплавів у водні включала помел досліджуваних матеріалів в однокамерному планетарному млині «Pulverisette-6» з частотою обертання 100...600 об/хв. Тривалість помелу становила від 5 хв до 24 год при співвідношенні маси кульок до маси сплаву 30:1. Камеру планетарного млина вакуумували до  $(1...5) \cdot 10^{-2}$  Па і подавали водень до тиску 2,0 МПа. Насичений воднем сплав розмелювали під тиском з абсолютними значеннями 0,9; 0,35; 0,2 та 0,15 МПа (залежно від досліджуваної системи), а порошок вивантажували з камери в інертному боксі. У деяких випадках помел проводили в олеїновій кислоті для запобігання агломерації частинок порошку. Продукти помелу нагрівали у вакуумі зі швидкістю  $5$  °С/хв до максимальної температури  $950$  °С і записували зміну тиску водню у камері.

Визначення фазового складу досліджуваних матеріалів, встановлення кристалографічних параметрів та виявлення текстури здійснювали рентгенівським фазовим аналізом (РФА) за дифрактограмами, знятими на дифрактометрах ДРОН-2.0 М, ДРОН-3М, ДРОН-4 та HZG-4A (FeK $\alpha$ , CuK $\alpha$ , NiK $\alpha$  та CoK $\alpha$ -випромінювання). Фази та їх кількісний вміст визначали за допомогою програми PowderCell, порівнюючи експериментальні дифрактограми з теоретичними чистих металів, бінарних сполук та їх гідридів. Для масивів рентгенівських порошкових даних проводили уточнення профільних та структурних параметрів усіх присутніх фаз методом Рітвельда за допомогою програм CSD та FullProf. Для перевірки наявності магнітної анізотропії порошок змішували з епоксидним клеєм, для орієнтування частинок суміш поміщали у магнітне поле електромагніту і витримували до повного затвердіння клею. За зміною інтенсивності піків на дифрактограмах, знятих з текстурованого порошку, оцінювали анізотропію частинок, визначаючи параметр текстури  $t$  (чим нижче значення  $t$ , тим вищий ступінь текстурованості матеріалу, тобто для ізотропного матеріалу  $t = 1$ , а для анізотропного  $t \rightarrow 0$ ).

Мікроструктуру вивчали на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA ENERGY-350. Шматки сплаву заливали сплавом Вуда в обоймі з нержавіючої сталі, а порошкові зразки готували з використанням електропровідного цементу («Leit-C», Fluka). Морфологію порошоків після різних режимів помелу додатково досліджували на металографічному світловому мікроскопі METAM-P1. Для розтягування агломератів дрібнодисперсного порошку у моношар використовували олеїнову кислоту, тулуол та спирт. Гранулометричний аналіз виконували за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень ImageJ згідно з ГОСТ 23402-78 «Порошки металічні. Визначення розміру частинок». Відеозображення частинок порошку отримували безпосередньо з мікроскопа за збільшення  $\times 350$ .

Вимірювання магнітних властивостей зразків композиційних магнітів виконували на вібраційному магнітометрі, характеристики спечених магнітів визначали за кривими розмагнічування, які отримували на гістерезіографі АМН-40.

При виготовленні дослідних зразків композиційних (зв'язаних) магнітів як зв'язуючу речовину використовували епоксидну смолу Ірох МР 3011. Порошки сплавів після водневої обробки змішували з епоксидною смолою, кількість якої становила 5 % маси порошку. Пресування проводили у спеціально виготовленій прес-формі, яка передбачає можливість нагріву до 200 °С. Навантаження під час пресування становило 10 т/см<sup>2</sup>. У випадку отримання дослідних зразків спечених магнітів після пресування в магнітному полі їх спікали методом ГДДР за низького тиску водню.

Комп'ютерне прогнозування магнітних властивостей здійснювалось методами машинного навчання у середовищі інтелектуального аналізу та візуалізації даних Orange. Формування вихідної бази даних здійснювалось на основі експериментальних результатів. Кожне внесене в базу даних спостереження (т.зв. вектор) містить вхідну інформацію про вміст у сплаві хімічних елементів, основні та домішкові фази, середній розмір структурних складових, наявність кристалографічної текстури, основні характеристики мікроструктури, а також про магнітні властивості як результат взаємозв'язку між ними. Сформована база даних містить 419 векторів, кожен з яких описується 31 вхідною ознакою. Моделювання відбувалося на комп'ютері DELL, Intel CORE I7, 8Gb.

У третьому розділі описано закономірності зміни фазового складу гідридних матеріалів на основі сполуки  $\text{LaNi}_5$ , в яких частина нікелю замінена кобальтом або алюмінієм, а частина лантану – неодимом. Досліджено сплави систем  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$  ( $x = 0,2; 0,6; 1,0; 1,5$  та  $2,0$ ),  $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0; 1; 1,5$ ) та  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{-H}_2$  ( $x = 0,1$  та  $0,2$ ). Такі системи легування використовуються з метою усунення основних недоліків електродних матеріалів нікель-металгідридних акумуляторів, а саме – високої вартості та суттєвої втрати водневої ємності в процесі експлуатації.

Для усіх досліджуваних систем встановлено характер та температури фазових перетворень за нагріву сплавів у водні – стадія гідрування, диспропорціонування (ГД), а також температури десорбції водню з продуктів взаємодії за нагріву у вакуумі – стадія десорбції, рекомбінації (ДР) (рис. 1).

У випадку сплавів, легованих кобальтом, встановлено, що залежно від умов обробки вони повністю або частково аморфізуються за вмісту кобальту 1,5 та 2,0 ат. % (рис. 2а-в). Нагрів продуктів ГД у вакуумі завершується їх частковою або повною рекристалізацією. За певних умов реалізації водневої обробки методом ГДДР, а саме

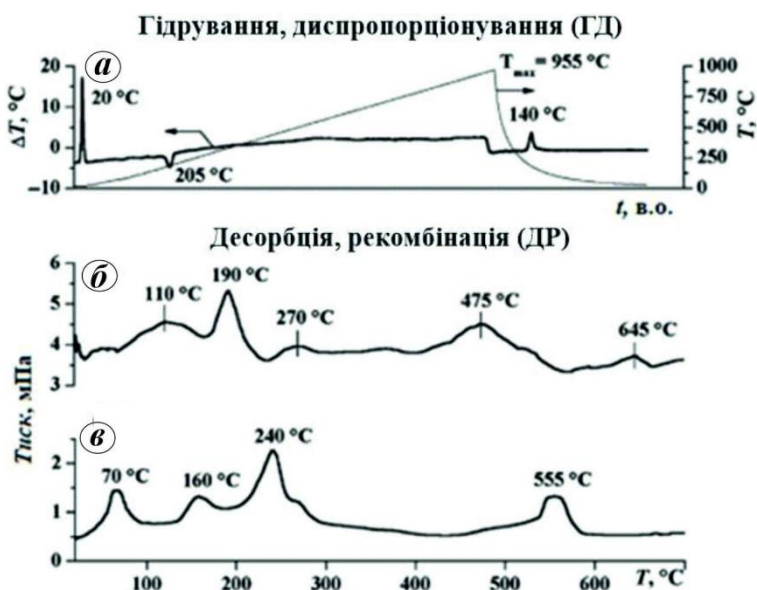
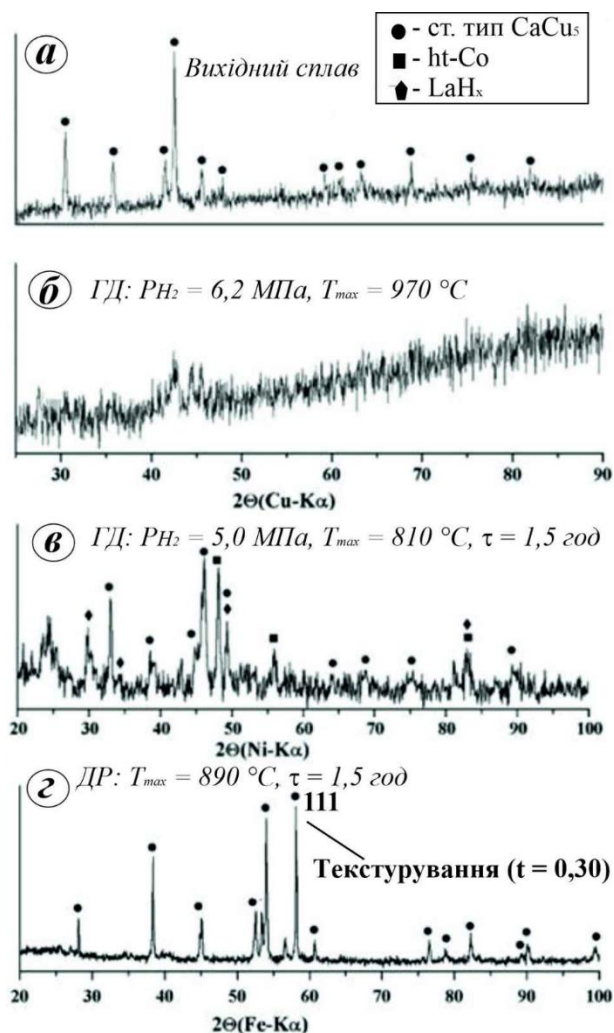


Рис. 1. Термограми нагріву у водні сплаву  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  (а); криві десорбції водню з аморфних сплавів  $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}$  (б) та  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  (в)

нагріву аморфних продуктів у вакуумі до 890 °С з витримкою 1,5 год, спостерігається текстурування та гомогенізація матеріалу, про що свідчить зростання інтенсивності окремих піків на дифрактограмах та зменшення півширини їх ліній відповідно (рис. 2з). Аналогічно, факт текстурування та гомогенізації в результаті водневої обробки спостерігався у випадку сплавів, у яких частково лантан заміщений на неодим, а нікель на алюміній.



**Рис. 2. Дифрактограми продуктів фазових перетворень у сплаві  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2$  під час ГДДР**

механізму текстурування в результаті водневої обробки, яке до цього було описане в літературі для феромагнітних матеріалів на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , є те, що серед продуктів диспропорціонування фази  $\text{LaNi}_5$  відсутні фази, когерентно споріднені з нею. Тобто, якщо найбільш достовірним вважалось припущення, що у випадку сплавів системи Nd-Fe-B наявність бориду  $\text{Fe}_2\text{B}$ , який кристалографічно споріднений з фазою  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , відіграє ключову роль у формуванні текстури, виступаючи центрами зародження та росту рекомбінованих зерен, то продукти диспропорціонування фази  $\text{LaNi}_5$  не містять такої фази. На основі отриманих результатів в основу подальших досліджень покладено припущення стосовно механізму формування анізотропії у сплавах на основі РЗМ, згідно з яким

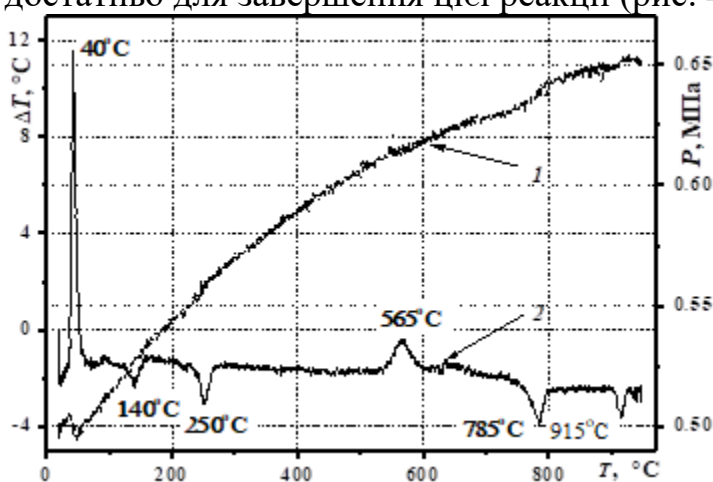
Показано можливість високотемпературної рекомбінації основної фази у водні за умови розпаду відповідних гідридів за високих температур. Встановлено, що часткове заміщення нікелю на алюміній знижує стабільність сполуки  $\text{LaNi}_5$ , і вона диспропорціонує в водні на гідрид лантану та інтерметалід  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , а часткове заміщення лантану на неодим сповільнює швидкість ініційованих воднем фазових перетворень, що супроводжується частковою зміною складу продуктів взаємодії.

При цьому склад продуктів диспропорціонування у системі інтерметалід-водень суттєво залежить від умов взаємодії: тиску водню, температури та тривалості витримки. Одним з найвагоміших результатів є встановлення можливості текстурування матеріалів у результаті ГДДР. Приймаючи до уваги, що  $\text{LaNi}_5$  є немагнітним аналогом феромагнітної фази  $\text{SmCo}_5$ , можна очікувати подібного ефекту у феромагнітних сплавах системи Sm-Co, для яких розроблення способів текстурування має визначальне значення з точки зору формування магнітної анізотропії. Необхідно відмітити, що принциповою відмінністю від існуючих пояснень можливого

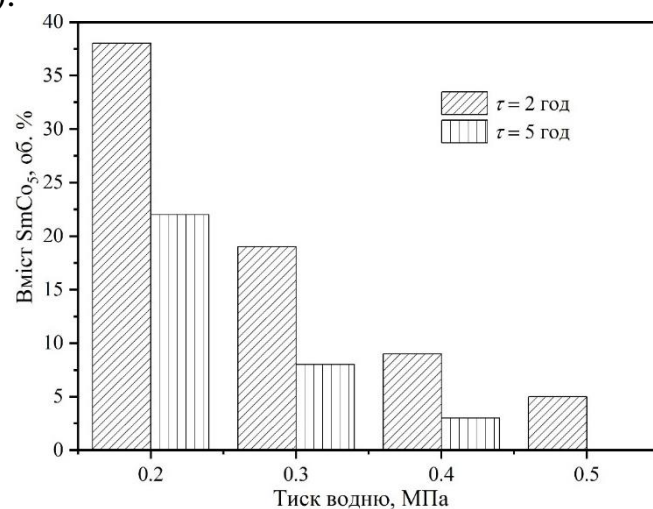
необхідною умовою є наявність залишків основної фази серед продуктів диспропорціонування. На етапі десорбції, рекомбінації ці залишки відіграють роль центрів зародження і росту рекомбінованих зерен основної фази.

У **четвертому розділі** представлено результати вивчення впливу параметрів водневої обробки на фазовий склад, структуру та магнітні властивості феромагнітних сплавів системи Sm-Co. Основні завдання досліджень полягали у встановленні параметрів обробки, які забезпечують формування дрібнозеренної анізотропної структури, що є запорукою підвищення магнітних властивостей.

У зв'язку з високою стабільністю феромагнітних фаз  $\text{SmCo}_5$  та  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  необхідно застосовувати високі тиски водню, порядку 5 МПа, що ускладнює використання такого підходу в промислових масштабах. На прикладі промислового сплаву КС37, який у вихідному стані окрім основної феромагнітної фази  $\text{SmCo}_5$  містить домішкову фазу  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , досліджено можливість реалізації процесу ГДДР за низьких тисків водню. В результаті систематичного вивчення природи фазових перетворень (рис. 3), які відбуваються за нагріву сплаву у водні, встановлено, що за температур до 250 °С фазових перетворень зазнає домішкова фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , а при 560 °С основна фаза  $\text{SmCo}_5$  диспропорціонує на гідрид самарію і кобальт. При цьому ступінь її розпаду залежить від тиску водню та тривалості витримки. За температур вище 920 °С спостерігається поступове відновлення вихідного фазового стану, що підтверджує факт високотемпературної рекомбінації у водні, зумовленої розпадом гідридів за високих температур. На основі отриманих результатів встановлено, що реакція диспропорціонування основної фази  $\text{SmCo}_5$  розпочинається навіть за тисків 0,5...0,6 МПа, при цьому витримки впродовж 2...5 год при 640 °С є достатньо для завершення цієї реакції (рис. 4).



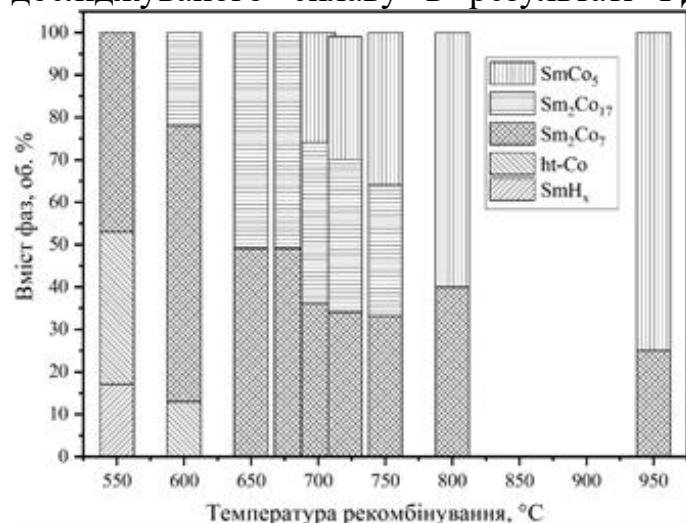
**Рис. 3.** Залежність тиску водню у камері (1) та сигналу ДТА (2) від температури під час нагріву сплаву КС37 у водні



**Рис. 4.** Залежність кількості фази  $\text{SmCo}_5$  у продуктах взаємодії сплаву КС37 з воднем при 640 °С від тиску та тривалості взаємодії ( $\tau$ )

За нагріву у вакуумі десорбція водню викликає низку фазових перетворень, що передують відновленню вихідного фазового складу. Основна феромагнітна фаза  $\text{SmCo}_5$  починає рекомбінувати за температур вище 700 °С. При цьому вихідний фазовий склад повністю відновлюється за температур вище 800 °С. Отримані

результати засвідчили можливість якісно та кількісно змінювати фазовий склад досліджуваного сплаву в результаті ГДДР за низьких тисків водню (рис. 5).



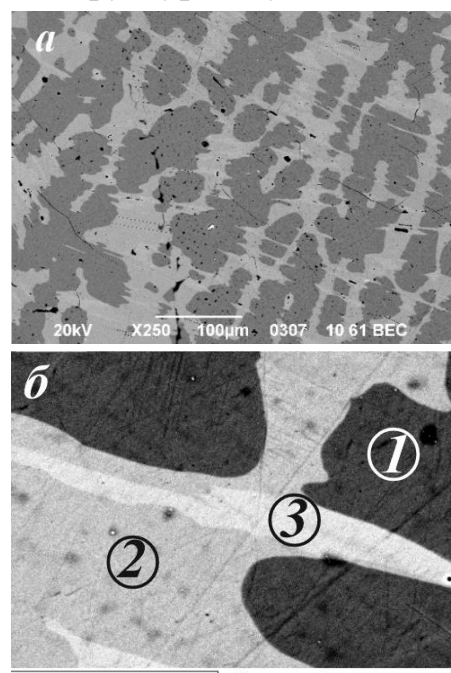
**Рис. 5. Вплив температури рекомбінування на фазовий склад диспропорціонованого сплаву KC37**

кількісний та якісний склад рекомбінованих сплавів.

Металографічними дослідженнями виявлено, що мікроструктура сплаву у вихідному стані (рис. 6а, б) характеризується дендритною структурою, у якій чітко ідентифікуються три області. За даними елементного аналізу, склад дендритів відповідає фазі SmCo<sub>5</sub> (область 1, вміст Sm – 16,9...17,4 ат. %), міждендритні області (область 2) складаються з суміші фаз SmCo<sub>5</sub> і Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (вміст Sm – 21,0...21,8 ат. %), у яких ідентифіковано окремі виділення зерен фази Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (область 3, вміст Sm – 22,4...22,8 ат. %).

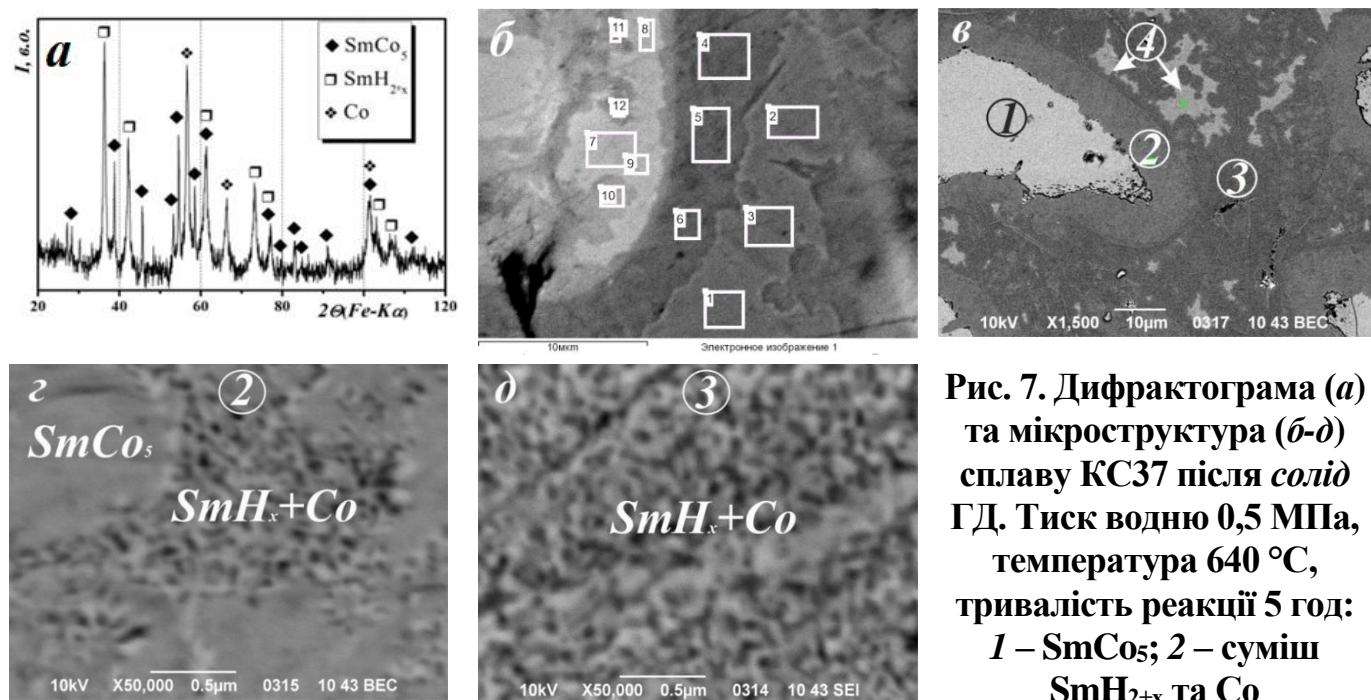
Після часткового диспропорціонування в результаті *solid* ГД, коли серед продуктів взаємодії є близько 25 об. % основної фази (рис. 7а), мікроструктура сплаву характеризується наявністю чотирьох областей (рис. 7б і в, табл. 1). Слід звернути увагу, що всі зерна фази SmCo<sub>5</sub> (рис 7в, область 1) оточені однаковою областю продуктів диспропорціонування – високодисперсної суміші SmH<sub>2±x</sub> та Co (рис. 7в, область 2) з розмірами зерен 55...90 нм (рис. 7г). При цьому є залишки фази SmCo<sub>5</sub> у вигляді острівків розміром 1...2 мкм. Трохи темніша за кольором ділянка 3 (рис. 7в), за даними елементного аналізу, характеризується дещо вищим вмістом самарію і, найімовірніше, представляє продукти диспропорціонування фази Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>, тобто також високодисперсну суміш гідриду самарію і кобальту, але з меншим 35...50 нм розміром зерен (рис. 7д).

Показано суттєвий вплив на фазовий склад способу реалізації (звичайний чи т. зв. *solid* ГДДР), тобто коли водень подається не при кімнатній, а при підвищеній температурі. Виявлено сповільнення швидкості фазових перетворень у випадку *solid* ГД та встановлено оптимальні з практичної точки зору параметри обробки на етапі диспропорціонування, рекомбінування, а саме тиск водню 0,5...0,6 МПа, температура 640 °С, тривалість витримки від 2 до 5 год. При цьому спосіб реалізації (звичайний чи *solid* ГДДР) не має суттєвого впливу на



**Рис. 6. Мікроструктура сплаву KC37 у вихідному стані: 1 – SmCo<sub>5</sub>; 2 – суміш фаз SmCo<sub>5</sub> та Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>; 3 – Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>**

також високодисперсну суміш гідриду самарію і кобальту, але з меншим 35...50 нм



**Рис. 7.** Дифрактограма (а) та мікроструктура (б-д) сплаву КС37 після солід ГД. Тиск водню 0,5 МПа, температура 640 °С, тривалість реакції 5 год: 1 – SmCo<sub>5</sub>; 2 – суміш SmH<sub>2+x</sub> та Co

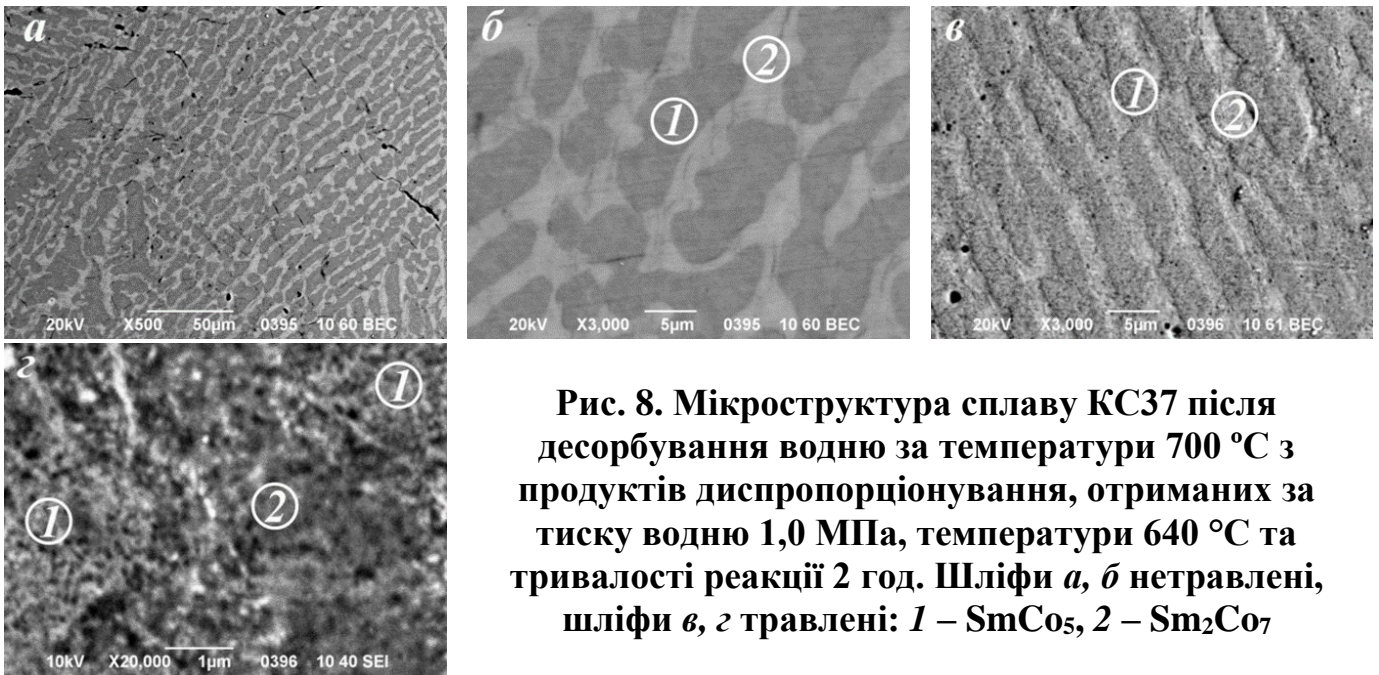
(продуктів диспропорціонування фази SmCo<sub>5</sub>); 3 – суміш SmH<sub>2+x</sub> та Co (продуктів диспропорціонування фази Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>); 4 – суміш SmH<sub>2+x</sub> і Co та залишки Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>

**Таблиця 1.** Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після обробки за режимом солід ГД

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
нетравлений шліф			травлений шліф		
рис. 7б	Co	Sm	рис. 7в	Co	Sm
1-3	82,9-83,4	16,6-17,1	1	83,15-82,92	16,76-17,08
4-6	81,9-83,2	16,8-18,1	2	97,20-97,82	2,18-2,80
7-12	77,0-79,0	21,0-23,0	3	94,37-97,34	2,66-5,63
–	–	–	4	88,10-87,63	11,48-12,37

Отримані результати засвідчили, що реакція диспропорціонування розпочинається по границях зерен і поширюється до їх центру, при цьому навколо зерен утворюється своєрідна область, яка складається з суміші сітки продуктів диспропорціонування (гідриду самарію та кобальту), в комірках якої розташовані залишки недиспропорціонованої фази SmCo<sub>5</sub>.

Загальний вигляд мікроструктури сплаву КС37, рекомбінованого за температур від 700 до 850 °С, подібний до вихідної, при цьому спостерігається суттєве здрібнення структурних складових (рис. 8). Зокрема, за температури ДР 700 °С розмір зерен обох структурних складових становить 60...120 нм (рис. 8). З підвищенням температури ДР спостерігається очікуване зростання розмірів зерен. При цьому за максимальної температури рекомбінування 850 °С середній розмір зерен не перевищує 1 мкм.



**Рис. 8. Мікроструктура сплаву КС37 після десорбування водню за температури 700 °С з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню 1,0 МПа, температури 640 °С та тривалості реакції 2 год. Шліфи *а, б* нетравлені, шліфи *в, г* травлені: 1 –  $\text{SmCo}_5$ , 2 –  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$**

Вимірювання магнітних властивостей порошкових матеріалів, отриманих за різних режимів та параметрів ГДДР, показали, що найвищі магнітні властивості отримано після обробки сплаву КС37 у водні за режимом *солід* ГДДР (табл. 2).

**Таблиця 2. Умови обробки методом ГДДР та магнітні властивості порошків сплаву КС37**

Параметри обробки				$M_r$ , емо/Г	$M_s$ , емо/Г	$M_r/M_s$	$H_c$ , кЕ
водень		вакуум	$T$ , °С				
$P_{H_2}$ , МПа	$T$ , °С	$\tau$ , год		$T$ , °С			
0,5	640	2	700	52	62,47	0,83	4,4
			750	40,58	48,61	0,83	4,45
			800	35,9	46,92	0,77	2,37
			850	31,89	50	0,64	1,79
0,5	640	5	700	52,13	63,1	0,83	3,92
			750	42,4	49,35	0,86	4,38
			800	32,43	47,19	0,69	2,19
			850	37,48	51,04	0,73	2,32
0,5 <sup>1</sup>	640	5	700	31,7	42,42	0,75	11,72
			750	31,1	43,61	0,71	8,06
			800	47,5	57,73	0,82	37,42
1,0 <sup>2</sup>	640	2	700	37,15	47,33	0,78	12,88
			750	36,13	43,96	0,82	11,45

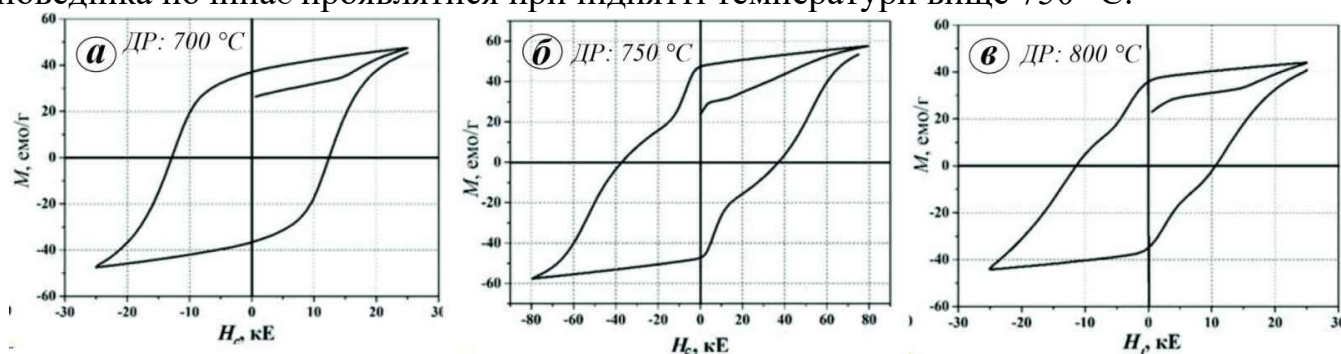
При цьому досягнуто істотного зростання значень коерцитивної сили, максимальне значення якої досягає  $\sim 37$  кЕ (порівняно з 16,4 кЕ у вихідному сплаві) за температури рекомбінування 800 °С. За цієї температури також зафіксовано

<sup>1</sup> і <sup>2</sup> – Застосовано метод *солід* ГД



максимальні значення намагніченості насичення ( $M_s$ ) та залишкової намагніченості ( $M_r$ ), а також значення коефіцієнта залишкової намагніченості, який обчислювали за відношенням залишкової намагніченості до намагніченості насичення ( $M_r/M_s$ ). Значення  $M_r/M_s \geq 0,5$  свідчить про існування обмінної взаємодії і для повністю анізотропного матеріалу рівне 1.

У результаті порівняння петель гістерезису зразків, рекомбінованих за різних температур після *солід* ГД (рис. 9), виявлено, що за температури 700 °С отримуваний матеріал поводить себе як магнітооднофазний, а магнітодвофазна поведінка починає проявлятися при піднятті температури вище 750 °С.



**Рис. 9.** Петлі гістерезису порошків сплаву КС37, рекомбінованих за різних температур після обробки за режимом *солід* ГД за тиску водню 0,5 МПа (а) або 1 МПа (б, в), температур 640 °С, тривалості реакції 5 год

Таким чином, отримані результати засвідчили можливість реалізації процесу ГДДР за низьких тисків водню, в результаті якої формується здрібнена мікроструктура. Для досягнення найвищих магнітних властивостей сплав необхідно рекомбінувати за температури, вищої 800 °С, що забезпечує отримання найбільшого вмісту феромагнітної фази  $\text{SmCo}_5$ . Показано суттєвий вплив способу реалізації (*звичайний* чи *солід*) та параметрів ГДДР на магнітні властивості феромагнітного сплаву на основі сполуки  $\text{SmCo}_5$ . Необхідно відмітити, що у результаті ГДДР отримано матеріали з доволі високим ступенем магнітної анізотропії. Разом з тим найвищих магнітних властивостей досягнуто в результаті застосування *солід* ГДДР. Встановлено, що в ряді випадків багатофазні високодисперсні матеріали, отримані в результаті водневої обробки методом ГДДР, демонструють магнітооднофазну поведінку, тобто експериментально підтверджено існуючі літературні дані щодо реалізації т.зв. обмінної взаємодії в наноструктурованих феромагнітних матеріалах. Це є основою отримання постійних магнітів з надвисокими магнітними властивостями. Окремо необхідно підкреслити, що отримані результати підтверджують літературні дані про виникнення обмінної взаємодії навіть тоді, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу (100 нм).

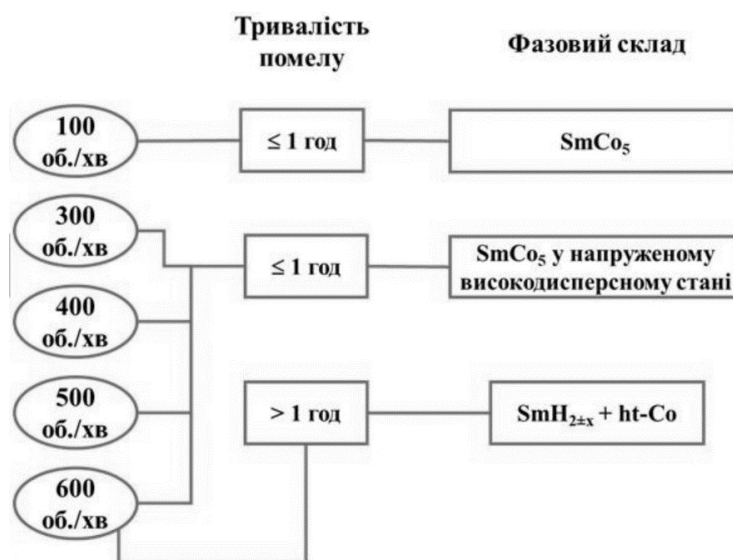
Шукаючи можливі шляхи пришвидшення кінетики ініційованих воднем фазових перетворень з метою скорочення тривалості взаємодії на етапі ГД, нами досліджено додатковий вплив ультразвуку під час ГДДР на особливості зміни фазового складу. Оскільки кінетика ініційованих воднем фазових перетворень залежить від швидкості дифузії компонентів сплаву, то на основі літературних даних про пришвидшення на порядок у різних сплавах дифузії та самодифузії в

результаті ультразвукової обробки було запропоновано застосувати такий підхід під час ГДДР. Дослідження проводились за тими самими параметрами обробки, що і під час вивчення *звичайного* ГДДР, з тією різницею, що застосовувався додатковий вплив ультразвуку. Позитивний вплив такого підходу проявився в більш яскраво вираженому гомогнізаційному ефекті та незначному скороченні тривалості взаємодії, необхідної для завершення реакції диспропорціонування. Однак суттєвого впливу на фазовий склад сплаву та кількісне співвідношення між фазами не встановлено.

Приймаючи до уваги літературні дані стосовно можливості диспропорціонування сплавів внаслідок помелу у водні, нами оцінено перспективність застосування такого підходу, як альтернативного варіанту водневої обробки методом ГДДР, для керованої зміни фазово-структурного стану та властивостей сплаву КС37. Основне завдання полягало у встановленні оптимальних умов помелу з точки зору отримання порошків, що, з одного боку, обов'язково містять основну феромагнітну фазу  $\text{SmCo}_5$ , а з іншого, – здатні текстуруватись у магнітному полі. Для реалізації такого підходу сплав насичували воднем з подальшим помелом за різних тисків водню, частот обертання камери млина та тривалості помелу. Десорбування водню з продуктів взаємодії проводили нагрівом у вакуумі до  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

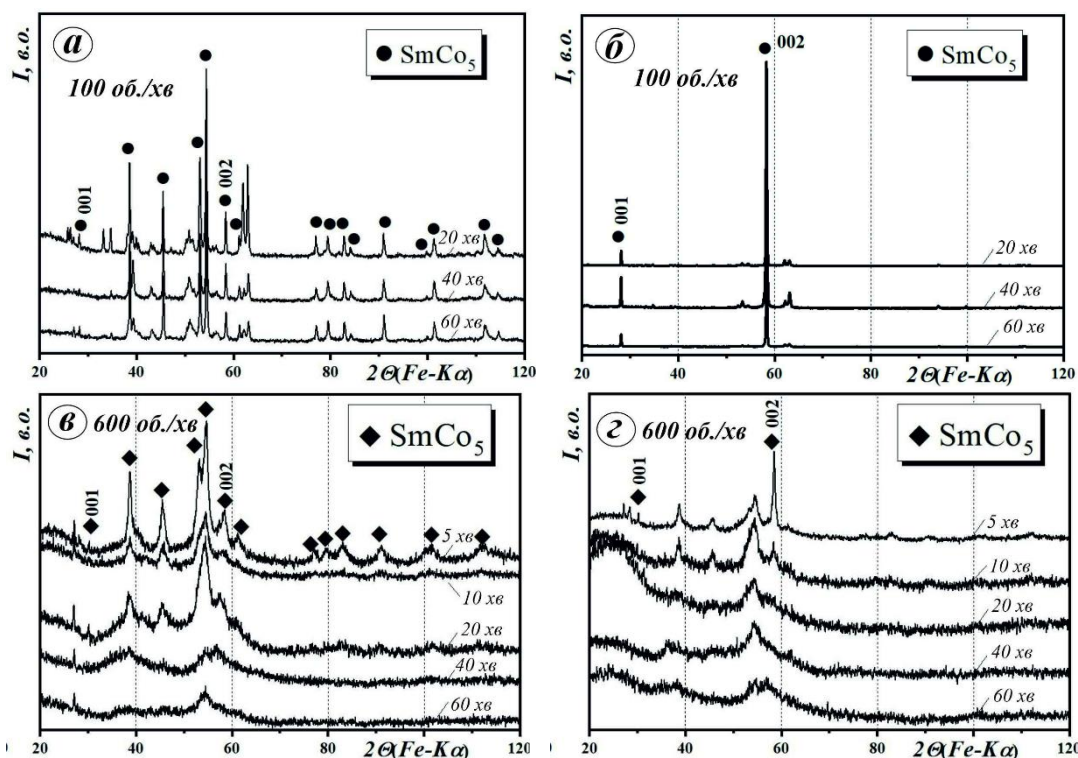
Встановлено, що тиск водню під час помелу визначальним чином впливає на фазовий склад отримуваних порошків. При цьому згадані вимоги забезпечуються при помелі за тиску водню  $0,35\text{ МПа}$ . Змінюючи частоту обертання та тривалість помелу, можна отримувати різний фазовий склад матеріалу. Наявність основної фази забезпечується за усіх швидкостей помелу за умови його тривалості менше 1 год (рис 10).

Важливу роль у формуванні текстури порошків відіграють тривалість помелу та частота обертання камери млина. Текстурований порошок формується помелом у всьому дослідженому діапазоні частоти обертання (рис. 11). При цьому зі зростанням частоти обертання камери млина скорочується тривалість помелу, за якої порошки здатні текстуруватися. Так, якщо за частоти обертання камери млина  $600\text{ об./хв}$  текстура відсутня вже після помелу довше 5 хв (рис. 11г), то при  $100\text{ об./хв}$  вона спостерігається навіть після помелу впродовж 1 год (рис. 11а). При цьому найвищий ступінь текстури отримано за помелу впродовж 40 хв.



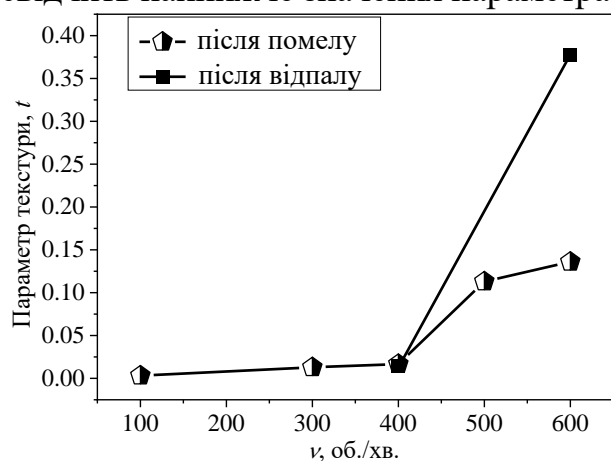
**Рис. 10.** Схема залежності фазового складу меленого сплаву КС37 від частоти обертання камери млина та тривалості помелу

найвищий ступінь текстури отримано за помелу впродовж 40 хв.

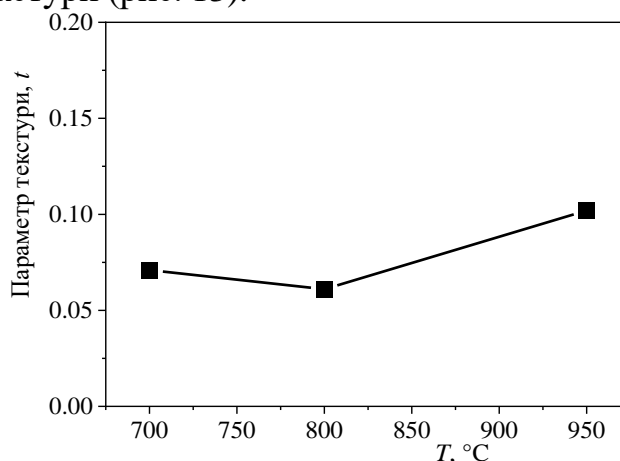


**Рис. 11.** Дифрактограми сплаву КС37, зняті з вільно насипаного (а, в) та орієнтованого в магнітному полі (б, г) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні: початковий тиск під час помелу 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем 0,9 МПа

Вплив частоти обертання камери планетарного млина на параметр текстури сильніше проявляється у випадку наступного вакуумного відпалу меленого порошку. Текстурованість відпаленого порошку різко знижується після попереднього помелу з частотою обертання камери млина вище 400 об./хв (рис. 12). Встановлено, що оптимальні температури вакуумного відпалу порошків сплавів на основі сполуки  $\text{SmCo}_5$ , отриманих помелом у водні, знаходяться в діапазоні 700...800 °С, про що свідчить найнижче значення параметра текстури (рис. 13).



**Рис. 12.** Вплив частоти обертання камери млина на параметр текстури сплаву КС37



**Рис. 13.** Вплив температури десорбування водню після помелу на параметр текстури сплаву КС37

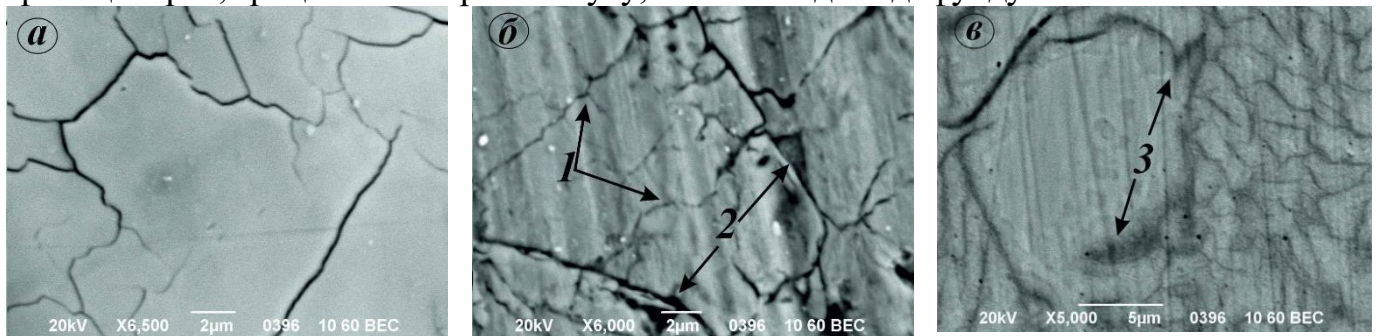
Таким чином, встановлено оптимальні параметри помелу, які забезпечують отримання порошків, що містять феромагнітну фазу  $\text{SmCo}_5$  та здатні орієнтуватися в магнітному полі з найвищим ступенем текстури: помел під тиском водню 0,35 МПа з частотою обертання 100 об./хв та тривалістю 40 хв.

Разом з тим встановлено, що всі показники магнітних властивостей порошків

після помелу та термічної обробки у вакуумі низькі. При цьому із підвищенням температури вакуумного відпалу спостерігається зростання значень намагніченості насичення з одночасним зниженням коерцитивної сили. Необхідно відмітити, що магнітна анізотропія присутня лише в порошках, які після помелу піддавалися вакуумному відпалу за температури 700 °С.

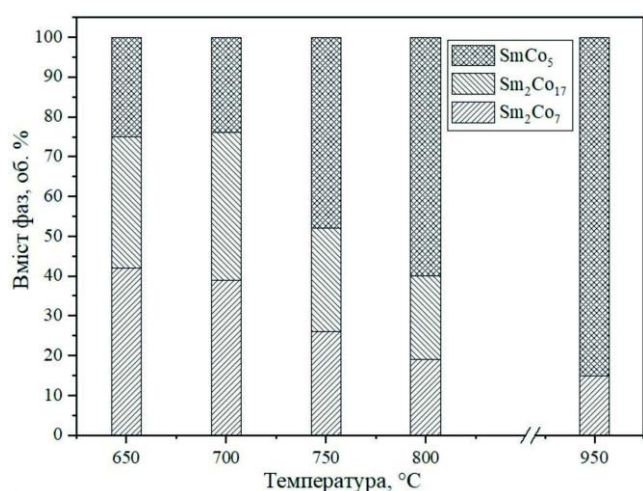
На основі отриманих результатів запропоновано комбінований спосіб водневої обробки, який поєднує високоенергетичний помел з подальшою обробкою методом *солід* ГДДР. В основу даного підходу покладено два аспекти – особливості ініційованих воднем фазових перетворень та формування дефектної структури під час механічного помелу. Встановлено суттєве пришвидшення реакції диспропорціонування під час *солід* ГД меленого сплаву КС37. Так, за тисків водню до 0,4 МПа та температур 600...650 °С з витримкою до 2 год *солід* ГД меленого сплаву завершується практично повним диспропорціонуванням. При цьому отриманий порошок орієнтується в магнітному полі.

Причиною пришвидшення реакції диспропорціонування меленого сплаву є вплив помелу на його мікроструктуру. Помел сплаву КС37 у водні спричинює появу в крупнозеренних вихідних фазах (див. рис. 6) тріщин та поверхонь зсуву, по яких розпочинається диспропорціонування фази  $\text{SmCo}_5$  (рис. 14). Виявлено, що межі області продуктів диспропорціонування поширюються в різні сторони саме від тріщин та ліній зсуву, які виникли після помелу (рис. 14в). Відповідно, пришвидшення реакції диспропорціонування викликане збільшенням у результаті помелу сумарної протяжності границь зерен, тріщин та поверхонь зсуву, по яких водень дифундує в сплав.



**Рис. 14. Мікроструктура сплаву КС37 після помелу в планетарному млині в водні: нетравлений шліф (а), травлений шліф (б, 1 – тріщини, 2 – лінії зсуву); після часткового диспропорціонування (в, 3 – диспропорціонована область сплаву)**

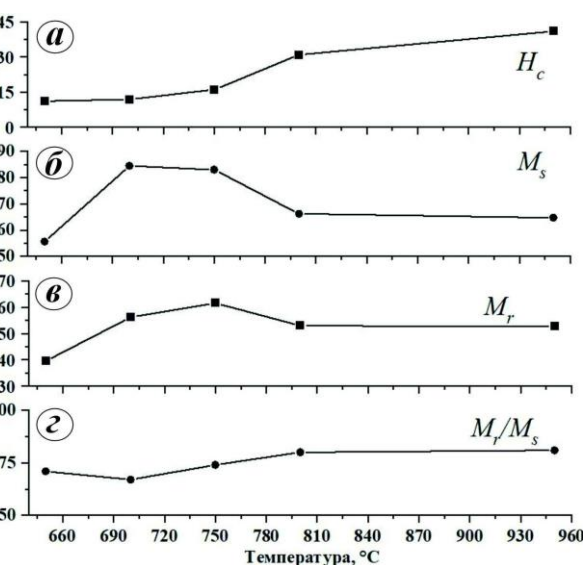
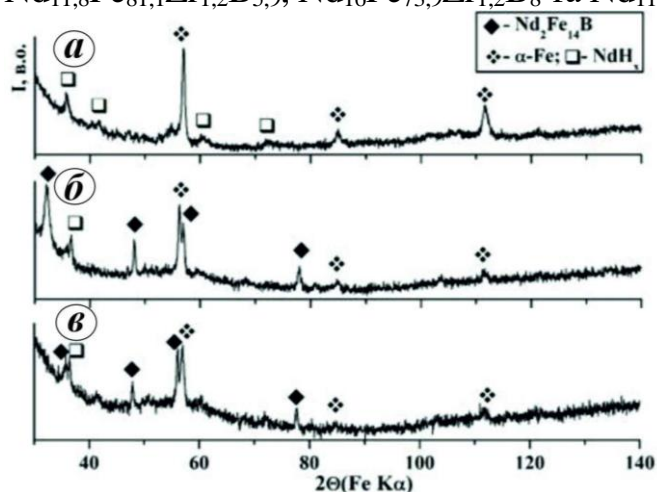
Застосування комбінованого способу водневої обробки дозволяє контролювано змінювати якісний та кількісний фазовий склад. При цьому за тиску водню під час *солід* ГД 0,4 МПа формується оптимальна структура з точки зору формування текстури в кінцевому матеріалі – мінімальна кількість залишків фази  $\text{SmCo}_5$  та незначні розміри зерен новоутворених гідриду самарію та кобальту. Вихідний фазовий склад сплаву під час рекомбінування повністю відновлюється за температури 950 °С з тією різницею, що вміст феромагнітної фази зростає до 85 об. % (рис. 15). Результати вимірювання магнітних властивостей показали, що коерцитивна сила підвищується з підвищенням температури рекомбінування, досягаючи максимальної величини  $\sim 41$  кЕ при температурі 950 °С. Залишкова намагніченість та намагніченість насичення зростають з підвищенням температури, досягають найвищих значень в інтервалі температур 700...750 °С, а за температур 800...950 °С – не змінюються (рис. 16).



**Рис. 15.** Залежність об'ємної частки фаз у меленому сплаві КС37 від температури рекомбінування після обробки за режимом *солід* ГДДР

Таким чином, сплав, оброблений комбінованим способом, показав найвищі магнітні властивості, зокрема досягнуто коерцитивної сили 41 кЕ. Високі значення коефіцієнта залишкової намагніченості засвідчили дієвість запропонованого механізму її формування в результаті ГДДР, обов'язковою умовою для реалізації якого є наявність серед продуктів диспропорціонування залишків основної феромагнітої фази. З практичної точки зору, важливим є встановлення факту сповільнення росту зерен під час ГДДР попередньо меленого сплаву. Зокрема, у частинках сплаву, рекомбінованого за температури 950 °C, розмір зерен становить 40...75 нм. Такий порошок добре текстурується та має найвищий вміст феромагнітної фази SmCo<sub>5</sub>.

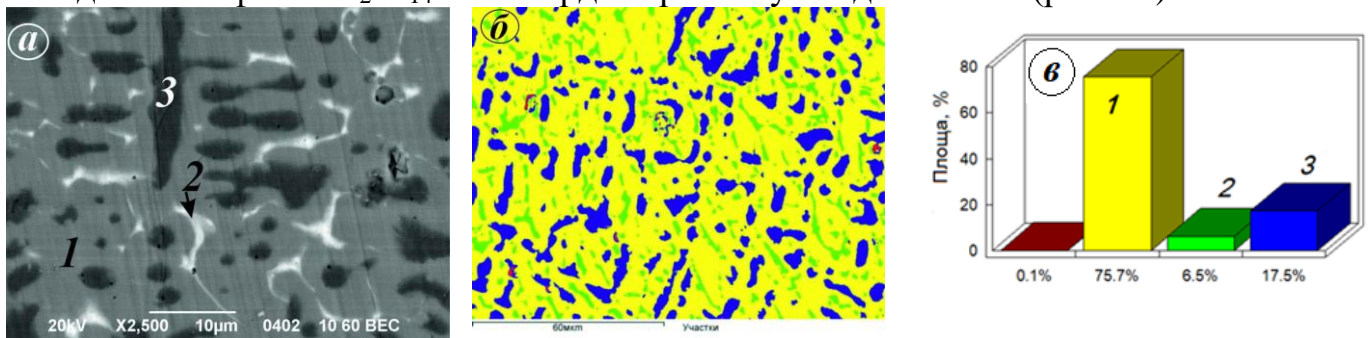
У **п'ятому розділі** досліджено закономірності взаємодії з воднем феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B. Уточнення параметрів водневої обробки методом ГДДР здійснено для сплавів на основі сполуки Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, які легувались Zr та додатково Fe (з надлишком, до стехіометричного складу): Nd<sub>11,8</sub>Fe<sub>82,3</sub>B<sub>5,9</sub>, Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub>, Nd<sub>11,8</sub>Fe<sub>81,1</sub>Zr<sub>1,2</sub>B<sub>5,9</sub>, Nd<sub>16</sub>Fe<sub>73,9</sub>Zr<sub>1,2</sub>B<sub>8</sub> та Nd<sub>11,8</sub>Fe<sub>81,1</sub>Zr<sub>1,2</sub>B<sub>5,9</sub>/Fe.



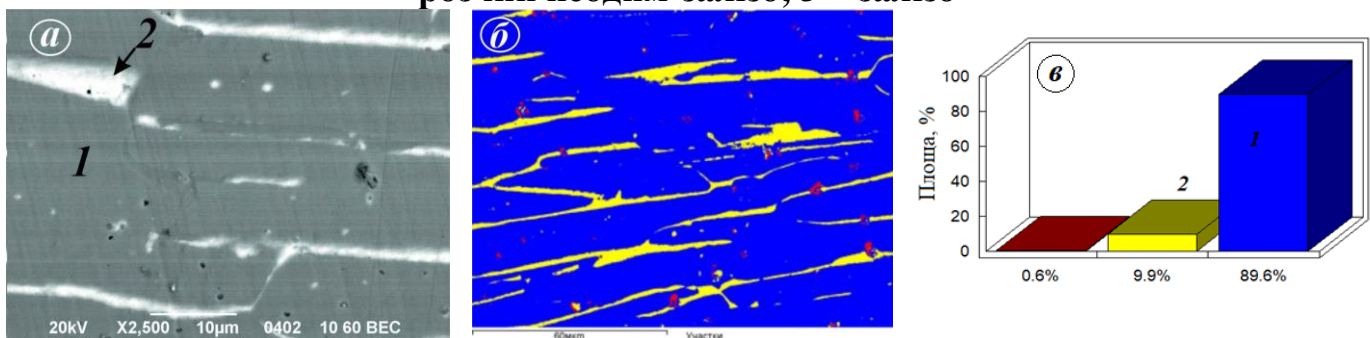
**Рис. 16.** Залежність коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б), залишкової намагніченості (в) та коефіцієнта залишкової намагніченості (z) порошку меленого сплаву КС37 від температури рекомбінування під час *солід* ГДДР

**Рис. 17.** Дифрактограми сплавів Nd<sub>11,8</sub>Fe<sub>82,3</sub>B<sub>5,9</sub> (а, б) та Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> (в) після обробки в водні за режимом *солід* ГД при  $P_{H_2} = 0,05$  МПа з нагрівом до 760 °C, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б, в) порошку

Отримані результати підтвердили висунуте припущення стосовно механізму формування анізотропії у феромагнітних сплавах на основі РЗМ. Проведено уточнення параметрів водневої обробки методом ГДДР та встановлено, що у випадку сплавів  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  та  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$  оптимальні умови обробки, які забезпечують наявність залишків основної феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування, – це обробка за режимом *solid* ГД за тиску водню 0,05 МПа та максимальної температури нагріву 760 °С. За даних умов основна феромагнітна фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  диспропорціонує на гідрид  $\text{NdH}_{2\pm x}$  та  $\alpha\text{-Fe}$ . При цьому за дифрактограмою, знятою з довільно насипаного порошку, серед продуктів диспропорціонування залишків феромагнітної фази не виявлено (рис. 17а). Однак поява піків цієї фази після орієнтування зразків у магнітному полі свідчить, що фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  диспропорціонує не повністю (рис. 17б,в). У вихідному стані досліджувані сплави мають відмінності у фазовому та структурному складах. Так, сплав  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  містить три фази – феромагнітну  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ , залізо та твердий розчин неодим-залізо (збагачена неодимом фаза) (рис. 18). Сплав  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$  двофазний і складається з фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  та твердого розчину неодим-залізо (рис. 19).



**Рис. 18.** Мікроструктура (а) та розподіл фазових складових по площі шліфа (б, в) сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  у вихідному стані: 1 –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ; 2 – твердий розчин неодим-залізо; 3 – залізо



**Рис. 19.** Мікроструктура (а) та розподіл фазових складових по площі шліфа (б, в) сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$  у вихідному стані: 1 –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ; 2 – твердий розчин неодим-залізо (фаза, збагачена неодимом)

Після *solid* ГДДР обидва сплави гомогенізуються, при цьому суттєво зменшується вміст твердого розчину неодим-залізо в обох досліджених сплавах. Для сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  характерним є формування в результаті *solid* ГДДР під низьким тиском водню переважно пластинчастої мікроструктури (рис. 20). В сплаві  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$  додатково формується високодисперсна суміш зерен феромагнітної фази та твердого розчину неодим-залізо, а також виявлено області, в яких фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  має пластивчасту мікроструктуру (рис. 21). У даній області феромагнітна фаза виділяється

у формі правильних прямокутників, які розділені ділянками фази, збагаченої неодимом (твердий розчин Nd-Fe, рис. 21а,б). При цьому фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  вирізняється дрібнодисперсністю, причому наявні ділянки з різними типами морфології (рис. 21б). Так, в одних ділянках феромагнітна фаза характеризується волокнистою мікроструктурою (рис. 21в), а в інших – пластівчастою мікроструктурою (рис. 21г), з розміром окремих структурних складових від 400 нм до 2 мкм.

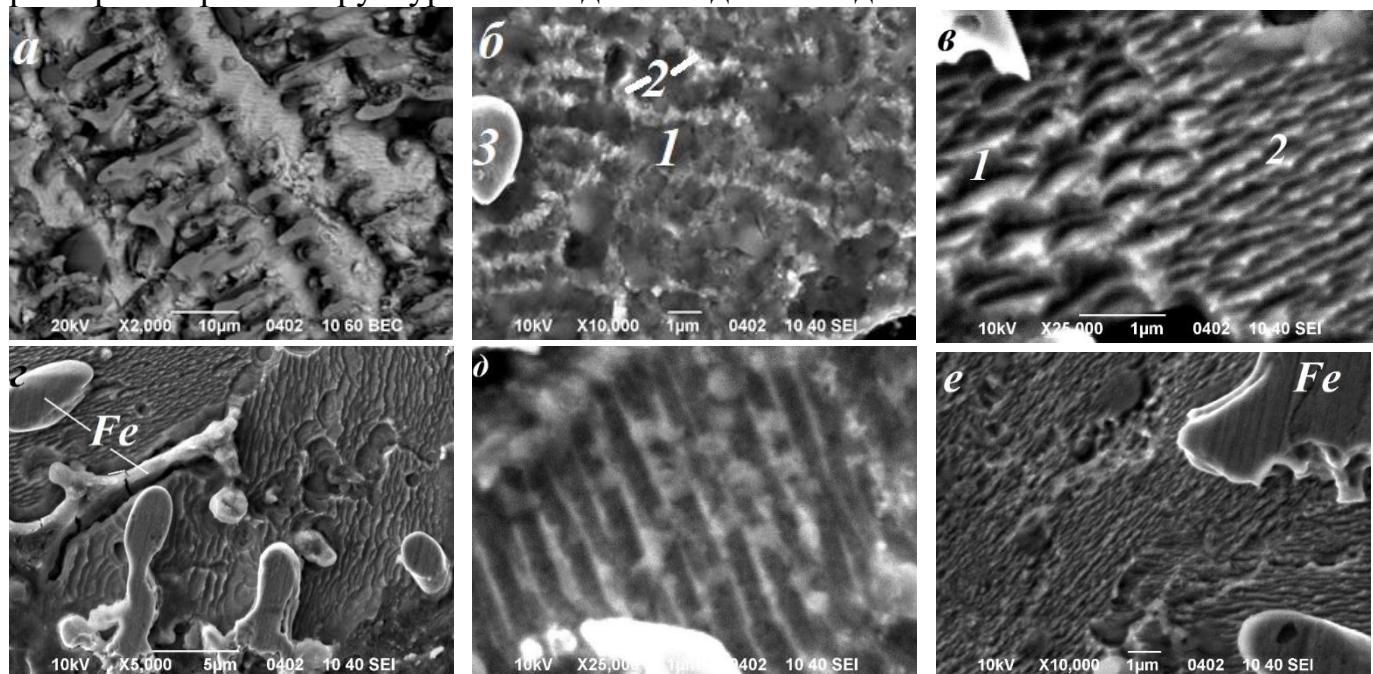


Рис. 20. Мікроструктура сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  після рекомбінування за температури  $840\text{ }^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ ; 2 – твердий розчин неодим-залізо; 3 – залізо

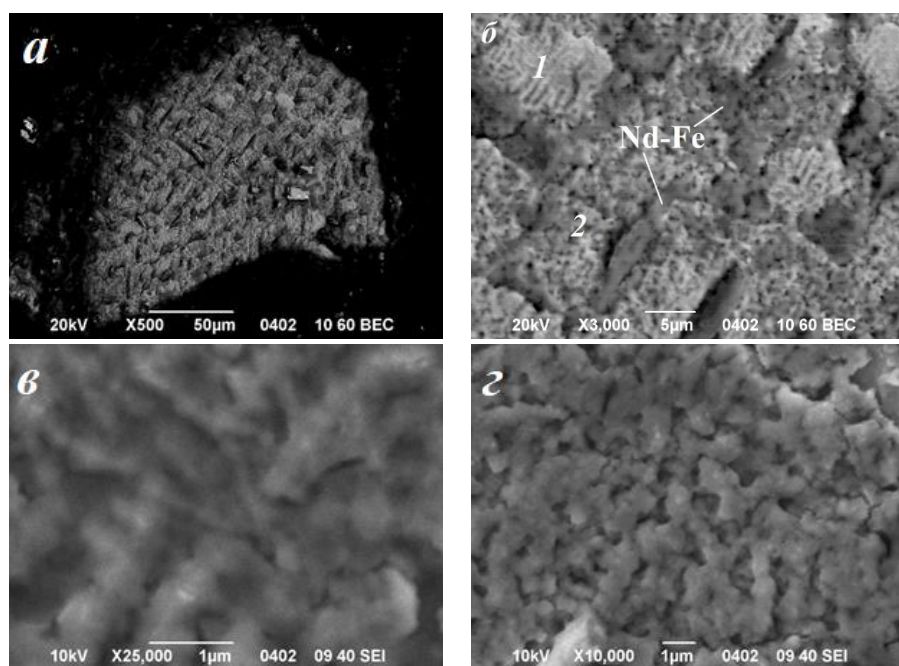
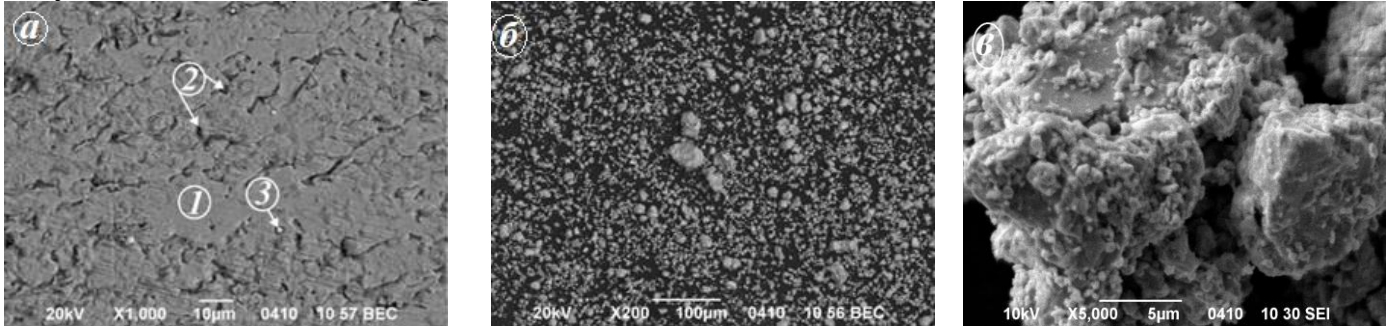


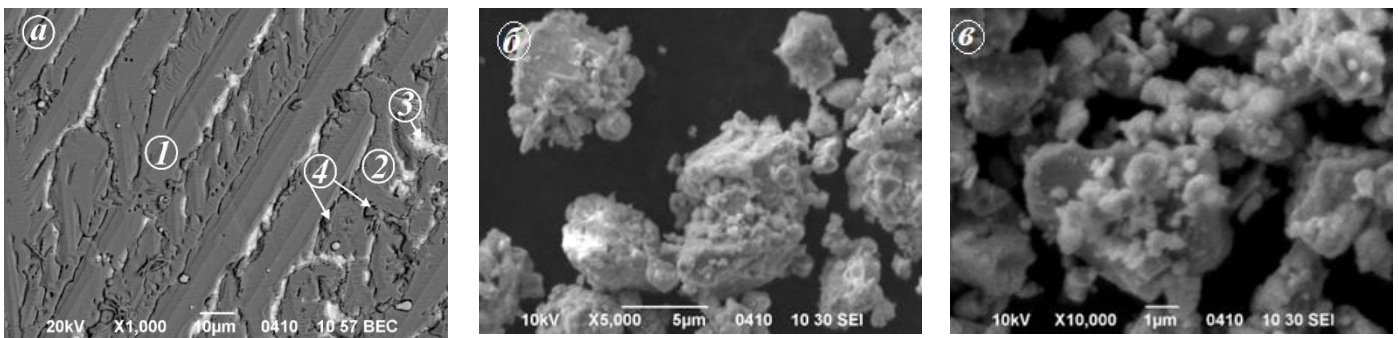
Рис. 21. Мікроструктура сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$  після рекомбінування за температури  $840\text{ }^\circ\text{C}$

Однак після водневої обробки методом *солід* ГДДР в обидвох досліджуваних сплавах виявлено кілька областей мікроструктури з різною морфологією, що негативно впливає на магнітні властивості. Для забезпечення високих експлуатаційних характеристик необхідною умовою є наявність однорідної мікроструктури у всьому об'ємі матеріалу. Відповідно, перед застосуванням *солід* ГДДР необхідно забезпечити гомогенну мікроструктуру вихідних матеріалів. З цією метою досліджувані сплави додатково легували Zr, опираючись на літературні дані

стосовно його позитивного впливу на мікроструктуру, швидкість реакції диспропорціонування, розмір рекомбінованих зерен, значення коерцитивної сили та виникнення магнітної анізотропії. Встановлено, що додавання Zr сприяє здрібненню мікроструктури сплавів уже у вихідному стані (рис. 22а та рис. 23а). Крім того, у сплаві  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ , який без цирконію містить крупні виділення заліза, в результаті легування їх не виявлено (рис. 22а).



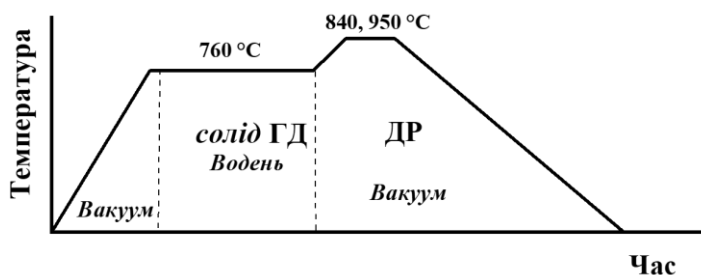
**Рис. 22.** Мікроструктура сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  у вихідному стані (а) та морфологія його порошку, отриманого помелом у водні (б,в): 1 –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; 2 – фаза, збагачена цирконієм; 3 – фаза, збагачена неодимом



**Рис. 23.** Мікроструктура сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  у вихідному стані (а) та морфологія його порошку, отриманого помелом у водні (б,в): 1, 2 –  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; 3 – фаза, збагачена неодимом; 4 – фаза, збагачена цирконієм

Обробка даних сплавів здійснювалась комбінованим способом, який поєднував помел у водні ( $P_{H_2} = 0,1$  МПа,  $v = 200$  об./хв,  $\tau = 60$  хв) з подальшою обробкою методом *солід* ГДДР за схемою, поданою на рис. 24. Закономірності взаємодії з воднем мелених матеріалів вивчали як на порошках, так і пресовках, отриманих в умовах осьового та ізостатичного пресування за тисків  $5$  т/см<sup>2</sup> та  $20$  т/см<sup>2</sup> відповідно.

У результаті помелу отримували високодисперсні порошки, частинки яких

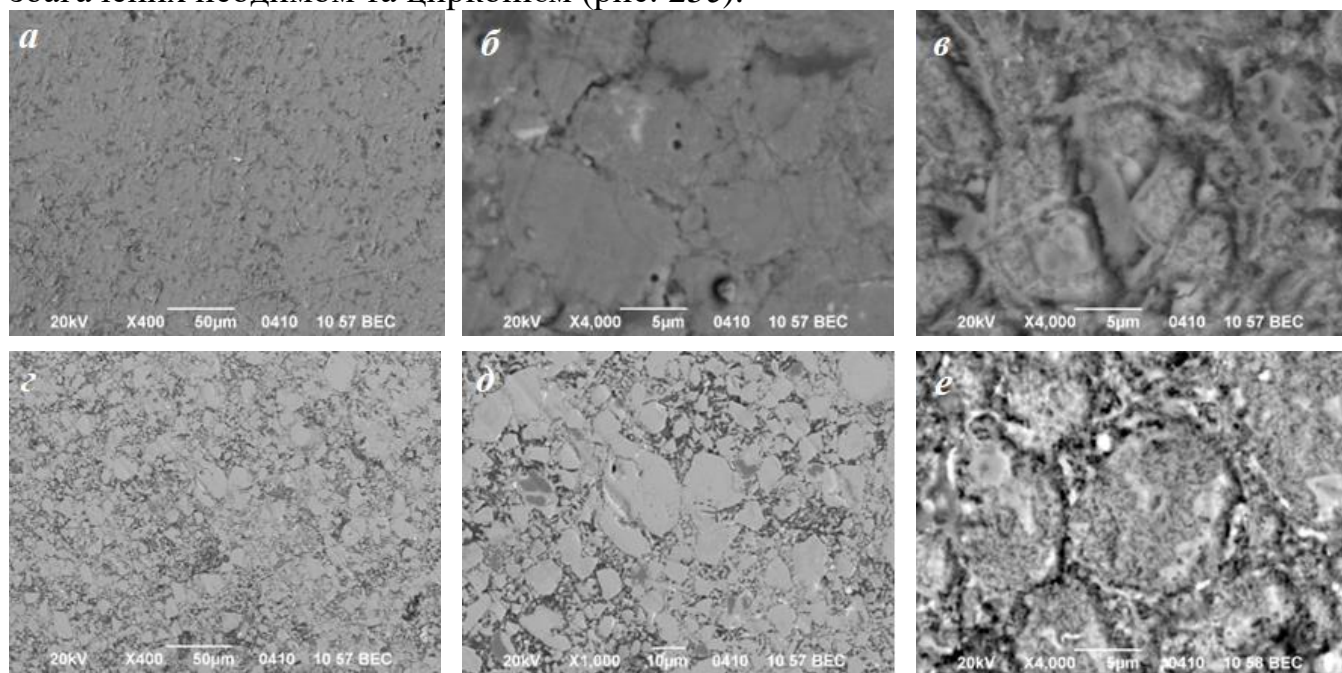


**Рис. 24.** Схема обробки мелених сплавів  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  та  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  методом *солід* ГДДР

мають переважно глобулярну форму та широкий розкид за розмірами – від  $1$  до  $30$  мкм (рис. 22б та рис. 23б). При цьому великі частинки вкриті частинками-сателітами меншого розміру. За великих збільшень виявляється пластівчастоподібна морфологія частинок порошку досліджуваних сплавів (рис. 22в та рис. 23б,в).

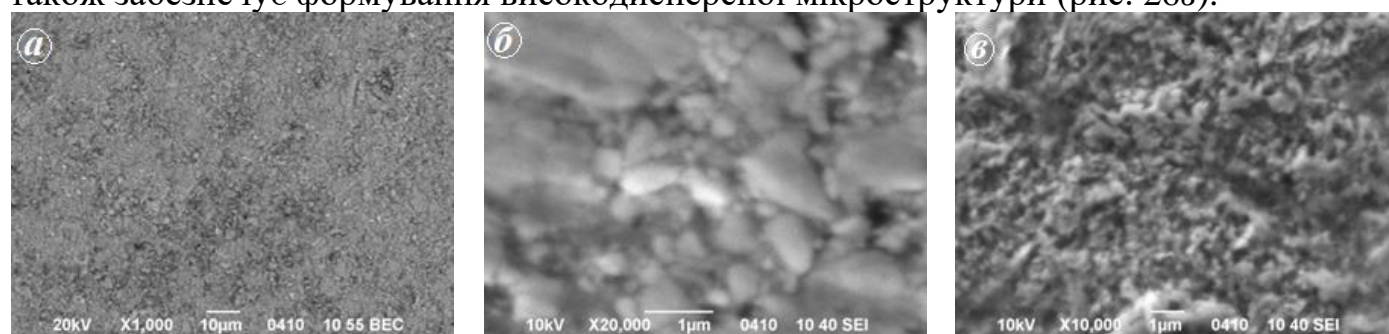


Результати металографічних досліджень засвідчили, що обробка пресовок сплавів  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  та  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  методом *солід* ГДДР дозволяє не лише сформувати дрібнозеренну анізотропну структуру, а й одночасно домогтися спікання частинок порошку (рис. 25). При цьому підвищення температури ДР від  $840\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 25а-в) до  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 25г-е) сприяє рівномірнішому розподілу структурних складових в об'ємі матеріалу та суттєвому зменшенню кількості пор. Необхідно відмітити, що пресовка сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  після *солід* ГДДР за температури  $950\text{ }^\circ\text{C}$  характеризується комірковою мікроструктурою. При цьому навколо комірок фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  спостерігається концентрація виділень фаз, збагачених неодимом та цирконієм (рис. 25е).



**Рис. 25.** Мікроструктура пресовок сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$  після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГДДР за температури  $840\text{ }^\circ\text{C}$  (а-в) та  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (г-е)

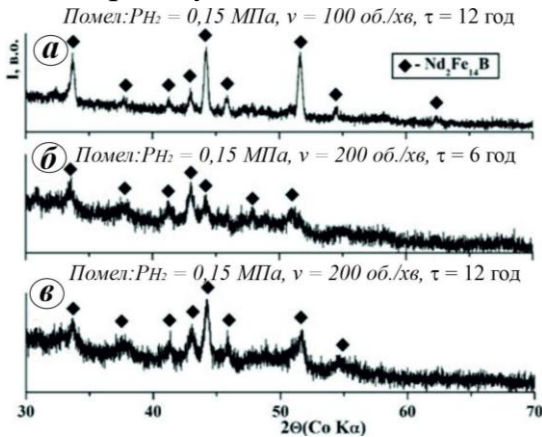
На прикладі сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  показано, що застосування ізо статичного пресування за тиску  $20\text{ т/см}^2$  для отримання пресовок порошків після обробки методом *солід* ГДДР викликає суттєве зменшення розміру виділень фази, збагаченої неодимом, її більш рівномірний розподіл та зменшення кількості пор (рис. 26а,б), а також забезпечує формування високодисперсної мікроструктури (рис. 26в).



**Рис. 26.** Мікроструктура пресовки (ізо статичне пресування,  $20\text{ т/см}^2$ ) сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$  після *солід* ГДДР за температури  $950\text{ }^\circ\text{C}$

Враховуючи нерівномірність розподілу як частинок порошку за розміром, так і структурних складових в об'ємі матеріалу, що негативно впливає на магнітні

властивості, проведено уточнення параметрів окремих етапів комбінованої обробки з метою отримання найвищого ступеня орієнтування анізотропного порошку в магнітному полі. Встановлено, що зі зростанням частоти обертання та тривалості помелу здатність порошків до текстурування знижується (рис. 27), що зумовлено утворенням агломератів унаслідок механічного сплавлення високодисперсних частинок (рис. 28).

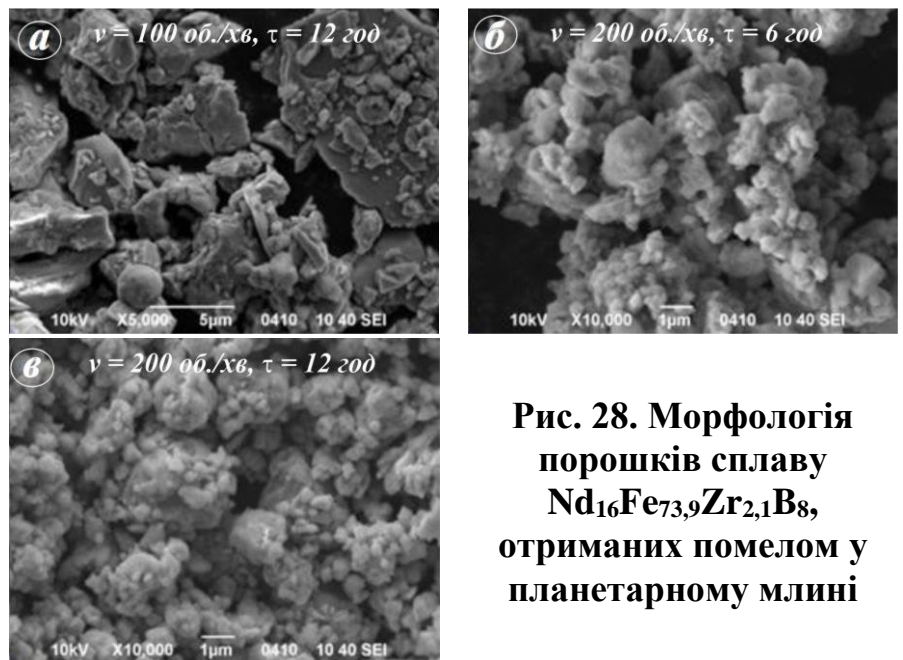


**Рис. 27. Дифрактограми орієнтованих у магнітному полі порошків сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , отриманих помелом у планетарному млині**

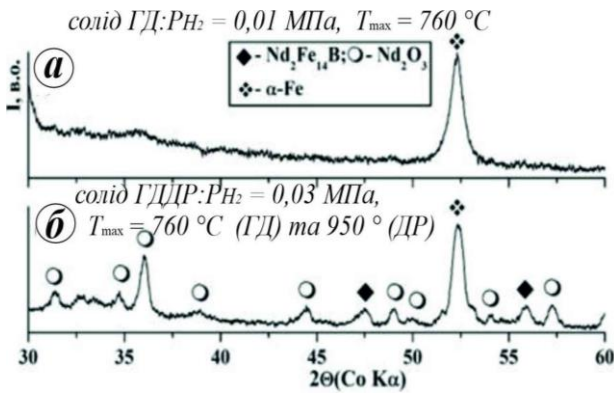
гранулометричного аналізу показали, що порошки, отримані помелом в олеїновій кислоті за частоти 200 об./хв, характеризуються вищою дисперсністю та однорідністю розподілу частинок за розміром. На основі отриманих результатів уточнення параметрів *солід* ГДДР, з метою здрібнення мікроструктури та підвищення ступеня анізотропії, здійснювалось для порошків, отриманих помелом в олеїновій кислоті з частотою 200 об./хв тривалістю 12 год.

Встановлено, що на етапі *солід* ГД, реалізованого за тиску водню 0,05 МПа та температури 760 °С, фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  диспропорціонує повністю. Спроби сповільнити реакцію диспропорціонування зниженням тиску водню до 0,03 та 0,01 МПа не дали позитивних результатів (рис. 29а). Крім того, внаслідок наступної обробки методом *солід* ГДДР відбувається окиснення високодисперсного порошку, що викликано його високою хімічною активністю та додатковим диспергуванням мікроструктури в результаті диспропорціонування-рекомбінування (рис. 29б).

З метою запобігання агломерації й отримання високодисперсного порошку, здатного текстуруватися в магнітному полі, було застосовано помел з використанням олеїнової кислоти як поверхнево активної речовини. Такий підхід дозволив отримати високодисперсні порошки сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , частинки яких здатні орієнтуватися в магнітному полі за умов, коли без олеїнової кислоти отримують ізотропні порошки. При цьому зі зростанням тривалості помелу здатність порошків до орієнтування в магнітному полі збільшується. Зокрема, ступінь кристалографічної текстури змінюється від 0,026 до 0,014 зі збільшенням тривалості помелу від 6 год до 12 год. Результати

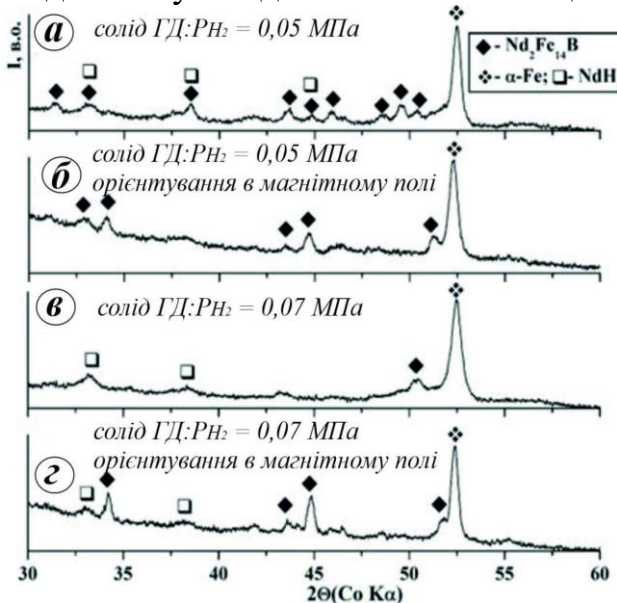


**Рис. 28. Морфологія порошків сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ , отриманих помелом у планетарному млині**



**Рис. 29.** Дифрактограми меленого в олеїновій кислоті сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_8$  після *solід* ГД, зняті з орієнтованого в магнітному полі порошку (а), та після *solід* ГДДР (б)

до 12, 6 та 3 год дозволили домогтися на етапі *solід* ГД часткового диспропорціонування фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  за тисків водню  $P_{\text{H}_2} = 0,04 \dots 0,06$  МПа та температур  $700 \dots 750$  °С. Разом з тим за нагріву у вакуумі відбувається окиснення порошків, що унеможлиблює рекомбінування феромагнітної фази. Також необхідно звернути увагу, що поряд з позитивним впливом на мікроструктуру та анізотропію досліджуваних сплавів легування Zr запобігає появі магнітом'якої фази (заліза), а це є однією з умов досягнення найвищих значень магнітних властивостей.



**Рис. 30.** Дифрактограми мелених в олеїновій кислоті порошків сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{V}_{5,9}/\text{Fe}$  після взаємодії з воднем за режимом *solід* ГД

950 °С вихідний фазовий склад відновлюється, отримуваний матеріал не окиснюється. При цьому, змінюючи тиск водню на етапі *solід* ГД, можна цілеспрямовано керувати ступенем диспропорціонування основної фази, а також її об'ємним вмістом після рекомбінування (табл. 3). Тобто в даному випадку водень

Таким чином, застосування комбінованого способу водневої обробки за вищеписаних режимів не забезпечило досягнення її основної мети – отримання залишків феромагнітної фази на етапі диспропорціонування. Крім того, висока реакційна здатність високодисперсних порошків викликає їх окиснення під час обробки методом *solід* ГДДР. Спроби знизити схильність порошків до окиснення за рахунок зменшення їх дисперсності забезпечили частковий ефект. Оптимізація параметрів помелу, а саме зниження частоти обертання камери планетарного млина до 100 об./хв та тривалості помелу

Для запобігання вищевказаних недоліків було запропоновано комплексний підхід. Для формування двофазного стану і сповільнення реакції диспропорціонування – додатково до Zr легувати сплави Fe (з надлишком до стехіометричного складу), а для запобігання окисненню порошків застосовувати такий режим ГДДР: нагрів порошків, отриманих помелом в олеїновій кислоті, до температури 600 °С за тиску водню 0,25 МПа з подальшим його зниженням до 0,05...0,07 МПа та продовженням нагріву до 760 °С. Встановлено, що за даних умов відбувається часткове диспропорціонування феромагнітної фази, отримуваний матеріал не окиснюється (рис. 30а,в), а частинки порошку анізотропні (рис. 30б,г). Після десорбції водню з продуктів взаємодії за нагріву у вакуумі до

відіграє подвійну роль, виступаючи, з одного боку, захисним середовищем, а з іншого, – ініціює фазові перетворення.

**Таблиця 3. Умови воднево-вакуумної обробки та фазовий склад мелених в олеїновій кислоті порошків сплаву  $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$**

Режим обробки			Фаза	Вміст, об. %	Параметри ґратки	
Вид обробки	$P_{\text{H}_2}$ , МПа	$T_{\text{max}}$ , °C			$a$ , нм	$c$ , нм
Вихідний сплав			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	65	0,8803(1)	1,2170(2)
			$\alpha\text{-Fe}$	35	0,2868(4)	–
<i>солід</i> ГД	0,05	760	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	45	0,887(1)	1,223(5)
			$\alpha\text{-Fe}$	50	0,2860(3)	-
			$\text{NdH}_{2\pm x}$	5	0,542(1)	-
ДР	-	950	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	55	0,8798(4)	1,2162(6)
			$\alpha\text{-Fe}$	45	0,2866(1)	-
<i>солід</i> ГД	0,07	760	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	-	сліди	-
			$\alpha\text{-Fe}$	36	0,2864(1)	-
			$\text{NdH}_{2\pm x}$	64	0,5443(8)	-
ДР	-	950	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	50	0,8798(4)	1,2162(7)
			$\alpha\text{-Fe}$	50	0,2865(1)	-

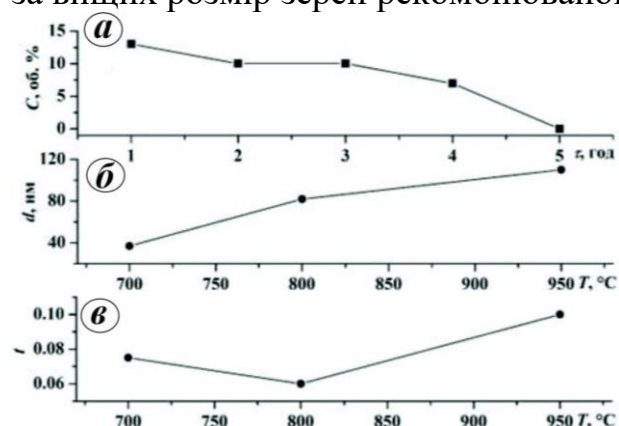
Таким чином, отримані результати підтвердили встановлені раніше спільні закономірності реалізації фазових перетворень під час водневої обробки різних груп функціональних матеріалів на основі РЗМ і перехідних металів: гомогенізаційний ефект, здрібнення мікроструктури, появу кристалографічної текстури за умови наявності фрагментів основної фази серед продуктів її диспропорціонування, високотемпературну рекомбінацію у водні, а також широкі можливості цілеспрямовано керувати фазовим складом та параметрами мікроструктури, змінюючи режими обробки. Встановлено деякі особливості реалізації комбінованого способу обробки в середовищі водню в сплавах системи Nd-Fe-B. Зокрема, необхідність використання під час помелу поверхнево активної речовини (наприклад, олеїнової кислоти), як захисного середовища, для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошків. Крім того, їх висока реакційна здатність вимагає пошуку шляхів запобігання окисненню під час наступної воднево-вакуумної обробки. Запропоновано режими обробки методом ГДДР, які дозволяють розв'язати цю проблему. Експериментальні результати досліджень дали можливість розвинути уявлення стосовно впливу комплексного легування (Fe + Zr) на зміну фазового складу та мікроструктуру феромагнітних сплавів на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  у результаті водневої обробки.

Отримані експериментальні результати стали основою для вирішення важливої з практичної точки зору проблеми – розробки способів формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, що є запорукою підвищення магнітних властивостей постійних магнітів на їх основі.

У шостому розділі описано способи розв'язання цього завдання, захищені відповідними патентами України на винахід: воднево-вакуумною термічною обробкою, помелом у водні, а також ГДДР під низьким тиском водню. В основу

розробки нових способів було поставлено завдання спростити та здешевити існуючі методи формування анізотропної високодисперсної мікроструктури сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, включаючи сплави з різним співвідношенням вмісту феромагнітної та інших фаз. Крім того, отримані результати дозволили запропонувати спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B із застосуванням водневої обробки методом ГДДР, який уможливив на 200 °С знизити температуру спікання.

Важливими технологічними параметрами способу формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів воднево-вакуумною термічною обробкою є тиск водню, температура нагріву та тривалість витримки на етапі диспропорціонування, а також температура нагрівання диспропорціонованого сплаву у вакуумі під час рекомбінування. Оптимальним є застосування тиску водню в діапазоні 0,2...0,6 МПа, оскільки за нижчих тисків реакція диспропорціонування феромагнітної фази дуже довготривала, а за вищих – створюються небезпечні умови з точки зору техніки безпеки. Температура нагріву сплаву у водні не повинна більш ніж на 50 °С перевищувати температуру розпаду основної феромагнітної фази, тобто 640 °С – у випадку сплавів на основі сполуки  $\text{SmCo}_5$  та 670 °С – у випадку сплавів на основі сполуки  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Якщо сплав нагріти до вищих температур, то можливий початок реакції рекомбінації продуктів диспропорціонування сплаву у водні, що призводить до формування небажаного фазового та структурного станів та унеможливорює досягнення кінцевої мети. Тривалість витримки у водні за максимальної температури нагрівання становить 2...5 год. За коротшої тривалості диспропорціонує недостатня кількість феромагнітної фази, а за довшої – феромагнітна фаза розпадеться повністю. Рекомбінування феромагнітної фази відбувається за нагріву продуктів диспропорціонування у динамічному вакуумі до температури 700...850 °С. За нижчих температур рекомбінування не відбувається, а за вищих розмір зерен рекомбінованої феромагнітної фази перевищує 100 нм.



**Рис. 31.** Залежність кількості фази  $\text{SmCo}_5$  від тривалості витримки сплаву KC37 при 640 °С у водні під тиском 0,6 МПа (а), а також розміру зерен (б) та параметра текстури (в) від температури подальшого рекомбінування

Встановлено, що параметри обробки суттєво впливають на розмір зерен та параметр текстури феромагнітної фази (рис. 31). Зокрема, нагрів сплаву KC37 у водні за тиску 0,6 МПа до температури 640 °С з витримкою за цієї температури впродовж 5 год з охолодженням до кімнатної температури та подальшим нагрівом до температури 800 °С у вакуумі дозволяє отримати феромагнітну фазу  $\text{SmCo}_5$  з розмірами зерен 80 нм і параметром текстури 0,061. На прикладі промислового феромагнітного сплаву KC37 показано, що кількість залишків феромагнітної фази  $\text{SmCo}_5$  зменшується зі збільшенням тривалості витримки сплаву у водні за температури 640 °С (рис. 31а). Розмір зерен

частинок порошку сплаву КС37 після ГДДР, так само як і параметр текстури, залежать від температури рекомбінування. Так, з ростом температури від 700 °С до 950 °С величина зерна збільшується від ~37 до більше 100 нм (рис. 31б), а параметр текстури зростає від 0,075 до 0,1 (рис. 31в).

Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів помелом у водні здійснюється шляхом двостадійного процесу, який поєднує помел сплаву в планетарному млині у водні та подальшу термічну вакуумну обробку меленого сплаву. Важливими технологічними параметрами процесу є тиск водню під час насичення сплаву перед помелом, тиск водню під час помелу, частота обертання камери планетарного млина, тривалість помелу, температура нагрівання меленого матеріалу у водні та тривалість витримки під час десорбції водню. Згідно з запропонованим способом, оптимальними параметрами його реалізації, які забезпечують формування необхідної структури, є такі. Тиск водню під час насичення сплаву повинен становити не нижче 0,9 МПа, тобто вище рівноважного тиску десорбції водню із гідриду  $\text{SmCo}_5\text{H}_x$ , що дозволяє синтезувати насичений гідрид фази  $\text{SmCo}_5$ . Утворення гідриду супроводжується проникненням атомів водню в порожнечі кристалічної ґратки фаз сплаву, що викликає механічні напруження, які призводять до появи тріщин та механічного руйнування сплаву. Під час помелу тиск водню необхідно підтримувати в діапазоні від 0,01 до 0,9 МПа для забезпечення існування твердого розчину водню у феромагнітній фазі. При цьому тиск нижче 0,01 МПа не доцільно використовувати з практичної точки зору, оскільки це значно збільшує тривалість обробки, а за тиску вище 0,9 МПа в результаті помелу утворюється сильно напружена фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , яка після подальшої вакуумної термічної обробки не перетворюється у фазу  $\text{SmCo}_5$ . Помел необхідно проводити за частоти обертання камери планетарного млина до 400 об./хв, оскільки помел з вищою частотою викликає утворення ізотопних частинок. Тривалість помелу можна змінювати від 5 хв до 24 год, однак оптимальним є помел тривалістю до 1 год. Під час помелу окрім руйнування сплаву на дрібнодисперсний порошок внаслідок ударів мелючих тіл по окрихченому гідриду відбуваються фазові перетворення за рахунок присутності водню. Температура дегазації водню у вакуум становить 700...800 °С, тривалість витримки за максимальної температури нагріву до 2 год. За нижчих температур фаза  $\text{SmCo}_5$  повністю не відновлюється або вона негомогенна, а за вищих – розмір зерен фази  $\text{SmCo}_5$  перевищує 100 нм.

Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів методом ГДДР під низьким тиском водню реалізують у дві стадії. На першому етапі сплав на основі системи Sm-Co піддають високоенергетичному помелу у середовищі водню, а на другому отриманий порошок обробляють методом *солід* ГДДР за низьких тисків водню (до 0,5 МПа). Метою першого етапу обробки є отримання порошку певної дисперсності на основі феромагнітної фази. При цьому важливо підібрати такі технологічні параметри (тиск водню, частота обертання камери млина та тривалість помелу), які забезпечують виникнення високих механічних напружень у феромагнітній фазі, але не призводять до її диспропорціонування. Формування ж анізотропної дрібнозеренної структури здійснюється на другому етапі обробки за

рахунок ініційованих воднем фазових перетворень, які відбуваються у високонапруженій феромагнітній фазі під час *солід* ГДДР за низьких тисків водню в певному діапазоні температур. Спосіб реалізують таким чином. Насичення вихідного сплаву воднем проводять за тиску 0,9 МПа, що супроводжується утворенням гідриду, виникненням механічних напружень, появою тріщин та його механічним руйнуванням. Помел отриманого окришеного гідриду за початкового тиску водню 0,35 МПа з частотою обертання камери млина 100...400 об./хв та тривалістю від 5 хв до 1 год зумовлює здібнення мікроструктури сплаву без фазових перетворень та отримання дрібнодисперсного порошку. За даних умов досягається найвищий параметр текстури порошку, який становить 0,0032 та досягається його оптимальна дисперсність. У результаті помелу з частотою обертання камери планетарного млина вище 400 об./хв або тривалістю довше 1 год отримують порошок, частинки якого ізотропні, що унеможлиблює досягнення кінцевої мети обробки.

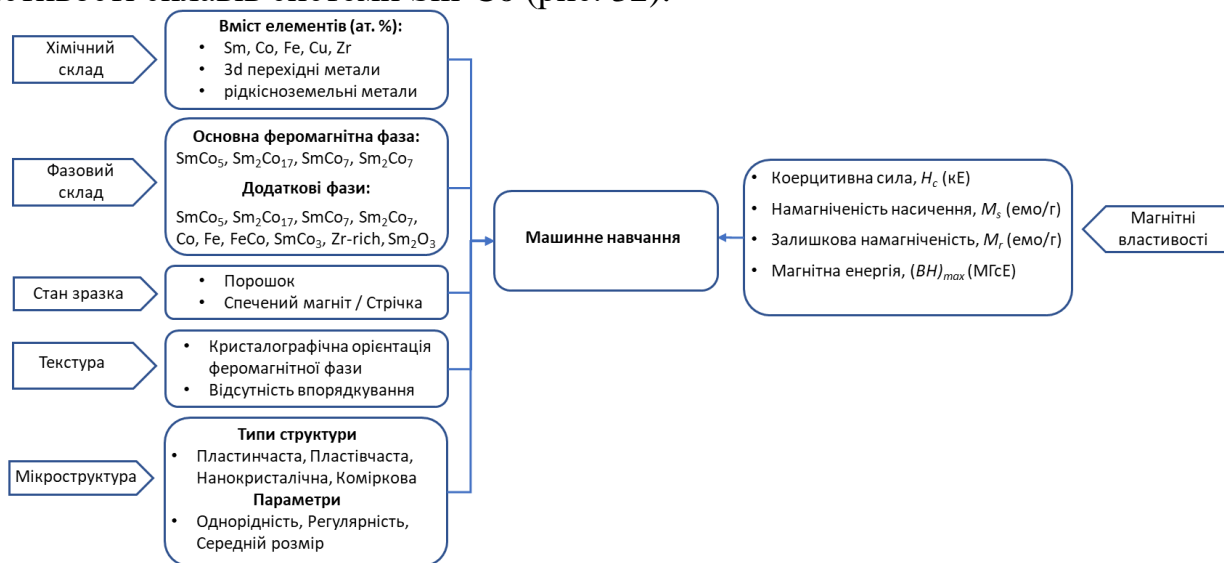
На наступному етапі отриманий порошок обробляють методом *солід* ГДДР, коли водень ( $P_{H_2} = 0,1...0,4$  МПа) подають за температури 560 °С, продовжують нагрів до 640 °С та витримують до 2 год. При цьому відбувається часткове диспропорціонування феромагнітної фази, вміст якої серед продуктів взаємодії визначається умовами обробки та знаходиться в межах від 2 до 15 об. %. Десорбування водню відбувається за нагріву у вакуумі до температур у діапазоні 650...950 °С, що супроводжується рекомбінацією феромагнітної фази та формуванням високодисперсної анізотропної структури. Змінюючи технологічні параметри обробки, можна в широкому діапазоні змінювати фазовий та структурний стани, а також дисперсність отримуваних порошків, що в кінцевому результаті суттєво впливає на їх магнітні властивості. Так, коерцитивна сила, залежно від умов помелу та *солід* ГДДР, знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ.

Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B передбачає обробку феромагнітних сплавів на основі сполуки Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B у водні методом ГДДР за умов, які забезпечують наявність серед продуктів диспропорціонування невеликої кількості залишків вихідної феромагнітної фази. Злиток або порошок сплаву поміщають в герметичний автоклав, нагрівають у динамічному вакуумі до температури 600...620 °С та подають водень до тиску 0,05...0,1 МПа, максимальна температура нагріву становить 760 °С. За даних умов відбувається диспропорціонування феромагнітної фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B на гідрид неодиму NdH<sub>x</sub> та залізо. При цьому продукти взаємодії містять до 5...10 об. % залишків феромагнітної фази. Оскільки методом РФА виявити таку кількість фази неможливо, для перевірки її наявності рекомендується знімати дифрактограми з орієнтованих у магнітному полі порошків, що викликає текстурування фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (за умови її наявності) внаслідок орієнтування частинок порошку кристалографічною віссю *c* в одному напрямку. В результаті десорбування водню з продуктів диспропорціонування за нагріву в вакуумі до температур 760...840 °С феромагнітна фаза відновлюється (рекомбінує), частинки порошку анізотропні, формується високодисперсна пластинчаста мікроструктура з товщиною пластин 50...100 нм.

Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B передбачає обробку пресовок у водні методом *солід* ГДДР, що забезпечує зниження температури та скорочення тривалості витримки. При цьому на етапі диспропорціонування під час *солід* ГД пресовки порошків сплавів на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  нагрівають у водні до температури  $760\text{ }^\circ\text{C}$  під тиском водню нижче  $0,1\text{ МПа}$ . В результаті обробки феромагнітна фаза диспропорціонує на гідрид неодиму  $\text{NdH}_x$ , Fe та  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Подальший нагрів продуктів диспропорціонування у динамічному форвакуумі до температури  $840\text{...}950\text{ }^\circ\text{C}$  супроводжується десорбцією водню з гідриду неодиму (розпадом гідриду неодиму) та відновленням (рекомбінацією) феромагнітної фази. В результаті такої обробки частинки порошку феромагнітного сплаву на основі сполуки  $\text{Nd}_2(\text{Fe,Zr})_{14}\text{B}$  спікаються. В спеченому матеріалі формується високодисперсна мікроструктура з розміром зерен  $120\text{...}320\text{ нм}$ .

Необхідно відмітити, що під час виконання досліджень нами накопичено значний обсяг експериментальних даних про характер фазових перетворень та трансформацію мікроструктури сплавів на основі РЗМ, зокрема феромагнітних матеріалів системи Sm-Co, залежно від режимів водневої обробки. Відомо, що магнітні властивості даних сплавів є надзвичайно чутливими до фазового складу, особливостей мікроструктури, розміру структурних складових, наявності кристалографічної текстури тощо. Розробка алгоритмів комп'ютерного моделювання магнітних властивостей дозволить суттєво знизити трудомісткість та ресурсозатратність експериментальної перевірки впливу зазначених параметрів.

У зв'язку з цим у **сьомому розділі** представлено результати використання засобів обчислювального інтелекту для прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі РЗМ. Реалізація такого підходу передбачає: створення вихідного набору даних стосовно впливу вихідних ознак на цільові атрибути; їх опрацювання та підготовку; вибір та обґрунтування моделі машинного навчання; моделювання та оцінювання отриманих результатів. Вихідна база даних створена на основі експериментальних даних стосовно взаємозв'язку елементного та фазового складів, способу виготовлення, наявності текстури та параметрів мікроструктури на магнітні властивості сплавів системи Sm-Co (рис. 32).



**Рис. 32. Схематичне зображення вихідної бази даних для комп'ютерного моделювання**



Зібраний набір даних містить 419 спостережень, кожне з яких описується 31 незалежною змінною. При виконанні досліджень процедура відбору значимих для побудови моделі вхідних ознак нами не проводилася, оскільки кожен атрибут зібраного набору даних суттєвим чином впливає на результат прогнозу магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co. Для моделювання роботи досліджуваних методів машинного навчання використовували програмне забезпечення Orange, яке містить велике різноманіття засобів та інструментів візуалізації отриманих результатів для оптимального їх представлення, дозволяє у діалоговому режимі підбирати необхідні параметри моделі, характеризується високою швидкістю роботи через оптимізовану роботу імплементованих методів машинного навчання. Для забезпечення надійності результатів моделювання оцінка ефективності досліджуваних моделей відбувалася з використанням процедури десятикратної кросвалідації. Оцінка ефективності досліджуваних методів машинного навчання здійснювалась нами на основі таких показників ефективності, як середньоквадратична похибка (*Mean Square Error, MSE*), кореневе середньоквадратичне відхилення (*Root Mean Square Error, RMSE*), середня абсолютна похибка (*Mean Absolute Error, MAE*) та коефіцієнт детермінації (*Coefficient of determination, R<sup>2</sup>*):

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{pred})^2, \quad (1)$$

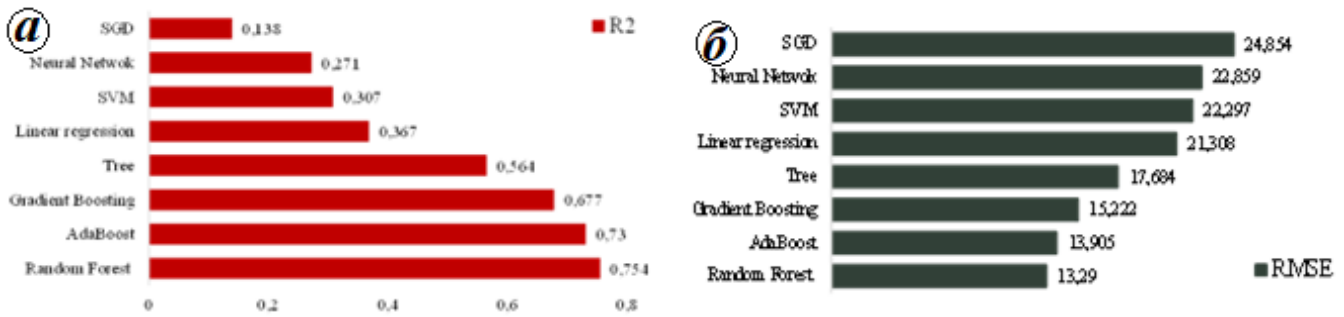
$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i^{pred} - y_i)^2}{n}}, \quad (2)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{pred} - y_i|, \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (4)$$

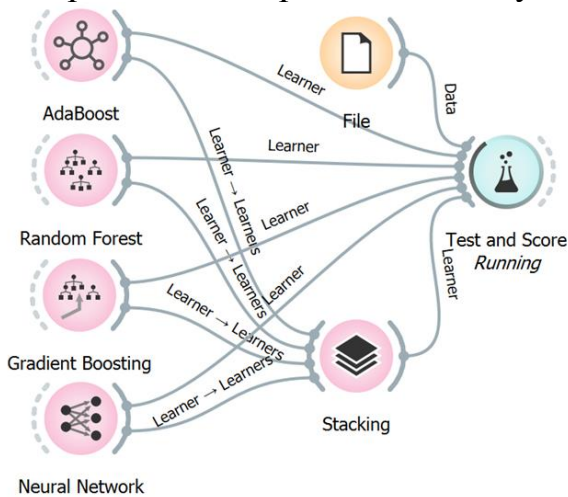
де:  $y_i$  – дійсне значення;  $y_i^{pred}$  – прогнозоване значення;  $n$  – кількість спостережень;  $\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ .

Дослідження ефективності існуючих методів машинного навчання виконано під час розв'язання задачі прогнозування залишкової намагніченості сплавів системи Sm-Co. Було використано вісім існуючих методів машинного навчання різних класів - ансамблеві методи, штучна нейронна мережа і прості методи, такі, як лінійна регресія. Аналіз ефективності роботи досліджуваних методів виявив, що значення коефіцієнта детермінації  $R^2$  вище 0,5, що свідчить про адекватність обраної моделі, демонструють деревовидні та ансамблеві методи. При цьому найкращі результати показників точності прогнозу забезпечує саме ансамблевий алгоритм Випадкового Лісу (*Random Forest*, рис. 33а, б). Це засвідчило потенційну можливість його використання під час розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі РЗМ.



**Рис. 33.** Значення коефіцієнта детермінації  $R^2$  (а) та кореневого середньоквадратичного відхилення  $RMSE$  (б) досліджуваних методів машинного навчання

Неспроможність простих методів машинного навчання забезпечити достатню точність прогнозу пояснюється великою кількістю незалежних атрибутів для кожного спостереження з набору даних, їх складними взаємозв'язками та коротким обсягом наявних даних для навчання. Отримані результати дозволили спланувати подальші дослідження для підвищення точності прогнозування. Зокрема, запропоновано здійснити побудову ансамблів моделей машинного навчання з використанням стратегій стекингу, бустингу та беггінгу.



**Рис. 34.** Блок-схема запропонованої стекингової моделі для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co

При прогнозуванні коерцитивної сили встановлено, що стекинговий ансамбль на основі набору гетерогенних засобів машинного навчання *Random Forest*; *AdaBoost*; *Gradient Boosting* та *Neural Network* (рис. 34) продемонстрував найвищу точність роботи (табл. 4).

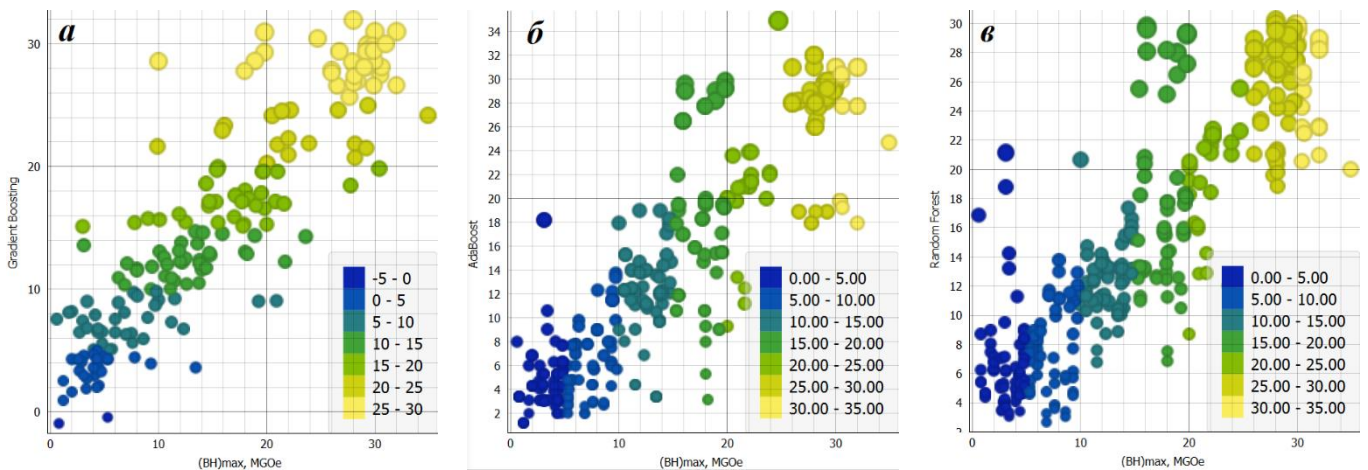
**Таблиця 4.** Результати прогнозування із використанням стекингової моделі

Стекингова модель	Індикатори ефективності			
	$MSE$	$RMSE$	$MAE$	$R^2$
	44,223	6,650	4,201	0,636

Найскладнішою до розв'язання виявилася задача прогнозування максимального енергетичного добутку, оскільки в даному випадку був зібраний т.зв. короткий набір даних. Огляд більше 300 літературних

джерел виявив, що практично в усіх розглянутих публікаціях магнітні властивості представлені коерцитивною силою  $H_c$  та залишковою намагніченістю  $M_r$ , тоді як дані стосовно намагніченості насичення  $M_s$  і максимального енергетичного добутку  $(BH)_{max}$  представлені меншою мірою. При цьому найнедоступніші відомості стосовно значень  $(BH)_{max}$ . Так, в зібраному нами наборі даних значення  $H_c$  як цільової властивості наявне для усіх 419 спостережень, тоді як для  $(BH)_{max}$  – лише для 190 векторів. Відомо, що одним з важливих факторів, що визначає можливість застосування засобів машинного навчання для розв'язання конкретних матеріалознавчих задач, є кількість наявних спостережень, включених у набір даних. Основна проблема, яка виникає при опрацюванні коротких наборів даних –

явище перенавчання. Таким чином, основне завдання полягало в успішному виконанні інтелектуального опрацювання короткого набору даних із отриманням точності прогнозу, достатньої для використання досліджуваної моделі на практиці. На основі попередніх результатів, а також порівняльного аналізу переваг та недоліків різних стратегій ансамблювання методів машинного навчання, для прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co було запропоновано використати удосконалену бутстрепову агрегацію (*Bootstrap Aggregation*) або беггінг (*Bagging*), а також бустингову стратегію (*Boosting*). Встановлено, що застосування стратегії беггінгу, реалізованої через алгоритм *Random Forest*, демонструє хороші результати роботи. Разом з тим застосування бустингової стратегії ансамблювання на основі алгоритму *Gradient Boosting* забезпечує дещо кращі результати. При цьому бустингова модель характеризується найменшим розкидом значень – найвужчим кореляційним полем порівняно з двома іншими ансамблевими методами (рис. 35).



**Рис. 35. Візуалізація точності прогнозування досліджуваних методів машинного навчання: *Gradient Boosting* (а); *AdaBoost* (б); *Random Forest* (в)**

Встановлено, що прості методи машинного навчання не забезпечили достатньої точності прогнозу. Проте це вдалося реалізувати з використанням ансамблевих методів. Слід зазначити, що алгоритм *Random Forest* як основа ансамблевих моделей, побудованих із застосуванням стратегій стекінгу та беггінгу, продемонстрував найкращі результати роботи при прогнозуванні магнітних властивостей. У випадку розв'язання задачі прогнозування максимального енергетичного добутку з використанням бустингової стратегії ансамблювання методів машинного навчання за умов наявності короткого набору даних точність роботи алгоритму *Random Forest* дещо поступається методу *Gradient Boosting*.

Необхідно відмітити, що застосування запропонованих ансамблевих методів обчислювального інтелекту дозволяє на 12-15 % підвищити точність прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ порівняно з відомими підходами. Розроблені алгоритми машинного навчання дозволяють не лише значно спростити, скоротити та здешевити експериментальну перевірку впливу значної кількості чинників на експлуатаційні властивості функціональних матеріалів, а й можуть використовуватись для вибору оптимальних режимів водневої обробки з метою цілеспрямованої зміни фазово-структурного стану та властивостей матеріалів.

## ВИСНОВКИ

Комплексний підхід до систематичного вивчення ініційованих воднем фазових перетворень у сплавах на основі рідкісноземельних і перехідних металів систем La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co і Nd-Fe-B, у поєднанні із застосуванням засобів обчислювального інтелекту для прогнозування експлуатаційних властивостей, дозволив запропонувати концепцію водневої обробки, яка ґрунтується на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу та технологічних параметрів. Розроблені алгоритми машинного навчання дозволяють оптимальним чином підібрати режими (*звичайний* чи *солід* ГДДР, помел у водні, термічна обробка у водні чи вакуумі, а також їх різноманітне поєднання) та параметри (тиск водню, частота обертання камери планетарного млина, максимальна температура нагріву, тривалість витримки) водневої обробки, які забезпечують отримання заданих властивостей на основі попередньо встановлених експериментальним шляхом закономірностей зміни фазового складу, кристалографічних характеристик, параметрів мікроструктури та особливостей формування кристалографічної текстури. Отримані результати узагальнено у висновках.

1. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою текстурування сплавів на основі рідкісноземельних та перехідних металів у результаті водневої обробки методом ГДДР є наявність фрагментів основної фази серед продуктів її диспропорціонування. Залишки цієї фази служать центрами зародження і росту рекомбінованих зерен, що сприяє появі кристалографічної анізотропії.

2. Встановлено, що диспропорціонування феромагнітних сплавів на основі РЗМ супроводжується утворенням навколо зерен основної фази своєрідної області, яка складається з механічної суміші високодисперсних продуктів диспропорціонування, в комірках якої розташовуються залишки недиспропорціонованої фази.

3. Показано можливість повного диспропорціонування високостабільної феромагнітної фази  $\text{SmCo}_5$  за низьких тисків водню і встановлено, що для завершення цієї реакції достатньо тисків водню 0,4...0,5 МПа та витримки впродовж 2...5 год при 640 °С.

4. Застосування водневої обробки методом *солід* ГДДР дозволяє суттєво підвищити магнітні властивості магнітів з промислового сплаву КС37. При цьому за температури рекомбінування 800 °С отримано зростання значення коерцитивної сили від 16 до 37 кЕ.

5. Виявлено, що тиск водню під час помелу сплаву КС37 визначальним чином впливає на фазовий склад отримуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Встановлено оптимальні з практичної точки зору параметри помелу, які забезпечують збереження фази  $\text{SmCo}_5$  та найвищий параметр текстури – тиск водню під час помелу 0,35 МПа, частота обертання камери млина 100 об./хв, тривалість помелу 40 хв.

6. Застосування комбінованого способу водневої обробки, що поєднує помел у водні з частотою 100 об./хв упродовж 40 хв з подальшим застосуванням *солід* ГДДР за тиску водню 0,4 МПа, дозволяє отримати найвищі значення магнітних властивостей у промислового сплаві КС37. Зокрема, за температури

рекомбінування під час *солід* ГДДР 950 °С отримано найвище значення коерцитивної сили ~ 41 кЕ.

7. Встановлено умови диспропорціонування сплавів системи Nd-Fe-B, які забезпечують наявність залишків основної феромагнітної фази Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B серед продуктів взаємодії – обробка за режимом *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа та максимальної температури нагріву 760 °С. У результаті помелу в водні спостерігається висока схильність до агломерації високодисперсних частинок порошку даної групи сплавів, а також повне диспропорціонування основної фази та окиснення порошків під час подальшої обробки методом *солід* ГДДР.

8. Встановлено особливості реалізації комбінованої водневої обробки сплавів системи Nd-Fe-B. Показано необхідність застосування поверхнево активної речовини для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошків під час помелу. Для забезпечення часткового диспропорціонування феромагнітної фази та уникнення окиснення порошків під час наступної воднево-вакуумної обробки необхідно застосовувати наступний підхід. Здійснювати комплексне легування (Fe+Zr) сплавів для здрібнення мікроструктури, формування двофазного стану та сповільнення реакції диспропорціонування. Мелені порошки необхідно обробляти у водні за таким режимом: нагрів до 600 °С за тиску водню 0,25 МПа, зниження тиску до 0,05 МПа та продовження нагріву до 760 °С.

9. Розроблено три способи формування анізотропної дрібнозеренної структури: воднево-вакуумною термічною обробкою (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та ГДДР під низьким тиском водню (патенти України № 102899 та № 106651). Змінюючи технологічні параметри реалізації способів, можна цілеспрямовано керувати часткою основної феромагнітної фази, розмірами структурних складових, параметром текстури та магнітними властивостями. Зокрема, залежно від умов помелу та режимів ГДДР коерцитивна сила феромагнітного сплаву КС37 знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ. Обробка пресовок сплавів системи Nd-Fe-B дозволяє не лише сформувати дрібнозеренну анізотропну структуру, а й одночасно домогтися спікання частинок порошку (патент України № 116890).

10. Для розробки алгоритму комп'ютерного моделювання магнітних властивостей РЗМ-вмісних сплавів створено експериментальну базу даних залежності магнітних властивостей (коерцитивна сила  $H_c$ , залишкова намагніченість  $M_r$  та максимальний енергетичний добуток  $(BH)_{max}$ ) сплавів системи Sm-Co від їх хімічного та фазового складів, наявності текстури, параметрів мікроструктури та способу отримання.

11. Розроблена модель прогнозування магнітних властивостей з використанням ансамблевих методів машинного навчання на основі алгоритму Випадкового Лісу (*Random Forest*) демонструє достатню точність роботи та може бути використана для розв'язання прикладних задач матеріалознавства. Використання ансамблевих методів обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких регресорів (дерев рішень) дозволило на 12-15 % підвищити точність прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ. Це дозволяє здійснювати вибір оптимальних режимів водневої обробки для отримання заданих експлуатаційних властивостей.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Synyushko V.G., Trostianchyn I.V., Davydov V.M. Phase transformations in  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$  system. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No 11. P. 1220-1224. (Q1, Scopus та Web of Science).
2. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Markovych V.I. Hydrogen-induced phase transformations in alloys based on  $\text{SmCo}_5$  under pressures of up to 650 kPa. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 1. P. 102-108. (Q3, Scopus та Web of Science).
3. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M., Chervatyuk V.A. Hydrogen-induced phase transformations in Sm-Co alloy under the action of ultrasound. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 5. P. 675-681. (Q3, Scopus та Web of Science).
4. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$  ( $x = 0.1$  and  $0.2$ ) system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, No 35-39. P. 4418-4422. (Q2, Scopus).
5. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Specific features of solid HDDR in alloys based on  $\text{SmCo}_5$  in low-pressure hydrogen. *Materials Science*. 2008. Vol. 44, No 4. P. 602-607. (Q3, Scopus та Web of Science).
6. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudryi S.I., Davydov V.M. Phase transformations in  $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$  system. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 23, No 2. P. 119-125. (Q2, Scopus).
7. Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Фазові перетворення в  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , ініційовані воднем під тиском 4 МПа. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, № 6. С. 807-818. (Q3, Scopus та Web of Science).
8. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Ya. Influence of the time of interaction of an alloy based on  $\text{SmCo}_5$  with low-pressure hydrogen on the phase composition. *Materials Science*. 2012. Vol. 48, No 3. P. 316-322. (Q3, Scopus та Web of Science).
9. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Y. Effect of grinding in hydrogen and vacuum treatment on the phase composition of  $\text{SmCo}_5$  alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. Vol. 52, No 7-8. P. 370-379. (Q3, Scopus та Web of Science).
10. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Таренков В.Ю. Особливості ГДДР в стопах системи Nd-Fe-B. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36, № 7. С. 903-916. (Q3, Scopus та Web of Science).
11. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Burkhovetskyu V.V. Interaction between hydrogen and ground  $\text{SmCo}_5$  alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52, No 9-10. P. 530-538. (Q3, Scopus та Web of Science).
12. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Burkhovets'kyi V.V., Borukh I.V., Duryahina Z.A., Lemishka I.A. 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. *Materials Science*. 2015. Vol. 50, No 4. P. 593-599. (Q3, Scopus та Web of Science).
13. Булик І.І., Бурховецький В.В., Тростянчин А.М. Зміна фазово-структурного стану стопу на основі  $\text{SmCo}_5$  під час солід-ГДДР за низького тиску водню. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 2. С. 169-184. (Q3, Scopus та Web of Science).

14. Булик І.І., Тростянчин А.М. Залежність фазового складу диспропорціонованого стопу на основі  $\text{SmCo}_5$  від температури та тривалості рекомбінування. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 4. С. 509-517. (Q3, Scopus та Web of Science).
15. Trostianchyn A., Bulyk I., Duriagina Z. The influence of iron content on the phase-structural state of the alloy based on  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  compound during hydrogen-vacuum treatment. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No 3. P. 497-504. (Q4, Scopus).
16. Trostianchyn A., Duriagina Z. Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Pavliuk O. Sm-Co alloys coercivity prediction using stacking heterogeneous ensemble model. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2021. Vol. 27, No 4. P. 195-202. (Q3, Scopus та Web of Science).
17. Trostianchyn A., Duriagina Z., Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Lotoshynska N. An approach toward prediction of Sm-Co alloy's maximum energy product using feature bagging technique. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2022. Vol. 28, No 2. P. 91-96. (Q3, Scopus та Web of Science).

### Патенти

18. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co воднево-вакуумним термічним обробленням: пат. 96810 Україна. МПК H01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.
19. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co помелом їх у водні: пат. 96811 Україна. МПК H 01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.
20. Булик І.І., Тростянчин А.М., Дмитришин В.М., Лютий П.Я. Спосіб гідрування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co та отримання порошків з такою структурою: пат. 102899 Україна. МПК H 01 F 7/00, H 01 F 7/02, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 14.11.2011. Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.
21. Булик І.І., Тростянчин А.М., Лютий П.Я., Бурховецький В.В. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 106651 Україна. МПК H 01 F 1/057, H 01 F 1/00, H 01 F 41/00, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 04.10.2012. Опубл. 25.09.2014, Бюл. №18.
22. Булик І.І., Тростянчин А.М., Борух І.В., Бурховецький В.В. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 116890 Україна. МПК B22F 3/10, B22F 9/16, H01F 1/055 B22F 9/00, H01F 1/057, H01F 7/02; заявл. 16.02.2015. Опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

### Матеріали і тези конференцій

23. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Interaction of the alloy based on  $\text{SmCo}_5$  compound with hydrogen at pressures 0.1-0.66 MPa. *IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005)*. September 5-11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005. P. 264-265.

24. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І. Фазові перетворення у системі  $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ . *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали ХІХ Відкритої науково-технічної конференції КМН-2005, Львів, 2005. С.184-187.
25. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І., Давидов В.М. Фазові перетворення у системі  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$ . *Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials*: Proc. of Fifth Int. Conf. "НТМ-2007", May 21-25, 2007, Donetsk, 2007. P.586-590.
26. Маркович В., Булик І., Тростянчин А. Проблемні аспекти взаємодії промислових сплавів Sm-Co з воднем при низьких тисках. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць ХІ Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2007». 30 травня – 1 червня 2007, Львів, 2007. У18.
27. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}$  ( $x=0.1$  and  $0.2$ ) system. *International Workshop on Functional and Nanostructured Materials*: Proc. 5<sup>th</sup> International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-2008). 31 August – 6 September, 2008, Lviv, 2008. P. 54.
28. Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ . *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць ХІІ Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009». 1 – 4 червня 2009, Львів, 2009. Н34.
29. Bulyk I.I., Lyutyu P.Ya., Trostianchyn A.M. Phase transitions in the  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$  system under hydrogen pressure between 5 and 40 atm. *International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*: Proc. 11<sup>th</sup> International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (ІМС-ХІ). May 30 – June 2, 2010, Lviv, 2010. P.71.
30. Дмитришин В., Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у порошках системи  $\text{SmCo}_5\text{-H}_2$ . *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць ХІІІ Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011». 29 травня – 1 червня 2011, Львів, 2011. Н23.
31. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Dmytryshyn V.M. Phase transitions in  $\text{SmCo}_5$ -based alloy during mechanochemical under hydrogen and vacuum treatment. *International Materials Science Conference HighMatTech*: Proc. 3<sup>rd</sup> International Materials Science Conference HighMatTech-2011. October 3-7, 2011, Kiev, 2011. P. 259.
32. Дмитришин В.М., Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Зміна мікроструктури сплаву КС37 під час механохімічного та термічного оброблення у водні. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали ХХІІ Відкритої науково-технічної конференції КМН-2011. 26-28 жовтня 2011, Львів, 2011. С. 146-147.
33. Булик І.І., Бурховецький В.В., Варюхін В.М., Таренков В.Ю., Тростянчин А.М., Лютий П.Я. Вплив умов солід ГДДР на мікроструктуру та



- магнетні властивості сплаву КС37. *Международная конференция «Высокие давления»*: Сборник тезисов докладов 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012, Судак, Крым, Украина, 2012. С. 25.
34. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Burkhovetskyi V.V., Tarenkov V.Yu., Vorukh I.V. Peculiarities of the HDDR process at low hydrogen pressures in Nd-Fe-B system alloys. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”*: Book of abstracts International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013). August 25 – September 1, 2013, Bukovel, 2013. P. 208.
35. Лемішка І.А., Тростянчин А.М. Вплив механохімічної обробки у водні на фазовий стан сплаву  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ . *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 229-232.
36. Борух І.В., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 179-182.
37. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Особливості змін мікроструктури у сплаві КС37 під час ГДДР. *Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*: Тезисы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС-2013). 19-22 ноября 2013, Киев, 2013. С. 226.
38. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Борух І.В. Розроблення способу виготовлення спечених магнітів з наноструктурних анізотропних порошків легованих сплавів на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  і досліджування їх властивостей. *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях*: Тези доповідей за проектами цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях». 9 грудня 2014, Київ, 2014. С. 50.
39. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Duriagina Z.A. The influence of Fe content on phase-structural state of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  compound during hydrogen-vacuum treatment. *International research and practical conference Nanotechnology and nanomaterials*: Abs. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021). 25-27 August 2021, Lviv, 2021. P. 22.
40. Trostianchyn A., Izonin I., Tkachenko R., Duriagina Z. Prediction of magnetic remanence of Sm-Co magnets using machine learning algorithms. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2022. Vol. 463: *Advances in computer science for engineering and manufacturing*: Proceedings of the International symposium (ISEM 2021), 24-26 December, Kiev, Ukraine. P. 60-68. (Q4, Scopus).

## АНОТАЦІЯ

**Тростяничин А.М. Концепція застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство. - Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України; Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2022.

Дисертація присвячена комплексному дослідженню ініційованих воднем фазових перетворень у сплавах на основі рідкісноземельних (РЗМ) і перехідних металів систем La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co та Nd-Fe-B, які використовуються в високотехнологічних галузях для виготовлення негативних електродів нікель-металогідридних акумуляторів та високоенергетичних постійних магнітів. Встановлені спільні закономірності перебігу фазових перетворень у гідридних матеріалах на основі сполуки  $\text{LaNi}_5$  та у феромагнітних матеріалах на основі сполук  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  та  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  дозволили запропонувати концепцію обробки в середовищі водню функціональних матеріалів на основі сплавів РЗМ, що полягає у встановленні регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

Отримано експериментальне підтвердження висунутого припущення стосовно механізму формування кристалографічної текстури у результаті водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР). Необхідною умовою цього є присутність залишків вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування. Встановлено закономірності зміни фазового складу, мікроструктури, кристалографічних характеристик та властивостей досліджуваних матеріалів залежно від режимів (*звичайний* чи *солід* ГДДР, помел у водні, термічна обробка у водні чи вакуумі, а також їх різноманітне поєднання) та параметрів (тиск водню, частота обертання камери планетарного млина, максимальна температура нагріву, тривалість витримки) водневої обробки.

Комбінована воднева обробка, що поєднує помел у планетарному млині з частотою 100 об./хв упродовж 40 хв з подальшим застосуванням *солід* ГДДР за тиску водню 0,4 МПа, дозволяє отримати найвищі значення магнітних властивостей у промисловому феромагнітному сплаві на КС37 на основі сполуки  $\text{SmCo}_5$ . Зокрема, за температури рекомбінування під час *солід* ГДДР 950 °С отримано найвище значення коерцитивної сили ~ 41 кЕ.

Встановлено особливості реалізації комбінованого способу водневої обробки у сплавах системи Nd-Fe-B. Показано необхідність використання під час помелу олеїнової кислоти, як захисного середовища, для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошків. Висока реакційна здатність отримуваних порошків вимагає застосування модифікованої схеми водневої обробки для запобігання їх окисненню: нагрів до температури 600 °С за тиску водню 0,25 МПа з

подальшим його зниженням до 0,05...0,07 МПа та продовженням нагріву до 760 °С. Експериментальні результати досліджень дозволили розвинути уявлення стосовно впливу комплексного легування Zr і Fe на зміну фазового складу та мікроструктуру феромагнітних сплавів на основі сполуки Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B у результаті водневої обробки.

Створено експериментальну базу даних для розроблення алгоритму комп'ютерного прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co з використанням методів машинного навчання. Встановлено, що прості методи машинного навчання не забезпечили достатньої точності прогнозу. Проте це вдалося реалізувати з використанням ансамблевих методів обчислювального інтелекту, що забезпечило підвищення точності прогнозу магнітних властивостей на 12-15 %. Розроблені алгоритми машинного навчання дозволяють обирати оптимальні режими водневої обробки для отримання заданих експлуатаційних властивостей.

**Ключові слова:** водневі технології, ГДДР, помел, РЗМ, гідридні матеріали, феромагнітні сплави, текстура, спікання, машинне навчання.

## ANNOTATION

**Trostianchyn A.M. The concept of hydrogen treatment to improve the structural-phase state and properties of functional materials based on alloys of rare earth and transition metals.** – Manuscript.

Thesis for the Doctor's degree of Engineering Sciences in the specialty 05.02.01 – Materials Science. - Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation is devoted to the complex research of hydrogen-initiated phase transformations in alloys based on rare earth (*REM*) and transition metals of La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co and Nd-Fe-B systems. These materials are used in high-tech industries to produce negative electrodes of nickel-metal hydride batteries and high-energy permanent magnets. The common regularities of phase transformations in hydride materials based on LaNi<sub>5</sub> compound and in ferromagnetic materials based on SmCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> and Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B compounds have been established. Based on this, the concept of processing functional materials based on REM alloys in a hydrogen environment is proposed, which consists in establishing a regulatory mechanism for purposeful changes in the microstructure, phase composition and technological parameters to ensure the necessary operational properties.

The experimental confirmation of the proposed assumption regarding the mechanism of crystallographic texture formation in REM-based alloys resulting from hydrogen treatment by means of hydrogenation, disproportionation, desorption, and recombination (HDDR) was obtained. The presence of residues of the initial phase among the products of its disproportionation is a necessary condition for texture formation. The regularities of changes in the phase composition, microstructure, crystallographic characteristics and properties of the studied materials were established depending on the modes (ordinary or solid HDDR, milling in hydrogen, heat treatment in hydrogen or vacuum, as well as their

various combinations) and parameters (hydrogen pressure, rotation frequency of the planetary mill chamber, maximum heating temperature, duration of exposure) of hydrogen treatment.

Combined hydrogen treatment, which merges milling in a planetary mill with a frequency of 100 rpm for 40 min with the subsequent application of solid HDDR under a hydrogen pressure of 0.4 MPa, allows obtaining the highest magnetic properties values for KC37 industrial ferromagnetic alloy based on the  $\text{SmCo}_5$  compound. In particular, the highest value of the coercive force of  $\sim 41$  kE was obtained at a recombination temperature during solid HDDR of 950 °C.

The peculiarities of implementing the combined hydrogen treatment method in Nd-Fe-B system alloys have been established. The necessity of using oleic acid during milling as a protective medium is shown to prevent the agglomeration of highly dispersed powder particles. The high reactivity of the powders requires using a modified scheme of hydrogen treatment to prevent their oxidation: heating to a temperature of 600 °C under a hydrogen pressure of 0.25 MPa, followed by its reduction to 0.05...0.07 MPa and continued heating to 760 °C. The experimental results of the research made it possible to develop an understanding of the effect of complex doping of Zr and Fe on the change in the phase composition and microstructure of ferromagnetic alloys based on the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  compound as a result of hydrogen treatment.

An experimental database was created to develop an algorithm for computer prediction of magnetic properties of the Sm-Co system ferromagnetic alloys using machine learning methods. It was established that simple machine learning methods did not provide sufficient forecast accuracy. However, it was possible to implement it using ensemble methods of computational intelligence, which ensured an increase in the accuracy of the forecast of magnetic properties by 12-15%. Furthermore, the developed machine learning algorithms allow choosing the optimal modes of hydrogen processing to obtain the specified functional properties.

**Keywords:** hydrogen technologies, HDDR, milling, REM, hydride materials, ferromagnetic alloys, texture, sintering, machine learning.