

Исследование влияния предварительной термообработки магнитных сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из отработавших жестких дисков на показатели процесса водородного измельчения



Е. К. Грачев,
инженер-исследователь,
эл. почта: e.k.grachev@gmail.com



А. С. Буйновский,
профессор, докт. техн. наук,
эл. почта: asbujnovskij@mail.ru



А. В. Муслимова,
доцент, канд. хим. наук,
эл. почта: klameri7@gmail.com

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
Северск, Россия

Введение

Магниты на основе сплава системы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (или $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), где R — редкоземельные элементы (Nd , Pr , Tb , Dy), имеют широкую номенклатуру применения: 34,4 % используется в двигателях и генераторах, 13,6 % — в жестких дисках и DVD, 10,9 % — в электромобилях и электросамолетах и в 7,2 % — для производства и хранения энергии [1]. Данный вид магнитов имеет стратегическую важность для России ввиду расширения производств робототехнических комплексов для проекта «Прорыв» ГК «Росатом» и беспилотных летательных аппаратов для нужд оборонно-промышленного комплекса. Однако существует риск снижения поставок редкоземельных металлов (РЗМ) и высококоэрцитивных магнитов на их основе из Китая (основного производителя РЗМ и магнитов в мире) из-за ежегодного роста спроса на данный вид продукции [2]. Одним из вариантов уменьшения риска поставок РЗМ является процесс «рециклирования» магнитов на основе сплава системы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, позволяющий перерабатывать данный вид магнитов из техногенных отходов (отработавших электронных устройств) с восстановлением магнитных характеристик у рециклированных магнитов либо их изменением.

Представлены исследования влияния процесса термообработки магнитных сплавов системы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (где R — Nd , Pr , Tb , Dy) из отработавших жестких дисков на показатели процесса водородного измельчения. Выбор объектом исследования магнитных сплавов системы $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, извлеченных из отработавших жестких дисков для персональных компьютеров, обусловлен их низкой стоимостью, простотой извлечения магнитов и компактностью размеров. Извлеченные магниты подвергали размагничиванию при температуре 623 К и среднем вакууме (10^{-2} кПа) в течение 4 ч. Очистку поверхности с целью удаления гальванического покрытия и поверхностно-окисленного слоя осуществляли пескоструйной обработкой шлаковой дробью и химическим травлением раствором 0,5%-ной серной кислоты с промывкой в ацетоне. Затем проводили термообработку очищенных образцов в автоклаве. Оптимальным оказался трехстадийный отпуск в среднем вакууме со скоростью нагрева 50 К/мин, выдержкой при определенных температурах и продолжительности на каждой стадии, с последующим охлаждением закалкой автоклава в емкости с водой, охлажденной до 278 К, с предварительным закачиванием в автоклав аргона высокой чистоты до избыточного давления в 200 кПа, что способствует росту межзеренных дефектов микроструктуры и обеспечивает резкое снижение температуры. Анализ микроструктуры поверхности после каждой стадии термообработки на сканирующем электронном микроскопе выявил изменение микроструктуры с появлением межзеренного растрескивания. Проведение предварительного трехстадийного отпуска позволило достигнуть содержания водорода в сплаве 0,46 % (мас.) при водородном измельчении.

Ключевые слова: термообработка, отпуск, рециклирование, водородное измельчение, сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, магниты из отработавших электронных устройств, сканирующая электронная микроскопия.

DOI: 10.17580/tsm.2024.11.06

По состоянию на 2024 г. в мире «рециклируется» менее 1 % различных РЗМ-содержащих техногенных отходов [3], и работы проводятся только на «лабораторном уровне» [4]. Причиной столь низкого уровня рециклирования является проблема извлечения магнитов из техногенных отходов, а также отсутствие рентабельных методов и технологий, пригодных к реализации в промышленных масштабах и учитывающих особенности магнитов данной системы, извлеченных из отработавших электронных устройств. В работах [5–8] дана оценка тенденции к ежегодному росту количества материалов, подвергаемых рециклированию до 2030 г., с поставкой на рынок РЗМ, извлеченных из техногенных отходов, до величины, равной 18 % общей суммы

рынка. Поэтому проведение исследований, связанных с особенностями методов и технологий рециклирования, а также их влияния на структуру и свойства рециклируемых магнитов на основе сплава системы $R_2Fe_{14}B$, является актуальной задачей.

Среди методов рециклирования, подробное сравнение которых проводится в работе [1], следует выделить метод «магнит-к-магниту», основанный на сухой технологии производства магнитов по технологии порошковой металлургии. Данный метод позволяет рециклировать магниты без применения длительных, многостадийных и экологически опасных технологических процессов [9–11]. Но главным преимуществом данного метода является рециклирование с учетом особенностей магнитов на основе сплава системы $R_2Fe_{14}B$ из отработавших электронных устройств, среди которых стоит выделить главные:

- для защиты от коррозии на магниты данной системы наносится защитное гальваническое покрытие, которое усложняет рециклирование;
- в магнитах данной системы имеется требуемая микроструктура сплава с равноосными зёрнами и их незначительными дефектами, возникшими в процессе эксплуатации или старения сплава.

Микроструктура сплава с равноосными зёрнами формирует магнитную анизотропию, обеспечивая его высокие магнитные свойства. Применение технологических процессов рециклирования методом «магнит-к-магниту» позволяет сохранить микроструктуру в рециклированном магните. Данная характеристика в значительной степени зависит от условий процесса водородного измельчения (англ. *Hydrogen decrepitation*), в основе которого лежит химическое взаимодействие магнитного сплава с водородом (хемосорбция) при определенных параметрах (температуре среды и избыточном давлении газовой фазы водорода), приводящее к измельчению сплава до мелкодисперсных частиц образованного гидрида. От формы, структуры и числа дефектов данных частиц гидридов будет зависеть микроструктура спеченного магнита. В работах [12, 13] показаны возможные дефекты зёрен гидридов сплава системы $R_2Fe_{14}B$, среди них выделяют три разновидности данных дефектов [12]: транскристаллическое растрескивание, приводящее к разрушению зёрен основной магнитной фазы $R_2Fe_{14}B$ и к снижению магнитных свойств соответственно; полное межзёренное растрескивание, являющееся наиболее оптимальным, ввиду получения равномерных по размеру зёрен гидридов, обладающих лучшей текучестью при последующем спекании пресс-порошка; недостаточное межзёренное растрескивание, вызывающее появление частиц большого размера при спекании, что, в свою очередь, снижает магнитокристаллическую анизотропию полученного порошка.

Появление данных дефектов зависит от количества сорбируемого водорода [12]. В работах [12, 14, 15]

доказано, что увеличение количества сорбируемого водорода магнитными сплавами системы $R_2Fe_{14}B$ из отработавших жестких дисков при проведении водородного измельчения отражается на формировании определенной микроструктуры частиц гидридов, что приводит к росту магнитных свойств спеченных рециклируемых магнитов. Поэтому увеличение количества сорбируемого водорода при проведении водородного измельчения рециклируемых магнитов может стать ключевым способом восстановления магнитных свойств рециклируемых магнитов с формированием определенной микроструктуры зёрен гидридов и в последующем зёрен спеченного рециклируемого магнита.

Одним из эффективных способов увеличения количества сорбируемого водорода металлами и сплавами является применение предварительной термообработки разных типов. Их влияние на микроструктуру поверхности магнитного сплава системы $R_2Fe_{14}B$ из отработавших жестких дисков, а также количество сорбируемого водорода при водородном измельчении ранее не изучалось. В данной работе представлены результаты исследования влияния термообработки магнитных сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ из отработавших жестких дисков на количество сорбируемого водорода сплавами на стадии водородного измельчения.

Материалы и методика исследования

В качестве материалов для проведения исследований процессов предварительной термообработки перед водородным измельчением использовали высококоэрцитивные магнитные сплавы системы $R_2Fe_{14}B$, извлеченные из отработанных 3,5-дюймовых жестких дисков для персональных компьютеров компании Western digital WD5000. В данных жестких дисках применяют магниты марки 42H.

Выбор образца для исследования обоснован, во-первых, тем, что такой материал отличается низкой стоимостью и сравнительно легкой доступностью; во-вторых, магниты в жестких дисках уже отделены от основных устройств (персональных компьютеров, серверов и других устройств), что облегчает подготовку такого материала к переработке — достаточно разобрать только конструкцию жесткого диска для извлечения магнита; в-третьих, в последнее время наблюдается достаточно быстрая смена поколений комплектующих персональных компьютеров, что непосредственно влияет на простоту использования такого материала для исследований, так как количество магнитных сплавов системы $R_2Fe_{14}B$, нуждающихся в переработке, растет по мере вывода из эксплуатации этих комплектующих; наконец, жесткие диски являются крупнейшим потребителем магнитных сплавов системы $R_2Fe_{14}B$ после ветроэлектростанций [16].

Методика проведения исследований заключалась в следующем.

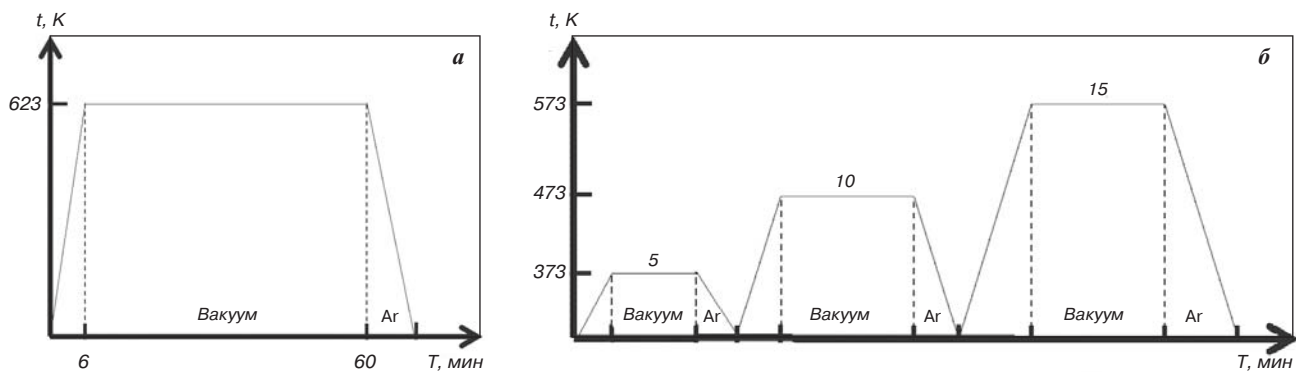


Рис. 1. Параметры процессов одностадийного (а) и трехстадийного отпуска (б)

Из отработавших жестких дисков вручную извлекали двигатели звуковой катушки, к которым приклеен высококоэрцитивный магнит системы $R_2Fe_{14}B$. Извлеченные магниты размагничивали в автоклаве из стали 12X18H10T, помещаемом в шахтную печь, в условиях среднего вакуума при температуре 623 К в течение 4 ч. Автоклав и шахтная печь являются элементами технологической установки, описание которой подробно представлено в работе [17].

Давление измеряли цифровым мановакуумметром ДМ5002М с пределом допускаемой основной погрешности $\pm 0,25\%$. Температуру в автоклаве с образцами определяли с помощью термопары ДТПК055-1100.160 с пределом допускаемой основной погрешности $\pm 2,5\text{ К}$.

После размагничивания магниты подвергали пескоструйной обработке и химическому травлению для очистки поверхности от защитного гальванического покрытия и удаления поверхностного оксидного слоя. Первым проводили процесс пескоструйной обработки поверхности магнитных сплавов шлаковой дробью, подаваемой на поверхность под давлением 300 кПа. Затем осуществляли процесс химического травления разбавленным раствором 0,5%-ной серной кислоты с последующей промывкой в ацетоне.

После травления образцы извлекали из промывной емкости с ацетоном в перчаточном боксе с инертной атмосферой аргона высокой чистоты и помещали в автоклав. Перед проведением термообработки и водородного измельчения технологические коммуникации установки и автоклав с образцами, извлеченный из бокса с инертной атмосферой и соединенный с системой вентилях технологической установки, очищали от воздуха путем закачивания аргона высокой чистоты в систему до избыточного давления 200 кПа для вытеснения остатков воздуха с последующим вакуумированием системы до остаточного давления, равного -100 кПа (данную операцию проводили 3 раза).

Выполняли термообработку по типу отпуска в шахтной печи автоклава и помещенных в него очищенных образцов по двум вариантам, режимы которых пред-

ставлены на рис. 1, для определения их влияния на поверхностную микроструктуру сплава.

Первым вариантом термообработки образцов был одностадийный отпуск в среднем вакууме со скоростью нагрева в 50 К/мин, выдержкой при температуре 623 К с последующим охлаждением закалкой автоклава в емкости с водой, охлажденной до 278 К для резкого снижения температуры, с предварительным закачиванием в пространство автоклава аргона высокой чистоты до избыточного давления 200 кПа.

После охлаждения автоклава до 298 К полученную микроструктуру поверхности образца после отпуска анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 SBH с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments INCA X-Act (относительная погрешность измерения линейных размеров $\pm 3\%$).

Вторым вариантом исследуемой термообработки образцов был трехстадийный отпуск, который заключался в последовательной трехстадийной выдержке образца в автоклаве, нагреваемом в шахтной печи до определенных температур, с резким нагревом в среднем вакууме. На первой стадии проводили отпуск при температуре 373 К в течение 5 мин с условиями нагрева, закалки и предварительного закачивания аргона, аналогичными первому варианту исследуемой термообработки и последующим второй и третьей стадиям отпусков. На второй стадии выполняли отпуск при температуре 473 К в течение 10 мин, а на третьей стадии — при температуре 573 К в течение 15 мин.

После проведения каждой стадии данного режима отпуска и охлаждения автоклава до 298 К микроструктуру поверхности образца анализировали на СЭМ.

После проведения двух вариантов отпуска и анализа образцов на СЭМ их (каждый по отдельности) помещали в автоклав, где проводился процесс водородного измельчения при температуре 298 К и избыточном давлении газовой фазы водорода 50 кПа, для определения параметров процесса: времени адсорбционного и абсорбционного периодов, общей длительности процесса. Водород, используемый в процессе

водородного измельчения, получали путем десорбции нагреваемого до 323 К гидрида сплава LaNi_5 .

После водородного измельчения определяли количество сорбируемого гидридами водорода на анализаторе водорода RHEN-602 (LECO) с пределом допускаемой основной погрешности $\pm 0,02$ ppm (или $\pm 0,002$ % (мас.)) в лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате исследования микроструктуры поверхности образца после одностадийного отпуска установлено отсутствие значительных межзеренных изменений ее микроструктуры (**рис. 2**). На всей поверхности магнита образовались незначительные трещины, что не способствовало ускорению или полному исключению адсорбционного периода водородного измельчения, который составил 35 мин, и увеличению количества сорбируемого водорода.

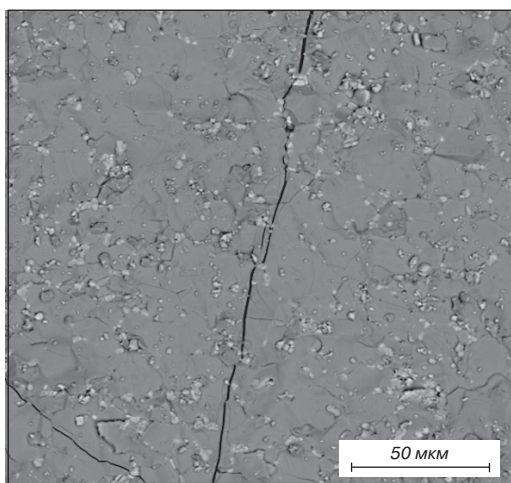


Рис. 2. Микроструктура поверхности после одностадийного отпуска в режиме BSE на СЭМ

Однако, в отличие от процессов без проведения поверхностной очистки и термообработки, продолжительность адсорбционного периода водородного измельчения снизилась с 160 до 35 мин, а общая длительность процесса — с 482 до 313 мин. Количество сорбируемого водорода на стадии водородного измельчения после проведения данного варианта термообработки составило 0,42 % (мас.), что выше, чем без его применения (0,40 % (мас.)).

Для более качественного изменения микроструктуры провели исследование другого варианта термообработки — трехстадийного отпуска. Стоит отметить, что вариацию режимов с постепенным увеличением времени выдержки и температуры с каждой последующей стадией применяли для постепенного увеличения количества дефектов поверхностной микроструктуры на межзеренной границе и исключения (или минимализации) образования дефектов кристаллической структуры зерен основной магнитной фазы $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Температура подобрана с учетом отсутствия фазовых превращений, а скорость нагрева — для исключения (или минимизации) образования дефектов зерен основной магнитной фазы $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Первая стадия предназначена для испарения с поверхности остаточной сорбированной влаги, остатков промывного раствора ацетона после травления, а также постепенного образования дефектов поверхностной микроструктуры на межзеренной границе. Закачивание аргона высокой чистоты в автоклав до избыточного давления 200 кПа перед его закалкой также способствует последнему. Анализ микроструктуры поверхности, выполненный после данной стадии (**рис. 3**), показал начало изменения поверхности с появлением дефектов микроструктуры на межзеренной границе.

Вторая стадия необходима для постепенного увеличения поверхностных остаточных напряжений сплава и для наблюдения за постепенным увеличением

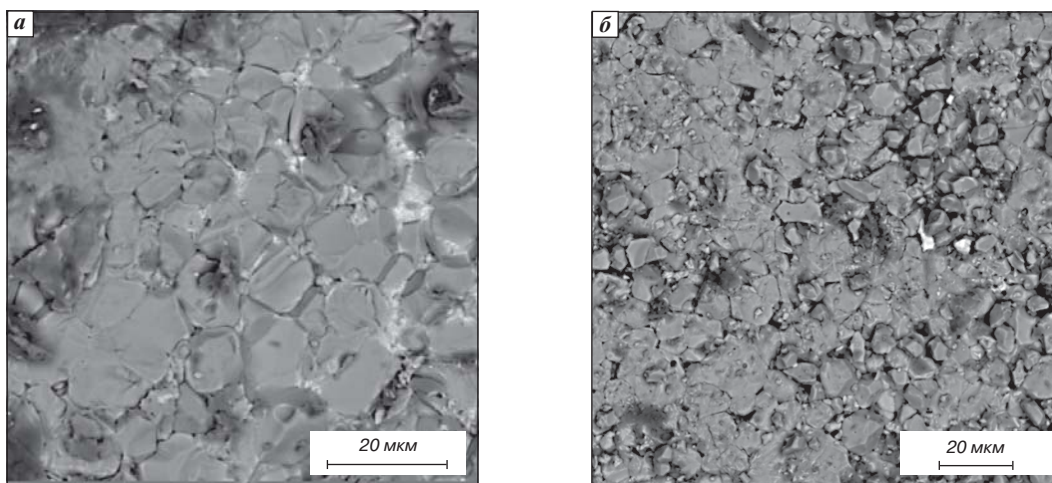


Рис. 3. Микроструктура поверхности, полученная на СЭМ, до (а) и после (б) проведения первой стадии трехстадийного отпуска

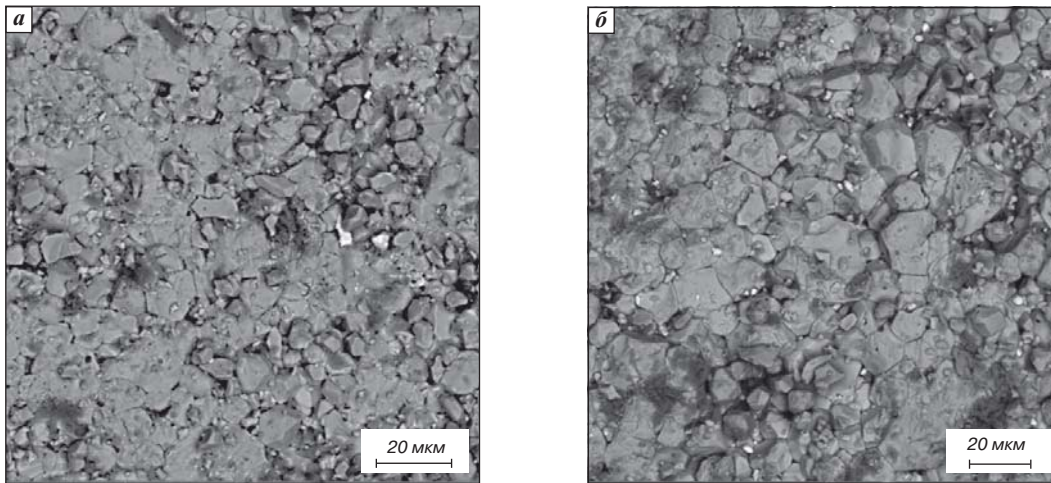


Рис. 4. Микроструктура поверхности, полученная на СЭМ, до (а) и после (б) проведения второй стадии трехстадийного отпуска

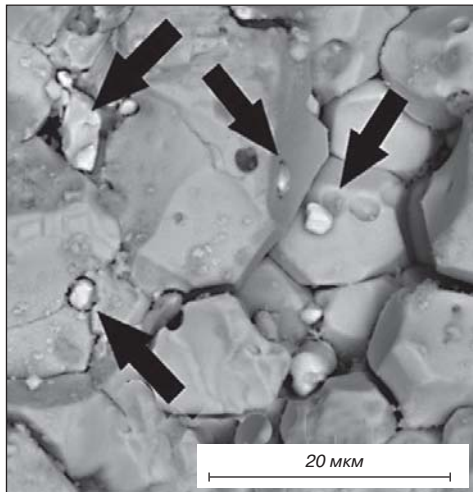


Рис. 5. Дефекты полного межзеренного растрескивания в местах границ фаз

числа дефектов поверхностной микроструктуры на межзеренной границе. После выдержки в течение 10 мин при этих условиях проводили такие же операции, что и в конце первой стадии. Анализ микроструктуры поверхности, выполненный на СЭМ до и после второй стадии (рис. 4), указывает на начало фрагментации поверхностной микроструктуры на межзеренной границе с увеличением числа дефектов межзеренной поверхности.

После второй стадии отпуска было отмечено увеличение числа пор на зернах основной магнитной фазы $R_2Fe_{14}B$, которые появляются в местах границ основной магнитной фазы и фазы, богатой РЗМ, идентифицированные как дефекты полного межзеренного (межфазового) растрескивания (рис. 5, отмечено стрелками).

Третья стадия предназначена для полного межзеренного растрескивания в местах границ фаз и образования активных центров хемосорбции водорода.

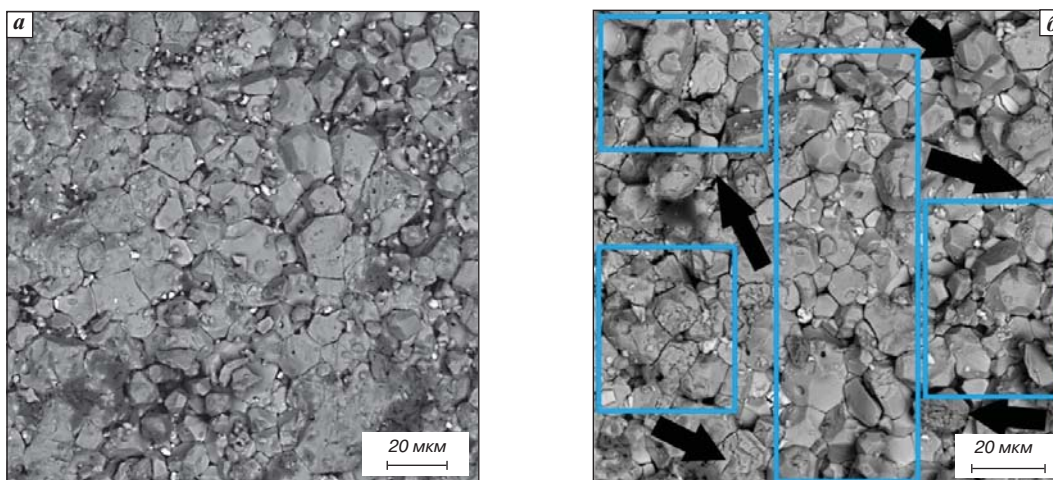


Рис. 6. Микроструктура поверхности, полученная на СЭМ, до (а) и после (б) проведения третьей стадии трехстадийного отпуска

Анализ микроструктуры поверхности, выполненный после данной стадии (**рис. 6**), выявил образование полного межзеренного растрескивания в местах границ зерен и фаз (см. рис. 6, б, области голубого цвета). Также показано появление транскристаллического растрескивания зерен основной магнитной фазы $R_2Fe_{14}B$ (см. рис. 6, б, отмечено стрелками). Это означает, что третья стадия не должна проводиться при температуре свыше 573 К во избежание полного транскристаллического растрескивания поверхностных зерен.

Основным результатом применения данного варианта термообработки является отсутствие адсорбционного периода водородного измельчения после третьей стадии и мгновенное начало адсорбционного периода (хемосорбции водорода). Общая длительность процесса сорбции составила 224 мин. Количество сорбируемого водорода после трехстадийного отпуска достигло 0,46 % (мас.), что доказывает увеличение количества сорбируемого водорода за счет предварительного изменения микроструктуры поверхности перед водородным измельчением.

Заключение

На основе исследования влияния процессов предварительной термообработки магнитных сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ из отработавших жестких дисков на показатели процесса водородного измельчения установлены следующие закономерности.

1. Термообработка способствует увеличению количества сорбируемого водорода при проведении процесса водородного измельчения.

2. В результате анализа микроструктуры после одностадийного отпуска при температуре 623 К и выдержке в течение 1 ч установлено отсутствие изменений в микроструктуре сплава, сопровождающихся увеличением количества сорбируемого водорода при проведении водородного измельчения. Без применения одностадийного отпуска сплав сорбирует 0,4 % (мас.) водорода, с применением — 0,42 % (мас.).

3. Анализ микроструктуры после трехстадийного отпуска выявил дефекты микроструктуры сплава после каждой его стадии, что отразилось на увеличении количества сорбируемого водорода при водородном измельчении, которое составило 0,46 % (мас.). После третьей стадии, проводимой при температуре 573 К и выдержке в течение 15 мин, обнаружено появление транскристаллического разрушения зерен основной магнитной фазы $R_2Fe_{14}B$, поэтому проведение трехстадийного отпуска при температуре выше 573 К не рекомендуется.


Авторы выражают благодарность В. А. Ещеву за замечания и консультации, оказанные при подготовке рукописи, а также М. С. Сыртанову и М. А. Круглякову за помощь при проведении аналитических работ по установлению содержания водорода в гидридах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Muammer Kaya**. An overview of NdFeB magnets recycling technologies // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2024. Vol. 46. 100884. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100884.
2. **Крюков В. А., Яценко В. А., Крюков Я. В.** Редкоземельная промышленность — реализовать имеющиеся возможности // *Горная промышленность*. 2020. № 5. С. 68–84. DOI: 10.30686/1609-9192-2020-5-68-84.
3. **Xiao F., Hu W., Zhao J., Zhu H.** Technologies of recycling REEs and iron from NdFeB scrap // *Metals*. 2023. Vol. 13, Iss. 4. 779. DOI: 10.3390/met13040779.
4. **Peihong Zhu, Min Liu, Yaxuan Yang, Ke Gao** et al. Recycling bonded Nd – Fe – B magnet wastes: recycle, reparation, and life cycle assessment // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2024. Vol. 12, Iss. 34. P. 12858–12868.
5. **Schulze R., Buchert M.** Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material // *Resources, Conservation and Recycling*. 2016. Vol. 113. P. 12–27. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.05.004.
6. **Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y.** Recycling as a strategy against rare earth element criticality: a systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling // *Environmental Science & Technology*. 2013. Vol. 47, Iss. 18. P. 10129–10136. DOI: 10.1021/es305007w.
7. **Habib K., Wenzel H.** Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling // *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 84. P. 348–359. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.04.035.
8. **Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T.** et al. Recycling of rare earths a critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 51. P. 1–22.
9. **Prokofev P. A., Kolchugina N. B., Skotnicova K., Burkhanov G. S.** et al. Blending powder process for recycling sintered Nd – Fe – B magnets // *Materials*. 2020. Vol. 13, Iss. 14. 3049.
10. **Пат. 2767131 С1 РФ.** Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов из вторичного сырья / Прокофьев П. А., Кольчугина Н. Б., Дормидонтов Н. А., Бакулина А. С. и др. ; заявл. 18.03.2021 ; опубл. 16.03.2022.
11. **Zakotnik M., Tudor C. O.** Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with de-singer properties that exceed those of starting materials // *Waste Management*. 2015. Vol. 44. P. 48–54.
12. **Habibzadeh A., Kucuker M. A., Çakır Ö.** et al. Microstructural investigation of discarded NdFeB magnets after low-temperature hydrogenation // *Journal Sustainable Metallurgy*. 2024. Vol. 10. P. 1141–1155. DOI: 10.1007/s40831-024-00873-8.
13. **Checa Fernández B. L., Martín J. M., Sarriegui G., Burgos N.** Effect of temperature on particle shape, size, and polycrystallinity of Nd – Fe – B powders obtained by hydrogen decrepitation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24. P. 1454–1467. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.03.076.
14. **Li X. T., Yue M., Zhou S. X., Kuang C. J.** et al. Effect of hydrogen pressure on hydrogen absorption of waste Nd – Fe – B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 473. P. 144–147. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.071.

15. Michalski B., Szymanski M., Gola K., Zygmuntowicz J., Leonowicz M. Experimental evidence for the suitability of the hydrogen decomposition process for the recycling of Nd – Fe – B sintered magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. Vol. 548. 168979. DOI: 10.1016/j.jmmm. 2021. 168979.
16. Grachev E. K., Buinovskiy A. S., Muslimova A. V., Ilekis V. M. et al. Hydrogen deprecation of NdFeB end-of-life magnets with the preliminary three-step surface cleaning // *Russian Journal*

Applied Chemistry. 2023. Vol. 96. P. 1086–1093. DOI: 10.1134/S107042722312008X.

17. Грачев Е. К., Буйновский А. С., Муслимова А. В., Карташов Е. Ю. и др. Исследование процесса водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} в заданном интервале температур и давлений // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 2. С. 233–242. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012. 

Tsvetnye Metally. 2024. No. 11. pp. 48–54
DOI: 10.17580/tsm.2024.11.06

THE STUDY ON THE EFFECT OF PRELIMINARY HEAT TREATMENT OF Nd₂Fe₁₄B MAGNETIC ALLOYS FROM SPENT HARD DRIVES ON THE PERFORMANCE OF THE HYDROGEN DEPRECIATION PROCESS

E. K. Grachev, Research Engineer¹, e-mail: e.k.grachev@gmail.com
A. S. Bujnovskij¹, Professor, Doctor of Technical Sciences
e-mail: asbujnovskij@mail.ru
A. V. Muslimova¹, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences
e-mail: klameri7@gmail.com

¹Seversk Technological Institute – Branch of State Autonomous Educational Institution of Higher Education “National Research Nuclear University “MEPhI”.

Abstract

The effect of the heat treatment process of the R₂Fe₁₄B system magnetic alloys (where R is Nd, Pr, Tb, Dy) from spent hard drives on the parameters of the hydrogen deprecation process is studied and presented. The choice of magnetic alloys of the R₂Fe₁₄B system extracted from used hard drives for personal computers as the object of research is due to their low cost, ease of magnet extraction and compact size. The extracted magnets were demagnetized at a temperature of 623 K and an average vacuum (10⁻² kPa) for 4 hours. Surface cleaning in order to remove the galvanic coating and the surface oxidized layer was carried out by sandblasting with slag shot and chemical etching with 0.5% sulfuric acid solution with washing in acetone. Then the heat treatment of the purified samples was carried out in an autoclave. Three-stage tempering in an average vacuum with a heating rate of 50 K/min, exposure at a certain temperature and duration at each stage, followed by cooling by quenching the autoclave in a container with water cooled to 278 K, with pre-injection of high purity argon into the autoclave to an overpressure of 200 kPa, which contributes to the growth of microstructure intergranular defects and provides a sharp decrease in temperature, turned out to be optimal. The analysis of the surface microstructure after each stage of heat treatment on a scanning electron microscope revealed a change in the microstructure with the appearance of intergranular cracking. Conducting a preliminary three-stage tempering made it possible to achieve a hydrogen content of 0.46% (wt.) in the alloy during hydrogen deprecation.

The authors express their gratitude to V. A. Eshchev for the comments and consultations provided during the preparation of the manuscript, as well as M. S. Syrtanov and M. A. Kruglyakov for their assistance in carrying out analytical work to determine the hydrogen content in hydrides.

Key words: heat treatment, tempering, recycling, hydrogen deprecation, Nd₂Fe₁₄B alloy, magnets from spent electronic devices, scanning electron microscopy.

References

1. Muammer Kaya. An overview of NdFeB magnets recycling technologies. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2024. Vol. 46. 100884. DOI: 10.1016/j.cogsc.2024.100884.
2. Kryukov V. A., Yatsenko V. A., Kryukov Ya. V. Rare earth industry – realizing the opportunities. *Gornaya promyshlennost*. 2020. No. 5. pp. 68–84. DOI: 10.30686/1609-9192-2020-5-68-84.

3. Xiao F., Hu W., Zhao J., Zhu H. Technologies of recycling REEs and iron from NdFeB scrap. *Metals*. 2023. Vol. 13, Iss. 4. 779. DOI: 10.3390/met13040779.

4. Peihong Zhu, Min Liu, Yaxuan Yang, Ke Gao et al. Recycling bonded Nd – Fe – B magnet wastes: recycle, reparation, and life cycle assessment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2024. Vol. 12, Iss. 34. pp. 12858–12868.
5. Schulze R., Buchert M. Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. *Resources, Conservation and Recycling*. 2016. Vol. 113. pp. 12–27. DOI: 10.1016/j.resconrec.2016.05.004.
6. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a strategy against rare earth element criticality: a systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling. *Environmental Science & Technology*. 2013. Vol. 47, Iss. 18. pp. 10129–10136. DOI: 10.1021/es305007w.
7. Habib K., Wenzel H. Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 84. pp. 348–359. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.04.035.
8. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T. et al. Recycling of rare earths a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2013. Vol. 51. pp. 1–22.
9. Prokofev P. A., Kolchugina N. B., Skotnicova K., Burkhanov G. S. et al. Blending powder process for recycling sintered Nd – Fe – B magnets. *Materials*. 2020. Vol. 13, Iss. 14. 3049.
10. Prokofev P. A., Kolchugina N. B., Dormidontov N. A., Bakulina A. S. et al. A method for manufacturing sintered rare earth magnets from recycled materials. Patent RF, No. 2767131, C1. Applied:18.03.2021. Published: 16.03.2022.
11. Zakotnik M., Tudor C. O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with de-signer properties that exceed those of starting materials. *Waste Management*. 2015. Vol. 44. pp. 48–54.
12. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Çakır Ö. et al. Microstructural investigation of discarded NdFeB magnets after low-temperature hydrogenation. *Journal Sustainable Metallurgy*. 2024. Vol. 10. P. 1141–1155. DOI: 10.1007/s40831-024-00873-8.
13. Checa Fernández B. L., Martín J. M., Sarriegui G., Burgos N. Effect of temperature on particle shape, size, and polycrystallinity of Nd – Fe – B powders obtained by hydrogen deprecation. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24. pp. 1454–1467. DOI: 10.1016/j.jmrt. 2023.03.076.
14. Li X. T., Yue M., Zhou S. X., Kuang C. J. et al. Effect of hydrogen pressure on hydrogen absorption of waste Nd – Fe – B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 473. pp. 144–147. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.071.
15. Michalski B., Szymanski M., Gola K., Zygmuntowicz J., Leonowicz M. Experimental evidence for the suitability of the hydrogen decomposition process for the recycling of Nd – Fe – B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. Vol. 548. 168979. DOI: 10.1016/j.jmmm. 2021.168979.
16. Grachev E. K., Buinovskiy A. S., Muslimova A. V., Ilekis V. M. et al. Hydrogen deprecation of NdFeB end-of-life magnets with the preliminary three-step surface cleaning. *Russian Journal Applied Chemistry*. 2023. Vol. 96. pp. 1086–1093. DOI: 10.1134/S107042722312008X.
17. Grachev E. K., Buinovskiy A. S., Muslimova A. V., Kartashov E. Yu. et al. Investigation of the process of hydrogen dispersion of the (Nd, Pr, Dy)(Fe, Co)_{2,6} alloy in specified temperature and pressure ranges. *Fundamentalnye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2022. Vol. 19, No. 2. pp. 233–242. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012.