

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.05.cp, 64.70.kd, 75.50.Cc, 75.50.Tt, 75.50.Vv, 81.30.Mh, 88.30.rd

Залежність фазового складу диспропорціонованого стопу на основі SmCo_5 від температури та тривалості рекомбінування

I. I. Булик, А. М. Тростянчин

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79601, МСП, Львів, Україна*

Методами диференційного термічного та Рентгенового фазового аналізів досліджено вплив параметрів рекомбінування на фазовий склад попередньо диспропорціонованого промислового феромагнетного стопу КС37 (на основі SmCo_5). Встановлено послідовність фазових перетворень, які передують відновленню вихідного фазового складу стопу, під час рекомбінування шляхом нагрівання до температур в діапазоні $550\text{--}950^\circ\text{C}$ з витримкою до 5 год. Показано, що нагрів продуктів диспропорціонування у вакуумі до 550°C супроводжується частковим розпадом гідриду самарію та утворенням фази Sm_2Co_7 . В температурному інтервалі $600\text{--}680^\circ\text{C}$ утворюються дві інтерметалідні фази — Sm_2Co_7 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. З підвищенням температури рекомбінування та збільшенням тривалості витримки змінюється кількісне співвідношення між фазами. Виявлено, що відновлення фази SmCo_5 починається за температури 700°C , а її кількість у стопі поступово збільшується з підвищенням температури.

Ключові слова: феромагнетні стопи, SmCo_5 , ініційовані воднем фазові перетворення, рекомбінування, водневі технології.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа исследовано влияние параметров рекомбинации на фазовый состав предварительно диспропорционированного промышленного ферромаг-

Corresponding author: Igor Ivanovych Bulyk
E-mail: bulyk@ipm.lviv.ua

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str., 79061 Lviv, Ukraine*

Please cite this article as: I. I. Bulyk and A. M. Trostianchyn, The Dependence of Phase Composition of Previously Disproportionated SmCo_5 -Based Alloy on Temperature and Duration of Recombination, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 509–517 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0509.

нитного сплава КС37 (на основе SmCo_5). Установлена последовательность фазовых превращений, которые предшествуют восстановлению исходного фазового состава сплава, во время рекомбинации путём нагрева до температур в диапазоне 550–950°C с выдержкой до 5 ч. Показано, что нагрев продуктов диспропорционирования в вакууме до 550°C сопровождается частичным распадом гидрида самария и образованием фазы Sm_2Co_7 . В температурном интервале 600–680°C образуются две интерметаллидные фазы — Sm_2Co_7 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. С повышением температуры рекомбинации и увеличением длительности выдержки изменяется количественное соотношение между фазами. Установлено, что восстановление фазы SmCo_5 начинается при температуре 700°C, а её количество в сплаве постепенно увеличивается с повышением температуры.

Ключевые слова: ферромагнитные сплавы, SmCo_5 , иницированные водородом фазовые превращения, рекомбинация, водородные технологии.

The influence of recombination parameters on phase composition of previously disproportionated commercial ferromagnetic alloy КС37 (based on SmCo_5) is investigated by means of the differential thermal and X-ray diffraction analyses. The sequence of phase transitions, which precede recovery of initial phase composition, is established during recombination by heating to 550–950°C with exposure to 5 h. As shown, the heating of disproportionated products in vacuum to 550°C is accompanied by a partial disintegration of samarium hydride and formation of Sm_2Co_7 phase. Intermetallic Sm_2Co_7 and $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ phases appear after vacuum treatment in the temperature range of 600–680°C. The proportion between these phases changes with increasing recombination temperature and exposure duration. As found, the recovery of SmCo_5 phase begins at 700°C, and its amount in the alloy gradually increases with temperature increasing.

Key words: ferromagnetic alloys, SmCo_5 , hydrogen-initiated phase transformations, recombination, hydrogen technology.

(Отримано 26 вересня 2014 р.)

1. ВСТУП

Створення нового покоління сталей магнетів із високими експлуатаційними характеристиками на основі стопів рідкісноземельних металів (РЗМ) можливе за умови формування в них нанокристалічного стану [1, 2]. В цьому напрямку інтенсивно розвивається ряд технологічних підходів [3, 4] спільним недоліком яких є відсутність способів формування анізотропної наноструктури. Найперспективнішим шляхом розв'язання цієї проблеми є водневе оброблення методом модифікованого гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (*d*-ГДДР) [5]. На прикладі стопів Nd–Fe–В показано, що застосування даного методу дозволяє одержати магнетно-анізотропні матеріали.

Дана робота є частиною циклу досліджень, націлених на розробку способу одержання магнетно-анізотропних наноструктурованих матеріалів на основі стопів РЗМ-перехідний метал, зокрема, системи Sm-Co , в основу якого покладено припущення, що анізотропію можна досягти, якщо ГДДР реалізувати за таких параметрів, за яких серед продуктів диспропорціонування буде невелика кількість залишків феромагнетної фази. Ці залишки слугуватимуть центрами кристалізації під час десорбування, рекомбінування (ДР) і задаватимуть кристалографічні напрямки росту нових (рекомбінованих) зерен феромагнетної фази. Саме таким чином шляхом ГДДР було одержано магнетно-анізотропний порошок стопу на основі SmCo_5 [6].

Перші дані про ГДДР у стопах системи Sm-Co одержано за високих тисків водню [7, 8], що утруднює застосування даного технологічного підходу у виробництві. Також досліджено [9–11] умови та продукти взаємодії промислового феромагнетного стопу КС37 на основі SmCo_5 з воднем низького тиску ($P(\text{H}_2) = 0,3\text{--}0,75$ МПа). Зокрема встановлено [11], що після взаємодії стопу КС37 з воднем за тиску 0,5 МПа при 640°C протягом 5 год. він розкладається на гідрид SmH_{2+x} і Co , а також є близько 3% об. (рис. 1, а) залишків основної феромагнетної фази SmCo_5 .

ГДДР — процес, який залежить від багатьох параметрів: тиску водню, температури, швидкості нагрівання, тривалості взаємодії. Зокрема, під час десорбування, рекомбінування стопу на основі SmCo_5 водень виділяється у двох температурних діапазонах [8]: два піки виявлено за температури нижче 400°C та один в діапазоні $450\text{--}600^\circ\text{C}$. Фазовий склад рекомбінованого стопу досліджено після нагрівання до 900°C [8]. Дані про вміст фаз у стопі за нижчих температур відсутні.

З метою детального вивчення особливостей фазових перетворювань під час рекомбінування диспропорціонованого стопу на основі SmCo_5 досліджено залежність його фазового складу від температури рекомбінування та тривалості взаємодії.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували злиток промислового стопу КС37 витолено в індукційній печі. Стоп обробляли у водні методом гідрування, диспропорціонування (ГД) за тиску 0,5 МПа при 640°C протягом 5 год. [11] та наступного десорбування, рекомбінування у форвакуумі $\approx 1\text{--}3 \cdot 10^{-2}$ Па за температур $550\text{--}950^\circ\text{C}$ з витримкою до 5 год. Під час ДР вимірювали залежність рівня вакууму в камері від температури нагріву диспропорціонованого зразка [12]. Швидкість нагрівання $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$, швидкість охолодження — неконтрольована (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Рентгенівський фазовий ана-

ліз (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі HZG-4A (FeK α -промені). Фазовий склад визначали за допомогою програми PowderCell [13]. Періоди кристалічних ґратниць уточнювали за пакетом програм FullProf [14].

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Диспропорціонований стоп складається з гідриду самарію SmH $_{2\pm x}$, Co та залишків SmCo $_5$ (рис. 1, а) [11]. Дегазація водню за 550°C викликає розпад частини гідриду SmH $_{2\pm x}$ в результаті чого Sm взаємодіє з кобальтом з утворенням фази Sm $_2$ Co $_7$ (рис. 1, б, табл. 1). За витримки за цієї температури впродовж 1 год. розпад гідриду самарію майже завершується, внаслідок чого виділений при цьому Sm взаємодіє з кобальтом і утворюється, крім Sm $_2$ Co $_7$, ще фаза Sm $_2$ Co $_{17}$ (рис.1, в, табл. 1). Збільшення тривалості реакції до 5 год. завер-

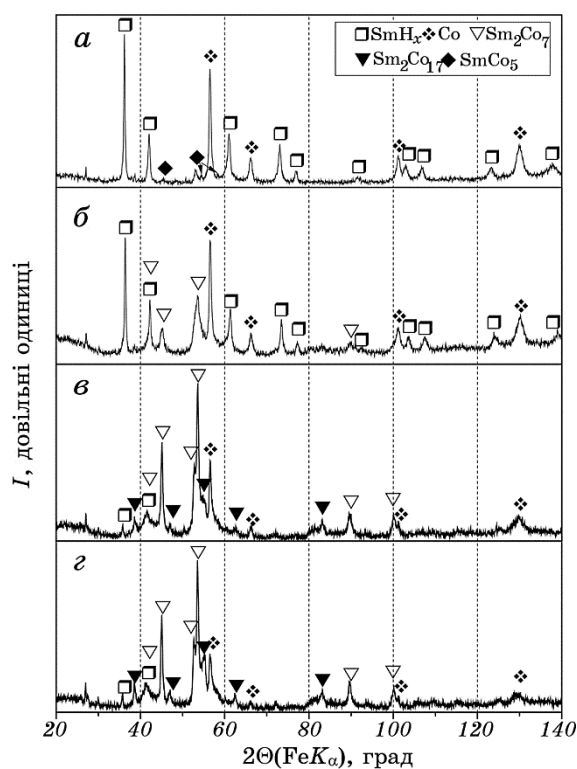


Рис. 1. Дифрактограми стопу KC37 після нагріву продуктів диспропорціонування (а) у вакуумі до 550°C з витримкою 0 (б), 1 (в) та 5 (г) год.

Fig. 1. XRD patterns of KC37 alloy after heating of disproportionated products (a) in vacuum to 550°C with exposure 0 (б), 1 (в) and 5 (г) h.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови рекомбінування диспропорціонованого стопу КС37 та фазовий склад його продуктів.**TABLE 1.** Recombination conditions of КС37 disproportionated alloy and phase composition of its products.

Умови ДР		Вміст фаз, % об.				
T, °C	τ, год	SmH _{2±x}	ht-Co	Sm ₂ Co ₇ ¹	Sm ₂ Co ₁₇ ²	SmCo ₅
550	0	17	36	47	—	*
	1	*	12	62	25	*
	5	*	5	52	43	*
600	0	*	13	65	22	*
	1	*	9	40	46	*
	4	*	*	48	52	*
	5	—	—	54	46	*
650	0	—	—	49	51	*
	5	—	—	49	51	*
680	0	—	—	49	51	*
	1	—	—	53	47	*
700	0	—	—	36	38	26
720	0	—	—	34	36	29
750	0	—	—	33	31	36
800	0	—	—	40	*	60
950	0	—	—	25	—	75

* — сліди; ¹ — структурний тип Ce₂Ni₇; ² — структурний тип Th₂Zn₁₇.

шилося зменшенням кількості кобальту в стопі та зміною співвідношення між вмістом фаз Sm₂Co₇ та Sm₂Co₁₇ (рис. 1, з, табл. 1).

Аналогічний фазовий склад одержали після десорбування водню при 600°C (табл. 1). За малої тривалості взаємодії — 0 і 1 год. — крім фаз Sm₂Co₇ і Sm₂Co₁₇, стоп містить сліди гідриду самарію та кобальт (табл. 1). Після взаємодії тривалістю 4 і 5 год. стоп складається з фаз Sm₂Co₇ і Sm₂Co₁₇ (рис. 2, а, табл. 1). Вміст фази Sm₂Co₇, залежно від тривалості взаємодії, спочатку зменшується, а потім збільшується, а Sm₂Co₁₇ — навпаки.

В результаті нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 650°C з витримкою 0, 1 та 5 год. та до 680°C з витримкою 0 і 1 год. виявили дві фази: Sm₂Co₇ і Sm₂Co₁₇ (табл. 1). Підвищення температури вакуумного оброблення до 700°C створює умови для початку рекомбінування фази SmCo₅; її вміст серед продуктів взаємодії становить 26% об. (рис. 2, б, табл. 1). З підвищенням температури рекомбінування кількість SmCo₅ в стопі поступово зростає (табл. 1). За температур вакуумного оброблення 800°C та вище фази Sm₂Co₁₇

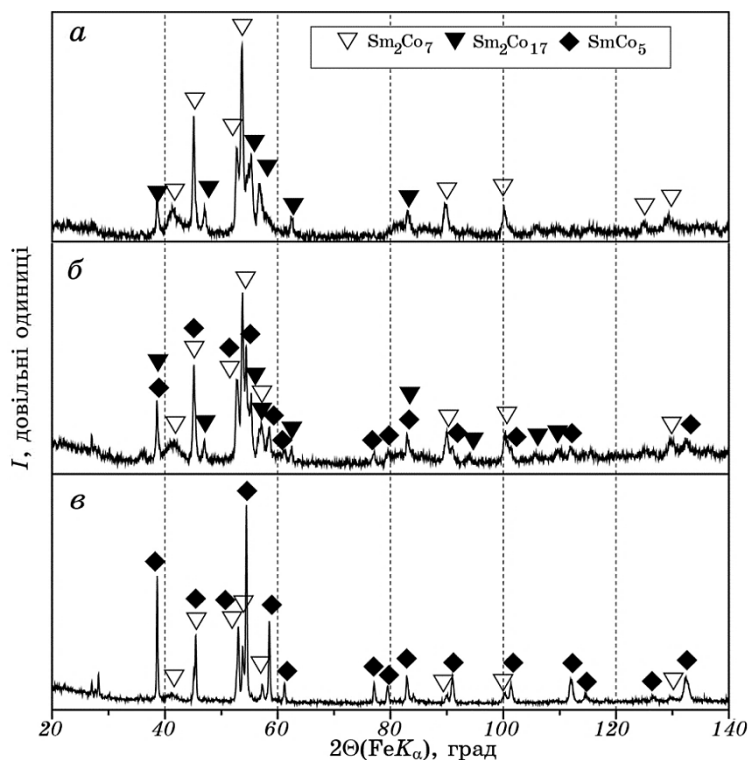


Рис. 2. Дифрактограми стопу КС37 після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 600°C з витримкою 5 год. (а), 700°C (б) та 950°C (в).

Fig. 2. XRD patterns of KC37 alloy after heating of disproportionated products in vacuum to 600°C with exposure 5 h (a), 700°C (b) and 950°C (c).

не виявлено, а стоп містить SmCo_5 та Sm_2Co_7 (рис. 2, в, табл. 1).

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Вихідний литий стоп КС37 складається з двох фаз: SmCo_5 та Sm_2Co_7 , які під час диспропорціонування розпадаються на гідрид самарію та кобальт (також є сліди SmCo_5). Рентгенівським фазовим аналізом, проведеним після рекомбінування шляхом нагрівання до температур в діапазоні 550–950°C, а також після витримання певний час, показано, що у стопі перебігає низка фазових перетворень, перш ніж відновиться склад фаз, який був у литому стопі.

Залежність фазового складу продуктів рекомбінування від його температури та тривалості подано на рис. 3. За температури ДР 550°C частина гідриду самарію розпалася і появилася перша інтерметалідна фаза Sm_2Co_7 (рис. 3, а). За температури 600°C гідриду

$\text{SmH}_{2\pm x}$ не виявлено, зменшилася кількість кобальту, а крім Sm_2Co_7 утворилася фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. За температури нижче 700°C (680°C) не виявили також кобальту, а лише Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. З цих фаз за температури 700°C почала відновлюватися фаза SmCo_5 . З підвищенням температури кількість фази SmCo_5 збільшується, а $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ зменшується до нуля (після ДР за 800°C і вище). За вищих температур тенденція зберігається, але тепер зменшується кількість фази Sm_2Co_7 .

Витримування ступу за певних температур рекомбінування не змінює тенденції фазових перетворень, а лише спричиняє зміни кількісного співвідношення фаз-компонентів. Так, після 5 годинного рекомбінування за температури 550°C гідрид самарію розпався, кобальту є лише 5% об. і утворилися дві інтерметалідні фази: Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 3, б).

Таким чином, можемо констатувати, що під час рекомбінування диспропорціонованого ступу на основі SmCo_5 , ця фаза починає рекомбінувати за температури 700°C і вище. Найвищого вмісту SmCo_5 у ступі досягли після ДР за температури 950°C .

Діапазон температур вище 700°C є цікавим для наступних досліджень залежності між часом рекомбінування та кількістю феромагнетної фази SmCo_5 і її дисперсністю.

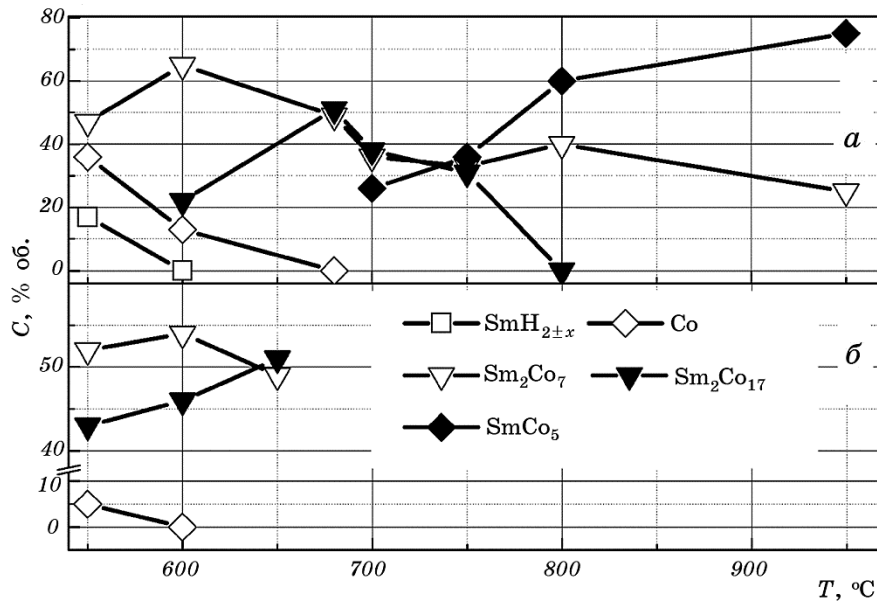


Рис. 3. Залежність фазового складу ступу КС37 від температури рекомбінування: $\tau = 0$ год. (а), $\tau = 5$ год. (б).

Fig. 3. The dependence of phase composition of KC37 alloy on recombination temperature: $\tau = 0$ h (a), $\tau = 5$ h (b).

5. ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено склад продуктів фазових перетворювань під час рекомбінування диспропорціонованого стопу на основі SmCo_5 в діяпазоні $550\text{--}950^\circ\text{C}$ з тривалістю реакції до 5 год. Продуктами фазових перетворювань під час рекомбінування є фази Sm_2Co_7 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та SmCo_5 .

Показано, що рекомбінування розпочинається після часткового розпаду гідриду самарію за температури 550°C з утворенням фази Sm_2Co_7 . Фаза Sm_2Co_7 наявна в стопі в діяпазоні $550\text{--}950^\circ\text{C}$. Фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ виявлено за температур від 600°C до майже 800°C . Рекомбінування фази SmCo_5 починається за температури 700°C , а її кількість у стопі збільшується з підвищенням температури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **27**: 3588 (1991).
2. D. Goll and H. Kronmuller, *Naturwissenschaften*, **87**: 423 (2000).
3. J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Magn. Magn. Mater.*, **124**: 1 (1993).
4. O. Donnell, C. Kuhrt, and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **76**: 7068 (1994).
5. O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishima, and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.*, **39**: 2926 (2003).
6. І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин, *Патент України № 96810* (2011).
7. M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, and L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **85**: 5666 (1999).
8. A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Müller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**: 73 (1999).
9. І. І. Булик, А. М. Тростянчин, В. І. Маркович, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, № 1: 94 (2007).
10. І. І. Булик, В. І. Маркович, А. М. Тростянчин, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, № 4: 121 (2008).
11. І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, № 3: 53 (2012).
12. І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк та ін., *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, № 4: 15 (2001).
13. <http://www.ccp14.ac.uk>
14. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>

REFERENCES

1. E. F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **27**: 3588(1991).
2. D. Goll and H. Kronmuller, *Naturwissenschaften*, **87**: 423 (2000).
3. J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Magn. Magn. Mater.*, **124**: 1 (1993).
4. O. Donnell, C. Kuhrt, and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **76**: 7068 (1994).
5. O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishima,

- and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.*, **39**: 2926 (2003).
6. I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, and A. M. Trostianchyn, *Patent of Ukraine No. 96810* (2011) (in Ukrainian).
 7. M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, and L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **85**: 5666 (1999).
 8. A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Müller, *J. Magn. Mater.*, **192**: 73 (1999).
 9. I. I. Bulyk, A. M. Trostianchyn, and V. I. Markovych, *Materials Science*, **43**, No. 1: 102 (2007).
 10. I. I. Bulyk, V. I. Markovych, and A. M. Trostianchyn, *Materials Science*, **44**, No. 4: 602 (2008).
 11. I. I. Bulyk, A. M. Trostianchyn, and P. Ya. Lyutyy, *Materials Science*, **48**, No. 3: 316 (2012).
 12. I. I. Bulyk, R. V. Denys, V. V. Panasyuk, Y. H. Putilov, and A. M. Trostyanchyn, *Materials Science*, **37**, No. 4: 544 (2001).
 13. <http://www.ccp14.ac.uk>
 14. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>