Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2015, т. 37, № 2, сс. 169–184
Оттиски доступны непосредственно от издателя
Фотокопирование разрешено только
в соответствии с лицензией

© 2015 ИМФ (Институт металлофизики
им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Напечатано в Украине.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 61.72.Ff, 64.60.Ej, 75.50.Tt, 81.07.Wx, 81.70.Pg

Зміна фазово-структурного стану стопу на основі $SmCo_5$ під час солід-ГДДР за низького тиску водню

І. І. Булик, В. В. Бурховецький*, А. М. Тростянчин

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79601, МСП, Львів, Україна
**Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України,*
вул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецьк, Україна

Методами диференційної термічної й рентґенофазової аналіз та електронної сканівної мікроскопії досліджено зміну фазово-структурного стану стопу на основі $SmCo_5$ в ході гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) за тисків водню у 0,5 МПа та 1,0 МПа в діяпазоні температур 20–850°C з витримкою до 5 год. Встановлено, що за умов солід-ГДДР фазовий склад залежить від температури рекомбінування. Виявлено, що реакція диспропорціонування розпочинається на межах зерен фази $SmCo_5$. Вперше показано можливість формування високодисперсної структури шляхом ГДДР після часткового диспропорціонування. Встановлено, що за певних умов диспропорціонування залишки основної фази розподіляються у всьому об'ємі стопу.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов и электронной сканирующей микроскопии исследовано изменение фазово-структурного состояния сплава на основе $SmCo_5$ в ходе гидрирования, диспропорционирования, десорбции, рекомбинации (ГДДР) при давлении водорода 0,5 МПа и 1,0 МПа в диапазоне температур 20–850°C с выдержкой до 5 часов. Установлено, что при солид-ГДДР фазовый состав зависит от температуры рекомбинации. Обнаружено, что реакция диспропорционирования начинается на границах зёрен фазы $SmCo_5$. Впервые показана возможность формирования высокодисперсной структуры путём ГДДР после частичного диспропорционирования. Установлено, что при определённых условиях диспропорционирования остатки основной фазы распределяются по всему объёму сплава.

The change in phase-structural state of $SmCo_5$-based alloy during the hydrogenation, disproportionation, desorption, and recombination (HDDR) under hydrogen pressures of 0.5 MPa and 1.0 MPa in the temperature range 20–

850°C with holding up to 5 h is investigated by means of the differential thermal and X-ray diffraction analyses and scanning electron microscopy methods. The dependence of phase composition on recombination temperature under solid-HDDR conditions is revealed. As found, the disproportionation reaction starts at the grain boundaries of $SmCo_5$ phase. For the first time, the possibility of finely dispersed structure formation by means of the HDDR in the case of partial disproportionation is established. As revealed under certain disproportionation conditions, the main phase residue is distributed throughout the bulk of alloy.

Ключові слова: феромагнетні стопи, $SmCo_5$, магнетна анізотропія, ініційовані воднем фазові перетворення, водневі технології.

(Отримано 14 жовтня 2013 р.)

1. ВСТУП

Обсяги світового виробництва сталих магнетів на основі сполук рідкісноземельних металів (РЗМ) з перехідними металами значні [1]. Тому перед дослідниками стоїть важливе завдання поліпшення їхніх властивостей. Теоретично показано і експериментально доведено, що створення нового покоління сталих магнетів, зокрема, на основі РЗМ можливе за умови формування в них нанокристалічного стану [2, 3]. Зокрема, анізотропні нанокомпозитні магнети матимуть підвищену питому магнетну енергію. Наноструктуру формують різними способами, а саме, хемічною синтезою, осаджуванням з парів, механічним помелом у поверхнево-активних речовинах та магнетному полі тощо [4]. Невирішеною проблемою залишається формування магнетної анізотропії.

Перспективною методою формування анізотропної наноструктури феромагнетних матеріялів є гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР). Після ГДДР стопи мають подрібнену мікроструктуру, а за певних умов реалізації, вони анізотропні [5]. Щодо механізму виникнення анізотропії після ГДДР висунуто кілька припущень [5], зокрема, наступні. Після диспропорціонування в стопі наявні залишки вихідної фази $Nd_2Fe_{14}B$. На етапі рекомбінування вони є центрами кристалізації, і тому рекомбінований стоп анізотропний. Інша версія ґрунтується на тезі, що борид заліза Fe_2B, який є продуктом диспропорціонування, створює умови для спрямованої кристалізації феромагнетної фази під час рекомбінування. Ще одна версія побудована на експериментальних даних щодо мікроструктури диспропорціонованого стопу, в якій присутні волокна гідриду неодиму (NdH_x) і заліза, які задають умови спрямованої кристалізації.

Поклавши в основу експериментів припущення, що анізотропія виникає, коли після диспропорціонування наявні залишки вихід-

ної фази, одержали анізотропні феромагнетні стопи на основі сполуки $SmCo_5$ [6, 7]. З додержанням цього положення та застосувавши комбінований спосіб водневого оброблення сформовано анізотропну наноструктуру в порошках на основі $SmCo_5$ з високою коерцитивною силою [8].

Таким чином, водневі технології, які базуються на фазових перетворюваннях в системах інтерметалід–водень, зокрема, ГДДР є перспективним напрямком оброблення феромагнетних матеріялів з метою формування в них анізотропної наноструктури. Детальне вивчення ГДДР у стопах системи самарій–кобальт має важливе значення для одержання нових знань про особливості процесів, які протікають у цих матеріялах. Це дозволить повніше розкрити їх наукову суть, оцінити потенційні можливості позитивного впливу на властивості і використати для розроблення технологічних процесів виготовлення магнетів.

Мета роботи — встановити вплив солід-ГДДР за низького тиску водню на зміну фазово-структурного стану стопів на основі сполуки $SmCo_5$.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджено промисловий феромагнетний стоп КС37, витоплений в індукційній печі. Особливості взаємодії та фазових перетворень у системі КС37–H_2 досліджували за умов солід-ГДДР. До того ж під час гідрування, диспропорціонування (ГД) вихідний стоп нагрівали в динамічному вакуумі до температури 640°С, у камеру із зразком подавали водень до заданого початкового тиску — 0,5 МПа або 1,0 МПа і витримували до 5 год. Далі під час десорбування, рекомбінування (ДР) камеру вакуумували і виконували рекомбінацію нагрівом у вакуумі до температур 700–850°С, з кроком 50°С, після чого камеру охолоджували на повітрі. Рентґенівську фазову аналізу (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрах ДРОН-2.0 М та HZG-4A (FeK_α-випромінення). Фази ідентифікували за допомогою програми Powder Cell [9]. Періоди кристалічних ґратниць фаз визначали за допомогою програми FullProf [10].

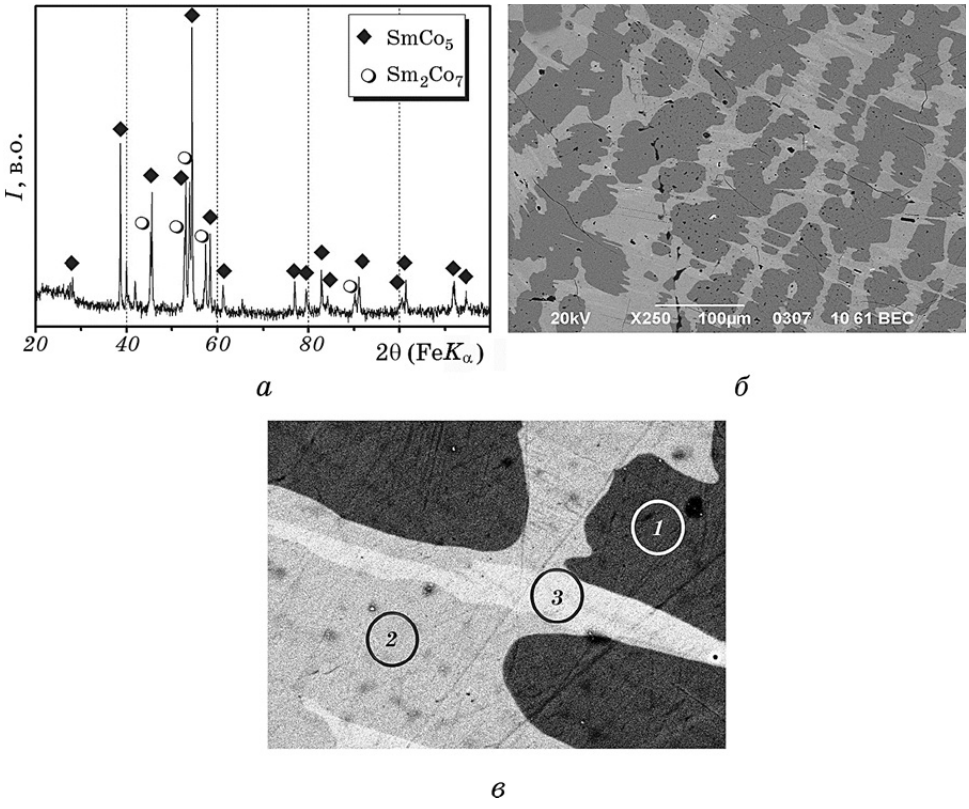
Мікроструктуру вивчали на електронному сканівному мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним рентґенівським спектрометром INCA ENERGY 350. Для приготування шліфів куски стопу заливали Вудовим стопом в обоймі з неіржавійної сталі, порошкові зразки готували з допомогою електропровідного цементу (Leit C, Fluka [11]). Порошок матеріялу перемішували з електропровідним цементом, одержану пасту наносили на металеву сітку (неіржавійна сталь), сушили і полірували діямантовими пастами. Матеріяли досліджували в полірованому та щавленому станах. Для щавлення використовували нітал — суміш 2,5 та 5% об. азотної кислоти з

етиловим спиртом. Тривалість щавлення — до 240 сек.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Фазово-структурний стан вихідного стопу

За даними РФА, стоп КС37 є двофазним і містить основну $SmCo_5$ та домішкову Sm_2Co_7 феромагнетні фази (рис. 1, *а*, табл. 1). Мікроструктурними дослідженнями виявлено характерну для литих стопів дендритну структуру (рис. 1, *б*) з яскраво вираженими трьома областями: темна, сіра і світло-сіра (рис. 1, *в*). Вітки дендритів є фазою $SmCo_5$ (рис. 1, *в*, *1*, вміст самарію складає 16,9–17,4 ат.%), міждендритні проміжки (рис. 1, *в*, *2*) складаються з суміші фаз $SmCo_5$ і Sm_2Co_7 (вміст самарію — 21,0–21,8 ат.%) з окремими виділеннями зерен фази Sm_2Co_7 (рис. 1, *в*, *3*, вміст самарію — 22,4–22,8 ат.%).



а *б* *в*

Рис. 1. Дифрактограма (*а*) та мікроструктура (*б*, *в*) стопу КС37 у вихідному стані: *1* — $SmCo_5$, *2* — суміш фаз $SmCo_5$ і Sm_2Co_7, *3* — Sm_2Co_7.

ТАБЛИЦЯ 1. Умови, фазовий склад та характеристики продуктів взаємодії з воднем стопу КС37.

Умови оброблення				Фаза	C, % об.	Параметри ґратниці, нм	
Режим	P_{H_2}, МПа	T, °С	τ, год.			a	c
литий				$SmCo_5$	60	0,4980(3)	0,3954(3)
				$SmCo_3$	40	0,5032(1)	2,4267(1)
солід-ГД	0,5	640	5	$SmCo_5$	24	0,5003(9)	0,3968(3)
				$SmH_{2\pm x}$	28	0,5394(1)	–
				Co	48	0,3544(8)	–
ДР	вакуум	700	–	$SmCo_5$	26	0,5004(8)	0,3962(1)
				Sm_2Co_{17}	22	0,8394(2)	1,2244(5)
				Sm_2Co_7	52	0,5048(9)	2,4288(8)
ДР	вакуум	750	–	$SmCo_5$	36	0,5005(6)	0,3961(7)
				Sm_2Co_{17}	20	0,8394(3)	1,2230(1)
				Sm_2Co_7	44	0,5043(9)	2,4284(7)
ДР	вакуум	800	–	$SmCo_5$	63	0,5008(5)	0,3960(6)
				Sm_2Co_7	37	0,5039(7)	2,4357(6)
ДР	вакуум	850	–	$SmCo_5$	65	0,5007(8)	0,3962(7)
				Sm_2Co_7	35	0,5040(1)	2,4258(7)
солід-ГД	1,0	640	2	$SmCo_5$	15	0,5003(1)	0,3971(7)
				$SmH_{2\pm x}$	30	0,5396(8)	–
				Co	55	0,3544(4)	–
ДР	вакуум	700	–	$SmCo_5$	40	0,5018(1)	0,3948(2)
				Sm_2Co_{17}	20	0,8397(1)	1,2233(4)
				Sm_2Co_7	40	0,5044(1)	2,4325(8)
ДР	вакуум	750	–	$SmCo_5$	35	0,5009(7)	0,3958(8)
				Sm_2Co_{17}	22	0,8396(1)	1,2216(6)
				Sm_2Co_7	43	0,5044(8)	2,4284(7)
ДР	вакуум	800	–	$SmCo_5$	68	0,5008(4)	0,3958(5)
				Sm_2Co_7	32	0,5045(1)	2,4252(9)
ДР	вакуум	850	–	$SmCo_5$	63	0,5013(4)	0,3962(1)
				Sm_2Co_7	37	0,5048(1)	2,4292(8)

3.2. Особливості зміни мікроструктури стопу КС37 під час диспропорціонування (тиск водню — 0,5 МПа)

Після взаємодії стопу з воднем за тиску 0,5 МПа з тривалістю 5 годин, фаза Sm_2Co_7 диспропорціонувала на $SmH_{2\pm x}$ та Co (рис. 2, *а*, табл. 1). $SmCo_5$ диспропорціонувала частково: її виявлено в стопі в кількості $\cong 25\%$.

Мікроструктури нещавлених зразків частково диспропорціонованого та литого стопу подібні. За невеликого збільшення спостері-

гаються дві області з різним вмістом компонентів.

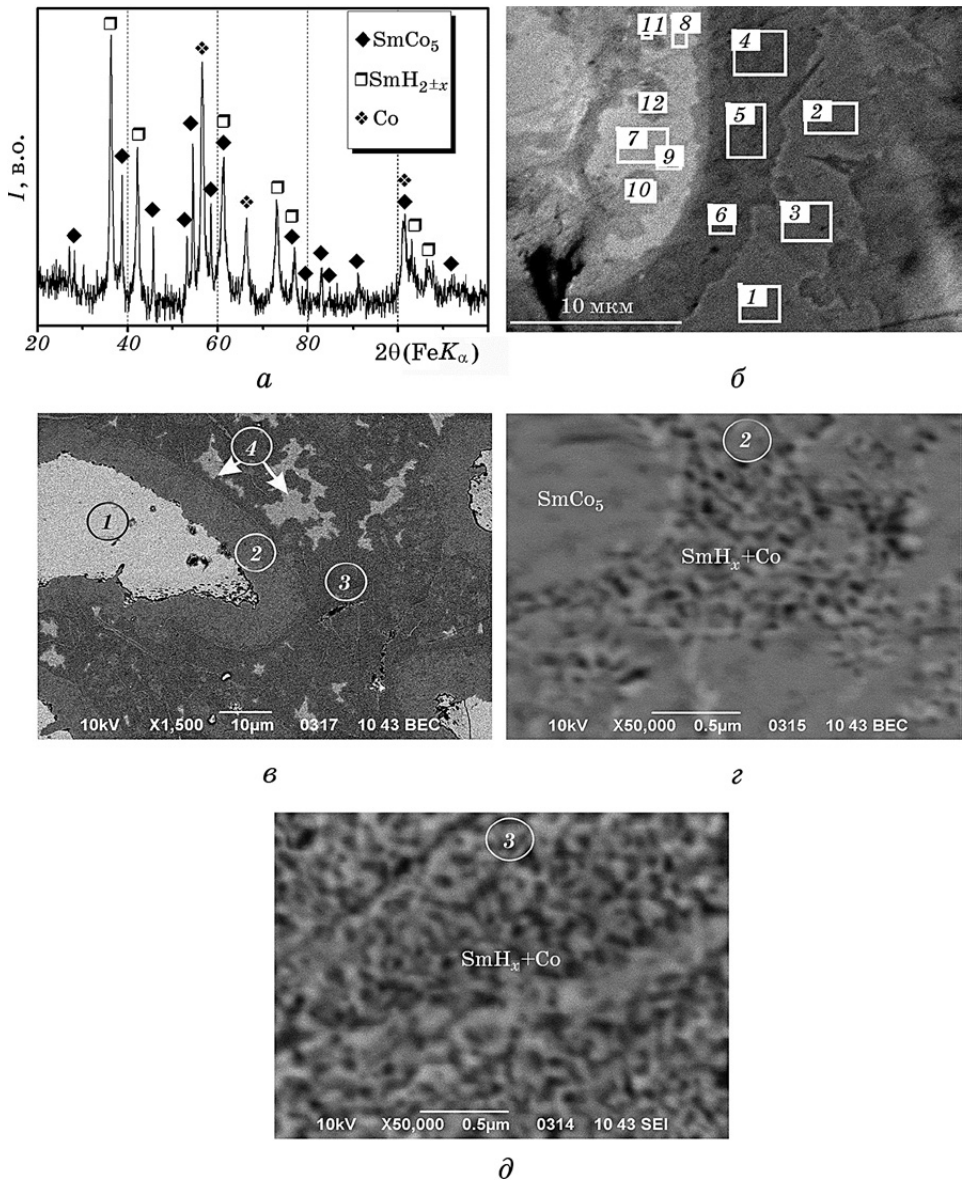


Рис. 2. Дифрактограма (*а*) та мікроструктура (*б*–*д*) стопу КС37 після солід-ГД. Тиск водню 0,5 МПа, температура 640°С, тривалість реакції 5 год., *б* — схема аналізи елементного складу (дані у табл. 2): *1* — $SmCo_5$, *2* — суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co, продуктів диспропорціонування фази $SmCo_5$, *3* — суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co, продуктів диспропорціонування фази Sm_2Co_7, *4* — суміш $SmH_{2\pm x}$ і Co та залишки Sm_2Co_7.

За даними елементної аналізи співвідношення між кількістю самарію і кобальту в темно-сірій області (з двома відтінками) відповідає складу фази $SmCo_5$, а в світло-сірій — Sm_2Co_7 (рис. 2, *б*, табл. 2).

Після щавлення виявлено чотири області (рис. 2, *в*). При розгляді цієї світлини слід врахувати дані РФА (рис. 2, *а*), елементної аналізи (рис. 2, *в*, табл. 2), а також особливості щавлення багатофазних стопів.

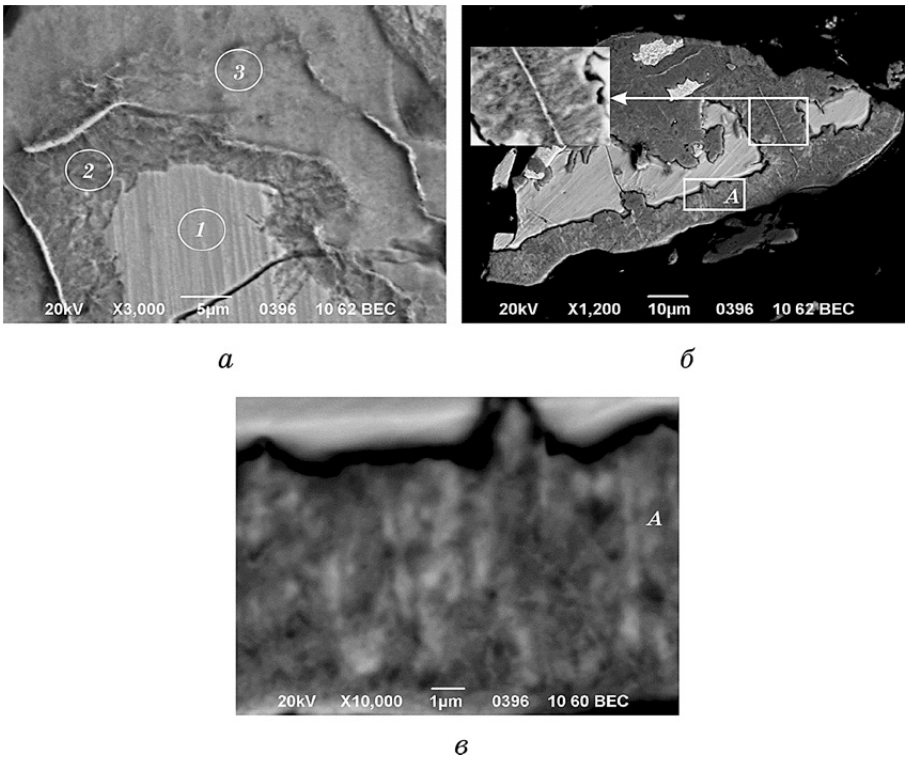
Гідриди РЗМ хемічно активніші, що призводить до глибшого

ТАБЛИЦЯ 2. Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури стопу КС37 після різних етапів оброблення за режимом солід-ГДДР.

Ділянка аналізи	Вміст елементів, ат.%		Ділянка аналізи	Вміст елементів, ат.%	
нещавлений шліф			щавлений шліф		
до рисунка 2					
рис. 2 *б*	Co	Sm	рис. 2, *в*	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
до рисунка 3					
–	–	–	рис. 3, *а*	Co	Sm
–	–	–	1	83,16–83,39	16,84–16,61
–	–	–	2	83,56–84,25	15,75–16,44
–	–	–	3	78,93–81,63	18,37–21,07
до рисунка 5					
рис. 5, *б*	Co	Sm	рис. 5, *в*	Co	Sm
1	81,92–82,79	17,21–18,08	1	83,25–83,38	16,62–16,75
2	78,18–78,60	21,40–21,82	2	78,27–80,33	19,67–21,73
до рисунка 6					
рис. 6, *а*	Co	Sm	рис. 6 *б, в*	Co	Sm
1	83,16–83,38	16,67–16,84	1	83,33–83,57	16,66–16,43
2	77,61–78,56	21,44–22,39	2	78,29–79,27	20,73–21,71
до рисунка 7					
рис. 7, *а*	Co	Sm	рис. 7 *б, в*	Co	Sm
1	82,82–83,20	16,80–17,18	1	82,36–83,24	16,76–17,64
2	77,25–77,97	22,03–22,75	2	77,26–79,89	20,11–22,74

вищавлювання ділянок стопу, де вони присутні. Внаслідок цього, знижується інтенсивність характеристичного випромінення РЗМ (ділянки гідриду РЗМ). Це призводить до хибного заниження величини їх вмісту, а також до потемніння мікроструктури (зйомка в режимі розсіяних електронів). Таким чином, за даними елементної аналізи ділянка *1* — це недиспропорціонована фаза $SmCo_5$ (рис. 2, *в*, табл. 2). Вона оточена смугою продуктів її диспропорціонування ($SmH_{2\pm x}$ та Co, рис. 2, *в*, область *2*). Область *3* — це суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co, утворена після диспропорціонування Sm_2Co_7, область *4* — суміш $SmH_{2\pm x}$ і Co, імовірно, із залишками недиспропорціонованої Sm_2Co_7.

За даних умов взаємодії стопу з воднем продукти диспропорціонування наноструктуровані. Так, $SmCo_5$ диспропорціонує на $SmH_{2\pm x}$ та Co з розміром зерен рівним 55–90 нм (рис. 2, *г*), а Sm_2Co_7 — на $SmH_{2\pm x}$ та Co з розміром зерен 35–52 нм (рис. 2, *д*). В області *2* (рис. 2, *г*) виявлено, на нашу думку, залишки фази $SmCo_5$ у вигляді острівців розміром 1–2 мкм.



а *б* *в*

Рис. 3. Мікроструктура стопу КС37 після солід-ГД. Тиск водню 1,0 МПа, температура 640°С, тривалість реакції 2 год.: *1* — $SmCo_5$, *2* — суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co продуктів диспропорціонування фази $SmCo_5$, *3* — суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co продуктів диспропорціонування фази Sm_2Co_7.

3.3. Фазовий склад та мікроструктура стопу КС37, диспропорціонованого за тиску водню у 1,0 МПа та з витримкою у 2 год.

За даними РФА, зміна умов взаємодії стопу КС37 з воднем — збільшення тиску водню з одночасним скороченням тривалости диспропорціонування практично не впливає на фазовий склад продуктів взаємодії (табл. 1). Як і в попередньому випадку, реакція диспропорціонування незавершена, і морфологія стопу (рис. 3) дуже подібна до розглянутої вище.

На світлині щавленого зразка виявлено три області: залишки недиспропорціонованої фази $SmCo_5$ (рис. 3, *а*, область *1*, табл. 2), оточені поясом продуктів диспропорціонування — сумішшю $SmH_{2\pm x}$ та Co (рис. 3, *а*, область *2*, табл. 2) та розділені такими ж продуктами диспропорціонування фази Sm_2Co_7 (рис. 3, *а*, область *3*, табл. 2). Продукти диспропорціонування фази Sm_2Co_7 більш дисперсні, ніж $SmCo_5$. В смузі продуктів диспропорціонування фази $SmCo_5$ розмір зерен сягає кількох сотень нанометрів (рис. 3, *б*, вставка на рисунку). Ймовірно, за цих умов взаємодії також є залишки фази $SmCo_5$ (рис. 3, *в*, білі вкраплення).

3.4. Фазовий склад рекомбінованого стопу КС37

За даними РФА, фазові перетворення під час десорбування, рекомбінування (ДР) за температур 700–850°C завершуються утворенням фаз $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} та Sm_2Co_7 з різним співвідношенням між їх кількістю (табл. 1, рис. 4).

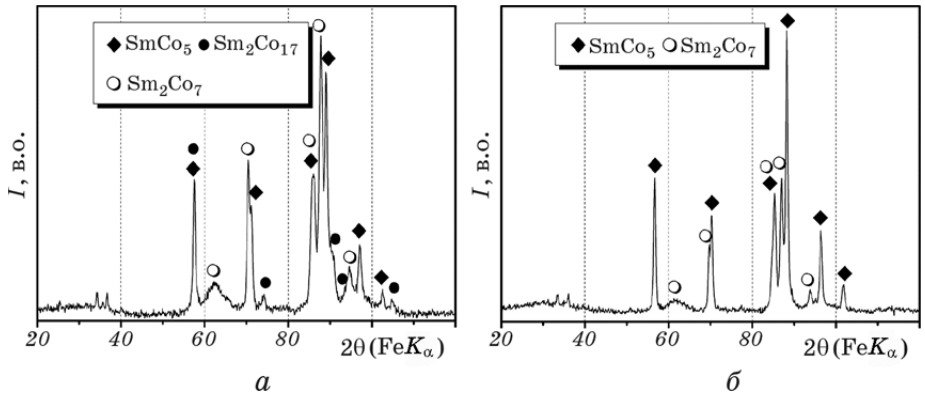


Рис. 4. Дифрактограми стопу КС37 після десорбування водню за температур 750 (*а*) та 850°C (*б*) з продуктів диспропорціонування, одержаних за тиску водню у 1,0 МПа, температури у 640°C та тривалости реакції у 2 год.

3.5. Мікроструктура стопу КС37 після солід-ГДДР (тиск водню під час диспропорціонування — 0,5 МПа)

Досліджено мікроструктуру стопу КС37, диспропорціонованого за

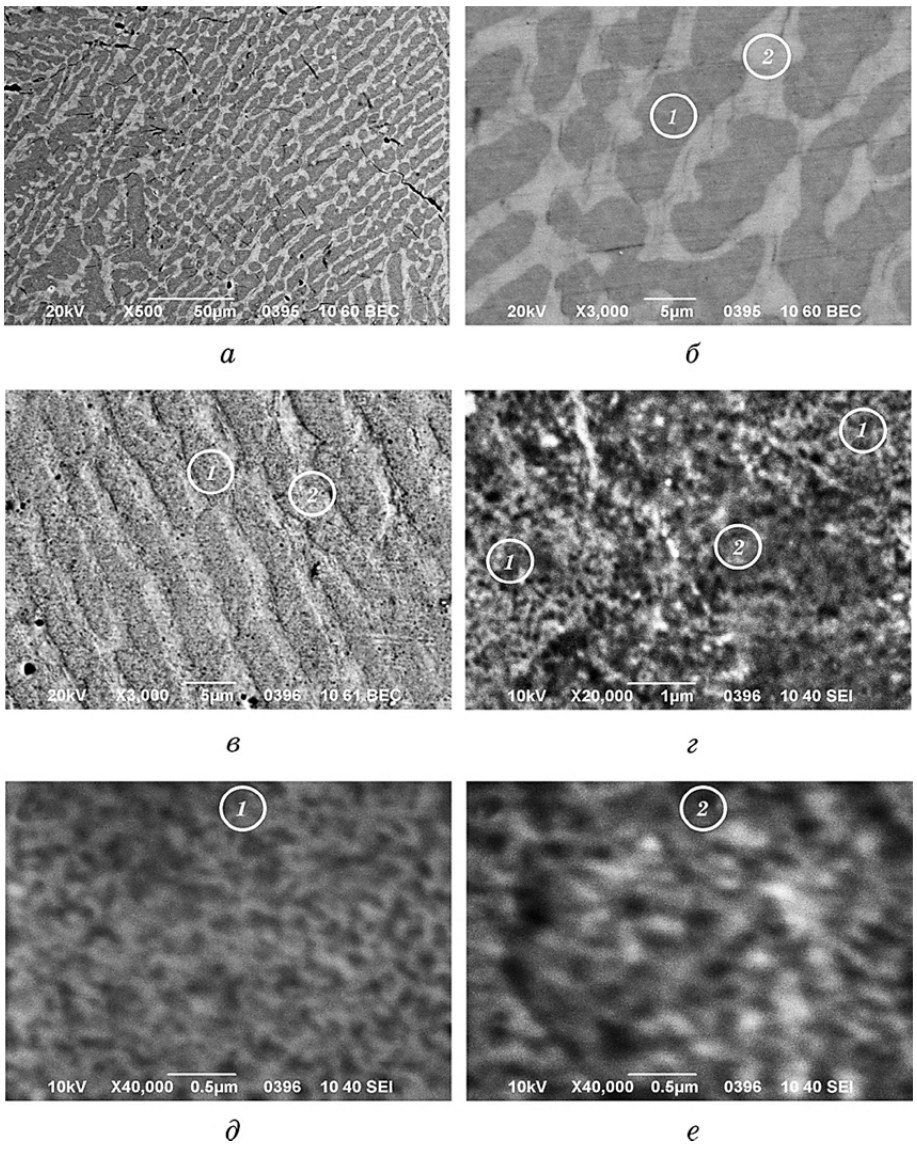
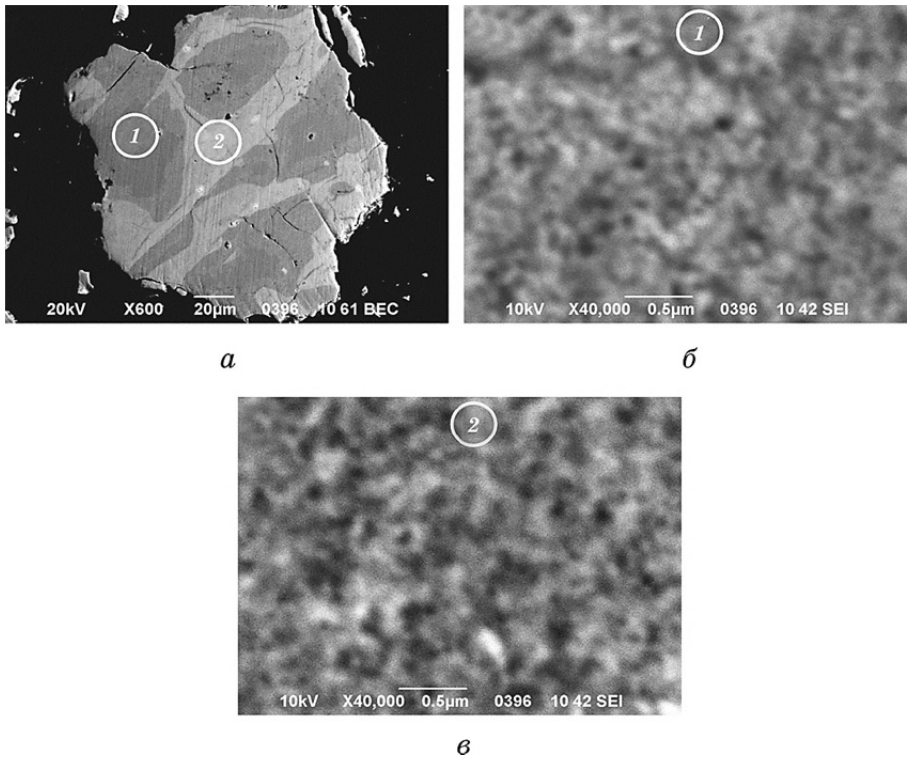


Рис. 5. Мікроструктура стопу КС37 після десорбування водню за температури 700°С з продуктів диспропорціонування, одержаних за тиску водню у 1,0 МПа, температури у 640°С та тривалости реакції у 2 год. Шліфи *а, б* — нещавлені, шліфи *в–е* — щавлені: *1* — $SmCo_5$, *2* — Sm_2Co_7.

тиску водню 0,5 МПа, після рекомбінування за температури 800°С. Стоп складається з двох фаз: $SmCo_5$ і Sm_2Co_7. Мікроструктура фази Sm_2Co_7 має вищу дисперсність — 40–200 нм ніж фази $SmCo_5$ — 60–1000 нм.

3.6. Мікроструктура стопу КС37 після солід-ГДДР (тиск водню під час диспропорціонування — 1,0 МПа)

За малих збільшень мікроструктура стопу КС37, рекомбінованого за різних температур, у нещавленому стані подібна (рис. 5 і 6) і характеризується наявністю двох областей різного фазового складу. За даними елементної аналізи (табл. 2), в темних областях спостерігається фаза $SmCo_5$ (ділянка *1* на рис. 5 і 6), а у світлих — Sm_2Co_7 (ділянка *2* на рис. 5 і 6). Області фази $SmCo_5$ мають форму, як правило, видовжених виділень з розмірами (5–7)×(10–30) мкм і оточені



а *б* *в*

Рис. 6. Мікроструктура стопу КС37 після десорбування водню за температури 750°С з продуктів диспропорціонування, одержаних за тиску водню у 1,0 МПа, температури у 640°С та тривалости реакції у 2 год. Шліф *а* — нещавлений, шліфи *б, в* — щавлені: *1* — $SmCo_5$, *2* — Sm_2Co_7.

областю Sm_2Co_7. Відстань між виділеннями $SmCo_5$ — 2–3 мкм.

Після рекомбінування за температури 700°С в стопі формується високодисперсна мікроструктура, деталі якої розкриваються після щавлення шліфа (рис. 5, *в–е*).

За даними елементної аналізи (табл. 2, рис. 5, *в*) вміст самарію і кобальту в області фази $SmCo_5$ відповідає стехіометричному. В області фази Sm_2Co_7 кількість самарію трохи нижча від стехіометричної (табл. 2). Розмір зерен фази $SmCo_5$ (область *1*, рис. 5, *в*) становить 60–100 нм (рис. 5, *д*), а фази Sm_2Co_7 (область *2*, рис. 5, *в*) — 60–120 нм (рис. 5, *е*).

Підвищення температури рекомбінування стопу на 50°С спричиняє кардинальну зміну його морфології (рис. 6, табл. 2): області $SmCo_5$ (рис. 6, *а, 1*) змінилися за формою і суттєво зросли їх розміри до ≅ 20–40 мкм в ширину і до ≅ 100 мкм та більше в довжину. В кілька разів (до ≅ 20 мкм) збільшилася ширина волокон сітки фази Sm_2Co_7 (рис. 6, *а, 2*).

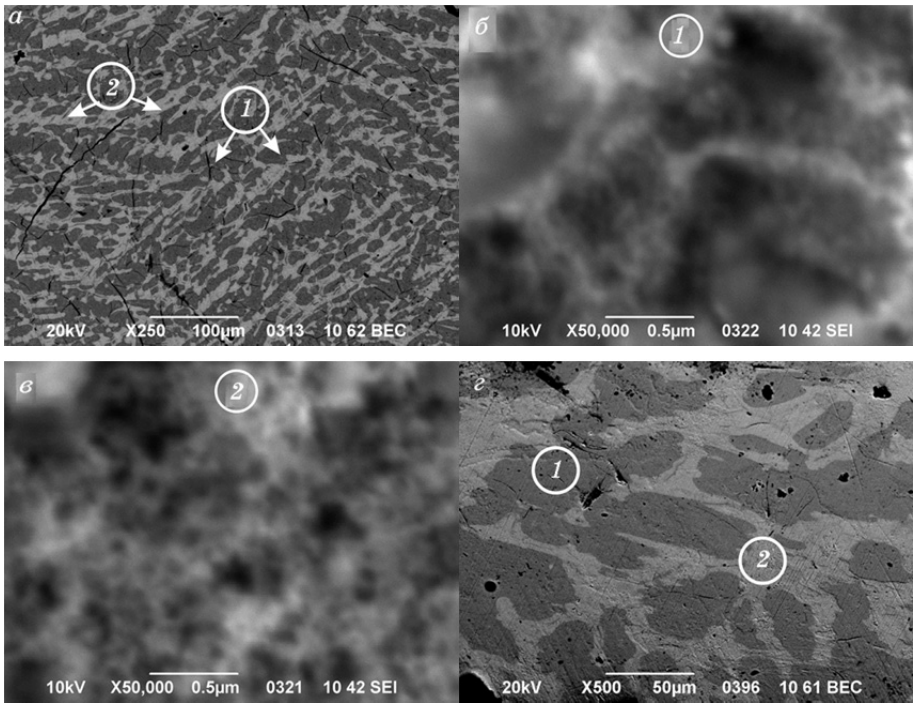


Рис. 7. Мікроструктура стопу КС37 після десорбування водню за температури 800°С (умови диспропорціонування: тиск водню — 0,5 МПа, температура — 640°С, тривалість реакції — 5 год., *а* — шліф нещавлений, *б* і *в* — щавлений) та 850°С, *г* (умови диспропорціонування: тиск водню — 1,0 МПа, температура — 640°С, тривалість реакції — 2 год., шліф щавлений): *1* — $SmCo_5$, *2* — Sm_2Co_7.

Аналізою щавлених зразків виявлено високодисперсну мікроструктуру в обох областях (табл. 2, рис. 6, *б* і *в*) з розмірами зерен в діяпазоні 75–125 нм. Морфологія вихідного та рекомбінованого за температур 800 і 850°С стопу КС37 подібна (рис. 7, табл. 2). Однак, у стопі, рекомбінованому за 800°С, області фаз $SmCo_5$ та Sm_2Co_7 менші, ніж у вихідному (рис. 7, *а*), і мають подрібнену мікроструктуру (рис. 7, *б* і *в*).

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як відомо з літературних даних, реакція диспропорціонування стопів системи неодим–залізо–бор розпочинається на межах зерен феромагнетної фази $Nd_2Fe_{14}B$ [12, 13]. Автори досліджень пояснюють це пришвидшенням дифузії водню вздовж меж зерен, оскільки в цих областях стопу підвищена концентрація дефектів. З даних металографічних досліджень стопу Sm_2Co_{17} після взаємодії його з воднем [14] та частково диспропорціонованого стопу КС37 (рис. 2) випливає, що в самарій-кобальтових стопах діють ті ж закономірності диспропорціонування. Зокрема, це видно з рис. 2, *в*: недиспропорціоновані частини зерен фази $SmCo_5$ оточені поясом, який складається з суміші продуктів диспропорціонування ($SmH_{2\pm x}$ та Co) та залишків фази $SmCo_5$.

Необхідно детальніше проаналізувати морфологію цього пояса, поданого в збільшеному вигляді на рис. 8. Область продуктів диспропорціонування переміщається зліва направо: від повністю диспропорціонованого стопу (суміш $SmH_{2\pm x}$ та Co) до недиспропорціонованої фази $SmCo_5$ (область *5*). Між цими крайніми областями можна виділити ще дві. Перша з них, область *2*, складається з різних ділянок: високодисперсної суміші $SmH_{2\pm x}$ і Co та недиспропорціонованої фази $SmCo_5$. В наступній області (*3*) ділянки продуктів диспропорціонування утворюють сітку в області фази $SmCo_5$.

Таким чином, особливості зміни мікроструктури стопів на основі

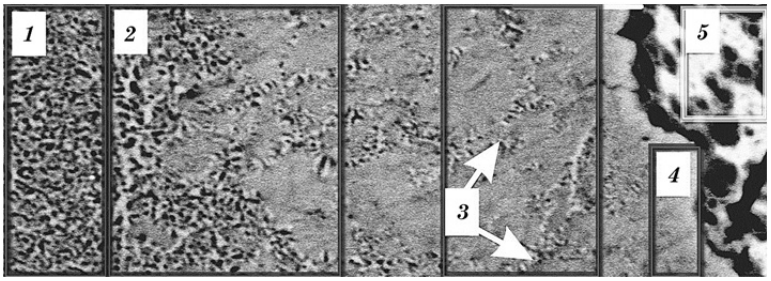


Рис. 8. Мікроструктура стопу КС37 між диспропорціонованою та вихідною областями фази $SmCo_5$.

$SmCo_5$ під час ініційованих воднем фазових перетворювань вказують на декілька принципових моментів, з точки зору формування анізотропної наноструктури. Реакція диспропорціонування розпочинається по межах зерен фази — областей у стопі, в яких висока концентрація дефектів кристалічної ґратниці і поширюється до центру зерна. По периметру зерен фази $SmCo_5$ утворюється смуга, яка складається з двох різних за фазовим складом ділянок: суміші продуктів диспропорціонування $SmH_{2\pm x}$ і Co та недиспропорціонованої фази $SmCo_5$. В межах цієї смуги суміш продуктів диспропорціонування утворює сітку. В комірках сітки залишаються острівки недиспропорціонованої фази. Одержані експериментальні дані вказують на можливість існування в диспропорціонованому стопі залишків вихідної фази, які розподілені по всьому його об'єму. Згідно з механізмом фазових перетворювань під час ГДДР [15], залишки вихідної фази в продуктах диспропорціонування на етапі рекомбінування можуть бути центрами кристалізації рекомбінованої фази.

Із залежности складу фаз та їх кількости в стопі КС37 від тиску водню під час диспропорціонування та температури рекомбінування (рис. 9 побудовано на основі даних табл. 1), випливає, що фазовий склад рекомбінованого стопу КС37 залежить від параметрів диспропорціонування. Диспропорціонування стопу відбулося за тиску водню у 0,5 МПа і тривалости реакції у 5 год. та тиску у

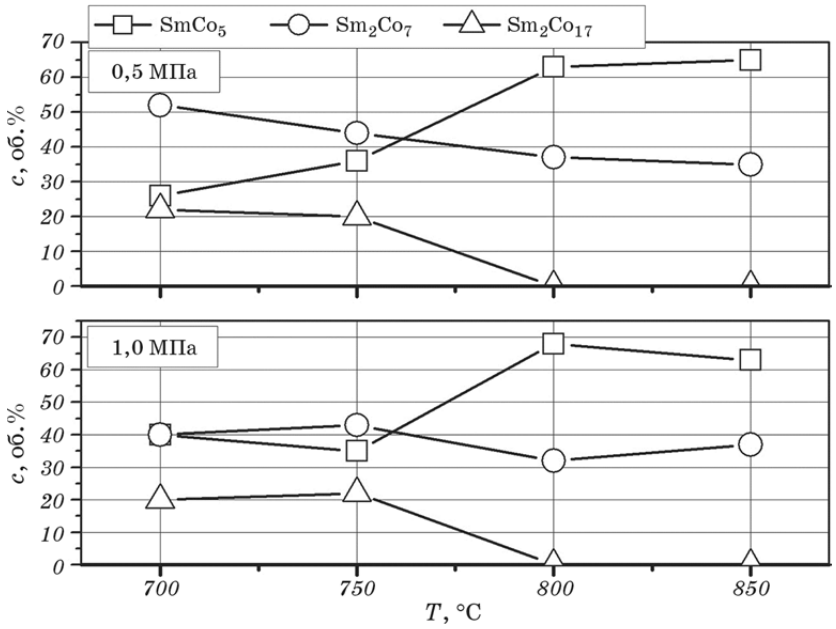


Рис. 9. Залежність вмісту фаз у рекомбінованому стопі КС37 від тиску диспропорціонування та температури рекомбінування.

1,0 МПа і тривалости взаємодії у 2 год. В обох випадках після рекомбінування за температур 700–750°C стоп містить три фази: $SmCo_5$, Sm_2Co_7 та Sm_2Co_{17} (табл. 1, рис. 9). Після рекомбінування за температури 800–850°C утворилося дві фази, крім $SmCo_5$ виявлено Sm_2Co_7.

Маємо відмітити, що в наданих результатах є проблемні аспекти, і зазначити наступне. Так, наразі незрозуміло, чому відрізняється мікроструктура недиспропорціонованої фази $SmCo_5$, подана на рис. 8, ділянки *4* і *5*. Зокрема, на ділянці *4* у фазі $SmCo_5$ можуть існувати центри зародження продуктів диспропорціонування, невидимі за даних умов досліджування. Щодо відмінностей фазового складу стопу після рекомбінування за температури 700–750°C, одержаного за даними РФА (фазу Sm_2Co_{17} виявлено) та за даними елементної аналізи (фазу Sm_2Co_{17} не виявлено) (табл. 1, рис. 4, рис. 5, рис. 6, табл. 2). Відносно менша кількість високодисперсних зерен фази Sm_2Co_{17} «невидима» в суміші з іншими фазами. Для прояснення цих деталей необхідно дослідити мікроструктуру методою проникної електронної мікроскопії.

5. ВИСНОВКИ

Показано, що реакція диспропорціонування в стопі на основі $SmCo_5$ розпочинається на межах і поширюється вглиб зерна. Вперше показано, що після ГДДР можливе подрібнення мікроструктури стопу за всім його об'ємом, навіть у випадку часткового диспропорціонування. Тобто тоді, коли після диспропорпорціонування стоп містить відносно великі ($\cong$ 20 мкм) залишки недиспропорціонованої вихідної фази. Встановлено, що у випадку неповного диспропорціонування стопу залишки вихідної фази розподіляються за всім об'ємом стопу. Ці залишки можуть бути центрами кристалізації під час рекомбінування. Показано, що рекомбінування стопу за низьких температур ($\cong$ 700°C) завершується утворенням трьох фаз $SmCo_5$, Sm_2Co_7 та Sm_2Co_{17} в наноструктурованому стані.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Sugimoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**: 1 (2011).
2. E. F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **27**: 3588 (1991).
3. D. Goll and H. Kronmuller, *Naturwissenschaften*, **87**: 423 (2000).
4. N. Poudyal and J. P. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 1 (2013).
5. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets. NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 2003), vol. **118**, p. 13.
6. I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, and A. M. Trostianchyn, *Sposib Formuvannya Anizotropnoyi Struktury Poroshkiv Splaviv Systemy Sm–Co Vodnevo-*

Vakuumnym Termichnym Obroblyannyam (Method of Anisotropy Structure Formation in Powders of Sm–Co System Alloys by Means of Hydrogen-Vacuum Thermal Treatment), Patent 96810 UA (H 01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00) (Publ. December 12, 2011) (in Ukrainian).

7. I. I. Bulyk, V. V. Panasyuk, and A. M. Trostianchyn, *Sposib Formuvannya Anizotropnoyi Dribnozerennoyi Struktury Poroshkiv Splaviv Systemy Sm–Co Pomelom Ikh u Vodni (Method of Anisotropy Superfine Structure Formation in Powders of Sm–Co System Alloys by Milling under Hydrogen)*, Patent 96811 UA (H 01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00) (Publ. December 12, 2011) (in Ukrainian).
8. I. I. Bulyk and V. V. Panasyuk, *Physicochem. Mech. Mater.*, **48**, No. 1: 9 (2012).
9. http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell
10. www.ill.eu/sites/fullprof
11. www.sigmaaldrich.com
12. O. Gutfleisch, N. Martinez, M. Verdier, and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.*, **215**: 227 (1994).
13. O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I. R. Harris, *J. Magn. Magn. Mat.*, **147**, No. 3: 320 (1995).
14. I. I. Bulyk, V. V. Burkhovetskyi, V. Yu. Tarenkov, and P. Ya. Lyutyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 10: 1437 (2013).
15. V. A. Goltsov, S. B. Rybalka, D. Fruchart, and V. Didus, *Abstr. Int. Conf.* '*Progress in Hydrogen Treatment of Materials*' (Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya: 2001), p. 368.