

УДК: 537.6 536.4 539.22

ВОДЕНЬ ЯК ТЕХНОЛОГІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРИ У ФЕРОМАГНЕТНИХ Sm–Co СПЛАВАХ

I. I. БУЛИК, В. В. ПАНАСЮК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Подано огляд результатів застосування різних способів водневого оброблення феромагнетних матеріалів на основі сполуки SmCo_5 , щоб сформувати в них анізотропну наноструктуру, зокрема, механохімічний помел, термічне оброблення сплавів (гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування – ГДДР) у водні, подання помелу та ГДДР. Показано, що, застосовуючи ГДДР, можна отримати сплави із фазами SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і Sm_2Co_7 з розмірами зерен 60...110 нм з магнетно-однофазною поведінкою. Після помелу та ГДДР одержано анізотропні порошки з розміром зерен мікроструктури 40...75 нм і коерцитивною силою більше 40 кОе. Для формування мікроструктури феромагнетних сплавів з найвищими дисперсністю та магнетними характеристиками запропоновано комбінований спосіб оброблення – помел у водні і ГДДР. Експериментально підтверджено, що сформувати анізотропії у сплавах можна диспропорціонуванням і рекомбінуванням за умов, що після диспропорціонування є залишки основної фази сплаву.

Ключові слова: самарій-кобальтові сплави; наноструктура; водневі технології; анізотропія; фазові перетворення; диспропорціонування-рекомбінування.

Загальна характеристика проблеми. Феромагнетні матеріали на основі сполук рідкісноземельних та перехідних металів, зокрема $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, широко використовують для виготовлення сталей магнетів, бо їм притаманні високі температура Кюрі, поле анізотропії та залишкова намагненість [1].

Один із перспективних способів поліпшення магнетних властивостей сталей магнетів – наноструктурування. Така ідея виникла на основі експериментальних та теоретичних результатів. Зокрема, у 1989 р., вивчаючи магнетні властивості швидкоохолоджених двофазних сплавів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – Fe_3B з високодисперсною мікроструктурою, встановили суттєве підвищення залишкової намагненості та питомої магнетної енергії [2], що зніцінувало теоретичні дослідження закономірностей магнетної взаємодії у системах з наноструктурованими магнетом'якою та магнетотвердою фазами (нанокомпозитні матеріали) [3]. Показано, що нанокомпозитні магнети повинні володіти підвищеною питомою магнетною енергією. Такий ефект зумовлений обмінною взаємодією високодисперсних однодомених зерен магнетотвердої та магнетом'якої фаз (inter-phase exchange coupling). Це у свою чергу дало імпульс у розвитку нового напрямку матеріалознавства феромагнетних матеріалів – нанокомпозитні магнети [4].

Найпоширенішими методами наноструктурування магнетних матеріалів є виливання розтопленого сплаву на мідний водоохолоджуваний барабан, який обертається; синтез у механічних млинах; кристалізація парів компонентів сплаву тощо.

Змінюючи параметри виливання і охолодження, міняють фазово-структурний стан матеріалів від кристалічного через нанокристалічний до аморфного. Зокрема, у сплаві на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ отримують наддрібні зерна з розмі-

рами менше 30 nm, забезпечуючи високу коерцитивну силу. Однак виготовлені з такого порошку магнети ізотропні, а отже, мають низькі залишкову індукцію та магнетну енергію [5, 6].

Інший поширений спосіб отримати магнетні матеріали у нанокристалічному стані – механохімічний синтез або помел сплавів в інертній атмосфері [7, 8]. Його застосовують і до порошкової суміші компонентів сплаву (механічний синтез), і до литих сплавів (аморфізація та подальша рекристалізація), наприклад, Sm–Co, SmFeTi, SmCoFe, Sm₂Fe₁₇N_{2,6}, Sm₂Fe₁₄Ga₃C₂. Всі матеріали після помелу ізотропні. Розміри кристалітів 10...50 nm. Головною причиною, яка стримує впровадження у виробництво магнетів із нанорозмірною структурою, є відсутність способів формування анізотропної структури (текстури).

Найкращі результати у текстурованні наноструктурних магнетів на основі сплавів Nd–Fe–B досягли у лабораторії магнетів університету Дейтона (США) під керівництвом проф. С. Лью (S. Liu, University of Dayton Magnetism Laboratory). Цей спосіб охоплює отримання заготовки магнета з повною густиною при 725°C з подальшим витисканням (екструзією) її при заданій температурі. Максимальна питома магнетна енергія виготовлених магнетів становить 50 MGOe [9], що є все-таки нижче значення, передбаченого теоретично. У відділі фізики та астрономії американського університету Делавар (G. C. Hadjipanayis, Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, USA) під керівництвом проф. Дж. Хаджіпанайса інтенсивно досліджують [10, 11] методи формування текстури в самарій-кобальтових магнетах, однак, поки що без позитивних результатів [12].

Відомо, що для оброблення сталих магнетів на основі рідкісноземельних металів застосовують водень, оскільки він змінює фазово-структурний стан матеріалів і поліпшує їх властивості. Одним із поширених процесів водневого оброблення є гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) [13]. ГДДР застосовують під час виробництва висококоерцитивних порошоків Nd₂Fe₁₄B [14]. Зауважимо, що ГДДР має два етапи. На першому гідрид інтерметаліду або інтерметалідна фаза у водні розпадається (диспропорціонує) на кілька різних фаз, а на другому – у вакуумі з цих кількох фаз утворюється (рекомбінує) вихідна зі зміненою морфологією, зокрема зі здрібненими до ~0,3 μm зернами [15]. Однак для поліпшення властивостей магнетів важливо отримати наноструктуру [3]. Такі перспективи існують.

Зокрема, за результатами досліджень [16], після ГДДР мікроструктура фаз Лавеса цирконію (ZrCr₂) здрібнюється до розмірів зерен ~50 nm. Досліджено [17–19] особливості ГДДР у сплавах на основі термодинамічно тривких сполук SmCo₅ і Sm₂Co₁₇ з використанням водню під високим тиском та помелу у водні. Встановлено формування наноструктури з розміром зерен ~25 nm та поліпшення магнетних властивостей. Підтверджено [20–22] окремі результати, отримані раніше [16, 17]. Таким чином, здрібнювання структури матеріалів – один із важливих наслідків фазових перетворень під час ГДДР.

Існує різновид ГДДР, після якого у сплавах, зокрема на основі детально вивченого багатьма дослідниками інтерметаліду Nd₂Fe₁₄B [13], формується анізотропна високодисперсна структура. Це використовують для виготовлення висококоерцитивних порошоків цих матеріалів [23]. Однак немає однозначного розуміння механізму виникнення анізотропії після ГДДР. На основі експериментальних даних висунуто кілька припущень [13], зокрема, такі. Після диспропорціонування у сплаві є залишки вихідної фази Nd₂Fe₁₄B. На етапі рекомбінування на них починається рекристалізація, через що рекомбінований сплав анізотропний. Інша версія ґрунтується на припущенні, що борид заліза Fe₂B, який є продуктом диспропорціонування, створює умови для направленої рекристалізації феромагнетної фази під час рекомбінування. Ще одна гіпотеза побудована на експери-

ментальних даних про мікроструктуру диспропорціонованого сплаву, в якій присутні волокна гідриду неодиму (NdH_x) і заліза (Fe), які, згідно з припущенням, задають умови направленої рекристалізації. Два останні тлумачення механізму формування анізотропії після ГДДР безпосередньо пов'язані зі сплавами системи рідкісноземельний метал–залізо–бор (наявність бориду заліза Fe_2B , волоконної мікроструктури диспропорціонованого сплаву). Однак анізотропія після ГДДР є і в інших сплавах, зокрема, у фазах зі структурою типу CaCu_5 системи La–Ni–Co [24]. Тобто ГДДР – важливий інструмент керування мікроструктурою різних матеріалів на основі сполук гідридотвірних металів.

У ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України виконано серію випроб, щоб розробити методи формування анізотропної нанокристалічної структури у самарій-кобальтових сплавах, які базуються на ініційованих воднем фазових перетвореннях, зокрема на диспропорціонуванні та рекомбінуванні. В основу експериментів покладено тезу про те, що анізотропія виникає, якщо ГДДР здійснено за умов, коли після диспропорціонування є залишки вихідної фази. Це доведено під час випроб промислового феромагнетного сплаву КС37 на основі сполуки SmCo_5 [25, 26].

Як відомо, диспропорціонування у водні сплавів, які містять гідридотвірні метали, може протікати під час їх нагрівання або помелу у водні [17–19, 27]. ГДДР реалізували двома вищезгаданими шляхами, а також поєднуючи помел та ГДДР.

Методика досліджень. Вивчали промисловий сплав КС37 на основі сполуки SmCo_5 , витоплений в індукційній печі. Методика випроб полягала ось у чому. Сплав нагрівали у водні до певної температури, за якої протікає гідрування, диспропорціонування (ГД). Контролювали ГДДР за допомогою диференціального термічного аналізу (ДТА) та вимірювання рівня вакууму в камері під час десорбування, рекомбінування (ДР) [28]. Швидкість нагрівання у водні та вакуумі $5^\circ\text{C}/\text{min}$, швидкість охолодження не контролювали (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Фазові перетворення у водні шляхом механохімічної взаємодії реалізували помелом сплаву у водні в однокамерному планетарному млині (Pulverisette-6). Камера і кулі для помелу виготовлені з нержавної сталі. Частота обертання камери млина 100...600 rpm, тривалість помелу від 5 min до 24 h. Співвідношення мас кульок і сплаву 30:1. Камеру вакуумували до $(1...5) \cdot 10^{-2}$ Pa і подавали водень до заданого тиску. Насичений воднем сплав молоти під тиском (тиск абсолютний) до 0,9 МПа. Порошок вивантажували із камери в інертному боксі (Ar).

Особливості взаємодії та фазових перетворень у системі КС37– H_2 досліджували за умов звичайного та *солід* ГДДР [16]. Початковий тиск водню у камері – до 1,1 МПа, найвища температура 950°C . Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-2.0 (FeK_α -випромінювання). Фази ідентифікували за допомогою програми PowderCell [29]. При цьому порівнювали експериментальні дифрактограми з дифрактограмами чистих металів, бінарних сполук та їх гідридів. Періоди кристалічних ґраток фаз визначали за програмою FullProf [30]. Для аналізу текстури готували суміш порошку з епоксидним клеєм. Порошок сплаву перемішували з клеєм, отриману пасту заливали у циліндричну форму з діаметром 8 mm, висотою 1 mm, поміщали у магнетне поле і витримували до затвердіння клею. Параметр текстури обчислювали, використовуючи пакет програм CSD [31, 32].

Мікроструктуру вивчали на електронному сканівному мікроскопі JSM-6490 фірми JEOL з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA ENERGY 350. Зразки мали вигляд кусків сплаву з розмірами в кілька міліметрів та порошоків. Куски сплаву заливали сплавом Вуда в об'ємі з нержавної сталі, шліфували і полірували папером з різною дисперсністю абразиву. Для дослідження мікроструктури частинок порошку зразки готували так. Порошок матеріалу перемішували з

електропровідним цементом (Leit C, Fluka [33]), отриману пасту наносили на металеву сітку (нержавна сталь) і сушили. Висушену пасту полірували алмазними пастами. Матеріали вивчали у полірованому та травленому станах. Для травлення використовували нітал – суміш 2,5 та 5 vol.% азотної кислоти з етиловим спиртом. Тривалість процесу від 2 до 240 s.

Магнетні характеристики одержаних порошків сплаву міряли на установці PPMS-9 (SQUID, USA). Порошок, для орієнтування (текстурування), заливали розтопленим парафіном у латунній капсулі і витримували у магнетному полі до застигання парафіну.

Результати досліджень. З аналізу фазового складу продуктів взаємодії промислового самарій-кобальтового сплаву на основі сполуки SmCo_5 , отриманих після ГД шляхом помелу гідриду сплаву у водні в планетарному млині встановлено таке.

Тривалість помелу. Зі збільшенням тривалості помелу зростають механічні напруження, здрібнення мікроструктури фази SmCo_5 , аморфізується домішкова фаза (SmCo_3). За найвищої частоти обертання камери млина помел довше 20 min призводить до аморфізації сплаву.

Тиск водню. Тиск водню під час помелу вибирали так: сплав з насиченим гідридом сполуки SmCo_5 (β -гідрид) (тиск водню 0,9 МПа); із сумішшю α -твердого розчину водню у сплаві SmCo_5 та β -фази гідриду ($\text{SmCo}_5\text{H}_{0,25 < x < 3}$) (тиск водню 0,35 МПа); із α -твердим розчином водню у SmCo_5 (тиск водню 0,2 МПа). Вперше встановлено, що помел насиченого гідриду сплаву SmCo_5 з частотою обертання камери планетарного млина 600 rpm призводить до перетворення вихідних фаз сплаву (SmCo_5 і SmCo_3) у сильно напружену фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і Co. Після зниження концентрації водню до рівня, коли сплав містить суміш α -твердого розчину водню у SmCo_5 та β -фази гідриду ($\text{SmCo}_5\text{H}_{0,25 < x < 3}$), фазовий склад продуктів залежить від тривалості механохімічної взаємодії. За тривалості помелу від 24 h до 30 min серед продуктів виявлено кобальт та фазу SmCo_5 у рентгеноаморфному стані, за короткотривалої взаємодії (5...20 min) – сильно напружену фазу SmCo_5 . За результатом РФА продукти перетворення домішкової фази сплаву не ідентифіковано. Серед продуктів помелу сплаву, який містить лише α -твердий розчин водню у SmCo_5 , зафіксовано гідрид SmH_2 та аморфну фазу SmCo_5 .

Частота обертання камери млина. Встановлено, що зі зростанням частоти обертання камери млина від найнижчої (100 rpm) до найвищої (600 rpm) ступінь деструкції основної SmCo_5 та домішкової SmCo_3 фаз змінюється по-різному. Зокрема, збільшуються напруження в основній фазі SmCo_5 , а також ступінь її деструкції. Домішкова фаза за найнижчої частоти обертання перетворюється у гідрид SmH_2 та неідентифіковані продукти.

Здебільш ДР сплаву після механохімічної взаємодії завершується рекристалізацією феромагнетної фази SmCo_5 та утворенням невеликої кількості фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Крім того, за даними РФА, сплав частково окиснюється.

За результатами рентгенівського оцінювання текстури порошку сплаву після помелу в млині у водні з різною частотою обертання камери млина, важливу роль у її збереженні відіграє тривалість помелу. Текстурований порошок формується у всьому дослідженому діапазоні частоти обертання камери млина (100...600 rpm; рис. 1а, крива 1). Тривалість помелу до “руйнування” текстури порошку зростає зі зниженням частоти обертання камери млина. Якщо за частоти 600 rpm текстура відсутня вже після помелу довше 5 min, то за 100 rpm її зафіксовано навіть після помелу впродовж 1 h.

Текстура термічно обробленого у вакуумі порошку сплаву КС37 суттєво залежить від частоти обертання камери млина під час помелу (рис. 1а, крива 2).

Для отримання текстурованого порошку шляхом помел-відпал необхідно застосувати частоти не вище 400 грм. Найвища текстура в порошках, термооброблених при 700...800°C (рис. 1b).

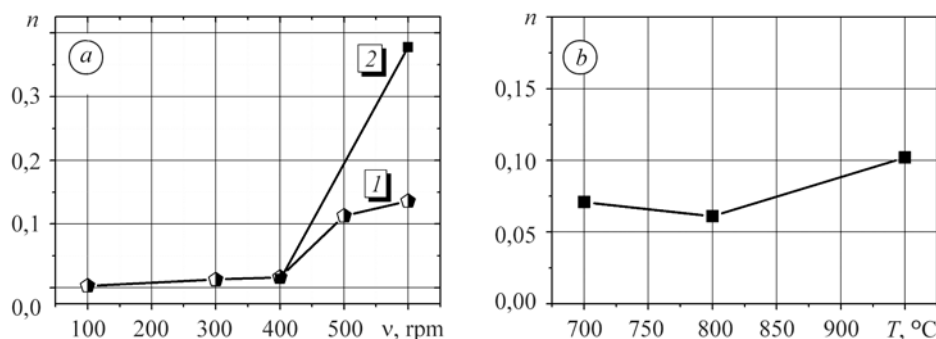


Рис. 1. Вплив частоти обертання камери млина v (a) після помелу (1) та вакуумного відпалу (2) та температури відпалу (b) на параметр текстури n сплаву КС37; для ізотропного порошку $n = 1$; для анізотропного – $n \rightarrow 0$.

Fig. 1. Effects of rotation speed, v , (a) after milling (1) and vacuum heating (2), and annealing temperature (b) on texture parameter, n , of KC37 alloy; for isotropic powder $n = 1$; for anisotropic powder $n \rightarrow 0$.

Водневим обробленням сплаву КС37 шляхом помелу та термічного відпалювання можна досягти високої кристалографічної текстури, однак, магнетні характеристики низькі. Як свідчить мікроструктурний аналіз, однією з причин цього є негомогенність сплавів, які мають пори та неоднорідну за розмірами зерен мікроструктуру.

Результати оброблення сплаву КС37 шляхом ГДДР. Відомо, що через високу термодинамічну стабільність самарій-кобальтових сплавів для їх обробки методом ГДДР необхідні високі тиски водню. Для зниження тиску водню під час ГД для таких матеріалів використано інший аспект фазових перетворень. Тиск знижено до рівня, коли реакція диспропорціонування вже протікає, хоча і повільно. Температуру (640°C) взаємодії задано вище температури піка на кривій ДТА [34], який фіксує початок диспропорціонування феромагнетної фази SmCo_5 . Тривалість фазових перетворень збільшено настільки, щоб вони завершилися повністю. Встановлено, що тиск $p_{\text{H}_2} = 0,5 \dots 0,6$ МПа термодинамічно достатній для диспропорціонування, а тривалість процесу $\tau = 2 \dots 5$ h – для завершення цієї реакції. Так встановлено оптимальні (для практичного застосування) умови реалізації ГД у сплаві на основі SmCo_5 для його оброблення методом диспропорціонування-рекомбінування (рис. 2). За однакової тривалості взаємодії з підвищенням тиску водню зростає ступінь диспропорціонування фази SmCo_5 .

Фазовий склад сплаву залежить від температури рекомбінування (рис. 3). Найбільшого вмісту феромагнетної фази SmCo_5 досягають його рекомбінуванням при температурі вище 800°C (рис. 3, крива 1). Магнетні властивості сплаву залежать від виду ГДДР оброблення – звичайне чи *солід*, а також параметрів його реалізації (рис. 4). Якщо сплав оброблено у водні з дотриманням вимог для формування анізотропії, тобто на етапі диспропорціонування є залишки фази SmCo_5 (рис. 5a), то порошок магнетно анізотропний зі ступенем анізотропії вище 0,8 (рис. 4 і рис. 5b, c). Найвищі магнетні характеристики мають сплави, оброблені у водні методом *солід* ГДДР.

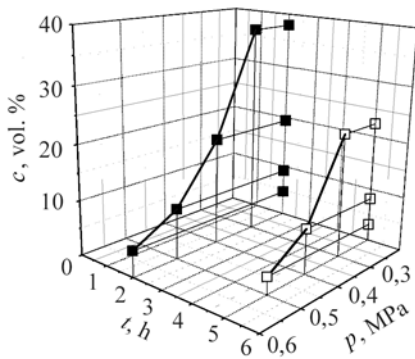


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Залежність кількості c фази SmCo_5 у продуктах взаємодії сплаву КС37 з воднем за умов ГД при температурі 640°C від тиску p та тривалості взаємодії t .

Fig. 2. SmCo_5 phase quantity c in interaction products of КС37 alloy with hydrogen during HD at 640°C vs hydrogen pressure p and reaction time t .

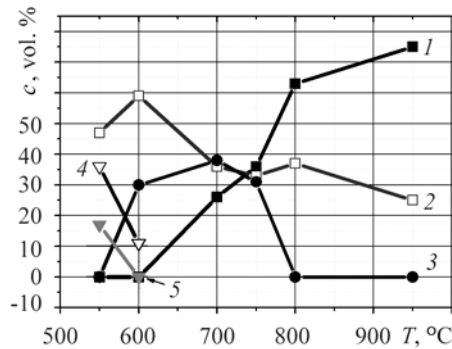


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність природи та вмісту c фаз сплаву КС37 від температури рекомбінування: 1 – SmCo_5 ; 2 – SmCo_3 ; 3 – $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; 4 – Co ; 5 – SmH_{2+x} .

Fig. 3. Phase content of the КС37 alloy and their quantity c vs recombination temperature: 1 – SmCo_5 ; 2 – SmCo_3 ; 3 – $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; 4 – Co ; 5 – SmH_{2+x} .

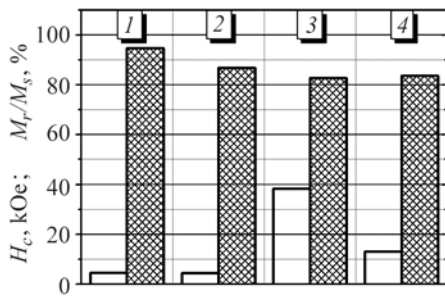


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність магнетних характеристик сплаву КС37 від виду ГДДР та параметрів оброблення у водні (звичайне ГДДР: 1 і 2 – тиск водню $0,6 \text{ MPa}$, тривалість реакції під час диспропорціонування 2 і 5 h відповідно; *solid* ГДДР: 3 і 4 – тиск водню $0,6$ і $1,1 \text{ MPa}$, тривалість реакції під час диспропорціонування 5 і 2 h відповідно; світлі стовпчики – H_c ; заштриховані – M_r / M_s).

Fig. 4. КС37 alloy magnetic properties vs HDDR kind and process parameters; *conventional* HDDR: 1 and 2 – hydrogen pressure was 0.6 MPa , interaction time of disproportionation was 2 and 5 h accordingly; (*solid* HDDR: 3 and 4 – hydrogen pressure was 0.6 and 1.1 MPa , interaction time of disproportionation was 5 and 2 h accordingly; light bars – H_c ; shaded bars – M_r / M_s).

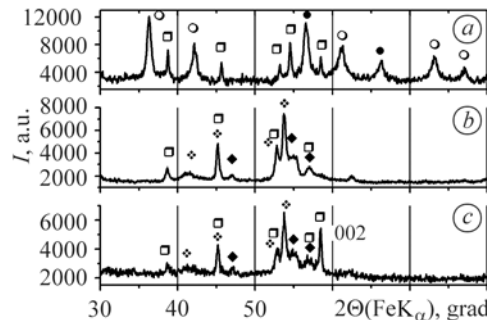


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Дифрактограма сплаву КС37 після диспропорціонування (а) та рекомбінування, знята на ізотропному порошку (b) та на орієнтованому у магнетному полі (c):

○ – SmH_2 ; □ – SmCo_5 ; ● – Co ; ❖ – Sm_2Co_7 ; ◆ – $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of КС37 alloy after disproportionation (a) and recombination, measured on random powder (b) and on oriented under magnetic field (c):

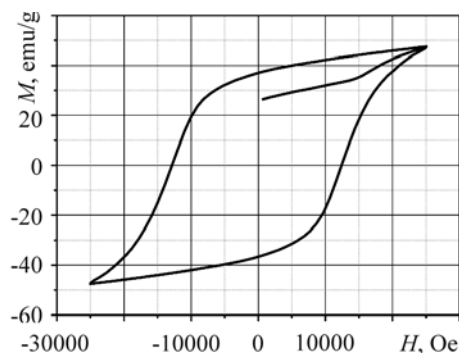
○ – SmH_2 ; □ – SmCo_5 ; ● – Co ; ❖ – Sm_2Co_7 ; ◆ – $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Магнетна петля гістерезису сплаву, обробленого методом *solid* ГДДР, така, як матеріалу з однією магнетною фазою, хоча він складається з трьох феромагнетних фаз (рис. 6). Така магнетна поведінка багатофазного сплаву можлива, якщо він наноструктурований. Справді, мікроструктурними дослідженнями вияв-

лено, що після *солід* ГДДР сплав складається з видовжених (шириною до $\approx 5 \mu\text{m}$) областей двох типів (рис. 7a). Розмір зерен у темно-сірій області (суміш фаз SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) 60...100 nm (рис. 7b), а фаза Sm_2Co_7 (світло-сіра область) має зерна з розміром 70...110 nm (рис. 7c).

Рис. 6. Петля гістерезису порошку сплаву KC37 після *солід* ГДДР.

Fig. 6. Magnetic hysteresis loop of KC37 alloy after *solid* HDDR.



Таким чином, справджується теоретично прогнозований [2] висновок, що у наноструктурованих феромагнетних матеріалах існує обмінна взаємодія між однодоменими кристалітами. Крім того, підтверджено експериментальні літературні дані про те, що міжзеренна обмінна взаємодія виникає, якщо розміри кристалітів перевищують верхню межу нанообласті, тобто більші 100 nm.

Поєднання помелу у водні та ГДДР. Диспропорціонування інтерметалідів та сплавів у водні, як відомо, розпочинається на межах і поширюється вглиб зерен, тобто у місцях з великою кількістю дефектів кристалічної структури. Також відомо, що внаслідок механічного помелу у структурі матеріалів утворюються дефекти та інші фази, а також спостерігається перехід в аморфний стан. Ці два аспекти – особливості ініційованих воднем фазових перетворень та утворення дефектів у твердих тілах під час механічного помелу – використано для розроблення комбінованого водневого способу здрібнення мікроструктури феромагнетних матеріалів, щоб досягти високих магнетних характеристик.

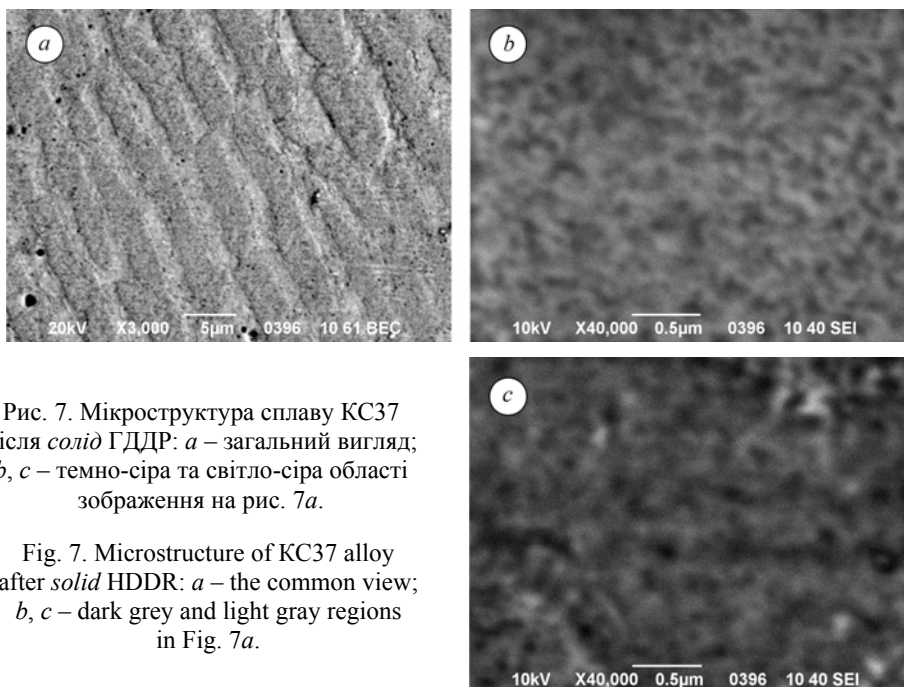


Рис. 7. Мікроструктура сплаву KC37 після *солід* ГДДР: a – загальний вигляд; b, c – темно-сіра та світло-сіра області зображення на рис. 7a.

Fig. 7. Microstructure of KC37 alloy after *solid* HDDR: a – the common view; b, c – dark grey and light gray regions in Fig. 7a.

За даними РФА (рис. 8), всі етапи ГДДР у меленому сплаві реалізовано за умов, необхідних для формування анізотропії. Після взаємодії з воднем сплав дис-

пропорціонував (рис. 8a), але невелика кількість фази SmCo_5 залишилася (рис. 8b). Рекомбінований сплав складається з феромагнетної фази SmCo_5 та слідів продуктів диспропорціонування (рис. 8c), а його порошок текстується (рис. 8d).

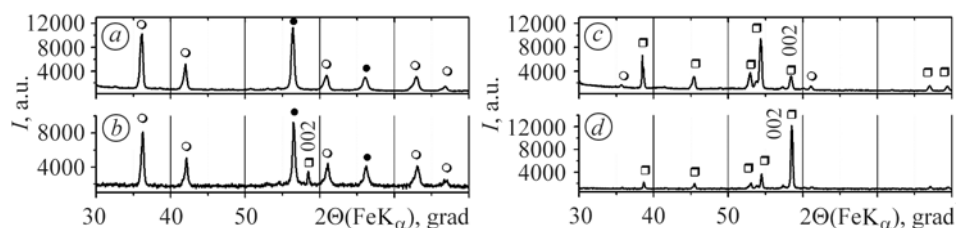


Рис. 8. Дифрактограми меленого сплаву KC37 після диспропорціонування (a, b) та рекомбінування (c, d), зняті на довільно насипаному порошку (a, c) і орієнтованому в магнетному полі (b, d); ○ – SmH_2 ; □ – SmCo_5 ; ● – Co.

Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) patterns of KC37 alloy after disproportionation (a, b) and recombination (c, d), XRD patterns measured on random powders (a, c) and on oriented in magnetic field (b, d); ○ – SmH_2 ; □ – SmCo_5 ; ● – Co.

Після комбінованого водневого оброблення у сплаві формується наноструктура (рис. 9a). Розміри зерен феромагнетної фази SmCo_5 рівні 40...75 нм. Оброблений так сплав виявив високі магнетні характеристики, зокрема коерцитивна сила перевищувала 40 kOe (рис. 9b).

Отже, комбінований спосіб водневого оброблення перспективний для формування анізотропної нанорозмірної структури у феромагнетних сплавах зі сполук рідкісноземельних і перехідних металів.

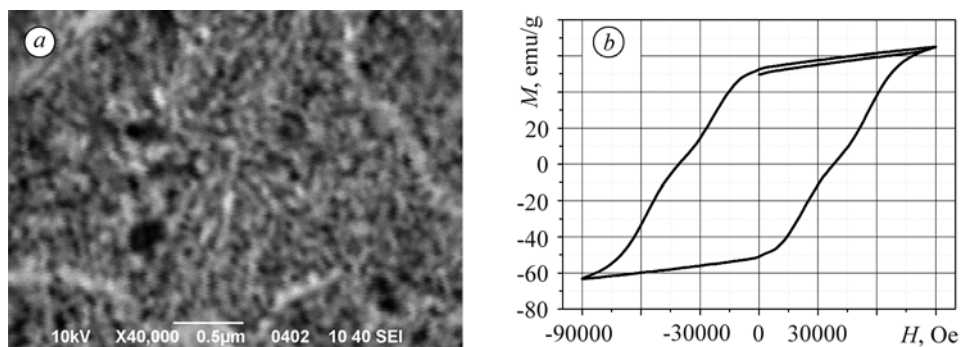


Рис. 9. Мікроструктура (a) та петля гістерезису (b) сплаву KC37 після помелу та ГДДР.

Fig. 9. Microstructure (a) and hysteresis loop (b) of KC37 alloy after milling and HDDR.

ВИСНОВКИ

На основі ініційованих воднем фазових перетворювань вперше розроблено спосіб формування анізотропної наноструктури у сплавах на основі сполуки SmCo_5 шляхом регулювання диспропорціонуванням та рекомбінуванням так, щоб після диспропорціонування у сплаві ще залишалася частка вихідної фази [25, 26]. Показано, що найдисперснішої мікроструктури та найвищих магнетних характеристик порошків сплаву KC37 можна досягти, поєднуючи помел у водні та ГДДР.

РЕЗЮМЕ. Представлен обзор результатов применения разных способов водородной обработки ферромагнитных материалов на основе соединения SmCo_5 для формирования в них анизотропной наноструктуры: механохимический помол, термическая обработка (гидрирование, диспропорционирование, десорбция, рекомбинация – ГДДР) в водороде, совмещение помола в водороде и ГДДР. Показано, что после ГДДР сплавы состоят из фаз SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и Sm_2Co_7 с размерами зерен 60...110 нм с магнито-однофазными свойствами. После помола и ГДДР получены анизотропные порошки с размером зерен микро-

структуры 40...75 nm и коэрцитивной силой более 40 кОе. Для формирования микро-структуры ферромагнитных сплавов с наивысшей дисперсностью и максимальными магнитными характеристиками предложен комбинированный способ обработки: помол в водороде и ГДДР. Экспериментально подтверждено, что сформировать анизотропию в ферромагнитных сплавах можно путем диспропорционирования и рекомбинирования при условии, что после диспропорционирования есть остатки основной фазы сплава.

SUMMARY. The review of the results using different types of hydrogen treatment of SmCo₅ based ferromagnetic materials for formation of anisotropic nanostructure, namely, mechanochemical milling, thermal treatment (hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination – HDDR) in hydrogen, a combination of milling in hydrogen and HDDR is given. It is shown that after HDDR KC37 alloy contains SmCo₅, Sm₂Co₁₇ and Sm₂Co₇ phases with grain size in the range of 60...100 nm and single-phase magnetic behavior. The anisotropic powder with grain size of the microstructure in the range of 40...75 nm and coercivity up to 40 kOe was obtained after milling in hydrogen and HDDR. Combined milling of alloys in hydrogen and HDDR treatment is proposed for formation of the ferromagnetic alloy powders with the finest microstructure and the highest magnetic properties. It was confirmed by experiment that formation of anisotropy in the ferromagnetic alloys by disproportionation and recombination is possible when disproportionation is not complete.

1. *Strnat K. J. and Strnat R. M. W.* Rare earth-cobalt permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1991. – **100**. – P. 38–56.
2. *Coehoorn R., de Mooij D. B., and de Waard C.* Melt-spun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase // *Ibid.* – 1989. – **80**. – P. 101–104.
3. *Kneller E. F. and Hawig R.* The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets // *IEEE Trans. Magn.* – 1991. – **27**. – P. 3588–3600.
4. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* / Eds.: J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch, David J. Sellmyer. – New York: Springer, 2009. – 731 p.
5. *Manaf R., Buckley R. A., and Davis H. A.* New nanocrystalline high-remanence Nd–Fe–B alloys by rapid solidification // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – **128**. – P. 302–306.
6. *Withanawasam L., Hadjipanayis G. C., and Krause R. F.* Enhanced remanence in isotropic Fe-rich melt-spun Nd–Fe–B ribbons // *J. Appl. Phys.* – 1994. – **75**. – P. 6646–6648.
7. *Ding J., McCormick P. G., and Street R.* Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm₇Fe₉₃-nitride // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – **124**. – P. 1–4.
8. *Donnell O., Kuhrt C., and Coey J. M. D.* Influence of nitrogen content on coercivity in remanence-enhanced mechanically alloyed Sm–Fe–N // *J. Appl. Phys.* – 1994. – **76**. – P. 7068–7070.
9. *Bulk anisotropic composite rare earth magnets* / D. Lee, S. Bauser, A. Higgins et al. // *Ibid.* – 2006. – **99**. – P. 08B516-1–108B516-3.
10. *Hadjipanayis G. C. and Gabay A. M.* Overview of the high-temperature 2:17 magnets // HPMA'04 – 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Appl., Annecy (France) 29 August – 2 September 2004 (on CD).
11. *Current status of rare-earth permanent magnet research in USA* / G. C. Hadjipanayis, J. Liu, A. M. Gabay, and M. Marinescu // *Proc. 19th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Appl., Beijing (China) 30 August – 1 September 2006.* – P. 12–22.
12. *Gabay A. M., Li W. F., and Hadjipanayis G. C.* Effect of hot deformation on texture and magnetic properties of Sm–Co and Pr–Co alloy // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – **323**. – P. 2470–2473.
13. *Cannesan N. and Harris I. R.* Aspects of NdFeB HDDR powders: fundamentals and processing / Ed. by G. C. Hadjipanayis // *Bonded magnets, NATO Science series: II. Mathematics, Physics and Chemistry.* – Kluwer Academic Publishers, 2002. – Vol. 118. – P. 13–36.
14. *Honkura Y.* HDDR magnets and their potential use for automotive applications // *Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy (France), 2004.* – P. 559–565 (on CD).
15. *Characterisation of solid-HDDR processed Nd₁₆Fe₇₆B₈ alloys by means of electron microscopy* / O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I. R. Harris // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – **147**. – P. 320–330.
16. *Диспропорціонування у водні та рекомбінування фаз Лавеса цирконію з хромом* / I. I. Булик, Ю. Б. Басараба, А. М. Тростяничин, В. М. Давидов // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2005. – **41**, № 3. – С. 101–108.

- (Bulyk I. I., Basaraba Yu. B., Trostyanchyn A. M., and Davydov V. M. Disproportionation in Hydrogen and Recombination of the Laves Phases of Zirconium with Chromium // *Materials Science*. – 2005. – **41**, № 3. – P. 395–405.)
17. Highly coercive SmCo₅ magnets prepared by a modified hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process / M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel et al. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – **85**. – P. 5666–5668.
 18. Hydrogenation desorption recombination in Sm–Co alloys by means of reactive milling / O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein et al. // *Appl. Phys. Letters*. – 1998. – **73**. – P. 3001–3003.
 19. HDDR of Sm–Co alloys using high hydrogen pressures / A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – **192**. – P. 73–76.
 20. Bulyk I. I., Panasyuk V. V., and Trostianchyn A. M. Features of the HDDR process in alloys based on the SmCo₅ compound // *J. Alloys Compd.* – 2004. – **379**. – P. 154–160.
 21. Булик І. І., Тростяничин А. М. Структура сплаву на основі SmCo₅ після диспропорціонування-рекомбінації // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2006. – № 5. – С. 65–68.
 22. Булик І. І., Тростяничин А. М. Гідрування-диспропорціонування в самарій-кобальтовому ферромагнітному сплаві на основі Sm₂(Co,Fe,Cu,Zr)₁₇ // Там же. – 2003. – **39**, № 4. – С. 77–82.
- (Bulyk I. I. and Trostyanchyn A. M. Hydrogenation-Disproportionation in Samarium-Cobalt Ferromagnetic Alloys Based on Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ // *Ibid.* – 2003. – **39**, № 4. – P. 395–405.)
23. Anisotropic bonded NdFeB magnets with radial oriented magnetization by 2-step warm compaction process / S. Tao, J. Tian, X. Lu et al. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – **477**. – P. 510–514.
 24. Phase transformations in LaNi_{5-x}Co_x-H₂ system / I. I. Bulyk, A. M. Trostianchyn, V. G. Syunyushko, et al. // *Intermetallics*. – 2005. – **13**. – P. 1220–1224.
 25. Пат. 96810 (Україна). Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co воднево-вакуумним термічним обробленням / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростяничин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
 26. Пат. 96811 (Україна). Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co помелом їх у водні / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростяничин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
 27. Булик І. І., Басараба Ю. Б., Маркович В. І. Отримання функціональних нанокристалічних матеріалів у водні // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2003. – **39**, № 6. – С. 71–76.
- (Bulyk I. I., Basaraba Yu. B., and Markovych V. I. Production of Functional Nanocrystalline Materials in Hydrogen // *Materials Science*. – 2003. – **39**, № 6. – P. 841–848.)
28. Процес ГДДР та водневосорбційні властивості сплаву дидим–алюміній–залізо–бор (Dd_{12,3}Al_{1,2}Fe_{79,4}B₆) / І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк та ін. // Там же. – 2001. – **37**, № 4. – С. 15–20.
 - (Bulyk I. I., Denys R. V., Panasyuk V. V., Putilov Yu. H., and Trostyanchyn A. M. HDDR Process and the Hydrogen-Absorption Properties of the Didymium-Aluminum-Iron-Boron (Dd_{12,3}Al_{1,2}Fe_{79,4}B₆) Alloy // *Ibid.* – 2001. – **37**, № 4. – P. 544–550.)
 29. <http://www.ccp14.ac.uk/>.
 30. www.ill.eu/sites/fullprof.
 31. Akselrud L. G., Grin Yu. N., and Zavalij P. Yu. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting (Moscow, 20–29 August 1989)*. – М.: Nauka, 1989. – Vol. 3. – P. 155.
 32. Печарский В. К., Аксельруд Л. Г., Завалий П. Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании атомной структуры вещества // *Кристаллография*. – 1987. – № 4. – С. 874–877.
 33. www.sigmaaldrich.com.
 34. Булик І. І., Тростяничин А. М., Маркович В. І. Фазові перетворення у сплаві на основі SmCo₅, ініційовані воднем під тиском до 650 кПа // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2007. – **43**, № 1. – С. 94–98.
- (Bulyk I. I., Trostyanchyn A. M., and Markovych V. I. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Alloys Based on SmCo₅ under Pressures of up to 650 kPa // *Materials Science*. – 2007. – **43**, № 1. – P. 102–108.)

Одержано 06.02.2012