

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 64.70.kd, 75.20.En, 75.50.Cc, 75.50.Ww, 81.07.Bc

### Зміна мікроструктури $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ під час диспропорціонування у водні

І. І. Булик, В. В. Бурховецький\*, В. Ю. Таренков\*, П. Я. Лютий

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

*\*Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України,  
вул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецьк, Україна*

Методами Рентгенового фазового, сканувального електронного та елементного аналізів досліджено фазовий склад та зміну мікроструктури стопу на основі сполуки  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  під час звичайного гідрування, диспропорціонування в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}-\text{H}_2$  під тиском водню 1, 3 і 4 МПа в інтервалі температур від кімнатної до  $750-770^\circ\text{C}$  з тривалістю витримки 0, 2,5 і 5 год. Встановлено, що реакція диспропорціонування  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  на  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$  розпочинається на межах зерен фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Морфологія продуктів диспропорціонування залежить від тиску водню і тривалості взаємодії. Її формування відбувається в три етапи. На першому утворюються тонкі волокна фаз. На другому етапі зерна фаз укрупнюються і набувають неправильної форми. На третьому етапі зерна кобальту знову набувають форми волокон, але з більшими розмірами, а гідрид самарію дрібними зернами оточує ці волокна.

Методами рентгеновского фазового, сканирующего электронного и элементного анализов исследованы фазовый состав и изменения микроструктуры сплава на основе соединения  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  в процессе обычного гидрирования, диспропорционирования в системе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}-\text{H}_2$  под давлением водорода 1, 3 и 4 МПа в интервале температур от комнатной до  $750-770^\circ\text{C}$  со временем выдержки 0, 2,5 и 5 ч. Показано, что реакция диспропорционирования  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  на  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  и  $\beta\text{-Co}$  начинается на границах зёрна фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Морфология продуктов диспропорционирования зависит от давления водорода и времени взаимодействия. Её формирование проходит в три этапа. На первом образуются тонкие волокна фаз. На втором этапе зёрна фаз увеличиваются и приобретают неправильную форму. На третьем этапе зёрна кобальта снова приобретают форму волокон, но с большими размерами, а гидрид самария мелкими зёрнами окружает эти волокна.

The phase composition and microstructure changes of the  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based alloys during the conventional hydrogenation, disproportionation process under 1, 3 and 4 MPa hydrogen pressure, with the temperature up to 750–770°C and the time reaction equal 0, 2.5 and 5 h are investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron and energy dispersive X-ray spectroscopy analyses. As revealed, the disproportionation reaction of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  into  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha$ -Co and  $\beta$ -Co begins at the  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  phase grain boundaries. The morphology of disproportionated products depends on the hydrogen pressure and time of the reaction. The formation of alloy morphology goes through three stages. The thin phase fibres appear at the first stage. The grains grow and become shapeless at the second one. At the third stage, the cobalt fibres appear again, but they become bigger and are surrounded by the small samarium hydride grains.

**Ключові слова:** фазові перетворення, диспропорціонування, водень, електронна мікроскопія, мікроструктура, елементний аналіз.

*(Отримано 29 листопада 2011 р.; остаточн. варіант — 13 травня 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

Науково-дослідні роботи в галузі сталих магнітів сконцентровано на розробленні нанокристалічної текстурованої структури матеріалів на основі стопів систем Nd–Fe–B та Sm–Co. Згідно з теоретичною моделлю, магнітні композити з обмінною взаємодією, які складаються з магнітом'якої  $\alpha$ -Fe (Co або FeCo) та магнітотвердої  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $\text{SmCo}_5$  або  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) фаз, можуть мати в два рази вищу, ніж існуючі магніти, питому магнітну енергію [1]. Існує кілька способів формування нанокристалічної мікроструктури у феромагнітних матеріалах: швидкісне охолодження (спінінгування) [2], механічне топлення [3], високоенергетичний помел [4] тощо. Недоліком згаданих технологічних підходів є те, що за їх допомогою формується ізотропна структура. Відомо [5, 6], що під час виготовлення сталих магнітів на основі  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  застосовують воднево-вакуумне термічне оброблення, так званий процес гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР). Таке оброблення призводить до формування дрібнозеренної ізотропної мікроструктури стопів Nd–Fe–B з розмірами зерен  $\cong 0,3$  мкм [7]. Існують різновиди ГДДР, за допомогою яких формують анізотропну мікроструктуру в цих матеріалах [8]. Також показано [9–11] можливість застосування процесу ГДДР у стопах на основі сполук  $\text{SmCo}_5$  і  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , високостійких у водні, з використанням водню під високим тиском та помелу у водні. Зокрема, встановлено формування наноструктури з розміром зерен  $\cong 25$  нм та підвищення магнітних властивостей. Тобто, наявні дані щодо впливу ГДДР на мікроструктуру та властивості феромагнітних матеріалів указують на перспективність застосування цього методу для формування дрібнодисперсної мікро-

структури в стопах системи самарій–кобальт.

В роботі наведено результати дослідження зміни фазового складу та мікроструктури стопу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  під час та внаслідок звичайного диспропорціонування залежно від тиску водню та тривалості процесу. Показано як змінюється морфологія стопу на різних етапах реакції: від її початку і до повного завершення.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Стопи  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  одержали в електродуговій печі в атмосфері аргону із шихти вихідних компонентів з чистотою не нижче 99,5% мас. Гідрування, диспропорціонування (ГД) виконували з використанням диференціального термічного аналізу (ДТА) [12]. Швидкість нагрівання у водні —  $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$ , охолодження — неконтрольоване (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Взаємодію в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{--H}_2$  досліджували за умов звичайного ГД [13]. Початковий тиск водню 1, 3 і 4 МПа (тиск надлишковий). Величину температури під час ГД  $750\text{--}770^\circ\text{C}$  вибрано на основі раніше [14] одержаних даних. Так, під початковим тиском водню 4 МПа в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{--H}_2$  феромагнітна фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  диспропорціонує на гідрид самарію та кобальт при температурі  $\cong 670^\circ\text{C}$ . Для вивчення мікроструктури стопи нагрівали до температури вище температури диспропорціонування фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-2.0М ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінення). Фази ідентифікували за допомогою програми PowderCell [15], порівнюючи експериментальні дифрактограми з теоретичними чистих металів, бінарних сполук та їх гідридів. Періоди кристалічних ґратниць фаз визначали за допомогою пакета програм FullProf [16]. Мікроструктуру досліджували методом електронної металографії на мікроскопах EVO-40XVP та JSM-6490 LV, елементний склад аналізували за допомогою систем мікроаналізу INCA Energy 350 та INCA Penta FETx3. Невеликі куски (2–3 мм) вихідного стопу заливали в тримачі зразка стопом Вуда. Мікроструктуру матеріалів після взаємодії з воднем досліджували на порошках. З порошку та електропровідного цементу готували пастоподібну суміш і наносили її на металеву сітку. Після висихання суміші (порошок–електропровідний цемент) її шліфували алмазною пастою. Шліфи щавили 2,5% і 5% розчинами азотної кислоти в спирті (нітал). Тривалість щавлення підбирали дослідним шляхом в діапазоні від 2–3 с до 5–10 хв.

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

За даними Рентгенового фазового аналізу, в литому стопі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  виявлено фазу зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (табл. 1).

**ТАБЛИЦЯ 1.** Умови взаємодії, фазовий склад та періоди ґратниць продуктів взаємодії в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ .

Умови взаємодії			Фазовий склад	Вміст фази, % мас.	Періоди ґратниць, Å	
$P_{\text{H}_2}$ , МПа	$T$ , °С	$\tau$ , год.			$a$	$c$
Литий			$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	100	8,394(5)	12,226(4)
1,0	750	–	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	83	8,421(2)	12,213(4)
			$\text{SmH}_{2\pm x}$	3	5,422(9)	–
			$\alpha\text{-Co}^1$	9	3,544(8)	–
			$\beta\text{-Co}^2$	5	2,508(5)	4,069(5)
1,0	770	2,5	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	61	8,436(1)	12,210(9)
			$\text{SmH}_2$	7	5,416(7)	–
			$\alpha\text{-Co}$	14	3,541(9)	–
			$\beta\text{-Co}$	18	2,510(9)	4,069(5)
1,0	760	5	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	76	8,411(6)	12,224(1)
			$\beta\text{-Co}$	19	2,510(9)	4,068(1)
			$\text{SmH}_2$	5	5,408(3)	–
3,0	750	–	$\text{SmH}_2$	13	5,410(1)	–
			$\alpha\text{-Co}$	40	3,545(2)	–
			$\beta\text{-Co}$	47	2,509(5)	4,078(1)
4,0	750	–	$\text{SmH}_{2\pm x}$	11	5,424(4)	–
			$\alpha\text{-Co}$	42	3,546(5)	–
			$\beta\text{-Co}$	47	2,508(3)	4,076(4)

<sup>1</sup> Високотемпературна поліморфна модифікація кобальту.<sup>2</sup> Низькотемпературна поліморфна модифікація кобальту.

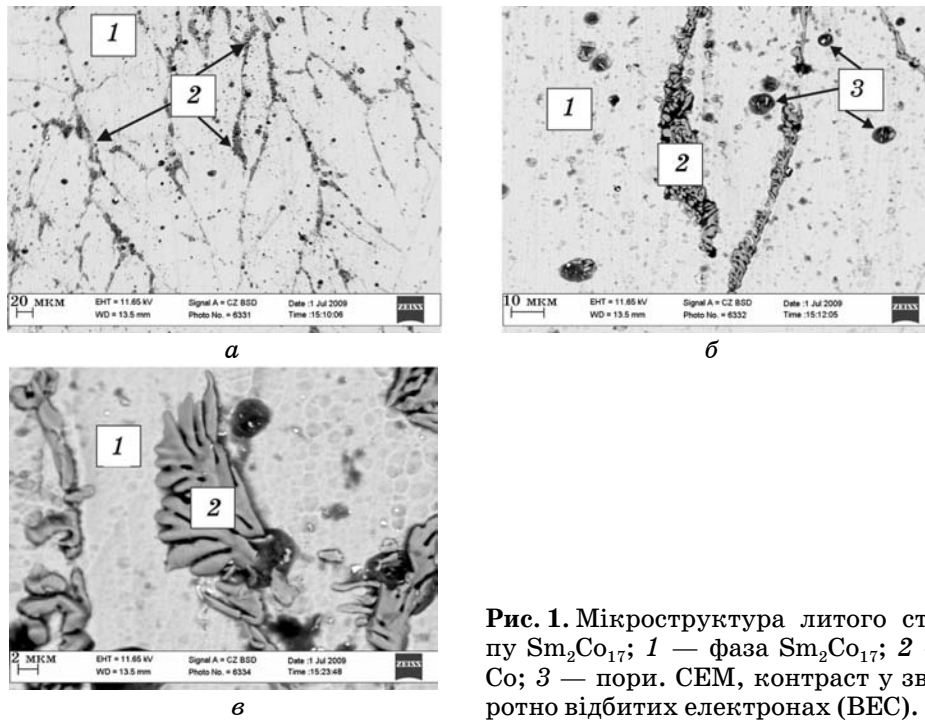
### 3.1. Мікроструктура литого стопу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

ЕлектронOMETАЛОГРАФІЧНИМИ дослідженнями мікроструктури та елементним аналізом у стопі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  виявлено фазу зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  та виділення кобальту по межах зерен (рис. 1). Фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  крупнозернова із шириною зерен від кількох десятків мікрометрів до 100 мкм. Довжина зерен досягає 150–200 мкм. Дендрити кобальту, які виявлено практично вздовж усіх меж зерен фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , мають ширину від 1–3 до 10 мкм. Стоп негомогенний і має бульбашкоподібні пори.

### 3.2. Мікроструктура стопу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ на початковій стадії диспропорціонування

Після взаємодії стопу з воднем при температурі 750°C під тиском 1 МПа фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  починає розпадатися на гідрид самарію та дві поліморфні модифікації кобальту (табл. 1). Зміна фазового складу стопу відобразилася на його мікроструктурі (рис. 2).

На мікроструктурі нещавленого стопу, крім фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 2,



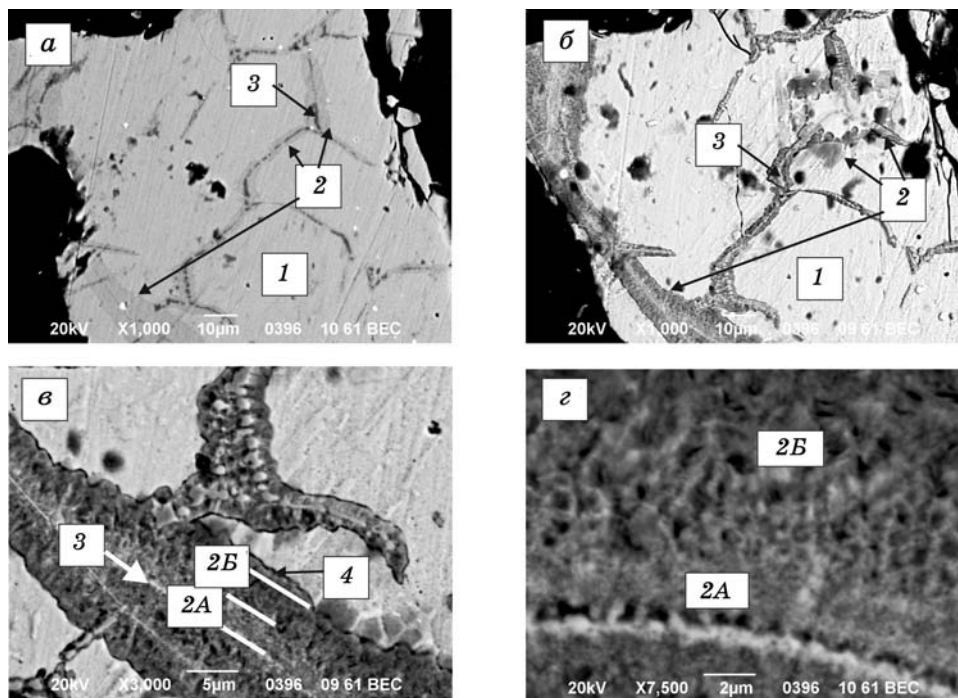
**Рис. 1.** Мікроструктура литого ступу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; 1 — фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; 2 — Co; 3 — пори. СЕМ, контраст у зворотньо відбитих електронах (BEC).

*a*, ділянки 1) та міжзернових виділень кобальту (рис. 2, *a*, ділянки 3), з'явилися додаткові міжзернові виділення (рис. 2, *a*, ділянки 2). Ширина їх змінюється від 3–5 до 15–20 мкм.

За даними елементного аналізу (табл. 2), вміст самарію та кобальту в областях 1 і 2 відповідає стехіометричному складу фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , а в областях 3 виявлено кобальт. Тобто, ділянки 1 мікроструктури ступу відповідають фазі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , ділянки 2 — це продукти диспропорціонування  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ :  $\text{SmH}_{2\pm x}$  та  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$ .

**ТАБЛИЦЯ 2.** Дані елементного аналізу (ат.%) ступу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (шліф нещавлений) після взаємодії з воднем при температурі 750°C під початковим тиском водню  $P_{\text{H}_2} = 1,0$  МПа.

Ділянки аналізу	Co	Sm
1	89,5	10,5
	90,0	10,0
	89,5	10,5
2	89,5	10,5
	89,6	10,4
3	90,6	9,4
	97,9	2,1



**Рис. 2.** Мікроструктура ступу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (*a* — шліф нещавлений, *б-г* — шліф щавлений) після взаємодії з воднем при температурі  $750^\circ\text{C}$  під початковим тиском 1,0 МПа; 1 — фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; 2 — продукти диспропорціонування  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ :  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$ ; світло-сіра фаза — кобальт; темна фаза — область із залишками гідриду самарію (частина гідриду самарію вищавлена, як фаза, що хімічно активно взаємодіє з щавником); 2А — високодисперсна область; 2Б — низькодисперсна область; 3 — Co; 4 — лінія, яка виникла внаслідок вищавлювання ступу між фазою  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  та продуктами диспропорціонування. СЕМ, контраст у зворотно відбитих електронах (ВЕС).

На світлинах мікроструктури щавленого зразка спостерігається така сама морфологія зерен фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , як у литому ступі, та високодисперсна структура міжзернової області (рис. 2, *б*). Із загального вигляду мікроструктури, поданого на світлинах рис. 2, *а* і *б*, випливає, що реакція диспропорціонування фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  розпочинається на міжзернових межах.

Диспропорціонована область ступу за морфологією поділяється на дві частини (позначені як області 2А і 2Б й відділені на рисунку одна від одної білими лініями-межами: високо- (2А) і низькодисперсна (2Б) (рис. 2, *в*)). Є ще межа між областю продуктів диспропорціонування і фазою  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 2, *в*, лінія 4). Ця ділянка вищавилася і на знімках видно лише лінію-пору.

Розміри зерен продуктів диспропорціонування  $\text{SmH}_{2\pm x}$  та  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$

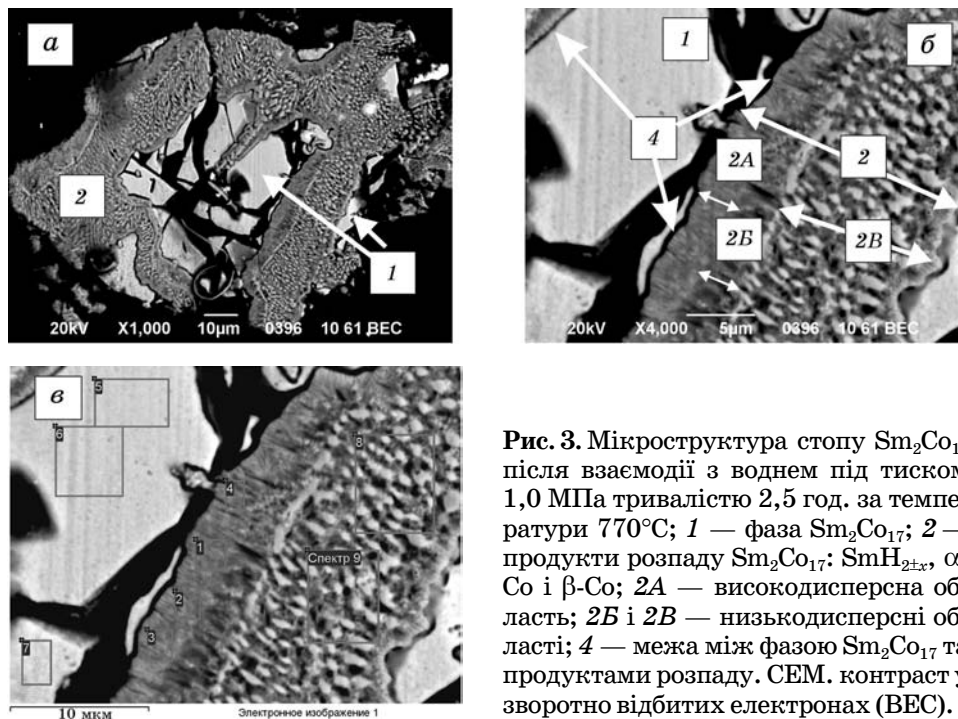
Co в області 2A коливаються в межах 65–150 нм, а в області 2B в діапазоні 150–600 нм (рис. 2, з).

### 3.3. Мікроструктура частково диспропорціонованого ступу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

За даними Рентгенівського фазового аналізу після взаємодії ступу з воднем тривалістю 2,5 год. під тиском 1 МПа,  $\cong 40\%$  мас. фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  диспропорціонує (табл. 1).

Змінилася також мікроструктура ступу (рис. 3). За даними елементного аналізу (рис. 3, в, табл. 3) бачимо, що область продуктів диспропорціонування розширилася (рис. 3, а, ділянка 2, 1 — фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ), і змінилася її морфологія (рис. 3, б). Тепер на мікроструктурі диспропорціонованої частини ступу (рис. 3, б, ділянка 2) існує три області. Смуги 2A і 2B, шириною 2–3 мкм кожна, які пролягають вздовж межі фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Вони такі ж як у ступі, що починає диспропорціонувати (рис. 2, б і з): смуга високодисперсних фаз  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$  (контактує з межею зерна фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) і ділянка, на котрій зерна укрупнені. На ділянці 2B зерна суміші фаз  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$  ще більш низькодисперсні (рис. 3, б).

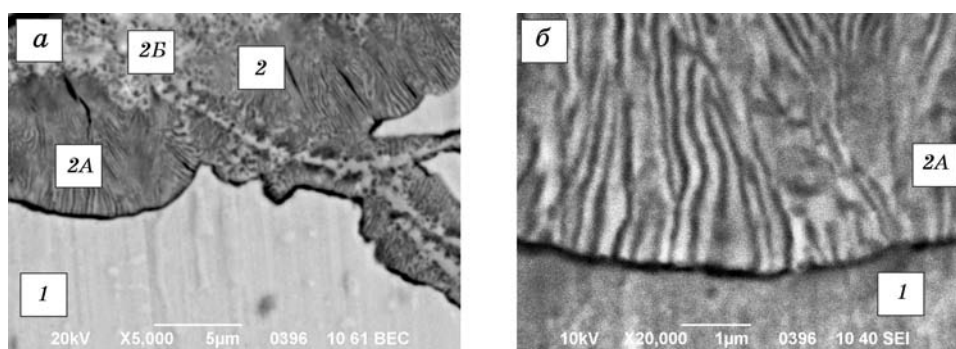
Після взаємодії в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$  тривалістю 5 год. під тиском водню 1 МПа при температурі 760°C виявлено <25% мас. вихідної



**Рис. 3.** Мікроструктура ступу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  після взаємодії з воднем під тиском 1,0 МПа тривалістю 2,5 год. за температури 770°C; 1 — фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; 2 — продукти розпаду  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ :  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$ ; 2A — високодисперсна область; 2B і 2B — низькодисперсні області; 4 — межа між фазою  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  та продуктами розпаду. СЕМ. контраст у зворотно відбитих електронах (ВЕС).

**ТАБЛИЦЯ 3.** Вміст елементів (ат.%) на різних ділянках мікроструктури стопу (рис. 3, в).

Ділянки аналізу	Co	Sm
1	96,5	3,5
2	96,6	3,4
3	96,4	3,6
4	95,5	4,5
5	89,6	10,4
6	89,4	10,6
7	89,2	10,8
8	95,5	4,5
9	95,2	4,8



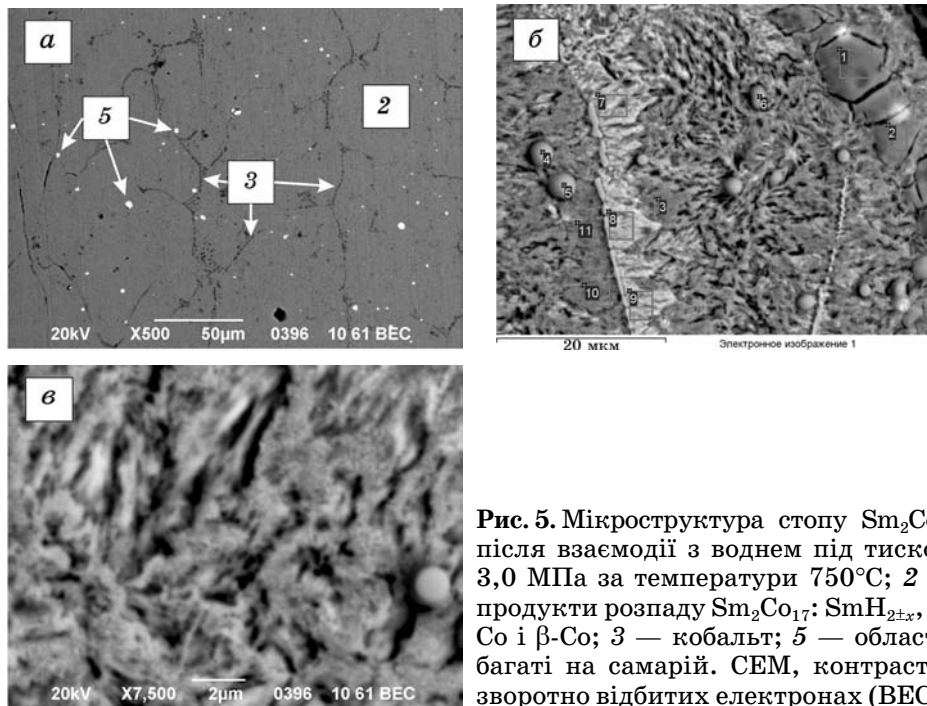
**Рис. 4.** Мікроструктура стопу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  після взаємодії з воднем після витримки 5 год. при  $760^\circ\text{C}$  під початковим тиском водню 1,0 МПа; 1 — фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; 2 — продукти диспропорціонування  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ :  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$ ; 2A — високодисперсна область; 2B — низькодисперсна область. СЕМ, контраст у зворотно відбитих електронах (ВЕС).

феромагнітної фази (табл. 1). У мікроструктурі стопу є дві різні області (рис. 4): ділянка 1 — це фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ; ділянка 2 — продукти диспропорціонування. В останній є дві частини з різною морфологією та дисперсністю фаз: 2A — ділянка колоно(волокну)подібної мікроструктури з високою дисперсністю фаз (рис. 4, б); 2B — ділянка круглих виділень гідриду самарію, оточених кобальтом. Довжина волокон кобальту і гідриду самарію дорівнює 2–3 мкм, а діаметр — 70–180 нм.

### 3.4. Мікроструктура стопу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , диспропорціонованого під тиском водню 3 МПа

Рентгеновим фазовим аналізом встановлено, що стоп після взаємо-





**Рис. 5.** Мікроструктура стопу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  після взаємодії з воднем під тиском 3,0 МПа за температури 750°C; 2 — продукти розпаду  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ :  $\text{SmH}_{2+x}$ ,  $\alpha$ -Co і  $\beta$ -Co; 3 — кобальт; 5 — області, багаті на самарій. СЕМ, контраст у зворотні відбитих електронах (ВЕС).

дії з воднем при температурі 750°C під тиском 3 МПа повністю диспропорціонував на  $\text{SmH}_{2+x}$ ,  $\alpha$ -Co і  $\beta$ -Co (табл. 1).

Мікроструктура стопу в нещавленому стані (рис. 5, а) подібна до мікроструктури вихідного (рис. 1, а): на загальному сірому фоні продуктів диспропорціонування (ділянка 2) є темні неправильної форми виділення кобальту (3) та білі вкраплення багаті на самарій фази (5).

Після щавлення шліфа розкриваються деталі мікроструктури стопу (рис. 5, б і в). В цілому, мікроструктура характеризується короткими колонами довільно орієнтованих зерен кобальту, оточених гідридом самарію. Вздовж ліній та навколо них, які у вихідному стопі були міжзерновими межами, утворилися області багаті на кобальт (рис. 5, б, ділянки 7–9 та табл. 4). Ширина їх досягає до 10 мкм. Виявлено кулі та утворення неправильної форми з високим вмістом самарію (рис. 5, б, ділянки 1, 2 і 4, 5 та табл. 4).

### 3.5. Мікроструктура стопу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , диспропорціонованого під тиском водню 4 МПа

Ступ, диспропорціонований при температурі 750°C під тиском водню 4 МПа, має такий самий фазовий склад, як і після диспропорціонування під тиском водню 3 МПа (табл. 1).

Для мікроструктури стопу характерне чітке розмежування воло-

**ТАБЛИЦЯ 4.** Вміст елементів (ат.%) на різних ділянках мікроструктури диспропорціонованого стопу (рис. 5, б).

Ділянки аналізу	Co	Sm
1	73,7	26,3
2	80,0	20,0
3	95,8	4,2
4	79,3	20,7
5	78,3	21,7
6	80,5	19,5
7	92,0	8,0
8	91,3	8,7
9	91,5	8,5
10	95,1	4,9
11	95,3	4,7

кон кобальту від оточуючого їх гідриду самарію (рис. 6, а і б, табл. 5). Стоп поділений на ділянки шириною  $\cong 10\text{--}20$  і довжиною  $>100$  мкм з різним орієнтуванням волокон кобальту: від перпендикулярних до площини рисунка до паралельних їй. На нещавленому шліфі спостерігаються листкоподібні ділянки без волокон кобальту. Після щавлення вся поверхня шліфа поділена на ділянки, на кожній з яких волокна кобальту орієнтовані приблизно паралельно одне до одного (рис. 6, в) і по-іншому, ніж на сусідніх.

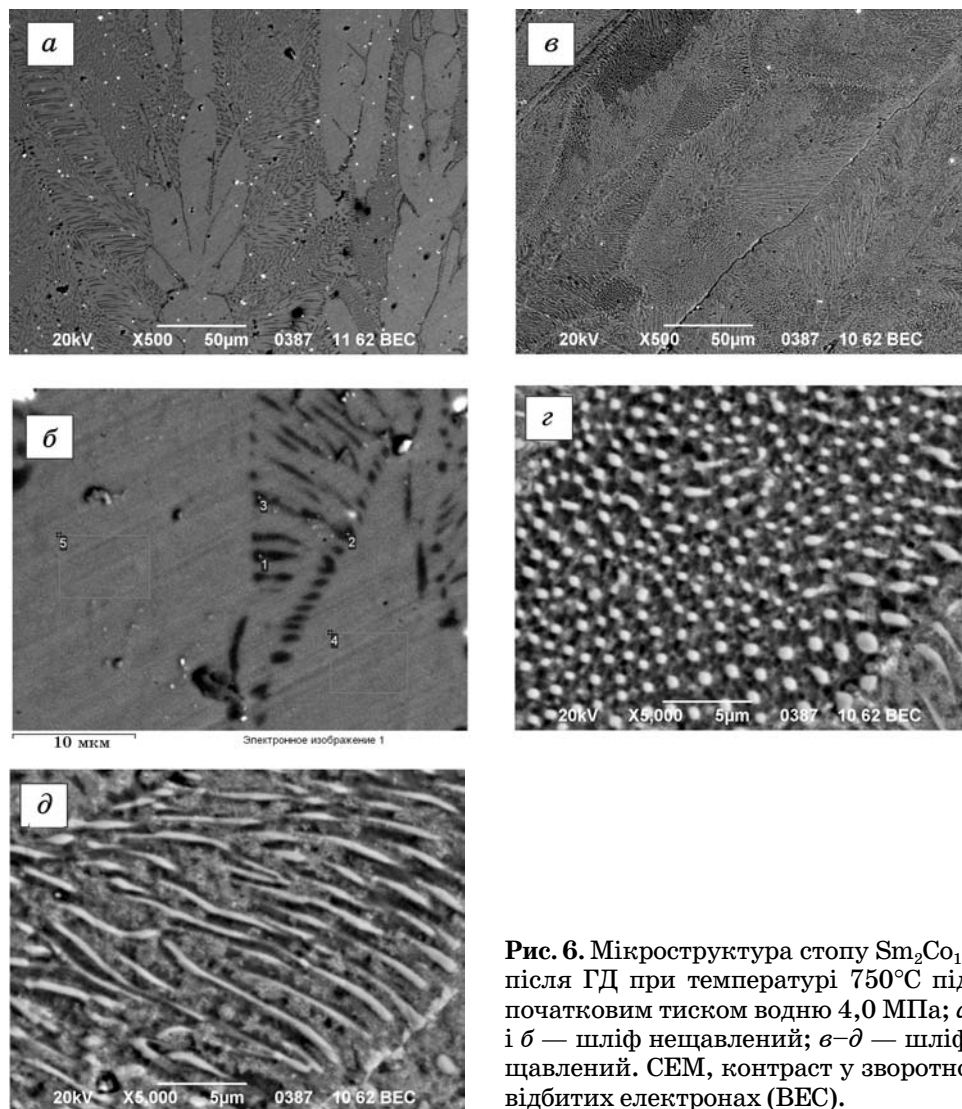
Після щавлення шліфа на ділянках, де волокна кобальту перпендикулярні до його поверхні, спостерігаються їх перерізи у вигляді білих кругів (рис. 6, г). Гідрид самарію вищавлено. Діаметр волокон кобальту  $\cong 200\text{--}600$  нм, і відстань між їх центрами  $\cong 900\text{--}1100$  нм.

Зі знімка ділянки мікроструктури, на котрій волокна кобальту паралельні поверхні шліфа, видно, що вони мають довжину до  $10\text{--}15$  мкм (рис. 6, д, білі волокна). Між ними є сірі ділянки гідриду самарію та темні пори, звідки він вищавлений.

#### 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Реакція диспропорціонування феромагнітних сполук системи самарій–кобальт, внаслідок взаємодії з воднем, розпочинається на межах зерен і поширюється до їх центру. Формування морфології продуктів диспропорціонування відбувається в три етапи. Біля лінії поділу «фаза  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ –продукти диспропорціонування фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ » продукти фазових перетворень  $\text{SmH}_{2\pm x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$  перебувають у високодисперсному стані. Зерна мають волокноподібну форму. Ширина цієї смуги коливається в межах  $2\text{--}3$  мкм.

Далі слідує смуга, приблизно такої ж ширини, в котрій зерна



**Рис. 6.** Мікроструктура сплаву  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  після ГД при температурі  $750^\circ\text{C}$  під початковим тиском водню  $4,0\text{ МПа}$ ; *a* і *б* — шліф нещавлений; *в*–*д* — шліф щавлений. СЕМ, контраст у зворотно відбитих електронах (ВЕС).

фаз-продуктів диспропорціонування укрупнюються. Одночасно із зерен-волокон утворюються зерна неправильної форми. На третьому етапі кобальт знову виділяється у вигляді волокон. Однак тепер вони укрупнені: більшого діаметра та значно довші. Зерна гідриду самарію дрібніші, ніж зерна кобальту.

Розміри ділянок з різною мікроструктурою продуктів диспропорціонування, морфологія продуктів диспропорціонування залежать від умов фазового перетворювання: тиску водню, температури, тривалості реакції. Якщо збільшити тривалість витримки при

**ТАБЛИЦЯ 5.** Вміст елементів (ат.%) на різних ділянках мікроструктури стопу (рис. 6, б).

Ділянки аналізу	Co	Sm
1	96,8	3,2
2	96,1	3,9
3	95,6	4,4
4	89,4	10,6
5	89,5	10,5

тиску водню 1 МПа з 0 і 2,5 год. до 5 год., то ширина ділянки з тонкими волокнами зростає.

Морфологія продуктів диспропорціонування, одержаних при тисках водню 3 і 4 МПа, різна. Після реакції при нижчому тиску водню формується суміш фаз  $\text{SmH}_{2+x}$ ,  $\alpha\text{-Co}$  і  $\beta\text{-Co}$  з високодисперсними зернами неправильної форми. Фазове перетворювання при вищому тиску водню завершується формуванням у стопі тонких довгих волокон кобальту та високодисперсного гідриду самарію. Слід зауважити, що через нерівномірність щавлення шліфів досліджуваних матеріалів (швидкість взаємодії гідриду самарію з щавником значно вища, ніж кобальту) продукти диспропорціонування потрібно дослідити методом просвітної електронної мікроскопії. Це дозволить одержати чіткішу картину мікроструктури гідриду самарію (області між волокнами кобальту).

Загальні закономірності зміни мікроструктури в стопах самарій-кобальт під час диспропорціонування у водні такі ж, як і в стопах системи неодим-залізо-бор [17]. Реакція розпочинається на межах зерен. Існують принаймні дві області мікроструктури продуктів диспропорціонування — високодисперсна колоподібна і низькодисперсна із округленими зернами.

## 5. ВИСНОВКИ

Дослідженнями змін мікроструктури стопу на основі сполуки  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  під час звичайного гідрування, диспропорціонування в системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$  встановлено, що реакція диспропорціонування розпочинається на межах зерен фази  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Морфологія продуктів диспропорціонування залежить від тиску водню і тривалості взаємодії.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. F. Kneller and R. Hawing, *IEEE Trans. Magn.*, **27**: 3588 (1991).

2. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, **55**: 2078 (1984).
3. L. Schultz, J. Wecker, and E. Hellstern, *J. Appl. Phys.*, **61**: 3583 (1987).
4. B. Z. Cui, W. F. Li, and G. C. Hadjipanayis, *Acta Mater.*, **59**: 563 (2011).
5. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets. NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. C. Hadjipanayis), vol. **118**, p. 13 (2002).
6. O. Gutfleisch, G. Drazic, C. Mishima, and Y. Honkura, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, No. 5-1: 2958 (2002).
7. O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I. R. Harris, *J. Magn. Magn. Mater.*, **147**: 320 (1995).
8. Y. Honkura, C. Mishima, N. Hamada, and H. Mitarai, *Proc. 17-th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications (Aug. 18-22, 2002)* (Newark, Delaware: 2002), p. 52.
9. M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Muller, and L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 8: 5666 (1999).
10. O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein, K.-H. Muller, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, No. 20: 3001 (1998).
11. A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Muller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**: 73 (1999).
12. І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк, Ю. Г. Путілов, А. М. Тростянчин, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, **37**, № 4: 15 (2001).
13. И. И. Булык, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин, Г. М. Григоренко, В. А. Костин, Т. Г. Транова, С. Г. Григоренко, *Современная электрометаллургия*, № 3: 42 (2004).
14. І. І. Булик, П. Я. Лютий, А. М. Тростянчин, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 6: 807 (2011).
15. <http://www.ccp14.ac.uk>
16. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>
17. O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, and I. R. Harris. *J. Magn. Magn. Mater.*, **147**: 320 (1995).