

ВПЛИВ УМОВ ПОМЕЛУ У ВОДНІ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА АНІЗОТРОПІЮ СПЛАВУ $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$

І. І. БУЛИК, І. В. БОРУХ, А. М. ТРОСТЯНЧИН

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

Методом рентгенівського аналізу досліджено вплив параметрів помелу сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ в планетарному млині у водні на його фазовий склад та анізотропію. Встановлено, що внаслідок помелу з частотами 300 г/хв тривалістю 72; 24 і 12 h та 200 г/хв тривалістю 24 h фаза зі структурою типу CaCu_5 частково розпадається або переходить в аморфний стан. Показано, що після помелу з частотами 300 г/хв тривалістю 6 h; 200 г/хв тривалістю 12 і 6 h та 100 г/хв тривалістю 24 h частинки порошоків анізотропні.

Ключові слова: феромагнетна фаза, SmCo_5 , магнетна анізотропія, водневі технології, помел у водні, ініційовані воднем фазові перетворення.

Водневе оброблення феромагнетних сплавів, зокрема шляхом поєднання помелу у водні та воднево-вакуумного термічного оброблення (гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування – ГДДР), є перспективним технологічним підходом для отримання магнетноанізотропних матеріалів з високодисперсною мікроструктурою [1] та високими властивостями [2]. Таким способом (комбінованим водневим обробленням) сформовано частково нанорозмірну мікроструктуру в сплавах на основі SmCo_5 . Однак вона негомогенна і на окремих ділянках груба, що унеможливує отримання найвищих магнетних властивостей. Гомогенізувати матеріал під час ГДДР, зокрема, його заключного етапу десорбування, рекомбінування, можна підвищенням температури або тривалості реакції. Однак це може спричинити ріст зерен і зруйнувати наноструктуру (розмір зерен >100 nm). Уникнути небажаного укрупнення можна шляхом легування певними елементами, які за мінімального вмісту сповільнюють ріст зерен і практично не впливають на експлуатаційні властивості. Для цього на основі літературних даних вибрали цирконій. Так, невеликою кількістю цирконію легують феромагнетні матеріали системи Sm–Co, зокрема, на основі фази зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, щоб отримати багатофазні сплави, які за відповідних режимів термообробки мають високу коерцитивну силу [3]. Аналогічний вплив має цирконій у сплавах на основі інших сполук системи самарій–кобальт [4, 5]. Іншим вирішальним наслідком легування сплавів цирконієм є здрібнення їх мікроструктури [6, 7], спричинене сповільненням росту кристалів.

На першому етапі комбінованого водневого оброблення насичений воднем сплав мелють у планетарному млині для попереднього здрібнення його мікроструктури. Результати помелу залежать від багатьох параметрів: співвідношення між масами мелючих куль та матеріалу, який мелють, частоти обертання камери млина, тривалості процесу, середовища тощо. Для вибору параметрів оброблення необхідно виробити критерії, яким повинен відповідати розмелений матеріал. Тут вибрані такі критерії: збереження феромагнетної фази та магнетна анізотропія частинок порошку. Перша вимога обумовлена тим, що фізичний механізм здрібнення мікроструктури шляхом воднево-вакуумного термічного оброблення

ґрунтується на фазовому перетворюванні – розпаді феромагнетної фази у водні та її рекомбінуванні у вакуумі. У зв'язку з цим режими помелу повинні бути такі, щоб феромагнетна фаза не розпалася на інші. Крім того, магнети системи самарій–кобальт виготовляють методом порошкової металургії, частинки порошку повинні бути магнетноанізотропними. Отримати такі частинки з високодисперсною мікроструктурою шляхом ГДДР можна, якщо застосувати цей підхід до анізотропних частинок з грубою мікроструктурою.

Вплив умов помелу сплаву на основі SmCo_5 у водні на його фазовий склад частково досліджено раніше [8]. Зокрема, показано, що з підвищенням частоти обертання камери млина у сплаві підвищуються механічні напруження та здрібнюється його мікроструктура. За найвищої частоти (600 г/м) сплав диспропорціонує, якщо тривалість помелу >1 h. З підвищенням частоти під час помелу знижується анізотропія частинок розмеленого матеріалу [1].

Мета роботи – вивчити вплив тривалості помелу сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ у водні за частот 300 г/м і нижче на його фазовий склад та магнетну анізотропію частинок порошку.

Методика випроб. Зразки сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Сплав мололи в однокамерному планетарному млині Pulverisette-6. Камера і кулі для помелу виготовлені з нержавної сталі. Камеру вакуумували до $(1\dots5)\cdot 10^{-2}$ Па і подавали водень до тиску 2,0 МПа. Насичений воднем сплав мололи у водні під тиском 1,0 МПа. Частота обертання камери млина 300, 200 і 100 г/м, тривалість помелу 72, 24, 12 та 6 h.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) матеріалів виконували, знімаючи порошкові дифрактограми на дифрактометрі ДРОН-2.0М (FeK_α -випромінювання), які розшифровували за допомогою пакетів програм PowderCell [9] та FullProf [10]. Для перевірки наявності магнетної анізотропії в порошок сплаву застосовували рентгенівський аналіз. Порошок змішували з епоксидним клеєм, а потім для орієнтування частинок суміш поміщали у магнетне поле електромагнету і витримували до повного затвердіння клею. Кристалографічна вісь c та вісь легкого намагнетчування фази зі структурою типу CaCu_5 ($\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$) напрямлені однаково. Якщо частинки порошку анізотропні, то в магнетному полі вони орієнтуються віссю легкого намагнетчування в напрямку ліній напруженості поля. Епоксидний клей фіксує їх у такому положенні (порошок текстурований). За зміною інтенсивності піків на дифрактограмах, знятих з текстурованого порошку [11], оцінювали анізотропію частинок.

Результати досліджень. Помел сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ за частоти обертання камери млина 300 г/м тривалістю 72 h завершується повним розпадом (диспропорціонуванням) вихідної фази зі структурою типу CaCu_5 (див. таблицю) та аморфізацією отриманих продуктів. За результатами РФА виявлено дуже широкі піки кобальту (рис. 1a). Аналогічні результати отримали після скорочення тривалості помелу до 24 h. Дифрактограма, отримана після помелу впродовж 12 h, свідчить про можливі серед продуктів взаємодії залишки фази зі структурою типу CaCu_5 у рентгеноаморфному стані (рис. 1b).

Після зменшення тривалості помелу до 6 h РФА виявив сильнонапружену фазу зі структурою типу CaCu_5 та, ймовірно, фазу $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$ (див. таблицю, рис. 1c). Частинки порошку анізотропні, про що свідчить значне збільшення інтенсивності піка (002) фази зі структурою типу CaCu_5 (рис. 1d). Необхідно зазначити, що кристалографічна вісь c обох фаз ($\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ і $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$) у частинках порошку розмеленого сплаву напрямлена однаково.

Умови помелу та фазовий склад сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$

ν , rpm	τ , h	Фаза	Параметри ґратки, Å	
			a	c
300	72	ht-Co	–	–
	24	ht-Co	–	–
	12	ht-Co $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$	– –	– –
	6	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$	4,982(7) 5,028(3)	3,992(9) 48,215(1)
200	24	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ ht-Co	4,990(6) 3,540(4)	3,980(4) –
	12	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_7$	5,082(8) 5,042(7)	3,923(1) 24,188(6)
	6	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$	5,000(9)	3,971(3)
100	24	$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$	5,000(2) 5,008(4)	4,004(1) 48,067(7)

Після помелу сплаву за частоти 200 rpm тривалістю 24 h фаза $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$ частково розпадається (див. таблицю, дифрактограма подібна до поданої на рис. 1b). За результатами РФА виявили кобальт та сильнонапружену й високодисперсну фазу зі структурою типу CaCu_5 . Частинки порошку частково текстуруються в магнетному полі. Зі зменшенням тривалості помелу до 12 h знижуються механічні напруження фази зі структурою типу CaCu_5 (рис. 1e). Крім неї у сплаві утворилася, ймовірно, фаза $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_7$. Частинки порошку анізотропні і текстуруються у магнетному полі (рис. 1f).

Сплав, розмелений упродовж 6 h, має фазу зі структурою типу CaCu_5 (див. таблицю, рис. 1g), а також неідентифіковані продукти. Частинки порошку анізотропні (рис. 1h).

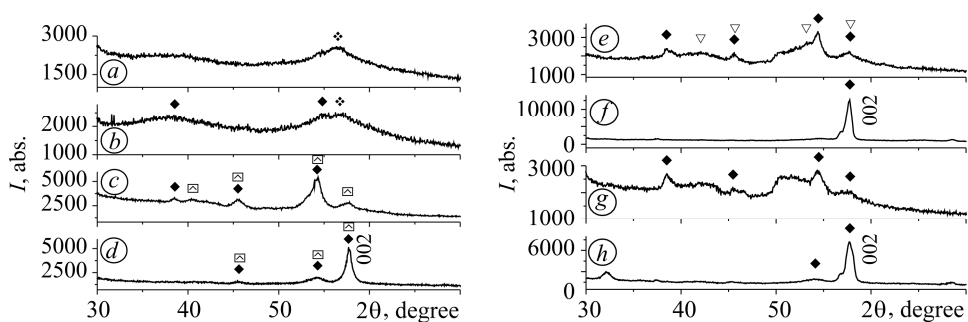


Рис. 1. Дифрактограми порошків сплаву $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$, розмеленого у водні за різних параметрів помелу: частота обертання камери млина $\nu = 300$ rpm, тривалість помелу: 72 h (a); 12 h (b); 6 h (c, d); $\nu = 200$ rpm, 12 h (e, f); 6 h (g, h); d, f і h – дифрактограми зняті з порошку, орієнтованого в магнетному полі. ♦ – ht-Co; ◆ – $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$; ⊠ – $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$; ▽ – $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_7$.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{SmCo}_{4,8}\text{Zr}_{0,2}$ alloy milled in hydrogen at different milling parameters: frequency $\nu = 300$ rpm, ball-milling time: 72 h (a); 12 h (b); 6 h (c, d); $\nu = 200$ rpm, 12 h (e, f); 6 h (g, h); d, f and h – X-ray patterns measured for a powder oriented in the magnetic field. ♦ – ht-Co; ◆ – $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$; ⊠ – $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$; ▽ – $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_7$.

Після помелу сплаву за частоти обертання камери планетарного млина 100 грт тривалістю 24 h більшість фази зі структурою типу CaCu_5 перетворюється у фазу $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$ (див. таблицю, рис. 2a). Частинки порошку анізотропні і орієнтуються в магнетному полі віссю c обох фаз в одному напрямку (рис. 2b).

Для відновлення вихідного фазового складу розмелених у водні матеріалів виконали серію експериментів з їх відпалу в динамічному форвакуумі за температури 950°C . За результатами РФА в усіх випадках виявили від 7 до 12% окислу самарію, кобальт та інтерметаліди $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$, $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_{17}$ та $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$. Через високу дисперсність порошків вони хімічно високоактивні. Внаслідок цього, частина самарію виводиться із взаємодії з кобальтом через утворення ним високостабільних окислів. В результаті цього в сплаві формуються фази з низьким вмістом самарію.

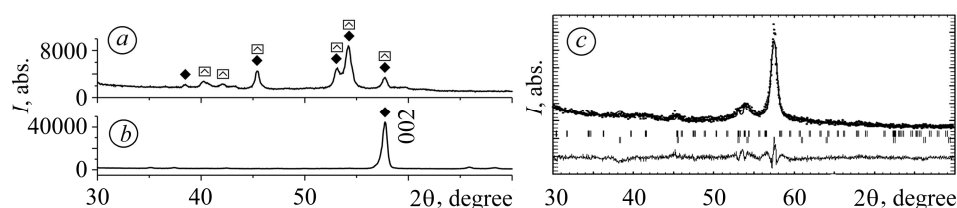


Рис. 2. Дифрактограми порошків сплаву $\text{SmCo}_{4.8}\text{Zr}_{0.2}$, розмеленого у водні: $\nu = 100$ грт, $\tau = 24$ h (a, b); $\nu = 300$ грт, $\tau = 6$ h (c); b і c – дифрактограми знято з порошку, орієнтованого в магнетному полі. \blacklozenge – $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$; \square – $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $\text{SmCo}_{4.8}\text{Zr}_{0.2}$ alloy milled in hydrogen: frequency $\nu = 100$ rpm, ball-milling time 24 h (a, b); 300 rpm, $\tau = 6$ h (c); b and c – X-ray patterns measured for a powder oriented in the magnetic field. \blacklozenge – $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$; \square – $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$.

Обговорення результатів. За отриманими результатами можемо окреслити верхні межі параметрів помелу сплавів на основі SmCo_5 (частоти обертання камери планетарного млина і тривалості), які відповідають критеріям придатності для оброблення у водні з метою здрібнення мікроструктури і отримання порошків з магнетноанізотропними частинками. Так, помел з частотою обертання камери млина 300 грт повинен тривати менше 6 h, оскільки порошок, розмелений впродовж 6 h, текстурується частково. Якщо молоти сплав з частотою 200 грт, то тривалість помелу повинна бути меншою 12 h, а з частотою 100 грт – менше 24 h. Нижню межу тривалості ще необхідно встановити.

Дифрактограми, зняті з розмелених зразків, недостатньої якості для точного визначення природи всіх фаз. Тому структуру другої фази ($\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Zr})_7$ і $\text{Sm}_5(\text{Co}, \text{Zr})_{19}$), яка утворюється внаслідок розмелу литого сплаву, можемо лише припускати. Однак заслуговує на увагу такий факт. Піки на дифрактограмах, знятих з текстурованих порошків, мають форму притаманну тим, які утворені внаслідок накладання кількох піків (рис. 2c). Порівняння їх з теоретичними піками фаз SmCo_5 та $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ підтверджує це припущення. З цього можна зробити висновок про однакову орієнтацію кристалографічної осі c цих фаз.

Друга фаза у розмеленому матеріалі, крім $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Zr})_5$, не є перешкодою для подальшого його оброблення ГДДР. Ці додаткові фази під час воднево-вакуумного оброблення зазнають аналогічних перетворень – диспропорціонують і рекомбінують – і через це не порушують механізму необхідних процесів.

ВИСНОВКИ

Уточнено параметри першого етапу водневого оброблення (помелу) сплаву $\text{SmCo}_{4.8}\text{Zr}_{0.2}$ для здрібнення його мікроструктури з отриманням магнетноанізотропних частинок. Встановлено, що за частоти обертання камери млина 300 грт

сплав необхідно молоти менше 6 h, за частоти 200 rpm – менше 12 h, а за частотою 100 rpm – менше 24 h.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеновського аналізу досліджено вплив параметрів помола сплава $\text{SmCo}_{4.8}\text{Zr}_{0.2}$ в планетарній мельниці в водороді на його фазовий склад і анізотропію. Установлено, що в результаті помола з частотами 300 rpm довільністю 72; 24 і 12 h і 200 rpm довільністю 24 h фаза со структурою типу CaCu_5 частково розпадається або переходить в аморфне стан. Показано, що після помола з частотами 300 rpm продовільністю 6 h; 200 rpm довільністю 12 і 6 h і 100 rpm довільністю 24 h частини порошків анізотропні.

SUMMARY. The influence of milling conditions in hydrogen on phase content and anisotropy of $\text{SmCo}_{4.8}\text{Zr}_{0.2}$ alloy was investigated by means of X-ray analysis. The alloy was milled with mill chamber rotation frequencies 300, 200 and 100 rpm for 72; 24, 12 and 6 h. It was found that the phase with CaCu_5 -type structure partially disproportionates or transformed into amorphous state after milling with frequency 300 rpm for 72, 24 and 12 h as well as at 200 rpm for 24 h. The powder particles are anisotropic due to milling at 300 rpm for 6 h, 200 rpm for 12 and 6 h, 100 rpm for 24 h.

1. Булик І. І., Панасюк В. В. Водень як технологічне середовище для формування наноструктури у феромагнетних Sm-Co сплавах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – № 1. – С. 9–18.
(Bulyk I. I., Panasyuk V. V. Hydrogen as a technological medium for the formation of nanostructures in Sm-Co ferromagnetic alloys // Materials Science. – 2012. – **48**, № 1. – P. 1–11.)
2. Влияние водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава KC37 (SmCo_5 -основа) / И. И. Булик, В. Н. Варюхин, В. Ю. Таренков, В. В. Бурховецкий, С. Л. Сидоров // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – **23**, № 4. – С. 67–82.
3. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets / O. Gutfleisch, K.-H. Müller, K. Khlopkov, M. Wolf, A. Yan, R. Schäfer, T. Gemming, and L. Schultz // Acta Materialia. – 2006. – **54**. – P. 997–1008.
4. Structure and magnetic properties of $\text{SmCo}_{7-x}\text{Zr}_x$ alloys ($x = 0-0.8$) / M. Q. Huang, W. E. Wallace, M. McHenry, Q. Chen, B. M. Ma // J. Appl. Phys. – 1998. – **83**. – P. 6718–6720.
5. Zr and Si co-substitution for SmCo_7 alloy with enhanced magnetic properties and improved oxidation and corrosion resistances / D. Y. Feng, Z. W. Liu, G. Wang, Z. G. Zheng, D. C. Zeng, Z. Li, and C. Q. Zhang // J. All Com. – 2014. – **610**. – P. 341–346.
6. Influence of Zr content on microstructure and mechanical properties of implant Ti–35Nb–4Sn–6Mo–xZr alloys / S. J. Dai, Y. Wang, F. Chen, X.-Q. Yu, and Y.-F. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – **23**. – P. 1299–1303.
7. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{75-x}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ ($x = 0-6$) alloys / Y. Zhou, Y. Li, X. Yang, Z. Cui, and S. Zhu // J. AllCom. – 2009. – **486**. – P. 628–632.
8. Особливості взаємодії з воднем розмеленого сплаву на основі SmCo_5 / І. І. Булик, А. М. Тростяничин, П. Я. Лютий, В. В. Бурховецький // Порошкова металургія. – 2013. – № 9/10. – С. 56–66.
9. Kraus W., Nolze G. PowderCell 2.0 for Windows. – <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell>.
10. An introduction to the program FullProf 2000 Juan Rodriguez-Carvajal. – <http://www.ill.eu/sites/fullprof>.
11. 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.

Одержано 20.04.2015