

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ВЗАЄМОДІЇ СПЛАВУ НА ОСНОВІ SmCo_5 З ВОДНЕМ НИЗЬКОГО ТИСКУ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД

I. I. БУЛИК, А. М. ТРОСТЯНЧИН, П. Я. ЛЮТИЙ

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

Диференціальним термічним та рентгенівським фазовим аналізами досліджено взаємодію з воднем сплаву на основі SmCo_5 з домішками фази SmCo_3 під початковими тисками водню 0,3; 0,4; 0,5 і 0,6 МПа, при температурах 713 і 913 К та витримванні 2 і 5 h. При 713 К з воднем взаємодіє тільки сполука SmCo_3 з утворенням неідентифікованих фаз. При 913 К і тиску 0,3 та 0,4 МПа, $\tau = 2$ і 5 h сплав частково диспропорціонує на гідрид самарію і кобальт. Повне диспропорціонування встановлено за тисків 0,5 і 0,6 МПа і витримці $\tau = 2$ і 5 h. У вакуумі при 1223 К продукти диспропорціонування рекомбінують у вихідні фази.

Ключові слова: феромагнетні сплави Sm-Co , гідрування, диспропорціонування, десорбція, рекомбінація, фазові перетворення.

Застосування процесу гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР), щоб отримати висококоерцитивні магнетні порошки на основі сплавів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ та $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, дає позитивні результати [1, 2]. Досліджено [3–5] його особливості в однофазних сполуках системи самарій–кобальт та виявлено поліпшення їх магнетних властивостей. Через високу термодинамічну стабільність самарій–кобальтових сплавів використовували водень під порівняно високим тиском, або помел у ньому. Вивчено також умови та фазовий склад продуктів ГДДР у промислових сплавах на основі сполук SmCo_5 [6] та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [7]. Зокрема, показано, що сплав на основі SmCo_5 за тиску $P_{\text{H}_2} \approx 3\text{...}5$ МПа під час звичайного та солід-ГД при ~ 853 К диспропорціонує на гідрид самарію та кобальт. Використовувати водень такого високого тиску на виробництві небезпечно, тому важливо встановити умови диспропорціонування за нижчого тиску. Показано [8], що під час нагрівання сплаву на основі SmCo_5 (який містить також домішкову фазу SmCo_3) у водні при $P_{\text{H}_2} = 0,3\text{...}0,75$ МПа протікає декілька фазових перетворень. Рентгенівським фазовим аналізом (РФА) встановлено, що при температурі, близькій до кімнатної, утворюються гідриди на основі фаз – компонентів сплаву. При 413 К відбувається перетворення домішкової фази SmCo_3 , при 523 К розпадається гідрид фази SmCo_5 . При 838 К сплав частково диспропорціонує на SmH_{2+x} та Co , а при 1058 та 1188 К розпадається гідрид самарію, що утворився під час диспропорціонування. Виявлено також вплив витримання системи сплав–водень упродовж 0,5...5 h при температурі вище 1173 К на продукти взаємодії. Однак умов повного диспропорціонування феромагнетної фази SmCo_5 не встановлено. Враховуючи часткове її диспропорціонування у водні за низького тиску при температурі ~ 838 К, а також те, що ініційовані воднем фазові перетворення можуть бути тривалі в часі [9], дослідили кінетику взаємодії у системі сплав КС37–водень (витримка 2 і 5 h) при 713 і 913 К, тобто до і вище температури диспропорціонування. Ставили мету детально вивчити закономірності ініційованих воднем низького тиску ($P_{\text{H}_2} = 0,3\text{...}0,6$ МПа) фазових перетворень у сплаві на основі SmCo_5 .

Методика експерименту. Досліджували виливок промислового сплаву КС37, витоплений в індукційній печі. Взаємодію сплаву з воднем вивчали, використовуючи диференціальний термічний аналіз (ДТА) під час гідрування, диспропорціонування (ГД) та міряючи рівень вакууму в камері під час десорбування, рекомбінування (ДР) [10]. Швидкість нагрівання у водні та вакуумі 5 К/мін, швидкість охолодження неконтрольована (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Тиск водню $P_{H_2} = 0,3; 0,4; 0,5$ і $0,6$ МПа; рекомбінували у вакуумі $\approx 10^{-2}$ Па при температурі до 1223 К. Рентгенівський фазовий аналіз виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі HZG-4A (FeK $_{\alpha}$ -випромінювання). Фази та їх кількісний вміст визначали за допомогою програми PowderCell [11], порівнюючи експериментальні дифрактограми з теоретичними чистих металів, бінарних сполук та їх гідридів. Періоди кристалічних ґраток уточнювали за пакетом програм FullProf [12].

Результати досліджень. Взаємодія у системі сплав КС37–водень при 713 К. Вплив тиску водню на фазовий склад продуктів взаємодії після витримування 2 h. За даними РФА, сплав КС37 – двофазний (рис. 1a) і містить феромагнетну SmCo $_5$ та домішкову SmCo $_3$ фази. Після витримування його 2 h у водні під тиском 0,3... 0,6 МПа виявлено фазу SmCo $_5$ та неідентифіковані продукти перетворення фази SmCo $_3$. Періоди ґратки сполуки SmCo $_5$ коливаються в межах $a = 0,50105... 0,50130$ nm, $c = 0,39703... 0,39720$ nm. Імовірно, склад продуктів перетворення фази SmCo $_3$ внаслідок взаємодії з воднем залежить від його тиску (рис. 1b–d). Зокрема, після взаємодії сплаву з воднем під тиском 0,3 МПа на дифрактограмі появились піки неідентифікованої/неідентифікованих фази/фаз в інтервалі кутів $2\theta = 60...65^\circ$ (рис. 1b). За тиску водню 0,4 МПа інтенсивність рентгенівських відбиттів у цьому діапазоні збільшилася і виникло ще кілька таких піків (рис. 1c). А при 0,5 і 0,6 МПа їх кількість ще більша (рис. 1d).

Фазовий склад продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем низького тиску після витримування 5 h. Зі збільшенням тривалості взаємодії сплаву КС37 з воднем низького тиску до 5 h фаза SmCo $_5$ не змінюється. Періоди її ґратки коливаються в межах $a = 0,50078... 0,50103$ nm, $c = 0,39721... 0,39723$ nm. Продуктів перетворення фази SmCo $_3$ неідентифіковано. За всіх тисків дифрактограми сплавів подібні до поданої на рис. 1b. Інтенсивності неідентифікованих піків у діапазоні $60...65^\circ$ коливаються.

Фазовий склад продуктів взаємодії при 913 К. Взаємодія сплаву КС37 з воднем під тиском 0,3 МПа з витримкою 2 h призводить до повного диспропорціонування фази SmCo $_3$ та часткового розпаду фази SmCo $_5$ на гідрид самарію та кобальт (рис. 2a і таблиця). За витримки 5 h фази SmCo $_3$ також не виявлено, а ступінь розпаду сполуки SmCo $_5$ зростає (рис. 2b і таблиця). Аналогічні результати отримано за тиску $P_{H_2} = 0,4$ МПа та витримки 2 та 5 h. При $P_{H_2} = 0,5$ МПа і $\tau = 2$ і 5 h серед продуктів взаємодії сплаву з воднем домінують гідрид самарію та кобальт (рис. 2c і таблиця). Крім того, є залишки фази SmCo $_5$, кількість якої зменшується з тривалістю взаємодії. А при $P_{H_2} = 0,6$ МПа і витримці 2 h обидві фази диспропорціонують на гідрид SmH $_{2+x}$ і Co (рис. 2d і таблиця). Також є сліди фази SmCo $_5$. Сплав, диспропорціонований у водні при $P_{H_2} = 0,6$ МПа упродовж 2 h, рекомбінує після нагріву у вакуумі до 1223 К з відновленням вихідних фаз і гомогенізується (рис. 2e і таблиця).

Обговорення результатів. Для зниження тиску під час ГД самарій-кобальтових сплавів використали інший аспект фазових перетворень. Тиск низили до рівня, коли реакція вже протікає, хоча дуже повільно. Температуру (913 К) взаємодії задали вище температури піка на кривій ДТА [8], який спричинило диспро-

порціонування феромагнетної фази SmCo_5 . Тривалість фазових перетворень збільшили настільки, щоб вони завершилися повністю. Встановили, що тиск $P_{\text{H}_2} = 0,5 \dots 0,6$ МПа достатній для диспропорціонування, а витримка $2 \dots 5$ h – для завершення цієї реакції (рис. 3, диспропорціонований сплав містить сліди вихідної фази SmCo_5). Так встановили оптимальні для практичного застосування умови ГД у сплаві на основі SmCo_5 для його обробки методом ГДДР. Виявили, що за однакової тривалості взаємодії зі збільшенням тиску водню підвищується ступінь диспропорціонування фази SmCo_5 .

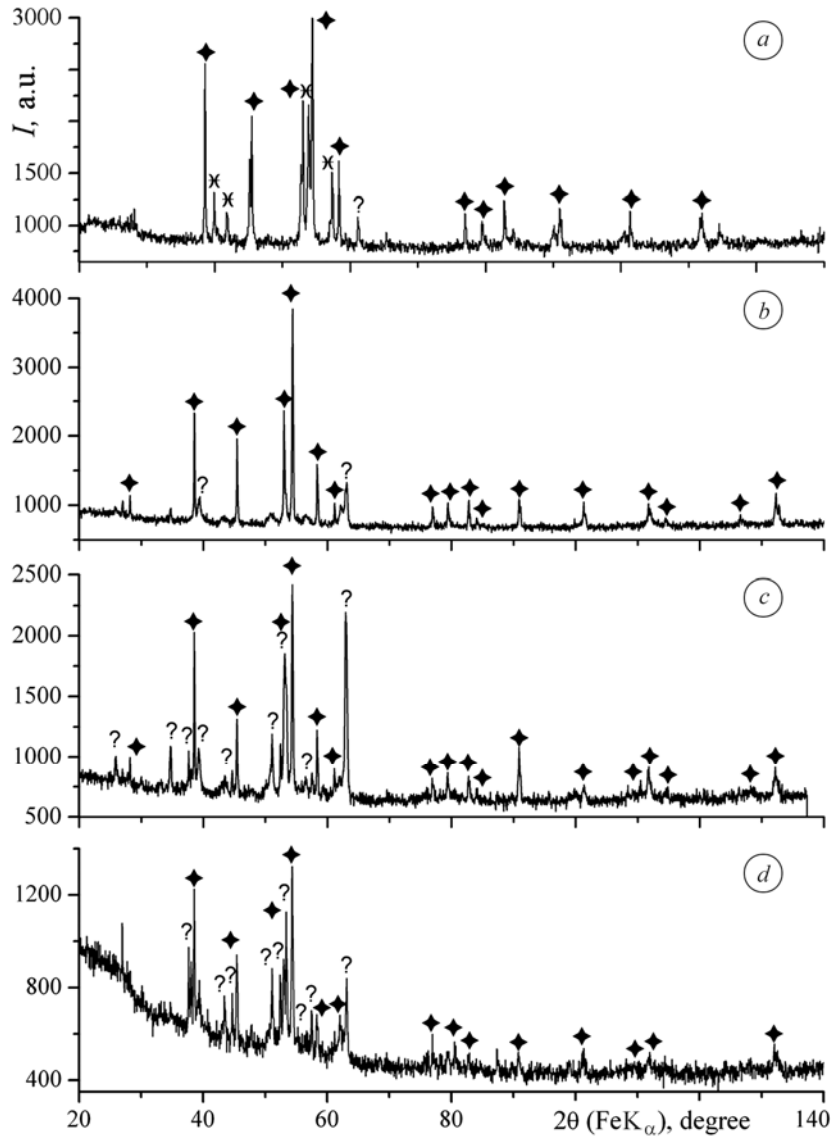


Рис. 1. Дифрактограми вихідного сплаву КС37 (а) та продуктів взаємодії у системі КС37– H_2 після витримування 2 h при 713 К під тиском водню 0,3 (b); 0,4 (c) та 0,5 (d) МПа: \blacklozenge – SmCo_5 ; \times – SmCo_3 ; ? – неідентифіковані фази, які утворюються за різних умов взаємодії.

Fig. 1. X-ray powder patterns of the initial KC37 alloy (a) and interaction products in KC37– H_2 system after 2 h annealing at 713 K under hydrogen pressure 0.3 (b); 0.4 (c) and 0.5 (d) MPa: \blacklozenge – SmCo_5 ; \times – SmCo_3 ; ? – unidentified phases, formed under different interaction conditions.

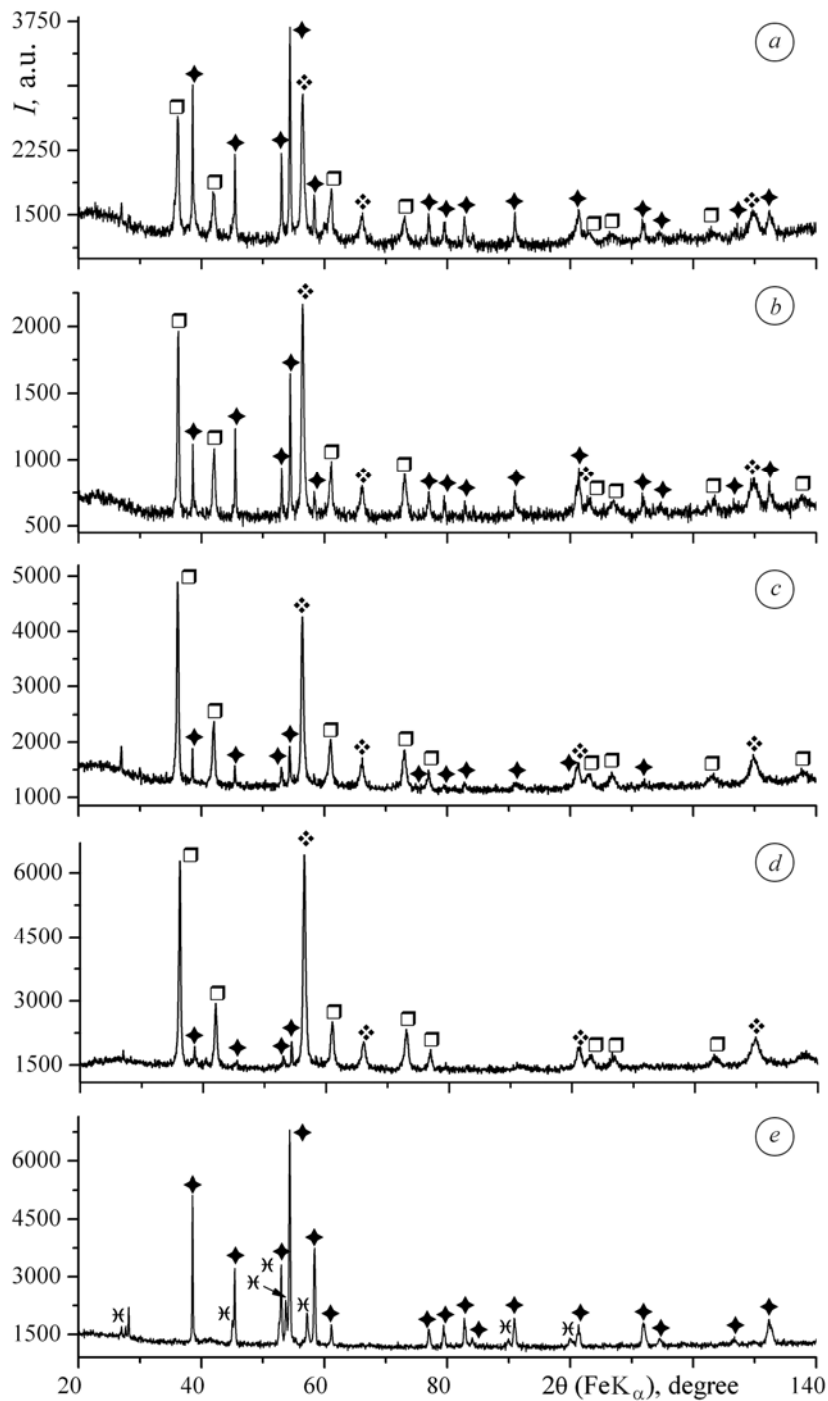


Рис. 2. Дифрактограми продуктів взаємодії у системі сплав KC37–H₂ після витримування при 913 К під тиском водню 0,3 МПа упродовж 2 (а) і 5 h (b) і під тиском 0,5 (c) і 0,6 МПа (d) упродовж 2 h, а також продукти його рекомбінації (e):
 ◆ – SmCo₅; ✕ – SmCo₃; □ – SmH_{2.33}; ❖ – Co.

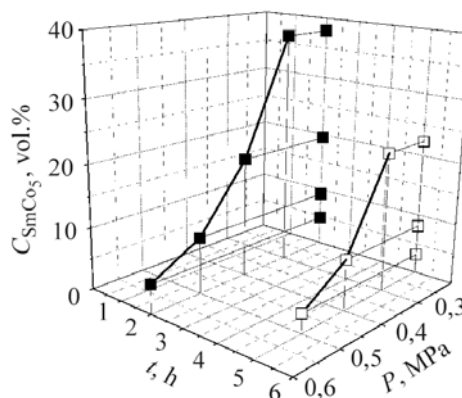
Fig. 2. X-ray powder patterns of the interaction products in KC37–H₂ system after annealing at 913 K under hydrogen pressure 0.3 MPa, duration 2 (a) and 5 h (b) and under pressure 0.5 (c) and 0.6 MPa (d) duration 2 h and it recombination products (e):
 ◆ – SmCo₅; ✕ – SmCo₃; □ – SmH_{2.33}; ❖ – Co.

Фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем низького тиску при 913 К

Умови взаємодії		Фаза	Періоди ґратки, nm		Вміст фаз, vol.%
P_{H_2} , МПа	τ , h		a	c	
Вихідний сплав		SmCo ₅	0,4980(3)	0,3954(3)	59,7
		SmCo ₃	0,5006(2)	2,4210(7)	40,3
0,3	2	SmCo ₅	0,50075 (8)	0,3972 (1)	37,9
		SmH _{2±x}	0,5397 (1)	–	18,9
		β-Co	0,35493 (6)	–	43,2
0,3	5	SmCo ₅	0,50077 (4)	0,39718 (6)	22,3
		SmH _{2±x}	0,53889 (9)	–	22,6
		β-Co	0,3548 (1)	–	55,1
0,4	2	SmCo ₅	0,5008 (1)	0,3976 (1)	19,4
		SmH _{2±x}	0,5400 (1)	–	27,8
		β-Co	0,3547 (1)	–	52,8
0,4	5	SmCo ₅	0,5009 (1)	0,3968 (2)	8,1
		SmH _{2±x}	0,53938 (7)	–	33,2
		β-Co	0,3546 (1)	–	58,7
0,5	2	SmCo ₅	0,5008 (2)	0,3969 (2)	9,1
		SmH _{2±x}	0,53969 (9)	–	32,7
		β-Co	0,3546 (1)	–	58,2
0,5	5	SmCo ₅	0,5012 (5)	0,397 (1)	3,1
		SmH _{2±x}	0,53971 (8)	–	29,4
		β-Co	0,35467 (5)	–	67,5
0,6	2	SmCo ₅	0,5008 (2)	0,3973 (4)	4,7
		SmH _{2±x}	0,53957 (6)	–	29,3
		β-Co	0,35466 (9)	–	66,0
Вакуум, 1223 К	–	SmCo ₅	0,50091 (8)	0,3967 (1)	80,9
		SmCo ₃	0,5053 (2)	2,427 (3)	19,1

Рис. 3. Залежність кількості фази SmCo₅ у продуктах взаємодії сплаву КС37 з воднем при 913 К від тиску та тривалості взаємодії.

Fig. 3. Dependence of SmCo₅ content in the interaction products of the КС37 alloy with hydrogen at 913 К on pressure and interaction duration.



Нові результати про залежність фазового складу продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем низького тиску від тривалості взаємодії при 713 К засвідчили таке. З одного боку, шляхом ініційованих воднем фазових перетворень можна модифікувати фазовий склад сплаву, а з іншого – виникла проблема ідентифікації природи утворених фаз, які не належать до відомих сполук у системах самарій–кобальт та самарій–кобальт–водень. Для повного розкриття особливостей взаємодії у системі сплав КС37–H₂ під низьким тиском водню та при 713 К необхідні додаткові дослідження.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що оптимальними умовами диспропорціонування двофазного сплаву на основі SmCo_5 на гідрид самарію і кобальт є тиск водню 0,5...0,6 МПа і витримка 2...5 h при 913 К. У вакуумі при 1223 К вихідні фази відновлюються.

РЕЗЮМЕ. Дифференціальним термічним і рентгеновським фазовим аналізами досліджено взаємодіє з водородом сплаву на основі SmCo_5 з примісями фази SmCo_3 под початковими тисками водорода 0,3; 0,4; 0,5 і 0,6 МПа, при температурах 713 і 913 К, а також витримке 2 і 5 h. При 713 К з водородом взаємодіє тільки фаза SmCo_3 з утворенням неідентифікованих фаз. При 913 К, тиску 0,3 і 0,4 МПа і витримке 2 і 5 h сплав частково диспропорціонує на гідрид самарія і кобальт. Повне диспропорціонування встановлено при тисках 0,5 і 0,6 МПа в течение 2 і 5 h. В вакуумі при 1223 К продукти диспропорціонування рекомбінують з утворенням початкових фаз.

SUMMARY. The interaction of the SmCo_5 -based alloy with SmCo_3 additives with hydrogen under the initial pressure of 0.3; 0.4; 0.5; 0.6 MPa and at a temperature of 713 and 913 K during 2 and 5 h was investigated by differential thermal and X-ray analyses. Only the SmCo_3 phase interacts with hydrogen at a temperature of 713 K and unknown phases are formed. The alloy partly disproportionates during $\tau = 2$ and 5 h at a temperature of 913 K under hydrogen pressure 0.3 and 0.4 MPa. The complete disproportionation was revealed after the interaction of the alloy with hydrogen during $\tau = 2$ and 5 h under 0.5 and 0.6 MPa. The disproportion products recombine into the initial phases in vacuum at a temperature of 1223 K.

1. 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).
2. Noguchi K., Machida K., and Adachi G. Preparation and characterization of composite-type bonded magnets of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ and Nd–Fe–B HDDR powders // Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Application. – Sendai, Japan, 2000. – P.845–854.
3. Hydrogenation disproportionation desorption recombination in Sm–Co alloys by means of reactive milling / O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein et. al. // Appl. Phys. Letters. – 1998. – **73**, № 20. – P. 3001–3003.
4. Highly coercive SmCo_5 magnets prepared by a modified Hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process / M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel et. al. // J. Appl. Phys. – 1999. – **85**, № 8. – P. 5666–5668.
5. HDDR of Sm–Co alloys using high hydrogen pressures / A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch et. al. // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 1999. – **192**. – P. 73–76.
6. Bulyk I. I., Panasyuk V. V., and Trostianchyn A. M. Features of the HDDR process in alloys based on the SmCo_5 compound // J. Alloys and Compounds. – 2004. – **379**, № 1–2. – P. 154–160.
7. Булик І. І., Тростянчин А. М. Гідрування-диспропорціонування в самарій-кобальтовому ферромагнетному сплаві на основі $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – № 4. – С. 77–82.
(Bulyk I. I. and Trostyanchyn A. M. Hydrogenation-Disproportionation in Samarium-Cobalt Ferromagnetic Alloys Based on $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{17}$ // Materials Science. – 2003. – № 4. – P. 554–560.)
8. Булик І. І., Тростянчин А. М., Маркович В. І. Фазові перетворення у сплаві на основі SmCo_5 , ініційовані воднем під тиском до 650 kPa // Там же. – 2007. – № 1. – С. 94–98.
(Bulyk I. I., Trostyanchyn A. M., and Markovych V. I. Hydrogen-Induced Phase Transformations in Alloys Based on SmCo_5 under Pressures of up to 650 kPa // Materials Science. – 2003. – № 4. – P. 102–108.)
9. Bulyk I. I., Basaraba Yu. B., and Dovhyj Ya. O. Influence of Ti on the hydrogen-induced phase-structure transformations in the ZrCr_2 intermetallic compound // Intermetallics. – 2006. – **14**. – P. 735–741.
10. Процес ГДДР та водневосорбційні властивості сплаву дидим–алюміній–залізо–бор ($\text{Dd}_{12,3}\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_{79,4}\text{B}_6$) / І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – № 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 ($\text{Dd}_{12,3}\text{Al}_{1,2}\text{Fe}_{79,4}\text{B}_6$) Alloy // Materials Science. – 2001. – № 4. – P. 544–550.)
11. <http://www.ccp14.ac.uk/>.
12. www.ill.eu/sites/fullprof.

Одержано 25.07.2011