

PACS: 61.05.cp, 61.66.DK, 62.23.-c, 64.60.-i, 64.70.Nd, 75.20.En, 75.50.Tt, 81.07.-b

И.И. Булык<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>2</sup>, В.Ю. Таренков<sup>2</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>2</sup>,  
С.Л. Сидоров<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА КС37 (SmCo<sub>5</sub> – ОСНОВА)

<sup>1</sup>Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины  
ул. Научная, 5, г. Львов, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2012 года

*Проанализировано состояние вопроса получения ферромагнитных материалов на основе соединений редкоземельных и переходных металлов, в частности Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Исследовано применение водородной обработки путем сочетания размола в водороде и последующих процессов гидрирования, диспропорционирования, десорбирования, рекомбинирования (ГДДР) на промышленном ферромагнитном сплаве КС37 на основе интерметаллида SmCo<sub>5</sub>. Разработаны основы нового метода формирования анизотропной наноструктуры в порошках данного класса магнитных материалов, принципиальной особенностью которого есть то, что он позволяет решить проблему формирования магнитной анизотропии в наноструктурированных ферромагнитных материалах. Представлены результаты исследований микроструктуры и магнитных свойств сплава КС37 после его обработки в водороде сочетанием размола и ГДДР. Новый метод водородной обработки можно применить для формирования анизотропной наноструктуры в других типах магнитных материалов (на основе Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B).*

**Ключевые слова:** ферромагнит, размол, водород, гидрирование, диспропорционирование, анизотропия, наноструктура, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ

*Проаналізовано стан питання отримання феромагнітних матеріалів на основі з'єднань рідкоземельних і перехідних металів, зокрема Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, SmCo<sub>5</sub> і Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Досліджено вживання водневої обробки шляхом поєднання помелу у водні і подальших процесів гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) на промислового феромагнітного сплаві КС37 на основі інтерметаліда SmCo<sub>5</sub>. Розроблено основи нового методу формування анізотропної наноструктури в порошках даного класу магнітних матеріалів, принциповою особливістю якого є те, що він дозволяє вирішити проблему формування магнітної анізотропії в наноструктурованих феромагнітних матеріалах. Представлено результати дослід-*

*жень мікроструктури і магнітних властивостей сплаву КС37 після його обробки у водні поєднанням помелу і ГДДР. Новий метод водневої обробки можна застосувати для формування анізотропної наноструктури в інших типах магнітних матеріалів (на основі  $Sm_2Co_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ ).*

**Ключові слова:** ферромагніт, помел, водень, гідрування, диспропорціонування, анізотропія, наноструктура, сканівна електронна мікроскопія, мікрорентгеноспектральний аналіз

Ферромагнитные материалы на основе соединений редкоземельных и переходных металлов, в частности  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $SmCo_5$  и  $Sm_2Co_{17}$ , широко используются для изготовления постоянных магнитов благодаря таким своим свойствам, как высокие температура Кюри, поле анизотропии и остаточная намагниченность [1].

Одним из самых перспективных способов последующего повышения свойств постоянных магнитов является их наноструктурирование. Такая идея возникла на основе экспериментальных и теоретических результатов. В частности, в 1989 г. исследование магнитных свойств быстроохлажденных двухфазных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B-Fe_3B$  с высокодисперсной микроструктурой позволило установить существенное повышение их остаточной намагниченности и удельной магнитной энергии [2].

Эти экспериментальные данные привлекли внимание теоретиков магнетизма и магнитных явлений к изучению закономерностей магнитного взаимодействия в системах с наноструктурированными магнитомягкой и магнитотвердой фазами [3]. Расчетами показано, что нанокompозитные магниты должны обладать повышенной удельной магнитной энергией. Такой эффект предопределен межфазным обменным взаимодействием, которое возникает между высокодисперсными однодоменными зернами магнитотвердой и магнитомягкой фаз (interphase exchange coupling). Результаты работы [3] дали толчок новому направлению материаловедения ферромагнитных материалов с нанокompозитной структурой [4]. Самыми распространенными методами наноструктурирования магнитных материалов являются: разливка расплавленного сплава на медный вращающийся водоохлаждаемый барабан; синтез в механических мельницах; кристаллизация паров компонентов сплава и т.п.

Изменением параметров разливки и охлаждения сплава меняют фазово-структурное состояние материалов от кристаллического через нанокристаллическое к аморфному. Так, например, в сплаве на основе соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  получают сверхмелкие зерна с размерами 20–50 nm и тем самым обеспечивают высокую коэрцитивную силу. Однако изготовленные из такого порошка магниты изотропны и вследствие этого имеют низкие остаточную индукцию и магнитную энергию. Другой распространенный способ получения магнитных материалов – размол в инертной атмосфере [5]. Он применяется для приготовления и порошковой смеси компонентов сплава (механический синтез), и литых сплавов (аморфизация и последующая рекристаллиза-

ция), например Sm–Co, SmFeTi, SmCoFe, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.6</sub>, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Ga<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Все материалы после размола изотропны. Размеры кристаллитов порядка 10–50 nm.

Ключевой проблемой на пути внедрения в производство магнитов с наноразмерной структурой является отсутствие способов формирования магнитной анизотропии в частицах порошка как необходимого условия его текстурирования (ориентирование осью легкого намагничивания в одном направлении).

Лучшие результаты по текстурированию наноструктурных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–В получены в лаборатории магнитов университета Дейтона (США). Способ текстурирования включает в себя получение заготовки магнита с полной плотностью при 725°С с последующим выдавливанием (экструзией) ее при заданной температуре. Максимальная удельная магнитная энергия магнитов, изготовленных таким способом, достигает 50 МОе [6].

Известен химический метод [7] синтеза композитов SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>x</sub> ( $x = 0–2.9$ ) с увеличенной намагниченностью и контролируемой коэрцитивной силой, который заключается в совместном восстановлении кальцием наночастиц Sm–Co–O и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Полученные образцы представляют собой гексагональный плотноупакованный SmCo<sub>5</sub> и  $\alpha$ -Fe со средними размерами зерен 29 и 8 nm соответственно. При комнатной температуре нанокompозиты являются ферромагнетиками, магнитные свойства материалов зависят от процентного содержания железа. Наибольшая коэрцитивная сила ( $H_c = 11.6$  kOe) наблюдается у образца состава SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>0.23</sub>, наибольшая остаточная намагниченность ( $M_r = 56$  emu/g) – у SmCo<sub>5</sub>/Fe<sub>1.5</sub>.

Известно, что для обработки постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов применяют водород, поскольку он приводит к изменению фазово-структурного состояния материалов и улучшает их свойства. Одним из распространенных методов водородной обработки является ГДДР [8,9]. Его применяют при производстве высококоэрцитивных порошков Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [10]. Как известно, метод ГДДР подразделяется на два этапа. На первом гидрид интерметаллида или интерметаллидная фаза распадается в водороде (диспропорционирует) на несколько разных фаз, а на втором – в вакууме из этих нескольких фаз образуется (рекомбинирует) исходная фаза с измененной морфологией, в частности с измельченными до ~ 0.3  $\mu$ m зёрнами [11]. Хотя с применением ГДДР существенно измельчают микроструктуру сплавов, для улучшения свойств магнитов важно получить наноструктуру [3]. Такие перспективы существуют.

Так, по данным [12], после ГДДР в фазах Лавеса циркония ZrCr<sub>2</sub> микроструктура измельчается до размеров зерен ~ 50 nm. Исследованы [13–15] особенности процесса ГДДР в сплавах на основе высокостойких в водороде соединений SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> с использованием водорода под высоким давлением и размола в водороде. В частности, установлено формирование наноструктуры с размером зерен ~ 25 nm и повышение магнитных свойств. В [16–18] подтверждены отдельные результаты, полученные в [13,14]. Таким

образом, измельчение структуры материалов – одно из важных последствий фазовых превращений, которые происходят во время ГДДР. Кроме того, другим его следствием, реализованным при определенных условиях, является получение анизотропных порошков.

Разновидность ГДДР, после применения которого в сплавах, например, на основе интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [8] формируется анизотропная высокодисперсная структура, используют для изготовления высококоэрцитивных порошков этих материалов [19]. Однако нет однозначного понимания механизма возникновения анизотропии после ГДДР. На основе экспериментальных данных выдвинуто несколько предположений [8]. Так, после диспропорционирования в сплаве присутствуют остатки исходной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . На этапе рекомбинирования на них начинается рекристаллизация, и вследствие этого рекомбинированный сплав становится анизотропным.

Другая версия базируется на предположении, что борид железа  $\text{Fe}_2\text{B}$ , который является продуктом диспропорционирования, создает условия для направленной рекристаллизации ферромагнитной фазы во время рекомбинирования.

Еще одна версия основывается на экспериментальных данных о микроструктуре диспропорционированного сплава, которая характеризуется наличием волокон гидрида неодима  $\text{NdH}_x$  и железа  $\text{Fe}$ , и, согласно предположению, эти волокна задают условия направленной рекристаллизации.

Два последних объяснения механизма формирования анизотропии в сплавах после ГДДР непосредственно связаны со сплавами системы редкоземельный металл–железо–бор (наличие боридов железа  $\text{Fe}_2\text{B}$ , волоконной микроструктуры диспропорционированного сплава). Однако анизотропия после ГДДР возникает и в других сплавах, в частности в фазах со структурой типа  $\text{CaCu}_5$  системы  $\text{La-Ni-Co}$  [20]. Иными словами, ГДДР является важным инструментом управления микроструктурой разных материалов на основе соединений гидридообразующих металлов.

В Физико-механическом институте им. Г.В. Карпенко НАН Украины выполнена серия исследований с целью разработки методов формирования анизотропной нанокристаллической структуры в самарий-кобальтовых сплавах, которые базируются на инициированных водородом фазовых превращениях, а именно на диспропорционировании и рекомбинировании. В основу экспериментов положен тезис о том, что анизотропия возникает, если ГДДР проведено при условиях, когда после диспропорционирования сохраняются остатки исходной фазы. Это было доказано на промышленном ферромагнитном сплаве КС37 на основе соединения  $\text{SmCo}_5$  [21,22].

Известно, что диспропорционирование интерметаллидов и сплавов в водородной среде начинается на границах зерен (т.е. в тех частях материала, где есть большое количество дефектов кристаллической структуры) и распространяется в их объем. Также известно о влиянии механического размола на структуру материалов, который влечет за собой возникновение дефектов вплоть до пол-

ного ее изменения (образование других фаз, переход в аморфное состояние) [23]. Эти два аспекта легли в основу исследования комбинированного способа водородной обработки ферромагнитных материалов как способа измельчения их микроструктуры для достижения высоких магнитных свойств.

В статье представлены результаты исследований микроструктуры и магнитных свойств сплава КС37 после его обработки в водороде сочетанием размола и ГДДР.

### 1. Методика исследований

Исследован промышленный сплав КС37 на основе соединения  $\text{SmCo}_5$ , выплавленный в индукционной печи. Размалывали сплав в водороде в однокамерной планетарной мельнице (Pulverisette-6). Камера и мелющие шары изготовлены из нержавеющей стали. Частота вращения камеры мельницы 100–600 rev/min, длительность размола от 5 min до 24 h. Соотношение между массами шаров и сплава составляло 30:1. Камеру вакуумировали до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  Pa и подавали водород до заданного давления. Насыщенный водородом сплав мололи под давлением до 1.0 МПа. Порошок выгружали из камеры в бокс, находящийся под давлением инертного газа (Ar).

ГДДР проводили путем нагрева исследуемого сплава в водороде (табл. 1, рис. 1) с применением дифференциального термического анализа (ДТА) в процессе гидрирования-диспропорционирования (ГД). При этом в ходе десорбирования-рекомбинирования (ДР) измеряли степень разрежения в камере [24]. Скорость нагрева в водороде и вакууме равнялась  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , скорость охлаждения – не контролируемая (печь снимали с камеры, камеру охлаждали на воздухе). Систему КС37– $\text{H}_2$  исследовали в условиях обычного ГДДР и солид-разновидностей этого процесса [26]. Начальное давление водорода не превышало 1.0 МПа, наивысшая температура нагрева в вакууме составляла  $950^\circ\text{C}$ . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполняли по дифрактограммам, снятым методом порошка на дифрактометре ДРОН-2.0 (Fe  $K_\alpha$ -излучение). Фазы идентифицировали с помощью программы Powdercell [26], сравнивая экспериментальные дифрактограммы с теоретическими дифрактограммами чистых металлов, бинарных соединений и их гидридов.

Таблица 1

Режимы обработки сплава КС37

Размол в планетарной мельнице до 20 min	Тип обработки в $\text{H}_2$	Нагрев в вакууме до $640^\circ\text{C}$	Насыщение сплава водородом при $t$ , $^\circ\text{C}$	Охлаждение	Нагрев в вакууме до $t$ , $^\circ\text{C}$	Охлаждение
–	Литой	–	–	–	–	–
+	ГД	+	640	+	–	–
–	ДР	–	–	–	800	+
–	ДР	–	–	–	950	+

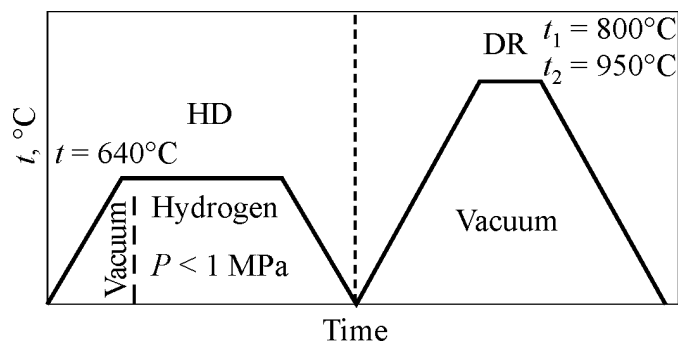


Рис. 1. Схема ГДПР-обработки сплава КС37

Для РФА текстуры использовали смесь порошка с эпоксидным клеем. При этом порошок сплава перемешивали с клеем, полученную пасту заливали в цилиндрическую форму диаметром 8 mm и высотой 1 mm. Для ориентации магнитного порошка включали магнитное поле  $H \sim 1$  kOe.

Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA ENERGY 350 (Oxford Instruments, Англия). Образцы сплава были в виде крупных частиц (размером в несколько миллиметров) и порошков. Крупные частицы КС37 заливали сплавом Вуда в обойме из нержавеющей стали. Шлифы готовили с помощью полировальной бумаги с разной дисперсностью абразивного материала. Для исследования микроструктуры частиц порошка образцы готовили с помощью электропроводного цемента Leit C производства фирмы Fluka [27]. Порошок перемешивали с электропроводным цементом, полученную пасту наносили на металлическую сетку (нержавеющая сталь), сушили и полировали алмазными пастами. Материалы исследовали в полированном и травленном состоянии. Для травления использовали ниталь – смесь 1 mass% азотной кислоты с этиловым спиртом. Продолжительность травления от 2 до 240 s.

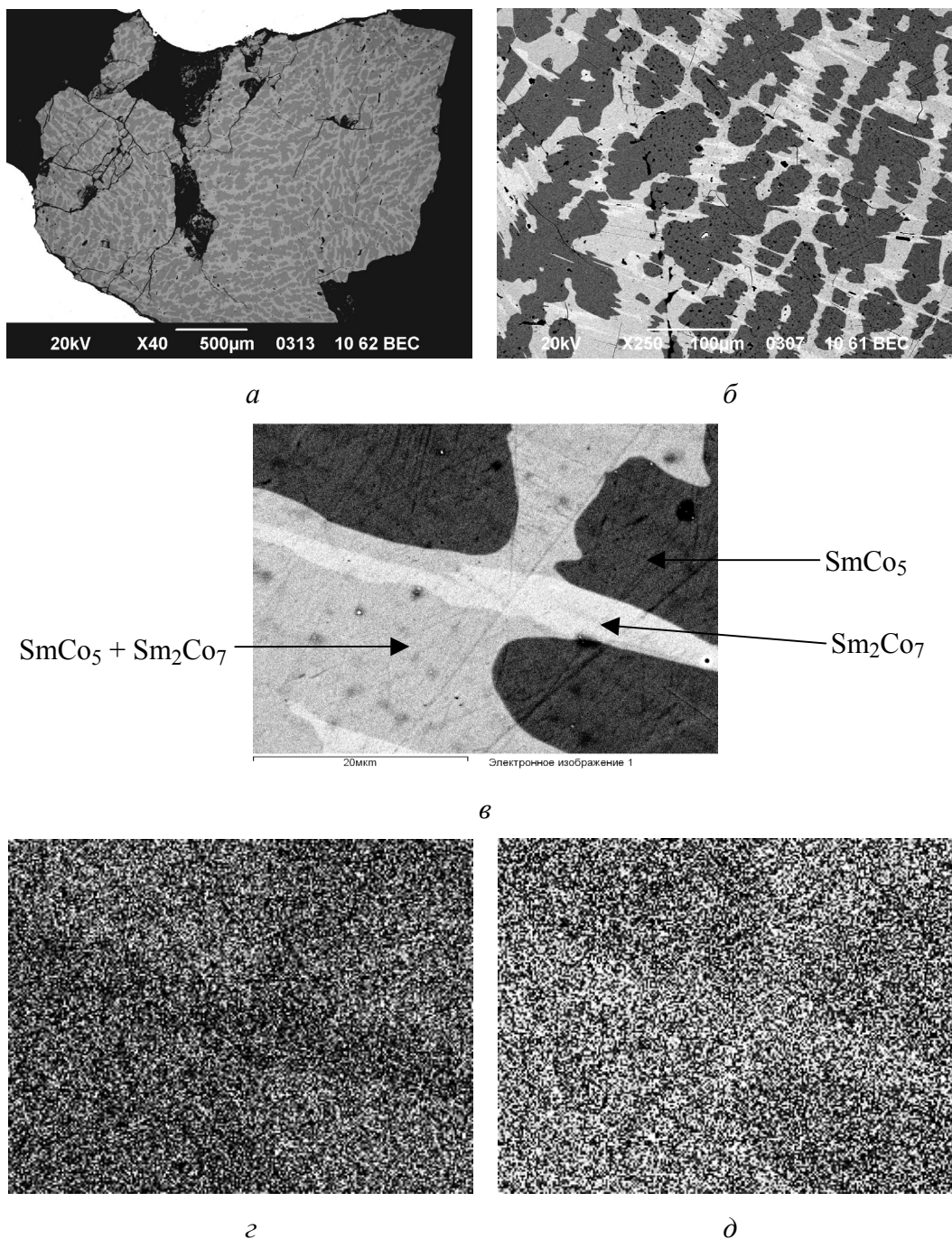
Магнитные измерения порошков проводили на установке PPMS-9 (SQUID, USA). Для ориентирования (текстурирования) порошок сплава заливали жидким парафином в латунной капсуле и выдерживали в магнитном поле до застывания парафина.

## 2. Результаты

### 2.1. Исследование микроструктуры сплава КС37 в литом состоянии

При исследовании микроструктуры КС37 в литом состоянии было обнаружено наличие характерной для литых сплавов дендритной структуры (рис. 2) с ярко выраженными по контрасту (режим съемки в обратнорассеянных электронах) тремя фазами: темная, серая и светло-серая. При этом ветви дендритов (темная по контрасту фаза) представлены фазой  $\text{SmCo}_5$  (содержание самария 16.9–17.4 at.%, табл. 2), междендритные

промежутки (серая фаза) – смесью двух фаз  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (содержание самария 21.0–21.8 at.%) с выделившимися отдельно зернами третьей (светло-серой) фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  (содержание самария 22.4–22.8 at.%).



**Рис. 2.** Микроструктура сплава КС37 в литом состоянии, исследованная методом РЭМ: *a–в* – контраст в обратнорассеянных электронах; *г, д* – распределение в характеристическом излучении соответственно  $\text{Co } K_\alpha$ ,  $\text{Sm } L_\alpha$ . Увеличение:  $\times 40$  (*a*),  $\times 250$  (*б*),  $\times 3000$  (*в–д*)

Таблица 2

Содержание элементов в фазах сплава КС37 в литом состоянии и после разных этапов и параметров обработки в водороде

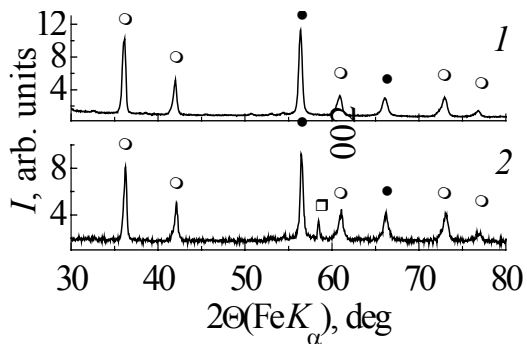
Этап обработки	Контраст фазы (в режиме обратно-рассеянных электронов)	Фаза	Содержание элементов, at.%	
			самарий	кобальт
Литой	Темная	$\text{SmCo}_5$	16.9–17.4	82.6–83.1
	Серая	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.0–21.8	78.2–79.0
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	22.4–22.8	77.2–77.6
ГД	Серая	$\text{SmCo}_5$	16.3–17.5	82.5–83.7
	Темно-серая по границам	$\text{SmH}_2 + \text{Co} + \text{SmCo}_5$	12.9–14.4	85.6–87.1
ДР, 800°С	Серая	$\text{SmCo}_5$	17.2–17.6	72.4–72.8
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.4–21.9	78.1–78.6
	Темно-серая по границам	$\text{SmCo}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	14.5–15.8	84.2–85.5
ДР, 950°С	Серая	$\text{SmCo}_5$	16.8–17.8	72.2–73.2
	Светло-серая	$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	21.3–22.6	77.4–78.7
	Темно-серая по границам	$\text{SmCo}_5$ и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	14.7–15.5	84.5–85.3
	Темная	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	11.4–12.0	88.0–89.6
Стехиометрический состав фаз		$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	10.5	89.5
		$\text{SmCo}_5$	16.7	83.3
		$\text{Sm}_2\text{Co}_7$	22.7	77.3

**2.2. Исследование влияния ГД на микроструктуру сплава КС37, предварительно размолотого на планетарной мельнице в среде водорода**

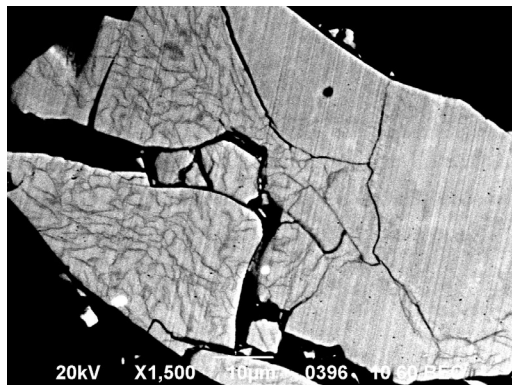
Перед водородной обработкой КС37 путем ГД сплав измельчали в порошок в планетарной мельнице в среде водорода. Параметры помола выбраны такие, что ферромагнитная фаза  $\text{SmCo}_5$  не претерпевает структурных превращений. Взаимодействие размолотого сплава с водородом с параметрами ГД, представленными в табл. 1, приводит к распаду (диспропорционированию) интерметаллидных фаз, входящих в состав сплава, на гидрид самария  $\text{SmH}_2$  и кобальт (рис. 3, I, a, I). При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава КС37 после ГД была обнаружена одна область серого цвета с темно-серыми выделениями по ее границам (рис. 3, I, б, в). При этом в серой области выявлено 16.3–17.5 at.% самария (табл. 2), что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ , т.е. серая область – это часть сплава, где в литом состоянии была фаза  $\text{SmCo}_5$ , а после ГД образовалась смесь фаз  $\text{SmH}_x + \text{Co}$  с таким соотношением этих элементов, как и в фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для темной границы характерно содержание самария в количестве 12.9–14.4 at.%.



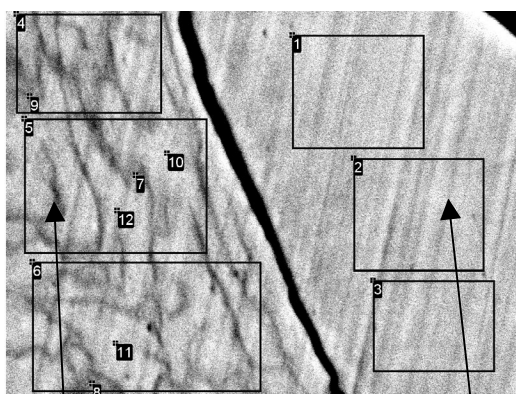
I



*a*



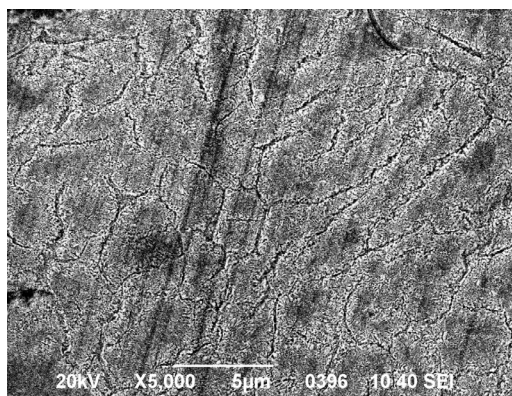
*б*



SmH2 + Co + SmCo5

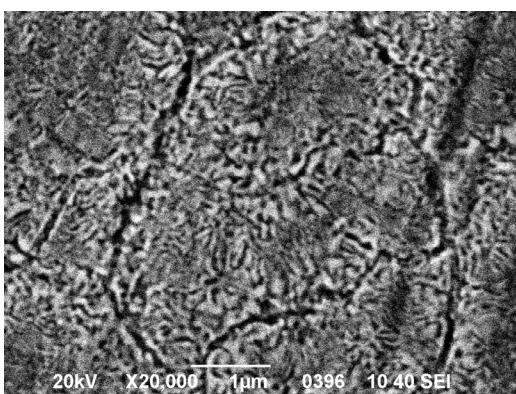
SmCo5

*в*

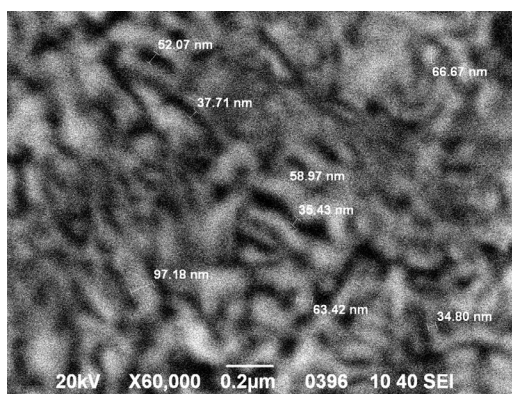


*г*

34–97 nm

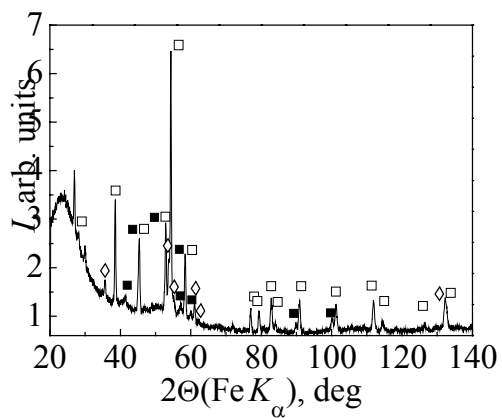


*д*

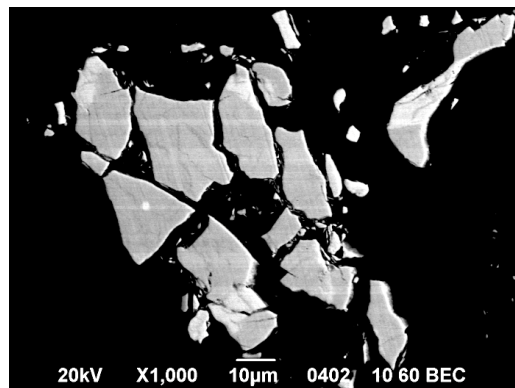


*е*

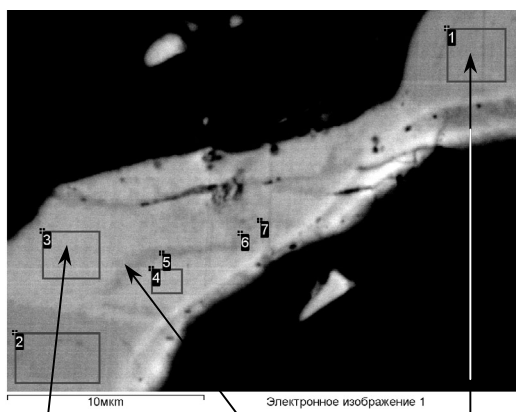
II



*a*

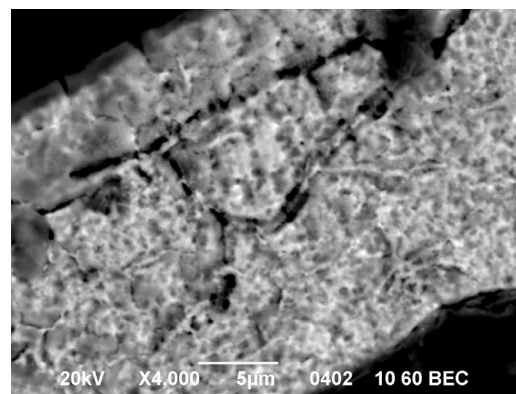


*б*



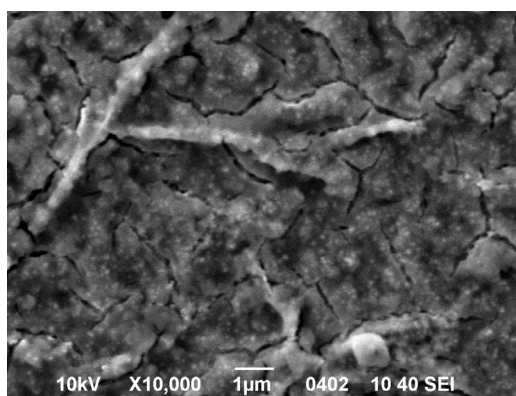
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$   $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$   $\text{SmCo}_5$

*в*

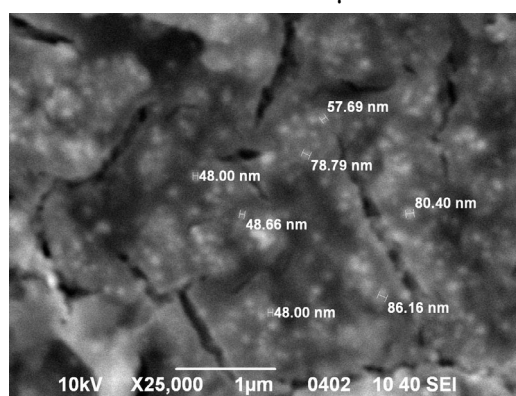


*г*

48–86 nm to 1 µm

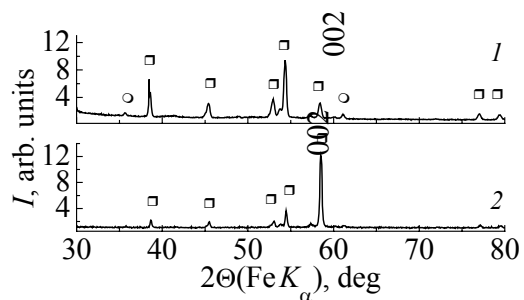


*д*

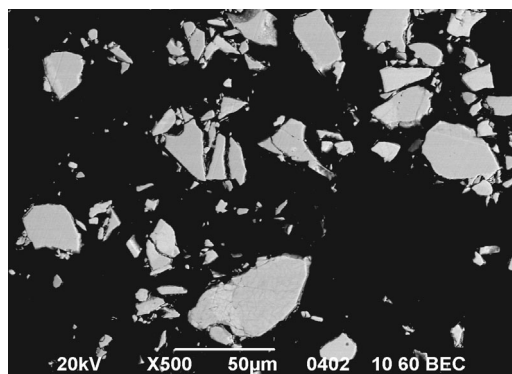


*е*

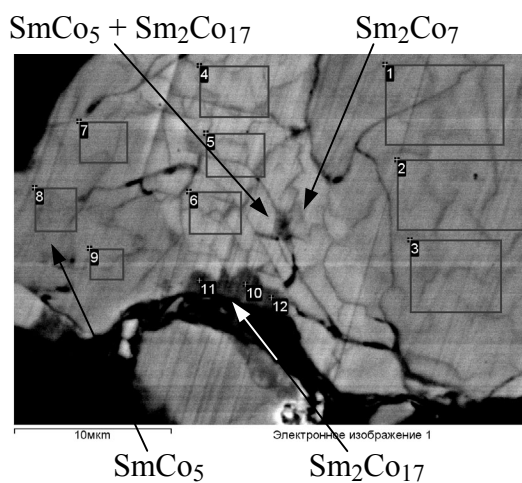
III



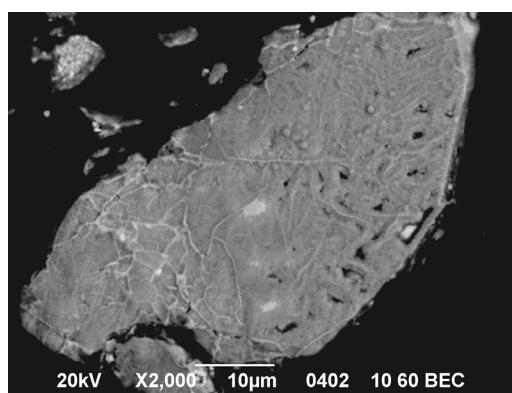
a



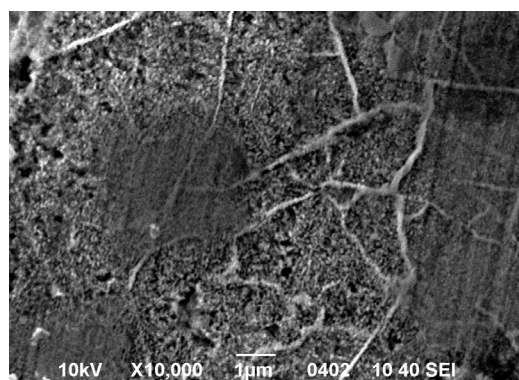
б



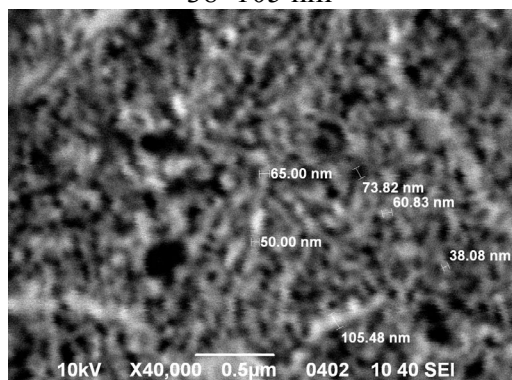
в



г



д



е

**Рис. 3.** Результаты исследования размоленного сплава KC37 после ГД (I) и после ДР при температурах 800°C (II) и 950°C (III), полученные методами РФА (a: 1 – произвольно насыпанный порошок, 2 – ориентированный в магнитном поле; ○ – SmH<sub>2</sub>, ● – Co, ◇ – Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, ■ – Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>, □ – SmCo<sub>5</sub>) и РЭМ (б, в – шлиф нетравленный; г–е – травленный 1%-ным ниталем в течение 15 s; на рис. в указаны участки, в которых проводим микрорентгеноспектральный анализ). Контраст в обратнорассеянных (б, в) и вторичных (г–е) электронах. Масштаб указан на рисунке

После травления шлифов в течение 15 с в 1%-ном нитале были обнаружены крупные (до 5  $\mu\text{m}$ ) области, состоящие из смеси нескольких различных по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, I, *г-е*) с размером зерен и растратов от зерен вытравленных фаз 34–97 nm (рис. 3, I, *е*). Идентифицировать каждую из фаз методом микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным по причине их наноразмеров.

Поскольку, по данным РФА (рис. 3, I, *а*), после ГД сплав состоит из гидрида самария и кобальта, то можно утверждать, что на снимке микроструктуры наблюдаются именно эти фазы. Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, I, *б, в*), растравились (рис. 3, I, *г, д*).

Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растратов (рис. 3, I, *г-е*), можно судить о наноструктурировании материала после его диспропорционирования в водороде.

### 2.3. Исследование микроструктуры сплава КС37 после рекомбинирования

По данным РФА (рис. 3, I, *а* и 3, III, *а*), все этапы метода ГДДР в молотом сплаве реализованы при условиях, необходимых для формирования магнитной анизотропии в частицах порошка сплава. После нагрева (температура нагрева 800 и 950°C, табл. 1, рис. 1) продуктов диспропорционирования в вакууме (десорбция и рекомбинация) водород десорбирует из гидрида самария. Высвободившийся при этом самарий взаимодействует с кобальтом, в результате чего образуется смесь высокодисперсных кристаллитов фаз  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (рис. 3, II, *а*). Зерна фазы  $\text{SmCo}_5$  в частицах порошка сплава ориентированы кристаллографической осью *c* одинаково, т.е. порошок текстурируется (рис. 3, III, *а, 2*).

При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава после рекомбинации при 800°C обнаружены (рис. 3, II, *б, в*) две различные по контрасту фазы серого и светло-серого цвета с выделением по границам зерен третьей темно-серой фазы. Серая фаза содержит 17.2–17.6 at.% самария, что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для светло-серой фазы характерно наличие самария в количестве 21.4–21.9 at.%, что по составу близко к фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . В темно-серой границе выявлено 14.5–15.8 at.% самария, что соответствует смеси двух фаз  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

После травления в течение 15 с в 1%-ном нитале обнаружена смесь нескольких по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, II, *г-е*) размером от 1  $\mu\text{m}$  до 48–86 nm (рис. 3, II, *е*). Идентифицировать каждую из них методом микрорентгеноспектрального анализа не представляется возможным по причине их малых размеров. Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, II, *б, в*), растравились (рис. 3, II, *г-е*). Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растратов, можно судить о частичном наноструктурировании материала.

При исследовании микроструктуры нетравленного образца сплава после рекомбинации при 950°C обнаружены (рис. 3, III, *б, в*) три фазы серого, свет-

ло-серого и темного цвета с выделением по границам зерен четвертой темно-серой фазы. В составе серой фазы выявлено 16.8–17.8 at.% самария, что близко по составу к фазе  $\text{SmCo}_5$ . Для светло-серой фазы характерно наличие самария в количестве 21.3–22.6 at.%, что приблизительно соответствует составу фазы  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . В темной фазе самария содержится 11.4–12.0 at.%, что по составу близко к фазе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Темно-серая граница с 14.7–15.5 at.% самария состоит из смеси двух фаз:  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ .

После травления в течение 15 с в 1%-ном нитале обнаружена смесь нескольких по контрасту мелкодисперсных фаз (рис. 3, III, *г-е*) размером 38–105 nm. Идентифицировать каждую из фаз не представляется возможным по причине их малых размеров. Принимая во внимание данные РФА (рис. 3, III, *а*), согласно которым содержание  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  в сплаве после ГДДР меньше 10%, можем полагать, что на рис. 3, III, *г-е* представлена микроструктура фазы  $\text{SmCo}_5$  с добавками  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ . Темные границы, которые были отмечены на нетравленном образце (рис. 3, III, *б, в*), растравились (рис. 3, III, *г-е*). Таким образом, исходя из наноразмеров зерен и лунок от растравов, установлено, что водородная обработка порошка сплава КС37 путем ГДДР приводит к получению материала с наноструктурированной ферромагнитной фазой  $\text{SmCo}_5$ .

Следовательно, комбинированная водородная обработка позволяет существенно повысить количественное содержание фазы  $\text{SmCo}_5$  (по сравнению с литым состоянием), что является существенным положительным результатом с точки зрения повышения свойств магнитов.

#### ***2.4. Исследование магнитных свойств сплава КС37 после комбинированной обработки размол в среде водорода и ГДДР***

При исследовании магнитных свойств порошков сплава КС37 после проведенной совмещенной обработки (размол в планетарной мельнице и ГДДР) были обнаружены высокие характеристики (рис. 4). При этом необходимо отметить лучшую форму петли гистерезиса, полученную на порошке сплава, рекомбинированного при 950°C (рис. 4, *б*), в отличие от петли на порошке после рекомбинации при 800°C. На петле гистерезиса порошка сплава, обработанного во время ДР при температуре 800°C (рис. 4, *а*), наблюдаются некоторые перегибы, что свидетельствует о многофазности образца (рис. 3, II, *с*) и превышении размеров кристаллических зерен верхнего предела нанобласти (> 100 nm). В то же время после обработки сплава при 950°C (рис. 4, *б*) явных перегибов не наблюдается несмотря на его многофазность. Такой вид петли гистерезиса присущ материалам с одной магнитной фазой. Магнитно-однофазное поведение многофазного сплава, который состоит из нескольких ферромагнитных фаз, возможно, если сплав наноструктурирован и в нем возникает обменное магнитное взаимодействие/обменная магнитная связь (interphase exchange coupling) между наноразмерными зернами этих фаз [4]. Частицы порошка сплава анизотропные и текстурируются (рис. 3, III, *а*).

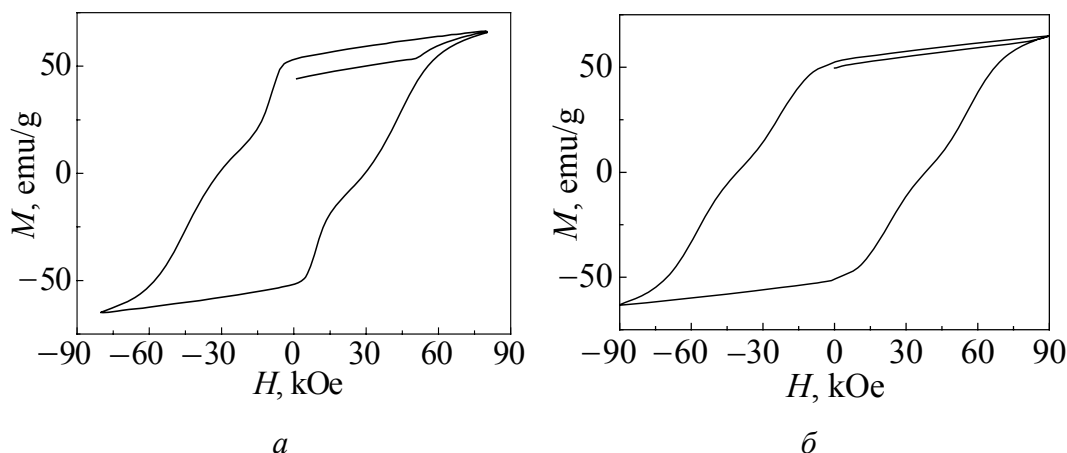


Рис. 4. Петля гистерезиса порошка сплава КС37 после размола и ДР при температуре  $t$ , °С:  $a$  – 800,  $b$  – 950

Сплав показал высокие магнитные свойства, в частности достигнуто значение коэрцитивной силы больше 40 кОе.

Комбинированный способ водородной обработки является самым перспективным для формирования анизотропной наноразмерной структуры в ферромагнитных сплавах на основе соединений редкоземельных и переходных металлов. Необходимо развивать исследование таких аспектов этого метода, как влияние частоты вращения камеры мельницы, длительности обработки, давления водорода во время размола, а также давления водорода, температуры и продолжительности реакции во время диспропорционирования; температуры и времени рекомбинирования во время ГДДР на фазовый состав, особенности микроструктуры и магнитные свойства сплавов.

### Выводы

Благодаря проведенным исследованиям применения водородной обработки ферромагнитных сплавов на основе интерметаллида  $\text{SmCo}_5$  путем сочетания размола в водороде и ГДДР, разработаны основы нового метода формирования анизотропной наноструктуры в порошках данного класса магнитных материалов. Принципиальной особенностью нового подхода является то, что он позволяет решить проблему формирования магнитной анизотропии в наноструктурированных ферромагнитных материалах. Новый метод водородной обработки можно применить для формирования анизотропной наноструктуры в других типах магнитных материалов (на основе  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

1. *K.J. Strnat, R.M.W. Strnat*, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 38 (1991).
2. *R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard*, J. Magn. Magn. Mater. **80**, 101 (1989).
3. *E.F. Kneller and R. Hawig*, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588 (1991).
4. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, J. Ping Liu, Eric Fullerton, Oliver Gutfleisch, David J. Sellmyer (eds.), Springer, New York, USA (2009).

5. *N. Lu, X. Song, X. Liu, and J. Zhang*, *Intermetallics* **18**, 1180 (2010).
6. *Lee, S. Bauser, A. Higgins, C. Chen, S. Liu, M.Q. Huang, Y.G. Peng, and D.E. Laughlin*, *J. Appl. Phys.* **99**, 08B516-1–108B516-3 (2006).
7. [http://www.nanometer.ru/2007/10/22/magnetic\\_materials\\_4951.html](http://www.nanometer.ru/2007/10/22/magnetic_materials_4951.html).
8. *N. Cannesan, I.R. Harris*, *Bonded magnets*, NATO Science series: II. Mathematics, Physics and Chemistry, G.C. Hadjipanayis (ed.), **118**, 13 (2002).
9. *O. Gutfleisch, G. Drazi, C. Mishima, and Y. Honkura*, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2958 (2002).
10. *Y. Honkura*, Proc. 18<sup>th</sup> Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications, Annecy, France (on CD) (2004), p. 559–565.
11. *O. Gutfleisch, M. Matzinger, J. Fidler, I.R. Harris*, *J. Magn. Magn. Mater.* **147**, 320 (1995).
12. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, А.М. Тростянчин, В.М. Давидов*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 3, 101 (2005).
13. *M. Kubis, A. Handstein, B. Gebel, O. Gutfleisch, K.-H. Muller, and L. Schultz*, *J. Appl. Phys.* **85**, 5666 (1999).
14. *O. Gutfleisch, M. Kubis, A. Handstein, K.-H. Muller, L. Schultz*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3001 (1998).
15. *A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Muller*, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 73 (1999).
16. *І.І. Вулик, В.В. Панасюк, А.М. Тростянчин*, *J. Alloys and Compounds* **379**, 154 (2004).
17. *І.І. Булик, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 5, 65 (2006).
18. *І.І. Булик, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 4, 77 (2003).
19. *Siwu Tao, Jianjun Tian, Xin Lu, Xuanhui Qu, Y. Honkura, H. Mitarai, K. Noguchi, J. Alloys and Compounds* **477**, 510 (2009).
20. *І.І. Вулик, А.М. Тростянчин, V.G. Synyushko, I.V. Trostianchyn, V.M. Davydov*, *Intermetallics* **13**, 1220 (2005).
21. *Патент 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. Тростянчин, № а 2010 00035; Заявлено 11.01.2010; Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.*
22. *Патент 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. Тростянчин, Заявлено 11.01.2010; Опубл. 12.12.2011, Бюл. № 23.*
23. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, В.І. Маркович*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 6, 71 (2003).
24. *І.І. Булик, Р.В. Денис, В.В. Панасюк, Ю.Г. Путілов, А.М. Тростянчин*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 4, 15 (2001).
25. *І.І. Булик, Ю.Б. Басараба, А.М. Тростянчин, В.М. Давидов*, *Фіз.-хім. механіка матеріалів* № 3, 101 (2005).
26. [www.csp14.ac.uk](http://www.csp14.ac.uk).
27. [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).

*I.I. Bulyk, V.N. Varyukhin, V.Y. Tarenkov, V.V. Burkhovetskii, S.L. Sidorov*

## EFFECT OF HYDROGEN TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE KS37 ALLOY (BASED ON $\text{SmCo}_5$ )

Hydrogen is used in processing of rare earth metal-based constant magnets because of modification of phase and structure state of the materials associated with improved properties. Hydrogenation combined with disproportionation, sorption and recombination (HDDR) is a widespread method of hydrogen treatment.

The paper reports the results of the studies of the microstructure and magnetic properties of the KS37 alloy after the hydrogen treatment by combined milling and HDDR.

The commercial KS37 alloy based on the  $\text{SmCo}_5$  compound was smelted in an induction furnace and tested. The alloy was milled in hydrogen medium in a one-chamber planetary-type mill. HDDR in the KS37- $\text{H}_2$  system was tested under conventional and solid variant of the process.

The tests performed by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and microoentgen spectral analysis have been demonstrated that combined hydrogen treatment allows substantial enhancement of the amount of the  $\text{SmCo}_5$  phase as compared to the as-cast state. This fact is an important positive result from the viewpoint of the improved properties of magnets.

The alloy was of high magnetic properties; in particular, the coercive force achieved more than 40 kOe.

Due to the performed studies of application of hydrogen treatment by combination of milling and HDDR to the  $\text{SmCo}_5$  based ferromagnetic alloys, the principles of a new method of formation of anisotropic structure in the powders of this type of ferromagnetic materials have been developed. A peculiarity of the new approach allowed solution of the problem of formation of magnetic anisotropy in nanostructured ferromagnetic materials. New method of hydrogen treatment can be applied to formation of the anisotropic nanostructure in other types of magnetic materials (based on  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

**Keywords:** ferromagnetic material, milling, hydrogen, hydrogenation, disproportionation, anisotropy, nanostructure, scanning electron microscopy, microprobe analysis

**Fig. 1.** Scheme of HDDR-treatment of the KS37 alloy

**Fig. 2.** Microstructure of the as-cast KS37 alloy registered by SEM:  $a$ - $\epsilon$  – the contrast in back-scattered electrons;  $\zeta$ ,  $\delta$  – the distribution in the characteristic radiation of Co  $K_\alpha$ , Sm  $L_\alpha$ , respectively. Magnification:  $\times 40$  ( $a$ ),  $\times 250$  ( $\delta$ ),  $\times 3000$  ( $\epsilon$ - $\delta$ )

**Fig. 3.** The results of the test of the milled KS37 alloy after HD (I) and after DR at the temperature of 800°C (II) and 950°C (III) obtained by X-ray phase analysis ( $a$ : 1 – arbitrary put powder, 2 – the powder oriented in the magnetic field;  $\circ$  –  $\text{SmH}_2$ ,  $\bullet$  – Co,  $\diamond$  –  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\square$  –  $\text{SmCo}_5$ ) and obtained by REM ( $\delta$ ,  $\epsilon$  – non-etched section;  $\zeta$ - $e$  – the section has been etched by 1% nital for 15 s; the areas where microoentgen structural analysis have been carried out are marked in Fig.  $\epsilon$ ). The contrast is in back-scattered ( $\delta$ ,  $\epsilon$ ) and secondary emitted ( $\zeta$ - $e$ ) electrons. The scale is marked in the figure

**Fig. 4.** Hysteresis loop of the KS37 alloy powder after milling and DR at the temperature  $t$ , °C:  $a$  – 800,  $\delta$  – 950