

ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ ІНДУКЦІЙНО ВИТОПЛЕНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ЗАЛЕЖНО ВІД УМОВ ПОМЕЛУ

I. I. БУЛИК^{1,2}, О. П. КОНОНЮК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Institute for Rare Earth Magnetic Materials and Devices (IREMMD),
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, China

Методами рентгенівського фазового аналізу та електронної сканівної мікроскопії досліджено вплив умов розмелювання індукційно витопленого сплаву на основі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ на властивості порошків – фазово-структурний стан, анізотропію і морфологію. Властивості порошків оцінено для подальшого їх здрібнення та спікання у водні за понижених температур методом диспропорціонування та рекомбінування. Встановлено, що з підвищенням частоти і тривалості помелу у водні і олеїновій кислоті збільшується дисперсність частинок порошків та кількість лускоподібних частинок, сплав частково аморфізується, а ступінь текстури знижується. Показано, що оптимальним є помел в олеїновій кислоті з частотою обертання камери млина $v = 300$ rpm і тривалістю $\tau = 60$ min.

Ключові слова: сплав KC25, помел, фазово-структурний стан, морфологія, анізотропні частинки.

The influence of milling conditions of induction melted $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based alloy on the powder properties – phase-structural state, anisotropy and morphology is studied by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The powder properties are evaluated according to requirements for further grinding of their microstructure and sintering in hydrogen at low temperatures by the disproportionation and recombination method. It is established that with increasing frequency and duration of milling in hydrogen and oleic acid the dispersion of powder particles and the number of flake-shape particles increases, alloy becomes partially amorphized, and the degree of texture decreases. It is shown that the milling in oleic acid with $v = 300$ rpm and $\tau = 60$ min is the optimum condition.

Keywords: KC25 alloy, grinding, phase-structural state, morphology, anisotropic particles.

Вступ. Затребуваність сталей магнетів стимулює дослідження з пошуку нових магнетних матеріалів та підвищення властивостей вже відомих, зокрема, шляхом здрібнення їх мікроструктури до нанорівня [1, 2].

Одним із способів наноструктурування сталей магнетів на основі інтерметалічних сполук рідкісноземельних та перехідних металів (РЗ–ПМ) є водневе оброблювання гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням (ГДДР) [3]. Перспективність застосування ГДДР для отримання наноструктурованих анізотропних [4] феромагнетних матеріалів на основі фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ показано експериментально. Для цього запропоновано комбінований спосіб водневого оброблення [4]. Він складається з двох етапів: помел насиченого воднем сплаву, наприклад, у механічному млині, та ГДДР розмеленого сплаву. Мета першого етапу – здрібнити матеріал на магнетно анізотропні частинки з високодисперсною мікроструктурою. Магнетна анізотропія в частинках сплаву – це одна з трьох необхідних вимог. Друга – наявність феромагнетної фази. Третя – отримання високодисперсних порошків з частинками з вузьким розподілом за розмірами.

Контактна особа: I. I. БУЛИК, e-mail: i.bulyk@jxust.edu.cn

Так, матеріали цього типу за своєю фізичною природою магнетоанізотропні. Тому перед обробленням методом ГДДР частинки порошку повинні бути анізотропними, бо із застосуванням диспропорціонування–рекомбінування анізотропію можна сформувати лише в анізотропних областях сплаву (частинках, зернах).

Друга вимога обумовлена тим, що за певних умов помелу у водні чи рідині фаза може розпадатися на кілька (диспропорціонувати), або аморфізуватися. Без феромагнетної фази неможливо застосувати ГДДР, а з аморфної речовини отримати анізотропну.

Третя вимога до властивостей порошоків виникла через необхідність їх спікання за понижених температур для збереження розміру зерен у нанодіапазоні [4]. Згідно з літературними даними, дисперсність частинок матеріалу кардинально впливає на умови їх спікання [5] аж до виникнення ефекту “надактивності”, коли їх розміри $\leq 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm) [6]. Загальновідомо, що умови помелу, зокрема, частота обертання камери планетарного млина, тривалість, середовище помелу тощо визначають розміри частинок розмеленого сплаву.

Мета роботи – встановити вплив умов отримання на властивості порошоків індукційно витопленого сплаву на основі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, які б відповідали вимогам для подальшого їх здрібнення у водні методом диспропорціонування та рекомбінування і спікання за понижених температур.

Експериментальна частина. Дослідили феромагнетний сплав КС25 складу $\text{Sm}_{18,57}\text{Co}_{46,12}\text{Fe}_{27,11}\text{Cu}_{5,9}\text{Zr}_{2,29}$ (mass%), витоплений в індукційній печі. Його основа – феромагнетна фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, де кобальт частково заміщено залізом, цирконієм і міддю.

Сплав насичували воднем під тиском $\approx 3,0\text{--}4,0$ МПа і мололи у водні та олеїновій кислоті в однокамерному планетарному млині Fritsch Pulverisette-6. Перед помелом сплаву у водні тиск знижували до $\approx 0,5\text{--}1,0$ МПа, а в олеїновій кислоті – до атмосферного і камеру наповнювали рідиною. Частота обертання камери 100; 200; 300; 400; 500 та 600 г/м, тривалість помелу 20; 60 та 120 min. Камера і кулі млина виготовлені з нержавної сталі. Співвідношення між масами куль і сплаву – 30 : 1. Після помелу у водні порошок вивантажували із камери в інертному боксі (в аргоні); а в олеїновій кислоті – відмивали в розчиннику (ацетон, толуол, гептан).

Дифрактограми литого та розмеленого сплавів, а також порошоків із частинками, зорієнтованими у магнетному полі, знімали на порошковому дифрактометрі ДРОН–2,0 М ($\text{FeK}_{\alpha 1}$ -випромінювання). Фази ідентифікували за допомогою програм PowderCell [7] та FullProf [8]. Морфологію порошоків вивчали на електронних сканувальних мікроскопах JSM–6490 (JEOL) та EVO-40XVP (ZEISS) з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA ENERGY 350. Порошки насипали на електропровідні клейкі стрічки.

Результати експерименту. Покажемо тенденцію зміни морфології порошоків та анізотропії їх частинок залежно від умов помелу.

Помел у водні. Рентгенівським фазовим аналізом (РФА) у вихідному сплаві ідентифікували фазу $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Zr,Cu})_{17}$ зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (рис. 1, крива 1). Широко низькоінтенсивні піки і високий фон на дифрактограмі вказують на негомогенний стан сплаву.

У водні сплав КС25 мололи з $v = 100$ г/м впродовж $\tau = 20$ і 60 min та з $v = 200$; 300 і 400 г/м протягом $\tau = 60$ min. Звуження піків на дифрактограмі, отриманій зі сплаву, розмеленому впродовж $\tau = 20$ min з $v = 100$ г/м, свідчить про його гомогенізацію (рис. 1, крива 2). З підвищенням частоти помелу до $v = 400$ г/м та тривалості до $\tau = 60$ min, фазовий склад сплаву не змінюється (рис. 1, крива 3), однак, піки розширюються. Це вказує на здрібнення областей когерентного розсіювання, підвищення механічних напружень та часткову аморфізацію матеріалу.

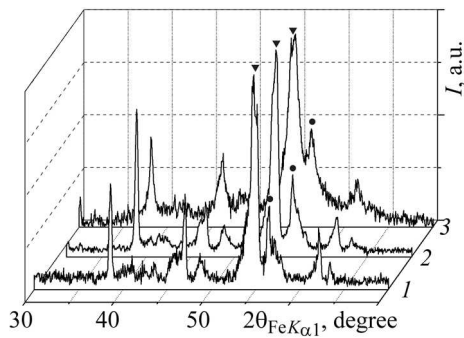


Рис. 1. Дифрактограми сплаву KC25 у вихідному стані (1) та зняті з довільно насипаних порошків після розмелу у водні за $v = 100$ rpm, $\tau = 20$ min (2) та $v = 400$ rpm, $\tau = 60$ min (3). ● – 006, ▼ – 033

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of starting KC25 alloy (1) and measured for freely poured powders milled in hydrogen with $v = 100$ rpm, $\tau = 20$ min (2) and $v = 400$ rpm, $\tau = 60$ min (3). ● – 006, ▼ – 033

Ступінь магнетокристалографічної текстури порошків залежить від частоти і тривалості помелу (рис. 2). Порошок, розмелений з $v = 100$ rpm і $\tau = 20$ min, текстурується (крива 1). Зі збільшенням тривалості помелу до 60 min ступінь текстури зростає (крива 2), а з підвищенням частоти помелу ($v = 200$ rpm) розпочинається його зниження (крива 3), $v = 300$ rpm (крива 4) і за $v = 400$ rpm, $\tau = 60$ min він досягає рівня неприйнятної для подальшого використання порошку (крива 5). Про це свідчить зміна інтенсивності піків (006) та (033).

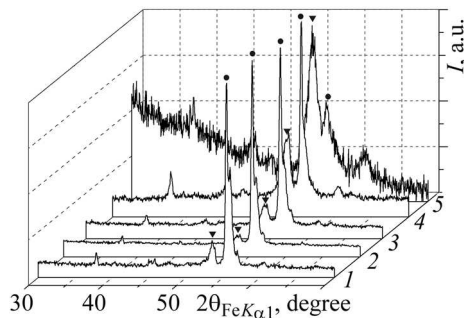


Рис. 2. Дифрактограми сплаву KC25, розмеленого у водні за $v = 100$ rpm, $\tau = 20$ min (1); $v = 100$ rpm, $\tau = 60$ min (2); $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (3); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (4); $v = 400$ rpm, $\tau = 60$ min (5); зняті з порошків, частинки яких орієнтували у магнетному полі. ● – 006; ▼ – 033.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of KC25 alloy milled in hydrogen with $v = 100$ rpm, $\tau = 20$ min (1); $v = 100$ rpm, $\tau = 60$ min (2); $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (3); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (4); $v = 400$ rpm, $\tau = 60$ min (5); measured for powders with particles oriented in magnetic field. ● – 006; ▼ – 033.

Морфологія порошків також залежить від параметрів помелу. За низької частоти ($v = 100$ rpm) енергія розмельних куль низька і після помелу впродовж 20 і 60 min отримали порошки з розміром частинок від кількох десятків до ≈ 100 μm (рис. 3a). Грубі частинки покриті невеликою кількістю дрібних з розмірами до 10 μm (рис. 3b).

Підвищення частоти до 200 rpm призводить до зміни співвідношення між кількістю грубих та тонких частинок. Значна їх кількість має розмір $\approx 10...20$ μm (рис. 3c). Вони є остовом конгломератів і вкриті високодисперсними з розмірами 0,3...1,0 μm (рис. 3d). Підвищення частоти під час помелу у водні призводить до збільшення дисперсності частинок порошку.

Помел в олеїновій кислоті. Помел сплаву у водні призводить як до конгломерування частинок порошку, так і до їх налипання на стінки камери та розмельних тіл. Це спричиняє широкий розподіл частинок за розмірами та ускладнює вивантаження порошків. Помел у рідині, наприклад, в олеїновій кислоті чи в розчині олеїнова кислота–гептан, усуває ці недоліки.

Перед помелом в олеїновій кислоті тиск водню (після насичення ним сплаву KC25) знижували і молили з $v = 200$ та 300 rpm і $\tau = 60$ min та з $v = 500$ і 600 rpm і $\tau = 120$ min. В усіх випадках феромагнетна фаза зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ збереглася і мала періоди $a = 8,464...8,536$ Å та $c = 12,212...12,321$ Å (рис. 4).

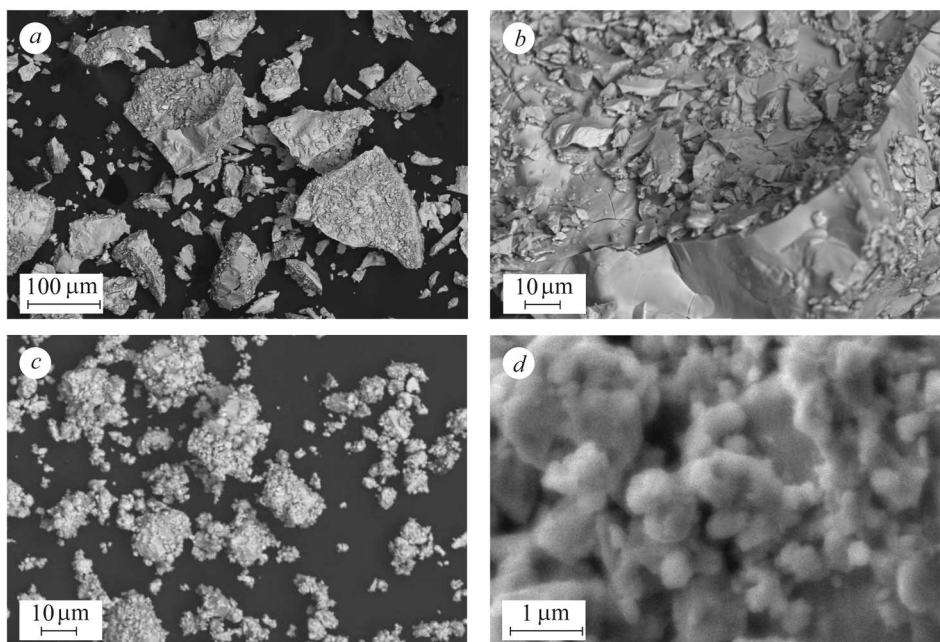


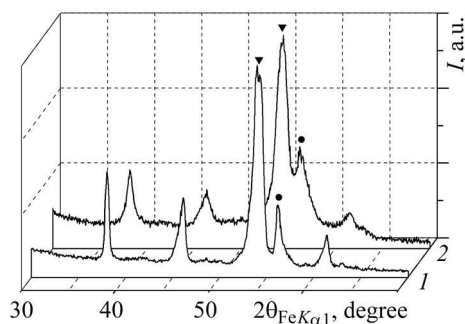
Рис. 3. Морфологія порошків сплаву KC25, розмеленого в планетарному млині у водні ($\tau = 60$ min) з $v = 100$ rpm (*a* і *b*) та $v = 200$ rpm (*c* і *d*).

Fig. 3. Powder morphology of KC25 alloy milled in a planetary mill in hydrogen ($\tau = 60$ min) with $v = 100$ rpm (*a* and *b*) and $v = 200$ rpm (*c* and *d*).

Порошок, отриманий помелом за $v = 200$ rpm і $\tau = 60$ min, складається з анізотропних частинок (рис. 5, крива 1). Піки на дифрактограмах вузькі, а пік (033) практично відсутній. За помелу з $v = 300$ rpm і $\tau = 60$ min ступінь текстури зберігається, однак спостерігаємо незначне розширення піків (крива 2) та з'являється пік (033). З підвищенням частоти до $v = 500$ та $v = 600$ rpm і тривалості до $\tau = 120$ min, ступінь текстури порошку зменшується, а ширина піків збільшується (криві 3 і 4).

Рис. 4. Дифрактограми, зняті з довільно насипаних порошків сплаву KC25, розмеленого в олеїновій кислоті з $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (1) та $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (2). ● – 006; ▼ – 033.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the measured for freely poured KC25 alloy powders milled in oleic acid with $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (1) and $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (2). ● – 006; ▼ – 033.



Частинки порошку, отриманого розмелом з $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min, неправильної форми, а їх розміри знаходяться в діапазоні від ≈ 1 до ≈ 10 μm (рис. 6*a*, *b*). Збільшення частоти до $v = 300$ rpm, за тієї ж тривалості, змінює співвідношення між кількістю грубих та дрібних частинок – останніх стає більше. Утворюються лускоподібні частинки (рис. 6*d*, у центрі). Розміри грубих частинок коливаються в області ≈ 10 μm (рис. 6*c*). Нижня межа діапазону розмірів значно нижча 1 μm (рис. 6*d*). За помелу з $v = 500$ і 600 rpm і $\tau = 120$ min кількість дрібних частинок суттєво зростає (рис. 6*e*) внаслідок збільшення частки лускоподібних (рис. 6*f*).

Коли $v = 600$ rpm, товщина лусок наближається до нанообласті і коливається в діапазоні $\approx 100\text{...}200$ nm.

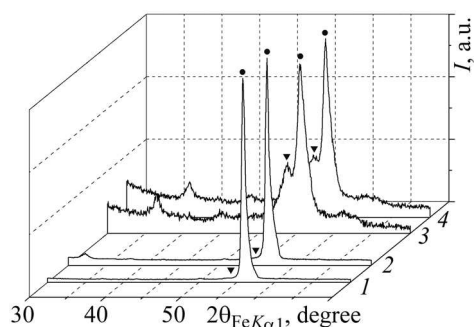


Рис. 5. Дифрактограми, зняті з текстурованих порошків сплаву KC25, розмеленого в олеїновій кислоті з $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (1); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (2); $v = 500$ rpm, $\tau = 120$ min (3); $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (4). ● – 006; ▼ – 033.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the KC25 alloy milled in oleic acid with $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (1); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (2); $v = 500$ rpm, $\tau = 120$ min (3); $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (4). ● – 006; ▼ – 033.

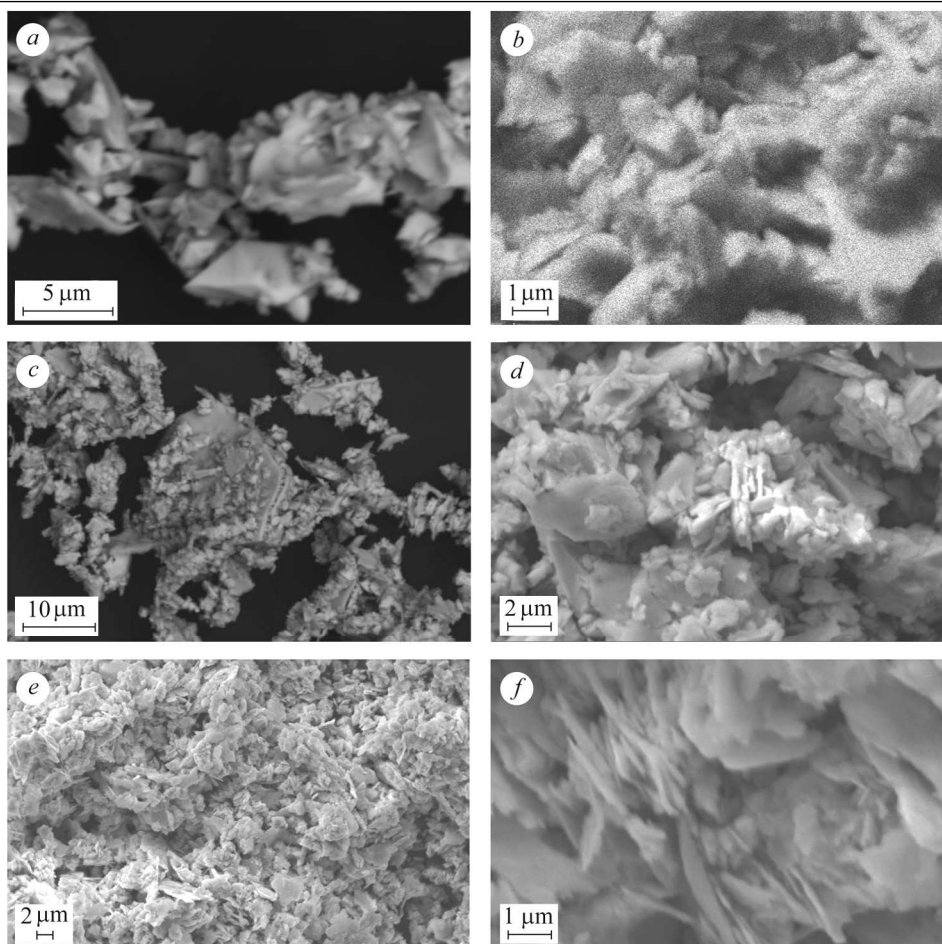


Рис. 6. Морфологія порошку сплаву KC25, розмеленого в олеїновій кислоті з $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (a і b); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (c і d); $v = 500$ rpm, $\tau = 120$ min (e); $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (f).

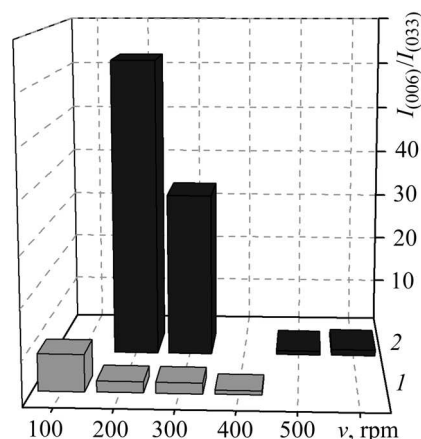
Fig. 6. Powder morphology of KC25 alloy, milled in oleic acid with $v = 200$ rpm, $\tau = 60$ min (a and b); $v = 300$ rpm, $\tau = 60$ min (c and d); $v = 500$ rpm, $\tau = 120$ min (e); $v = 600$ rpm, $\tau = 120$ min (f).

Обговорення результатів. Необхідно було отримати порошки, які б склалися з високодисперсних, магнетнокристалографічно анізотропних частинок і містили б феромагнетну фазу. Виконання цих вимог є необхідною умовою для отримання наноструктурованих анізотропних спечених магнетів за понижених температур у водні методом диспропорціонування та рекомбінування.

Помел у водні. Результати РФА – розширення піків на дифрактограмах, яке збільшується з підвищенням частоти – вказують на здрібнення областей когерентного розсіювання феромагнетної фази, підвищення механічних напружень, а також на часткову аморфізацію матеріалу. Останнє є причиною зниження кристалографічної текстури частинок. Крім того, за вищих частот пластична деформація вихідного сплаву супроводжується утворенням дрібних зерен з різним напрямком кристалографічної осі *c*. Цей ефект є ще однією причиною зниження ступеня текстури. Проілюструємо це залежністю відношення інтенсивностей піків (006) і (033): інтенсивність відбитих рентгенівських променів від атомних площин (006) підвищується, якщо частинки порошку орієнтовані віссю *c* в одному напрямку; пік (033) має найвищу інтенсивність в ізотропному порошку. Короткотривалий помел з низькою частотою (100 грм, 20 min) завершується отриманням грубих частинок. Внаслідок цього вони мають кілька різноорієнтованих зерен і низький ступінь текстури. Відношення інтенсивностей піків $I_{(006)}$ і $I_{(033)}$ в текстурованому порошку становить $I_{(006)}/I_{(033)}=4,07$. Зі збільшенням тривалості помелу до 60 min ступінь текстури підвищується: $I_{(006)}/I_{(033)}=7,6$ (рис. 7).

Рис. 7. Залежність відношення інтенсивності піків (006) і (033) від частоти. Знято з порошоків, орієнтованих у магнетному полі, розмелених у водні (1) та олеїновій кислоті (2).

Fig. 7. The ratio of the intensity of peaks (006) and (033) versus frequency. The X-ray diffraction measurements were performed for the powder oriented in magnetic field, milled in hydrogen (1) and oleic acid (2).



Помел за $\nu = 200...400$ грм і $\tau = 60$ min завершується зниженням ступеня магнетнокристалографічної анізотропії частинок. Відношення $I_{(006)}/I_{(033)}$ за $\nu = 200$ та 300 грм становить 2,35 та 2,2 відповідно, а для порошку, розмеленого за $\nu = 400$ грм – 0,75, тобто частинки ізотропні (рис. 7). Такий порошок непридатний для подальшого використання, оскільки залишатиметься ізотропним і після здрібнення мікроструктури методом ГДДР.

Отже, за вивчених умов помелу порошки розмеленого сплаву у водні містять феромагнетну фазу зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Високодисперсні порошки ($\nu = 400$ грм) ізотропні – не відповідають вимогам. Ті, що анізотропні ($\nu = 100...300$ грм) – це суміш тонких і грубих частинок. Питання щодо можливості їх застосування залишається відкритим. Наслідком оброблювання такого матеріалу методом ГДДР може бути неоднорідність здрібнення мікроструктури і зниження ступеня текстури. Обумовлено це різною тривалістю диспропорціонування у тонких і грубих частинках. Необхідно зазначити, що проблему можна вирішити, якщо розділити частинки на фракції. Тоді потрібно уточнити параметри ГДДР для кожної фракції і спікати магнети за відповідних умов.

Помел в олеїновій кислоті. Феромагнетна фаза зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ зберігається у порошках сплаву KC25 після його розмелу в олеїновій кислоті – ця вимога виконується в усьому діапазоні параметрів, за яких вивчали матеріал. Залежність між двома іншими властивостями – ступінь текстури та розмір частинок – обернена: що вища дисперсність частинок порошку, то нижчий ступінь їх текстури. Після розмелу з $v = 200$ грм, $\tau = 60$ min порошок складається зі значної кількості грубих частинок (від ≈ 1 до ≈ 10 μm), але має найвищий параметр текстури ($I_{(006)}/I_{(033)} = 63,1$ (рис. 7)). З підвищенням частоти до $v = 300$ грм починають утворюватися лускоподібні тонкі частинки, а співвідношення $I_{(006)}/I_{(033)}$ знижується до 34,9. Після розмелювання за $v = 500$ та 600 грм, $\tau = 120$ min, розмір лускоподібних частинок ($\approx 100\text{--}200$ nm) наближається до нанообласті, однак часткова аморфізація сплаву спричиняє погіршення його магнетнокристалографічної анізотропії. Так, для $v = 600$ грм $I_{(006)}/I_{(033)}=2,2$ і ці порошки непридатні для подальшої обробки, бо вони ізотропні.

Середовище помелу впливає на дисперсність порошку, розподіл його частинок за розмірами та їх форму. Порошки, отримані розмелюванням сплавів в олеїновій кислоті якнайкраще відповідають вищеописаним вимогам. Оптимальні параметри помелу в олеїновій кислоті – $v = 300$ грм, $\tau = 60$ min, а розміри частинок після такого помелу коливались в діапазоні від <1 μm до ≈ 10 μm .

ВИСНОВКИ

Досліджено і проаналізовано залежність анізотропії, морфології і дисперсності порошків феромагнетного сплаву KC25 від частоти обертання камери планетарного млина в діапазоні $v = 100\text{--}600$ грм і тривалості помелу від $\tau = 20$ до 120 min, зміни середовища помелу (водень і олеїнова кислота). Властивості оцінено відповідно до вимог до порошків для подальшого їх здрібнення у водні методом диспропорціонування та рекомбінування, а також для спікання за понижених температур. Встановлено, що з підвищенням частоти і тривалості помелу у водні і олеїновій кислоті дисперсність частинок порошків підвищується, а ступінь текстури знижується. Показано, що за сукупністю властивостей для подальшого оброблення у водні методом диспропорціонування та рекомбінування вимогам відповідають порошки, отримані розмелом в олеїновій кислоті. Оптимальні умови помелу: $v = 300$ грм і $\tau = 60$ min.

1. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* / P. J. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer. – London: Springer, 2009. – 1. – P. 731.
2. *Poudyal N. and Liu J. P. Advances in nanostructured permanent magnets research* // J. of Physics D: Appl. Phys. – 2013. – 46. – P. 1–23.
3. *Cannesan N. and Harris I. R. Aspects of NdFeB HDDR powders: fundamentals and processing* // Bonded magnets, NATO Science series: II. Mathematics, Physics and Chemistry / Ed.: G. C. Hadjipanayis. – Kluwer Acad. Publ., 2003. – 118. – P. 13–36.
4. *Булик І. І. Застосування водню для отримання спечених анізотропних наноструктурованих магнетів зі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 6. – С. 10–23.
(*Bulyk I. I. Application of hydrogen in the production of sintered anisotropic nanostructured magnets from alloys of rare-earth and transition metals* // Materials Science. – 2018. – 54, № 6. – P. 761–775.)
5. *Гегузин Я. Е. Физика спекания*. – М.: Наука, 1984. – 311 с.
6. *Скорород В. В., Солонин С. М. Физико-металлургические основы спекания порошков*. – М.: Металлургия, 1984. – 159 с.
7. *Federal Institute for Materials Research and Testing*. BAM : [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
8. *FullProf Suite*: [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>

Одержано 22.07.2020