

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACSnumbers: 64.70.kd, 75.50.Cc, 75.50.Tt, 75.50.Vv, 75.50.Ww, 81.07.Bc, 81.70.Pg

### Вплив заміни Кобальту Ванадієм на умови взаємодії у системі $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{V})_{17}\text{-H}_2$

І. І. Булик, М. В. Пилат

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5,  
79060 Львів, Україна

Методами диференційної термічної та Рентгенової фазової аналіз досліджено фазові перетворення у стопах  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  та  $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$  під час звичайного та солід-гідрування, диспропорціонування (ГД) за тиску водню у 1,5–4,2 МПа та температури до 950°C. Встановлено, що заміна частини Кобальту на Ванадій сповільнює ініційовані воднем фазові перетворення. Феромагнетна фаза зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  під тиском водню у 3,0 МПа і за температури у 700°C за умов звичайного ГД починає диспропорціонувати, а за умов солід-ГД — повністю диспропорціонує впродовж 1 год на  $\text{SmH}_{2\pm x}$  та дві поліморфні модифікації кобальту: ht-Co і rt-Co.

**Ключові слова:** магнетні матеріали, стопи  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , Ванадій, легування, гідрування, диспропорціонування, фазові перетворення.

Phase transformations in the  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  and  $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$  alloys are investigated by means of the differential thermal and X-ray phase analyses during conventional and solid hydrogenation, disproportionation (HD) treatment under hydrogen pressure of 1.5–4.2 MPa and temperature up to 950°C. The slowdown of hydrogen-induced phase transformations due to partial substitution of cobalt for the vanadium is determined. The ferromagnetic phase with the  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure starts to

Corresponding author: Ihor Ivanovych Bulyk  
E-mail: bulyk@ipm.lviv.ua

*Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,  
5 Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine*

Please cite this article as: I. I. Bulyk and M. V. Pylat, Influence of Substitution of Cobalt for the Vanadium on Interaction Conditions in  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{V})_{17}\text{-H}_2$  System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 3: 323–335 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.03.0323.

disproportionate during conventional HD and disproportionates completely on  $\text{SmH}_{2\pm x}$  and two polymorphic cobalt structures (ht-Co and rt-Co) during solid HD with 1 h treatment under hydrogen pressure of 3.0 MPa at 700°C.

**Key words:** magnetic materials,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based alloys, vanadium, alloying, hydrogenation, disproportionation, phase transformations.

Методами дифференціального термічного і рентгеновського фазового аналізу досліджені фазові превращення в сплавах  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  і  $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$  при обычном і солід-гідрированні, диспропорціонированні (ГД) под давлением водороду 1,5–4,2 МПа і при температурі до 950°C. Установлено, що заміщення часті кобальта на ванадій замедляє ініцірованні водородом фазові превращення. Ферромагнітна фаза со структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  под давлением водороду 3,0 МПа і при температурі 700°C во время обычного ГД починає диспропорціонировать, а во время солід-ГД в течение 1 ч полностью диспропорціонує на  $\text{SmH}_{2\pm x}$  і две поліморфні модифікації кобальта: ht-Co і rt-Co.

**Ключевые слова:** магнітні матеріали, сплави  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , ванадій, легірування, гідрирування, диспропорціонування, фазові превращення.

*(Отримано 28 липня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Дисперсність мікроструктури матеріалів кардинально впливає на їхні властивості. Зокрема текстуровані нанокompозити — стопи, які складаються із суміші нанозерен магнетом'якої та магнетотвердої фаз, можна віднести до магнітних матеріалів нового покоління [1, 2]. Виготовлені з них магнети матимуть питому магнетну енергію, значно вищу, ніж сучасні. Ферромагнітні нанокompозити привертають інтерес дослідників через їх важливе практичне значення. Сталі магнети, серед іншого, є складниками електродвигунів екологічно безпечного наземного та, в майбутньому, повітряного транспорту, генераторів вітрових електростанцій [3].

Одним із перспективних способів наноструктурування ферромагнітних матеріалів на основі сполук рідкісноземельний метал—перехідний метал є водневе оброблення. Його фізична основа — ініційовані воднем фазові перетворення, а саме, диспропорціонування і рекомбінування, які відбуваються під час перебігу процесу під назвою гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування — ГДДР [4]. ГДДР застосовують для здрібнення мікроструктури стопів до дисперсності  $y \cong 0,3$  мкм і виготовлення композиційних магнетів. Досліджують можливість застосування ГДДР для вторинного перероблення спечених магнетів, вилучених з пристроїв, які відпрацювали свій ресурс [5].

Надзвичайно важливо, що шляхом ГДДР можна здрібнювати мікроструктуру стопів до нанорівня. Так показано, що із застосуванням так званого комбінованого способу водневого оброблення — помелу у водні, для попереднього здрібнення мікроструктури, та ГДДР — у феромагнетних стопах формують мікроструктуру з розміром зерен від 40 нм, що приводить до підвищення коерцитивної сили порошоків [6, 7]. Детальне вивчення стопів, оброблених таким чином, дозволило встановити механізм керування дисперсністю мікроструктури. Він ґрунтується на залежності розмірів зерен рекomboваного стопу від дисперсності продуктів диспропорціонування [8]. Однак, після комбінованого водневого оброблення стопи мають неоптимальний фазовий склад (суміш фаз  $\text{SmCo}_5$  та  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ), їх мікроструктура неоднорідна і наноструктурована лише частково, а розмір зерен лежить у діапазоні 40–140 нм [6–8]. Оптимізувати фазовий склад стопів та гомогенізувати їх мікроструктуру можна шляхом підвищення температури кінцевого етапу оброблення, або збільшення його тривалості. При цьому зерна мікроструктури виростуть і матеріал не буде наноструктурованим. Тому необхідно додати додаткові чинники, які б запобігали росту зерен. Одним із них є легування додатковими елементами, які спричиняють здрібнення мікроструктури.

Вивченню впливу легування на магнетні властивості стопів на основі сполуки  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  присвячена велика кількість робіт [9–21]. Вводять додаткові елементи, найперше, з метою підвищення коерцитивної сили. Встановлено залежність основних магнетних параметрів — коерцитивної сили, температури Кюрі, магнетного моменту насичення — від природи та кількості легувальної домішки [22]. Так, заміна до 1 ат./ф.од. ( $\cong 5,3$  ат.%) Кобальту на Титан, Ванадій, Цирконій, Гафній приводить до зниження температури Кюрі на 50–180°C, магнетний момент насичення знижується на  $\cong 15\%$ , а поле анізотропії підвищується на 15–45 кЕ ( $\cong 23\text{--}70\%$ ) [22].

Легування цими ж елементами, зокрема, Цирконієм, Титаном, Гафнієм, Ванадієм, розглядають як методу одержання високодисперсної евтектики  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{T})_{17}/(\text{Co},\text{T})$ , необхідної для створення нанокомпозитів [23].

Мета роботи — вивчити вплив легування Ванадієм на умови диспропорціонування стопів  $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{V})_{17}$  у водні.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вивчали стопи складу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  та  $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$ , витолені з вихідних компонентів із чистотою не нижче 99,5% мас. в електродуговій печі в атмосфері аргону. Вміст самарію в шихті перевищував стехіометричний на 2% мас. Використовували диференційну термічну аналізу (ДТА) та залежність тис-

ку водню від температури під час гідрування, диспропорціонування (ГД) [24]. Швидкість нагрівання дорівнювала  $5^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ , швидкість охолодження — не контрольована. Взаємодію у системі  $\text{Sm}_x(\text{Co}, \text{V})_{17}\text{-H}_2$  досліджували за умов звичайного та солід ГДДР [25]. Початковий тиск водню вибрано на основі даних про особливості ГДДР у стопі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , згідно з якими остання сполука повністю диспропорціонує в водні під тиском у 3,0 МПа [26]. Найвищий початковий тиск водню дорівнював  $\cong 4,2$  МПа, найвища температура —  $950^{\circ}\text{C}$ . Рентгенову фазову аналізу (РФА) виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН-2.0 ( $\text{FeK}_{\alpha}$ -випромінення). Фази ідентифікували за допомогою програми PowderCell [27], періоди кристалічних ґратниць фаз визначали за допомогою програми FullProf [28].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

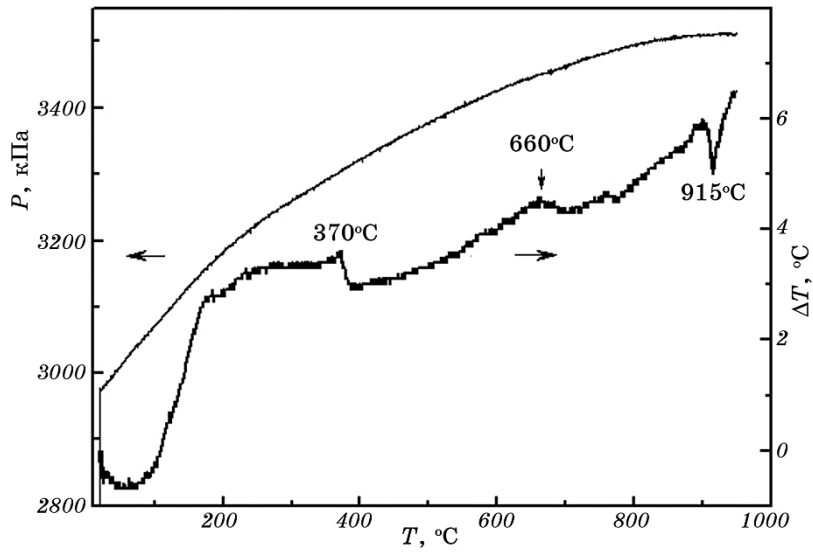
#### 3.1. Дані диференційної термічної аналізу про взаємодію у системі $\text{Sm}_x(\text{Co}, \text{V})_{17}\text{-H}_2$

За даними ДТА, одержаними під час нагрівання литих стопів  $\text{Sm}_x(\text{Co}, \text{V})_{17}$  ( $x = 1,66$  і  $2$ ) у водні під початковим тиском у 3,0 МПа, виявлено три теплові ефекти. Перший — екзотермічне гало в температурному діапазоні від  $70$  до  $400^{\circ}\text{C}$ , на якому є пік за температури  $330\text{--}385^{\circ}\text{C}$ . Другий ефект теж екзотермічний, з піком за температури  $660\text{--}670^{\circ}\text{C}$ , третій — ендотермічний, з піком за температури  $915\text{--}920^{\circ}\text{C}$ . Типову криву ДТА, разом із кривою зміни тиску водню, наведено на рис. 1. Як видно з рисунка, тиск водню підвищується лінійно лише до температури  $\cong 200^{\circ}\text{C}$ . Далі швидкість підвищення тиску зменшується. Плавний характер зниження швидкості зміни тиску водню вказує на низьку швидкість взаємодії стопу з воднем як під час утворення гідриду на основі фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (температура  $\cong 200^{\circ}\text{C}$ ), так і під час утворення гідриду самарію внаслідок диспропорціонування цієї фази (температура  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ ).

#### 3.2. РФА стопу $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ , що взаємодіє з воднем

У вихідному стопі домінує фаза зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (рис. 2, а). Нагрівання його у водні під тиском 3,0 МПа до  $550^{\circ}\text{C}$  (вище низькотемпературного гало; рис. 1) приводить до утворення гідриду  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}\text{H}_x$ .

Взаємодія стопу з воднем за температури у  $950^{\circ}\text{C}$  та тиску у 3,0 МПа (звичайний ГД) завершується повним розпадом (диспропорціонуванням) фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  на гідрид самарію



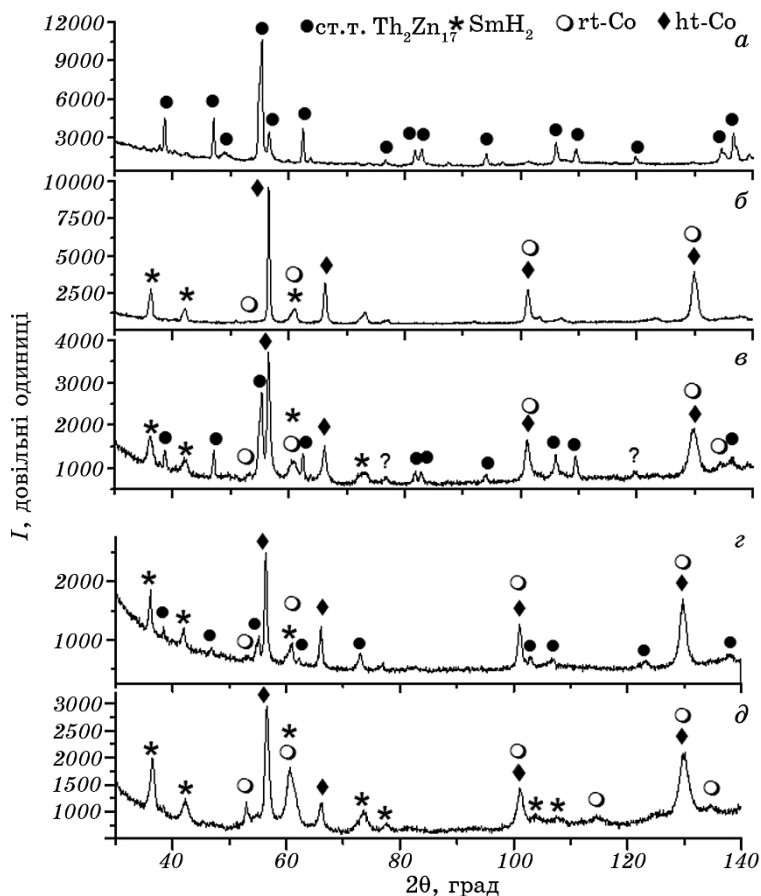
**Рис. 1.** Криві зміни сигналу ДТА та тиску водню під час звичайного ГД у системі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}\text{-H}_2$ .

**Fig. 1.** The curves of changes of both DTA-signal and hydrogen pressure during conventional HD in the  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}\text{-H}_2$  system.

та кобальт (табл. 1, рис. 2, б). Утворюються дві поліморфні модифікації кобальту, домінує високотемпературна з кубічною симетрією. Оскільки сполука  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  диспропорціонує у водні за температури  $\cong 670^\circ\text{C}$  [26], то припустили, що низькоінтенсивний пік при  $660^\circ\text{C}$  (рис. 1) утворився внаслідок диспропорціонування стопу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$ . РФА, проведеним за температури  $700^\circ\text{C}$ , підтвердили, що реакція диспропорціонування розпочинається (табл. 1). За цих умов трохи більше чверті стопу диспропорціонує на гідрид самарію та дві поліморфні модифікації кобальту.

Підтвердивши величину температури диспропорціонування леґованого стопу, подальші дослідження проводили за умов солід ГДДР, коли водень подавали за підвищеної температури для запобігання утворення гідриду на основі фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  і збереження механічної цілісності матеріялу. Систему  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}\text{-H}_2$  гріли до температури  $700^\circ\text{C}$ .

Після взаємодії з воднем за умов солід-ГД за тиску у  $3,0\text{ МПа}$  більше третини стопу залишається не диспропорціонованим (табл. 1, рис. 2, в). Якщо тривалість реакції збільшити до 1 год (витримали стоп 1 год при  $700^\circ\text{C}$  у водні під тиском  $3,0\text{ МПа}$ ), то більшість стопу ( $\cong 85\%$  мас.) диспропорціонує на гідрид самарію та високотемпературну модифікацію кобальту (табл. 1, рис. 2, г). За тих самих умов —  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  год, але вищого тиску водню —  $4,2\text{ МПа}$  —



**Рис. 2.** Дифрактограми литого сплаву  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16.81}\text{V}_{0.19}$  (а) і продуктів його взаємодії з воднем після звичайного ГД (3,0 МПа, 950°C) — (б) та солід ГД: 3,0 МПа, 700°C, 0 год — (в), 3,0 МПа, 700°C, 1 год — (з), 4,2 МПа, 700°C, 1 год — (д); «ст.г.  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ » — структурний тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

**Fig. 2.** XRD patterns of both as-cast  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16.81}\text{V}_{0.19}$  alloy (a) and products of its interaction with hydrogen after conventional HD (3.0 MPa, 950°C)—(б) and solid HD: 3.0 MPa, 700°C, 0 h—(в), 3.0 MPa, 700°C, 1 h—(з), 4.2 MPa, 700°C, 1 h—(д); ‘ст.г.  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ’— $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure.

сплав повністю диспропорціонує (табл. 1, рис. 2, д). Кількість низькотемпературної поліморфної модифікації кобальту *rt-Co* більша, ніж *ht-Co*.

### 3.3. РФА сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{16.43}\text{V}_{0.57}$ , що взаємодіє з воднем

Для вивчення впливу кількості легувального Ванадію на умови

ГДДР досліджували взаємодію з воднем стопу складу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  за тих самих умов, що і для попереднього складу. За даними РФА, у вихідному стопі домінує фаза зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (табл. 1). Під час звичайного ГД за тиску водню у 3,0 МПа та температури 700°C стоп починає диспропорціонувати на гідрид самарію та дві поліморфні модифікації кобальту (табл. 1). Після підвищення температури до 950°C реакція завершується, а крім гідриду самарію, виявлено лише високотемпературну модифікацію кобальту (табл. 1).

**ТАБЛИЦЯ 1.** Умови взаємодії з воднем стопів  $\text{Sm}_x\text{Co}_{17-y}\text{V}_y$  при  $x = 1,7$  і  $2$ ,  $y = 0,19$  і  $0,57$ , її продукти та їх кристалографічні характеристики.

**TABLE 1.** Interaction conditions of  $\text{Sm}_x\text{Co}_{17-y}\text{V}_y$  alloys with hydrogen for  $x = 1.7, 2$  and  $y = 0.19, 0.57$ , its products and their crystallographic characteristics.

ГД	Режим оброблення			Фаза	Вміст фази, % мас.	Параметри ґратниці, Å	
	$P_{\text{H}_2}$ , МПа, надл.	$T_{\text{max}}$ , °C	$\tau$ , год			<i>a</i>	<i>c</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	100	8,397(4)	12,234(9)
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	13,2	5,411(4)	–
ГД	30	950	–	ht-Co	76,3	3,547(3)	–
				rt-Co	10,5	2,513(1)	4,059(7)
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	73,4	8,401(7)	12,240(4)
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	2,8	5,365(4)	–
ГД	30	700	–	ht-Co	10,4	3,550(1)	–
				rt-Co	14,4	2,510(1)	4,068(5)
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	37,6	8,407(1)	12,241(5)
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	10,9	5,410(4)	–
С ГД	30	700	–	ht-Co	38,7	3,548(3)	–
				rt-Co	12,8	2,515(1)	4,034(1)
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	14,5	8,432(3)	12,177(2)
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	14,6	5,398(8)	–
С ГД	30	700	1	ht-Co	70,9	3,547(5)	–
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	14,9	5,378(5)	–
				ht-Co	37,3	3,546(9)	–
С ГД	42	700	1	rt-Co	47,8	2,511(5)	4,074(3)
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	100	8,412(1)	12,198(4)
				ст.т. $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	75,7	8,410(5)	12,242(4)
				$\text{SmH}_{2\pm x}$	2,9	5,363(2)	–
ГД	30	700	–	ht-Co	11,0	3,549(8)	–
				rt-Co	10,4	2,512(8)	4,063(3)

Продовження таблиці 1.

Continuation of Table 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
ГД	30	950	–	SmH <sub>2±x</sub>	18,7	5,404(9)	–
				ht-Co	81,3	3,549(9)	–
СГД	30	700	–	ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	61,5	8,420(6)	12,228(6)
				SmH <sub>2±x</sub>	сліди	–	–
				ht-Co	20,7	3,547(9)	–
СГД	42	700	1	rt-Co	17,8	2,521(5)	4,020(6)
				ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	26,0	8,464(1)	12,239(6)
				SmH <sub>2±x</sub>	9,0	5,364(9)	–
СГД	42	700	1	ht-Co	27,2	3,548(8)	–
				rt-Co	37,8	2,513(2)	4,071(3)
				ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	67,8	8,407(3)	12,173(8)
Вихідний Sm <sub>1,66</sub> Co <sub>16,77</sub> V <sub>0,57</sub>				rt-Co	14,9	2,511(2)	4,065(7)
				ht-Co	17,3	3,54862	–
				ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	36,1	8,467(1)	12,224(2)
ГД	15	950	–	SmH <sub>2±x</sub>	3,8	5,468(4)	–
				ht-Co	45,2	3,549(8)	–
				rt-Co	14,9	2,518(7)	4,042(5)
ГД	30	700	–	ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	40,6	8,435(5)	12,239(8)
				SmH <sub>2±x</sub>	2,7	5,365(2)	–
				ht-Co	24,4	3,547(9)	–
ГД	30	950	–	rt-Co	32,3	2,514(3)	4,081(4)
				SmH <sub>2±x</sub>	8,8	5,438(5)	–
				ht-Co	72,5	3,553(9)	–
СГД	30	700	–	rt-Co	18,7	2,514(6)	4,079(2)
				ст.т. Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	54,5	8,416(3)	12,24375
				SmH <sub>2±x</sub>	3,5	5,372(4)	–
СГД	42	700	1	ht-Co	11,0	3,550(1)	–
				rt-Co	31,0	2,514(8)	4,06928
				SmH <sub>2±x</sub>	10,7	5,366(5)	–
СГД	42	700	1	ht-Co	35,2	3,547(2)	–
				rt-Co	54,1	2,516(6)	4,076(1)

За умов солід-ГД (С-ГД — solid HD) за тиску водню у 3,0 МПа та температури 700°C стоп починає диспропорціонувати (табл. 1). Ідентифіковано дві модифікації кобальту та виявлено сліди гідриду самарію. Оскільки недиспропорціонованої фази багато, то ще один аналіз вмісту фаз у стопі виконали після його взаємодії з воднем за 700°C тривалістю 1 год під тиском у 4,2 МПа. Якісно склад продуктів диспропорціонування аналогічний, а кількість вихідної фази становить трохи більше чверті складу (табл. 1).



### 3.4. РФА стопу $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$ , що взаємодіє з воднем

Склад стопу з вмістом Самарію нижче стехіометричного обрали з метою одержання в ньому двох фаз: магнетотвердої зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  та магнетом'якої — кобальту (табл. 1). За даними РФА, у вихідному стопі виявлено приблизно 2/3 фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  та дві поліморфні модифікації кобальту у приблизно однаковій кількості.

Особливості взаємодії з воднем повторюються, як і для двох попередніх стопів. За умов звичайного ГД (3,0 МПа, 950°C) фаза зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  повністю розпадається на  $\text{SmH}_{2\pm x}$  і дві поліморфні модифікації кобальту (табл. 1). За цього ж тиску водню, але за температури 700°C, реакція диспропорціонування перебігає частково (табл. 1).

За умов солід ГД під початковим тиском 3,0 МПа при 700°C диспропорціонування лише розпочинається. Підвищення тиску до 4,2 МПа, з витриманням 1 год при 700°C, завершується повним розпадом вихідної магнетотвердої фази (табл. 1).

## 4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Умови диспропорціонування інтерметалідних фаз у водні, зокрема, тиск водню, тривалість реакції та температура, залежать від складу стопу. Загальновідомо, що стопи на основі сполуки  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  диспропорціонують за тиску водню 0,1 МПа і нижче [29], а для диспропорціонування стопів системи Самарій–Кобальт, через їх високу термодинамічну стабільність, потрібні високі тиски [30], або значна тривалість реакції [31]. На умови розпаду інтерметалідів у водні впливає також часткова заміна одного з компонентів іншими хемічними елементами [32].

Для оцінювання впливу заміщення частини Кобальту на Ванадій викладені вище результати порівнюємо з аналогічними даними для стопу стехіометричного складу  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  [26, 33].

Температура диспропорціонування легованих Ванадієм стопів за тиску у 3,0–4,2 МПа така, як і для  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  — 660–670°C. Однак Ванадій істотно сповільнює швидкість перебігу перетворень. Якщо стоп  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  за умов звичайного ГД повністю диспропорціонує під тиском водню 3,0 МПа, то за аналогічних умов в легованих стопах реакція розпаду вихідного інтерметаліду лише розпочинається. Сповільнення виявлено і на етапі рекомбінування у водні. Хоча на кривій ДТА виявлено ендотермічний пік за температури  $\cong 915^\circ\text{C}$  (рис. 1), що свідчить про частковий розпад гідриду самарію, продуктів рекомбінування (відновленої фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ) немає. За аналогічних умов — звичайний ГД, 3,0–4,0 МПа, 950°C — стоп  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  диспропорціонує при 670°C, а потім частково реко-

мбінує, як показують дані РФА. Відсутність рекомбінованої фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  у легованих стопах після звичайного ГД зумовлена, на нашу думку, саме сповільненням фазових перетворень, спричинених Ванадієм. Ті ж наслідки легування спостерігаємо і за інших параметрів взаємодії. Так, збільшення кількості Ванадію спричиняє зниження ступеня диспропорціонування за умов солід ГД (4,2 МПа, 700°C, 1 год): залишків фази зі структурою типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  у стопі  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,81}\text{V}_{0,19}$  немає, а в  $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,43}\text{V}_{0,57}$  — її 26% мас.

Дана робота є частиною циклу досліджень із застосування водневого оброблення для здрібнення мікроструктури феромагнетних стопів з метою розроблення технології виготовлення наноструктурованих магнетів. Необхідно зазначити, що сповільнення реакцій взаємодії легованих матеріалів з воднем не є критичним з точки зору практичного застосування даного методу. Як видно з одержаних даних, для завершення реакції диспропорціонування легованих стопів необхідно збільшити її тривалість до 1 год. Це цілком прийнятний з технологічної точки зору параметер. Крім того, показано, що диспропорціонування (табл. 1, стоп  $\text{Sm}_{1,66}\text{Co}_{16,77}\text{V}_{0,57}$ ) перебігає і за нижчих тисків. Також існує додатковий резерв з пом'якшення параметрів ГД, оскільки водневе оброблення складається з двох етапів — помел і ГДДР [6], а в розмелених стопах ГД перебігає швидше, аніж у литих [34] (в цій роботі подано результати для литих стопів). З іншого боку, сповільнення фазових перетворень в стопах, внаслідок присутності Ванадію, спричинить більше здрібнення їх мікроструктури шляхом водневого оброблення.

## 5. ВИСНОВКИ

Експериментально вивчено умови диспропорціонування стопів системи Самарій–Кобальт з фазою, що має структуру типу  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , в яких частину Кобальту замінено на Ванадій, і показано, що вони близькі до умов перебігу аналогічної реакції в стопах  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Встановлено, що легування Ванадієм сповільнює ініційовані воднем фазові перетворення. Параметри взаємодії у системі  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{V})_{17}\text{-H}_2$  є технологічно прийнятними. Стопи  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  можна легувати малою кількістю Ванадію для здрібнення їх мікроструктури шляхом водневого оброблення.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* (Eds. J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. J. Sellmyer) (New York: Springer Science+Business Media: 2009).
2. N. Poudyal and J. P. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 043001 (2013).
3. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and

- J. Ping Liu, *Adv. Mater.*, **23**: 821 (2011).
4. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets, NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (2002), vol. **118**, p. 13.
  5. R. S. Sheridan, I. R. Harris, and A. Walton, *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**: 455 (2016).
  6. І. І. Булик, В. В. Панасюк, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **48**, № 1: 9 (2012).
  7. И. И. Булык, В. Н. Варюхин, В. Ю. Таренков, В. В. Бурховецкий, С. Л. Сидоров, *Физика и техника высоких давлений*, **23**, № 4: 67 (2013).
  8. І. І. Булик, В. В. Бурховецький, *Порошковая металлургия*, **54**, № 9/10: 134 (2015).
  9. K. Suresh, R. Gopalan, G. Bhikshamaiah, A. K. Singh, D. V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, and V. Chandrasekaran, *J. Alloy Compd.*, **463**: 73 (2008).
  10. K. Suresh, R. Gopalan, D. V. Sridhara Rao, A. K. Singh, G. Bhikshamaiah, K. Muraleedharan, and V. Chandrasekaran, *Intermetallics*, **18**: 2244 (2010).
  11. H. Zaigham and F. A. Khalid, *Materials Characterization*, **61**: 1274 (2010).
  12. R. Gopalan, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.*, **53**: 367 (2005).
  13. K. Suresh, R. Gopalan, A. K. Singh, G. Bhikshamaiah, V. Chandrasekaran, and K. Hono, *J. Alloy Compd.*, **436**: 358 (2007).
  14. X. B. Liu and Z. Altounian, *Comput. Mater. Sci.*, **50**: 841 (2011).
  15. Y. Zhang, A. Gabay, Y. Wang, and G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**: e1899 (2004).
  16. J. Zhou, A. Kashyap, Y. Liu, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, No. 4: 2940 (2004).
  17. R. F. Sabirianov, A. Kashyap, R. Skomski, S. S. Jaswal, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 12: 2286 (2008).
  18. A. A. Kündig, R. Gopalan, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.*, **54**: 2047 (2006).
  19. Z. Yao, Q. Xu, and C. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 1717 (2008).
  20. T. Saito and D. Nishio-Hamane, *J. Alloys Compd.*, **585**: 423 (2014).
  21. J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**: 1 (2007).
  22. M. V. Satyanarayana, H. Fujii, and W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **53**: 2374 (1982).
  23. R. S. K. Valiveti, A. Ingmire, C. Baudot, and J. E. Shield, *J. Alloys Compd.*, **493**: 95 (2010).
  24. І. І. Булик, Р. В. Денис, В. В. Панасюк, Ю. Г. Путілов, А. М. Тростянчин, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, **37**, № 4: 15 (2001).
  25. І. І. Булик, Ю. Б. Басараба, А. М. Тростянчин, В. М. Давидов, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, **41**, № 3: 101 (2005).
  26. І. І. Булик, П. Я. Лютий, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 9: 1283 (2013).
  27. <http://www.ccp14.ac.uk>
  28. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>
  29. O. Gutfleisch and I. R. Harris, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**: 2255 (1996).
  30. A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Muller, *J. Magn. Mater.*, **192**: 73 (1999).
  31. І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, *Фіз.-хім. механіка матеріалів*,

- 48, № 3: 53 (2012).
32. І. І. Булик, М. В. Пилат, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 5: 697 (2016).
33. І. І. Булик, П. Я. Лютий, А. М. Тростянчин, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 6: 807 (2011).
34. І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, В. В. Бурховецький, *Порошковая металлургия*, **52**, № 9/10: 56 (2013).

## REFERENCES

1. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* (Eds. J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. J. Sellmyer) (New York: Springer Science+Business Media: 2009).
2. N. Poudyal and J. P. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 043001 (2013).
3. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. Ping Liu, *Adv. Mater.*, **23**: 821 (2011).
4. N. Cannesan and I. R. Harris, *Bonded Magnets, NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Ed. G. C. Hadjipanayis) (2002), vol. **118**, p. 13.
5. R. S. Sheridan, I. R. Harris, and A. Walton, *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**: 455 (2016).
6. І. І. Бulyk and V. V. Panasyuk, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **48**, No. 1: 9 (2012) (in Ukrainian).
7. І. І. Бulyk, V. N. Varyukhin, V. Yu. Tarenkov, V. V. Burkhovetskiy, and S. L. Sidorov, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **23**, No. 4: 67 (2013) (in Russian).
8. І. І. Бulyk and V. V. Burkhovets'kyi, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **54**, Nos. 9/10: 134 (2015) (in Ukrainian).
9. K. Suresh, R. Gopalan, G. Bhikshamaiah, A. K. Singh, D. V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, and V. Chandrasekaran, *J. Alloy Compd.*, **463**: 73 (2008).
10. K. Suresh, R. Gopalan, D. V. Sridhara Rao, A. K. Singh, G. Bhikshamaiah, K. Muraleedharan, and V. Chandrasekaran, *Intermetallics*, **18**: 2244 (2010).
11. H. Zaigham and F. A. Khalid, *Materials Characterization*, **61**: 1274 (2010).
12. R. Gopalan, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.*, **53**: 367 (2005).
13. K. Suresh, R. Gopalan, A. K. Singh, G. Bhikshamaiah, V. Chandrasekaran, and K. Hono, *J. Alloy Compd.*, **436**: 358 (2007).
14. X. B. Liu and Z. Altounian, *Comput. Mater. Sci.*, **50**: 841 (2011).
15. Y. Zhang, A. Gabay, Y. Wang, and G. C. Hadjipanayis, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**: e1899 (2004).
16. J. Zhou, A. Kashyap, Y. Liu, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.*, **40**, No. 4: 2940 (2004).
17. R. F. Sabirianov, A. Kashyap, R. Skomski, S. S. Jaswal, and D. J. Sellmyer, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 12: 2286 (2008).
18. A. A. Kündig, R. Gopalan, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scr. Mater.*, **54**: 2047 (2006).
19. Z. Yao, Q. Xu, and C. Jiang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 1717 (2008).
20. T. Saito and D. Nishio-Hamane, *J. Alloys Compd.*, **585**: 423 (2014).
21. J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan, and K. Hono, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**: 1 (2007).

22. M. V. Satyanarayana, H. Fujii, and W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **53**: 2374 (1982).
23. R. S. K. Valiveti, A. Ingmire, C. Baudot, and J. E. Shield, *J. Alloys Compd.*, **493**: 95 (2010).
24. I. I. Bulyk, R. V. Denys, V. V. Panasyuk, Yu. H. Putilov, and A. M. Trostianchyn, *Fiz.-Khim. Mekhanika Materialiv*, **37**, No. 4: 15 (2001) (in Ukrainian).
25. I. I. Bulyk, Yu. B. Basaraba, A. M. Trostianchyn, and V. M. Davydov, *Fiz.-Khim. Mekhanika Materialiv*, **41**, No. 3: 101 (2005) (in Ukrainian).
26. I. I. Bulyk and P. Ya. Lyutyty, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 9: 1283 (2013) (in Ukrainian).
27. <http://www.ccp14.ac.uk>
28. <http://www.ill.eu/sites/fullprof>
29. O. Gutfleisch and I. R. Harris, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**: 2255 (1996).
30. A. Handstein, M. Kubis, O. Gutfleisch, B. Gebel, and K.-H. Muller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**: 73 (1999).
31. I. I. Bulyk, A. M. Trostianchyn, and P. Ya. Lyutyty, *Fiz.-Khim. Mekhanika Materialiv*, **48**, No. 3: 53 (2012) (in Ukrainian).
32. I. I. Bulyk and M. V. Pylat, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 5: 697 (2016) (in Ukrainian).
33. I. I. Bulyk, P. Ya. Lyutyty, and A. M. Trostianchyn, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 6: 807 (2011) (in Ukrainian).
34. I. I. Bulyk, A. M. Trostianchyn, P. Ya. Lyutyty, and V. V. Burkhovetskyi, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **52**, Nos. 9/10: 56 (2013) (in Ukrainian).