

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТРОСТЯНЧИН АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 620.22:669-1:546.112


ДИСЕРТАЦІЯ

**КОНЦЕПЦІЯ ЗАСТОСУВАННЯ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ ДЛЯ
УДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ТА
ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
СПЛАВІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

05.02.01 – Матеріалознавство
(шифр і назва спеціальності)

05 – Технічні науки
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело  А.М. Тростянчин

Науковий консультант:

Дурягіна Зоя Антонівна,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2022

АНОТАЦІЯ

Тростянчин А.М. Концепція застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (132 – Матеріалознавство). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України; Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2022.

Дисертація присвячена комплексному дослідженню ініційованих воднем фазових перетворень у сплавах на основі рідкісноземельних (РЗМ) і перехідних металів систем La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co та Nd-Fe-B, які використовуються в високотехнологічних галузях для виготовлення негативних електродів нікель-металогідридних акумуляторів та високоенергетичних постійних магнітів. Встановлені спільні закономірності перебігу фазових перетворень у гідридних матеріалах на основі сполуки LaNi_5 та у феромагнітних матеріалах на основі сполук SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ дозволили запропонувати концепцію обробки в середовищі водню функціональних матеріалів на основі сплавів РЗМ, що полягає у встановленні регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

У результаті ініційованих воднем фазових перетворень у досліджуваних матеріалах відбувається формування унікальної здрібненої мікроструктури з ознаками текстурування, що супроводжується яскраво вираженим гомогенізаційним ефектом. За певних умов можлива високотемпературна рекомбінація вихідних фаз сплавів у водні. Змінюючи режими (*звичайний* чи *солід* ГДДР, помел у

водні, термічна обробка у водні чи вакуумі, а також їх різноманітне поєднання) та параметри (тиск водню, частота обертання камери планетарного млина, максимальна температура нагріву, тривалість витримки), можна в широких межах цілеспрямовано керувати фазовим складом та мікроструктурою, а відповідно, і властивостями функціональних матеріалів на основі сплавів РЗМ та перехідних металів.

У сплавах на основі РЗМ отримано експериментальне підтвердження висунутого припущення стосовно механізму формування кристалографічної текстури у результаті водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР). Необхідною умовою цього є присутність залишків вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування. Важливо відзначити, що вагомим результатом є встановлення факту формування кристалографічної текстури у сплавах на основі сполуки LaNi_5 , серед продуктів диспропорціонування якої відсутні фази, когерентно пов'язані з нею, які, згідно існуючих положень, служать центрами зародження і росту рекомбінованих зерен. Оскільки LaNi_5 є немагнітним аналогом феромагнітної фази SmCo_5 , ми припустили та експериментально підтвердили реалізацію подібного ефекту у феромагнітних сплавах системи Sm-Co, для яких розроблення способів текстурування має визначальне значення з точки зору формування магнітної анізотропії.

Показано можливість повного диспропорціонування промислового феромагнітного сплаву КС37 (на основі сполуки SmCo_5) за низьких тисків водню (0,4...0,5 МПа). Реакція диспропорціонування феромагнітної фази розпочинається по границях зерен та поширюється до їх центру, що супроводжується утворенням навколо зерен характерної області у вигляді продуктів диспропорціонування з комірковою морфологією.

Для формування дрібнозеренної анізотропної структури феромагнітних матеріалів на основі систем Sm-Co та Nd-Fe-B застосовано комбінований спосіб водневої обробки, який поєднує попередній

високоенергетичний помел у водні з наступною обробкою методом *солід* ГДДР. При цьому встановлено, що концентрація водню у сплавах перед помелом – твердий розчин водню в SmCo_5 , гідрид SmCo_5H_x або твердий розчин водню на основі гідриду SmCo_5H_x – має вирішальний вплив на фазовий склад отримуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури.

Використання даного способу водневої обробки шляхом помелу з частотою 100 об./хв упродовж 40 хв з подальшим застосуванням *солід* ГДДР за тиску водню 0,4 МПа дозволяє отримати найвищі значення магнітних властивостей у промисловому феромагнітному сплаві на основі сполуки SmCo_5 . Зокрема, за температури рекомбінування під час *солід* ГДДР 950 °С отримано найвище значення коерцитивної сили ~ 41 кЕ.

Внаслідок високоенергетичного помелу сплавів системи Nd-Fe-B у водні спостерігається зниження здатності порошків до текстурування зі зростанням частоти обертання камери планетарного млина та тривалості помелу, що зумовлено утворенням агломератів внаслідок механічного сплавлення частинок порошку. Для запобігання агломерації високодисперсних анізотропних порошків помел у водні необхідно проводити з використанням поверхнево активної речовини (олеїнової кислоти), як захисного середовища.

На відміну від литих сплавів, мелені порошки повністю диспропорціонують під час обробки у водні навіть за тисків 0,01...0,05 МПа. Крім того, під час нагріву порошків у форвакуумі відбувається окиснення, що пов'язано з їх високою хімічною активністю. Для мінімізації негативного впливу вказаних недоліків запропоновано здійснювати комплексне легування сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залізом та цирконієм (Fe + Zr), що, з одного боку, дозволяє забезпечити присутність залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування, а з іншого, – отримати після рекомбінування мікроструктуру з розміром зерен 100...215 нм. Для запобігання окисненню порошків необхідно застосовувати такий режим

ГДДР на етапі диспропорціонування: нагрів порошоків, отриманих помелом в олеїновій кислоті, до температури 600 °С за тиску водню 0,25 МПа з наступним його зниженням до 0,05...0,07 МПа та продовженням нагріву до 760 °С. Встановлено, що за даних умов відбувається часткове диспропорціонування феромагнітної фази, а отримуваний матеріал не окиснюється та орієнтується в магнітному полі.

Експериментально підтверджено, що в результаті водневої обробки феромагнітних матеріалів на основі РЗМ можливе формування фазово-структурного стану, який забезпечує виникнення обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу (100 нм).

На підставі комплексного підходу до вивчення впливу режимів водневої обробки на фазовий склад, кристалографічні характеристики та параметри мікроструктури, особливості формування магнітної анізотропії, гранулометричний склад порошоків та магнітні властивості сплавів на основі РЗМ систем Sm-Co та Nd-Fe-B запропоновано три способи формування анізотропної дрібнозеренної структури. Зокрема, воднево-вакуумним термічним обробленням (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням (ГДДР) під низьким тиском водню (патент України № 102899). Реалізація вказаних підходів дозволяє отримувати порошоків матеріали з контрольованою часткою основної феромагнітної фази зі здрібненими до 37 нм структурними складовими та з найвищим параметром текстури, рівним 0,0032. Змінюючи технологічні параметри обробки, можна в широкому діапазоні змінювати вказані характеристики, що дозволяє цілеспрямовано керувати магнітними властивостями. Залежно від умов помелу та режимів ГДДР коерцитивна сила феромагнітного сплаву КС37 знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ. Показано, що застосування комбінованої обробки, яка поєднує помел у водні з наступною обробкою за режимом *солід* ГДДР, дозволяє отримати зразки спечених магнітів сплавів

за температур 840...950 °С, що практично на 200 °С нижче традиційних температур спікання. При цьому в спечених пресовках забезпечується формування високодисперсної мікроструктури з розміром зерен феромагнітної фази порядку 100...320 нм (патент України № 116890).

На основі аналізу літературних джерел створено експериментальну базу даних для розроблення алгоритму комп'ютерного прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co з використанням методів машинного навчання. Робочі файли складаються з 419 спостережень, кожне з яких описується 31 незалежною змінною. Зібраний набір даних характеризує залежність коерцитивної сили H_c , залишкової намагніченості M_r та максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ від хімічного та фазового складу сплавів, наявності текстури, параметрів мікроструктури та способу отримання матеріалу.

Розроблено модель прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co із застосуванням ансамблевих методів машинного навчання. На основі порівняння таких показників точності роботи методів машинного навчання, як середньоквадратична похибка (MSE), кореневе середньоквадратичне відхилення ($RMSE$), середня абсолютна похибка (MAE) та коефіцієнт детермінації (R^2), для вирішення прикладних задач матеріалознавства запропоновано алгоритм Випадкового Лісу (*Random Forest*).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Одержала подальший розвиток концепція водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і перехідних металів, яка полягає у встановленні регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури і фазового складу та забезпечує отримання заданих експлуатаційних властивостей шляхом застосування методів машинного навчання для вибору технологічних параметрів обробки.

2. Вперше показано можливість повного диспропорціонування високостабільної фази $SmCo_5$ за низьких тисків водню і встановлено, що для

завершення цієї реакції тиск водню повинен складати 0,4...0,5 МПа при витримці впродовж 2..5 год за температури 640 °С.

3. Вперше встановлено, що реакція диспропорціонування феромагнітних сплавів на основі РЗМ супроводжується формуванням навколо зерен основної фази області коміркового типу, що складається з механічної суміші продуктів диспропорціонування із залишками недиспропорціонованої фази.

4. Вперше показано, що комплексне легування сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залізом та цирконієм (Fe+Zr) дозволяє забезпечити присутність залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування та одержати після рекомбінування мікроструктуру з розміром зерен 100...215 нм.

5. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою для максимального текстурування сплавів на основі РЗМ внаслідок водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) є присутність фрагментів вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування.

6. Розвинені наукові основи способу формування високодисперсної анізотропної структури у функціональних матеріалах на основі РЗМ внаслідок обробки в середовищі водню. Зокрема, встановлено, що тиск водню під час помелу промислового феромагнітного сплаву КС37 має вирішальний вплив на фазовий склад одержуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Показано, що внаслідок водневої обробки РЗМ-вмісних магнітних матеріалів можливе формування високодисперсної структури, що супроводжується виникненням обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу.

7. Набули подальшого розвитку ансамблеві методи обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких регресорів (дерев рішень), що в цілому забезпечило підвищення вірогідності прогнозування магнітних властивостей феромагнітних матеріалів на основі сплавів РЗМ на 12...15%.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Запропоновано здійснювати вибір технологічних параметрів водневої обробки функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних і перехідних металів з використанням розроблених алгоритмів обчислювального інтелекту.

2. Запропоновано три способи отримання порошків феромагнітних сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B з контрольованими фазовим складом, розміром структурних складових та параметром текстури: воднево-вакуумним термічним обробленням (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням (ГДДР) під низьким тиском водню (патент України № 102899), а також спосіб спікання порошків феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B шляхом водневої обробки методом ГДДР (патент України № 116890).

3. Для розробки алгоритму комп'ютерного прогнозування експлуатаційних властивостей створено робочі файли вихідної експериментальної бази даних залежності магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складу сплавів, мікроструктури, наявності текстури. Розроблено модель прогнозування коерцитивної сили H_c , залишкової намагніченості M_r та максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ з використанням ансамблевих методів машинного навчання. Запропонований підхід дозволяє значно спростити, скоротити та здешевити моніторинг експериментальних даних за впливом зазначених параметрів на магнітні властивості.

4. Одержані наукові та експериментальні результати будуть використані проектно-конструкторським виробничим підприємством ТзОВ «КРЕДУВ» при розробленні технологічного процесу одержання порошкових матеріалів, які використовуються для нанесення товстоплівкових функціональних покриттів.

5. Встановлені закономірності та розроблені алгоритми машинного навчання будуть використані в ТзОВ Виробничо-науковому підприємстві «СПЕЦРАМ» при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів та покриттів з врахуванням хімічного складу, мікроструктури, режимів виготовлення та необхідних властивостей з використанням методів комп'ютерного моделювання.

6. Отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів та кафедри систем штучного інтелекту НУ «Львівська політехніка» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство», 136 «Металургія» та 122 «Комп'ютерні науки».

Ключові слова: водневі технології, ГДДР, помел, РЗМ, гідридні матеріали, ферромагнітні сплави, текстура, спікання, машинне навчання.

ABSTRACT

Trostianchyn A.M. The concept of hydrogen treatment to improve the structural-phase state and properties of functional materials based on alloys of rare earth and transition metals. – Manuscript.

Thesis for the Doctor's degree of Engineering Sciences in the specialty 05.02.01 "Materials Science" (132 – Materials Science). – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine; Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine; Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation is devoted to the complex research of hydrogen-initiated phase transformations in alloys based on rare earth (*REM*) and transition metals of La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co and Nd-Fe-B systems. These materials are used in high-tech industries to produce negative electrodes of nickel-metal hydride batteries and high-energy permanent magnets. The common regularities of phase transformations in hydride materials based on LaNi_5 compound and in ferromagnetic materials based on SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds

have been established. Based on this, the concept of processing functional materials based on REM alloys in a hydrogen environment is proposed, which consists in establishing a regulatory mechanism for purposeful changes in the microstructure, phase composition and technological parameters to ensure the necessary operational properties.

As a result of hydrogen-initiated phase transformations, a unique fine microstructure with texturing features is formed in the studied materials. A pronounced homogenizing effect accompanies this. Under certain conditions, high-temperature recombination of the initial phases of alloys in hydrogen is possible. As a result of hydrogen-initiated phase transformations, a unique fine microstructure with texturing features is formed in the studied materials. Changing the modes (*ordinary* or *solid* HDDR, milling in hydrogen, heat treatment in hydrogen or vacuum, as well as their various combinations) and parameters (hydrogen pressure, rotation frequency of the planetary mill chamber, maximum heating temperature, exposure time) allows purposefully manage the phase composition, microstructure, and accordingly the properties of functional materials based on alloys of REM and transition metals.

The experimental confirmation of the proposed assumption regarding the mechanism of crystallographic texture formation in REM-based alloys resulting from hydrogen treatment by means of hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination (HDDR) was obtained. The presence of residues of the initial phase among the products of its disproportionation is a necessary condition for texture formation. It is important to note that a significant result is discovering the formation of crystallographic texture in alloys based on the LaNi_5 compound. There are no phases coherently associated with it among the products of its disproportionation. However, according to existing regulations, such phases serve as centres of origin and growth of recombined grains. Since LaNi_5 is a non-magnetic analogue of the SmCo_5 ferromagnetic phase, we assumed and experimentally confirmed the realisation of a similar effect in ferromagnetic alloys of the Sm-Co system, for which the development of

texturing methods is of decisive importance from the point of view of the formation of magnetic anisotropy.

The possibility of complete disproportionation of industrial ferromagnetic KC37 alloy (based on SmCo_5 compound) at low hydrogen pressures (0.4...0.5 MPa) is shown. The disproportionation reaction of the ferromagnetic phase begins at the grain boundaries and extends to their centre. This reaction is accompanied by the formation around the grains of a unique region in the form of a strip of disproportionation products with cell morphology.

A combined method of hydrogen treatment is used to form a fine-grained anisotropic structure of ferromagnetic materials based on Sm-Co and Nd-Fe-B systems. The method combines pre-high energy milling in hydrogen with subsequent treatment by *solid* HDDR. The concentration of hydrogen in the alloys before milling - a solid solution of hydrogen in SmCo_5 , hydride SmCo_5H_x or solid solution of hydrogen based on hydride SmCo_5H_x - has a decisive influence on the phase composition of the obtained powders. At the same time, the duration of grinding plays a crucial role in forming the crystallographic texture.

Using this hydrogen treatment method by milling with a frequency of 100 rpm for 40 min, followed by solid HDDR at a hydrogen pressure of 0.4 MPa, allows us to obtain the highest magnetic properties in the industrial ferromagnetic alloy based on SmCo_5 . In particular, the highest value of the coercive force ~ 41 kOe was obtained at the recombination temperature of 950°C during the *solid* HDDR.

The high-energy milling of Nd-Fe-B system alloys in hydrogen is accompanied by a decrease in the texturing ability of powders with an increase in the rotation frequency of the planetary mill chamber and the duration of milling. The formation of agglomerates causes this due to the mechanical fusion of powder particles. Milling in hydrogen should be carried out using a surfactant (oleic acid) as a protective medium to prevent the agglomeration of highly dispersed anisotropic powders.

Unlike cast alloys, ground powders are completely disproportionate during processing in hydrogen even at pressures of 0.01...0.05 MPa. In addition, oxidation occurs during the heating of powders in the fore vacuum, which is associated with their high chemical activity. Therefore, it is proposed to carry out complex alloying (Fe + Zr) of alloys, which, on the one hand, allows to ensure the presence of ferromagnetic phase residues among the disproportionation products, and on the other hand, to obtain a microstructure with a grain size of 100...215 nm after recombination. Furthermore, to prevent oxidation of powders, it is necessary to apply the following HDDR mode at the disproportionation stage: heating of powders obtained by grinding in oleic acid to a temperature of 600 °C under a hydrogen pressure of 0.25 MPa followed by pressure reduction to 0.05...0.07 MPa and heating to 760 °C. It was established that a partial disproportionation of the ferromagnetic phase occurs under these conditions. The obtained material does not oxidize and is oriented in the magnetic field.

It has been experimentally confirmed that as a result of hydrogen treatment of ferromagnetic materials based on REM, it is possible to form a phase-structural state which ensures the occurrence of exchange coupling even in cases when the sizes of structural components exceed the upper limit of the nanoscale (100 nm).

The influence of hydrogen treatment modes on the phase composition, crystallographic characteristics and microstructure parameters, features of magnetic anisotropy formation, particle size distribution and magnetic properties of Sm-Co and Nd-Fe-B REM systems alloys was established. Obtained results allow us to propose three methods of anisotropic fine-grained structure formation: hydrogen-vacuum heat treatment (Ukrainian patent № 96810), hydrogen grinding (Ukrainian patent № 96811) and hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination (HDDR) under low hydrogen pressure (Ukrainian patent № 102899). Implementing these approaches allows obtaining powder materials with a controlled proportion of the main

ferromagnetic phase with crushed to 37 nm structural components and the highest texture parameter equal to 0.0032. By changing the technological parameters of processing, we can change these characteristics in a wide range, allowing us to control the magnetic properties. Depending on the grinding conditions and HDDR regimes, the coercive force of the ferromagnetic alloy KC37 is in the range of 11.2 to 40.7 kOe. It is shown that combined processing, which combines milling in hydrogen with subsequent *solid* HDDR, results in sintering powder samples at temperatures of 840...950 °C, which is almost 200 °C lower than traditional sintering temperatures (Ukrainian patent № 116890).

Based on the analysis of literature sources, an experimental database was created to develop an algorithm for computer prediction of the magnetic properties of ferromagnetic alloys of the Sm-Co system using machine learning methods. The working files consist of 419 observations, each described by 31 independent variables. The collected data set characterizes the dependence of the coercive force H_c , remanence M_r and maximum energy product $(BH)_{max}$ on the chemical and phase composition of alloys, the method of fabrication, the presence of texture and microstructure parameters.

A model for predicting the magnetic properties of ferromagnetic alloys of the Sm-Co system with the use of ensemble methods of machine learning has been developed. The *Random Forest* algorithm is proposed to solve the applied problems of materials science. In this case, such indicators of the accuracy as standard error (MSE), root mean square deviation ($RMSE$), mean absolute error (MAE) and coefficient of determination (R^2) demonstrate promising results.

The scientific novelty of the obtained results.

1. The concept of hydrogen processing of functional materials based on rare earth and transition metals has received further development, which consists in establishing a regulatory mechanism for a purposeful change in the microstructure and phase composition and ensures the achievement of specified functional properties by applying machine learning methods for the selection of processing technological parameters.

2. The possibility of complete disproportionation of the highly stable SmCo_5 phase at low hydrogen pressures was shown for the first time. It was established that hydrogen pressures of 0.4...0.5 MPa and exposure for 2..5 h at a temperature of 640 °C are sufficient to complete this reaction.

3. For the first time, it was established that the disproportionation reaction of ferromagnetic alloys based on REM is accompanied by the formation of a cellular-type region around the grains of the main phase, which consists of a mechanical mixture of disproportionation products with the remnants of the non-disproportionated phase.

4. It has been experimentally confirmed that the presence of fragments of the original phase among the products of its disproportionation is necessary for the maximum texturing of REM-based alloys due to hydrogen treatment by the HDDR method.

5. It was shown for the first time that the complex alloying of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based alloys by iron and zirconium (Fe+Zr) allows both to provide the presence of ferromagnetic phase residues among the disproportionation products and obtain a microstructure with a grain size of 100...215 nm after recombination.

6. The scientific basis for forming a highly dispersed anisotropic structure in REM-based functional materials due to hydrogen processing has been advanced. In particular, it was established that the hydrogen pressure during grinding of the KC37 industrial ferromagnetic alloy has a decisive influence on the phase composition of the powders. In contrast, the duration of grinding plays a crucial role in the formation of the crystallographic texture. It is shown that as a result of hydrogen treatment of REM-containing magnetic materials, the formation of a highly dispersed structure is possible, which is accompanied by exchange interaction even in cases when the sizes of the structural components exceed the upper limit of the nanoscale.

7. Ensemble methods of computational intelligence based on the aggregation of weak learners (decision trees) gained further development, which generally ensured an increase in the probability of predicting the magnetic properties of REM-based ferromagnetic materials by 12....15%.

The practical significance of the obtained results.

1. It is proposed to select technological parameters of functional materials' hydrogen processing based on rare earth alloys and transition metals using computational intelligence algorithms.

2. Three methods for obtaining powders of ferromagnetic alloys of Sm-Co and Nd-Fe-B systems with controlled phase composition, size of structural components and texture parameters are proposed: hydrogen-vacuum heat treatment (Ukrainian patent № 96810), hydrogen grinding (Ukrainian patent № 96811) and hydrogenation, disproportionation, desorption, recombination (HDDR) under low hydrogen pressure (Ukrainian patent № 102899), as well as the method of sintering Nd-Fe-B system ferromagnetic alloys by the HDDR method (Ukrainian patent № 116890).

3. To develop an algorithm for computer prediction of functional properties, working files of the original experimental database of the dependence of the magnetic properties of ferromagnetic alloys of the Sm-Co system on the chemical and phase composition of the alloys, microstructure, and the presence of texture were created. Furthermore, a model for forecasting coercive force H_c , residual magnetisation M_r and maximum energy product $(BH)_{max}$ was developed using ensemble machine learning methods. The proposed approach makes it possible to significantly simplify, shorten and reduce the cost of monitoring experimental data on the influence of the specified parameters on magnetic properties.

4. The obtained scientific and experimental results will be used in developing the technological process of obtaining powder materials for applying thick-film functional coatings in the design and construction production enterprise of KRYEDUV LLP.

5. Established regularities and developed machine learning algorithms will be used in SPETSRAM Production and Scientific Enterprise LLC to develop a comprehensive approach to creating multifunctional ceramic materials and coatings, considering chemical composition, microstructure, manufacturing

modes and necessary properties using computer modelling methods.

6. The obtained research results were introduced into the educational process of the Department of Materials Science and Engineering of Lviv Polytechnic National University in the preparation of bachelor's and master's in the areas of 132 "Materials Science", 136 "Metallurgy" and 122 "Computer Science".

Keywords: hydrogen technologies, HDDR, milling, REM, hydride materials, ferromagnetic alloys, texture, sintering, machine learning.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Synyushko V.G., Trostianchyn I.V., Davydov V.M. Phase transformations in $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ system. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No 11. P. 1220-1224. (Q1, Scopus та Web of Science).
2. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Markovych V.I. Hydrogen-induced phase transformations in alloys based on SmCo_5 under pressures of up to 650 kPa. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 1. P. 102-108. (Q3, Scopus та Web of Science).
3. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M., Chervatyuk V.A. Hydrogen-induced phase transformations in Sm-Co alloy under the action of ultrasound. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 5. P. 675-681. (Q3, Scopus та Web of Science).
4. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$ ($x = 0.1$ and 0.2) system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, No 35-39. P. 4418-4422. (Q2, Scopus).
5. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Specific features of solid HDDR in alloys based on SmCo_5 in low-pressure hydrogen. *Materials Science*. 2008. Vol. 44, No 4. P. 602-607. (Q3, Scopus та Web of Science).

6. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudryi S.I., Davydov V.M. Phase transformations in $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ system. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 23, No 2. P. 119-125. (Q2, Scopus).

7. Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Фазові перетворення в $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, ініційовані воднем під тиском 4 МПа. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, № 6. С. 807-818. (Q3, Scopus та Web of Science).

8. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Ya. Influence of the time of interaction of an alloy based on SmCo_5 with low-pressure hydrogen on the phase composition. *Materials Science*. 2012. Vol. 48, No 3. P. 316-322. (Q3, Scopus та Web of Science).

9. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Y. Effect of grinding in hydrogen and vacuum treatment on the phase composition of SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. Vol. 52, No 7-8. P. 370-379. (Q3, Scopus та Web of Science).

10. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Таренков В.Ю. Особливості ГДДР в стопах системи Nd-Fe-B. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36, № 7. С. 903-916. (Q3, Scopus та Web of Science).

11. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Ya., Burkhovetskyi V.V. Interaction between hydrogen and ground SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52, No 9-10. P. 530-538. (Q3, Scopus та Web of Science).

12. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Burkhovets'kyi V.V., Borukh I.V., Duryahina Z.A., Lemishka I.A. Dependence of the phase composition of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ alloy on the conditions of milling in hydrogen. *Materials Science*. 2015. Vol. 50, No 4. P. 593-599. (Q3, Scopus та Web of Science).

13. Булик І.І., Бурховецький В.В., Тростянчин А.М. Зміна фазово-структурного стану стопу на основі SmCo_5 під час солід-ГДДР за низького тиску водню. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 2. С. 169-184. (Q3, Scopus та Web of Science).

14. Булик І.І., Тростянчин А.М. Залежність фазового складу диспропорціонованого ступу на основі SmCo_5 від температури та тривалості рекомбінування. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 4. С. 509-517. (Q3, Scopus та Web of Science).

15. Trostianchyn A., Bulyk I., Duriagina Z. The influence of iron content on the phase-structural state of the alloy based on $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-vacuum treatment. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No 3. P. 497-504. (Q4, Scopus).

16. Trostianchyn A., Duriagina Z. Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Pavliuk O. Sm-Co alloys coercivity prediction using stacking heterogeneous ensemble model. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2021. Vol. 27, No 4. P. 195-202. (Q3, Scopus та Web of Science).

17. Trostianchyn A., Duriagina Z., Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Lotoshynska N. An approach toward prediction of Sm-Co alloy's maximum energy product using feature bagging technique. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2022. Vol. 28, No 2. P. 91-96. (Q3, Scopus та Web of Science).

18. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co воднево-вакуумним термічним обробленням: пат. 96810 Україна. МПК Н01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

19. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co помелом їх у водні: пат. 96811 Україна. МПК Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

20. Булик І.І., Тростянчин А.М., Дмитришин В.М., Лютий П.Я. Спосіб гідрування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co та отримання порошків з такою

структурою: пат. 102899 Україна. МПК Н 01 F 7/00, Н 01 F 7/02, В 22 F 9/00, В 22 F 9/04; заявл. 14.11.2011. Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

21. Булик І.І., Тростянчин А.М., Лютий П.Я., Бурховецький В.В. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 106651 Україна. МПК Н 01 F 1/057, Н 01 F 1/00, Н 01 F 41/00, В 22 F 9/00, В 22 F 9/04; заявл. 04.10.2012. Опубл. 25.09.2014, Бюл. №18.

22. Булик І.І., Тростянчин А.М., Борух І.В., Бурховецький В.В. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 116890 Україна. МПК В22F 3/10, В22F 9/16, Н01F 1/055 В22F 9/00, Н01F 1/057, Н01F 7/02; заявл. 16.02.2015. Опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Interaction of the alloy based on SmCo₅ compound with hydrogen at pressures 0.1-0.66 MPa. *IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005)*. September 5-11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005. P. 264-265.

24. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І. Фазові перетворення у системі La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_{5-x}Al_x-H₂. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XIX Відкритої науково-технічної конференції КМН-2005, Львів, 2005. С.184-187.*

25. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І., Давидов В.М. Фазові перетворення у системі La_{1-x}Nd_xNi_{3,5}Al_{1,5}-H₂. *Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials: Proc. of Fifth Int. Conf. "НТМ-2007", May 21-25, 2007, Donetsk, 2007. P.586-590.*

26. Маркович В., Булик І., Тростянчин А. Проблемні аспекти взаємодії промислових сплавів Sm-Co з воднем при низьких тисках. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»: Збірник наукових праць*

XI Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2007». 30 травня – 1 червня 2007, Львів, 2007. У18.

27. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}$ ($x=0.1$ and 0.2) system. *International Workshop on Functional and Nanostructured Materials: Proc. 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-2008)*. 31 August – 6 September, 2008, Lviv, 2008. P. 54.

28. Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у системі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць XII Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009». 1 – 4 червня 2009, Львів, 2009. Н34.

29. Bulyk I.I., Lyutyu P.Ya., Trostianchyn A.M. Phase transitions in the $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ system under hydrogen pressure between 5 and 40 atm. *International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Proc. 11th International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XI)*. May 30 – June 2, 2010, Lviv, 2010. P.71.

30. Дмитришин В., Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у порошках системи $\text{SmCo}_5\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць XIII Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011». 29 травня – 1 червня 2011, Львів, 2011. Н23.

31. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Dmytryshyn V.M. Phase transitions in SmCo_5 -based alloy during mechanochemical under hydrogen and vacuum treatment. *International Materials Science Conference HighMatTech: Proc. 3rd International Materials Science Conference HighMatTech-2011*. October 3-7, 2011, Kiev, 2011. P. 259.

32. Дмитришин В.М., Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Зміна мікроструктури сплаву КС37 під час механохімічного та термічного оброблення у водні. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали XXII Відкритої

науково-технічної конференції КМН-2011. 26-28 жовтня 2011, Львів, 2011. С. 146-147.

33. Булик І.І., Бурховецький В.В., Варюхін В.М., Таренков В.Ю., Тронстянчин А.М., Лютий П.Я. Вплив умов солід ГДДР на мікроструктуру та магнетні властивості сплаву КС37. *Международная конференция «Высокие давления»*: Сборник тезисов докладов 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012, Судак, Крым, Украина, 2012. С. 25.

34. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Burkhovetskyi V.V., Tarenkov V.Yu., Borukh I.V. Peculiarities of the HDDR process at low hydrogen pressures in Nd-Fe-B system alloys. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”*: Book of abstracts International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013). August 25 – September 1, 2013, Bukovel, 2013. P. 208.

35. Лемішка І.А., Тростянчин А.М. Вплив механохімічної обробки у водні на фазовий стан сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 229-232.

36. Борух І.В., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи*: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 179-182.

37. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Особливості змін мікроструктури у сплаві КС37 під час ГДДР. *Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*: Тезисы IV Международной научной конференции

«Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС-2013). 19-22 ноября 2013, Киев, 2013. С. 226.

38. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Борух І.В. Розроблення способу виготовлення спечених магнітів з наноструктурних анізотропних порошоків легованих сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ і досліджування їх властивостей. *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях: Тези доповідей за проектами цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»*. 9 грудня 2014, Київ, 2014. С. 50.

39. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Duriagina Z.A. The influence of Fe content on phase-structural state of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-vacuum treatment. *International research and practical conference Nanotechnology and nanomaterials: Abs. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021)*. 25-27 August 2021, Lviv, 2021. P. 22.

40. Trostianchyn A., Izonin I., Tkachenko R., Duriagina Z. Prediction of magnetic remanence of Sm-Co magnets using machine learning algorithms. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2022. Vol. 463: *Advances in computer science for engineering and manufacturing: Proceedings of the International symposium (ISEM 2021)*, 24-26 December, Kiev, Ukraine. P. 60-68. (Q4, Scopus).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	28
ВСТУП.....	30
РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ У ХІМІКО-	
 ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ	40
1.1 Види водневої обробки та їх вплив на мікроструктуру та властивості матеріалів	40
1.2 Функціональні матеріали на основі рідкісноземельних металів ...	46
1.2.1 Постійні магніти на основі сплавів РЗМ.....	48
1.2.1.1 Система Sm-Co	50
1.2.1.2 Система Nd-Fe-B	52
1.2.2 Інтерметалічні гідриди типу A_xB_y	54
1.3 Особливості взаємодії з воднем функціональних матеріалів на основі РЗМ	56
1.3.1 Сплави систем Nd-Fe-B та Sm-Co.....	57
1.3.1.1 Формування анізотропної кристалографічної структури.....	65
1.3.1.2 Способи виготовлення постійних магнітів на основі РЗМ	67
1.3.2 Сплави на основі сполуки $LaNi_5$	70
1.4 Комп'ютерне моделювання властивостей матеріалів методами машинного навчання.....	71
1.5 Постановка задачі досліджень.....	78
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ	
 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	81
2.1 Отримання сплавів	81
2.2 Обробка сплавів у середовищі водню	81
2.2.1 Процес гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування	81
2.2.2 Ультразвукова обробка в середовищі водню	82

	24
2.2.3 Механохімічна обробка феромагнітних сплавів у водні....	83
2.3 Рентгенівський фазовий аналіз	84
2.4 Металографічні дослідження	84
2.5 Виявлення магнітної анізотропії.....	85
2.6 Гранулометричний аналіз	86
2.7 Пресування порошків у магнітному полі.....	87
2.8 Виготовлення дослідних зразків постійних магнітів.....	88
2.9 Вимірювання магнітних властивостей.....	88
2.10 Комп'ютерне моделювання методами машинного навчання	90
 РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СТАН ГІДРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ LaNi_5	
3.1 Фазові перетворення в системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$	93
3.2 Фазові перетворення в системі $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 1; 1,5$).....	101
3.3 Фазові перетворення в системі $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{-H}_2$ ($x = 0,1$ та $0,2$)	108
Висновки до розділу 3	116
 РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co.....	
4.1 Ініційовані воднем фазові перетворення у сплаві на основі SmCo_5 за тиску до 0,65 МПа	118
4.1.1 Вплив температури та тривалості рекомбінування на фазовий склад диспропорціонованого сплаву	130
4.2 Особливості <i>солід</i> ГДДР у сплаві на основі SmCo_5 у водні низького тиску.....	135
4.2.1 Вплив умов <i>солід</i> ГД на зміну фазового складу	135

4.2.2 Зміна фазового та структурного станів під час <i>солід</i> ГДДР	141
4.3 Вплив ультразвукової обробки на продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при нагріві до 640 °С	154
4.4 Вплив механотермічної обробки у водні на фазовий та структурний стани сплаву на основі SmCo ₅	161
4.4.1 Вплив умов помелу у водні на фазовий склад	161
4.4.2 Фазовий склад продуктів помелу після вакуумного відпалу	168
4.4.3 Зміна фазового стану розмеленого сплаву КС37 під час ГДДР	177
4.5 Вплив параметрів водневої обробки на магнітні властивості сплаву КС37	191
4.5.1 Магнітні властивості порошків сплаву КС37, отриманих помелом у водні та вакуумною термообробкою....	191
4.5.2 Магнітні властивості порошків сплаву КС37, отриманих методом ГДДР	192
4.5.3 Магнітні властивості порошку сплаву КС37 після помелу в водні та обробки методом <i>солід</i> ГДДР	197
4.6 Обговорення отриманих результатів	200
4.7 Особливості ГДДР в сплавах на основі сполуки Sm ₂ Co ₁₇	206
4.7.1 Особливості ініційованих воднем фазових перетворень у сполуці Sm ₂ Co ₁₇	207
4.7.2 Вплив заліза на фазовий склад та мікроструктуру сплавів на основі сполуки Sm ₂ Co ₁₇ під час ГДДР	214
Висновки до розділу 4	230
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДНЕМ	
ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nd-Fe-B	233
5.1 Фазові перетворення у сплавах Nd _{11,8} Fe _{82,3} B _{5,9} та Nd ₁₆ Fe ₇₆ B ₈ під час взаємодії з воднем низького тиску	234

5.2	Зміна мікроструктури сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ під час взаємодії з воднем.....	240
5.2.1	Металографічні дослідження сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$	240
5.2.2	Металографічні дослідження сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	251
5.3	Особливості взаємодії з воднем феромагнітних сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, легованих Zr.....	263
5.3.1	Вплив водневої обробки на фазовий склад та мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$	264
5.3.2	Вплив водневої обробки на фазовий склад та мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$	271
5.3.3	Взаємодія сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ з воднем низького тиску.....	295
	Висновки до розділу 5	299
РОЗДІЛ 6. СПОСОБИ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРЕННОЇ СТРУКТУРИ ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ РЗМ.....		
6.1	Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів воднево-вакуумною термічною обробкою.....	303
6.2	Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів помелом у водні	305
6.3	Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів методом ГДДР під низьким тиском водню.....	307
6.4	Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B	309
6.5	Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B	309
	Висновки до розділу 6	311
РОЗДІЛ 7. ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ МАШИННОГО НАВЧАННЯ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ.....		
		313

7.1 Встановлення ефективності методів машинного навчання для прогнозування залишкової намагніченості сплавів системи Sm-Co.....	318
7.2 Стекінгова модель для прогнозування коерцитивної сили сплавів системи Sm-Co.....	324
7.3 Прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co з використанням ансамблевих методів машинного навчання	329
Висновки до розділу 7	338
ВИСНОВКИ	341
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	345
ДОДАТКИ	374
Додаток А.....	375
Додаток Б	377
Додаток В.....	385
Додаток Г	394
Додаток Д.....	398

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

R3M	– рідкісноземельні метали
R3E	– рідкісноземельні елементи
ДТА	– диференціальний термічний аналіз
РФА	– рентгенівський фазовий аналіз
ГДДР	– гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування
ГД	– гідрування, диспропорціонування
ДР	– десорбування, рекомбінування
<i>звичайний</i> ГДДР	– ГДДР, який проводиться шляхом нагрівання матеріалів у водні від кімнатної температури
ГДДР	– ГДДР, при якому на етапі ГД водень подають при підвищеній температурі для уникнення окрихчення сплаву
<i>солід</i> ГДДР	– ГДДР, при якому на етапі ГД водень подають при підвищеній температурі для уникнення окрихчення сплаву
T	– температура
$T_{пл}$	– температура плавлення
T_c	– температура Кюрі
P_{H_2}	– тиск водню
ТВО	– термоводнева обробка (<i>thermohydrogen processing, THP</i>)
H_c	– коерцитивна сила
M_s	– намагніченість насичення
M_r	– залишкова намагніченість
B_r	– залишкова індукція
$(BH)_{max}$	– максимальний енергетичний добуток (магнітна енергія)
rt-Co	– низькотемпературна модифікація кобальту (кубічна гранецентрована ґратка, просторова група <i>Fm-3m</i>)
ht-Co	– високотемпературна модифікація кобальту (гексагональна щільно упакована ґратка, просторова група <i>P63/mmc</i>)
МН	– машинне навчання
SVR	– метод опорно-векторної регресії

<i>DFT</i>	– розрахунки електронної структури на основі теорії функціонала густини
<i>ANN</i>	– регресія штучної нейронної мережі
ст. т.	– структурний тип
<i>t</i>	– час
τ	– тривалість
<i>v</i>	– частота обертання камери планетарного млина
<i>MGI</i>	– Ініціатива генома матеріалів (<i>Materials Genome Initiative</i>)
ІПС	– іскро-плазмове спікання
R^2	– коефіцієнт детермінації
<i>MAE</i>	– середня абсолютна похибка
<i>MSE</i>	– середньоквадратична похибка
<i>RMSE</i>	– кореневе середньоквадратичне відхилення

ВСТУП

Актуальність теми. Системи метал-водень уже більше півтора століття є об'єктом досліджень багатьох учених [1]. Водень завжди присутній у металах і сплавах або як неконтрольована виробнича домішка, або внаслідок проникнення з зовнішнього природного або виробничого середовища. Відповідно, у процесі їх виробництва та експлуатації неодмінно виникають ускладнення, пов'язані з водневою крихкістю, водневою корозією, флокенами і загалом водневою деградацією [1, 2]. З іншого боку, починаючи з 70-х років минулого століття стрімко почала зростати зацікавленість воднем, як екологічно чистим, найперспективнішим енергоносієм, що зумовило значне розширення спектра систем водень-метал, водень-інтерметалід, водень-сталь, які зараз детально вивчаються для задоволення потреб у конструкційних і функціональних матеріалах з точки зору нових водневих технологій, які забезпечують виробництво водню, його транспортування, зберігання та використання в індустрії, побуті та на транспорті [1, 3, 4]. Крім того, застосування водню як технологічного середовища у процесах обробки функціональних матеріалів дозволяє цілеспрямовано змінювати їх фазовий та структурний стан, тим самим відкриваючи перспективи поліпшення експлуатаційних властивостей, зокрема, матеріалів на основі рідкісноземельних металів (РЗМ). Таким чином, на даний час можна виокремити два взаємопов'язані й одночасно абсолютно самостійні напрями, у яких розвивається сучасне водневе матеріалознавство:

- вирішення проблем водневої деградації матеріалів;
- воднева обробка матеріалів для зміни їх фазового та структурного станів та поліпшення експлуатаційних властивостей.

У даній праці розглядаються питання застосування водневої обробки для удосконалення мікроструктури та фазового стану, а також властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів. Розроблені на даний час водневі

технології обробки матеріалів ґрунтуються на закономірностях його впливу на фазові перетворення в металах, зокрема, це магнітне й атомне впорядкування. Раніше функціональні матеріали обробляли в атмосфері водню лише для того, щоб очистити їх від домішок відпалом за високих температур. Однак розробка нового класу функціональних матеріалів на основі РЗМ, вироби з яких отримують в основному методами порошкової металургії, створила сприятливі умови для застосування водню як під час подрібнення, внаслідок гідридного окрихчення, так і для зміни їх фазового та структурного станів.

У цьому напрямі слід виокремити праці закордонних та вітчизняних учених. Зокрема, це почесний академік НАН України проф. Р. Харріс, у Германії проф. О. Гутфлейш, у Японії Р. Сугімото. Також значний цикл робіт, проведених в Україні, наприклад академіком В.В. Скороходом, чл.-кор. НАНУ Ю.М. Солоніним, проф. В.М. Ажажею та іншими. Крім того, дана тематика інтенсивно розвивається у Фізико-механічному інституті НАН України, де водень, як технологічне середовище, вперше був застосований для обробки гідридотвірних матеріалів на основі РЗМ ще на початку 1990-х років. Метою цих досліджень була інтенсифікація процесу отримання магнітних порошків необхідної дисперсності за умов зменшення енергозатрат. При цьому завдання визначення зміни їх фазово-структурного стану не було актуальним. Однак відомо, що водень, пришвидшуючи дифузійні процеси в металах, впливає на критичні параметри утворення і розпаду існуючих у них фаз. Оскільки зміна їх об'ємного вмісту суттєво впливає на експлуатаційні характеристики, то це відкриває додаткові можливості для їх поліпшення.

З іншого боку, РЗМ мають високу вартість та входять до переліку критичної сировини, яка має визначальне значення для інноваційно-технологічного розвитку економіки, особливо в галузі зеленої енергетики. Одним з найбільш відповідальних етапів вдосконалення функціональних матеріалів на основі РЗМ, який потребує значних часових, трудових та

фінансових затрат, є виготовлення дослідних зразків та перевірка їх експлуатаційних властивостей. Стрімкий розвиток засобів обчислювального інтелекту дозволяє значно скоротити, спростити та здешевити цей процес за рахунок можливості комп'ютерного прогнозування властивостей методами машинного навчання. Однак реалізація такого підходу передбачає обов'язкову наявність попередньо встановлених, як правило, експериментальним шляхом, закономірностей впливу вихідних ознак досліджуваного об'єкта на цільові атрибути.

У зв'язку з цим актуальною задачею є встановлення закономірностей зміни мікроструктури, фазового складу та властивостей різних типів РЗМ-вмісних матеріалів залежно від параметрів водневої обробки (тиск водню, умови нагріву та охолодження, температура та тривалість взаємодії), а також створення вихідного набору даних для побудови моделі прогнозування експлуатаційних властивостей з використанням методів машинного навчання. В комплексі такий підхід дозволить запропонувати концепцію водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних та перехідних металів, яка ґрунтуватиметься на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. В роботі представлено результати експериментальних досліджень, виконаних у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України та Національному університеті «Львівська політехніка» МОН України у рамках бюджетних тем згідно з тематичними планами НАН України: НД - 27/243 «Розробка технології магнітної і ультразвукової обробки у водні сплави РЗМ для підвищення якості сталей магнітів і металогідридних електродів» (номер держреєстрації 0102U002672, 2002–2004 рр.); НД - 27/261 «Розробка нових гідридних матеріалів з керованою структурою та фізико-хімічними властивостями для створення ефективних акумуляторів

водню та постійних магнітів на основі РЗМ, Zr, Ti та Mg» (номер держреєстрації 0103U00353, 2003-2005pp.); НД-27/319 «Розробка водневої технології формування субмікронної структури у феромагнітних сплавах системи самарій–кобальт із застосуванням магнітної і ультразвукової обробки» (номер державної реєстрації 0105U004317, 2005-2006 pp.); НД-27/365 «Розробка методів формування дрібнодисперсної структури у порошках феромагнітних сплавів на основі SmCo_5 » (номер держреєстрації 0107U004065, 2007-2011 pp.); НД 27-4.5 «Застосування водневих технологій для отримання порошків феромагнітних матеріалів з вузьким розподілом розмірів частинок» (номер держреєстрації 0109U006735, 2009-2010 pp.); НД 27-2.49 «Розроблення нових методів синтезу та водневих технологій для поліпшення структури і властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і d-перехідних металів» (номер держреєстрації 0112U002774; 2012-2016 pp.); у рамках цільової комплексної програми фундаментальних наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»: «Розроблення водневих технологій здрібнювання мікроструктури феромагнітних сплавів на основі $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ для підвищення властивостей сталей магнітів» (номери держреєстрації 0111U004606, 0112U002794, 0113U000758, 2011-2014 pp.); за грантом для молодих учених НАН України: «Вдосконалення технології синтезу нових воденьсорбуючих та магнітних матеріалів на основі магнію, цирконію та РЗМ» (0109U004977, 2009-2010 pp.); у рамках кафедральної науково-дослідної роботи згідно з тематичними планами МОН України: «Моделювання та синтезування нових багатокомпонентних функціональних матеріалів з прогнозованою структурою та властивостями» (0116U004142, 2016-2018 pp.), у яких автор брав участь як керівник (0109U004977), відповідальний виконавець (0107U004065, 0109U006735, 0111U004606, 0112U002794, 0113U000758) та виконавець (решта).

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – встановити регулятивний механізм цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів водневої обробки для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних та перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувались такі основні задачі:

- проаналізувати закономірності зміни фазового складу гідридотвірних матеріалів на основі сполуки LaNi_5 залежно від вихідного елементного складу та параметрів водневої обробки;

- дослідити закономірності зміни мікроструктури, фазового складу та магнітних характеристик феромагнітних матеріалів на основі РЗМ залежно від параметрів помелу в водні, обробки методом ГДДР та їх поєднання;

- обґрунтувати вибір оптимальних параметрів водневої обробки феромагнітних матеріалів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, які забезпечують формування анізотропної дрібнозеренної структури та її збереження в результаті подальшого спікання;

- створити робочі файли вихідної бази даних магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складів сплавів, мікроструктури, наявності текстури та способу отримання цих матеріалів;

- проаналізувати стратегії агрегації засобів машинного навчання для побудови ефективної моделі однокрокового прогнозування магнітних властивостей; оцінити потенційну вірогідність виконуваних прогнозів.

Об'єкт досліджень – ініційовані воднем фазові перетворення у сплавах на основі рідкісноземельних і перехідних металів.

Предмет досліджень – закономірності зміни фазового складу, параметрів мікроструктури, кристалографічних характеристик та експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних металів залежно від їх хімічного складу, способу та параметрів водневої обробки.

Методи досліджень. У роботі використано оптичну та сканувальну електронну мікроскопію; елементний аналіз; рентгенівський фазовий аналіз (РФА); диференціальний термічний аналіз (ДТА); гранулометричний аналіз; перевірку порошків, пресовок, зв'язаних (композиційних) та спечених матеріалів на магнітну анізотропію; вимірювання магнітних властивостей; нейромережеве моделювання методами машинного навчання.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Одержала подальший розвиток концепція водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних і перехідних металів, яка полягає у встановленні регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури і фазового складу та забезпечує отримання заданих експлуатаційних властивостей шляхом застосування методів машинного навчання для вибору технологічних параметрів обробки.

2. Вперше показано можливість повного диспропорціонування високостабільної фази SmCo_5 за низьких тисків водню і встановлено, що для завершення цієї реакції тиск водню повинен складати 0,4...0,5 МПа при витримці впродовж 2..5 год за температури 640 °С.

3. Вперше встановлено, що реакція диспропорціонування феромагнітних сплавів на основі РЗМ супроводжується формуванням навколо зерен основної фази області коміркового типу, що складається з механічної суміші продуктів диспропорціонування із залишками недиспропорціонованої фази.

4. Вперше показано, що комплексне легування сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залізом та цирконієм (Fe+Zr) дозволяє забезпечити присутність залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування та одержати після рекомбінування мікроструктуру з розміром зерен 100...215 нм.

5. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою для максимального текстурування сплавів на основі РЗМ внаслідок водневої обробки методом гідрування, диспропорціонування, десорбції, рекомбінації (ГДДР) є присутність фрагментів вихідної фази серед продуктів її диспропорціонування.

6. Розвинені наукові основи способу формування високодисперсної анізотропної структури у функціональних матеріалах на основі РЗМ внаслідок обробки в середовищі водню. Зокрема, встановлено, що тиск водню під час помелу промислового феромагнітного сплаву КС37 має вирішальний вплив на фазовий склад одержуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Показано, що внаслідок водневої обробки РЗМ-вмісних магнітних матеріалів можливе формування високодисперсної структури, що супроводжується виникненням обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу.

7. Набули подальшого розвитку ансамблеві методи обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких регресорів (дерев рішень), що в цілому забезпечило підвищення вірогідності прогнозування магнітних властивостей феромагнітних матеріалів на основі сплавів РЗМ на 12...15%.

Практична цінність отриманих результатів.

1. Запропоновано здійснювати вибір технологічних параметрів водневої обробки функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних і перехідних металів з використанням розроблених алгоритмів обчислювального інтелекту.

2. Запропоновано три способи отримання порошків феромагнітних сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B з контрольованими фазовим складом, розміром структурних складових та параметром текстури: воднево-вакуумним термічним обробленням (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та гідруванням, диспропорціонуванням, десорбуванням, рекомбінуванням (ГДДР) під низьким тиском водню (патент України № 102899), а також спосіб спікання порошків феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B шляхом водневої обробки методом ГДДР (патент України № 116890).

3. Для розробки алгоритму комп'ютерного прогнозування експлуатаційних властивостей створено робочі файли вихідної

експериментальної бази даних залежності магнітних властивостей ферромагнітних сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складу сплавів, мікроструктури, наявності текстури. Розроблено модель прогнозування коерцитивної сили H_c , залишкової намагніченості M_r та максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ з використанням ансамблевих методів машинного навчання. Запропонований підхід дозволяє значно спростити, скоротити та здешевити моніторинг експериментальних даних за впливом зазначених параметрів на магнітні властивості.

4. Одержані наукові та експериментальні результати будуть використані проектно-конструкторським виробничим підприємством ТзОВ «КРЕДУВ» при розробленні технологічного процесу одержання порошкових матеріалів, які використовуються для нанесення товстоплівкових функціональних покриттів.

5. Встановлені закономірності та розроблені алгоритми машинного навчання будуть використані в ТзОВ Виробничо-науковому підприємстві «СПЕЦРАМ» при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів та покриттів з врахуванням хімічного складу, мікроструктури, режимів виготовлення та необхідних властивостей з використанням методів комп'ютерного моделювання.

6. Отримані результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів та кафедри систем штучного інтелекту НУ «Львівська політехніка» при підготовці бакалаврів та магістрів за напрямками 132 «Матеріалознавство», 136 «Металургія» та 122 «Комп'ютерні науки».

Особистий внесок здобувача. Усі результати, що стосуються основного змісту дисертаційної роботи і виносяться на захист, отримані здобувачем самостійно. Структура роботи обговорювалася спільно з науковим консультантом. При проведенні досліджень, результати яких опубліковано у співавторстві, автору належать: синтезування зразків досліджуваних сплавів [181, 184, 185, 189-191, 222-231, 245, 249];

відпрацювання експериментальних режимів обробки матеріалів у середовищі водню шляхом ГДДР [174, 181, 184, 185, 189-194, 196, 197, 200, 201, 204, 210, 215, 222-231, 245-250] та механохімічної обробки [210, 213, 215, 216, 218, 229, 247, 248]; результати досліджень впливу вихідного елементного складу і режимів водневої обробки на характер фазових перетворень та зміну фазово-структурного стану сплавів на основі сполуки LaNi_5 [181, 184, 185, 189-191], систем Sm-Co [174, 192-194, 196, 197, 199-201, 204, 210, 213, 215, 216, 218, 222-226, 246-248] та Nd-Fe-B [227-231, 245, 249, 250]; встановлення оптимальних технологічних параметрів формування анізотропної дрібнозеренної структури феромагнітних сплавів на основі РЗМ [246-249] та спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B [250]; створення вихідної бази даних та результати прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co методами машинного навчання [233, 238, 239].

Узагальнення отриманих результатів проведено спільно з науковим консультантом. Автор вважає за честь подякувати за допомогу у проведенні досліджень д.т.н. І.І. Булику, під керівництвом якого виконувались експериментальні дослідження в ФМІ НАН України, к.т.н. І.В. Боруху (сплави на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), к.х.н. П.Я. Лютому (сплави системи Sm-Co), к.т.н. І.В. Ізоніну (комп'ютерне моделювання з використанням методів машинного навчання).

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати та положення дисертаційної роботи були представлені, доповідалися та обговорювалися на міжнародних та вітчизняних конференціях: IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005); XIX, XXII, XXIII Відкрит. наук.-техн. конф. молодих науковців і спеціалістів «Проблеми механічно-корозійного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи» (Львів, 2005, 2011, 2013), 5th Int. conf. Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials (Donetsk, 2007), XI, XII, XIII Наук. конф.

«Львівські хімічні читання» (Львів, 2007, 2009, 2011), 5th Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials (Lviv, 2008), 11th Int. conf. on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, 2010), 3rd Int. Materials Science conf. HighMatTech (Kiev, 2011), 12-й Межд. конф. «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, Крым, Украина, 2012), Int. research and practice conf. «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2013, Bukovel, 2013 та NANO-2021, Львів, 2021), IV Межд. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (Киев, 2013), «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» (Київ, 2014), «International Symposium on Engineering and Manufacturing» (Київ, 2021).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 40 наукових працях, з них: 17 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав, які індексовані міжнародними наукометричними базами даних Scopus та/або Web of Science; 5 патентів України на винахід; 18 матеріалів і тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, які містять 180 рисунків та 69 таблиць, загальних висновків, а також списку використаних джерел із 255 найменувань та додатків. Обсяг основного тексту дисертації становить 293 сторінки, а повний обсяг роботи – 404 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ У ХІМІКО-ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Види водневої обробки та їх вплив на мікроструктуру та властивості матеріалів

Характерними особливостями водневої обробки матеріалів є зворотність та керованість водневого впливу, що зумовлено як самою природою атома водню, так і його властивостями у випадку втілення в кристалічну ґратку. Для водню характерні висока швидкість проникнення в тверде тіло, а також надзвичайно висока дифузійна рухливість у кристалічній ґратці. Це дозволяє ввести водень у матеріал досить швидко та дозовано, а потім за потреби видалити його навіть за доволі низьких температур. Насичення матеріалу воднем переводить його в нерівноважний стан, створюючи термодинамічну необхідність фазових та структурних перетворень, що дозволяє в результаті водневої обробки керовано перебудовувати матеріал на електронному, атомно-кристалічному, структурному та фазовому рівнях.

Відповідно до [1], воднева обробка матеріалів базується на двох найважливіших наукових положеннях:

1. Під впливом водню матеріали переходять у термодинамічно нерівноважний стан, що ініціює розвиток фазових і структурних перетворень для повернення матеріалу в рівноважний стан. Таким чином, початково неpolіморфні матеріали набувають нової фундаментальної властивості – стають поліморфними – виникає т.зв. індукований воднем поліморфізм металів та сплавів. Це дозволяє керувати «традиційними» перетвореннями матеріалів.

2. Індуковані воднем фазові перетворення є термічними за своєю природою, їх фундаментальні структурно-кінетичні особливості повністю визначаються впливом температури на дифузію атомів заміщення –

компонентів вихідного матеріалу – і надзвичайно високою дифузійною рухливістю втілених атомів водню в конденсованій речовині.

На основі висунутих положень індуковані воднем фазові перетворення в матеріалах класифіковані на високотемпературні, низькотемпературні та середньотемпературні [1].

Високотемпературні перетворення відбуваються за температур вище $(0,2...0,45) T_{nl}$ температури плавлення (T_{nl}) у багатокомпонентних сплавах, атоми компонентів яких володіють різною спорідненістю до водню. В даному випадку спостерігається розпад вихідної фази, стабільної за звичайних умов у певному температурному інтервалі, на фази, які відрізняються вмістом водню. Кінетика цього типу фазових перетворень, які потребують дифузії атомів заміщення на значні атомні відстані, описується *S*-подібними діаграмами.

Характерною особливістю низькотемпературних індукованих воднем фазових перетворень, які протікають за температур нижче $(0,2...0,45) T_{nl}$, є те, що взаємопов'язані і взаємозумовлені перебудови в металевій і водневій підсистемах здійснюються за принципово різними механізмами: перебудова водневої підсистеми завжди відбувається лише дифузійним шляхом, а перебудова кристалічної матриці – лише за бездифузійним зсувним мартенситоподібним механізмом. За температур, близьких до кімнатної, гідридні фазові перетворення відбуваються за механізмом зародження і росту, а їх кінетика описується *S*-подібними кінетичними кривими. Різниця питомих об'ємів фаз, які перетворюються, викликає водневофазовий наклеп, що зумовлює зміцнення та зміни усіх властивостей оброблюваного матеріалу.

Проміжні середньотемпературні перетворення за температур $(0,2...0,45) T_{nl}$ відбуваються подібно до високотемпературних. У цьому випадку відбуваються фазові і структурні перетворення, що вимагають відповідного атомного перегрупування: індуковане воднем фазове впорядкування, атомна сегрегація, аморфізація і т.д.

На практиці водень, як технологічне середовище, найбільш широко використовується для покращання оброблюваності та властивостей сплавів на основі титану та тугоплавких металів, здрібнення мікроструктури сплавів на основі рідкісноземельних металів та отримання порошкових матеріалів на їх основі, аморфізації та оптимізації мікроструктури інтерметалічних матеріалів, фаз Лавеса, вилучення певних елементів з руд та сплавів тощо. Коротка характеристика найбільш розповсюджених методів водневої обробки матеріалів наведена далі.

Термоводнева обробка (ТВО, *thermohydrogen processing, THP*) зазвичай використовується для оптимізації структури, поліпшення технологічних та експлуатаційних властивостей титанових сплавів [5-9]. У даному випадку водень є тимчасовим легувальним елементом, який додається до матеріалу за витримки при відносно високих температурах у середовищі водню, здійснює позитивний вплив під час термічної або термомеханічної обробки, після чого видаляється зі сплаву під час відпалу у вакуумі або в середовищі інертного газу. Такий підхід дозволяє обробляти титанові сплави при суттєво нижчих навантаженнях і/або температурах, а також сприяє утворенню нових мікроструктур, які забезпечують значно вищий рівень механічних властивостей [5, 6].

Показано [5, 7], що термоводнева обробка покращує здатність титанових сплавів до гарячої обробки тиском, сприяючи зниженню її температури за однакового рівня навантаження, підвищує пластичність та знижує межу текучості α , псевдо α та $\alpha+\beta$ титанових сплавів, а також сплавів на основі інтерметалідів за стандартних температур гарячої обробки тиском, що дозволяє застосовувати вищі навантаження за нижчих температур. Так звана наведена воднем пластичність попередньо була встановлена для заліза та сплавів на його основі [10], а на прикладі титанових сплавів показано, що цей ефект спостерігається за певного вмісту водню [2]. Виливки з титанових сплавів, як правило, характеризуються грубою пластинчастою структурою і високою

пористістю. Застосування ТВО [6, 9] зумовлює підвищення механічних властивостей за рахунок отримання дрібнозеренної мікроструктури з рівновісною морфологією.

Термоводнева обробка також успішно використовується для обробки тугоплавких металів та сплавів. Придатність даних матеріалів для виготовлення виробів складної конфігурації визначається насамперед їх здатністю до оброблюваності, а вже потім механічними властивостями чи корозійною стійкістю. Воднева обробка дозволяє оптимізувати їх мікроструктуру та покращити здатність до оброблюваності за рахунок підвищення пластичності. У випадку тугоплавких сплавів появу суперпластичності пояснюють здрібненням зерен у результаті ініційованої воднем динамічної рекристалізації (наприклад, внаслідок деформаційного старіння), яка у випадку ніобієвих сплавів сприяє стрімкому зростанню густини дислокацій [11]. Під час наступної гарячої обробки тиском висока густина дислокацій посилює динамічну рекристалізацію. При цьому можливість застосування водню, як тимчасового легувального елемента в даних матеріалах, визначається їх схильністю до розчинення елементів втілення. Наприклад, їх концентрація в молібдені та вольфрамі повинна бути мінімальною для запобігання окрихченню внаслідок виділень по границях зерен у результаті водневої обробки. Натомість під впливом водню зростає міцність ніобію та сплавів на його основі, що пов'язано або з дисперсійним твердінням або з переорієнтацією гідридів (чи невеликих частинок збагачених воднем домішок). Обидва механізми зміцнення корелюють зі змінами, які спостерігаються в деформаційній чутливості та пластичності даних сплавів зі зміною температури [12]. Застосування ТВО в порошковій металургії дозволяє знизити енергетичні затрати на спікання порошків, оскільки гідровані порошки можна пресувати за нижчих тисків (на 34...67 МПа) або температур (на 100...140 °С) порівняно з традиційними [6].

Практичного застосування також набули ініційовані воднем аморфізація та здрібнення мікроструктури. Наводнення кристалічних та аморфних матеріалів може змінювати їх атомну структуру, наприклад, змінювати симетрію кристалічної ґратки, викликати хімічне або топологічне переупорядкування ближнього порядку [13]. Відомо [14], що в металах, які існують у різних алотропних модифікаціях, відносна стабільність фаз залежить від кількості розчиненого водню, що свідчить про вплив водню на термічну стабільність кристалічних матеріалів. На прикладі інтерметалічних сполук [15, 16] показано можливість утворення аморфних гідридів при взаємодії з воднем. Якщо незворотне розкладання на бінарний гідрид є термодинамічно вигідною реакцією, кінетичні фактори (наприклад, гальмування руху атомів металів на відстані дальнього порядку для запобігання сегрегації стабільних фаз-продуктів) повинні забезпечувати існування потрібного гідриду в кристалічному або аморфному стані. Деякі сплави здатні швидко поглинати водень за високих тисків навіть за кімнатної температури, і цієї екзотермічної реакції буває достатньо для ініціювання локального розпаду, який може бути анігільований ефектами розщеплення від одночасного великого об'ємного розширення крихких сплавів. Кінцевий результат – формування надзвичайно ультрадрібних (але все ще кристалічних) подвійних або потрійних гідридних фаз, які не видимі на дифрактограмах, як звиклі кристалічні сполуки з великими зернами [17]. Завдяки такому підходу вдалося отримати значну кількість інтерметалічних сполук в аморфному стані, найбільш відомими з яких є фази Лавеса типу RM_2 (R – PЗМ, М – перехідний елемент), а також сполуки на основі Zr [18, 19].

Водень, до того ж, широко використовується для прямого відновлення металевих руд (оксидів металів) [20], що дозволяє металізувати 85...90 % руди. Крім того, водень використовується в металургії сталі для поліпшення властивостей. Зокрема, за високих тисків водню та температур 200...250 °С відбувається зневуглицювання

трансформаторних сталей, що дозволяє суттєво зменшити втрати на гістерезис. Також виявлено його позитивний вплив на прогартовуваність інструментальних сталей, що пояснюється гальмуванням утворення фериту та цементиту за рахунок стабілізації останнього [2].

З іншого боку, водень успішно використовується для вилучення певних елементів зі сплавів. Зокрема, відпал у водні дозволяє екстрагувати значні кількості бору зі сплавів систем Fe-Co-B та Fe-Si-B [21], у яких він використовується як тимчасовий елемент для зниження температури плавлення та підвищення рідкотекучості при отриманні виливок. Також за допомогою водню можливе відновлення з оксидів таких металів, як вольфрам, молібден, нікель, мідь, цинк, уран та свинець [22].

Значне об'ємне розширення кристалічної ґратки таких гідридотвірних металів, як Ti, Zr, рідкісноземельні та ін., внаслідок утворення твердих розчинів чи гідридів при взаємодії з воднем, викликає їх розтріскування, що широко використовується в порошковій металургії для отримання металевих порошків. Зокрема, у 1979 р. було запропоновано використати такий підхід у технології виготовлення постійних магнітів на основі сплавів системи Sm-Co [23]. Дещо пізніше його було поширено на сплави нового покоління постійних магнітів на основі системи Nd-Fe-B [24].

Інший спосіб обробки функціональних матеріалів на основі сплавів РЗМ у середовищі водню відомий як гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР). У загальних рисах його можна описати як низку послідовних фазових перетворень, які відбуваються в матеріалі за нагріву спочатку в водні, а потім у вакуумі. Вперше цей спосіб був застосований до сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [25]. Встановлено, що за тиску водню 0,1 МПа та температури близько 300 °С інтерметалід $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ поглинає водень, утворюючи гідрид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ – стадія гідрування; далі за нагріву до 750 – 900 °С цей гідрид розпадається на суміш гідриду NdH_x , Fe_2B та Fe – стадія диспропорціонування; нагрів

продуктів диспропорціонування у вакуумі, що супроводжується виділенням водню – стадія десорбування, а також відновленням вихідної сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – стадія рекомбінування. Основна особливість даного методу хіміко-термічної обробки полягає у формуванні унікальної дрібнодисперсної мікроструктури в гідридотвірних матеріалах, зокрема, сплавах на основі РЗМ.

У наступних розділах детально проаналізовано сучасний стан та можливості вдосконалення функціональних матеріалів на основі РЗМ, зокрема сплавів для виготовлення постійних магнітів та негативних електродів нікель-металгідридних акумуляторів, шляхом хіміко-термічної обробки в середовищі водню.

1.2 Функціональні матеріали на основі рідкісноземельних металів

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) включають 15 лантаноїдів (атомний номер від 57 до 71), а також Y (ат. № 39) та Sc (ат. № 21). Ці елементи мають майже однакову будову зовнішніх електронних рівнів атомів, володіють дуже близькими хімічними і фізичними властивостями, що створює технологічні труднощі при розділенні суміші РЗЕ і виділенні окремих елементів [26]. Однак саме ці «загальні подібності та тонкі відмінності» і є основою багатьох унікальних властивостей РЗЕ, які знайшли і продовжують знаходити все нові застосування [26-29]. Характерна особливість РЗЕ – ізоморфізм. У вільному стані це типові метали. Вони легко окиснюються на повітрі (особливо La, Ce, Pr) з утворенням стійких оксидів, розкладають воду з утворенням гідроксидів, розчиняються в мінеральних кислотах, взаємодіють з водою з виділенням водню й утворенням оксидів.

Основними галузями застосування рідкісноземельних металів є виробництво постійних магнітів, акумуляторів водню, різноманітних конструкційних матеріалів, сучасних каталізаторів у нафтохімії, а також високоякісної оптики і скла та приладів на їх основі. Найбільш перспективні галузі застосування РЗМ пов'язані з виробництвом гібридних автомобілів, вітроенергетичних турбін, оборонної, телекомунікаційної, комп'ютерної та

телевізійної техніки, автокаталізаторів і каталізаторів для крекінгу нафти, лазерів, надпровідників і паливних елементів, металургійної продукції з унікальними властивостями тощо. РЗМ належать до видів мінеральної сировини, яка має стратегічне значення для економік усіх розвинених країн. Глобальний ринок РЗМ зростає надзвичайно швидкими темпами – за останні 50 років його обсяг збільшився більш ніж у 25 разів [29-32]. При цьому близько 80 % світових поставок РЗМ припадає на Китай, який є світовим монополістом у цьому сегменті ринку. Необхідно відмітити, що значна кількість РЗМ використовується для виготовлення постійних магнітів - щорічно виготовляється $1,4 \times 10^5$ т РЗМ-магнітів [30]. Крім того, переважна більшість діючих наукових проєктів з рециркулювання РЗМ націлена саме на переробку магнітних матеріалів, що додатково підтверджує довгострокову перспективу індустрії рідкісноземельних магнітів [29]. У секторі відновлювальної енергетики сплави на основі РЗМ є перспективними матеріалами для зберігання водню. На сьогодні найбільш поширеним є зберігання водню в стисненому та рідкому станах, що накладає ряд обмежень через необхідність використання високих тисків та криогенних температур відповідно. Металогідриди здатні ефективно акумулювати водень за відносно низьких тисків та прийнятних температур, а їх основним недоліком є невисока масова воденьсорбційна ємність (табл. 1.2.1).

Таблиця 1.2.1 – Воденьакумулюючі властивості інтерметалічних гідридів порівняно зі зберіганням водню в стисненому (газоподібному) і рідкому станах [31]

Матеріал	Воденьсорбційна ємність		Густина енергії	
	мас. %	кг/м ³	МДж/кг	МДж/дм ³
Газоподібний H ₂ (при 70 МПа)	100	42	120	5
Рідкий H ₂ (при -253 °С)	100	71	120	8,5
LaNi ₅ H ₆	1,4	90	1,7	10,8
TiFeH ₂	1,9	105	2,3	12,6
MgH ₂	7,6	110	9,2	13,3

Сьогодні відомо багато типів металогідридів, основними з яких є AB_2 , AB_5 (A – гідридоутворюючий елемент), $TiFe$, сполуки на основі Mg (Mg_2Fe , Mg_2Co , Mg_2Ni) тощо [32]. Комплексні гідриди типу MBH_4 (M = Li, Mg та Na) здатні поглинати до 18,5 мас. %, а гідрид AlH_3 – до 10,6 мас. % водню. Однак ці високоємнісні гідриди не придатні для промислового використання через токсичність, високу термостабільність (MBH_4 та потрійні гідриди на основі Mg), низьку зворотність сорбції–десорбції водню (MBH_4), а також складність механо-хімічного синтезу (AlH_3) [33]. З практичної точки зору найбільш привабливі властивості демонструють інтерметаліди типу A_xB_y .

Далі приведено більш детальний огляд феромагнітних та воденьякумулюючих матеріалів на основі РЗМ, а також проаналізовано можливість поліпшення їх експлуатаційних властивостей шляхом водневої обробки.

1.2.1 Постійні магніти на основі сплавів РЗМ

Перше покоління РЗМ-магнітів було створене наприкінці 1960-х років на основі гексагональної сполуки $SmCo_5$, яка володіє високими значеннями намагніченості насичення, температури Кюрі, одновісною магнітокристалічною анізотропією, термічною і корозійною тривкістю (табл. 1.2.2). Друге покоління РЗМ-магнітів було створене дещо згодом на основі сполуки Sm_2Co_{17} , легованої незначною кількістю Cu, Fe та Zr. Завдяки вищому вмісту Co дані магніти володіють вищою намагніченістю насичення M_s (і відповідно – магнітною енергією $(BH)_{max}$), а також найвищою температурою Кюрі $T_c = 923$ °C (табл. 1.2.2). Основний їх недолік – відносно низька магнітокристалічна анізотропія порівняно з магнітами на основі $SmCo_5$. Значне зростання вартості Co на початку 1980-х років (від 72 до 250 \$/кг) спонукало інтенсивний пошук альтернативних матеріалів, що привело до відкриття нового класу Nd-Fe-B магнітів, завдяки яким відбулось стрибкоподібне зростання властивостей постійних магнітів (рис. 1.2.1, табл. 1.2.2) [29, 34-37].

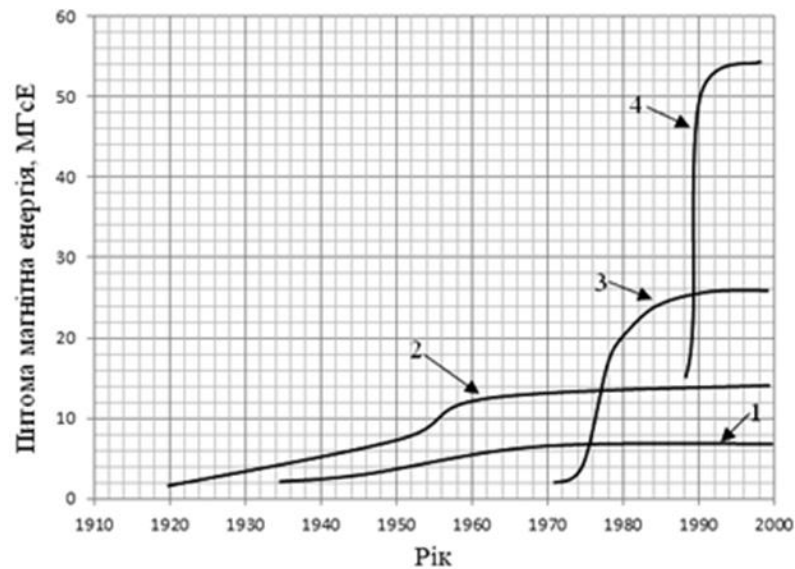


Рисунок 1.2.1 - Динаміка розвитку властивостей найбільш застосовуваних магнітних матеріалів: 1 – феритні магніти; 2 – магніти типу альніко; 3 – самарій-кобальтові магніти; 4 – магніти на основі системи неодим-залізо-бор [34, 35, 37]

Упродовж наступних двох декад Nd-Fe-B магніти домінували на ринку постійних магнітів завдяки високим експлуатаційним властивостям при кімнатній температурі та відносно низькій вартості в перерахунку на одиницю магнітної енергії (рис. 1.2.2, табл. 1.2.2) [35, 36].

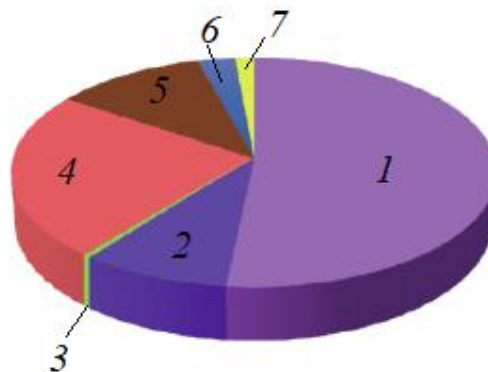


Рисунок 1.2.2 – Частка ринку, що припадає на різні типи постійних магнітів: 1 – спечені Nd-Fe-B; 2 – зв'язані Nd-Fe-B; 3 – зв'язані Sm-Fe-N; 4 – спечені ферити; 5 – зв'язані ферити; 6 – Sm-Co; 7 – альніко (Al-Ni-Co) [36]

Таблиця 1.2.2 – Основні характеристики найбільш відомих магнітних матеріалів [29]

Матеріал	$(BH)_{\max}$, МГс·Е	B_r , Тл	H_c , кЕ	Ціна, дол./кг	Ціна, дол. на одиницю $(BH)_{\max}$
Кераміка (ферит)	3	0,4	2,4	1,0-2,5	0,3-0,85
Альніко (Al-Ni-Co)	9	1,35	1,4	44,1	4,9
Sm – Co	20	1,05	9,2	250-500	12,5-25,0
Спечені Nd-Fe-B	50	1,42	12,5	70-150	1,4-3,0

1.2.1.1 Система Sm-Co

Відповідно до подвійної діаграми стану системи Sm-Co (рис. 1.2.3) [38], у ній утворюється кілька інтерметалічних сполук: Sm_2Co_{17} , $SmCo_5$, Sm_5Co_{19} , Sm_2Co_7 , $SmCo_3$, Sm_9Co_4 та $SmCo_2$ [39-41]. Необхідно відмітити, що незважаючи на значну кількість досліджень, присвячених вивченню даної системи, залишається ряд дискусійних питань.

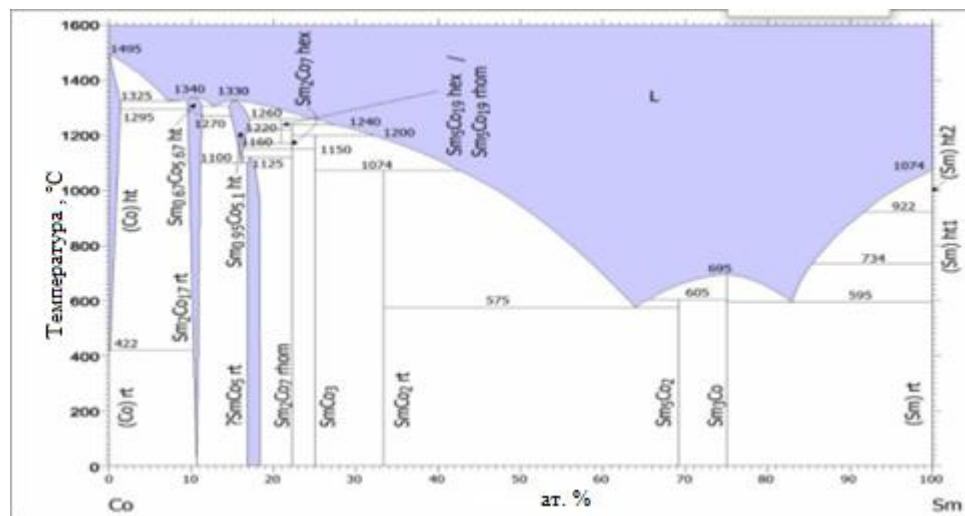


Рисунок 1.2.3 – Діаграма стану Sm-Co

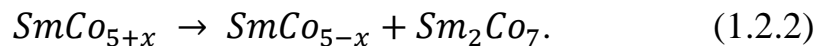
Зокрема, дані більшості публікацій свідчать про незначну розчинність Sm в Co: наприклад, в [42] показано, що при 1100 °C вона становить 1 ат. % Sm, а в [43] - 0,04 ат. % Sm при 1200 °C. Разом з тим, за результатами [40], встановлено, що при 1380 °C у кобальті може розчинитися до 5 ат. % самарію. Крім того, відповідно до [43], феромагнітна фаза Sm_2Co_{17} утворюється з рідкої фази (L) при 1310 °C (за вмісту самарію 11...12 ат. %) у результаті перитектичної реакції, що

суперечить усім іншим результатам, згідно з якими вона утворюється внаслідок евтектичної реакції за температур 1315...1327 °C [40, 44-46]:

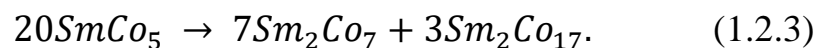


Дискусійним залишається питання стосовно того, чи відбувається в даній фазі перетворення при ~ 1300 °C. Так, автори [46, 47] стверджують, що за цієї температури гексагональна гратка фази Sm_2Co_{17} перетворюється в ромбоєдричну. Існування гексагональної модифікації фази Sm_2Co_{17} підтверджують дані робіт [43, 45, 48, 49]. Однак прецензійні дослідження авторів [40] виявили існування лише ромбоєдричної модифікації.

Подібна ситуація простежується у випадку феромагнітної фази $SmCo_5$. В роботі [46] повідомляється про існування двох структурних форм: $SmCo_{5+x}$, яка зазнає евтектоїдного розпаду в околі 1100 °C, а також $SmCo_{5-x}$, яка утворюється при цій температурі в результаті евтектоїдної реакції:



Однак ці дані не отримали підтвердження в інших роботах. Загалом, $SmCo_5$ це сполука нестехіометричного складу, яка утворюється за перитектичною реакцією. За даними різних авторів, температура перитектичної реакції становить 1292...1322 °C [40, 43, 44, 45, 50]. При цьому в температурному інтервалі 600...1200 °C область гомогенності вказаної фази відповідає складу $SmCo_{4,8} \dots SmCo_{5,4}$ [40]. За температури 700 °C сполука $SmCo_5$ зазнає евтектоїдного розпаду:



Необхідно відмітити, що в результаті повільного охолодження погіршується гомогенність сплавів системи Sm-Co, що призводить до утворення та існування при кімнатній температурі двох або більше впорядкованих структур у багатокомпонентних сплавах [39].

1.2.1.2 Система Nd-Fe-B

У потрійній системі Nd-Fe-B (рис. 1.2.4) наявні три впорядковані надструктури: Φ - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, η - $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ і ρ - $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ [37, 39, 51]. При цьому найбільш багатою залізом (до 80 ат. %) є Φ -фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Її феромагнітні властивості за коерцитивною силою, залишковою індукцією та магнітною енергією суттєво перевищують аналогічні показники самарій-кобальтових сплавів, що дозволяє виготовляти з неї високоефективні постійні магніти типу «неомакс» [37, 52].

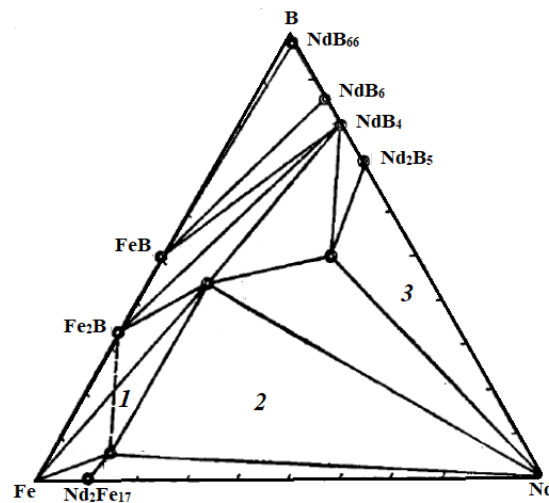


Рисунок 1.2.4 – Фрагмент діаграми стану системи Nd-Fe-B: 1 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 2 – $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$; 3 – $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ [51]

Встановлено, що магнітотверді характеристики (H_c та B_r) зростають, коли кожне зерно феромагнітної фази ізолюється парамагнітною оболонкою (наприклад, η -фазою $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$), що запобігає утворенню доменів перемагнічування [37, 53]. Такого структурного стану можна досягти за допомогою термічної обробки, наприклад, ізотермічними відпалами [54] або термоцикуванням в області фазового переходу 2-го роду (температура точки Кюрі) [55]. При цьому зміни мікроструктури визначальним чином впливають на коерцитивність сплавів системи Nd-Fe-B. З одного боку, коерцитивна сила зростає за рахунок гальмування руху доменних границь на структурних неоднорідностях (дислокації, точкові дефекти, антифазні границі тощо) [56]. З іншого, – значення коерцитивної сили визначається

вмістом немагнітних включень, що викликають появу полів розсіювання, антипаралельних спонтанній намагніченості, і зерен з орієнтацією, яка не співпадає з віссю текстури [57]. Крім того, важливу роль відіграє існування обмінної взаємодії між зернами фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, що визначається природою, складом та структурними особливостями міжзеренних областей [57, 58].

Необхідність подальшого пошуку можливих шляхів підвищення магнітних властивостей даних РЗМ-магнітів продиктована значним зростанням вартості РЗМ під час світової фінансово-економічної кризи в 2008–2009 рр., а особливо кризою на ринку РЗМ в 2011 р., викликаною введенням Китаєм ембарго на експорт РЗМ. Необхідно відмітити, що в другому випадку основна проблема пов'язана не так з нестачею та значним подорожчанням Nd (до 550 \$/кг) та інших легких РЗМ, як з суттєвим дефіцитом важких РЗМ (зокрема, Dy та Tb), які є основними легувальними елементами, що підвищують термічну стабільність Nd-Fe-B магнітів. Зважаючи на вартість Dy близько 3350 \$/кг, кризу 2011 р. часто називають «кризою диспрозію», яка додатково сприяла активізації наукових досліджень з пошуку альтернативних рішень. Також необхідно відмітити невинну тенденцію до мініатюризації виробів, особливо в високотехнологічних наукоємних галузях, включаючи стрімко зростаючий ринок електромобілів та відновлювальних джерел енергії [29, 58-60].

На сьогодні спроби створити т.зв. ідеальний постійний магніт, який би одночасно володів високими значеннями намагніченості, коерцитивної сили та температури Кюрі, при низькій вартості, за рахунок відкриття нових матеріалів, не дали результатів. З іншого боку, властивості існуючих постійних магнітів наблизились до теоретичного обмеження, згідно з яким [61]:

$$(BH)_{max} \leq (2\pi M_s)^2. \quad (1.2.4)$$

Відправною точкою для створення наступного покоління постійних магнітів стало теоретичне обґрунтування [59], що за умов формування наноструктурного стану між магнітотвердою ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) та магнітом'якою

(Fe) фазами виникає обмінна взаємодія, що дозволяє отримувати постійні магніти із залишковою індукцією до ~ 2 Тл при високій коерцитивній силі та максимальній питомій магнітній енергії до 90 МГсЕ. У цьому напрямі розвиваються декілька технологічних підходів, які детальніше описані далі у розділі 1.3.1, спільним недоліком яких є отримання ізотропних або з низьким ступенем анізотропії магнітів, що стримує їх виготовлення у промислових масштабах. У зв'язку з цим основна увага дослідників зосереджена на розробці технологій отримання анізотропних наноструктурованих магнітів, що забезпечить новий якісний стрибок властивостей постійних магнітів і подальший розвиток пов'язаних з цим галузей. Подібні дослідження виконуються і в Україні, зокрема у Фізико-механічному інституті НАНУ (м. Львів).

1.2.2 Інтерметалічні гідриди типу A_xB_y

У найпростішому випадку інтерметалічні гідриди – це потрійні сполуки $A_xB_yH_z$, варіації складу та вмісту елементів дозволяють керувати воденьсорбційними властивостями цих гідридів. Елемент А – це зазвичай РЗМ або перехідний метал, який при взаємодії з воднем утворює стабільний гідрид. Елемент В, як правило, перехідний метал, який не утворює стабільних гідридів. Встановлено, що за співвідношення В:А 0,5; 1; 2 та 5 утворюються гідриди, в яких співвідношення вмісту водню до металу становить 1:2. Основні характеристики найбільш важливих інтерметалічних гідридів подано в табл.1.2.3 [31].

Для можливості використання металогідридів як водневих акумуляторів у транспортній галузі вони повинні володіти низькою температурою виділення водню в типових умовах роботи паливних комірок, високою швидкістю сорбції і десорбції водню, прийнятною вартістю і, що найголовніше, високою воденьсорбційною ємністю (6...8 мас.%) [60].

Таблиця 1.2.3 – Характеристики найбільш важливих гідридів [31]

Інтерметалічна сполука	Відповідний сплав	Кристалічна структура
AB_5	$LaNi_5$	Фаза Хауке, гексагональна
AB_2	$TiMn_2$	Фази Лавеса, гексагональна або кубічна
AB	$TiFe$	Кубічна, CsCl-тип або орторомбічна, CrB-тип
AB_3	$CeNi_3$	Гексагональна, NbV_3 -тип
Тверді розчини	V, Ti-V	Кубічна об'ємноцентрована

Такої ємності важко досягти, тому в найближчій перспективі металогіридам відводиться стаціонарне використання, як важливих складових системи відновлювальної енергетики.

Класичним представником сплавів типу AB_5 є сполука $LaNi_5$, високі воденсорбційні властивості якої були встановлені на початку 1970-х років. Слід зазначити, що даний клас матеріалів був відкритий при систематичному дослідженні постійних магнітів на основі сполуки $SmCo_5$. Сполука $LaNi_5$ була обрана як немагнітний аналог $SmCo_5$ з метою встановлення фундаментальних закономірностей взаємодії в системі метал–водень [62]. Під час досліджень було встановлено унікальну здатність сплаву $LaNi_5$ дуже швидко, упродовж кількох секунд, за тиску дещо вище атмосферного поглинати водень, утворюючи стабільний гідрид $LaNi_5H_{6,7}$, а при зниженні тиску зворотно виділяти його [33]. Основними перевагами гідридів на основі цієї сполуки є чудові характеристики сорбції–десорбції водню за звичайних умов (кімнатній температурі та атмосферному тиску), а також висока кінетика наводнення [63, 64]. Завдяки рівноважному тиску водню гідриду $LaNi_5H_{6,7}$, близькому до атмосферного, стало можливим застосування $LaNi_5$ як негативних електродів та електрохімічно заряджати їх у водяному електроліті. При цьому електрохімічна ємність гідридів $LaNi_5H_5$ та $LaNi_5H_{6,7}$ становить 330 та 390 мА·год/г відповідно [65].

Разом з тим сплави на основі сполуки $LaNi_5$ мають високу вартість порівняно з іншими сплавами, а також характеризуються суттєвими втратами водневої ємності в процесі експлуатації (більше 30 % після

800 циклів гідрування–дегідрування), що вимагає пошуку шляхів поліпшення їх воденьсорбційної ємності та циклічної стійкості при одночасному зниженні вартості [31]. Важливо відмітити, що кінцева вартість металогідридів не лише визначається ціною сировинних матеріалів, з яких вони виготовлені, а й включає витрати на їх синтезування та т.зв. активацію (перший цикл наводнення), яка зазвичай вимагає тривалої витримки в водні за високих тисків та температур [32].

Традиційним методом покращання циклічної стійкості даних сплавів є часткове заміщення нікелю кобальтом, що значно підвищує їх вартість [65, 66]. З метою здешевлення сплавів замість чистого La використовують мішметал (суміш таких РЗМ, як La, Nd, Pr, Ce та ін.), а кобальт заміщують іншими перехідними металами, зокрема алюмінієм [67, 68]. З метою поліпшення активації даних сплавів використовують такі технологічні підходи, як холодне прокатування [69], скручування під високим тиском [32] тощо. Загалом воденьсорбційні властивості інтерметалічних сполук визначаються їх кристалічною та електронною структурою, а також магнітними властивостями [33]. З іншого боку, за умови формування нанозеренної структури значно зростає площа поверхні відносно об'єму, що своєю чергою збільшує ефективну площу електродів та підвищує їх ефективність [70].

1.3 Особливості взаємодії з воднем функціональних матеріалів на основі РЗМ

Широке практичне використання сплавів на основі РЗМ для виготовлення сталей магнітів та водневих акумуляторів вимагає застосування різноманітних наукомістких підходів для вдосконалення технології їх виготовлення та обробки з метою підвищення магнітних характеристик та воденьсорбційної ємності. Важливим напрямом поліпшення властивостей даних матеріалів є керована зміна їх мікроструктури, зокрема, зменшення розмірів структурних складових.

1.3.1 Сплави систем Nd-Fe-B та Sm-Co

Створення нового покоління постійних магнітів на основі сплавів рідкісноземельних металів у нанокристалічному стані дозволить підвищити їх магнітні властивості майже у два рази [59]. Теоретично показано та експериментально підтверджено, що за умов формування наноструктурного стану між нанорозмірними зернами магнітотвердої та магнітом'якої фаз виникає обмінна взаємодія (*exchange coupling*), що зумовлює суттєве підвищення рівня залишкової намагніченості та питомої магнітної енергії [71-74].

Найбільш поширеними методами отримання магнітних матеріалів у нанокристалічному стані є виливання розтопленого сплаву на мідний водоохолоджуваний барабан, який обертається з певною швидкістю; синтез механічним помелом; термомеханічна обробка шляхом витискання при підвищеній температурі (700...800 °C) під тиском у прес-формах з різною площею поперечного перерізу тощо.

Зміною параметрів виливання й охолодження сплаву змінюють фазово-структурний стан матеріалів від кристалічного до аморфного, досягаючи, наприклад, у сплаві на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ мікроструктури з наддрібними зернами порядку 20...50 нм і, тим самим, забезпечують підвищення коерцитивної сили та залишкової намагніченості [72]. Однак отримують ізотропний магніт із залишковою намагніченістю M_r та магнітною енергією $(BH)_{max}$, обмеженою, відповідно, до 0,5 та 0,25 від величини, теоретично можливої для ідеальної мікроструктури з повним кристалографічним впорядкуванням (текстурою). Іншим способом виготовлення магнітних матеріалів у нанокристалічному стані є механічний помел або синтез у різного типу механічних млинах, який зазвичай проводять в інертній атмосфері [75, 76]. Беручи до уваги те, що хімічні методи синтезу [77] мають обмежене застосування для отримання наночастинок магнітотвердої фази на основі РЗМ, основні зусилля прикладаються до удосконалення процесу помелу. Зокрема,

використовується підхід, у якому застосовується внесення поверхнево активної речовини або прикладання магнітного поля під час помелу [75, 77-79]. Незважаючи на значну кількість технологічних підходів, які застосовують для отримання магнітних матеріалів у наноструктурному стані, їх виготовлення у промислових масштабах на сьогодні не реалізоване через відсутність способів формування анізотропії. Таким чином, на нинішньому етапі створення наноструктурних сталих магнітів на основі сплавів РЗМ головною проблемою є отримання об'ємних анізотропних постійних магнітів з нанорозмірними структурними складовими.

Найкращих результатів у текстуруванні наноструктурних магнітів на основі сплавів Nd-Fe-B отримано у лабораторії магнітів університету Дейтона, США, під керівництвом проф. Liu.S. (University of Dayton Magnetism Laboratory, Dayton, USA). Спосіб текстурування полягає в отриманні заготовки з повною густиною при 725 °C з подальшим витисканням (екструзією) її за цієї чи вищої температури. Максимальна питома магнітна енергія магнітів, виготовлених таким способом, досягає 55 MGOe [80] і є нижчою, ніж передбачено. У відділі фізики та астрономії університету Делавар, США (Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, USA) під керівництвом проф. G.C. Hadjipanayis ведуться інтенсивні дослідження [81] з метою сформувати текстуру у самарій-кобальтових магнітах, однак наразі без позитивних результатів [82].

У сучасному матеріалознавстві стрімко розвивається новий напрям хіміко-термічної обробки матеріалів, який полягає у застосуванні водню як технологічного середовища. Раніше обробку магнітних матеріалів в атмосфері водню проводили лише з метою їх рафінування відпалом за високих температур (1100...1300°C) [83-85]. Однак з розробкою нових постійних магнітів на основі РЗМ виникла можливість застосування водню як технологічного середовища, у якому можна і проводити їх подрібнення,

і змінювати фазово-структурний стан з метою поліпшення експлуатаційних характеристик. Встановлено [86], що водень пришвидшує дифузійні процеси в наводнених матеріалах, що сприяє пришвидшенню самодифузії, взаємодифузії та атомному впорядкуванню. При цьому за наводнення можуть формуватися такі впорядковані структури, які відсутні на рівноважній діаграмі стану. Оскільки магнітні матеріали – це, в основному, подвійні або потрійні сплави на основі перехідних металів, то провівши водневу обробку на атомне впорядкування, можна цілеспрямовано змінити їх фізико-механічні властивості, що було показано на прикладі залізо-кобальтового сплаву K50Ф2 [86].

З іншого боку, оскільки РЗМ-магніти виготовляють методами порошкової металургії, то їх водневе окрихчення є позитивним фактором, який дозволяє, провівши механічну обробку у водні, значно підвищити продуктивність процесу отримання порошку за скорочення його тривалості і зменшення енергозатрат. Крім того, відкритий у кінці 80-х років минулого століття новий процес водневої обробки гідридотвірних матеріалів – ГДДР (гідрування, диспропорціонування, десорбція, рекомбінація) дозволяє не тільки подрібнити сплави, але й цілеспрямовано змінити їх фазово-структурний стан і властивості [87]. ГДДР відбувається в два етапи. На першому – гідрид інтерметаліду або інтерметалідна фаза у водні розпадається (диспропорціонує) на кілька різних фаз, а на другому – у вакуумі з кількох фаз утворюється (рекомбінує) вихідна фаза зі дрібнозеренною структурою.

Застосовуючи ГДДР, отримують висококоерцитивні порошки сплавів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [88] і $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ [89]. Спроби поширення цього способу обробки магнітних матеріалів на високотемпературні магніти на основі самарій-кобальтових сплавів зіткнулися з принциповими труднощами. Вони пов'язані з високою термодинамічною стабільністю до диспропорціонування у водні основних феромагнітних фаз SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ за т. зв. звичайних умов, коли тиск водню близький до

атмосферного. У [90] показано, що феромагнітні сполуки системи самарій-кобальт диспропорціонують внаслідок їх помелу у вібротліні у водні під тиском $P_{H_2} \approx 0,5$ МПа, за витримки при 350 °С упродовж 20 год. Такий підхід дозволяє отримувати матеріали у нанокристалічному стані. Крім того, показано [91, 92], що при $P_{H_2} = (1 \dots 4)$ МПа сплави на основі $SmCo_5$ та Sm_2Co_{17} диспропорціонують на гідрид самарію та кобальт, а після нагрівання у вакуумі рекомбінують з утворенням вихідної фази. Там же встановлено, що після проведення процесу ГДДР у цих матеріалах суттєво зростає їх коерцитивна сила. Аналогічні дані про особливості ГДДР при $P_{H_2} = 3 \dots 5$ МПа отримано нами у промисловому феромагнітному сплаві КС37 (сплав кобальт–самарій, 37 мас.% самарію, кобальт – решта), де $SmCo_5$ – основна фаза [93], а також у сплаві типу $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$ [94].

Важливо відмітити, що є випадки, коли застосування ГДДР дозволяє сформувати анізотропну структуру в магнітних матеріалах на основі РЗМ. Зокрема, така можливість продемонстрована на прикладі сплавів системи Nd-Fe-B із застосуванням водневої обробки методом *d(dynamic)*-ГДДР [95]. Від звичайного ГДДР цей метод відрізняється наявністю чотирьох етапів. На першому етапі сплав насичується воднем за тиску 0,1 МПа за кімнатної температури для утворення гідриду NdFeB. На другому етапі, під час якого отриманий гідрид гріють у водні низького тиску до 820 °С і за цієї температури витримують протягом певного часу, гідрид розпадається з утворенням трьох фаз: NdH_2 , α -Fe та Fe_2B . На третьому – тиск водню знижують до 1...5 кПа, при цьому водень частково дисоціює з продуктів диспропорціонування, що супроводжується рекомбінацією вихідного стану. І на останньому, четвертому, етапі водень повністю виділяється з матеріалу в атмосфері вакууму.

Наразі немає однозначного розуміння механізму формування анізотропії під час ГДДР. Існує гіпотеза [96], що анізотропна структура формується за рахунок фази Fe_2B , яка є проміжним продуктом фазових перетворень і утворюється в результаті диспропорціонування $Nd_2Fe_{14}B$.

Борид Fe_2V характеризується кристалографічною спорідненістю з фазою $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ і може служити центрами її зародкоутворення під час рекомбінування. Автори [97] відводять ключову роль у формуванні анізотропної структури керованій швидкості фазових перетворень, яка залежить від тиску водню під час обробки. Недоліком цього методу є те, що під час обробки значної маси матеріалу кількість тепла, яка виділяється або поглинається в результаті відповідних реакцій, швидко змінюється у локальному масштабі, внаслідок чого ускладнюється отримання анізотропних порошків зі стабільними властивостями. Крім того, його складно застосувати для сплавів системи Sm-Co, оскільки, з одного боку, серед їх продуктів диспропорціонування відсутні фази, кристалографічно споріднені з основними феромагнітними фазами SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а з іншого, – реалізація процесу вимагає застосування високих тисків водню, що практично унеможлиблює цілеспрямоване керування швидкостями протікання відповідних реакцій.

Враховуючи значний ринковий попит на постійні магніти на основі систем Sm-Co та Nd-Fe-V, перспективу створення нового покоління високоефективних магнітів, необхідність мінімізації їх розмірів зі збереженням високих значень питомої магнітної енергії, а також високу вартість РЗМ, розробка способів формування нанокристалічного текстурованого стану даних матеріалів є надзвичайно актуальним завданням. Приймаючи до уваги можливість поліпшення магнітних властивостей сплавів системи самарій–кобальт шляхом модифікування їх мікроструктури термообробкою у водні, зокрема шляхом ГДДР, актуально вивчити умови проведення цього процесу, дослідити фазовий склад і мікроструктуру сплавів різного хімічного та фазового складів на різних етапах його обробки у водні. З іншого боку, за відомими параметрами водневого обробляння шляхом ГДДР у сплавах формується ізотропна дрібнозеренна структура. Для досягнення максимальних магнітних характеристик необхідно сформувати анізотропну структуру, або текстуру.

Тобто у порошку матеріалу, чи у сплаві, осі легкого намагнічування всіх кристалітів повинні бути орієнтовані в одному напрямку. Крім того, для можливості практичного застосування даного підходу для сплавів системи Sm-Co необхідно забезпечити можливість його реалізації за низьких тисків водню (до 0,5 МПа). Розв'язання цих аспектів проблеми й отримання текстурованих (анізотропних) порошоків є основою для розробки технології отримання композитних магнітів з поліпшеними властивостями.

Для формування наноструктури у феромагнітних сплавах запропоновано використовувати ініційовані воднем фазові перетворення, реалізовані шляхом ГДДР, механохімічної взаємодії та їх поєднанням. ГДДР протікає за механізмом зародження і росту нових фаз шляхом дифузії компонентів сплаву. Для керування розмірами зерен необхідно вивчити вплив двох чинників, які визначають особливості фазово-структурного стану матеріалів. Перший. Умови фазових перетворень – умови проведення ГДДР: тиск водню, параметри нагрівання (температура і швидкість нагрівання), тривалість етапів процесу (тривалість взаємодії). Другий. Зміна швидкості дифузії компонентів сплаву. Швидкість дифузії компонентів сплаву визначає швидкість росту зерен фаз і їх величину після завершення процесу. Відповідно, доцільно дослідити вплив легування феромагнітних сполук SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ на розміри зерен сплавів у результаті водневої обробки.

Огляд літературних джерел засвідчив, що легування феромагнітних сплавів систем Nd-Fe-V та Sm-Co такими елементами, як Zr, Nb, Ga, Co та ін., впливає на кінетику фазових перетворень при взаємодії з воднем та викликає зміну фазового та структурного станів. При цьому особливу увагу дослідників привернув Zr, додавання невеликої кількості якого викликає сповільнення реакції диспропорціонування, зменшення розміру рекомбінованих зерен, підвищення коерцитивної сили та появу магнітної анізотропії. Зокрема, на прикладі сплавів системи Nd-Fe-V показано [98], що за однакових інших умов легування Zr викликає збільшення тривалості

взаємодії, необхідної для повного диспропорціонування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, з 0,38 до 7 год. Існує кілька пояснень механізму такого впливу вказаного елемента. При цьому основні суперечки тривають стосовно того, де саме розташовується Zr у легуваних сплавах.

Відповідно до [99, 100], Zr займає позиції $\text{Fe}(j_2)$ у структурі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ і на відміну від інших елементів, наприклад Ga, залишається у цій позиції у диспропорціонованому стані, за рахунок чого відбувається стабілізація зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Протилежна думка у авторів [101], які стверджують, що Zr заміщує Nd. У деяких роботах [98, 102-104] згадується про утворення фази на основі Zr, включення якої розташовуються на границях зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ поряд із фазою, збагаченою неодимом $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

Зокрема, показано [98, 103], що при легуванні цирконієм відбувається утворення бориду ZrB_2 (просторова група $P6/mmm$, $a=0,3168$, $c=0,3530$ нм), який існує у вигляді пластинчастих включень у міжзеренній області, збагаченій неодимом. У [103] додатково йдеться про участь незначної кількості цирконію у формуванні твердого розчину заміщення на основі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а також про ініційоване Zr утворення фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. З боридом ZrB_2 пов'язують сповільнення дифузії водню по границях зерен, за рахунок чого відбувається значне зниження кінетики диспропорціонування [98]. Необхідно відмітити, що для чистої сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ процес диспропорціонування за температури $T \leq 625$ °C відбувається за механізмом поширення границь зерен, який має сталу швидкість v й описується рівнянням $F(m) = (v/r) \cdot t$, де $F(m)$ – кількість диспропорціонованої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, r – радіус сферичної частинки цієї фази, а t – тривалість взаємодії. За вищих температур ($T \geq 650$ °C) ступінь диспропорціонування визначається дифузією водню через матеріал і описується рівнянням Джандера: $G(m) = (k/r^2) \cdot t$, де k – константа дифузії, яка визначається рівнянням Арреніуса $k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT)$, де E_a – енергія активації, а R – константа ідеального газу.

Надзвичайно важливо, що при вмісті Zr 0,7 ат.% диспропорціонування відбувається за законом Джандера (Jander law) у всьому температурному діапазоні, включаючи температури нижче 625 °С. Також встановлено, що енергія активації для сплаву без Zr дорівнює 335 кДж/моль, для легованого – 228 кДж/моль, а коефіцієнт дифузії становить $k_0 = 3,7 \times 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ та $k_0 = 0,56 \text{ м}^2/\text{с}$ відповідно [98].

Автори [104] також пов'язують сповільнення швидкості росту зерен під час рекомбінування з формуванням окремої фази на основі Zr та відмічають пов'язаний із цим позитивний вплив на залежність коерцитивної сили від температури гарячого пресування. Якщо у зразку без Zr спостерігається зниження коерцитивної сили за температури пресування вище 700 °С і різке її падіння в діапазоні температур 800...900 °С, то у легованому Zr коерцитивна сила практично не залежить від температури пресування. Необхідно зауважити, що в деяких випадках для збільшення взаємодії між Zr і В, а також для запобігання виділення заліза у литому стані у сплавах додатково збільшують вміст бору. У згаданій праці [104] також зазначено, що домішкова фаза $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, яка в більшості випадків присутня у литих сплавах системи Nd-Fe-B, під час ГДДР залишається стабільною і не зазнає жодних фазово-структурних змін. При цьому для процесу *солід* ГДДР критичною є температура 650 °С, оскільки за неї не відбувається розтріскування матеріалу, а фаза, збагачена неодимом, починає плавитись. Вище цієї температури на границях зерен збагаченої неодимом фази значно зменшується кількість дефектів, унаслідок чого у сплавах без Zr спостерігається їх різкий ріст. За рахунок вищої точки плавлення фази, що містить Zr, відбувається сповільнення росту зерен. Таким чином, легування цирконієм сприяє частковому диспропорціонуванню з формуванням нанорозмірних частинок фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ у диспропорціонованій суміші. Завдяки кристалографічній орієнтації цих частинок, яка відповідає орієнтації вихідних зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,

вони можуть задавати напрямок росту зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ під час рекомбінування, що своєю чергою сприятиме появі анізотропії.

Також невеликою кількістю цирконію легують феромагнітні матеріали системи Sm-Co, зокрема, на основі фази зі структурою типу $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ для отримання багатофазних сплавів, які, за відповідних режимів термообробки, мають високу коерцитивну силу [105]. Аналогічний вплив має цирконій у сплавах на основі інших сполук системи самарій–кобальт [106, 107]. Іншим, ключовим, наслідком легування вищевказаних сплавів цирконієм є здрібнення їх мікроструктури [108, 109], спричинене сповільненням росту зерен.

1.3.1.1 Формування анізотропної кристалографічної структури

Літературні джерела свідчать про потенційну можливість застосування водневої обробки методом ГДДР для формування анізотропної структури. При цьому однозначного тлумачення механізму її утворення на сьогодні не існує. На основі отриманих у попередніх дослідженнях експериментальних результатів нами запропоновано таке припущення. Якщо після першого етапу ГДРР – гідрування, диспропорціонування (ГД) – у сплаві наявні залишки вихідної фази, які кристалографічно зорієнтовані в одному напрямку, як окремі частинки одного монокристала (зерна), то на другому етапі – десорбування, рекомбінування (ДР) – рекомбінування починається на залишках вихідної фази, як на центрах рекристалізації. Такі центри рекристалізації задають кристалографічний напрямок, а разом з ним – напрямок осі легкого намагнічування (вісь c) у новоутворених кристалітах. Відносно низькі температури протікання фазових перетворень під час ГДДР спричинюють утворення дрібних кристалітів. Таким чином, у межах крупного зерна вихідного сплаву утворюється багато дрібних кристалітів, які кристалографічно однаково зорієнтовані. Отже, частинка порошку, яка складається з великої кількості кристалографічно однаково зорієнтованих дрібних кристалітів, є текстурованою. Зміною параметрів водневої

обробки сплавів на основі РЗМ можна створити умови для неповного диспропорціонування їх вихідних фаз, більше того – кожна частинка порошкового матеріалу може складатися з продуктів диспропорціонування та залишків вихідної фази.

Це припущення потребувало експериментального підтвердження. Відповідно, за кожного режиму обробки – помел у планетарному млині в водні, термообробка в вакуумі та в водні, звичайне гідрування, диспропорціонування та десорбування, рекомбінування – у більшості випадків (за різних параметрів процесу на кожному з етапів) – визначали фазовий склад продуктів взаємодії та ступінь текстури феромагнітних фаз.

Для повного розуміння логіки експериментів необхідно зазначити таке. Якщо осі легкого намагнічування всіх зерен чи їх значної частки, в окремій частинці орієнтовані однаково, то такий порошок називають *текстурованим*, або *анізотропним*. Існування чи відсутність текстури можна встановити за дифрактограмами, знятими на порошках, орієнтованих у магнітному полі і зафіксованих в епоксидній смолі (або в іншому в'язкому фіксаторі). Нами експериментально встановлено, що в певних випадках після гідрування, диспропорціонування, наприклад сплаву на основі сполуки SmCo_5 , за звичайних умов знімання рентгенівських дифрактограм, фази SmCo_5 на дифрактограмі не виявлено. Однак якщо порошок диспропорціонованого матеріалу орієнтувати в магнітному полі і зафіксувати його в такому положенні (наприклад, в епоксидній смолі), зняти рентгенівську дифрактограму, то на ній фіксується текстурована вздовж осі c фаза SmCo_5 . Тобто після диспропорціонування в водні в сплаві залишається невелика кількість феромагнітної фази, наприклад SmCo_5 , виявити яку за звичайних умов знімання дифрактограм рентгенівським методом неможливо. Частинки порошку диспропорціонованого матеріалу містять у собі певну кількість кристалографічно однаково орієнтованих острівців недиспропорціонованої фази, і під дією магнітного поля на ці залишки феромагнітної фази SmCo_5

частинки повертаються в положення, в якому вісь легкого намагнічування фази SmCo_5 співпадає з напрямком ліній магнітного поля. Якщо зняти дифрактограму в такому положенні частинок, то інтенсивність ліній, відбитих від атомних площин, перпендикулярних кристалографічній осі c , зростає настільки, що навіть може перевищувати інтенсивність ліній продуктів диспропорціонування. І тому в багатьох випадках навіть якщо й на дифрактограмах диспропорціонованих сплавів після звичайного режиму знімання феромагнітних фаз не було виявлено, проводилася перевірка на наявність у них залишків цих фаз.

1.3.1.2 Способи виготовлення постійних магнітів на основі РЗМ

Методами порошкової металургії отримують два типи постійних магнітів на основі сплавів РЗМ, які залежно від способу виготовлення називають *спеченими* або *зв'язаними*. В першому випадку традиційний підхід включає механічне здрібнення сплавів для отримання порошків дисперсністю 3...7 мкм, їх орієнтування в магнітному полі, пресування, спікання, термічну обробку та намагнічування [110]. Однак у випадку отримання об'ємних нанокристалічних магнітів застосування такого підходу призводить до значного росту зерен, що унеможлиблює отримання максимально можливих магнітних властивостей. На сьогодні з метою сповільнення росту зерен і зниження температури спікання застосовують теплове ущільнювання, іскроплазмове спікання (ІПС), динамічне ущільнювання ударом або вибухом та низькотемпературне довготривале спікання [111].

Основною відмінністю теплового ущільнювання від гарячого пресування є те, що його проводять за відносно низьких температур, при яких порошки сплавів РЗМ є хімічно стабільними і сповільнюється ріст зерен. Для отримання високої густини необхідно застосовувати високі тиски та оптимальні параметри ущільнювання – температуру та тривалість витримки. У випадку металічних наночастинок недостатня кількість дислокацій робить їх деформаційну поведінку відмінною від традиційних матеріалів, при цьому за

рахунок особливостей реалізації повзучості вздовж границь зерен вдається отримувати спечені магніти з повною густиною [112, 113]. Основна перевага цього методу спікання порівняно з традиційним підходом – це незначне збільшення розміру зерен, більш рівномірний розподіл зерен за розміром та зростання обмінної взаємодії, що сприяє підвищенню магнітних властивостей.

Технологія іскро-плазмового спікання (ІПС) передбачає ущільнення та нагрівання частинок порошку імпульсним постійним струмом з високим значенням сили струму. Такий підхід є надзвичайно ефективним для отримання наноструктурних магнітних матеріалів з однорідною мікроструктурою, низькою пористістю та густиною, близькою до теоретичної [114, 115]. Показано, що сформована в результаті ІПС нанорозмірна структура зберігається навіть після наступного відпалу при 700 °С [116]. При цьому встановлено, що на формування міжзеренної обмінної взаємодії визначальний вплив має тиск, а не температура реалізації процесу.

Динамічне ущільнювання (включаючи ущільнювання ударом та вибухом) є іншим різновидом ущільнювання наноструктурованих об'ємних матеріалів без довготривалого витримування за підвищених температур. Вихідний матеріал пресують ударною хвилею впродовж кількох мілісекунд, що унеможливорює значний ріст зерен, але забезпечує отримання високої густини матеріалу. Автори [117] успішно застосували цей метод для виготовлення об'ємних наноструктурованих магнітів системи Nd-Fe-B, густина яких становить 99 % теоретичної. Необхідно відмітити, що в деяких випадках спостерігається зменшення розміру зерен у результаті динамічного ущільнювання [118]. Метод вдало застосовано для отримання об'ємних магнітів великих розмірів [119]. Динамічна та гетерогенна природа швидкого пластичного деформування під час ударного ущільнювання часто призводить до локального оплавлення та повторної кристалізації, що супроводжується утворенням макротріщин. Тому контроль за ступенем перегрівання та запобігання появі макротріщин є ключовими для успішного застосування цього підходу.

У випадку зв'язаних магнітів оптимальні властивості отримують при застосуванні як зв'язки епоксидних смол, які за кімнатної температури знаходяться у твердому стані, а їх температура розм'якшення становить близько 150 °С. Існує декілька способів приготування суміші магнітного порошку та зв'язуючої речовини, у тому числі з додаванням різноманітних добавок і присадок для покращання певних властивостей. У більшості випадків застосовують співвідношення 80...90 об. % порошку та 10...20 об. % зв'язки. Пресування суміші порошку та зв'язки проводять у магнітному полі, яке прикладається за температури, що відповідає переходу термотвердіючої смоли з твердого в рідкий стан. Для отримання високого ступеня орієнтування важливо забезпечити рухливість частинок порошку одна відносно одної під час прикладання магнітного поля. Для цього необхідно знизити в'язкість смоли, яка визначається температурою і тривалістю нагріву. Прикладання навантаження під час пресування за мінімальної в'язкості смоли викликає менше відхилень у впорядкуванні, оскільки воно відбувається практично за гідростатичних умов. Визначальним також є тривалість прикладання магнітного поля, оскільки епоксидна смола має мінімальну в'язкість лише протягом певного часу при заданій температурі. Поліпшення впорядкування досягається при застосуванні ультразвуку частотою 20...50 кГц. Оптимальне навантаження становить 6...8 т/см². У деяких випадках для досягнення високої густини зв'язаних магнітів пресування проводять у вакуумі. Епоксидні смоли, які використовуються для отримання композиційних магнітів, повинні мати низьку молекулярну масу і низьку в'язкість у рідкому стані.

Основним недоліком усіх існуючих методів виготовлення постійних магнітів на основі сплавів РЗМ є отримання ізотропних магнітів, властивості яких значно нижчі за максимально можливі значення. У зв'язку з цим надзвичайно актуальним завданням є розробка способів формування анізотропної дрібнозеренної структури ферромагнітних сплавів на основі РЗМ, а також розробка способів низькотемпературного спікання порошків таких сплавів.

1.3.2 Сплави на основі сполуки LaNi_5

Воднева обробка методом ГДДР успішно використовується не лише для обробки феромагнітних сплавів на основі РЗМ, а й інших інтерметалічних сполук [120, 121]. Показано, що в результаті ГДДР матеріали гомогенізуються і виникають специфічні умови для взаємодії між компонентами сплавів [122]. Також нами продемонстровано можливість цілеспрямованої зміни фазового складу та мікроструктури сплавів на основі фаз Лавеса (ZrCr_2 , ZrNiCr) [123-125], які є основою негативних електродів нікель-металогідридних акумуляторів. При цьому встановлено складний характер взаємодії даних матеріалів з воднем, можливість їх часткової аморфізації, а також суттєву залежність фазового складу та мікроструктури від умов взаємодії: тиску водню, температури та тривалості витримки на різних стадіях реалізації процесу.

Раніше зазначалося, що в промисловому виробництві електродних матеріалів найширше застосовуються сплави на основі сполуки LaNi_5 . З огляду на позитивні результати впливу водневої обробки методом ГДДР на фазовий склад, структуру і, відповідно, властивості функціональних матеріалів на основі РЗМ було запропоновано перевірити можливість його застосування до сплавів на основі сполуки LaNi_5 , в якій лантан частково замінено на неодим, а нікель – на кобальт та алюміній. Першими об'єктами наших досліджень стали сплави $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ та $1,5$). Встановлено, що вміст елемента замісника суттєво впливає на характер взаємодії даних сплавів з воднем. Зокрема, показано [126], що нагрів у водні за початкового тиску 5,7 МПа до 920 °С призводить до гомогенізації сплавів із вмістом Al до 0,4 ат. % без змін кристалографічної симетрії вихідної фази. Характер фазових перетворень значно ускладнюється за вищого вмісту алюмінію. Так, сплав $\text{LaNi}_{4,4}\text{Al}_{0,6}$ частково диспропорціонує у водні на гідрид лантану та інтерметалід Ni_3Al за температури 700 °С. На прикладі сплаву $\text{LaNi}_{4,2}\text{Al}_{0,8}$ продемонстровано суттєву залежність фазового складу продуктів взаємодії від умов реалізації

ГДДР – температури, тиску водню та тривалості витримки. Зокрема, серед продуктів диспропорціонування, отриманих за нагріву за тиску водню 5 МПа до 575 °С ідентифіковано лише фазу Ni_3Al , а при 840 °С з витримкою 1,5 год – вихідну фазу, гідрид лантану, Ni_3Al та проміжні продукти перетворення, які не вдалося однозначно ідентифікувати. Нагрів за тих самих умов до 910 °С з витримкою 2 год викликає утворення гідриду основної фази з подвоєним періодом c кристалічної ґратки, гідриду лантану та Ni_3Al [126]. Сплави $\text{LaNi}_{4,0}\text{Al}_{1,0}$ та $\text{LaNi}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ диспропорціонують при 555 та 535 °С відповідно [127] з утворенням гідриду LaH_x та Ni_3Al , які з підвищенням температури до 800 °С починають рекомбінувати у вихідну фазу. Разом з тим повного рекомбінування вихідної фази за нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі вдалося досягти лише для сплаву $\text{LaNi}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ [127].

Отримані результати про складний характер фазових перетворень під впливом водню в досліджених системах стали основою для продовження досліджень, результати яких представлені в дисертаційній роботі.

1.4 Комп'ютерне моделювання властивостей матеріалів методами машинного навчання

Під час виконання досліджень нами накопичено значний обсяг експериментальних даних про характер фазових перетворень та трансформацію мікроструктури сплавів на основі РЗМ, зокрема феромагнітних матеріалів системи Sm-Co, залежно від режимів водневої обробки. Відомо, що магнітні властивості таких сплавів є надзвичайно чутливими до фазового складу, особливостей мікроструктури, розміру структурних складових, наявності кристалографічної текстур тощо. Очевидно, що експериментальна перевірка впливу зазначених параметрів на магнітні властивості є надзвичайно трудомісткою та ресурсозатратною. Значно спростити, скоротити та здешевити цей процес можна шляхом застосування засобів машинного навчання (МН), штучного інтелекту та

нейромережевого моделювання для попереднього прогнозування магнітних властивостей [128-130]. Успішна реалізація такого підходу дозволить запропонувати концепцію водневої обробки функціональних матеріалів на основі РЗМ, яка ґрунтується на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей. Важливо відмітити, що можливість застосування засобів обчислювального інтелекту для розв'язання прикладних задач матеріалознавства залежить від ряду чинників, які детально проаналізовані далі.

Сучасний етап розвитку матеріалознавства відбувається відповідно до таких парадигм, як «обчислювальна наука», «великі дані», «інформатика матеріалів» та «керування даними». Існує чимало оглядових робіт, наприклад [131-134], в яких описано історичні аспекти та характерні особливості застосування методів машинного навчання для розв'язання матеріалознавчих задач. Експериментальні дослідження в матеріалознавстві є довготривалими та дороготартісними, потребують застосування спеціалізованого обладнання та лабораторного устаткування. Середня тривалість створення нового матеріалу (від початку досліджень до першого застосування) становить від 10 до 20 років [128]. Разом з тим започаткування Ініціативи генома матеріалів (*Materials Genome Initiative, MGI*) [135-137] передбачає застосування інструментів відкриття, розробку, виробництво та вдосконалення сучасних матеріалів удвічі швидше за значного зниження витрат. Завдяки *MGI* і таких ресурсів з вільним доступом, як NOMAD (<http://nomad-coe.eu>), Materials Project (<http://materialsproject.org>), Aflowlib (<http://www.afloplib.org>) та OQMD (<http://oqmd.org>) [131, 132], в останні роки спостерігається значна інтенсифікація наукових робіт у цьому напрямі.

У сучасному матеріалознавстві використовується широкий арсенал методів комп'ютерного моделювання, починаючи від розрахунків електронної структури на основі теорії функціонала густини (*DFT* метод)

[138-140], молекулярної динаміки [141, 142], методів Монте-Карло [143, 144] і фазового поля [145] та закінчуючи макроскопічним підходом, коли існуючі теорії використовуються для аналізу із застосуванням комп'ютерних програм. Потужні засоби машинного навчання (МН) дозволяють опрацьовувати величезні масиви експериментальних даних, розв'язувати задачі прогнозування [146], класифікації [147], кластеризації [148], регресії [149, 150], встановлення прихованих взаємозв'язків між значною кількістю змінних [151], відкриття нових сполук [152, 153], моделювання професійних ризиків [154] тощо.

Згідно з [128], алгоритми машинного навчання, які найбільш широко використовуються в матеріалознавстві, можна поділити на чотири категорії: оцінка ймовірності, регресія, кластеризація та класифікація. При цьому алгоритми оцінки ймовірності використовуються в основному для відкриття нових матеріалів, тоді як регресії, кластеризації та класифікації – для прогнозування властивостей матеріалів на макро- та мікрорівнях. Крім того, методи машинного навчання зазвичай поєднують з різними інтелектуальними алгоритмами оптимізації, такими, як генетичний алгоритм (*GA*), алгоритм імітації відпалу (*SAA*) або метод рою часток (*PSO*), які використовуються в основному для оптимізації параметрів моделі.

Разом з тим необхідно звернути увагу на ряд проблем, пов'язаних з можливістю застосування методів машинного навчання для розв'язання прикладних задач матеріалознавства. Перш за все такий підхід передбачає обов'язкову наявність попередніх даних, як правило, встановлених експериментальним шляхом, необхідних для створення вихідної бази даних. При збиранні, узагальненні, аналізі та виборі способу представлення таких даних найчастіше виникають проблеми, пов'язані з тим, що в різних джерелах вони представлені в різний спосіб (текст, таблиці, рисунки), містять невстановлені залежності, подекуди невідповідності, подані в різних одиницях вимірювання, доволі часто

мають т.зв. прогалини – тобто не всі необхідні параметри повністю описані – тощо. Зокрема, на основі експериментальних досліджень кожен матеріал може бути описаний різними типами властивостей (наприклад, фізичні, хімічні, електронні, механічні, оптичні, термодинамічні, технологічні, структурні), їх зміною в процесі обробки (термічної обробки, обробки тиском), представлений у вигляді зображень (дифракція зворотного розсіювання електронів), просторово-часових даних (зміна мікроструктури, кінетика фазових перетворень), неструктурованими текстовими даними (відомості щодо досвіду застосування, використання, причини виходу з ладу) і т.д. Необхідно відмітити, що до недавнього часу в матеріалознавстві ще більш гостро стояла проблема доступності даних. Однак в останні роки спостерігається стрімке зростання кількості відкритих ресурсів, зокрема згаданих вище, застосування яких сприяє застосуванню засобів машинного навчання в матеріалознавстві.

Ще одна проблема пов'язана з фундаментальною залежністю властивостей матеріалів від мікроструктури, параметри якої доволі важко врахувати та описати для комп'ютерного моделювання. Крім того, ці залежності є індивідуальні для кожної системи, тому в кожному випадку необхідно застосовувати окремий підхід. Інший недолік – для виконання розрахунків необхідно застосовувати високопродуктивне комп'ютерне обладнання, як правило, великих обчислювальних кластерів, здатних забезпечити роботу спеціалізованого програмного забезпечення [128]. Таким чином, оптимальним варіантом є поєднання експериментальних досліджень з комп'ютерним моделюванням. Такий підхід дозволяє отримати фундаментальне розуміння взаємозв'язку між структурою та властивостями конкретного матеріалу, а також їх зміну під час технологічних операцій отримання та обробки, що і покладено в основу запропонованої нами концепції водневої обробки.

Приймаючи до уваги загальновідомий взаємозв'язок між складом (хімічним, фазовим) матеріалу, мікроструктурою та властивостями, кожне

експериментальне спостереження (наприклад, вимірювання або обчислення певної властивості з урахуванням параметрів обробки, складу та структури) можна розглядати як точку даних (вектор) для створення бази даних, яка дозволяє побудувати т.зв. прямі моделі, котрі, серед іншого, можуть бути використані для прогнозування властивостей матеріалів. Окрім значного пришвидшення та здешевлення експериментальних досліджень побудова таких моделей дозволяє створювати т.зв. зворотні моделі, що є значно складнішими та мають критичне значення для відкриття та створення нових матеріалів. Прикладом застосування прямих моделей може бути прогнозування втомних характеристик сталі на основі набору експериментальних даних [155], прогнозування стабільності сполук з використанням моделювання на основі теорії функціонала густини (*DFT* метод). Відкриття стабільних потрійних сполук [156] та оптимізація структурних параметрів для покращання властивостей магнітопружних матеріалів [157] здійснено з використанням зворотних моделей [131, 132].

При побудові моделей, призначених для прогнозування властивостей матеріалів, насамперед необхідно визначитись з форматом представлення даних та виконати їх попередню обробку для забезпечення належної якості – видалення результатів з різким відхиленням, повторюваних даних, векторів з частковими даними тощо. Це значно скорочує кількість векторів у базі даних і доволі часто унеможливорює створення адекватної моделі. Основні етапи попередньої обробки включають дискретизацію, вибірку, нормалізацію, перетворення типів атрибутів, виділення ознак тощо. Далі застосовуються різноманітні контрольовані методи аналізу даних для прогностичного моделювання. При цьому особливу увагу необхідно звернути на належний розподіл даних на навчальну та тестову вибірки, застосовувати перехресну перевірку (*cross validation*), оскільки в іншому випадку модель може демонструвати надточність та надмірно оптимістичну відповідність. Якщо

цільовий атрибут (у нашому випадку – властивість, яку необхідно спрогнозувати) представлений числовим значенням, для прогнозування можна застосувати методи регресії, якщо категорійний (наприклад, сполука є металевою чи ні) – методи класифікації. В деяких випадках застосовуються методики, здатні поєднувати розв’язання задач регресії та класифікації. Також використовуються ансамблеві методи машинного навчання, які в різний спосіб поєднують результати окремих методів й інколи підвищують точність та адекватність моделі. Окрім методів прогностичного моделювання, залежно від мети, застосовують методи кластеризації або виявлення взаємозв’язків для, наприклад, пошуку групи матеріалів з подібними властивостями чи встановлення прихованих залежностей між даними відповідно. Слід наголосити, що вирішальне значення має правильна оцінка результатів моделювання. Основна особливість полягає в тому, що загалом модель керування даними може «запам’ятати» кожен окремий вектор з бази даних і таким чином демонструвати 100 % точність при роботі з одним і тим же набором даних, але, найвірогідніше, не зможе адекватно працювати з іншими даними. Для уникнення подібної ситуації зазвичай виконується поділ даних на навчальну та тестову вибірки. Такий підхід можна звести до k -кратної перехресної перевірки, коли набір даних випадковим чином розбивається на k частин, з яких $k-1$ частин використовується для навчання, а одна – для тестування. При цьому процес повторюється k разів з різним тестовим розбиттям. Перехресна перевірка є стандартним підходом, який унеможливорює отримання надточності. Зрозуміло, що k -кратна перехресна перевірка передбачає побудову k моделей і, відповідно, потребує значних часових затрат, особливо при роботі з великими наборами даних.

Кількісну оцінку точності роботи прогностичних моделей можна здійснити за допомогою кількох показників ефективності методів класифікації/регресії, таких, як точність, відповідність, відтворюваність, чутливість, площа під кривою похибок (*ROC*-крива), коефіцієнт кореляції

(R), коефіцієнт детермінації (R^2), середня абсолютна похибка (*Mean Absolute Error, MAE*), середньоквадратичне відхилення (*Root Mean Squared Error, RMSE*) та ін.

У випадку прогнозування властивостей матеріалів доволі складно побудувати обчислювальну модель, яка б повністю охоплювала складні взаємозв'язки між багатьма факторами (хімічний та фазовий склад, параметри мікроструктури, розмір структурних складових тощо), які впливають на властивості і переважно є невідомими. Тому існує нагальна потреба у розробці інтелектуальних та високоефективних моделей прогнозування, які можуть правильно прогнозувати властивості матеріалів за низьких часових та ресурсних затрат. Основна ідея використання методів машинного навчання для прогнозування властивостей матеріалів полягає в аналізі та виокремленні взаємозв'язків (у більшості випадків нелінійних) між різними факторами шляхом екстрагування знань із наявних емпіричних даних.

Аналіз літературних джерел свідчить про позитивні результати, отримані при застосуванні методів машинного навчання для прогнозування та оптимізації властивостей матеріалів лужно-іонних акумуляторів [130], зеленої енергетики [158], медичного призначення [159, 160], адитивних технологій [161], аерокосмічної техніки [162], сплавів з ефектом пам'яті форми [163], феромагнітних матеріалів [164-166] тощо. Наприклад, у [164] продемонстровано принципову можливість застосування методів МН для створення нових магнітом'яких матеріалів типу *FINEMET* [167]. У даному випадку із застосуванням моделі Випадкового Лісу (*Random Forest*) спрогнозовано магнітні властивості (намагніченість насичення, коерцитивну силу та магнітострикцію) сплавів різного складу на основі експериментально встановлених даних стосовно впливу хімічного складу, умов термічної обробки, розміру зерен тощо. На прикладі сплаву $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7.5}$ здійснено моделювання доменної структури залежно від режимів термічної обробки [155] з використанням

програмного забезпечення *FMRM* [168], розробленого на основі феноменологічного підходу до аналізу процесів перемагнічування. Автори [169] застосували розрахунки на основі *DFT* методу для прогнозування впливу перехідних елементів на структуру та магнітні властивості сплавів на основі сполуки SmCo_5 . Застосування опорно-векторної регресії (*SVR*) в поєднанні з методом рою часток (*PSO*) дозволило з високою точністю спрогнозувати залишкову намагніченість Nd-Fe-B магнітів [170]. У [171] наведено результати прогнозування коерцитивної сили та магнітної енергії даних матеріалів, отримані на основі мікроструктурних параметрів з допомогою моделювання методами *SVR*, регресії гребеня ядра (*KRR*) та регресії штучної нейронної мережі (*ANN*).

Проте одиничні алгоритми машинного навчання не завжди забезпечують точність роботи, необхідну для розв'язання конкретної прикладної задачі. Тому в останні роки частіше почали застосовувати ансамблевий підхід шляхом поєднання ряду алгоритмів машинного навчання задля підвищення точності прогнозування чи класифікації.

Виходячи з цього, а також приймаючи до уваги складні та нелінійні взаємозв'язки між великою кількістю змінних, які визначають магнітні властивості кожної окремої системи, актуальною задачею є розроблення та перевірка адекватності моделі для розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ.

1.5 Постановка задачі досліджень

Огляд літературних джерел засвідчив позитивний вплив обробки в водні на експлуатаційні властивості функціональних матеріалів. Переводячи матеріал у термодинамічно нерівноважний стан, водень ініціює фазові перетворення, в результаті яких змінюються фазовий та структурний стани матеріалу. При цьому водень є тимчасовим легувальним елементом, без якого згадані перетворення неможливі, і після виконання своєї функції видаляється з матеріалу, тим самим не знижуючи

характеристики останнього. Внаслідок водневої обробки, як правило, відбуваються формування унікальної мікроструктури, зміна об'ємної частки фазових складових, що супроводжується виникненням водневофазового наклепу, зміцненням матеріалу та зміною усіх його властивостей. Зокрема, спостерігається підвищення механічних властивостей, поліпшення оброблюваності, зниження температури гарячої обробки тиском та межі текучості, підвищення пластичності, формування дрібнозеренної мікроструктури тощо.

Особливо перспективним є застосування водню як технологічного середовища для обробки гідридотвірних матеріалів на основі РЗМ, вироби з яких отримують методами порошкової металургії. Завдяки значному об'ємному розширенню при взаємодії з воднем відбувається їх розтріскування, що сприяє отриманню порошків за значно нижчих енергетичних та часових затрат. Крім того, спікання таких порошків можна проводити за нижчих тисків та температур. Разом з тим взаємодія з воднем сплавів різних систем має свої унікальні особливості, характеризується специфічними закономірностями зміни фазового та структурного станів, а відповідно й експлуатаційних властивостей, залежно від режимів та параметрів водневої обробки, а отже, потребує систематичних досліджень у кожному окремому випадку.

У зв'язку з цим актуальною задачею є встановлення закономірностей зміни мікроструктури, фазового складу та властивостей різних типів РЗМ-вмісних матеріалів залежно від параметрів водневої обробки (тиск водню, умови нагріву та охолодження, температура та тривалість взаємодії), а також створення вихідного набору даних для побудови моделі прогнозування експлуатаційних властивостей з використанням методів машинного навчання. В комплексі такий підхід дозволить запропонувати концепцію водневої обробки функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних та перехідних металів, яка ґрунтуватиметься на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового

складу і технологічних параметрів для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей.

Тому метою роботи є встановлення регулятивного механізму цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу і технологічних параметрів водневої обробки для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів на основі рідкісноземельних та перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

1. Проаналізувати закономірності зміни фазового складу гідридотвірних матеріалів на основі сполуки LaNi_5 залежно від вихідного елементного складу та параметрів водневої обробки.

2. Дослідити закономірності зміни мікроструктури, фазового складу та магнітних характеристик феромагнітних матеріалів на основі РЗМ залежно від параметрів помелу в водні, обробки методом ГДДР та їх поєднання.

3. Обґрунтувати вибір оптимальних параметрів водневої обробки феромагнітних матеріалів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, які забезпечують формування анізотропної дрібнозеренної структури та її збереження в результаті подальшого спікання.

4. Створити робочі файли вихідної бази даних магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co від хімічного та фазового складів сплавів, мікроструктури, наявності текстури та способу отримання цих матеріалів

5. Проаналізувати стратегії агрегації засобів машинного навчання для побудови ефективної моделі однокрокового прогнозування магнітних властивостей; оцінити потенційну вірогідність виконуваних прогнозів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Отримання сплавів

Промисловий феромагнітний сплав КС37 на основі сполуки SmCo_5 витоплений в індукційній печі. Сплави $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Fe}$, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0,6; 1,0; 1,5$ та $2,0$), $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,0; 1,0;$ та $1,5$), $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ отримували із шихти вихідних компонентів з чистотою не нижче 99,5 мас.% в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері очищеного аргону (як гетер використовували губчастий титан) під тиском $0,5 \cdot 10^5$ Па. Контроль складу проводили шляхом порівняння маси вихідної шихти з масою сплаву. Якщо втрати при плавлі становили менше 2% маси шихти, склад сплаву приймали рівним складу шихти, в іншому випадку сплав виплавляли повторно.

2.2 Обробка сплавів у середовищі водню

2.2.1 Процес гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування

Обробку матеріалів у водні здійснювали методом гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування, використовуючи розроблене у ФМІ НАН України устаткування для визначення температур фазових перетворень методом диференціального термічного аналізу (ДТА) під час гідрування–диспропорціонування (ГД), а також вимірювання рівня вакууму в камері під час десорбування, рекомбінування (ДР) [37, 172] (рис. 2.1).

Швидкість нагрівання у водні та вакуумі $5 \dots 10$ °С/хв, швидкість охолодження неконтрольована (піч знімали з камери, камеру охолоджували на повітрі). Тиск водню (P_{H_2}) під час ГД визначався типом досліджуваного

сплаву і знаходився в діапазоні від 0,2 до 6,2 МПа. Водень подавався у камеру зі зразком за кімнатної температури у випадку *звичайного* ГДДР та за температур 550...820 °С у випадку *солід* ГДДР [173]. Температура нагрівання – до 960 °С, тривалість витримки на етапах ГД і ДР – до 5 год.

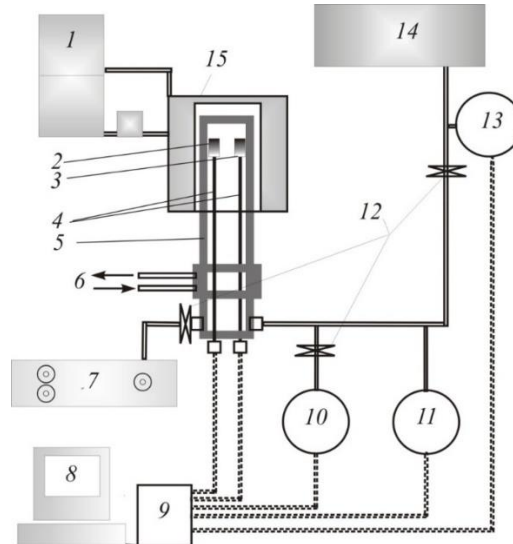


Рисунок 2.1 – Схема устаткування для воднево-вакуумної обробки досліджуваних матеріалів: 1 – терморегулятор; 2 – зразок; 3 – еталон; 4 – диференціальна термопара; 5 – автоклав; 6 – водяне охолодження; 7 – термосорбційний компресор водню; 8 – комп’ютер; 9 – блок відбору даних; 10 – давач низького тиску; 11 – давач високого тиску; 12 – вентилі; 13 – давач вакууму; 14 – вакуумна система; 15 – піч [37, 173]

2.2.2 Ультразвукова обробка в середовищі водню

Ультразвукова обробка в середовищі водню виконувалась на установці, створеній нами на основі ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (рис. 2.2), детально описаній в [174]. Обробку матеріалів проводили у водні та вакуумі, при цьому максимальна температура нагрівання не перевищувала 950 °С, а початковий тиск водню становив 200, 300, 400 та 500 кПа. Умови обробки із застосуванням ультразвуку (тиск водню, швидкість нагрівання, максимальна температура нагріву, тривалість витримки, умови охолодження тощо) відповідали умовам обробки матеріалів методом ГДДР. Основна відмінність полягала в тому, що зразки опромінювали ультразвуком з частотою 44 ± 4 кГц.

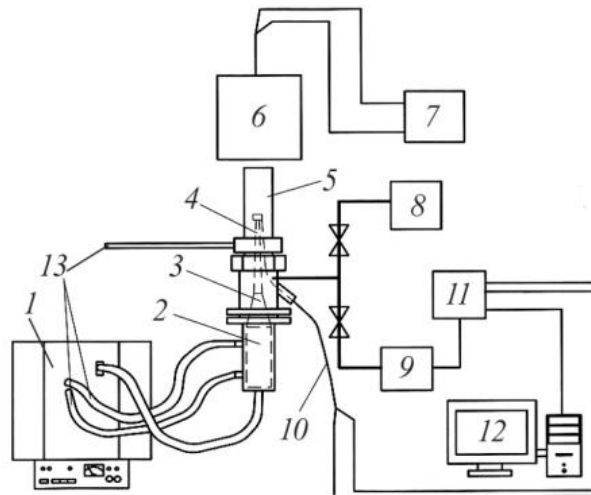


Рисунок 2.2 – Схема устаткування для ультразвукової обробки досліджуваних матеріалів у середовищі водню: 1 – ультразвуковий диспергатор УЗДН-2Т; 2 – магнітострикційний перетворювач; 3 – випромінювач; 4 – тримач зразка; 5 – автоклав; 6 – піч; 7 – терморегулятор; 8 – термосорбційний компресор водню; 9 – вакуумна система; 10 – термопара; 11 – блок відбору даних; 12 – комп’ютер; 13 – система водяного охолодження [174]

2.2.3 Механохімічна обробка феромагнітних сплавів у водні

Помел досліджуваних матеріалів здійснювали в однокамерному планетарному млині “Pulverisette-6” з частотою обертання 100...600 об/хв. Принципова схема устаткування представлена на рис. 2.3.

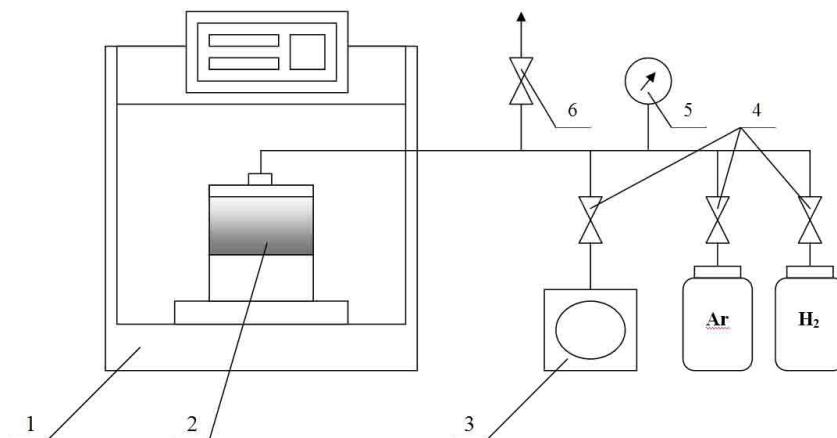


Рисунок 2.3 – Схема пристрою для помелу досліджуваних сплавів у планетарному млині: 1 – планетарний млин; 2 – камера; 3 – вакуумна система; 4 і 6 – вентиля; 5 – манометр [37]

Тривалість помелу становила від 5 хв до 24 год при співвідношенні маси кульок до маси сплаву 30:1. Камеру планетарного млина вакуумували до $(1...5) \cdot 10^{-2}$ Па і подавали водень до тиску 2,0 МПа. Насичений воднем сплав розмелювали під тиском з абсолютними значеннями 0,9; 0,35; 0,2 та 0,15 МПа (залежно від досліджуваної системи), а порошок вивантажували з камери в інертному боксі (Ar). В деяких випадках помел проводили в олеїновій кислоті для запобігання агломерації частинок порошку. Продукти помелу нагрівали у вакуумі зі швидкістю 5 °С/хв до максимальної температури 950 °С і записували зміну тиску водню у камері.

2.3 Рентгенівський фазовий аналіз

Визначення фазового складу досліджуваних матеріалів виконували за дифрактограмами, знятими на дифрактометрах ДРОН-2.0 М, ДРОН-3М, ДРОН-4 та HZG-4A (FeK α , CuK α , NiK α та CoK α -випромінювання). Фази та їх кількісний вміст визначали за допомогою програми Powder Cell [175], порівнюючи експериментальні дифрактограми з теоретичними чистих металів, бінарних сполук та їх гідридів. Для масивів рентгенівських порошкових даних проводили уточнення профільних та структурних параметрів усіх присутніх фаз методом Рітвельда за допомогою програм CSD [176] та FullProf [177].

2.4 Металографічні дослідження

Мікроструктуру вивчали на електронному скануючому мікроскопі JSM-6490 (JEOL) з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA ENERGY-350. Шматки сплаву заливали сплавом Вуда в обоймі з нержавіючої сталі, а порошкові зразки готували з використанням електропровідного цементу ("Leit-C" фірми "Fluka"). Порошок сплаву перемішували з електропровідним цементом, отриману пасту наносили на металеву сітку (нержавіюча сталь), сушили й полірували алмазними пастами. Матеріали досліджували у полірованому та травленому станах.

Для травлення використовували нітал — суміш 2,5 та 5% (об.) азотної кислоти з етиловим спиртом, тривалість травлення — до 240 с. У деяких випадках застосовували анодне травлення в розчині на основі хромового ангідриду.

Морфологію порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після різних режимів помелу додатково досліджували на металографічному світловому мікроскопі МЕТАМ-Р1. Для досліджень готували препарат з порошку: пробу для випробувань масою 5...7 г ретельно перемішували на склі, розсипали смугою довжиною 7...8 см і розділяли на 7 або 8 приблизно рівних частин. Парні частини відкидали, а непарні змішували і повторно скорочували таким же способом. Операцію повторювали до отримання проби масою 0,5...1 г. Далі невелику кількість порошку переносили на предметне скло, додавали 1...2 краплі дисперсійної рідини, розподіляли рівномірно суміш паличкою по склу, накладали покривне скло й обережно натискали на нього для уникнення виходу великих часток за межі скла. Надлишок рідини видаляли промокальним папером. Для розтягування агломератів дрібнодисперсного порошку у моношар використовували олеїнову кислоту, тулуол та спирт.

2.5 Виявлення магнітної анізотропії

Для перевірки наявності магнітної анізотропії застосовували рентгенівський аналіз. Порошок змішували з епоксидним клеєм, для орієнтування частинок суміш поміщали у магнітне поле електромагніта і витримували до повного затвердіння клею. З отриманої таблетки знімали дифрактограму. Кристалографічна вісь c та вісь легкого намагнічування фаз SmCo_5 та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ напрямлені однаково. Якщо частинки порошку анізотропні, то в магнітному полі вони орієнтуються віссю легкого намагнічування в напрямку ліній напруженості поля. Епоксидний клей фіксує їх у такому положенні (порошок текстурований). За зміною інтенсивності піків на дифрактограмах, знятих з текстурованого порошку [178], оцінювали анізотропію частинок, визначаючи параметр текстури t .

Необхідно відмітити, що чим нижче значення параметра текстури t , тим вищий ступінь текстурованості матеріалу. Тобто для ізотропного матеріалу $t = 1$, а для анізотропного наближається до нуля ($t \rightarrow 0$).

2.6. Гранулометричний аналіз

Гранулометричний аналіз виконували за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень ImageJ [179], який є інформаційною системою вводу в комп'ютер даних обробки та аналізу зображень. Порошки аналізували згідно з ГОСТ 23402-78 «Порошки металічні. Визначення розміру частинок» за допомогою оптичного мікроскопа за збільшення $\times 350$ у проникаючих променях. Відеозображення частинок порошку отримували безпосередньо з мікроскопа.

Вимірювання частинок проводили в полі зору, обмеженому прямокутником. Приймалося, що частинка належить до поля зору, якщо вона знаходиться на одній з половинок меж поля. У випадку прямокутника враховують частинки, що знаходяться всередині нього, на лівій вертикальній і верхній горизонтальних сторонах, на перетині цих сторін і на іншому кінці однієї з них. Частинки, що знаходяться на інших сторонах і в кутах, не враховують.

Програмне забезпечення ImageJ було використано для виокремлення окремих частинок дрібнодисперсного порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ із групи, визначення площ проєкцій кожної частинки на поверхню, усередненої площі частинок, загальної площі та розподілу частинок за площами проєкцій.

Перед початком обрахунків задавали масштабний фактор фотографії та аналізували її за встановленими параметрами, встановлювали нижній та верхній порогови для сегментування потрібної області та заднього плану зображення, а також встановлювали такі параметри:

- вказували межі розмірів частинок, які підлягали аналізу;
- враховували частинки будь-якої форми;
- автоматично виділяли контури частинок;

– проводили сумування площ перерізів усіх частинок, виключення з обрахунків частинок, які перерізаються периметром обмеження зображення.

Визначали розподіл частинок за діаметром Фере, середнє значення якого розраховували як проекції частинки на 20 напрямків від 0° до 171° з кроком 9° . Розподіл за такою методикою будували у вигляді гістограм, які для кожного діапазону значень діаметра частинок відображають їх кількісний вміст.

Середній статистичний розмір \bar{D} частинок розраховували залежно від їх кількості з границями сумування від одного до n інтервалів:

$$\bar{D} = \frac{\sum_i^n D_i N_i}{\sum_i^n N_i}, \quad (2.1)$$

де D_i – розмір i^{oi} частинки; N_i – кількість частинок з певного інтервалу.

Середнє квадратичне відхилення (*СКВ*) характеризує ступінь однорідності структури матеріалу (чим менше *СКВ*, тим однорідніша структура) і визначається за формулою:

$$\text{СКВ} = K \sqrt{\frac{\sum_i^n D_i^2}{N} - (\bar{D})^2}, \quad (2.2)$$

де $K = \sqrt{N(N-1)}$.

2.7 Пресування порошків у магнітному полі

Перед пресуванням порошки промивали в ацетоні або толуолі, висушували та поміщали в ізостатичну прес-форму в середовищі аргону. Матриця прес-форми виготовлена з бронзи, а пуансон та основа – зі сталі з високою магнітною проникністю. Пресування здійснювалось після внесення прес-форми в магнітне поле величиною 1 Тл, створене двома мідними котушками електромагніта. Під час пресування використовували поліуретану шайбу, вставлену в матрицю, для створення тиску на порошок у горизонтальному напрямку (ізостатичне пресування). Порошки пресували за

тиску 1...20 т/см² як на повітрі, так і в середовищі аргону. В результаті отримували пресовки у вигляді таблеток товщиною 4 мм та діаметром 10 мм.

2.8 Виготовлення дослідних зразків постійних магнітів

У даних дослідженнях виготовляли дослідні зразки композиційних (зв'язаних) та спечених магнітів. У першому випадку як зв'язуючу речовину використовували епоксидну смолу Ірох МР 3011, яка за кімнатної температури знаходиться у рідкому стані, а її затвердіння відбувається за 160 °С. Порошки сплавів після водневої обробки змішували з епоксидною смолою, кількість якої становила 5 % маси порошку. Пресування проводили у спеціально виготовленій прес-формі, яка передбачає можливість нагріву до 200 °С. Навантаження під час пресування становило 10 т/см². У випадку отримання дослідних зразків спечених магнітів після пресування в магнітному полі їх спікали методом ГДДР за низького тиску водню.

2.9 Вимірювання магнітних властивостей

Вимірювання магнітних властивостей зразків композиційних магнітів здійснювали на вібраційному магнітометрі, який конструктивно виконаний у вигляді двох стійок (рис. 2.4): вимірювальної, яка містить схеми комутації, керування та вихідні вимірювальні прилади, а також силової, у якій змонтовано електромагніт, блок живлення та вузли вібратора, орієнтування і закріплення зразків.

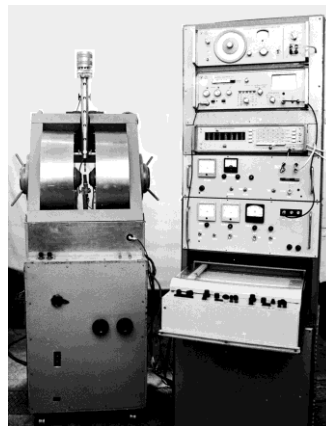


Рисунок 2.4 – Загальний вигляд вібраційного магнітометра

Вібраційний магнітометр (рис. 2.5) складається з електромагніта 1, електромагнітної системи 7 збудження періодичних коливань зразка 4, нагрівального пристрою 6, вимірювальних котушок 5. Електрорушійну силу E , котра виникає в котушках під час коливань зразка в однорідному магнітному полі, вимірюють вольтметром, напруженість намагнічувального поля H — датчиком Холла 3, температуру зразка T — термопарою 2.

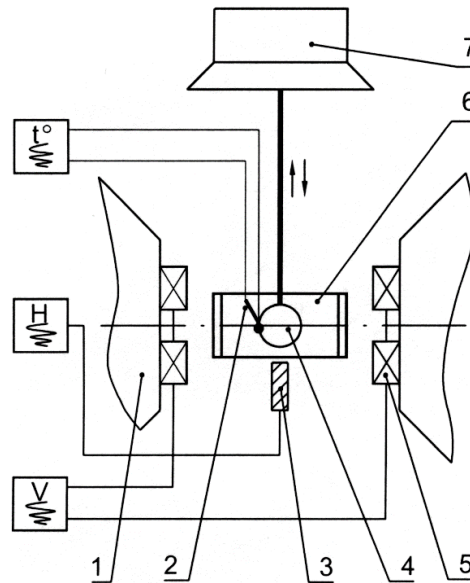


Рисунок 2.5 – Схема магнітометра з вібруючим зразком [180]: 1 – електромагніт; 2 – термопара; 3 – датчик Холла; 4 – зразок; 5 – котушка вимірювальна; 6 – нагрівальний пристрій; 7 – система електромагнітна коливна

Питому намагніченість насичення σ_s ($\text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) визначали за формулою:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_e \cdot m_e \cdot \alpha}{m \cdot \alpha_e}, \quad (2.3)$$

де σ_e і m_e – відповідно намагніченість насичення і маса еталонного зразка (армко-залізо);

m – маса досліджуваного зразка, г;

α і α_e – покази вимірювального вольтметра при визначенні питомої намагніченості відповідно досліджуваного й еталонного зразків, мВ.

Магнітні характеристики спечених магнітів визначали за кривими розмагнічування, які отримували на гістерезіографі АМН-40.

2.10 Комп'ютерне моделювання методами машинного навчання

Формування вихідної бази даних здійснювалось на основі літературних джерел. При цьому до уваги не приймалися технологічні прийоми отримання та режими обробки сплавів системи Sm-Co, оскільки в кінцевому результаті магнітні властивості визначаються параметрами сформованої мікроструктури та фазового складу. Кожне внесене в базу даних спостереження (т.зв. вектор) містить вхідну інформацію про вміст у сплаві хімічних елементів, основні та домішкові фази, середній розмір структурних складових, наявність кристалографічної текстури, основні характеристики мікроструктури, а також про магнітні властивості як результат взаємозв'язку між ними (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Схематичне зображення вихідної бази даних для комп'ютерного моделювання

Необхідно відмітити, що детальний аналіз понад 300 літературних джерел, опублікованих за останні 10 років, показав, що лише близько 30 % публікацій повною мірою містять вказану інформацію. При цьому з магнітних властивостей у всіх цих публікаціях присутні дані стосовно коерцитивної сили, тоді як інформація стосовно інших характеристик представлена меншою мірою. Основні труднощі при відборі даних були пов'язані з використанням авторами різних одиниць вимірювань та різних

підходів до опису мікроструктури. Крім того, надзвичайно мала кількість публікацій містить числові дані стосовно кількісного співвідношення між фазами в досліджуваних матеріалах та впливу легування такими рідкісноземельними та 3d-перехідними елементами, як La, Ce, Pr, Ti, Ni. Відповідно, особливостями сформованої вихідної бази даних є такі. Числовими значеннями представлені дані стосовно вмісту в матеріалах хімічних елементів (при цьому для РЗМ, а також Ti та Ni подано сумарний вміст), середнього розміру структурних складових та магнітних властивостей. Водночас для усіх внесених спостережень числові значення приведено до таких одиниць: вміст елементів – ат. %; середній розмір структурних складових – нм; коерцитивна сила H_c - кЕ, намагніченість насичення M_s та залишкова намагніченість M_r – емо/Г; магнітна енергія $(BH)_{max}$ – МГсЕ. Дані стосовно усіх інших параметрів було трансформовано в двійкову систему таким чином:

- фазовий стан: 1 відповідає наявності фази, а 0 свідчить про її відсутність;
- стан досліджуваного матеріалу: в базі даних наведено магнітні властивості, виміряні на порошках або спечених магнітах/магнітних стрічках. Стан матеріалу позначено як 1 для «порошок» і 0 для «спечений магніт/стрічка» у першому випадку і навпаки – в другому;
- текстура: 1 відповідає наявності кристалографічної орієнтації основної феромагнітної фази вздовж осі легкого намагнічування (вісь c), тоді як 0 свідчить про її відсутність;
- мікроструктура: 1 означає «так», а 0 – «ні», що детальніше описано далі.

З метою спрощення всі описані в літературі мікроструктури були зведені до чотирьох типів: пластинчаста, пластівчаста, нанокристалічна та коміркова. В більшості випадків аналізовані мікроструктури поєднували різні типи, що відзначено 1 у відповідних колонках. Відсутні типи відзначено 0. Крім того, мікроструктура кожного внесеного в базу даних

спостереження характеризувалась такими параметрами, як гомогенність (1 означає, що структура однорідна) та регулярність (1 відповідає регулярній мікроструктурі).

У результаті сформована база даних містить 419 векторів, кожен з яких описується 31 вхідною ознакою (Додаток А, повна версія бази даних доступна онлайн <https://www.researchgate.net/publication/355598036>).

Моделювання роботи досліджуваних методів машинного навчання для прогнозування відбувалося у середовищі інтелектуального аналізу та візуалізації даних Orange. Цей вибір зумовлено зручним та інтуїтивно-зрозумілим графічним інтерфейсом, широким набором моделей машинного навчання, великою кількістю різноманітних віджетів для візуалізації тощо. Моделювання відбувалося на комп'ютері DELL, Intel CORE I7, 8Gb.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СТАН ГІДРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ LaNi_5

3.1 Фазові перетворення в системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$

Результати наших попередніх досліджень засвідчили складний характер взаємодії сполук ZrNiCr , ZrT_2 ($T = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) та $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ з воднем [123-127], що завершується як частковою аморфізацією сполук під впливом водню, так і їх диспропорціонуванням на гідрид гідридотвірного металу та інші фази. В сплавах на основі сполук ZrNiCr [124] та $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ [126, 127] диспропорціонування та рекомбінування відбувається через кілька проміжних стадій (кілька фазових перетворень). При цьому водень, як активний компонент системи інтерметалід–водень, при зміні тиску та температури суттєво змінює склад продуктів взаємодії. Приймаючи до уваги, що традиційним способом підвищення циклічної стійкості металогідридів на основі сполуки LaNi_5 є легування Co , нами досліджено вплив вмісту даного елемента в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x=0,2; 0,6; 1,0; 1,5$ та $2,0$) на характер ініційованих воднем фазових перетворень за тиску до 6,2 МПа залежно від температури та тривалості взаємодії [181].

ДТА виявив три ефекти при нагріві системи $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ від кімнатної температури до 960 °С та подальшого охолодження. При цьому отримані залежності зміни сигналу ДТА від температури є типовими для усіх досліджених сплавів; як приклад на рис. 3.1 *a* подано криву для системи $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_2$. Інтенсивний екзотермічний пік, зафіксований за кімнатної температури, свідчить про утворення гідриду сплаву, який розпадається за температури, близької 200 °С, а при охолодженні знову утворюється за температур в околі 140 °С.

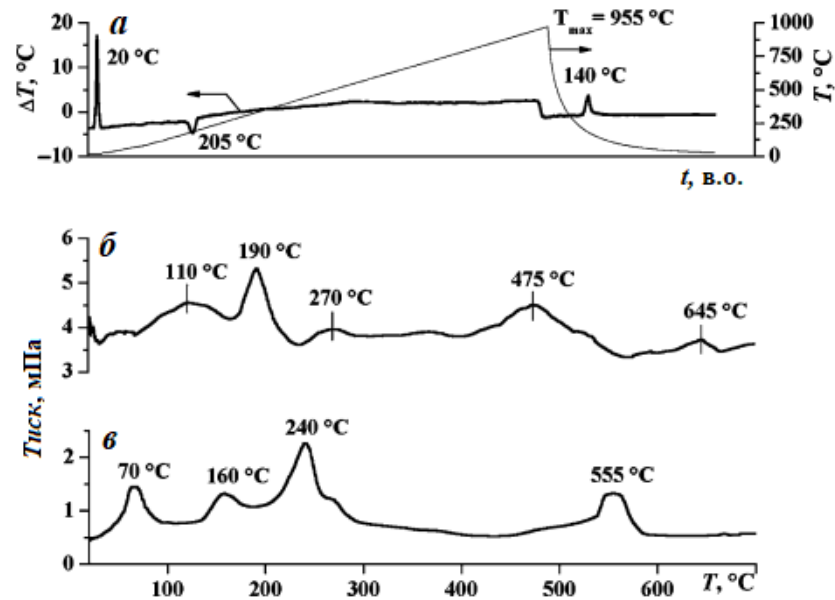


Рисунок 3.1 – Термограми нагріву у водні сплаву LaNi_3Co_2 (а); криві десорбції водню з аморфних сплавів $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}$ (б) та LaNi_3Co_2 (в)

РФА продуктів взаємодії у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ виявив таке. Основу вихідного зразка сплаву $\text{LaNi}_{4,4}\text{Co}_{0,6}$ складає фаза зі структурою CaCu_5 (рис. 3.2 а, табл. 3.1). Нагрів даного сплаву в водні до 950°C за початкового тиску водню $5,0\text{ МПа}$ не викликає зміни кристалічної структури вихідної фази, спостерігається лише незначне зменшення періодів кристалічної ґратки: a на $1,1\%$, c на $0,53\%$ (рис. 3.2 б, табл. 3.1).

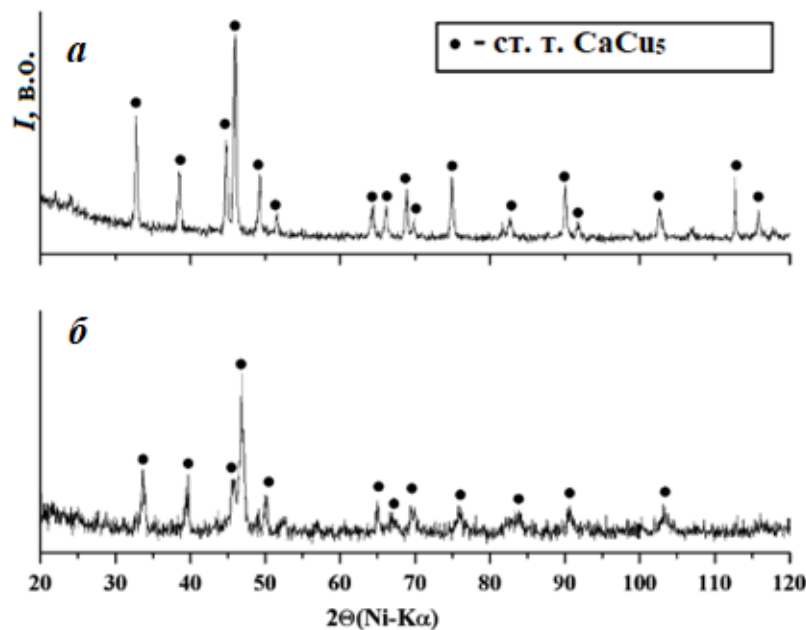


Рисунок 3.2 – Дифрактограми сплаву $\text{LaNi}_{4,4}\text{Co}_{0,6}$ у вихідному стані (а) та після нагріву в водні (б)

Таблиця 3.1 – Умови, фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,5$ та $2,0$)

Сполука	Умови взаємодії				Фаза	Параметри ґратки, nm	
	Режим обробки	P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C	τ , год		a	c
LaNi ₅	вихідний стан				LaNi ₅	0,5009(2)	0,3971(2)
	ГД	5,0	900	0	LaNi ₅	0,5027(4)	0,3983(5)
LaNi _{4,4} Co _{0,6}	вихідний стан				ст. тип CaCu ₅	0,5029(1)	0,3983(2)
	ГД	5,0	950	0	ст. тип CaCu ₅	0,4973(8)	0,3962(9)
LaNi _{4,0} Co _{1,0}	вихідний стан				ст. тип CaCu ₅	0,50209(9)	0,39818(9)
	ГД	5,0	900	1,5	ст. тип CaCu ₅	0,5029(3)	0,3996(3)
LaNi _{3,5} Co _{1,5}	вихідний стан				ст. тип CaCu ₅	0,5034(2)	0,3987(2)
	ГД	5,0	880	1,5	рентгеноаморфний		
	ДР* (ГД)	(5,0)	225 (810)	0 (1,5)	ст. тип CaCu ₅ ht-Co	0,5019(4) 0,35375(6)	0,4003(4) -
	ДР* (ГД)	(5,0)	285 (810)	0 (1,5)	ст. тип CaCu ₅ ht-Co	0,502(1) 0,3527(5)	0,3946(1)
	ДР* (ГД)	(5,0)	940 (810)	0 (1,5)	ст. тип CaCu ₅ ht-Co	0,5045(7) 0,3550(3)	0,4006(8) -
LaNi _{3,0} Co _{2,0}	вихідний стан				ст. тип CaCu ₅	0,5030(2)	0,3980(3)
	ГД	6,2	960	0	рентгеноаморфний		
	ГД	5,0	810	1,5	ст. тип CaCu ₅ LaH _x ht-Co	0,5000(9) 0,5604(7) 0,3536(6)	0,4007(7) - -
	ДР* (ГД)	(5,0)	330 (810)	0 (1,5)	ст. тип CaCu ₅ LaH _x ht-Co	0,502(1) - 0,3547(2)	0,3958(1) - -
	ДР* (ГД)	(5,0)	880 (830)	0 (1,5)	ст. тип CaCu ₅ неідентифіковані продукти	0,5027(2)	0,3980(0)

Примітки: P_{H_2} – початковий тиск водню у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$, T_{max} – найвища температура нагріву; ст. тип – структурний тип; ГД – гідрування-диспропорціонування; ДР* – фазовий склад та параметри кристалічних ґраток подано для продуктів рекомбінації

Крім того, на дифрактограмі виявлено зменшення інтенсивності піків основної фази з одночасним зростанням фону та появою додаткових піків незначної інтенсивності, що може свідчити про початок фазових перетворень [182]. У випадку сплаву $\text{LaNi}_{4,0}\text{Co}_{1,0}$ нагрів у водні за

початкового тиску 5,0 МПа до 900 °С з витримкою за такої температури $\tau = 1,5$ год супроводжується частковою аморфізацією вихідної сполуки (рис. 3.3 *a*, табл. 3.1), про що свідчить поява гало на дифрактограмі (рис. 3.3 *б*, табл. 3.1). У результаті взаємодії з воднем за даних умов утворюється гідрид вихідної фази зі структурою CaCu_5 , який відрізняється збільшеними, відносно вихідної сполуки, періодами кристалічної ґратки: *a* на 6,35%, *c* на 7,04% (див. табл. 3.1).

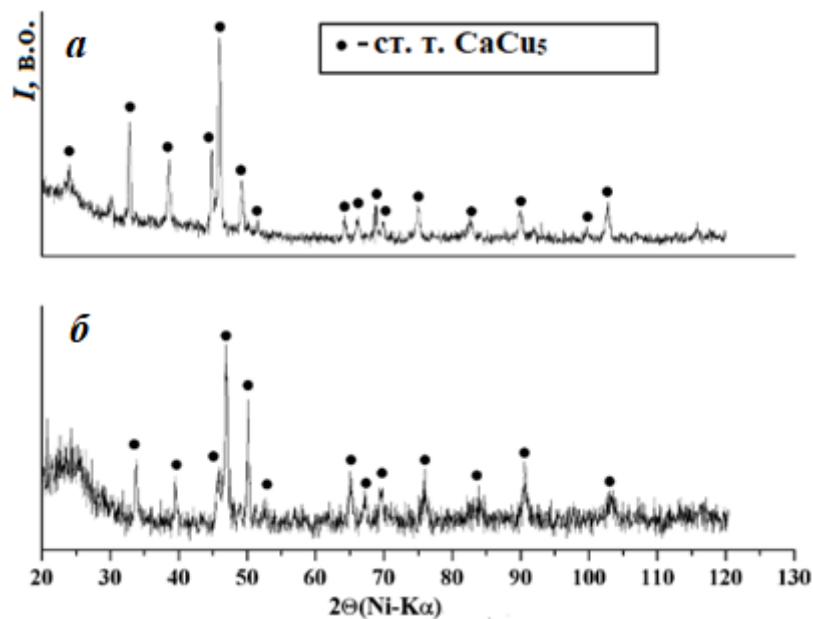


Рисунок 3.3 – Дифрактограми сплаву $\text{LaNi}_{4,0}\text{Co}_{1,0}$ у вихідному стані (*a*) та після нагріву в водні (*б*)

Нагрів однофазного сплаву $\text{LaNi}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ (рис. 3.4 *a*, табл. 3.1) у водні завершується його аморфізацією (рис. 3.4 *б*). Нагрівання отриманих аморфних продуктів у вакуумі супроводжується багатостадійним виділенням водню в температурному інтервалі 110...645 °С (див. рис. 3.1 *б*).

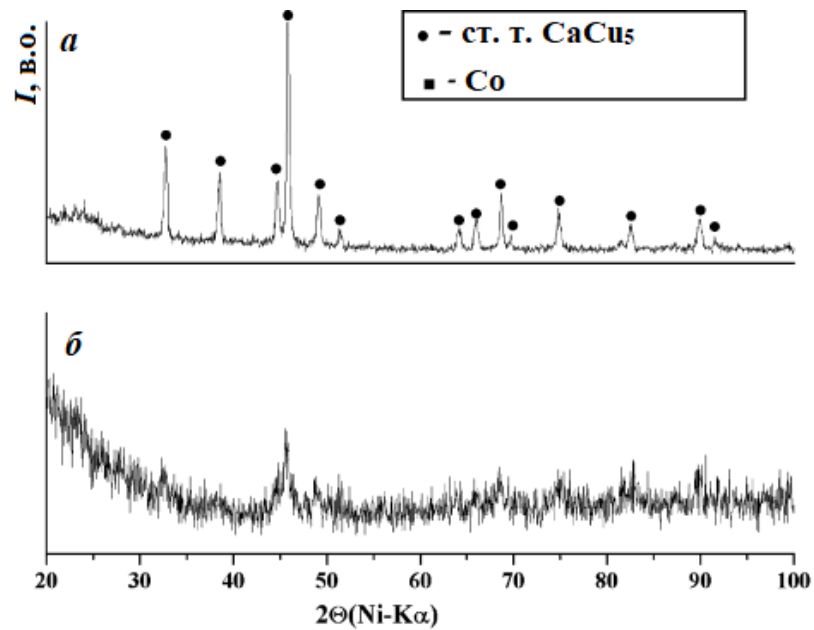


Рисунок 3.4 – Дифрактограми продуктів взаємодії в системі $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{-H}_2$: вихідний сплав (а); сплав після нагріву при $P_{\text{H}_2} = 5.0$ МПа до 880°C з витримкою $\tau = 1,5$ год (б)

РФА продуктів рекомбінації проведено після нагріву в вакуумі до 225 , 285 та 940°C , тобто після часткової та повної десорбції водню з аморфних продуктів. Встановлено, що вже за температури 225°C (рис. 3.5 а) розпочинається відновлення фази зі структурою типу CaCu_5 , яке завершується при 285°C (рис. 3.5 б) та супроводжується додатковим виділенням ht-Co (табл. 3.1). У результаті повної десорбції водню, за нагріву до 940°C , вихідна фаза зі структурою типу CaCu_5 має дещо нижчі періоди ґратки, ніж вихідна сполука: $\Delta a/a_0 = -0,29\%$, $\Delta c/c_0 = -1,03\%$ (табл. 3.1). За даних умов знову розпочинається аморфізація сплаву (про що свідчить широкий пік на дифрактограмі під кутом $\approx 25^\circ$), а серед продуктів взаємодії, додатково до основної фази, ідентифіковано високотемпературну модифікацію кобальту (рис. 3.5 в, табл. 3.1).

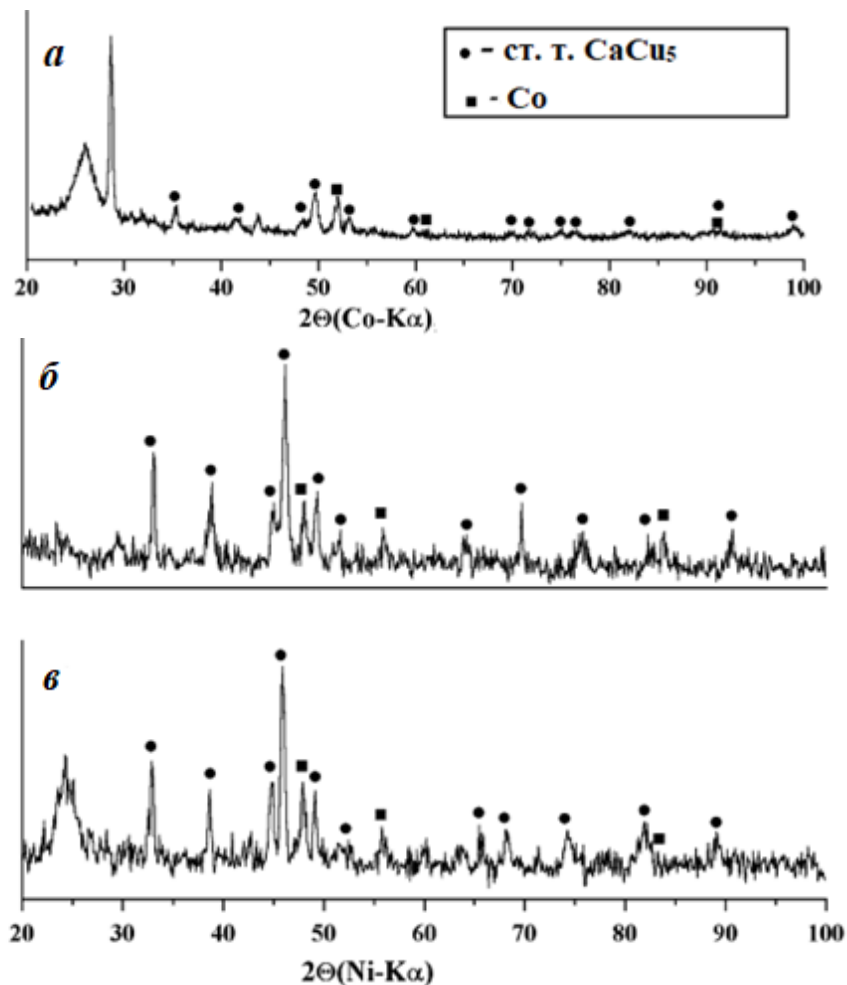


Рисунок 3.5 – Дифрактограми продуктів взаємодії в системі $\text{LaNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{-H}_2$ після нагріву аморфного сплаву у вакуумі до 225 °C (а) та 285 °C (б), а також до 940 °C з $\tau = 2$ год (в)

Сплав LaNi_3Co_2 , який у вихідному стані є однофазним (рис. 3.6 а, табл. 3.1), за нагріву в водні також аморфізується (рис. 3.6 б). При цьому фазовий склад продуктів взаємодії LaNi_3Co_2 з воднем суттєво залежить від її умов. Так, зміна тиску водню, максимальної температури нагріву та часу витримки (рис. 3.7 а, табл. 3.1) викликає часткову аморфізацію вихідної фази, частина якої при цьому розпадається (диспропорціонує) на гідрид лантану та кобальт.

Десорбція водню з частково аморфізованого та диспропорціонованого зразка під час нагріву у вакуумі відбувається в чотири стадії (див. рис. 3.1 в). Після відбору частини водню при 330 °C фазовий склад продуктів взаємодії залишається таким же, як після нагріву сполуки

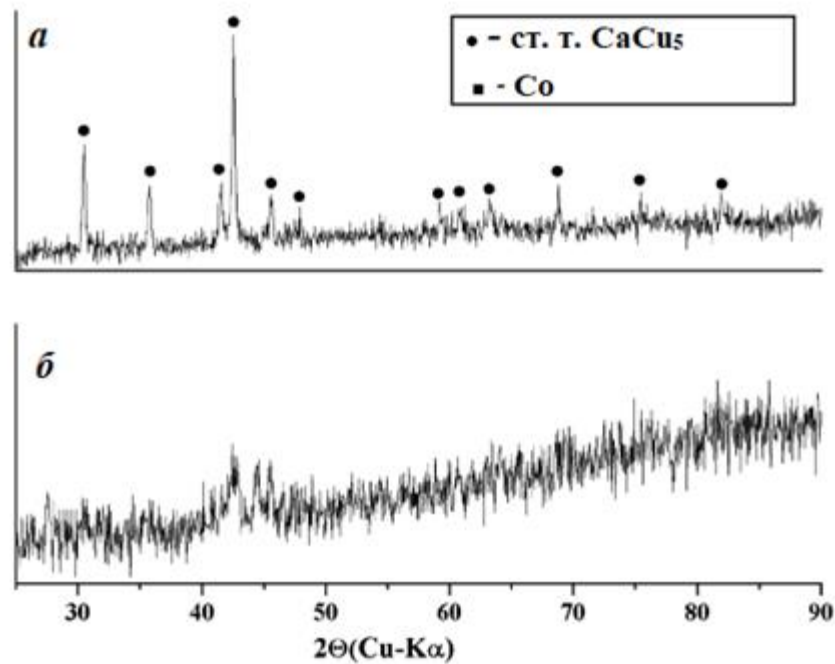


Рисунок 3.6 – Дифрактограми продуктів взаємодії у системі $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_2$: вихідний сплав (а); сплав після нагріву при $P_{\text{H}_2} = 6,2$ МПа до 955 °С (б)

у водні: фаза зі структурою CaCu_5 , LaH_x , Co та аморфна фаза, однак суттєво зростає відносна кількість останньої (рис. 3.7 б). Нагрів у вакуумі до 890 °С завершується відновленням фази зі структурою CaCu_5 (рис. 3.7 в). Рентгеноструктурним аналізом сплаву LaNi_3Co_2 після аморфізації та рекристалізації за вище описаних умов виявлено формування в ній текстури [178, 181-183], ступінь якої рівний $0,3$. Про це свідчить зростання інтенсивності окремих піків на дифрактограмі (рис. 3.7 в).

Як зазначалося вище, після взаємодії сполуки LaNi_5 з воднем при ≈ 5 МПа та температурі до 760 °С вона зберігає структурний тип CaCu_5 [126], тобто за даних умов є стійкою до диспропорціонування. Отримані в наших попередніх роботах результати свідчать, що часткове заміщення нікелю на алюміній у LaNi_5 призводить до зниження її стабільності у водні. Так, взаємодія у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ ($x = 0,6; 0,8; 1,0$ і $1,5$) за $P_{\text{H}_2} \approx 5$ МПа та температурі до 950 °С завершується частковим або

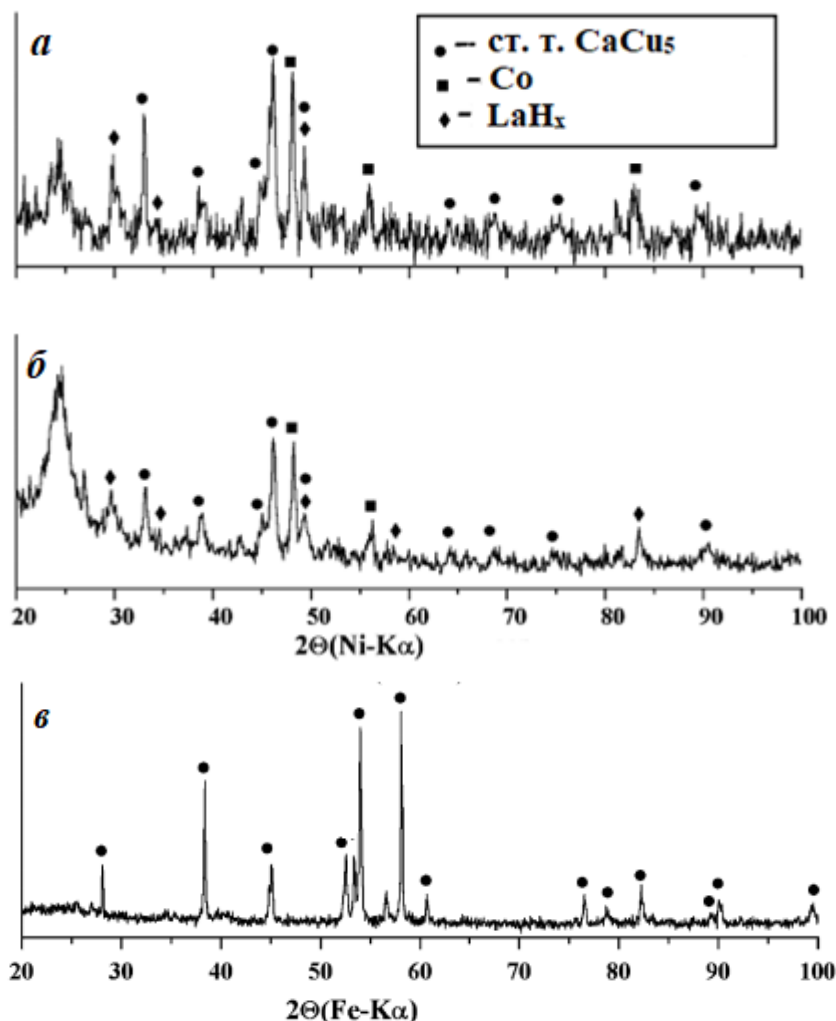


Рисунок 3.7 – Дифрактограми продуктів взаємодії у системі $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{-H}_2$: сплав після нагріву при $P_{\text{H}_2} = 5,0$ МПа до 810 °С з витримкою $\tau = 1,5$ год (а); після нагріву частково аморфного сплаву у вакуумі до 330 °С (б); після нагріву аморфного сплаву у вакуумі до 890 °С з витримкою $\tau = 1,5$ год (в) повним розпадом (диспропорціонуванням) вихідної фази на гідрид лантану та інтерметалід Ni_3Al [126, 127]. Подібна тенденція характерна при частковому заміщенні Ni на Co . Однак сполуки з кобальтом є більш стабільними, ніж з алюмінієм. Так, розпад сплавів $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ у водні починається при $x = 0,6$, тоді як сплавів $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ – при $x = 1,0$. В обох випадках фазовий склад продуктів взаємодії залежить від умов: тиску водню, температури, тривалості витримки. Однак продукти розпаду у водні сполук з алюмінієм та кобальтом різні за фазовим складом. У випадку інтерметалідів з алюмінієм це лише кристалічні фази, а у сполуках з кобальтом відбувається також і аморфізація.

3.2 Фазові перетворення в системі $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 1; 1,5$)

Відомо [65], що для здешевлення електродних матеріалів на основі сполуки LaNi_5 у промисловому виробництві замість чистого лантану використовують т. зв. мішметал, у склад якого додатково входять такі РЗМ, як Nd, Pr, Ce та ін. Виходячи з цього, доцільним є дослідження впливу даних елементів на особливості процесу ГДДР. Нами досліджено вплив часткового заміщення лантану на неодим у сплавах $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 1; 1,5$) на умови та характер фазових перетворень під час їх водневої обробки методом ГДДР [184, 185]. Встановлено, що нагрів сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_5$ за тиску водню ~ 5 МПа до 900 °С супроводжується утворенням гідриду, за кімнатної температури, та його розкладом за температури 110 °С. За даними РФА, однофазний вихідний зразок зі структурою типу CaCu_5 (рис. 3.8 а, табл. 3.2) залишається стабільним, тобто не диспропорціонує (рис. 3.8 б).

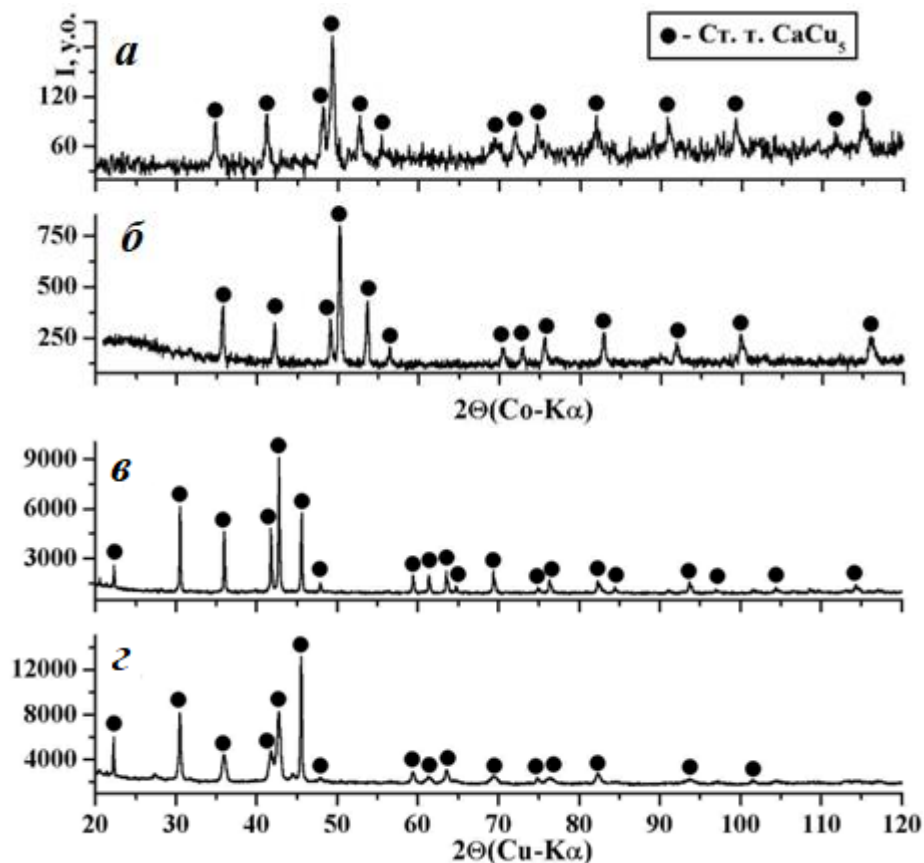


Рисунок 3.8 – Дифрактограми сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_5$ у вихідному стані (а); після нагріву в водні при $P_{H_2} = 5$ МПа до 900 °С (б) та наступного нагріву в вакуумі до 900 °С (в); після нагріву в водні до 600 °С з витримкою 2 год (г)

Однак спостерігається поліпшення дифракційної картини – зростає інтенсивність піків з одночасним зменшенням фону, що свідчить про гомогенізацію вихідного сплаву. Звуження дифракційних піків на дифрактограмі після нагріву в водні, а потім у вакуумі до 900 °С свідчить про подальшу гомогенізацію (рис. 3.8 в). Витримка в водні впродовж 2 год при 600 °С (рис. 3.8 г) викликає появу кристалографічної текстури зі ступенем 0,31 [182, 183] вздовж напрямку [001] (вісь *c*).

Під час нагріву сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}_1$, за аналогічних попередньому сплаву умов, було зафіксовано лише екзотермічний ефект за кімнатної температури. Разом з тим раніше нами було показано [127], що сплав LaNi_4Al_1 диспропорціонує в водні за температури 555 °С. Приймаючи до уваги, що часткове заміщення La на Nd може сповільнювати швидкість фазових перетворень, проведено РФА сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}_1$ після нагріву в водні до 600 °С. Отримані дані свідчать, що в цьому випадку відбувається часткове диспропорціонування вихідної фази на гідрид $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ та інтерметалід Ni_3Al , а на основі залишків вихідної сполуки утворюється фаза структурного типу CaCu_5 з подвоєним періодом *c* кристалічної ґратки (рис. 3.9 а, табл. 3.2), склад якої умовно можна описати як $(\text{La},\text{Nd})_1(\text{Ni},\text{Al})_5\text{H}_x$ [186, 187].

Підвищення температури до 900 °С спричиняє повний розпад інтерметаліду Ni_3Al , частковий розпад гідриду $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ та зменшення відносної кількості фази зі структурою типу CaCu_5 з подвоєним періодом *c* (рис. 3.9 б, табл. 3.2). Виявлено також, що на фазовий склад впливає час витримки. Так, після витримки сплаву у водні 2 год за 600 °С встановлено зменшення відносної кількості вихідної фази, зростання кількості Ni_3Al (рис. 3.9 в, табл. 3.2). За витримки такої тривалості за 900 °С спостерігається відновлення (рекомбінування) вихідної фази в водні (рис. 3.9 г, табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії сплавів $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x=0; 0,1$ і $1,5$) з воднем за початкового тиску 5 МПа

Сплав	T_{max} , °C	τ , год	Фаза	Параметри ґратки, нм	
				a	c
$\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_5$	вихідний стан		ст. тип CaCu_5	0,503(1)	0,400(1)
	900	—	ст. тип CaCu_5	0,4976(4)	0,3972(4)
	600	2	ст. тип CaCu_5	0,4985(2)	0,3983(3)
	ДР* 900	—	ст. тип CaCu_5	0,49853(2)	0,39769(2)
$\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}_1$	вихідний стан		ст. тип CaCu_5	0,5003(2)	0,4078(3)
	900	—	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})_1(\text{Ni},\text{Al})_5\text{H}_x$ $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$	0,5018(1) 0,5249(3) сліди	0,4043(2) 0,8270(4) —
	900	2	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$	0,50211(8) —	0,4046(1) —
	600	—	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})_1(\text{Ni},\text{Al})_5\text{H}_x$ $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ Ni_3Al	0,5034(5) 0,5245(2) 0,5581(3) 0,3592(3)	0,4066(7) 0,833(2) — —
	600	2	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ Ni_3Al	0,5011(3) 0,5564(2) 0,3591(2)	0,4006(3) — —
	ДР* 900	—	ст. тип CaCu_5	0,50353(8)	0,4066(2)
	$\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$	вихідний стан		ст. тип CaCu_5	0,5117(7)
600		—	ст. тип CaCu_5 Ni_3Al $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$	сліди 0,36004(7) 0,5541(3)	— — —
900		—	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$	0,5009(1) 0,5576(5)	0,4049(2) —
900		2	ст. тип CaCu_5 NiAl	0,5093(2) 0,2875(1)	0,4078(3) —
ДР* 900		—	ст. тип CaCu_5	0,5127(1)	0,4089(1)
ДР* 560		—	ст. тип CaCu_5 $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$	0,4999(5) 0,5510(4)	0,3969(5) —

Примітки: * ДР – фазовий склад після десорбування-рекомбінування; ст. тип – структурний тип

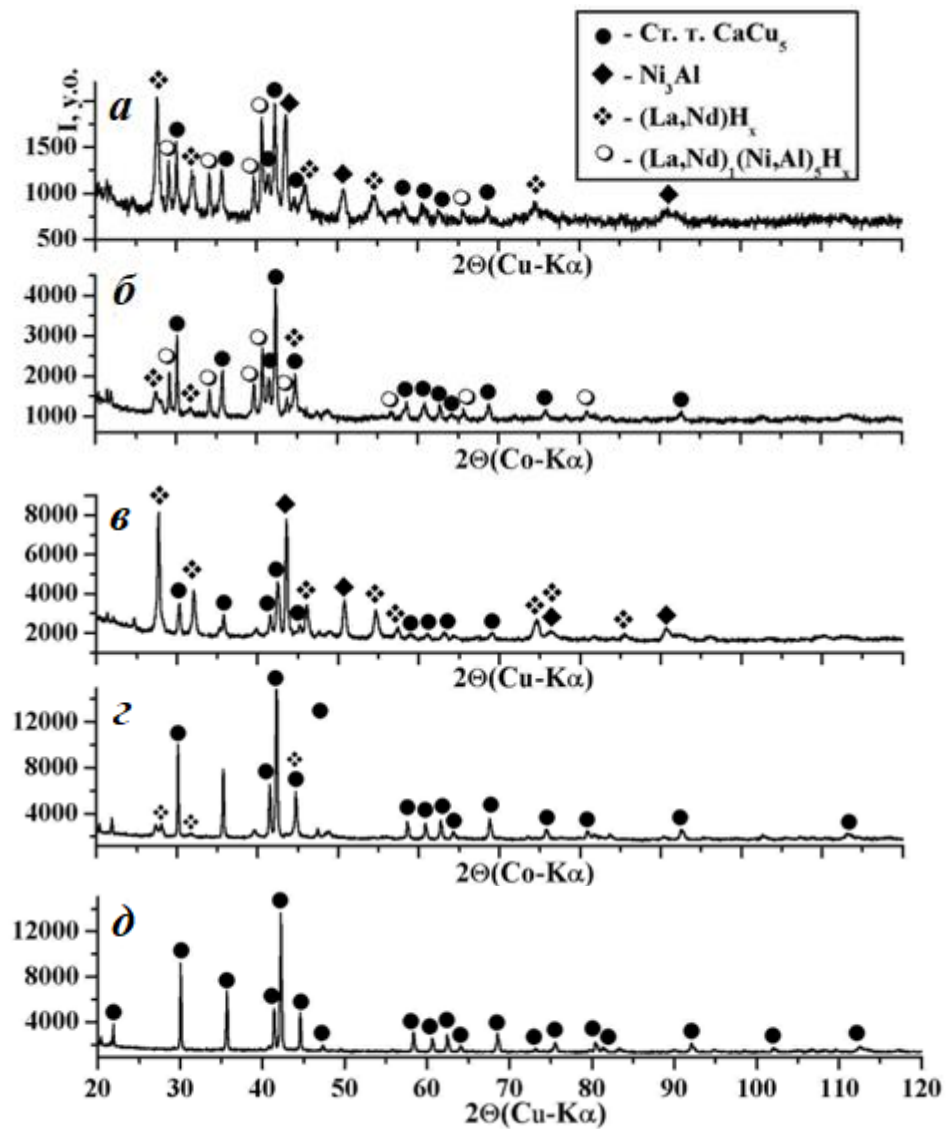


Рисунок 3.9 – Дифрактограми сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}_1$ після нагріву в водні при $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа до 600 °С (*a*) та 900 °С (*б*); до 600 °С з витримкою 2 год (*в*), до 900 °С з витримкою 2 год (*г*); а також після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 900 °С (*д*)

При нагріві продуктів взаємодії, отриманих за умов початкового тиску водню 5 МПа та температури нагріву 900 °С, у вакуумі спостерігається виділення водню з максимумами за температур 550 та 770 °С (рис. 3.10 *a*). При цьому вихідна фаза зі структурою типу CaCu_5 повністю відновлюється (рис. 3.9 *д*, табл. 3.2).

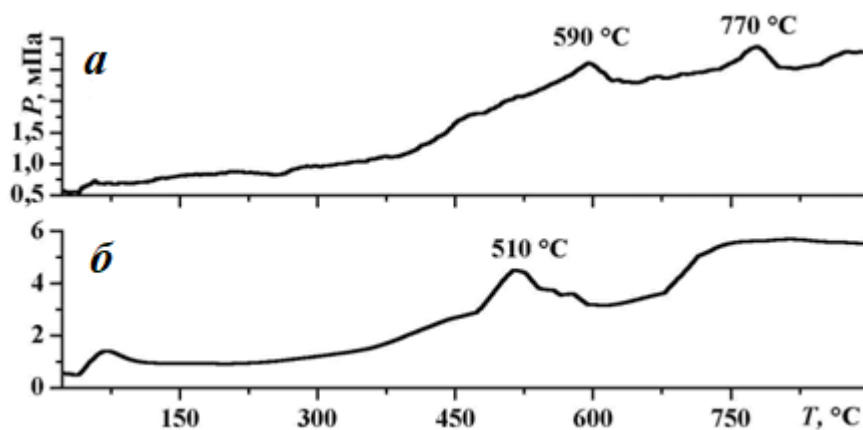


Рисунок 3.10 – Зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі продуктів диспропорціонування сплавів $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}$ (а) та $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ (б), отриманих нагріванням до $900\text{ }^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2} = 5\text{ МПа}$

Характер ініційованих воднем фазових перетворень у сплаві $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ значно ускладнюється. Крім екзотермічного ефекту при $20\text{ }^\circ\text{C}$, пов'язаного з утворенням гідриду, з'являються два додаткові – екзотермічний при $550\text{ }^\circ\text{C}$ та ендотермічний при $830\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.11).

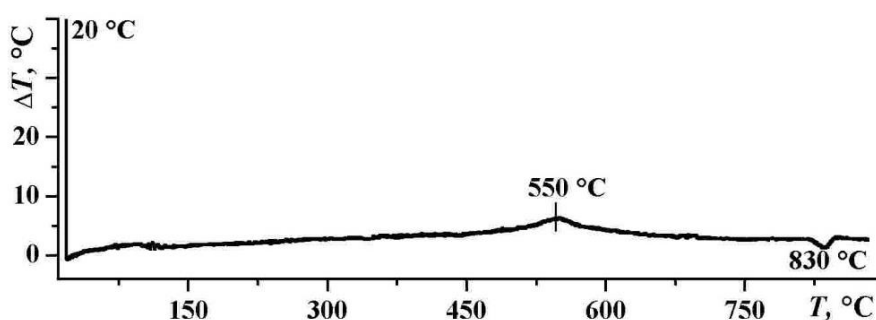


Рисунок 3.11 – Термограма нагріву сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у водні при $P_{\text{H}_2} = 5\text{ МПа}$

Поява додаткового ефекту при $550\text{ }^\circ\text{C}$ пов'язана з диспропорціонуванням вихідного однофазного сплаву (рис. 3.12 а), що підтверджено РФА, проведеним після нагріву сплаву до $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.12 б). Серед продуктів диспропорціонування ідентифіковано інтерметалід Ni_3Al , гідрид $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ та сліди вихідної фази (табл. 3.2). Після нагріву до $900\text{ }^\circ\text{C}$ ідентифіковано фазу зі структурою типу CaCu_5 та гідрид $(\text{La},\text{Nd})\text{H}_x$ (рис. 3.12 в, табл. 3.2).

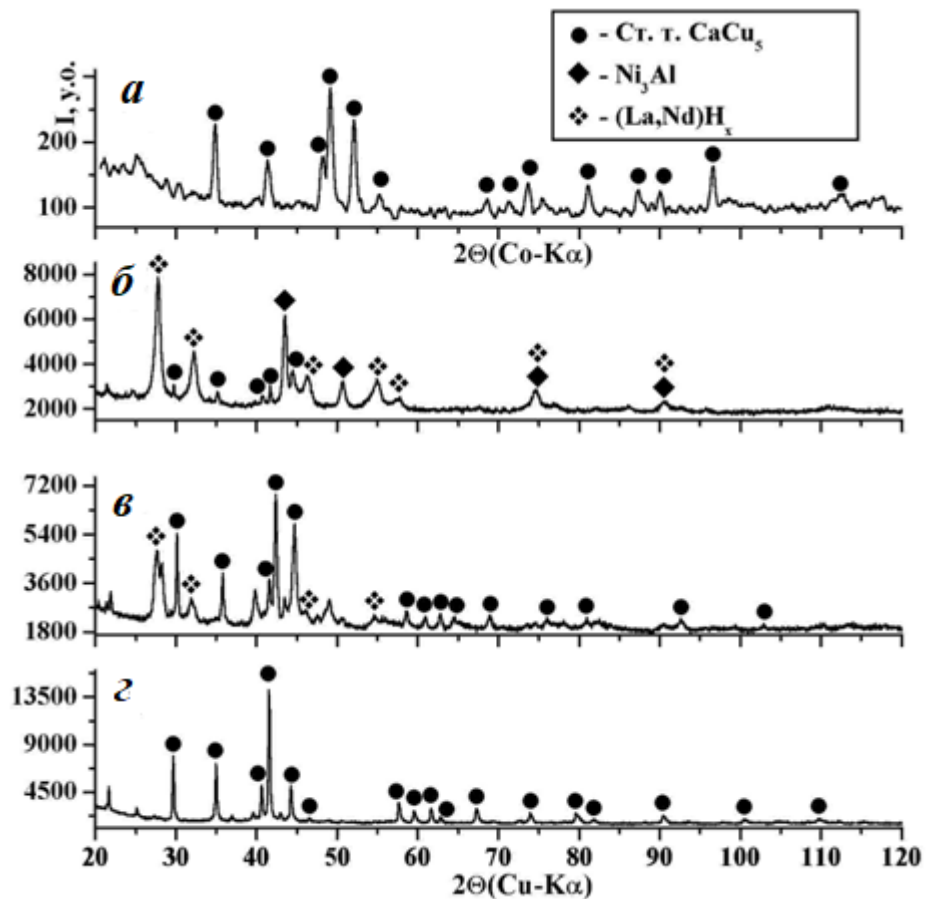
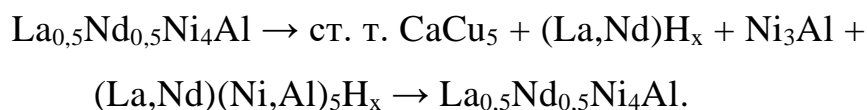


Рисунок 3.12 – Дифрактограми сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у вихідному стані (а); після нагріву в водні при $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа до $600\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $900\text{ }^\circ\text{C}$ (в); після нагріву в вакуумі продуктів диспропорціонування (г)

Нагрів у вакуумі продуктів диспропорціонування, отриманих після взаємодії з воднем при $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа з нагрівом до $900\text{ }^\circ\text{C}$, супроводжується безперервним виділенням водню з максимумом за температури $510\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.10 б). У результаті вихідна фаза зі структурою типу CaCu_5 повністю відновлюється (рис. 3.12 г, табл. 3.2). Після часткової рекомбінації, проведеної нагрівом продуктів диспропорціонування до $560\text{ }^\circ\text{C}$, поряд з вихідною фазою встановлено гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$ (табл.3.2).

Таким чином, попередньо встановлений нами гомогенізаційний вплив водневої обробки (методом ГДДР) на інтерметалічні сполуки та сплави на їх основі [188] підтверджено в випадку сплавів $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$. Крім того, отримані результати свідчать про можливість формування кристалографічної текстури в сплавах на основі РЗМ методом ГДДР.

Легування сплаву LaNi_4Al_1 неодимом до складу $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_4\text{Al}_1$ викликає суттєву зміну характеру фазових перетворень під час нагріву в водні. Зокрема, методом ДТА не зафіксовано екзотермічний ефект при підвищенні температури, який би свідчив про диспропорціонування сплаву (у системі $\text{LaNi}_4\text{Al}_1\text{-H}_2$ зафіксовано пік при $555\text{ }^\circ\text{C}$ [127]). Однак РФА, проведений після нагріву до $600\text{ }^\circ\text{C}$, виявив часткове диспропорціонування на гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$, інтерметалід Ni_3Al та утворення фази типу $(\text{La,Nd})_1(\text{Ni,Al})_5\text{H}_x$. У сплаві LaNi_4Al_1 остання утворюється лише після нагріву до $900\text{ }^\circ\text{C}$ з двогодинною витримкою. Порівнюючи, за даними РФА (рис. 3.9 б і з), відносну кількість продуктів фазових перетворень у системі $(\text{La,Nd})\text{Ni}_4\text{Al-H}_2$ після нагріву до 600 і $900\text{ }^\circ\text{C}$, бачимо, що з підвищенням температури від кімнатної до $900\text{ }^\circ\text{C}$ сплав частково диспропорціонує, а потім відновлюється за такою схемою:



Часткове заміщення лантану на неодим до складу $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ також впливає на характер ГДДР. Температура диспропорціонування зростає і становить $550\text{ }^\circ\text{C}$ порівняно із $535\text{ }^\circ\text{C}$ для сплаву $\text{LaNi}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ [127]. Якщо сплав $\text{LaNi}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ диспропорціонує, незалежно від умов обробки, на гідрид лантану LaH_x та інтерметалід Ni_3Al , то для досліджуваного сплаву вони значною мірою залежать від максимальної температури та тривалості витримки. Встановлений фазовий склад продуктів у системах $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 1$ і $1,5$) свідчить, що з підвищенням температури вихідна сполука розпадається у водні, а потім рекомбінує.

3.3 Фазові перетворення в системі $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{-H}_2$ ($x = 0,1$ та $0,2$)

Попередні результати засвідчили, що часткове заміщення нікелю на алюміній у сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ знижує стабільність сполуки LaNi_5 , і вона диспропорціонує в водні (при $x = 0,6; 0,8; 1,0$ та $1,5$) на гідрид лантану LaH_x та інтерметалід Ni_3Al [126, 127], а часткове заміщення лантану на неодим у сполуках $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0; 1$ та $1,5$) сповільнює швидкість ініційованих воднем фазових перетворень, що супроводжується частковою зміною складу продуктів взаємодії [184]. При цьому склад продуктів диспропорціонування у системі інтерметалід–водень суттєво залежить від умов взаємодії: тиску водню, температури та тривалості витримки. Встановлено, що у випадку системи $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ повному диспропорціонуванню піддається лише сполука $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$.

Виходячи з цього, нами досліджено вплив вмісту неодиму у сплаві $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ на особливості зміни фазово-структурного стану під час водневої обробки методом ГДДР [189-191].

За даними РФА, у вихідному стані сплав $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ містить дві фази – основну зі структурою типу CaCu_5 та домішкову NiAl (рис. 3.13 а, табл. 3.3). Під час нагріву системи $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{-H}_2$ до температури 900°C за початкового тиску водню 5 МПа на термограмі (рис. 3.14 а) зафіксовано два екзотермічні ефекти за температур 60 та 530°C . Перший з них зумовлений утворенням гідриду основної фази, а другий – її диспропорціонуванням, що підтверджено РФА. Як видно з дифрактограми, отриманої після нагріву до 600°C (рис. 3.13 б, табл. 3.3), основна фаза зі структурою типу CaCu_5 повністю розпалась у NiAl , при цьому слідів РЗМ не виявлено. Аналогічний фазовий склад зафіксовано після нагріву до 900°C (табл. 3.3).

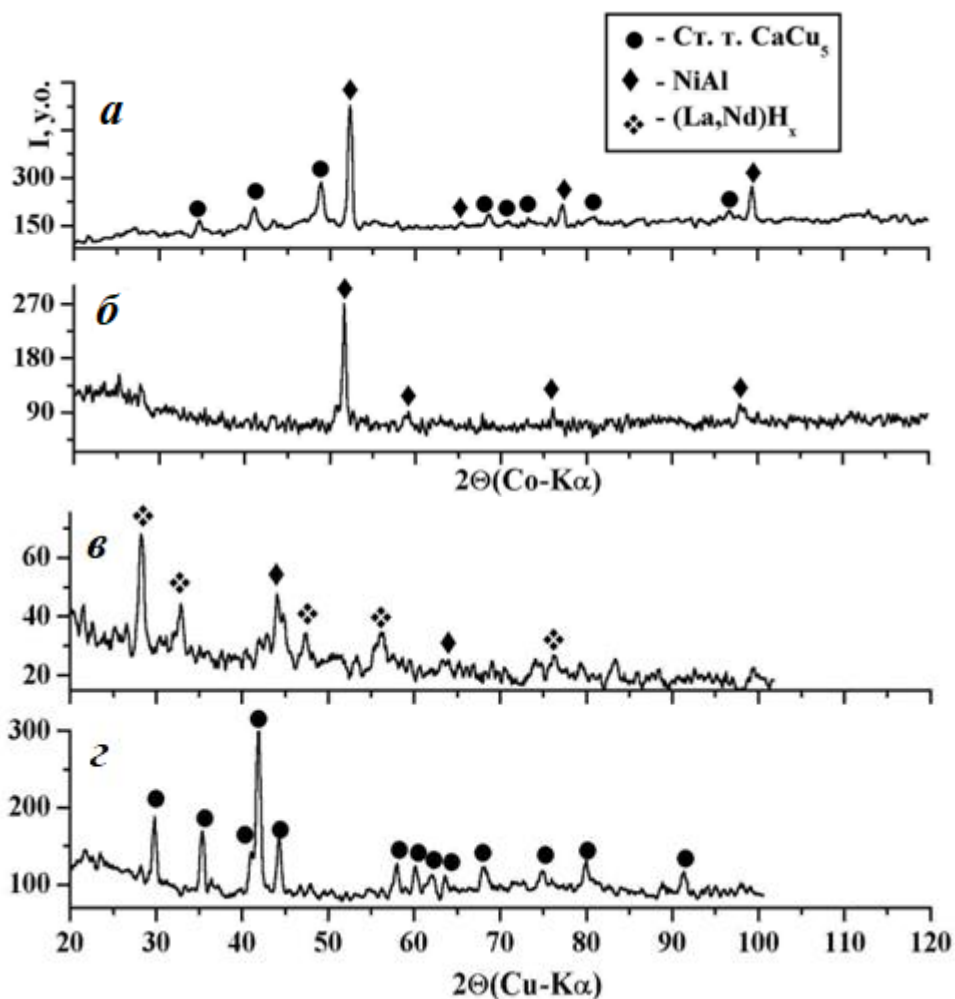


Рисунок 3.13 – Дифрактограми сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у вихідному стані (*a*), після нагріву у водні за $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа до $600\text{ }^\circ\text{C}$ (*б*) та наступного нагріву у вакуумі до $400\text{ }^\circ\text{C}$ (*в*) і $550\text{ }^\circ\text{C}$ (*з*)

При нагріві продуктів взаємодії у вакуумі спостерігається виділення водню з максимумом за температури $470\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.14 *б*). При цьому існує суттєва відмінність у фазовому складі сплаву залежно від температури нагріву. Так, після часткового відбору водню нагрівом до $400\text{ }^\circ\text{C}$ сплав містить гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$ та сліди фази NiAl (рис. 3.13 *в*, табл. 3.3), а після нагріву до $550\text{ }^\circ\text{C}$ сплав повністю однофазний і містить лише основну фазу зі структурою типу CaCu_5 (рис. 3.13 *з*, табл. 3.3).

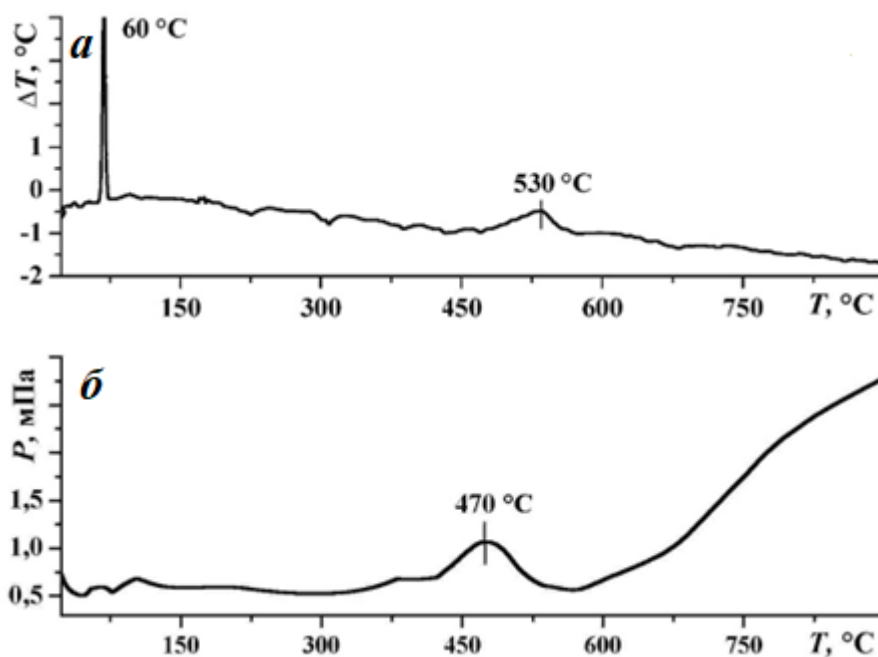


Рисунок 3.14 – Термограма нагріву сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у водні за $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа (а) та зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі продуктів диспропорціонування, отриманих після нагріву за початкового тиску водню 5 МПа до 600 °С (б)

На прикладі даного сплаву було досліджено вплив вихідного фазового складу на особливості ГДДР. Однофазний зразок сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ (рис. 3.15 а, табл. 3.3) отримували методом *solid* ГДДР [87]. При цьому двофазний вихідний сплав нагрівали у вакуумі до температури 870 °С, подавали за цієї температури водень до тиску 7 МПа і витримували протягом 80 хв, після чого систему вакуумували до повного видалення водню.

Термограма, отримана при нагріві однофазного сплаву у водні до температури 900 °С, подібна до приведеної на рис 3.14 а. Однак перший екзотермічний ефект, який відповідає утворенню гідриду основної фази, спостерігається за кімнатної температури. Температура диспропорціонування залишається незмінною і становить 530 °С. Відповідно до даних РФА, отриманих після нагріву до 600 °С, основна фаза зі структурою типу CaCu_5 повністю розпадається на гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$ та інтерметалід Ni_3Al (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії сплавів $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ ($x=0,1$ і $0,2$) з воднем за початкового тиску 5 МПа

Сплав	Обробка	T_{\max} , °C	Фаза	Параметри ґратки, нм	
				<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$	вихідний стан		ст. тип CaCu_5 NiAl	0,51043(4) 0,2876(2)	0,4067(4) –
	нагрів у водні	600	NiAl	0,2908(6)	–
	нагрів у водні	900	NiAl	0,2898(1)	–
	ДР*	400	$(\text{La,Nd})\text{H}_x$ NiAl	0,5683(6) сліди	– –
	ДР*	550	ст. тип CaCu_5	0,5078(2)	0,4086(3)
	гомогенізація**		ст. тип CaCu_5	0,5138(3)	0,4101(4)
	нагрів у водні	600	$(\text{La,Nd})\text{H}_x$ Ni_3Al	0,5616(4) 0,35761(8)	– –
	нагрів у водні	900	$(\text{La,Nd})_1(\text{Ni,Al})_5$ LaH_x Ni_3Al NiAl	0,5387(1) 0,5621(1) 0,35985(5) 0,28681(8)	0,8558(5) – – –
	ДР*	900	ст. тип CaCu_5	0,5127(1)	0,4089(1)
$\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$	вихідний стан		ст. тип CaCu_5 NiAl	0,5053(2) 0,2875(2)	0,4081(3) –
	нагрів у водні	600	NiAl	0,2896(5)	–
	нагрів у водні	900	NiAl	0,2901(3)	–
	ДР*	350	NiAl $(\text{La,Nd})\text{H}_x$	сліди 0,5438(5)	– –
	ДР*	520	ст. тип CaCu_5	0,5106(6)	0,4099(8)
	ДР*	600	ст. тип CaCu_5	0,5110(2)	0,4085(2)

Примітки: *ДР – десорбція, рекомбінація продуктів диспропорціонування, отриманих нагрівом у водні до 600 °C; ** – гомогенізація зразків виконана методом *solid* ГДДР; ст. тип – структурний тип

Після підвищення температури до 900 °C серед продуктів взаємодії додатково виявлено фазу зі структурою типу CaCu_5 з подвоєним періодом *c* складу $(\text{La,Nd})_1(\text{Ni,Al})_5\text{H}_x$ [186, 187], а також сліди інтерметаліду NiAl (рис. 3.15 б, табл. 3.3). У процесі нагріву отриманих продуктів взаємодії у

вакуумі до 900 °С відбувається повна рекомбінація основної фази зі структурою типу CaCu_5 (рис. 3.15 в, табл. 3.3). У даному випадку спостерігається значне поліпшення дифракційної картини за рахунок зменшення фону, що свідчить про гомогенізаційний ефект водневої обробки.

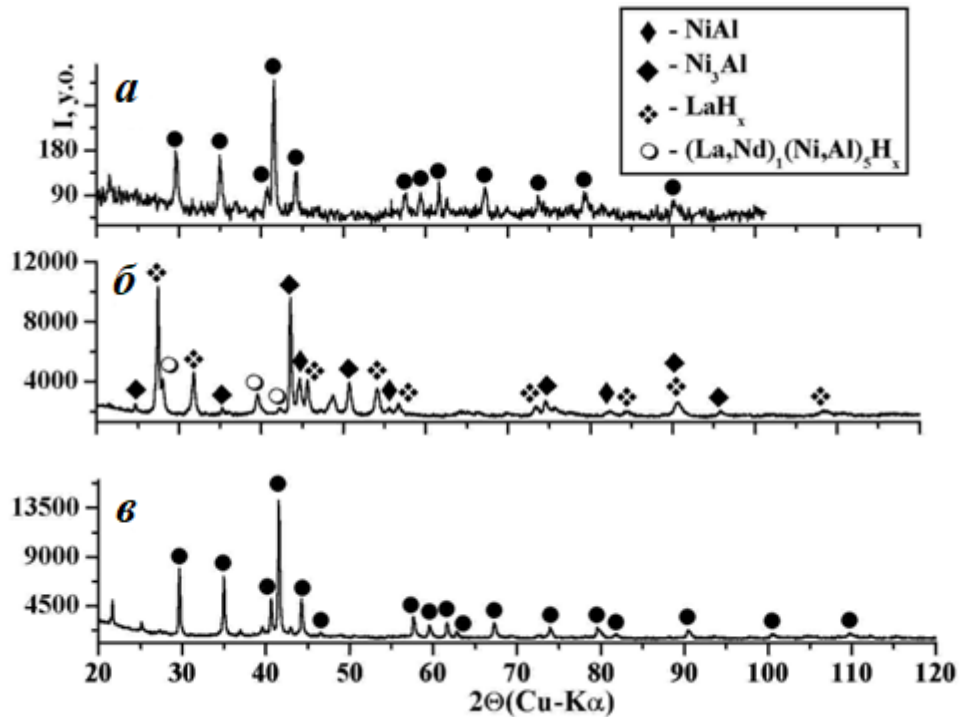


Рисунок 3.15 – Дифрактограми гомогенізованого сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у вихідному стані (а), після нагріву у водні за $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа до 900 °С (б) та після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 900 °С (в)

Зі збільшенням вмісту неодиму характер ініційованих воднем фазових перетворень ускладнюється. Під час нагріву даної системи, за аналогічних попередньому сплаву умов, на термограмі (рис. 3.16) окрім двох екзотермічних ефектів за кімнатної температури та 560 °С зафіксовано додатковий ендотермічний ефект за температури 830 °С. У цьому випадку характер та температури фазових перетворень подібні до встановлених для сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ (див. рис. 3.11).

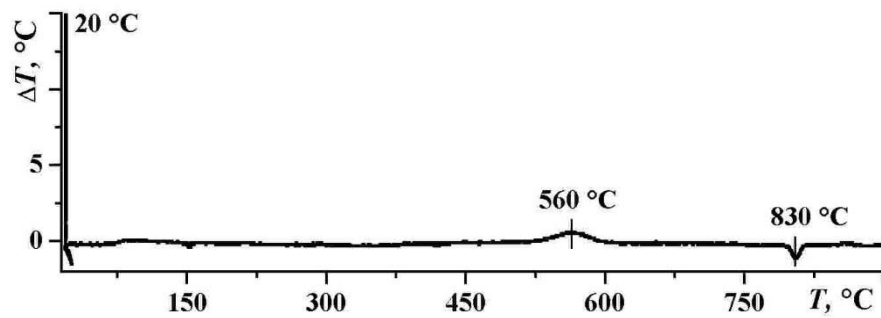


Рисунок 3.16 – Термограма нагріву сплаву $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у водні за $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа

РФА, проведений після нагріву до 600 °C , показав, що фазовий склад продуктів взаємодії не залежить від вмісту неодиму. Тобто, як і у випадку попереднього сплаву, основна фаза зі структурою типу CaCu_5 вихідного двофазного зразка (рис. 3.17 *a*) після нагріву у водні переходить у NiAl (рис. 3.17 *б*). Такий же фазовий склад було встановлено після нагріву до 900 °C (табл. 3.3).

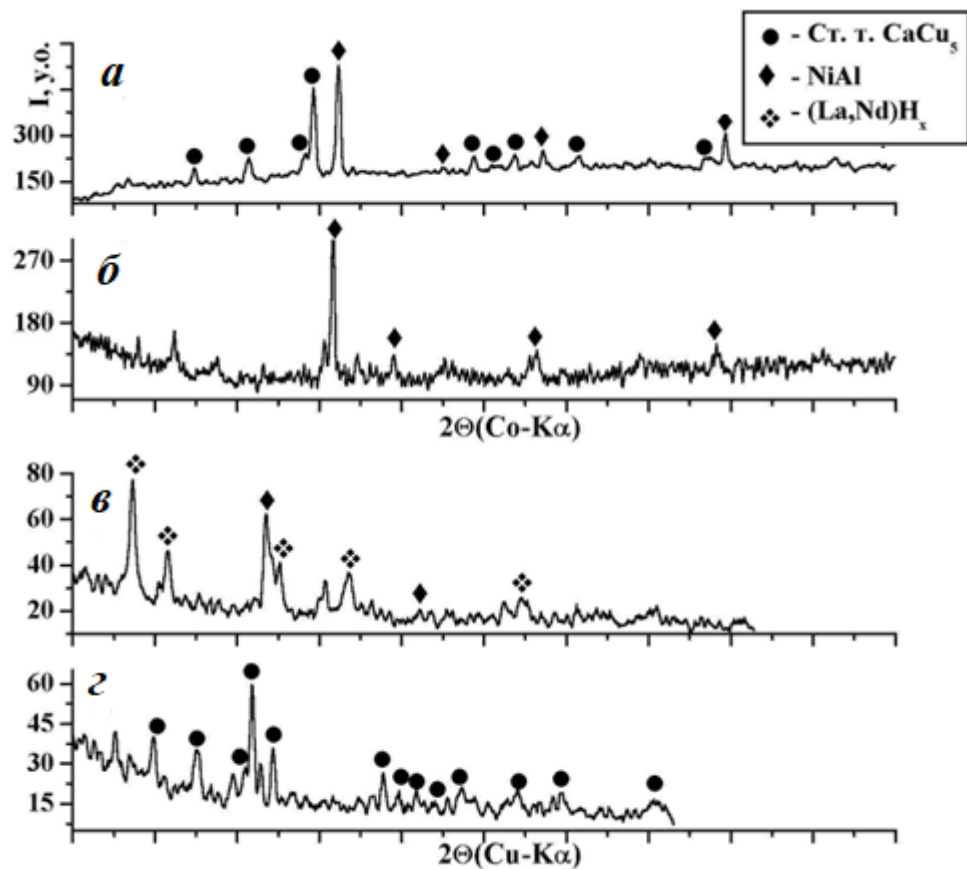


Рисунок 3.17 – Дифрактограми сплаву $\text{La}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ у вихідному стані (*a*), після нагріву у водні за $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа до 600 °C (*б*) та після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 350 °C (*в*) і 520 °C (*г*)

Крива десорбції водню з продуктів взаємодії, отриманих після нагріву за початкового тиску водню 5 МПа до температури 600 °С, подібна до приведеної на рис. 3.14 б. Відповідно до даних РФА, нагрів до температури 350 °С супроводжується появою серед продуктів взаємодії, окрім інтерметаліду NiAl, гідриду (La,Nd)H_x (рис. 3.17 в, табл. 3.3). Після нагріву до температури 520 °С отримали однофазний зразок, який містить лише фазу зі структурою типу CaCu₅ (рис. 3.17 з, табл. 3.3).

Отримані результати показали, що склад продуктів взаємодії у системі La_{1-x}Nd_xNi_{3,5}Al_{1,5}-H₂ значною мірою залежить від вихідного фазового складу сплавів і практично не залежить від вмісту неодиму (для $x = 0,1$ та $0,2$). При цьому критична температура диспропорціонування зі збільшенням вмісту неодиму зсувається в область вищих температур і становить 530 і 560 °С відповідно. Слід відмітити, що для сплаву La_{0,9}Nd_{0,1}Ni_{3,5}Al_{1,5} не виявлено ендотермічного ефекту, який у сплавах La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{3,5}Al_{1,5} та La_{0,5}Nd_{0,5}Ni_{3,5}Al_{1,5} спостерігається за температури 830 °С.

У випадку двофазних вихідних сплавів ($x = 0,1$ і $0,2$) продукти взаємодії після обробки як у водні, так і у вакуумі однакові і залежать від температури нагріву (табл. 3.3). Аналіз результатів РФА (рисунки 3.13 та 3.17) дозволяє припустити, що після нагріву у водні РЗМ (La і Nd), які входять у склад основної фази типу CaCu₅, зв'язані у гідриди і знаходяться в аморфному стані. Нагрів же у вакуумі до температури, нижчої максимуму виділення водню з продуктів взаємодії, а саме 400 °С для сплаву La_{0,9}Nd_{0,1}Ni_{3,5}Al_{1,5} і 350 °С для La_{0,8}Nd_{0,2}Ni_{3,5}Al_{1,5}, викликає кристалізацію гідриду (La,Nd)H_x (рисунки 3.13 в і 3.17 в). Повне виділення водню нагрівом до температур 550 і 520 °С відповідно викликає рекомбінацію основної фази типу CaCu₅ (рисунки 3.13 з і 3.17 з). При цьому домішкова фаза NiAl зникає, що підтверджує можливість гомогенізації інтерметалічних сполук та сплавів на їх основі методом ГДДР.

На прикладі однофазного сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ показано залежність фазових перетворень від вмісту неодиму. Якщо для сплаву $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ після нагріву за початкового тиску водню 5 МПа до 900 °С серед продуктів взаємодії виявлено вихідну фазу зі структурою типу CaCu_5 та гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$, то у випадку сплаву $\text{La}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ за аналогічних умов зафіксовано гідрид $(\text{La,Nd})\text{H}_x$, інтерметаліди Ni_3Al та NiAl , а також гідридну фазу $(\text{La,Nd})_1(\text{Ni,Al})_5\text{H}_x$. Відсутність слідів основної фази серед продуктів взаємодії у випадку останнього сплаву дозволяє припустити, що зі збільшенням вмісту неодиму стабільність основної фази зі структурою типу CaCu_5 зростає. З іншого боку, між згаданими сплавами існує відмінність, яка полягає у відсутності на кривій зміни сигналу ДТА ендотермічного ефекту за температури 830 °С для сплаву із вмістом неодиму $x = 0,1$. Виходячи з цього, можна припустити, що ендотермічний ефект викликаний розпадом гідриду $(\text{La,Nd})_1(\text{Ni,Al})_5$ за високих температур у водні, у результаті чого частково відновлюється основна фаза зі структурою типу CaCu_5 .

Висновки до розділу 3

Отримані експериментальні результати стосовно закономірностей протікання фазових перетворень під час водневої обробки методом ГДДР різних груп матеріалів стали основою планування та розвитку подальших досліджень. Одним з найвагоміших результатів є встановлення можливості формування кристалографічної текстури в сплавах на основі сполуки LaNi_5 у результаті водневої обробки методом ГДДР [183]. На відміну від $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, продукти диспропорціонування сполуки LaNi_5 не містять фаз, кристалографічно споріднених з нею, тобто не можуть бути центрами зародження й росту рекомбінованих зерен відповідно до існуючих положень. Це стало підтвердженням висунутого припущення щодо механізму виникнення текстури в сплавах на основі РЗМ. Інший важливий результат – у сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ внаслідок ГДДР можливе формування двофазного стану, коли додатково до основної фази ст. типу CaCu_5 виділяється кобальт. Як зазначалося вище, сполука LaNi_5 є немагнітним аналогом SmCo_5 (див. розділ 1.2.2). Відповідно, можна припустити, що в феромагнітних сплавах на основі SmCo_5 обробка в середовищі водню матиме подібний ефект. Тобто в результаті ГДДР можна очікувати поєднання кількох ключових, з точки зору створення нового покоління постійних магнітів, умов: отримання двофазного стану, що поєднує магнітотверду та магнітом'яку фази, формування кристалографічної текстури у феромагнітній фазі, а також значне здрібнення структурних складових. Крім того, отримані результати підтвердили встановлений нами раніше гомогенізаційний вплив водневої обробки інтерметалічних сполук, можливість керувати фазовим складом матеріалу, змінюючи параметри процесу ГДДР (тиск водню, температуру нагріву, тривалість витримки).

Таким чином, на основі узагальнення та аналізу отриманих результатів зроблено такі висновки:

1. Встановлено, що сполуки $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x = 0,6; 0,8; 1,5$ і $2,0$), структурний тип CaCu_5 , за температури до 970 °С у водні за початкового

тиску до 6,2 МПа частково або повністю аморфізуються при $x = 1,5$ і $2,0$. Нагрів аморфних продуктів у вакуумі завершується їх частковою або повною рекристалізацією з виділенням фази зі структурою типу CaCu_5 та кобальту. Ця група сплавів більш стабільна до диспропорціонування у водні порівняно із сплавами, в яких частина Ni заміщена Al .

2. Показано, що часткове заміщення лантану неодимом сповільнює реакцію диспропорціонування сплавів на основі сполуки LaNi_5 . У сплавах $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x$ та $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3,5}\text{Al}_{1,5}$ за високих температур у водні можлива рекомбінація основної фази структурного типу CaCu_5 .

3. Експериментально підтверджено гомогенізаційний вплив водневої обробки методом ГДДР на інтерметалічні сполуки та сплави на їх основі.

4. Приймаючи до уваги кристалографічну спорідненість LaNi_5 з феромагнітною сполукою SmCo_5 , запропоновано перевірити можливість формування текстури в результаті водневої обробки методом ГДДР у сплавах на її основі. Успішна реалізація такого підходу дозволяє вирішити важливу науково-технічну проблему формування анізотропної структури у феромагнітних сплавах на основі РЗМ, що є необхідною умовою досягнення високих магнітних властивостей.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ,
ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co4.1 Ініційовані воднем фазові перетворення у сплаві на основі SmCo₅
за тиску до 0,65 МПа

Як зазначалося раніше, висока термодинамічна стабільність до диспропорціонування у водні основних феромагнітних фаз самарій-кобальтових сплавів – SmCo₅ та Sm₂Co₁₇ – за т. зв. звичайних умов, коли тиск водню близький до атмосферного, вимагає застосування високих тисків водню (до 5 МПа). Шукаючи можливості модифікувати структуру феромагнітних сплавів на основі сполуки SmCo₅ шляхом диспропорціонування у водні та рекомбінації у вакуумі, нами досліджено фазовий склад продуктів взаємодії промислового сплаву КС37 з воднем за тиску до 0,65 МПа, температури до 950 °С та витримки до 5 год [192-194].

ДТА взаємодії у системі КС37-H₂ при $P_{H_2} = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; i 0,65$ МПа. Криві зміни сигналу диференціальної термопарі під час нагріву системи КС37-H₂ за початкового тиску водню $P_{H_2} = 0,2...0,65$ МПа подібні і, як приклад, на рис. 4.1.1 подано криву ДТА, отриману при $P_{H_2} = 0,5$ МПа.

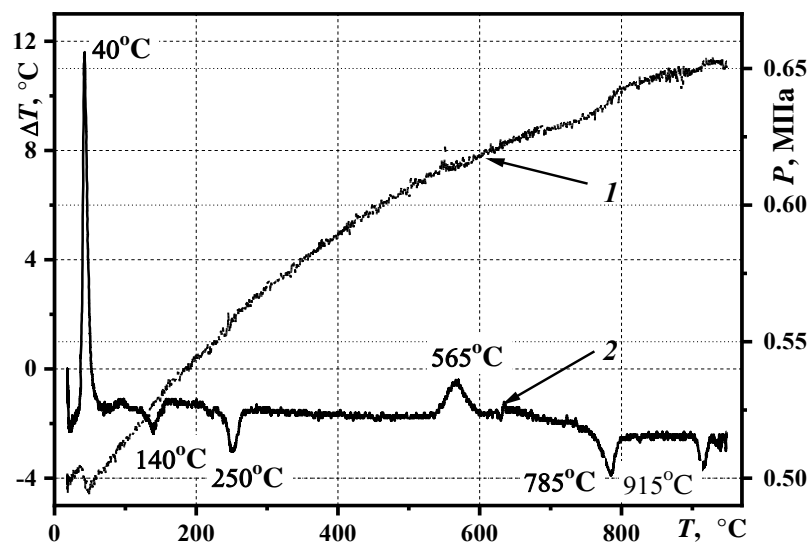


Рисунок 4.1.1 – Залежність тиску водню у камері (1) та сигналу ДТА (2) від температури під час нагріву сплаву КС37 у водні ($P_{H_2} = 0,5$ МПа)

Зафіксовано два екзотермічні та чотири ендотермічні ефекти. За температури, близької до кімнатної, утворюється гідрид сплаву, що підтверджується падінням тиску в камері. За інших температур відбуваються фазові перетворення, які детально проаналізовані далі.

РФА продуктів взаємодії у системі КС37- H_2 при $P_{H_2} = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; i 0,65$ МПа. Залежність складу продуктів взаємодії від початкового тиску водню. Встановлено зміну фазового складу продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем за різних значень початкового тиску ($P_{H_2} = 0,2 \dots 0,65$ МПа) після його нагріву до 950 °С. Вихідний сплав КС37 є двофазним і містить феромагнітну фазу $SmCo_5$ та домішкову Sm_2Co_7 (рис. 4.1.2 а, табл. 4.1.1). При $P_{H_2} = 0,2$ та $0,3$ МПа домішкова фаза диспропорціонує у водні на SmH_{2+x} та високотемпературну модифікацію кобальту (ht-Co), а $SmCo_5$ гомогенізується (рис. 4.1.2 б, табл. 4.1.1).

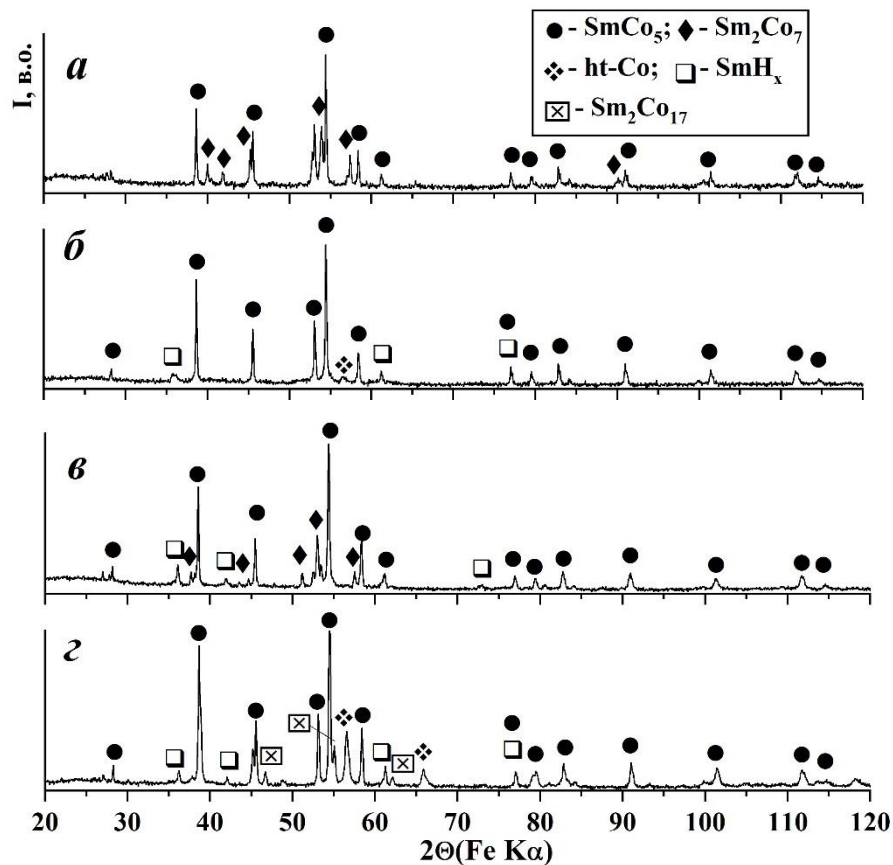


Рисунок 4.1.2 – Дифрактограми сплаву КС37 у вихідному стані (а) та після нагріву в водні до 950 °С при $P_{H_2} = 0,2$ МПа (б), $0,5$ МПа (в) і $0,65$ МПа (з)

Таблиця 4.1.1 – Фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем при $P_{H_2} = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; i 0,65$ МПа

Умови взаємодії			Фаза	Періоди ґратки, нм	
P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C	τ , ГОД		a	c
Вихідний сплав	–	–	SmCo ₅ Sm ₂ Co ₇	0,4980(3) 0,5044(9)	0,3954(3) 2,4333(7)
0,2	900	–	SmCo ₅ SmH _x	0,50061(6) 0,5404(6)	0,39661(7) –
0,2	950	–	SmCo ₅ SmH _x ht-Co	0,50073(4) 0,5387(4) сліди	0,39690(6) –
0,3	925	–	SmCo ₅ SmH _x γ -Sm ₂ Co ₁₇	0,50024(4) 0,5395(1) 0,8467(2)	0,39702(5) – 1,2219(5)
0,3	950	–	SmCo ₅ SmH _x ht-Co	0,50074(8) 0,5395(3) сліди	0,39711(9) –
0,4	860	–	SmCo ₅ γ -Sm ₂ Co ₁₇ SmH _x	0,5003(2) 0,8464(2) 0,5405(1)	0,3969(2) 1,2227(4) –
0,4	950	–	SmCo ₅ Sm ₂ Co ₇ SmH _x	0,50114(7) 0,5119(6) 0,5399(5)	0,39696(9) 2,427(4) –
0,5	200	–	SmCo ₅	0,50035(7)	0,39674(8)
0,5	500	–	SmCo ₅	0,50033(6)	0,39659(7)
0,5	640	–	SmCo ₅ SmH _x ht-Co	0,5007(2) 0,5398(2) 0,3544(1)	0,3971(2) – –
0,5	900	–	SmCo ₅ γ -Sm ₂ Co ₁₇ SmH _x	0,49999(4) 0,8453(2) 0,54015(7)	0,39713(7) 1,2225(4) –
0,5	900	5	SmCo ₅ SmH _x	0,50073(9) 0,5394(6)	0,39704(9) –
0,5	950	–	SmCo ₅ Sm ₂ Co ₇ SmHx	0,50095(5) 0,5125(9) 0,5410(2)	0,39721(7) 2,442(2) –
0,5	950	1	SmCo ₅ γ -Sm ₂ Co ₁₇ ht-Co	0,5002(2) 0,8458(3) 0,3542(1)	0,3960(2) 1,2203(7) –
0,5	950	2	SmCo ₅ γ -Sm ₂ Co ₁₇ ht-Co	0,4998(1) 0,8462(4) 0,3542(2)	0,3969(2) 1,2209(7) –

Закінчення табл. 4.1.1

Умови взаємодії			Фаза	Періоди ґратки, нм	
P_{H_2} , МПа	T_{\max} , °С	τ , ГОД		a	c
0,5	950	5	SmCo ₅	0,5001(2)	0,3968(2)
			γ -Sm ₂ Co ₁₇	0,8434(6)	1,2212(8)
			ht-Co	0,3541(2)	–
0,65	950	–	SmCo ₅	0,50033(4)	0,39690(5)
			γ -Sm ₂ Co ₁₇	0,8456(3)	1,2226(7)
			SmH _x	0,5399(2)	–
			ht-Co	0,3541(2)	–
0,65	950	0,5	SmCo ₅	0,50063(3)	0,39683(3)
			SmH _x	0,5406(2)	–
			ht-Co	сліди	–

З підвищенням тиску до $P_{H_2} = 0,4$ і $0,5$ МПа фаза Sm₂Co₇ частково відновлюється (табл. 4.1.1, рис. 4.1.2 *в*). При $P_{H_2} = 0,65$ МПа крім основної фази, гідриду самарію та ht-Co виявлено невелику кількість Sm₂Co₁₇ (рис. 4.1.2 *г*, табл. 4.1.1).

Зміна фазового складу продуктів взаємодії КС37 з воднем зі зміною температури. Для в'ясування причини появи ефектів на термограмі (див. рис. 4.1.1) проаналізовано фазовий склад продуктів взаємодії після нагріву сплаву в водні при $P_{H_2} = 0,5$ МПа до 200, 500, 640 та 900 °С, тобто вище температури вказаних піків. Встановлено, що за нагріву до 200 і 500 °С фазових перетворень зазнає домішкова фаза Sm₂Co₇, про що свідчить формування проміжних продуктів на її основі (рис. 4.1.3 *а*). Після нагріву зразка у водні до 640 °С встановлено традиційні продукти диспропорціонування – гідрид самарію і кобальт – та залишки фази SmCo₅ (рис. 4.1.3 *б*, табл. 4.1.1). Тобто екзотермічний ефект при 565 °С спричинений утворенням гідриду самарію внаслідок часткового диспропорціонування основної феромагнітної фази SmCo₅. Про це свідчить також злам на кривій зміни тиску водню від температури: швидкість зростання тиску зменшується через перехід частини водню із газової фази у гідрид самарію. Після нагріву до 900 °С (вище 785 °С, див. рис. 4.1.1) утворюється фаза Sm₂Co₁₇ (рис. 4.1.3 *в*).

При 950 °С (вище 915 °С, див. рис. 4.1.1) рівновага реакції зміщується в бік відновлення вихідних фаз SmCo_5 і Sm_2Co_7 (табл. 4.1.1). Ендотермічні ефекти при 785 та 915 °С збігаються з підвищенням тиску водню і, можливо, зумовлені розпадом гідридів.

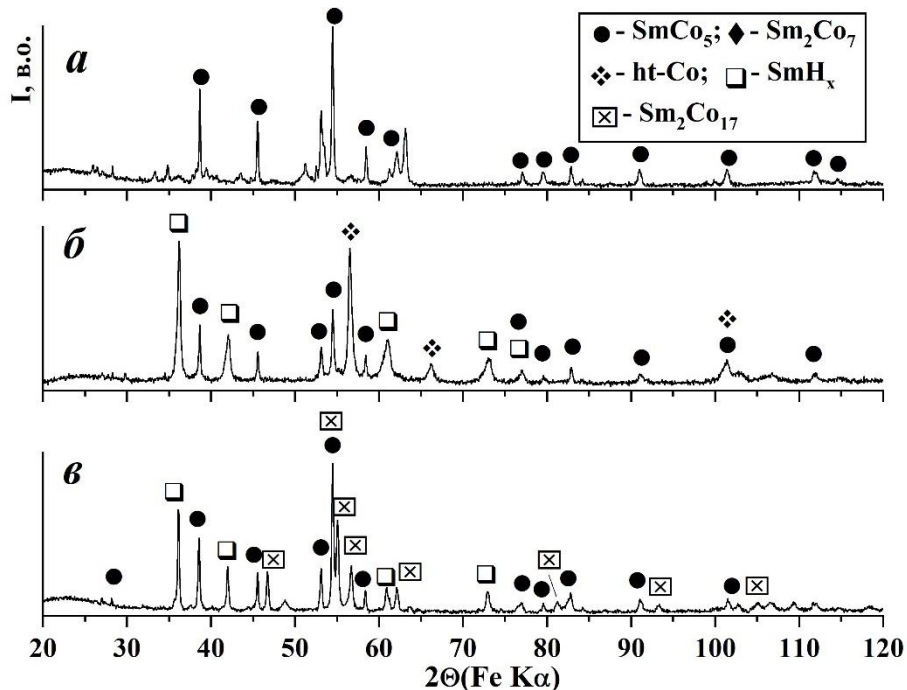


Рисунок 4.1.3 – Дифрактограми сплаву КС37 після нагріву в водні при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа до 500 °С (а), 640 °С (б) та 900 °С (в)

Вплив часу реакції на продукти взаємодії. Спринчинені воднем фазові перетворення протікають за механізмом зародження та росту фаз [195]. Припускаючи, що це дія часового ефекту, нами досліджено вплив тривалості взаємодії на склад продуктів реакції. Методом РФА встановлено фазовий склад сплаву після його витримки в водні впродовж 2 і 5 год при 440 і 640 °С за початкових тисків водню $P_{\text{H}_2} = 0,2; 0,3; 0,4$ і 0,5 МПа [196].

Фазовий склад продуктів взаємодії при 440 °С. Нагрів сплаву при $P_{\text{H}_2} = 0,2$ МПа до 440 °С з витримкою $\tau = 2$ год призводить до перетворення домішкової фази Sm_2Co_7 у проміжні неідентифіковані продукти (рис. 4.1.4 а, табл. 4.1.2). При $P_{\text{H}_2} = 0,3$ МПа і $\tau = 2$ год окрім SmCo_5 серед продуктів взаємодії виявлено фазу, кристалічну структуру якої можна описати структурним типом CaZn_5 з дещо збільшеними, порівняно з SmCo_5 ,

періодами ґратки (рис. 4.1.4 б, табл. 4.1.2). При $P_{H_2} = 0,4$ МПа, $\tau = 2$ год та при $P_{H_2} = 0,5$ МПа, $\tau = 2$ год ідентифіковано дві такі фази з різними параметрами ґратки (рис. 4.1.5 в, табл. 4.1.2).

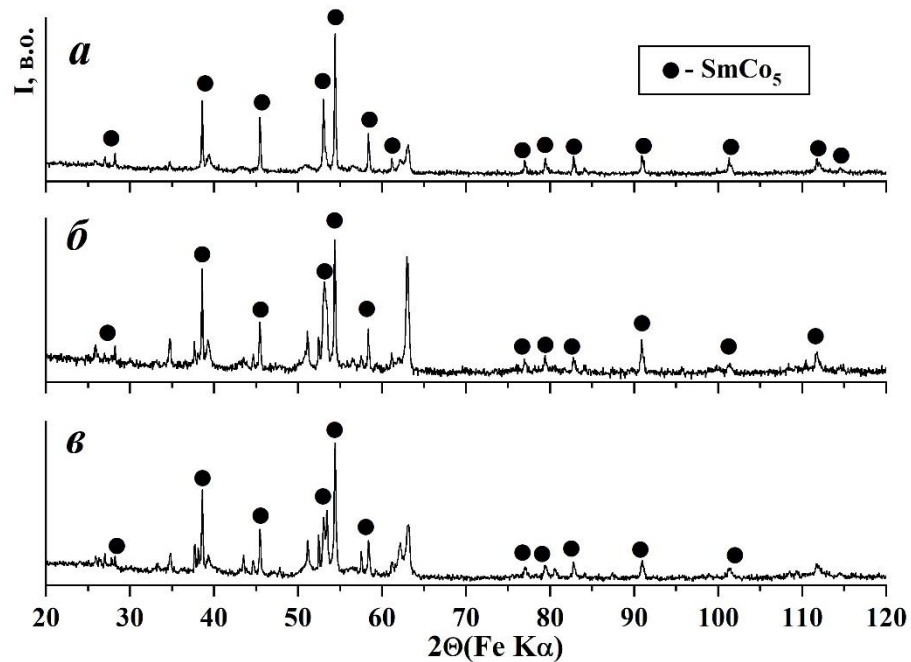


Рисунок 4.1.4 – Дифрактограми сплаву КС37 після витримки 2 год у водні при 440 °С за тиску $P_{H_2} = 0,2$ МПа (а), 0,3 МПа (б) та 0,5 МПа (в)

Таблиця 4.1.2 – Залежність фазового складу та кристалографічних характеристик продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем від тиску ($P_{H_2} = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ МПа) і часу витримки ($\tau = 2$ і 5 год) при 440 °С

Умови взаємодії		Фаза	Періоди ґратки, нм	
P_{H_2} , МПа	τ , год		a	c
0,2	2	SmCo ₅	0,50097(5)	0,39711(9)
0,2	5	SmCo ₅	0,50078(5)	0,39723(8)
0,3	2	SmCo ₅	0,50108(8)	0,3974(1)
		SmCo _{5±x}	0,509(2)	0,404(2)
0,3	5	SmCo ₅	0,50092(5)	0,39721(9)
0,4	2	SmCo ₅	0,5013(1)	0,3972(1)
		SmCo _{5±x}	0,518(2)	0,407(2),
		SmCo _{5±x}	0,5084(9)	0,4032(8)
0,4	5	SmCo ₅	0,50103(6)	0,39723(9)
0,5	2	SmCo ₅	0,50105(5)	0,39703(7)
		SmCo _{5±x}	0,508(1)	0,4030(9),
		SmCo _{5±x}	0,517(2)	0,409(2)
0,5	5	SmCo ₅	0,50090(5)	0,39721(7)

Таким чином, після витримання сплаву впродовж 2 год при 440 °С за тиску водню $P_{H_2} = 0,2 \dots 0,5$ МПа основна фаза $SmCo_5$ залишається стабільною, тоді як домішкова зазнає фазових перетворень. Аналогічний результат отримано при збільшенні тривалості витримки до 5 год (табл. 4.1.2).

Фазовий склад продуктів взаємодії при 640 °С. Витримання сплаву КС37 при 640 °С за тисків водню $P_{H_2} = 0,2 \dots 0,5$ МПа супроводжується частковим диспропорціонуванням основної фази $SmCo_5$, ступінь якого зростає зі збільшенням тиску водню та тривалості взаємодії (рис. 4.1.5 та 4.1.6, табл. 4.1.3). Так, взаємодія сплаву при $P_{H_2} = 0,2$ МПа з витримкою $\tau = 2$ год викликає частковий розпад $SmCo_5$ на гідрид самарію та кобальт (рисунки 4.1.5 а, табл. 4.1.3). При $\tau = 5$ год ступінь розпаду фази $SmCo_5$ зростає (рис. 4.1.5 б), серед продуктів взаємодії її вміст знижується від ~ 38 об. % (при $\tau = 2$ год) до ~ 22 об. % (табл. 4.1.3).

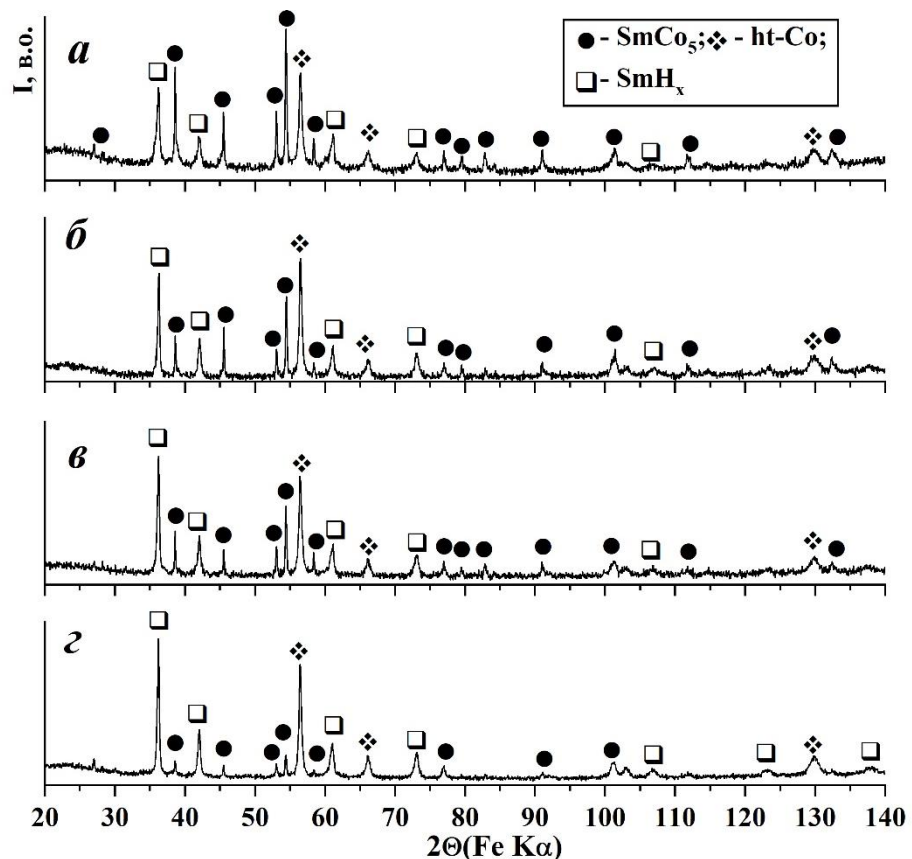


Рисунок 4.1.5 – Дифрактограми сплаву КС37 після витримки у водні при 640 °С і тиску $P_{H_2} = 0,2$ МПа впродовж 2 год (а) та 5 год (б); а також $P_{H_2} = 0,3$ МПа впродовж 2 год (в) та 5 год (з)

Таблиця 4.1.3 – Залежність фазового складу та кристалографічних характеристик продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем від тиску ($P_{H_2} = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ МПа) і тривалості витримки ($\tau = 2$ і 5 год) при 640 °С

Умови взаємодії			Фаза	Періоди ґратки, нм		Об'ємна частка фаз, об. %
P_{H_2} , МПа	T_{max} , °С	τ , год		a	c	
0,2	640	2	SmCo ₅	0,50075(8)	0,3972(1)	37,9
			SmH _{2±x}	0,5397(1)	-	18,9
			Co	0,35493(6)	-	43,2
0,2	640	5	SmCo ₅	0,50077(4)	0,39718(6)	22,3
			SmH _x	0,53889(9)	-	22,6
			Co	0,3548(1)	-	55,1
0,3	640	2	SmCo ₅	0,5008(1)	0,3976(1)	19,4
			SmH _{2±x}	0,5400(1)	-	27,8
			Co	0,3547(1)	-	52,8
0,3	640	5	SmCo ₅	0,5009(1)	0,3968(2)	8,1
			SmH _{2±x}	0,53938(7)	-	33,2
			Co	0,3546(1)	-	58,7
0,4	640	2	SmCo ₅	0,5008(2)	0,3969(2)	9,1
			SmH _{2±x}	0,53969(9)	-	32,7
			Co	0,3546(1)	-	58,2
0,4	640	5	SmCo ₅	0,5012(5)	0,397(1)	3,1
			SmH _{2±x}	0,53971(8)	-	29,4
			Co	0,35467(5)	-	67,5
0,5	640	2	SmCo ₅	0,5008(2)	0,3973(4)	4,7
			SmH _{2±x}	0,53957(6)	-	29,3
			Co	0,35466(9)	-	66,0
0,5 вакуум	640 950	2 -	SmCo ₅	0,50091(8)	0,3967(1)	75,3
			Sm ₂ Co ₇	0,50426(2)	2,4281(3)	24,7

Аналогічна тенденція спостерігається при $P_{H_2} = 0,3$ МПа – зі зростанням тривалості витримки від $\tau = 2$ до 5 год вміст SmCo₅ знижується від ~ 19 до 8 об. % (рис. 4.1.5 *в і з*, табл. 4.1.3).

Після витримування сплаву впродовж 2 год при $P_{H_2} = 0,4$ МПа у ньому залишається близько 9 об. % основної фази (рис. 4.1.6 *а*), а після витримки $\tau = 5$ год він майже повністю розпадається на гідрид самарію та кобальт (рис. 4.1.6 *б*, табл. 4.1.3). Практично повного розпаду досягнуто також обробкою при $P_{H_2} = 0,5$ МПа, $\tau = 2$ і 5 год (рисунки 4.1.6 *в*, 4.1.6 *г*,

табл. 4.1.3). Диспропорціонований сплав рекомбінує при нагріві у вакуумі до 950 °С з відновленням вихідного фазового складу (рис. 4.1.6 д). При цьому об'ємна частка феромагнітної фази SmCo_5 зростає до ~ 75 об. % порівняно із 60 об. % у вихідному сплаві.

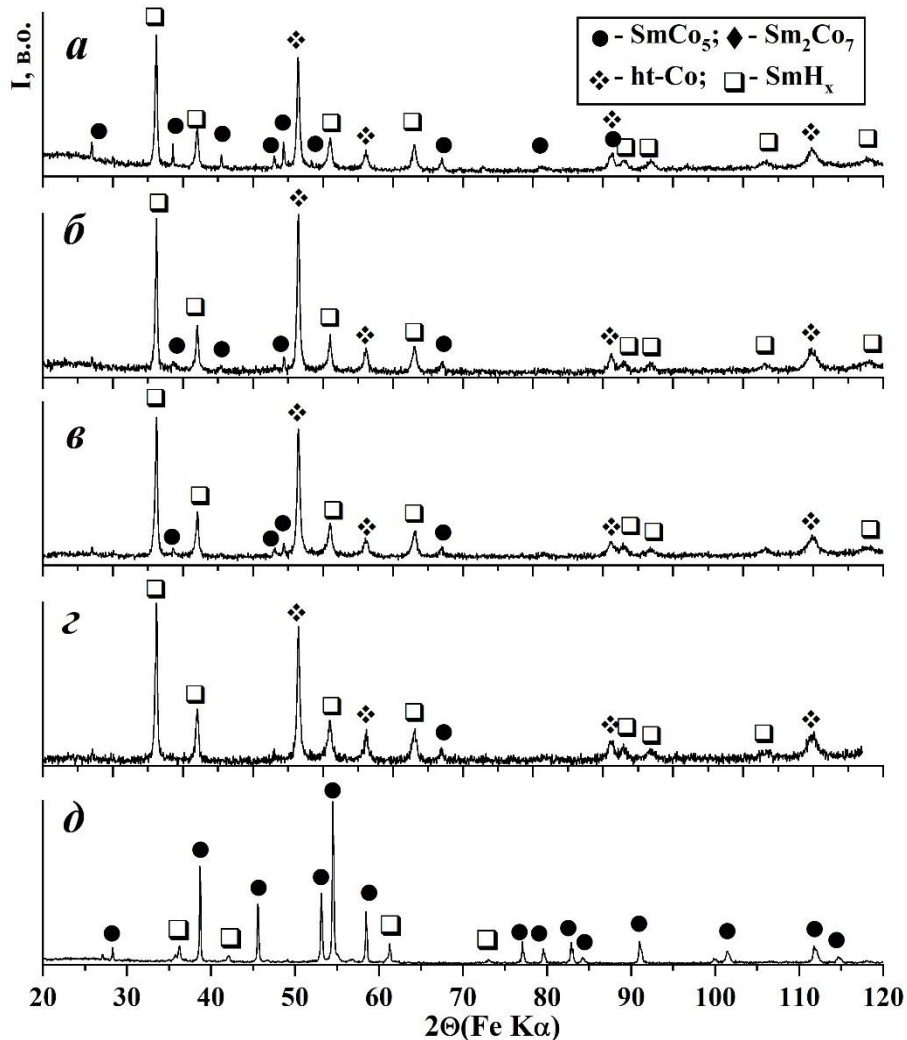


Рисунок 4.1.6 – Дифрактограми сплаву КС37 після витримки у водні при 640 °С і тиску $P_{\text{H}_2} = 0,4$ МПа впродовж 2 год (а) та 5 год (б); $P_{\text{H}_2} = 0,3$ МПа впродовж 2 год (в) та 5 год (г), а також рекомбінованого сплаву після диспропорціонування за $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа, $T = 640$ °С та $\tau = 2$ год (д)

Витримка за $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа та 900 °С упродовж $\tau = 5$ год викликає гомогенізацію основної фази SmCo_5 , а серед продуктів взаємодії також виявлено невелику кількість гідриду самарію та кобальту (рис. 4.1.7 а, табл. 4.1.4). Із підвищенням температури водневої обробки до 950 °С витримування впродовж 0,5...2 год при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа викликає

формування $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та виділення кобальту в результаті перетворення домішкової фази (рис. 4.1.7 б-г, табл. 4.1.4). Слід відмітити, що за витримки 0,5 год при $P_{\text{H}_2} = 0,65$ МПа і 950 °С фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ серед продуктів взаємодії не виявлено (рис. 4.1.7 д, табл. 4.1.4).

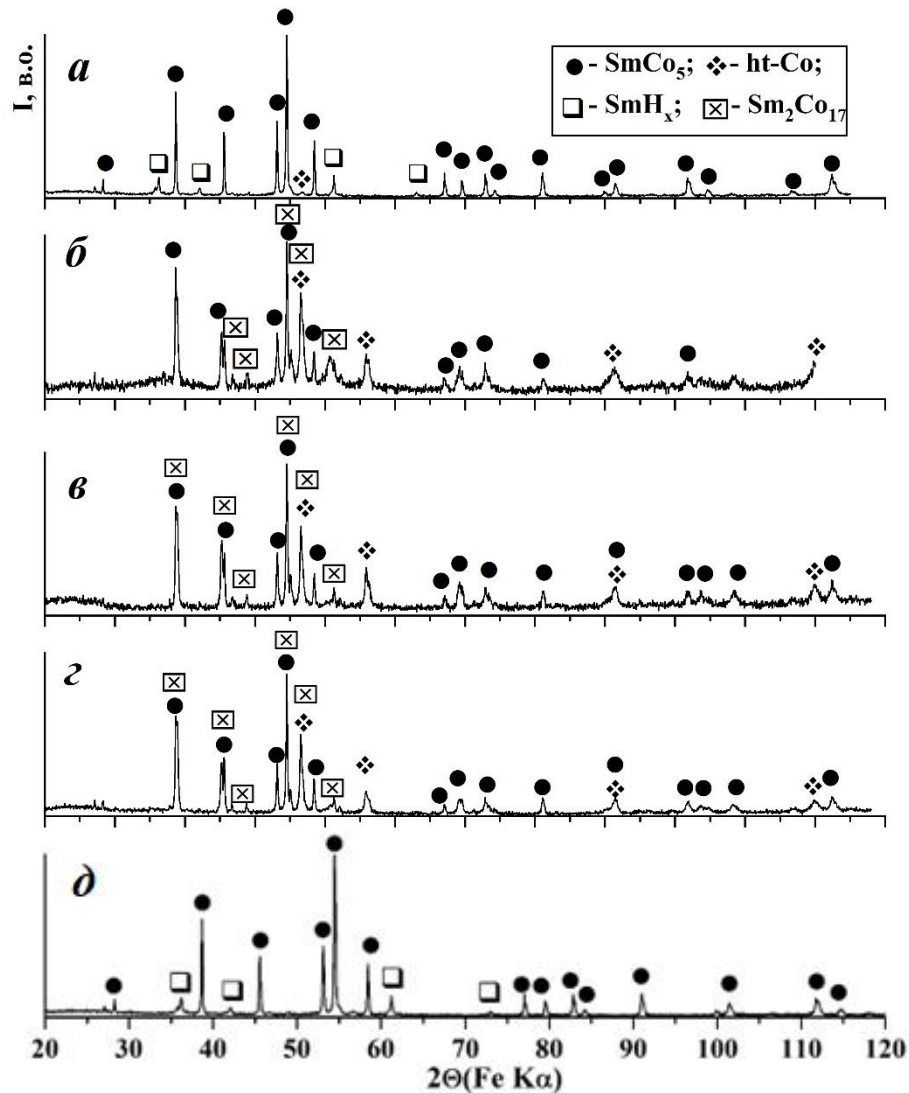


Рисунок 4.1.7 – Дифрактограми сплаву КС37 після витримки в водні при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа за температури $T_{\text{max}} = 900$ °С упродовж $\tau = 5$ год (а); за $T_{\text{max}} = 950$ °С упродовж $\tau = 0,5$ год (б); 1 год (в) та 2 год (г), а також при $P_{\text{H}_2} = 0,65$ МПа за $T_{\text{max}} = 950$ °С і $\tau = 0,5$ год (д)

Як зазначалося раніше, основною проблемою, пов'язаною із застосуванням водневої обробки методом ГДПР до феромагнітних сплавів на основі системи Sm-Co, є необхідність застосування високих тисків водню (порядку 5 МПа), що пов'язано з високою стабільністю в водні сполук SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Нами показано, що за тисків водню

$P_{H_2} = 0,4 \dots 0,65$ МПа сполука $SmCo_5$ починає диспропорціонувати, а витримка $\tau = 2 \dots 5$ год є достатньою для повного завершення цієї реакції.

Таблиця 4.1.4 – Залежність фазового складу та кристалографічних характеристик продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем від тиску, температури і часу витримки

Умови взаємодії			Фаза	Періоди ґратки, нм	
P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C	τ , год		a	c
0,5	900	5	$SmCo_5$	0,50073(9)	0,39704(9)
			SmH_x	0,5394(6)	–
0,5	950	0,5	$SmCo_5$	0,5001(2)	0,3968(2)
			$\gamma-Sm_2Co_{17}$	0,8434(6)	1,2212(8)
			ht-Co	0,3541(2)	–
0,5	950	1	$SmCo_5$	0,5002(2)	0,3960(2)
			$\gamma-Sm_2Co_{17}$	0,8458(3)	1,2203(7)
			ht-Co	0,3542(1)	–
0,5	950	2	$SmCo_5$	0,4998(1)	0,3969(2)
			$\gamma-Sm_2Co_{17}$	0,8462(4)	1,2209(7)
			ht-Co	0,3542(2)	–
0,65	950	0,5	$SmCo_5$	0,50063(3)	0,39683(3)
			SmH_x	0,5406(2)	–

На рис. 4.1.8 візуалізовано вплив параметрів ГДДР (тиск водню та тривалість витримки) на вміст основної феромагнітної фази $SmCo_5$ серед продуктів взаємодії, отриманих нагрівом до 640 °C. Отримані результати виявили особливість протікання ГДДР у сплаві КС37: на етапі гідрування, диспропорціонування (ГД) низка фазових перетворень спочатку відбуваються в домішковій фазі Sm_2Co_7 , а основна фаза $SmCo_5$ починає диспропорціонувати за температур вище 560 °C. Показано, що зі зростанням тиску водню та тривалості витримки ступінь диспропорціонування основної фази зростає. Порівнюючи склад продуктів взаємодії сплаву КС37 з воднем під тиском 0,5 МПа при 900 °C без і з витримкою 5 год, виявлено, що в першому випадку утворюється феромагнітна фаза Sm_2Co_{17} , а в другому – вона розпадається. Це вказує на потенційну можливість застосування низьких тисків водню для обробки сплавів на основі Sm_2Co_{17} шляхом ГДДР.

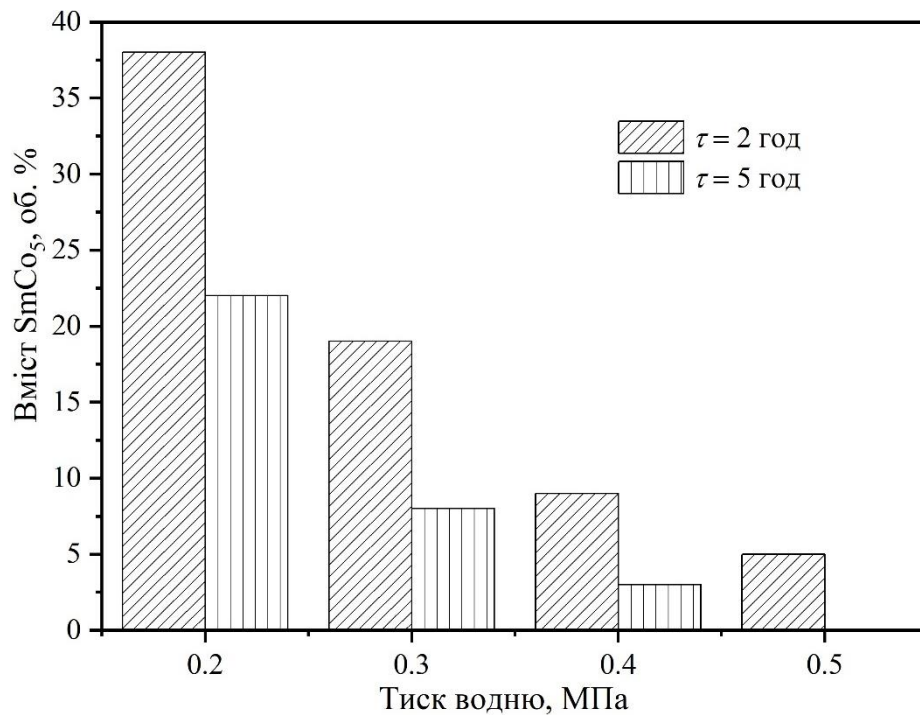


Рисунок 4.1.8 – Залежність вмісту фази SmCo_5 у продуктах взаємодії сплаву КС37 з воднем при $640\text{ }^\circ\text{C}$ від тиску та тривалості взаємодії (τ)

Важливим результатом проведених досліджень також є встановлення залежності між параметрами реалізації першого етапу ГДДР (тиск водню, температура, тривалість витримки під час гідрування, диспропорціонування) на склад та питому кількість фаз – продуктів взаємодії. Це засвідчило значно ширші можливості застосування ГДДР для обробки функціональних матеріалів на основі РЗМ – не лише здрібнювати структуру та гомогенізувати матеріал, а й цілеспрямовано регулювати вміст фазових складових. Залежно від температури в дослідженій системі існує чотири області з різним фазовим складом. З точки зору отримання традиційних продуктів диспропорціонування – гідриду SmH_{2+x} та Со – оптимальними параметрами обробки сплаву КС37 на етапі ГД є тиск водню $0,5\dots0,6$ МПа та витримка $2\dots5$ год при $640\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.1 Вплив температури та тривалості рекомбінування на фазовий склад диспропорціонованого сплаву

Як показано вище, фазовий склад сплаву КС37 після обробки у водні методом гідрування, диспропорціонування (ГД) за тиску $P_{H_2} = 0,5$ МПа при 640 °С з витримкою впродовж 5 год складається з гідриду самарію $SmH_{2\pm x}$, ht-Co та залишків $SmCo_5$. Авторами [91] встановлено, що з продуктів диспропорціонування сплаву на основі сполуки $SmCo_5$ за нагріву в вакуумі водень виділяється в двох температурних інтервалах – два піки зафіксовано за температури нижче 400 °С та один в діапазоні $450...600$ °С. При цьому дані стосовно вмісту фаз залежно від умов обробки відсутні. Нами досліджено вплив температури та тривалості витримки на етапі десорбції, рекомбінації (ДР) на фазовий склад попередньо диспропорціонованого сплаву КС37 [197].

Встановлено, що дегазація водню за 550 °С викликає розпад частини гідриду $SmH_{2\pm x}$, у результаті чого вивільнений Sm взаємодіє з присутнім серед продуктів диспропорціонування кобальтом, що супроводжується утворенням фази Sm_2Co_7 (рис. 4.1.9 а, табл. 4.1.5).

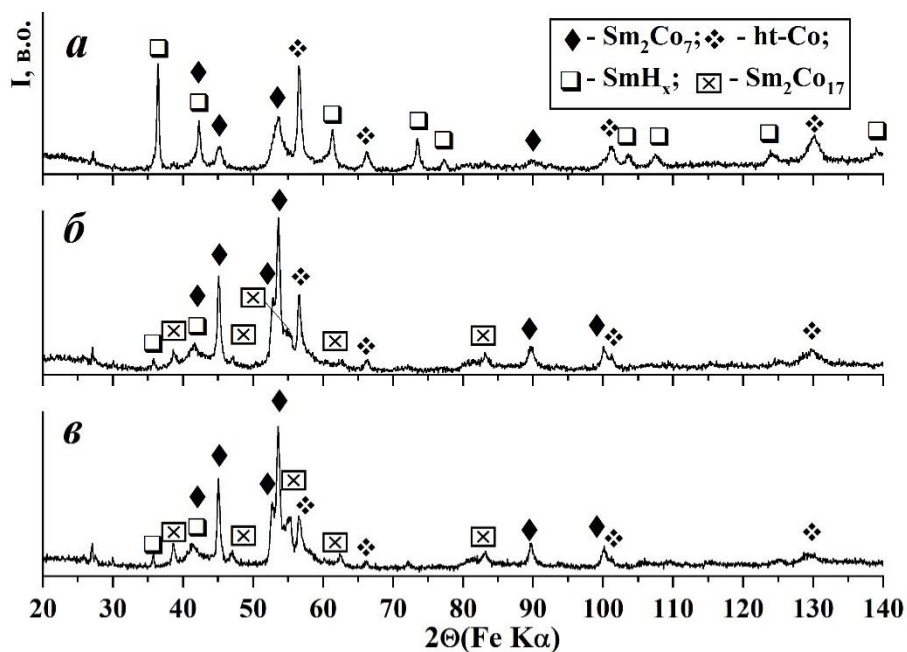


Рисунок 4.1.9 – Дифрактограми сплаву КС37 після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 550 °С з витримкою 0 (а), 1 (б) та 5 год (в)

Витримка впродовж 1 год за цієї температури викликає майже повний розпад гідриду самарію, внаслідок чого, додатково до Sm_2Co_7 , утворюється фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.1.9 б, табл. 4.1.5). Збільшення тривалості витримки до 5 год супроводжується зростанням вмісту $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ з одночасним зменшенням питомої кількості Sm_2Co_7 , SmH_x та Co (рис. 4.1.9 в, табл. 4.1.5).

Таблиця 4.1.5 – Умови рекомбінування диспропорціонованого сплаву КС37 та фазовий склад його продуктів

Умови ДР		Об'ємна частка фаз, об. %				
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{год}$	SmH_{2+x}	ht-Co	Sm_2Co_7	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	SmCo_5
550	0	17	36	47	–	*
	1	*	12	62	25	*
	5	*	5	52	43	*
600	0	*	13	65	22	*
	1	*	9	40	46	*
	4	–	–	48	52	*
	5	–	–	54	46	*
650	0	–	–	49	51	*
	5	–	–	49	51	*
680	0	–	–	49	51	*
	1	–	–	53	47	*
700	0	–	–	36	38	26
720	0	–	–	34	36	29
750	0	–	–	33	31	36
800	0	–	–	40	*	60
950	0	–	–	25	–	75

Примітки: * - серед продуктів взаємодії присутні сліди вказаної фази; ДР – десорбування, рекомбінування

Підвищення температури десорбції водню до 600 °С не викликає зміни фазового складу (табл. 4.1.5). Після витримки за цієї температури впродовж 1 год виявлено фази Sm_2Co_7 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а також сліди гідриду самарію та кобальту (табл. 4.1.5). Разом з тим збільшення тривалості витримки до 4 і 5 год викликає повний розпад гідриду SmH_x (рис. 4.1.10 а), у результаті чого серед продуктів фазових перетворень виявлено лише фази Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (табл. 4.1.5).

Аналогічний фазовий склад зафіксовано після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 650 °С та 680 °С. При цьому збільшення тривалості витримки до 5 год при 650 °С не впливає на вміст Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, тоді як при 680 °С витримка впродовж 1 год викликає незначне зростання вмісту Sm_2Co_7 (табл. 4.1.5). За температури десорбції водню 700 °С спостерігається відновлення (рекомбінування) феромагнітної фази SmCo_5 , при цьому її вміст серед продуктів взаємодії становить 26 об. % (рис. 4.1.10 б, табл. 4.1.5). З подальшим підвищенням температури вакуумної обробки до 750 °С кількість SmCo_5 поступово зростає (табл. 4.1.5). За температур рекомбінування вище 800 °С фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ не виявлено, тобто відновлюється вихідний фазовий склад сплаву (рис. 4.1.10 в, табл. 4.1.5). Необхідно відмітити, що в результаті рекомбінування при 950 °С вміст основної фази SmCo_5 зростає до 75 об. % порівняно із 60 об. % у вихідному сплаві (табл. 4.1.5).

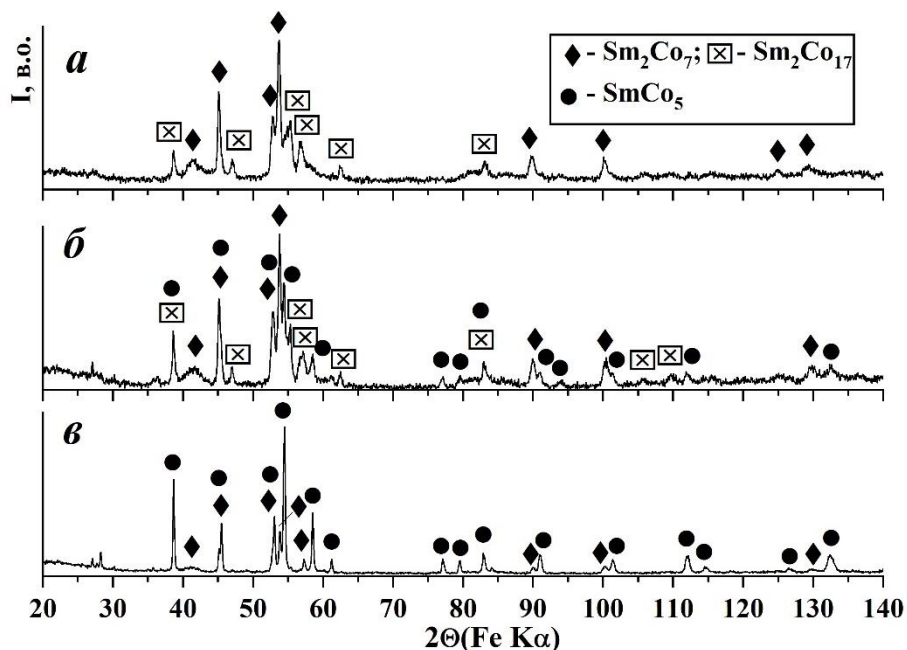


Рисунок 4.1.10 – Дифрактограми ступу КС37 після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 600 °С з витримкою 5 год (а), 700 °С (б) та 950 °С (в)

Отримані результати свідчать, що у диспропорціонованому сплаві КС37 (при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа, $T_{\text{max}} = 640$ °С, $\tau = 5$ год) за нагріву у вакуумі

десорбція водню викликає низку фазових перетворень, що передують відновленню вихідного фазового складу. Вплив температури рекомбінування на фазовий склад подано на рис. 4.1.11. Основна феромагнітна фаза SmCo_5 починає рекомбінувати за температур вище $700\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому зі зростанням температури її кількість збільшується за рахунок зменшення вмісту фаз Sm_2Co_7 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, тобто за даних умов ці фази зазнають фазових перетворень. У літературному огляді (див. розділ 1.2.1.1) згадувалось про проблемні питання, пов'язані з однозначним трактуванням фазових перетворень у подвійній системі Sm-Co. Разом з тим, нам не вдалося відшукати жодних літературних даних, які б свідчили про можливі перетворення в даних фазах у температурному інтервалі $700\dots 950\text{ }^\circ\text{C}$ за звичайних умов – фаза Sm_2Co_7 залишається стабільною до температури $1225\text{ }^\circ\text{C}$, а $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ – до $1315\text{ }^\circ\text{C}$ [198].

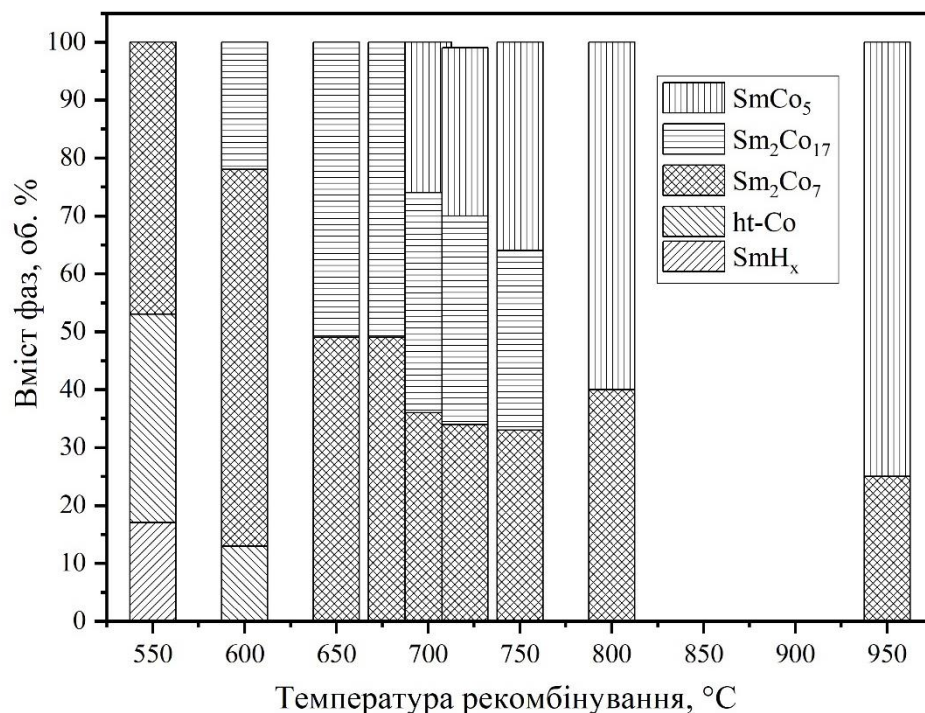


Рисунок 4.1.11 – Вплив температури рекомбінування на фазовий склад диспропорціонованого сплаву KC37

Важливо відмітити, що фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ на етапі ДР існує в діапазоні температур вище 550 та нижче $800\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому за температур $650\dots 680\text{ }^\circ\text{C}$ вона знаходиться в рівновазі з фазою Sm_2Co_7 – серед

продуктів ДР ці фази присутні практично порівну. Фаза Sm_2Co_7 присутня серед продуктів ДР в усьому дослідженому інтервалі температур 550..950 °С. Утворюється вона в результаті вивільнення значної кількості самарію в початковий момент розпаду гідриду SmH_{2+x} . Із підвищенням температури вакуумної обробки від 550 до 600 °С кількість Sm_2Co_7 зростає від 47 до 65 об. %, а кількість кобальту знижується від 36 до 13 об. % за рахунок формування на основі Sm, який продовжує вивільнятися у результаті розпаду гідриду, фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Подальше підвищення температури до 750 °С супроводжується поступовим зниженням вмісту фази Sm_2Co_7 . Максимальний вміст фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ зафіксовано за температур ДР 650...680 °С, вище яких у системі виникають умови для її розпаду й утворення фази SmCo_5 з вищим вмістом самарію. Отримані дані свідчать, що зростання кількості феромагнітної фази з підвищенням температури до 800 °С відбувається власне за рахунок розпаду фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, оскільки в температурному діапазоні 700...750 °С вміст Sm_2Co_7 практично не змінюється. За температури ДР 800 °С повністю відновлюється вихідний фазовий склад сплаву – вміст SmCo_5 та Sm_2Co_7 відповідає такому у вихідному стані (60 та 40 об. % відповідно). Подальше підвищення температури до 950 °С супроводжується зростанням вмісту SmCo_5 до 75 об. %. Витримка під час ДР не змінює тенденції фазових перетворень. Наприклад, у результаті витримання впродовж 1 год при 550 °С отримано такий самий фазовий склад, як після нагріву до 600 °С без витримки.

4.2 Особливості *солід* ГДДР у сплаві на основі SmCo_5 у водні низького тиску

4.2.1 Вплив умов *солід* ГД на зміну фазового складу

Для вибору оптимального режиму *солід* ГДДР на першому етапі було детально досліджено зміну фазового складу сплаву залежно від режимів *солід* гідрування, диспропорціонування (ГД), які відрізнялися температурою подачі водню, максимальною температурою нагрівання та тривалістю витримки [199]. Початковий надлишковий тиск водню становив 0,2; 0,3; 0,4 та 0,5 МПа. Схема режимів обробки представлена на рис. 4.2.1. Додатково за тиску $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа за режимом *I* досліджено продукти взаємодії у випадках подачі водню за 700 та 820 °С; за режимом *II* – за 200 та 820 °С. Температури подачі водню під час *солід* ГД вибирали вище температур ініційованих воднем фазових перетворень, які відбуваються за умов звичайного ГД (див. рис. 4.1.1).

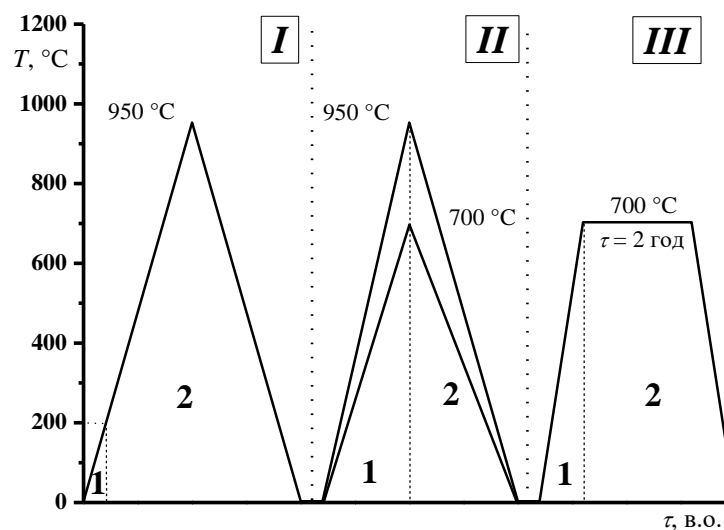


Рисунок 4.2.1 – Схема та режими проведення *солід* ГД; 1 – вакуум; 2 – водень

Встановлено, що у випадку, коли водень за тиску $P_{\text{H}_2} = 0,2 \dots 0,5$ МПа подавався у камеру зі зразком, попередньо нагрітим у вакуумі до 200 °С (режим *I*, рис. 4.2.1), з продовженням нагрівання до 950 °С, основна феромагнітна фаза SmCo_5 залишається стабільною, тоді як домішкова Sm_2Co_7 повністю розпадається з утворенням гідриду самарію (табл. 4.2.1, рис. 4.2.2 а). За даних умов тиск водню не впливає на склад продуктів взаємодії.

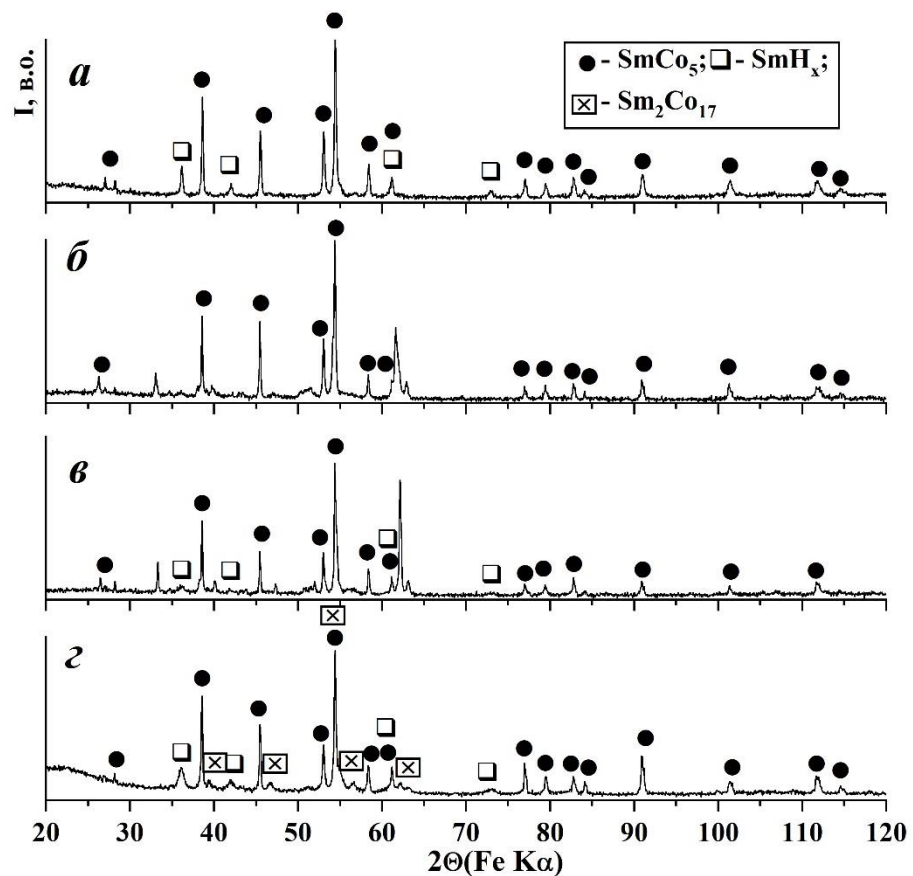


Рисунок 4.2.2 – Дифрактограми сплаву КС37 після взаємодії з воднем за умов *солід* ГД при $P_{H_2} = 0,5$ МПа, нагрів у водні від 200 до 950 °С (а); при $P_{H_2} = 0,3$ МПа (б), 0,4 МПа (в) та 0,5 МПа (з): нагрів у вакуумі до 700 °С, охолодження від 700 °С у водні

Разом з тим залежність фазового складу від тиску водню під час *солід* ГД виявлено за умов, коли водень було подано у камеру зі зразком, нагрітим у динамічному вакуумі до 700 °С і від цієї температури охолоджено в водні (режим II, рис. 4.2.1). Так, за тиску $P_{H_2} = 0,2$ та 0,3 МПа домішкова фаза Sm_2Co_7 перетворюється у неідентифіковану фазу (табл. 4.2.2), найінтенсивніші піки якої лежать у межах 60...65° (рис. 4.2.2 б). З ростом тиску водню до $P_{H_2} = 0,4$ МПа додатково виявлено залишки гідриду самарію (рис. 4.2.2 в, табл. 4.2.2). Підвищення тиску водню до $P_{H_2} = 0,5$ МПа призводить до повного розпаду неідентифікованої фази. Крім $SmCo_5$ і незначної кількості гідриду самарію встановлено сліди фази $\gamma-Sm_2Co_{17}$ (рис. 4.2.2 з, табл. 4.2.2).

Таблиця 4.2.1 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за умов *солід* ГД за режимом *I* (див. рис. 4.2.1)

P_{H_2} , МПа	Фаза	Періоди ґратки, нм	
		a	c
0,2	SmCo ₅	0,50086 (7)	0,39723 (9)
	SmH _{2±x}	0,5397 (4)	–
0,3	SmCo ₅	5,0094 (8)	3,970 (1)
	SmH _{2±x}	5,396 (3)	–
0,4	SmCo ₅	0,50091 (7)	0,39715 (9)
	SmH _{2±x}	0,5398 (3)	–
0,5	SmCo ₅	0,50091 (6)	0,3970 (1)
	SmH _{2±x}	0,5408 (2)	–

Якщо за даних умов обробки водень подати за максимальної температури нагрівання 950 °С (див. режим *II* на рис. 4.2.1), то за тисків $P_{H_2} = 0,2 \dots 0,4$ МПа отримано однаковий склад (табл. 4.2.2) – фазу SmCo₅ та неідентифіковану фазу (дифрактограми подібні до поданої на рис. 4.2.2 б), максимальний вміст якої виявлено за $P_{H_2} = 0,3$ МПа. При $P_{H_2} = 0,5$ МПа дана фаза розпадається з утворенням гідриду самарію (дифрактограма подібна до поданої на рис. 4.2.2 а).

У попередньому розділі показано, що витримка за температури 640 °С під час *звичайного* ГД дозволяє досягти повного диспропорціонування досліджуваного сплаву. Враховуючи це, проаналізовано фазовий склад продуктів взаємодії сплаву з воднем після його витримки впродовж 2 год у водні при 700 °С (режим *III*, рис. 4.2.1). За цих умов при $P_{H_2} = 0,2$ МПа утворюється гідрид самарію та Sm₂Co₁₇ (рис. 4.2.3 а, табл. 4.2.3). Крім того, після обробки при $P_{H_2} = 0,3 \dots 0,5$ МПа, додатково до згаданих фаз, виявлено кобальт (рис. 4.2.3 б, табл. 4.2.3). Ріст інтенсивності піків гідриду самарію та фази Sm₂Co₁₇ і зниження інтенсивностей піків SmCo₅ з ростом тиску вказують на збільшення ступеня розпаду вихідної фази. Аналогічна тенденція встановлена при $P_{H_2} = 0,5$ МПа після збільшення часу витримки до 5 год. Однак SmCo₅ повністю не диспропорціонує, на дифрактограмі виявлено її сліди (рис. 4.2.3 в).

Таблиця 4.2.2 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за умов *солід* ГД за режимом II (див. рис. 4.2.1)

P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C	Фаза	Періоди ґратки, нм	
			a	c
0,2	700	SmCo ₅ *	0,50116 (6)	0,39709 (8)
	950	SmCo ₅ *	0,50120 (5)	0,39725 (8)
0,3	700	SmCo ₅ *	0,50101 (7)	0,3970 (1)
	950	SmCo ₅ *	0,50099 (5)	0,39718 (9)
0,4	700	SmCo ₅ SmH _{2+x}	0,50110 (6) 0,5397 (7)	0,3970 (1) –
	950	SmCo ₅	0,50105 (5)	0,39714 (9)
0,5	700	SmCo ₅	0,50083 (6)	0,39723 (8)
		SmH _{2+x}	0,5396 (3)	–
		Sm ₂ Co ₁₇	0,847 (1)	1,229 (2)
	950	SmCo ₅ SmH _{2+x}	0,50086 (7) 0,538 (6)	0,3972 (1) –

Примітка: * - окрім фази SmCo₅ присутні неідентифіковані продукти фазового перетворення

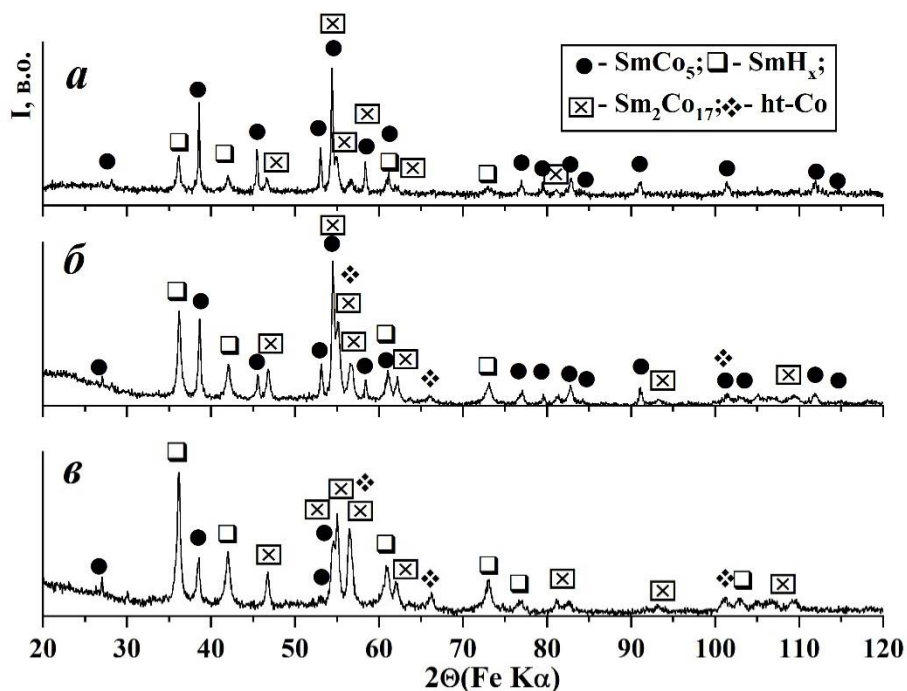


Рисунок 4.2.3 – Дифрактограми сплаву КС37 після взаємодії з воднем за умов *солід* ГД при 700 °C: $P_{H_2} = 0,2$ МПа, витримка у водні 2 год (а); $P_{H_2} = 0,5$ МПа, витримка у водні 2 год (б) та 5 год (в)

Таблиця 4.2.3 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за умов *солід* ГД за режимом *III* (див. рис. 4.2.1)

P_{H_2} , МПа	Фаза	Періоди ґратки, нм	
		a	c
0,2	SmCo ₅	0,50083 (9)	0,3968 (2)
	SmH _{2±x}	0,5400 (3)	–
	Sm ₂ Co ₁₇	0,8476 (4)	1,226 (1)
0,3	SmCo ₅	0,50067 (6)	0,39703 (8)
	SmH _{2±x}	0,5404 (2)	–
	Sm ₂ Co ₁₇	0,8470 (4)	1,2232 (9)
	ht-Co	0,3544 (6)	-
0,4	SmCo ₅	0,50042 (7)	0,3969 (1)
	SmH _{2±x}	0,5399 (1)	–
	Sm ₂ Co ₁₇	0,8459 (1)	1,2219 (4)
	ht-Co	0,3540 (3)	–
0,5	SmCo ₅	0,5002 (2)	0,3971 (2)
	SmH _{2±x}	0,53958 (5)	–
	Sm ₂ Co ₁₇	0,8452 (2)	1,2232 (6)
	ht-Co	0,3546 (3)	–

За тиску водню під час *солід* ГД $P_{H_2} = 0,5$ МПа особливості взаємодії КС37 з воднем досліджено детальніше. Після подачі водню при 200 °С і охолодженні від цієї температури зразка сплаву КС37 у водні (режим *II*, див. рис. 4.2.1) крім SmCo₅ виявлено піки неідентифікованої фази (рис. 4.2.4 *a*, табл. 4.2.4). За всіх інших умов – подачі водню при 700 та 820 °С за режимом *I*; а також при 820 °С за режимом *II* – відбувається гомогенізація основної фази та утворення гідриду самарію (рис. 4.2.4 *б*, табл. 4.2.4).

Таким чином, умови проведення *солід* ГД значною мірою впливають на фазовий склад продуктів взаємодії. Якщо у випадку *звичайного* ГД витримка впродовж 2 год при 640 °С і $P_{H_2} = 0,5$ МПа викликає повне диспропорціонування сплаву КС37 на гідрид самарію і кобальт, то у випадку *солід* ГД навіть при витримці 5 год вдається отримати лише проміжні продукти реакції диспропорціонування – гідрид самарію, кобальт та фазу Sm₂Co₁₇. Слід відмітити, що за умов *солід* ГД перетворення відбуваються, в першу чергу, в Sm₂Co₇, ідентифікованим продуктом яких є гідрид самарію.

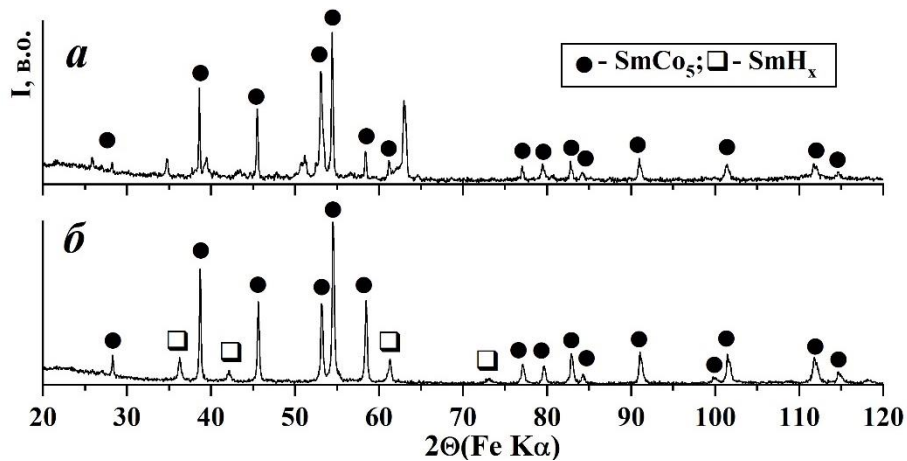


Рисунок 4.2.4 – Дифрактограми сплаву КС37 після взаємодії з воднем при $P_{H_2}=0,5$ МПа: за режимом II водень подано при 200 °С (а); за режимом I водень подано при 820 °С, нагріто до 950 °С (б)

Порівнюючи склад продуктів взаємодії КС37 з воднем за низьких тисків водню (до 0,5 МПа) за умов звичайного [192] і солід ГД [199], бачимо, що вони подібні, але не ідентичні. За низьких температур в обох випадках виявлено $SmCo_5$ та неідентифіковану фазу; відмінність в тому, що у випадку солід ГД додатково встановлено гідрид самарію.

Таблиця 4.2.4 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за умов солід ГД за $P_{H_2} = 0,5$ МПа

Умови взаємодії		Фаза	Періоди ґратки, нм	
$T_{\text{подачі водню,}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max,}}^{\circ}\text{C}$		a	c
200	200	$SmCo_5$	0,50073 (4)	0,39721 (7)
700	950	$SmCo_5$	0,50060 (9)	0,3973 (1)
		SmH_{2+x}	0,5398 (3)	-
820	820	$SmCo_5$	0,50061 (8)	0,3971 (1)
		SmH_{2+x}	0,5404 (2)	-
820	950	$SmCo_5$	0,50021 (7)	0,39690 (9)
		SmH_{2+x}	0,5387 (3)	-

У результаті взаємодії за 700 °С за умов солід ГД утворюється Sm_2Co_{17} , яка не виявлена після звичайного ГД. Раніше нами показано [93], що після витримки 80 хв при 890 °С за тиску $P_{H_2} = 4$ МПа за умов солід ГД утворюються SmH_x та Sm_2Co_{17} . Внаслідок ініційованих воднем фазових

перетворень під низьким тиском під час *солід* ГД у сплаві утворюється суміш фаз SmH_x , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і кобальт [199].

Вище $700\text{ }^\circ\text{C}$ результат взаємодії, за складом фаз, зворотний: після *звичайного* ГД крім SmCo_5 виявлено $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і ht-Co , а після *солід* ГД – SmCo_5 і SmH_x . Враховуючи отримані результати, подальші дослідження зміни структурного та фазового станів сплаву залежно від умов *солід* ГДДР проводилися за тиску водню $0,5$ та $1,0$ МПа.

4.2.2 Зміна фазового та структурного станів під час *солід* ГДДР

Відмінність обробки за режимом *солід* ГДДР полягала в тому, що під час гідрування, диспропорціонування (ГД) вихідний сплав нагрівали у динамічному вакуумі до температури $640\text{ }^\circ\text{C}$, у камеру зі зразком подавали водень до заданого початкового тиску – $0,5$ МПа та $1,0$ МПа і витримували до 5 год. Далі, під час десорбування, рекомбінування (ДР), камеру вакуумували і проводили рекомбінацію нагрівом у вакуумі до температур $700\dots 850\text{ }^\circ\text{C}$, з кроком $50\text{ }^\circ\text{C}$, після чого камеру охолоджували на повітрі [200].

Мікроструктура сплаву у вихідному стані характеризується дендритною структурою (рис. 4.2.5а), у якій чітко ідентифікуються три області: темна, сіра та світло-сіра (рис. 4.2.5б).

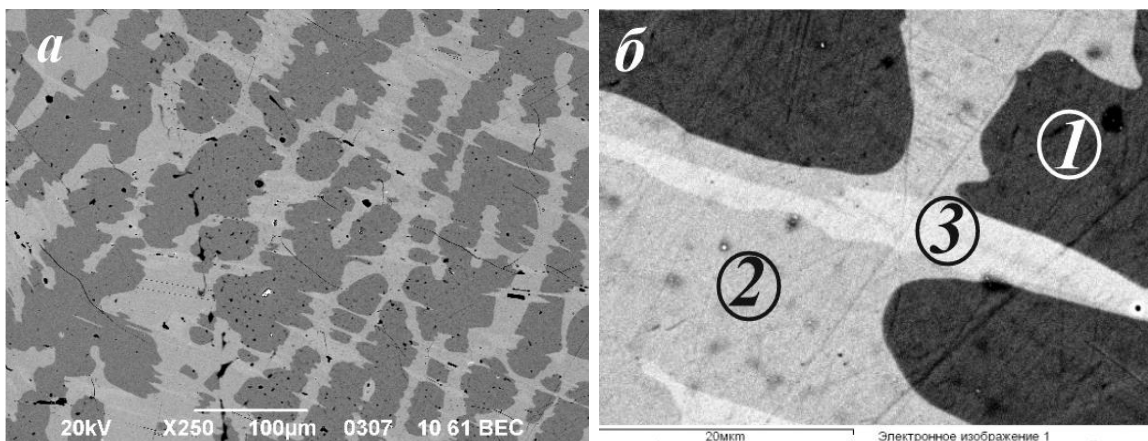


Рисунок 4.2.5 – Мікроструктура сплаву KC37 у вихідному стані:
 1 – SmCo_5 ; 2 – суміш фаз SmCo_5 та Sm_2Co_7 ; 3 – Sm_2Co_7

Елементним аналізом встановлено, що склад дендритів відповідає фазі SmCo_5 (рис. 4.2.5 б, область 1, вміст Sm – 16,9...17,4 ат. %), міждендритні області (рис. 4.2.5 б, область 2) складаються з суміші фаз SmCo_5 і Sm_2Co_7 (вміст Sm – 21,0...21,8 ат. %), у яких ідентифіковано окремі виділення зерен фази Sm_2Co_7 (рис. 4.2.5 б, область 3, вміст Sm – 22,4...22,8 ат. %) [200, 201].

Зміна фазового та структурного станів сплаву КС37 під час диспропорціонування за тиску водню 0,5 МПа. За даних умов відбувається часткове диспропорціонування сплаву. Рентгенівським фазовим аналізом виявлено три фази – феромагнітну SmCo_5 , гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та Co (рис. 4.2.6 а, табл. 4.2.5). Основна феромагнітна фаза SmCo_5 диспропорціонувала частково: її виявлено в сплаві в кількості ~25 об. %.

Мікроструктура частково диспропорціонованого сплаву подібна до мікроструктури вихідного. За невеликого збільшення (рис. 4.2.6 б) чітко розрізняються дві області з різним елементним складом. Співвідношення між кількістю самарію та кобальту в темно-сірій області (з двома відтінками) відповідає складу фази SmCo_5 , а в світло-сірій – Sm_2Co_7 (рис. 4.2.6 б, табл. 4.2.6).

Після травлення мікроструктура сплаву характеризується наявністю чотирьох областей (рис. 4.2.6 в, табл. 4.2.6). Слід звернути увагу, що всі зерна фази SmCo_5 (рис. 4.2.6 в, 1) оточені однаковою смугою продуктів диспропорціонування – високодисперсної суміші $\text{SmH}_{2\pm x}$ та Co (рис. 4.2.6 в, 2). При детальнішому розгляді цієї ділянки (рис. 4.2.6 г) видно, що у диспропорціонованій суміші з розмірами зерен 55...90 нм є залишки фази SmCo_5 у вигляді острівків розміром 1...2 мкм. Трохи темніша за кольором ділянка 3 (рис. 4.2.6 в) характеризується дещо вищим вмістом самарію (табл. 4.2.6) і, найімовірніше, представляє продукти диспропорціонування фази Sm_2Co_7 , тобто також високодисперсну суміш гідриду самарію і кобальту, але з меншим (35...50 нм) розміром зерен (рис. 4.2.6 д). Низький вміст самарію у диспропорціонованій суміші часто

спостерігається на травлених зразках. На нашу думку, це зумовлено вищою хімічною активністю гідридів РЗМ, що призводить до глибшого витравлювання ділянок сплаву, де є гідриди, і зниження інтенсивності характеристичного випромінювання.

Таблиця 4.2.5 – Умови, фазовий склад та характеристики продуктів взаємодії з воднем сплаву КС37 [200]

Умови обробки				Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки, нм	
Режим	P_{H_2} , МПа	T , °С	τ , год			a	c
<i>солід</i> ГД	0,5	640	5	SmCo ₅	24	0,5003(9)	0,3968(3)
				SmH _{2±x}	28	0,5394(1)	–
				Co	48	0,3544(8)	–
ДР	вакуум	700	–	SmCo ₅	26	0,5004(8)	0,3962(1)
				Sm ₂ Co ₁₇	22	0,8394(2)	1,2244(5)
				Sm ₂ Co ₇	52	0,5048(9)	2,4288(8)
ДР	вакуум	750	–	SmCo ₅	36	0,5005(6)	0,3961(7)
				Sm ₂ Co ₁₇	20	0,8394(3)	1,2230(1)
				Sm ₂ Co ₇	44	0,5043(9)	2,4284(7)
ДР	вакуум	800	–	SmCo ₅	63	0,5008(5)	0,3960(6)
				Sm ₂ Co ₇	37	0,5039(7)	2,4357(6)
ДР	вакуум	850	–	SmCo ₅	65	0,5007(8)	0,3962(7)
				Sm ₂ Co ₇	35	0,5040(1)	2,4258(7)
<i>солід</i> ГД	1,0	640	2	SmCo ₅	15	0,5003(1)	0,3971(7)
				SmH _{2±x}	30	0,5396(8)	–
				Co	55	0,3544(4)	–
ДР	вакуум	700	–	SmCo ₅	40	0,5018(1)	0,3948(2)
				Sm ₂ Co ₁₇	20	0,8397(1)	1,2233(4)
				Sm ₂ Co ₇	40	0,5044(1)	2,4325(8)
ДР	вакуум	750	–	SmCo ₅	35	0,5009(7)	0,3958(8)
				Sm ₂ Co ₁₇	22	0,8396(1)	1,2216(6)
				Sm ₂ Co ₇	43	0,5044(8)	2,4284(7)
ДР	вакуум	800	–	SmCo ₅	68	0,5008(4)	0,3958(5)
				Sm ₂ Co ₇	32	0,5045(1)	2,4252(9)
ДР	вакуум	850	–	SmCo ₅	63	0,5013(4)	0,3962(1)
				Sm ₂ Co ₇	37	0,5048(1)	2,4292(8)

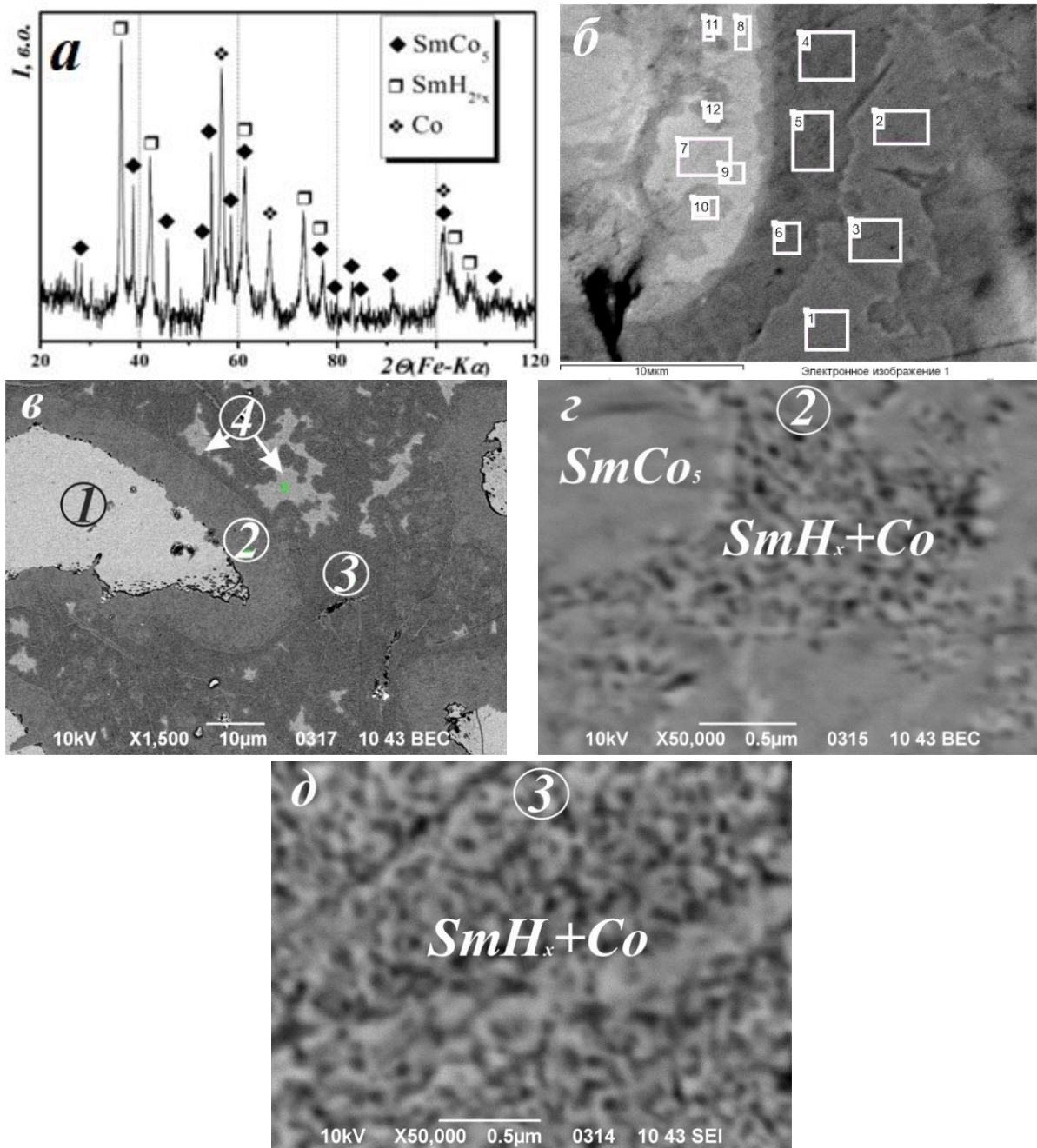


Рисунок 4.2.6 – Дифрактограма (а) та мікроструктура (б-д) сплаву КС37 після *solid* ГД. Тиск водню 0,5 МПа, температура 640 °С, тривалість реакції 5 год: 1 – SmCo_5 ; 2 – суміш SmH_{2+x} та Co (продуктів диспропорціонування фази SmCo_5); 3 – суміш SmH_{2+x} та Co (продуктів диспропорціонування фази Sm_2Co_7); 4 – суміш SmH_{2+x} і Co та залишки Sm_2Co_7

Таблиця 4.2.6 – Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після різних етапів обробки за режимом *солід* ГД

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	нетравлений шліф			травлений шліф	
до рис. 4.2.6					
рис. 4.2.6б	Со	Sm	рис. 4.2.6в	Со	Sm
1-3	82,9-83,4	16,6-17,1	1	83,15-82,92	16,76-17,08
4-6	81,9-83,2	16,8-18,1	2	97,20-97,82	2,18-2,80
7-12	77,0-79,0	21,0-23,0	3	94,37-97,34	2,66-5,63
–	–	–	4	88,10-87,63	11,48-12,37

Фазовий склад та мікроструктура сплаву КС37 після *солід* ГД за тиску водню 1,0 МПа з витримкою 2 год. РФА встановлено, що взаємодія сплаву КС37 з воднем за даних умов – збільшення тиску водню з одночасним скороченням тривалості на етапі диспропорціонування – завершується його частковим розпадом (табл. 4.2.5). Як і в попередньому випадку, через нижчу стабільність фаза Sm_2Co_7 диспропорціонує повністю, а SmCo_5 – частково, мікроструктура сплаву (рис. 4.2.7) подібна до розглянутої вище.

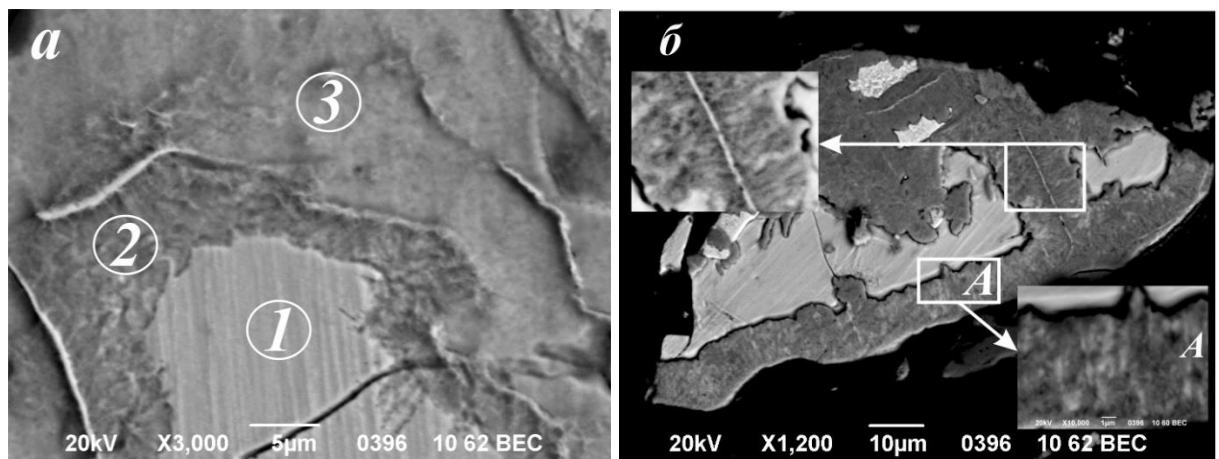


Рисунок 4.2.7 – Мікроструктура сплаву КС37 після *солід* ГД за збільшень $\times 3\,000$ (а) та $\times 1\,200$ (б). Тиск водню 1,0 МПа, температура 640 °С, тривалість реакції 2 год: 1 – SmCo_5 ; 2 – суміш SmH_{2+x} та Со (продуктів диспропорціонування фази SmCo_5); 3 – суміш SmH_{2+x} та Со (продуктів диспропорціонування фази Sm_2Co_7)

Таблиця 4.2.7 – Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після різних етапів обробки за режимом *солід* ГДДР (до рис. 4.2.7 *а*, травлений шліф)

Область аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Со	Sm
1	83,16-83,39	16,84-16,61
2	83,56-84,25	15,75-16,44
3	78,93-81,63	18,37-21,07

На травленому мікрошліфі виявлено три області: залишки вихідної фази SmCo_5 (рис. 4.2.7 *а*, область 1, табл. 4.2.7), оточені областями продуктів її диспропорціонування – сумішшю SmH_{2+x} та Со (рис. 4.2.7 *а*, область 2, табл. 4.2.7), які своєю чергою розділені областями продуктів диспропорціонування фази Sm_2Co_7 (рис. 4.2.7 *а*, область 3, табл. 4.2.7). Продукти диспропорціонування фази Sm_2Co_7 більш дисперсні, ніж SmCo_5 . У смузі продуктів диспропорціонування фази SmCo_5 розмір зерен сягає кількох сотень нанометрів (рис. 4.2.7 *б*, вставка на рисунку). Ймовірно, за цих умов взаємодії також є залишки фази SmCo_5 (рис. 4.2.7 *б*, область А, білі крапління) [200].

Фазовий склад сплаву КС37 після солід ГДДР. Рекомбінування сплаву КС37 проводили нагрівом диспропорціонованих продуктів у вакуумі до температур 700...850 °С. За даними РФА, у результаті десорбування водню за температур 700 та 750 °С зафіксовано утворення разом з фазою SmCo_5 фаз $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та Sm_2Co_7 (рис. 4.2.8 *а*, див. табл. 4.2.5). Підвищення температури ДР до 800 та 850 °С викликає розпад фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та відновлення вихідного фазового складу сплаву (рис. 4.2.8 *б*, див. табл. 4.2.5).

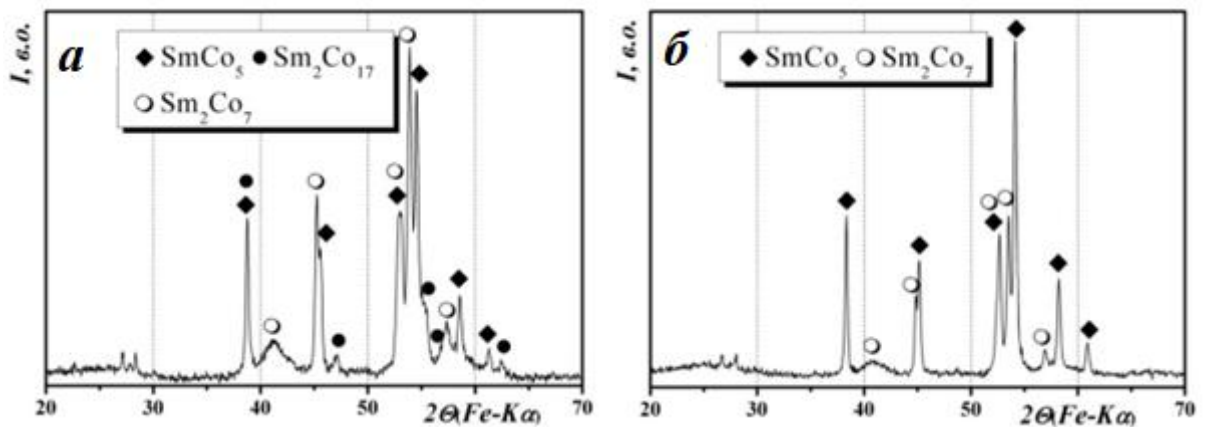


Рисунок 4.2.8 – Дифрактограми сплаву КС37 після десорбування водню за температур 750 (а) та 850 °С (б) з продуктів диспропорціонування отриманих за тиску водню 1,0 МПа, температури 640 °С, тривалості реакції 2 год

Мікроструктура сплаву КС37 після солід ГДДР за тиску водню під час диспропорціонування 0,5 МПа. Після рекомбінування диспропорціонованого сплаву у вакуумі за температури 800 °С його мікроструктура (рис. 4.2.9, табл. 4.2.8) подібна до вихідного сплаву. Обидві встановлені фази після солід ГДДР мають здрібнену мікроструктуру. Фаза Sm_2Co_7 більш високодисперсна, з розміром зерен 40...200 нм (рис. 4.2.9 б, область А), ніж SmCo_5 , зерна якої мають розмір 60 нм...1 мкм (рис. 4.2.9 б, область Б).

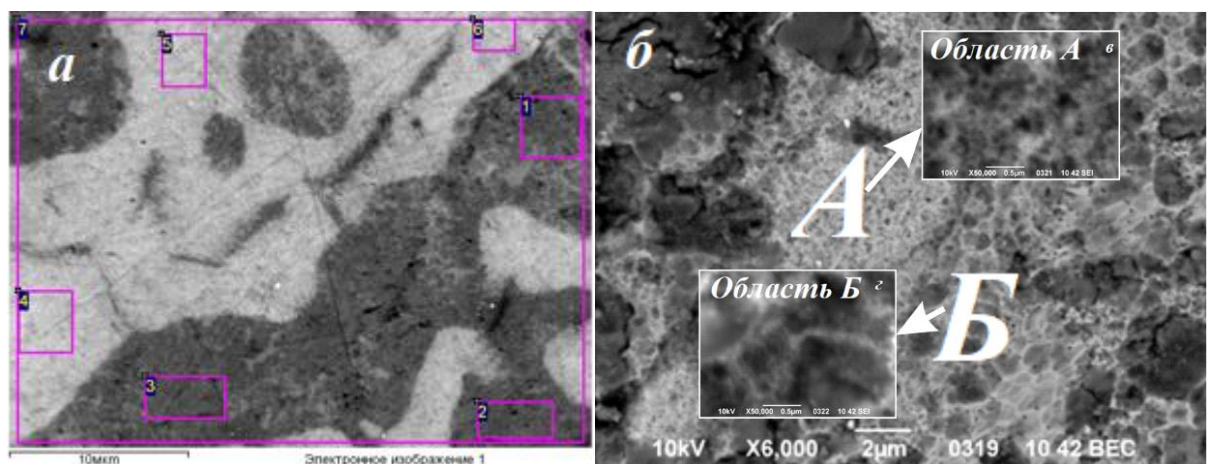


Рисунок 4.2.9 – Мікроструктура сплаву КС37 після солід ГДДР: ділянки аналізу елементного складу (а); області А і Б за збільшення $\times 6\,000$ (б) та $\times 50\,000$ (вставки на рисунку). Тиск водню під час диспропорціонування 0,5 МПа, температура 640 °С, тривалість реакції 5 год; температура під час рекомбінування 800 °С

Таблиця 4.2.8 – Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після різних етапів обробки за режимом *солід* ГДДР (до рис. 4.2.9 *а*, нетравлений шліф)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Со	Sm
1	82,82	17,18
2	82,82	17,18
3	83,20	16,80
4	77,25	22,75
5	77,97	22,03
6	77,36	22,64
7	80,77	19,23

Мікроструктура сплаву КС37 після солід ГДДР: тиск водню під час диспропорціонування 1,0 МПа. Загальний вигляд мікроструктури рекомбінованого за різних температур сплаву КС37 у нетравленому стані подібний (рисунки 4.2.10 та 4.2.11) і демонструє наявність двох областей різного фазового складу. За даними елементного аналізу (табл. 4.2.9), склад компонентів у темних областях відповідає фазі SmCo_5 (рисунки 4.2.10 *б-д* та 4.2.11 *а, б*, область 1), а у світлих – Sm_2Co_7 (рисунки 4.2.10 *б-г, е* та 4.2.11 *а, в*, область 2).

Області фази SmCo_5 мають форму, як правило, видовжених ділянок розмірами $5...7 \times 10...30$ мкм, які оточені фазою Sm_2Co_7 . Відстань між ділянками SmCo_5 становить $2...3$ мкм. У результаті рекомбінування за температури 700°C отримано високодисперсну мікроструктуру, деталі якої розкриваються після травлення шліфа (рис. 4.2.10 *в-е*). Розмір зерен фази SmCo_5 (область 1, рис. 4.2.10 *в*) становить $60...100$ нм (рис. 4.2.10*д*), а фази Sm_2Co_7 (область 2, рис. 4.2.10 *в*) – $60...120$ нм (рис. 4.2.10 *е*) [200].

Підвищення температури рекомбінування сплаву лише на 50°C спричинює кардинальну зміну його морфології (рис. 4.2.11, табл. 4.2.10): області суміші фаз SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.2.11*а, 1*) змінили форму і суттєво зросли їх розміри – від $\sim 20...40$ мкм в ширину до ~ 100 мкм і більше –

в довжину. В кілька разів (до ~ 20 мкм) збільшилася ширина волокон сітки фази Sm_2Co_7 (рис. 4.2.11а, 2).

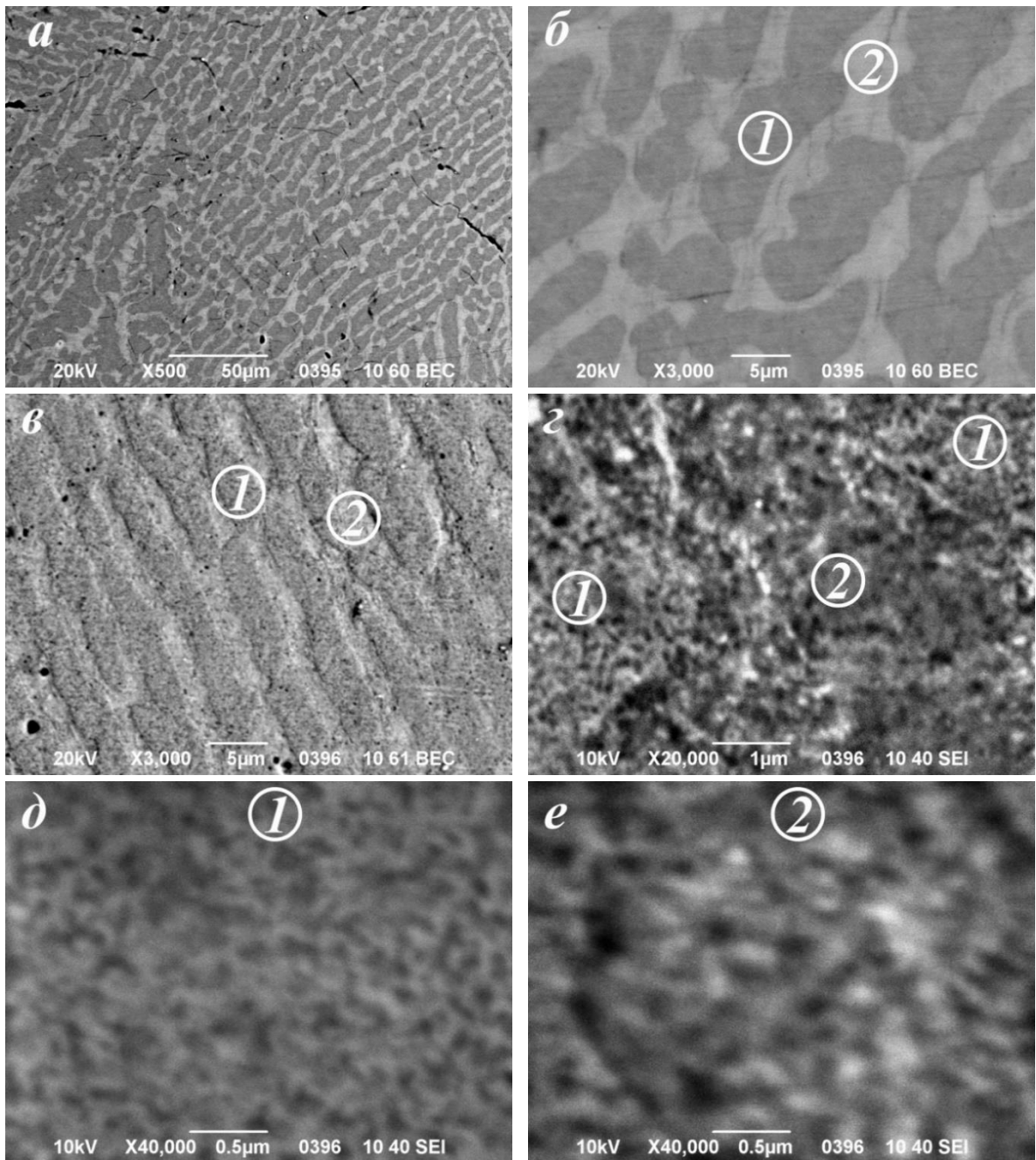


Рисунок 4.2.10 – Мікроструктура сплаву КС37 після десорбування водню за температури $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню $1,0\text{ МПа}$, температури $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тривалості реакції 2 год. Шліфи *a, б* нетравлені, шліфи *в-е* травлені: 1 – SmCo_5 , 2 – Sm_2Co_7

Таблиця 4.2.9 – Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після різних етапів обробки за режимом *солід* ГДДР (рис. 4.2.10)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
нетравлений шліф			травлений шліф		
рис. 4.2.10б	Co	Sm	рис. 4.2.10в	Co	Sm
1	81,92-82,79	17,21-18,08	1	83,25-83,38	16,62-16,75
2	78,18-78,60	21,40-21,82	2	78,27-80,33	19,67-21,73

Детальніший аналіз мікроструктури на травлених шліфах виявив високодисперсну мікроструктуру в обох областях (рис. 4.2.11 б і в, табл. 4.2.10). В області 1 (рис. 4.2.11 б) розміри зерен співрозмірні із зернами фази Sm_2Co_7 в області 2 (рис. 4.2.11 в) і знаходяться в діапазоні 75...125 нм.

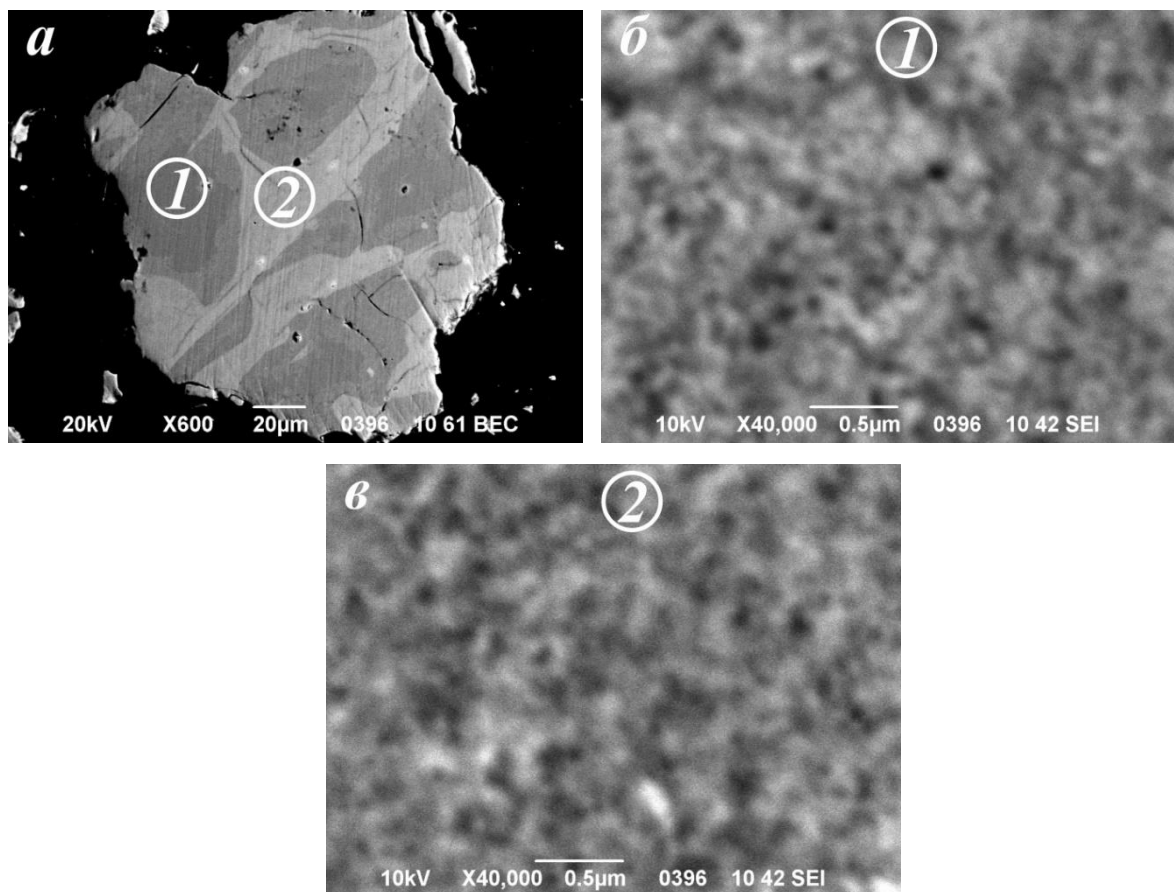


Рисунок 4.2.11 – Мікроструктура сплаву КС37 після десорбування водню за температури 750 °С з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню 1,0 МПа, температури 640 °С, тривалості реакції 2 год. Шліф *a* нетравлений, шліфи *б*, *в* травлені: 1 – SmCo_5 ; 2 – Sm_2Co_7

Таблиця 4.2.10 – Вміст елементів на різних ділянках мікроструктури сплаву КС37 після різних етапів обробки за режимом *солід* ГДДР (рис. 4.2.11)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
нетравлений шліф			травлений шліф		
рис. 4.2.11а	Co	Sm	рис. 4.2.11б,в	Co	Sm
1	83,16-83,38	16,67-16,84	1	83,33-83,57	16,66-16,43
2	77,61-78,56	21,44-22,39	2	78,29-79,27	20,73-21,71

Мікроструктура вихідного та рекомбінованого за температур 800 і 850 °С сплаву КС37 подібна (рисунки 4.2.12 та 4.2.13). Разом з тим сплав, рекомбінований за 800 °С, характеризується меншими за розміром областями фаз SmCo_5 та Sm_2Co_7 (рис. 4.2.12 а), які також мають здрібнену мікроструктуру (рис. 4.2.12 б). На відміну від фази SmCo_5 , розмір зерен якої

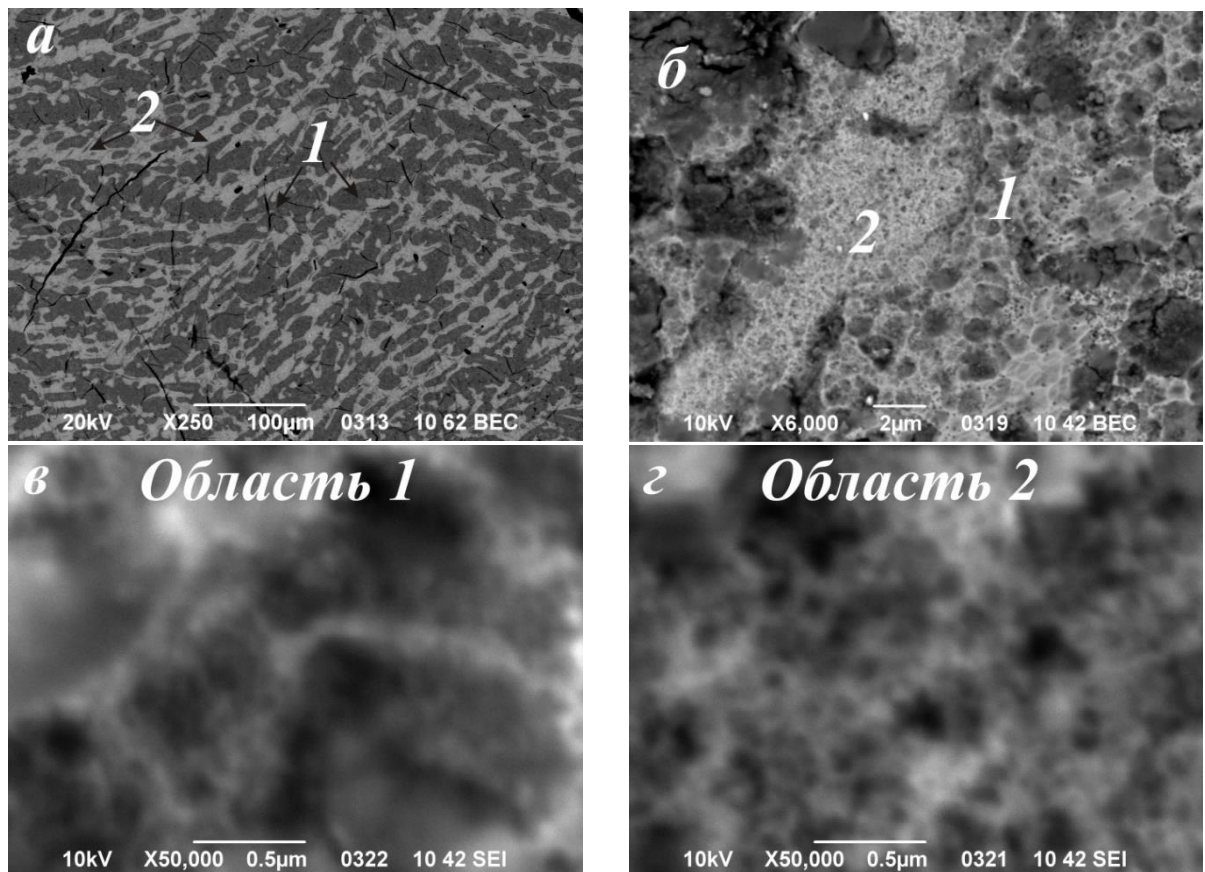


Рисунок 4.2.12 – Мікроструктура сплаву КС37 після десорбування водню за температури 800 °С з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню 1,0 МПа, температури 640 °С, тривалості реакції 2 год. Шліф а нетравлений, шліфи б, в – травлені: 1 – SmCo_5 ; 2 – Sm_2Co_7

за великого збільшення чітко встановити не вдалося (рис. 4.2.12 *в*), фаза Sm_2Co_7 більш високодисперсна і розмір переважної більшості зерен лежить в діапазоні 40...100 нм (рис. 4.2.12 *з*).

Після рекомбінування при 850 °С спостерігається повне відновлення морфології вихідного сплаву як за формою областей фаз SmCo_5 та Sm_2Co_7 (рис. 4.2.13*а*), так і за розміром їх зерен, які не перевищують 1 мкм (рис. 4.2.13 *б*).

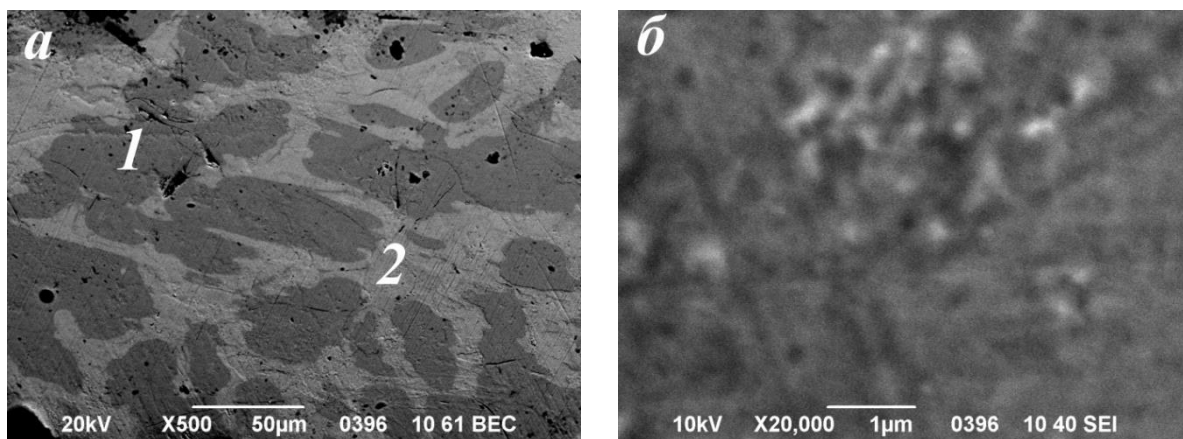


Рисунок 4.2.13 – Мікроструктура сплаву КС37 після десорбування водню за температури 850 °С з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню 1,0 МПа, температури 640 °С, тривалості реакції 2 год. Шліф *а* нетравлений, шліф *б* - травлений: 1 – SmCo_5 ; 2 – Sm_2Co_7

Підсумовуючи отримані результати, можна стверджувати, що у сплаві КС37 реакція диспропорціонування розпочинається з границь зерен феромагнітної фази SmCo_5 . Зокрема, з рис. 4.2.6 видно, що зерна недиспропорціонованої фази SmCo_5 оточені своєрідним поясом продуктів її розпаду – гідриду самарію та кобальту, а також залишків фази SmCo_5 . На прикладі сплавів системи Nd-Fe-V показано [202, 203], що такий механізм диспропорціонування реалізується за рахунок пришвидшення дифузії водню вздовж границь зерен, які характеризуються підвищеною концентрацією дефектів.

На рис. 4.2.14 представлено мікроструктуру сплаву КС37 на ділянці між вихідною та диспропорціонованою областями фази SmCo_5 [200, 201, 204], детальний аналіз якої дозволив встановити таке. Повністю диспропорціонована область (1 на рис. 4.2.14), яка складається з суміші

гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ та Co , змінюється областю 2, в якій окрім високодисперсної суміші $\text{SmH}_{2\pm x}$ і Co присутні залишки недиспропорціонованої фази SmCo_5 . В області 3 виявлено лише своєрідну коміркову морфологію продуктів диспропорціонування в конгломератах фази SmCo_5 . Области 4 і 5 відповідають фазі SmCo_5 . Відмінність мікроструктури цих областей, на нашу думку, може бути пов'язана з тим, що в області 4 присутні високодисперсні зародки продуктів диспропорціонування.

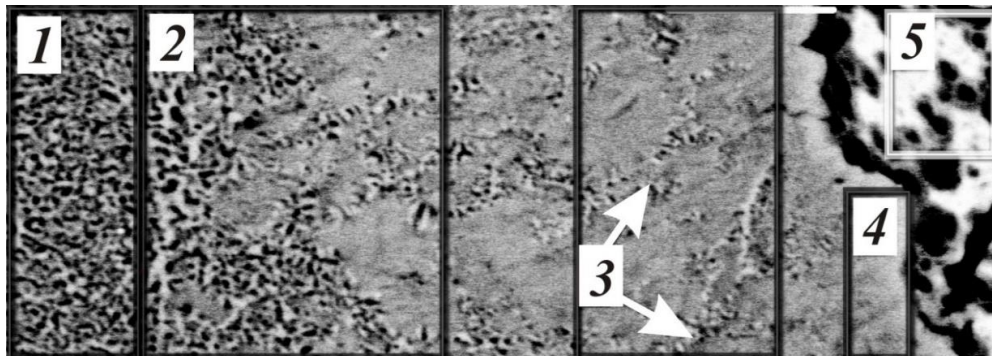


Рисунок 4.2.14 – Мікроструктура сплаву КС37 між диспропорціонованою та вихідною областями фази SmCo_5 [200]

Таким чином, реакція диспропорціонування розпочинається по границях зерен і поширюється до їх центру, при цьому навколо зерен утворюється своєрідний пояс, який складається з суміші сітки продуктів диспропорціонування (гідриду самарію та кобальту), в комірках якої розташовані залишки недиспропорціонованої фази SmCo_5 [200]. Таким чином, існує принципова можливість отримання в результаті диспропорціонування мікроструктури, в якій залишки феромагнітної фази рівномірно розподілені по усьому об'єму сплаву. Ці залишки можуть служити центрами кристалізації фази SmCo_5 під час рекомбінування [195] та сприяти виникненню анізотропної мікроструктури.

На рис. 4.2.15 узагальнено результати впливу тиску водню під час диспропорціонування та температури рекомбінування на фазовий склад сплаву КС37. За тиску водню $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа тривалість реакції диспропорціонування становила 5 год, а за $P_{\text{H}_2} = 1,0$ МПа – 2 год. Як видно

з рисунка, за температур рекомбінування 700...750 °С у сплаві присутні три фази: SmCo_5 , Sm_2Co_7 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а за температур рекомбінування 800...850 °С фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ зникає.

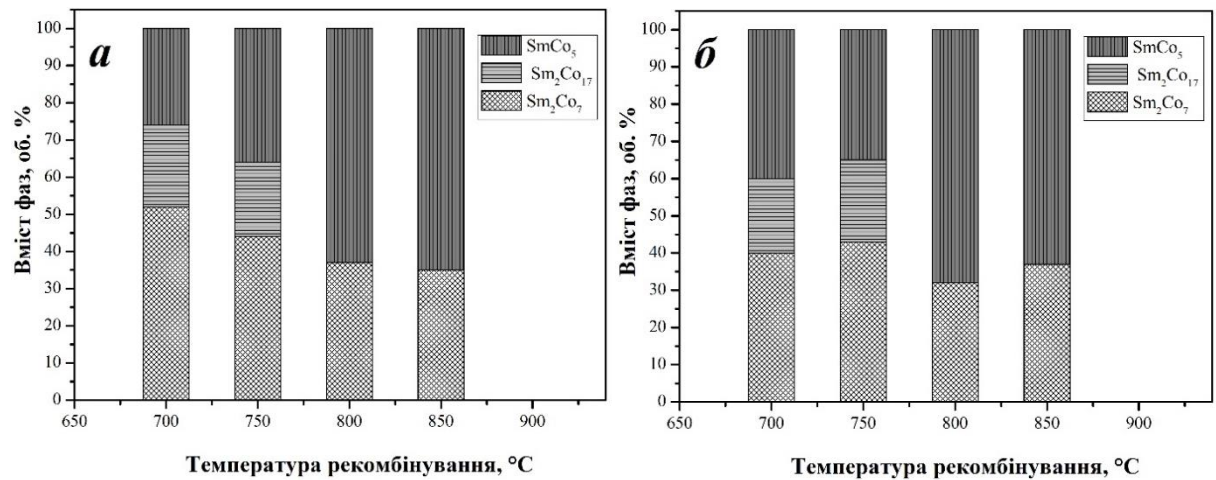


Рисунок 4.2.15 – Залежність вмісту фаз у сплаві КС37 від температури рекомбінування, тиск на етапі *солід* ГД становив $P_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ МПа}$ (а) та 1,0 МПа (б)

Таким чином, отримані результати свідчать, що умови диспропорціонування не мають суттєвого впливу на кількісний вміст фаз у рекомбінованому сплаві, а також на їх структурно-геометричні параметри.

4.3 Вплив ультразвукової обробки на продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при нагріві до 640 °С

Кінетика ініційованих воднем фазових перетворень залежить від швидкості дифузії компонентів сплаву. З літературних даних відомо, що під впливом ультразвуку в сталях, сплавах на основі алюмінію, міді, нікелю тощо на порядок пришвидшуються дифузія та самодифузія компонентів, що пояснюють значним зростанням кількості дефектів кристалічної будови [205-209]. З огляду на це, нами досліджено вплив ультразвукової обробки на особливості ініційованих воднем фазових перетворень у самарій-кобальтових феромагнітних сплавах на основі сполуки SmCo_5 . При цьому вплив температури на продукти ініційованих воднем фазових перетворень під додатковою дією ультразвуку досліджено

за тиску водню $P_{H_2} = 0,5$ МПа, за температур 200, 500, 625, 900 та 950 °С, тобто вище температур фазових перетворень, зафіксованих за умов звичайного гідрування, диспропорціонування (див. рис. 4.1.1). Вплив тиску водню досліджено за температур 640 та 950 °С. Враховуючи, що основна феромагнітна фаза $SmCo_5$ за умов звичайного ГД частково розпадається на гідрид самарію та $ht-Co$ за температури 640 °С, додатково досліджено вплив тривалості витримки за цієї температури на її кількісний вміст за умов дії ультразвуку [174].

Вплив ультразвукової обробки на продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за тиску $P_{H_2} = 0,5$ МПа. Після нагріву сплаву за даних умов до 200...500 °С окрім фази $SmCo_5$, яка залишається стабільною, виявлено проміжні продукти перетворення фази Sm_2Co_7 (рис. 4.3.1 а, б, табл. 4.3.1).

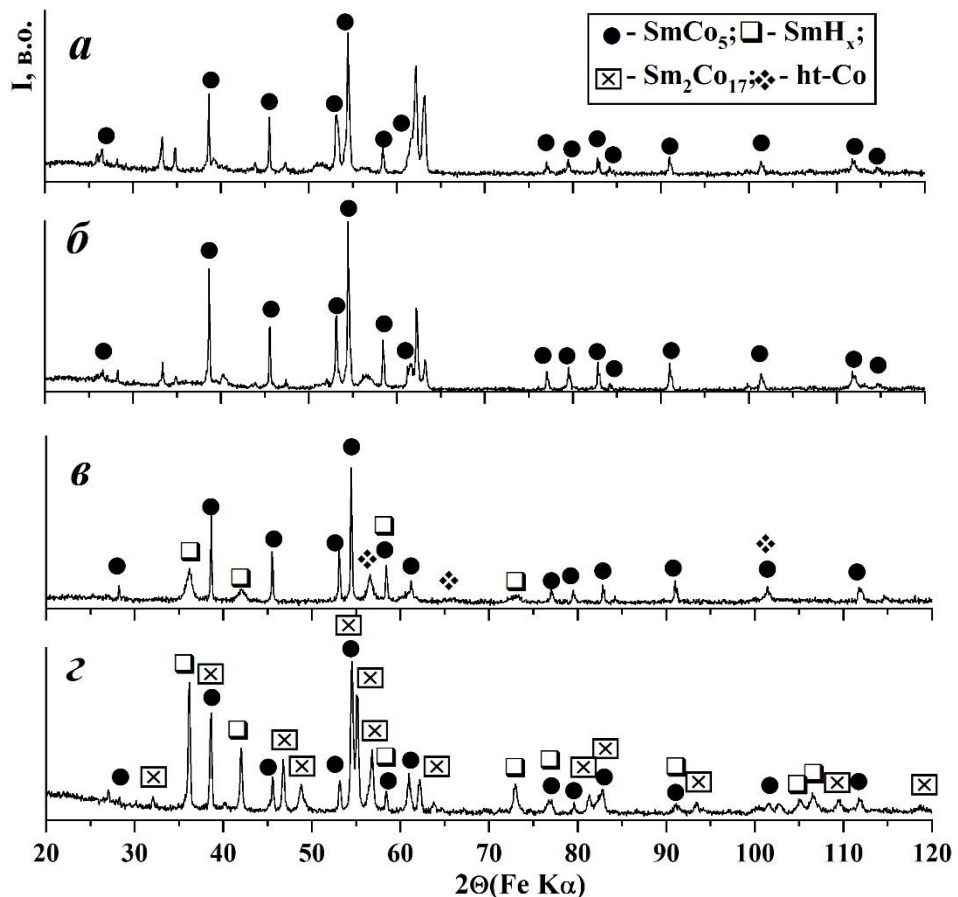


Рисунок 4.3.1 – Дифрактограми сплаву КС37 після нагріву у водні при $P_{H_2} = 0,5$ МПа під впливом ультразвуку до 200 °С (а); 500 °С (б); 625 °С (в) та 950 °С з витримкою 1 год (з); ультразвуковий вплив розпочато за температури 200 °С

За температури 625 °С серед продуктів взаємодії додатково до основної фази SmCo_5 виявлено гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та високотемпературну модифікацію кобальту (рис. 4.3.1 в, табл. 4.3.1). За температур вище 900 °С замість кобальту зафіксовано фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (табл. 4.3.1). Додатково досліджено вплив температури початку ультразвукового впливу (200 або 930 °С) на склад продуктів взаємодії після нагріву у водні до 950 °С з витримкою 1 год. В обох випадках виявлено однаковий фазовий склад – SmCo_5 , $\text{SmH}_{2\pm x}$ та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.3.1 г, табл. 4.3.1). Відмінність полягає лише у ступені диспропорціонування основної фази SmCo_5 , вміст якої у випадку дії ультразвуку від 200 °С становить 21,6 об. % порівняно з 42,0 об. % при дії ультразвуку від 930 °С [174].

Таблиця 4.3.1 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа за додаткового впливу ультразвуку

Умови взаємодії		Фаза	Періоди ґратки, нм	
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	τ , ГОД		a	c
200	-	SmCo_5^*	0,50069(4)	0,39722(5)
500	-	SmCo_5^*	0,50049(4)	0,39711(6)
625	-	SmCo_5	0,50064 (5)	0,39696 (9)
		$\text{SmH}_{2\pm x}$	0,5401 (2)	-
		ht-Co	0,3547 (3)	-
900	-	SmCo_5	0,50007(6)	0,3971(1)
		$\text{SmH}_{2\pm x}$	0,5392(4)	-
		$\gamma\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	0,8454(5)	1,2224(4)
950 ¹	1	SmCo_5	0,50002 (8)	0,3971 (1)
		$\text{SmH}_{2\pm x}$	0,5403 (1)	-
		$\gamma\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	0,8452 (1)	1,2224 (4)
950 ²	1	SmCo_5	0,50007 (5)	0,39744 (8)
		$\text{SmH}_{2\pm x}$	0,5400 (1)	-
		$\gamma\text{-Sm}_2\text{Co}_{17}$	0,8466 (1)	1,2218 (3)

Примітки: ¹⁾ – дія ультразвуку від 200 °С; ²⁾ – дія ультразвуку від 930 °С; * – окрім фази SmCo_5 присутні неідентифіковані продукти фазового перетворення

Вплив ультразвукової обробки на продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за температури 640 °С. Ультразвукова обробка сплаву КС37 за даної температури у водні при $P_{H_2} = 0,2 \dots 0,5$ МПа завершується повним розпадом домішкової фази Sm_2Co_7 на гідрид самарію та кобальт (рис. 4.3.2, табл. 4.3.2).

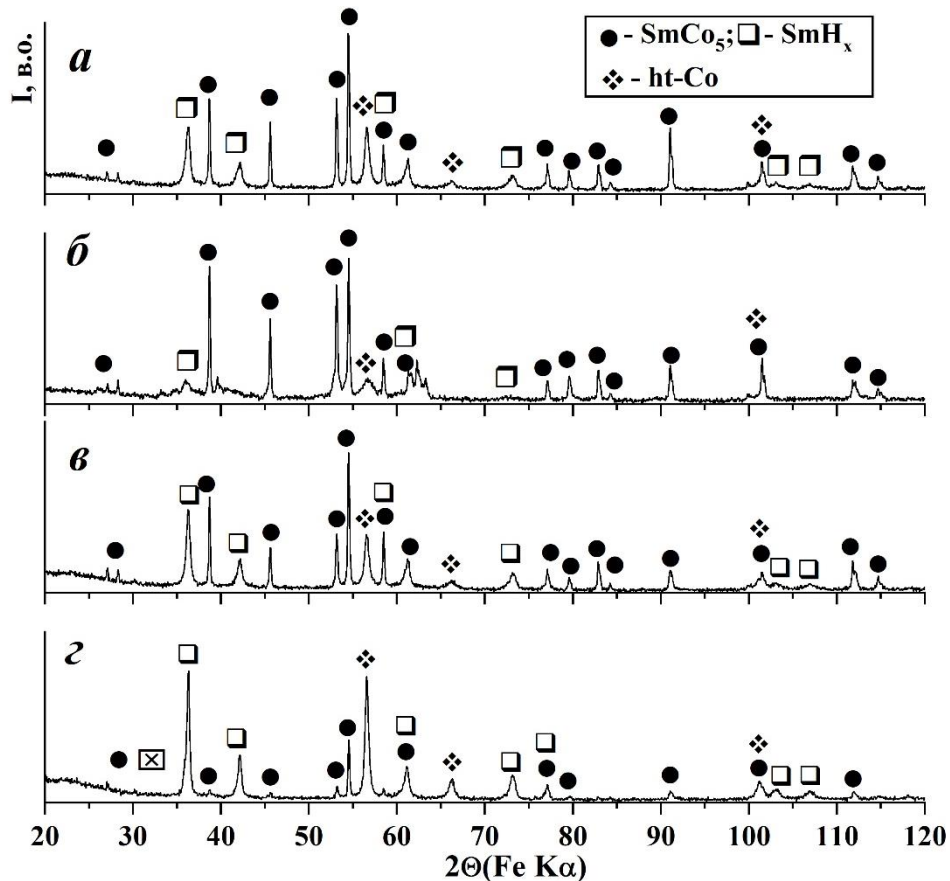


Рисунок 4.3.2 – Дифрактограми сплаву КС37 після нагріву під впливом ультразвуку до 640 °С у водні за $P_{H_2} = 0,2$ МПа (а); 0,3 МПа (б); 0,5 МПа (в) та 0,5 МПа з витримкою впродовж 2 год (з)

З підвищенням тиску водню від 0,2 до 0,3 МПа відносна кількість SmH_{2+x} зменшується (рис. 4.3.2 а і б, табл. 4.3.2). Важливо відмітити, що зміна співвідношення інтенсивностей піків фази $SmCo_5$ може свідчити про текстурованість порошку за даних умов взаємодії (рис. 4.3.2 б). Ультразвукова обробка із застосуванням витримки впродовж 2 год за температури 640 °С не впливає на склад продуктів взаємодії, серед яких так само виявлено $SmCo_5$, SmH_x та Co , за усіх досліджуваних тисків водню $P_{H_2} = 0,2-0,5$ МПа (рис. 4.3.2 з, табл. 4.3.3).

Таблиця 4.3.2 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при 640 °С за додаткового впливу ультразвуку

P_{H_2} , МПа	Фаза	Періоди ґратки, нм		Об'ємна частка фаз, об. %
		a	c	
0,2	SmCo ₅	0,50048 (4)	0,39692 (6)	47,8
	SmH _{2±x}	0,53931 (6)		19,8
	ht-Co	0,3544 (1)	-	32,4
0,3	SmCo ₅	0,50045 (7)	0,3968 (1)	64,8
	SmH _{2±x}	0,5388 (9)	-	18,8
	ht-Co	сліди	-	16,5
0,4	SmCo ₅	0,50050 (8)	0,39656 (9)	41,8
	SmH _{2±x}	0,5391 (1)	-	24,0
	ht-Co	0,3542 (1)	-	34,2
0,5	SmCo ₅	0,50042 (7)	0,3968 (1)	44,4
	SmH _{2±x}	0,5390 (1)	-	24,2
	ht-Co	0,3546 (1)	-	31,3

Ступінь розпаду SmCo₅, судячи зі зменшення відносної інтенсивності її піків, зростає з ростом тиску водню. Так, за $P_{H_2} = 0,2$ МПа її вміст становить майже 22 об. %, тоді як при $P_{H_2} = 0,5$ МПа лише 13 об. % (табл. 4.3.3).

Таблиця 4.3.3 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при 640 °С з витримкою 2 год за додаткового впливу ультразвуку

P_{H_2} , МПа	Фаза	Періоди ґратки, нм		Об'ємна частка фаз, об. %
		a	c	
0,2	SmCo ₅	0,50028 (8)	0,3964 (1)	21,8
	SmH _{2±x}	0,5389 (2)	-	25,3
	ht-Co	0,3544 (1)	-	52,9
0,3	SmCo ₅	0,5005 (1)	0,3968 (2)	15,3
	SmH _{2±x}	0,53942 (9)	-	28,1
	ht-Co	0,35444 (7)	-	56,6
0,4	SmCo ₅	0,50027 (7)	0,3966 (1)	13,3
	SmH _{2±x}	0,53919 (9)	-	28,7
	ht-Co	0,35437 (7)	-	58,0
0,5	SmCo ₅	0,5001 (1)	0,3969 (1)	13,1
	SmH _{2±x}	0,53912 (6)	-	30,3
	ht-Co	0,35454 (7)	-	56,6

Вплив ультразвукової обробки на продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем за температури 950 °С. Необхідно відмітити, що нагрів сплаву

КС37 до вказаної температури у вакуумі з одночасною дією ультразвуку супроводжується його гомогенізацією (табл. 4.3.4). Після нагріву за цих умов у водні за тисків $P_{H_2} = 0,3 \dots 0,4$ МПа на основі домішкової фази Sm_2Co_7 утворюються гідрид SmH_{2+x} та фаза Sm_2Co_{17} (рис. 4.3.3 а, табл. 4.3.4). У результаті витримки впродовж 5 год за $P_{H_2} = 0,4$ МПа додатково встановлено наявність ht-Co з одночасним зниженням об'ємної частки фаз $SmCo_5$ та Sm_2Co_{17} (рис. 4.3.3 б, табл. 4.3.4).

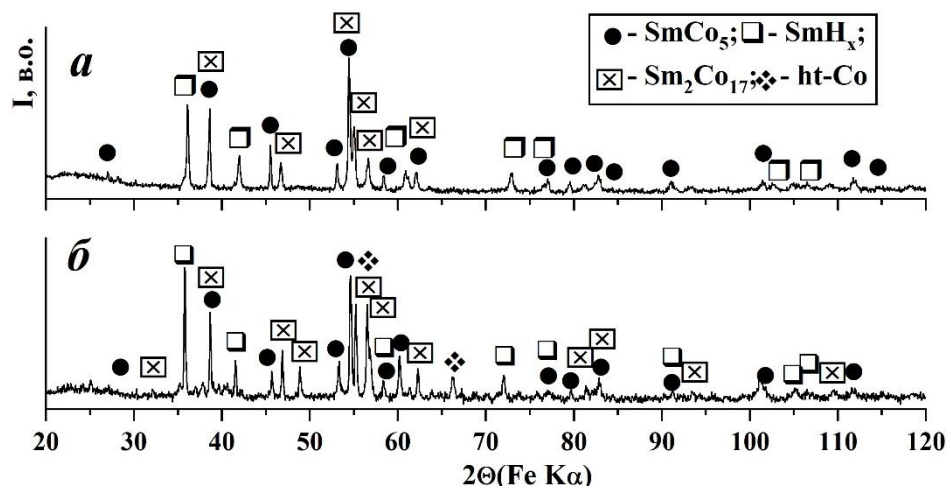


Рисунок 4.3.3 – Дифрактограми сплаву КС37 після нагріву під впливом ультразвуку у водні при $P_{H_2} = 0,4$ МПа до 950 °С (а) та 950 °С з витримкою $\tau = 5$ год (б)

Збільшення тиску водню до $P_{H_2} = 0,5$ МПа викликає розпад фази Sm_2Co_{17} та зменшення вмісту фази $SmCo_5$ (табл. 4.3.4). Таким чином, отримані результати дозволяють стверджувати, що застосування дії ультразвуку під час водневої обробки сплаву КС37 методом гідрування, диспропорціонування за тиску водню $P_{H_2} = 0,2 \dots 0,5$ МПа практично не впливає на фазовий склад продуктів взаємодії. Найсуттєвіша відмінність виявлена у випадку застосування ультразвуку за $P_{H_2} = 0,3$ та $0,4$ МПа з нагрівом до 950 °С. Якщо після звичайного ГД виявлено гідрид самарію та $SmCo_5$, то під впливом ультразвуку додатково зафіксовано фазу Sm_2Co_{17} . Крім того, зростає ступінь диспропорціонування фази $SmCo_5$ у випадку застосування додаткової ультразвукової обробки під час ГД за тисків водню

Таблиця 4.3.4 – Продукти взаємодії сплаву КС37 з воднем при 950 °С за додаткового впливу ультразвуку

Умови взаємодії		Фаза	Періоди ґратки, нм		Об'ємна частка фаз, об. %
P_{H_2} , МПа	T_{max} , °С		a	c	
Вакуум	950	SmCo ₅	0,50064(3)	0,39720(5)	57,7
		Sm ₂ Co ₇	0,5045(5)	2,437(4)	42,3
0,3	950	SmCo ₅	0,50069(5)	0,39721(8)	47,6
		SmH _{2±x}	0,54124(9)	-	9,3
		γ-Sm ₂ Co ₁₇	0,8464(2)	1,2237(7)	43,1
0,4	950	SmCo ₅	0,50054(4)	0,39725(6)	31,1
		SmH _{2±x}	0,54071(5)	-	13,4
		γ-Sm ₂ Co ₁₇	0,8463(3)	1,2249(9)	55,4
0,4 τ = 5 год	950	SmCo ₅	0,4991 (1)	0,3975 (1)	21,9
		SmH _{2±x}	0,5458 (1)	-	13,0
		γ-Sm ₂ Co ₁₇	0,8436 (2)	1,2210 (4)	44,5
		ht-Co	0,3546 (1)	-	20,6
0,5	950	SmCo ₅	0,5002(3)	0,3963(2)	17,6
		SmH _{2±x}	0,5398(5)	-	13,7
		ht-Co	0,3540(2)	-	68,7

$P_{H_2} = 0,2$ та $0,3$ МПа з нагрівом до 640 °С та витримкою впродовж 2 год. У результаті дії ультразвуку, за вказаних умов, кількість фази SmCo₅ серед продуктів диспропорціонування така сама, як і у випадку звичайного ГД, але з витримкою впродовж 5 год. За температури 950 °С застосування ультразвуку також знижує вміст фази SmCo₅ за усіх досліджених тисків водню $P_{H_2} = 0,2-0,5$ МПа. Тобто ультразвукова обробка пришвидшує ініційовані воднем фазові перетворення у досліджуваній системі, сприяє появі кристалографічної текстури та здійснює гомогенізаційний вплив. Однак необхідно відмітити, що з точки зору формування анізотропної дрібнодисперсної структури додатковий вплив ультразвукової обробки не забезпечує бажаного ефекту. З огляду на це та приймаючи до уваги літературні дані стосовно можливості диспропорціонування сплавів внаслідок помелу у водні, нами оцінено перспективність застосування такого підходу, як альтернативного варіанта водневої обробки методом ГДДР, для керованої зміни фазово-структурного стану та властивостей сплаву КС37.

4.4 Вплив механотермічної обробки у водні на фазовий та структурний стани сплаву на основі SmCo_5

4.4.1 Вплив умов помелу у водні на фазовий склад

Для формування дрібнозеренної структури у феромагнітних сплавах системи самарій-кобальт застосовано підхід, який полягає у проведенні механохімічного диспропорціонування в водні в планетарному млині. При цьому сплав насичували воднем до певної концентрації і мололи у водні під певним тиском з використанням камери та мелючих куль з нержавіючої сталі. Змінні параметри помелу: тиск водню в камері; частота обертання камери млина; тривалість процесу. Насичували сплав воднем у камері планетарного млина під тиском 0,9 МПа. Насичений воднем сплав розмелювали під тиском з абсолютними значеннями 0,9; 0,35 і 0,2 МПа. Значення тиску водню вибрані з метою забезпечення помелу:

- сплаву з насиченим гідридом сполуки SmCo_5 (β -гідрид) – за тиску 0,9 МПа;
- сплаву зі сумішню α -твердого розчину водню у SmCo_5 та β -фази гідриду ($\text{SmCo}_5\text{H}_{0,25 < x < 3}$) – за тиску 0,35 МПа;
- сплаву із α -твердим розчином водню у SmCo_5 – за тиску 0,2 МПа.

Тривалість помелу становила від 5 хв до 24 год, частота обертання 100...600 об./хв. З метою десорбування водню продукти помелу нагрівали у вакуумі зі швидкістю 5 °C/хв до максимальної температури 950 °C [210].

Вплив частоти обертання камери млина та тиску водню на фазовий склад КС37 після помелу. Після насичення сплаву воднем під $P_{\text{H}_2} = 0,9$ МПа тиск знижували до 0,35 МПа (оскільки рівноважний тиск десорбції водню з гідриду SmCo_5H_x становить 0,33 МПа [211]).

Після механохімічної взаємодії сплаву КС37 з воднем у планетарному млині з частотою обертання камери млина 100 об./хв і тривалістю 10, 15, 20, 40 і 60 хв встановлено перетворення домішкової фази Sm_2Co_7 (рис. 4.4.1 а,

табл. 4.4.1), тоді як основна феромагнітна фаза SmCo_5 залишається стабільною. Продукти перетворення фази Sm_2Co_7 подібні до виявлених раніше після взаємодії за підвищених температур з воднем низьких тисків [197] (див. розділи 4.1 та 4.2). Зі зменшенням часу взаємодії кількість кристалічних продуктів перетворення домішкових фаз зростає.

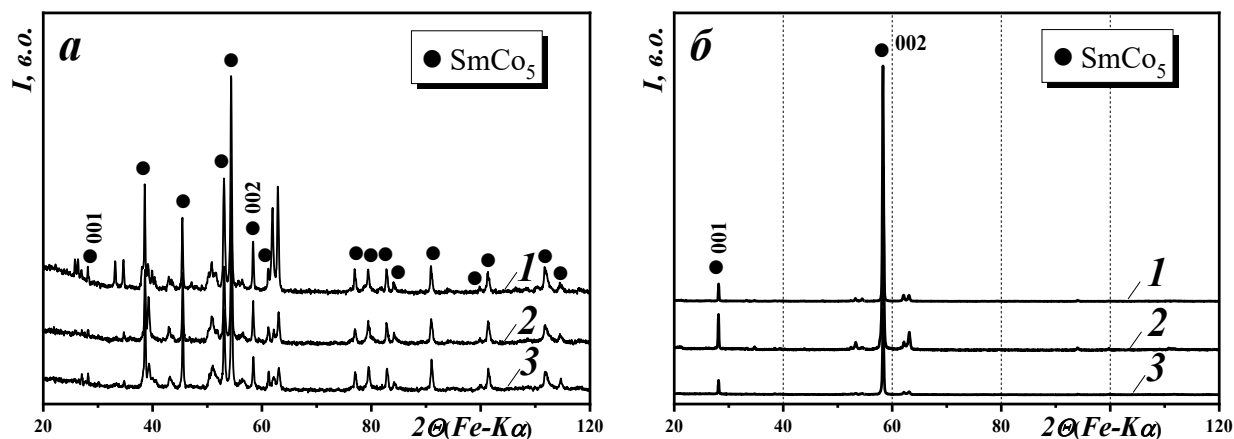


Рисунок 4.4.1 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 100 об/хв тривалістю 20 (1), 40 (2) та 60 хв (3): початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

Значне зростання інтенсивностей ліній (001) та (002) фази SmCo_5 на дифрактограмах, знятих на орієнтованих у магнітному полі порошках (рис. 4.4.1 б), свідчить про їх текстурування за даних умов.

Підвищення частоти обертання камери млина до 300 об./хв (за тривалості помелу 10 хв) викликає аморфізацію домішкової фази Sm_2Co_7 , про що свідчить розширення її піків на дифрактограмі (рис. 4.4.2 а). Феромагнітна фаза SmCo_5 залишається стабільною (табл. 4.4.1). Частинки отриманого порошку текстуруються (рис. 4.4.2 б) зі ступенем текстури, рівним 0,0129.

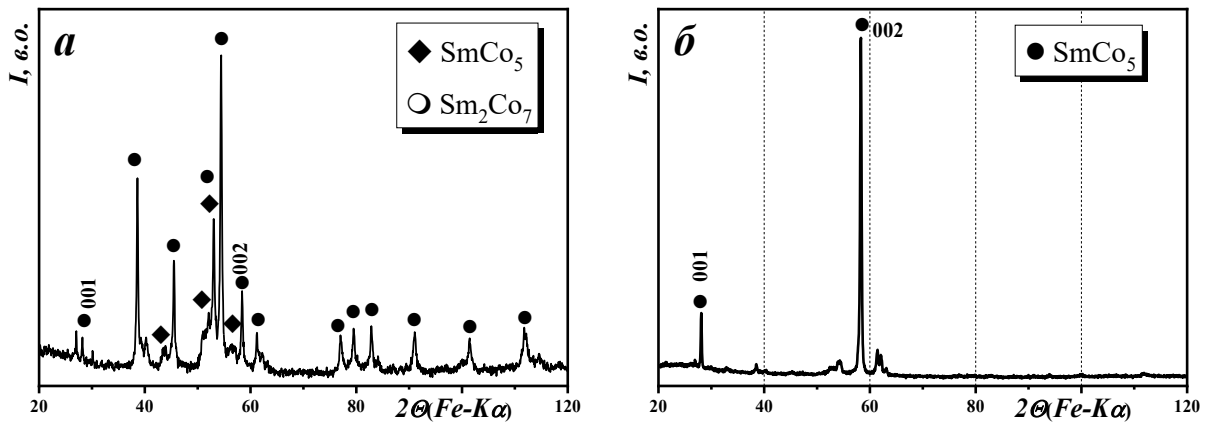


Рисунок 4.4.2 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 300 об./хв тривалістю 10 хв: початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

Підвищення частоти обертання камери планетарного млина під час механохімічної обробки сплаву КС37 до 400 об./хв супроводжується зростанням напружень у феромагнітній фазі SmCo_5 та здрібненням її мікроструктури [182], про що свідчить збільшення ширини піків на дифрактограмах (рис. 4.4.3 а, табл. 4.4.1). Крім того, за найнижчої тривалості помелу (10 хв) виявлено значне розширення піків фази Sm_2Co_7 , яка за тривалості помелу 20 та 30 хв повністю аморфізується. Ступінь текстурованості порошку зменшується зі зростанням тривалості взаємодії (рис. 4.4.3 б). Зокрема, зі збільшенням тривалості помелу від 10 до 20 хв ступінь текстури зменшується від 0,0167 до 0,076.

Після помелу сплаву в водні впродовж 10, 20 і 30 хв за частоти обертання камери млина 500 об./хв тривалістю 10, 20 і 30 хв рентгенівським фазовим аналізом встановлено феромагнітну фазу SmCo_5 в сильнонапруженому стані та гало рентгеноаморфних продуктів (рис. 4.4.4 а, табл. 4.4.1). Піки, виявлені за малих кутів, найбільш ймовірно, належать оксиду кобальту [212]. Утворення оксиду кобальту може бути спричинене високою дисперсністю Co , який виділився внаслідок

диспропорціонування домішкової фази Sm_2Co_7 . За даних умов взаємодії текстуру виявлено лише за найкоротшого часу взаємодії, 10 хв, (рис. 4.4.4 б). Ступінь текстури в цьому випадку становить 0,113.

Таблиця 4.4.1 – Умови помелу сплаву КС37 у планетарному млині в водні, його продукти та їх кристалографічні характеристики

Режими обробки			Фаза	Параметри ґратки	
Частота обертання камери млина, об./хв	P_{H_2} , МПа	τ		a , нм	c , нм
600	0,9-0,9	1 год	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ht-Co	0,829(4) 0,354(6)	1,22(1) –
600	0,9-0,9	10 год	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ht-Co	0,819(3) 0,355(8)	1,23(1) –
600	0,9-0,9	24 год	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ht-Co	0,825(2) 0,3558(8)	1,232(9) –
600	0,9-0,35	5 хв	SmCo_5	0,5004(7)	0,3970(9)
600	0,9-0,35	10 хв	SmCo_5	0,499(1)	0,399(1)
600	0,9-0,35	20, 30, 45 хв	SmCo_5	Рентгеноаморфні	
600	0,9-0,35	1 год	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co	Рентгеноаморфні	
600	0,9-0,35	24 год			
600	0,9-0,2	24 год	$\text{SmH}_{2\pm x}$ SmCo_5	Рентгеноаморфні	
500	0,9-0,35	10 хв	SmCo_5	0,5006(7)	0,397(1)
500	0,9-0,35	20 хв	SmCo_5	0,4999(1)	0,3979(1)
500	0,9-0,35	30 хв	SmCo_5	0,4999(1)	0,3978(1)
400	0,9-0,35	10 хв	SmCo_5 Sm_2Co_7	0,5011(5) сліди	0,3970(7) –
400	0,9-0,35	20 хв	SmCo_5	0,5006(1)	0,3977(8)
400	0,9-0,35	30 хв	SmCo_5	0,5005(8)	0,3978(1)
300	0,9-0,35	10 хв	SmCo_5 Sm_2Co_7	0,5013(6) сліди	0,3972(8) –
100	0,9-0,35	20хв.	SmCo_5 $\text{SmH}_{2\pm x}$	5,015(5) сліди	3,975(6) –
100	0,9-0,35	40 хв	SmCo_5 $\text{SmH}_{2\pm x}$	5,008(3) сліди	3,971(9) –
100	0,9-0,35	60 хв	SmCo_5 $\text{SmH}_{2\pm x}$	5,003(7) сліди	3,967(5) –

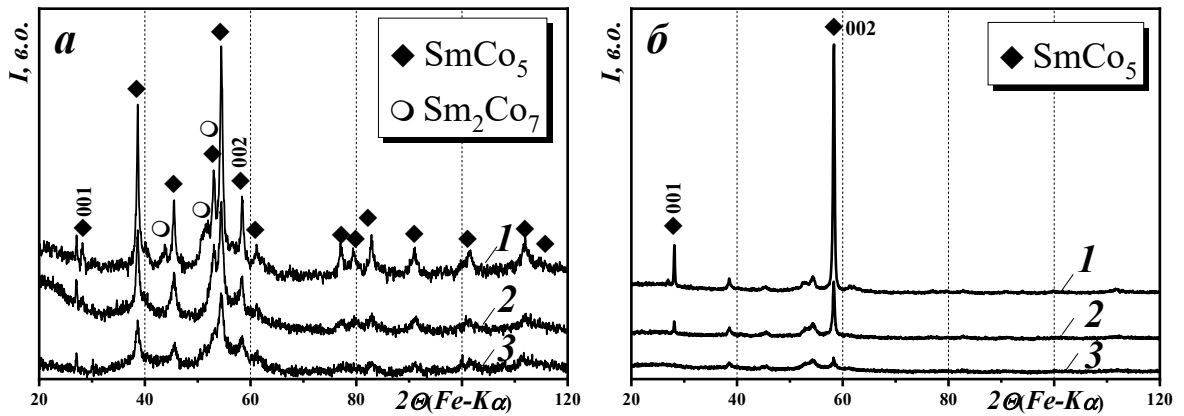


Рисунок 4.4.3 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання 400 об./хв тривалістю 10 (1), 20 (2) та 30 хв (3): початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

У результаті помелу сплаву КС37 у водні тривалістю 5, 10, 20, 30 та 45 хв за частоти обертання камери планетарного млина 600 об./хв серед продуктів взаємодії фази Sm_2Co_7 або продуктів її перетворень не виявлено (рис. 4.4.5 а, табл. 4.4.1). Збільшення тривалості помелу супроводжується розширенням піків фази SmCo_5 , що свідчить про зростання механічних напружень та здрібнення мікроструктури. Після орієнтування в магнітному полі текстуру виявлено лише у порошку, отриманому помелом упродовж 5 хв (рис. 4.4.5 б).

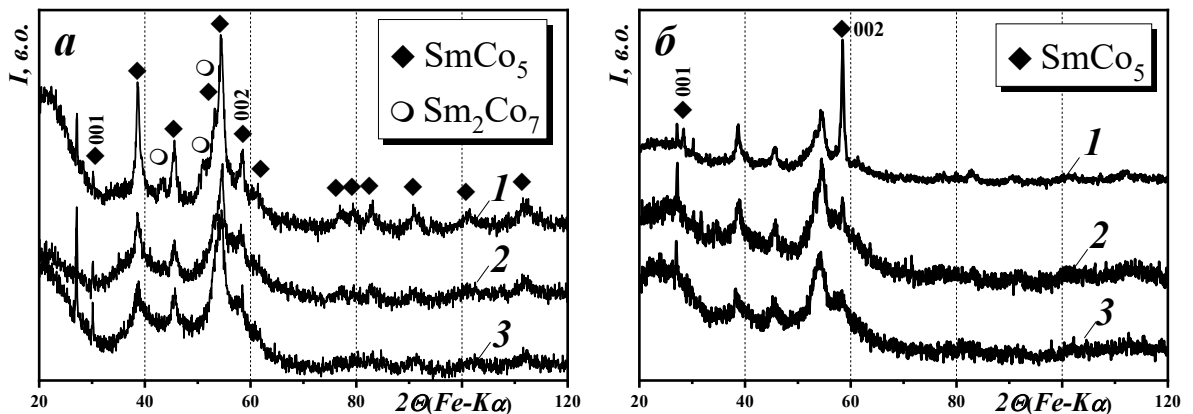


Рисунок 4.4.4 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання 500 об./хв тривалістю 10 (1), 20 (2) та 30 хв (3): початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

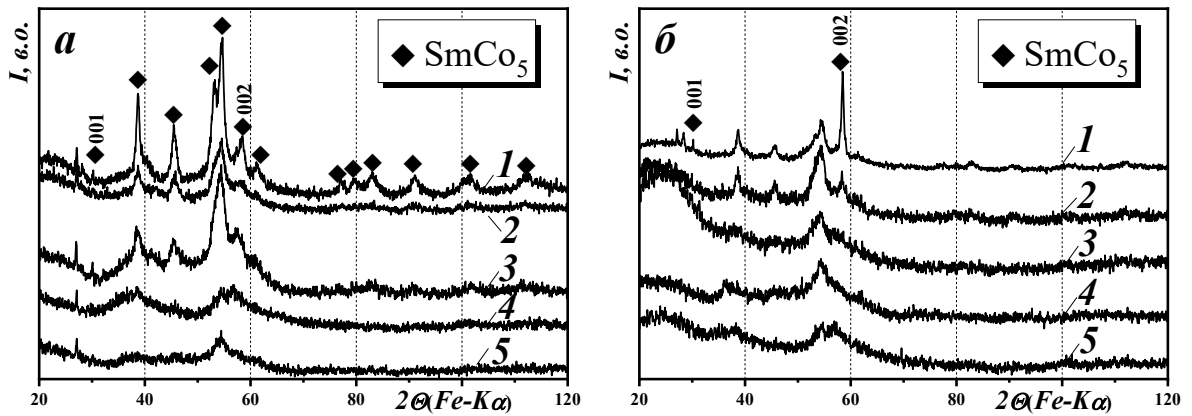


Рисунок 4.4.5 – Дифрактограми сплаву KC37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 600 об./хв тривалістю 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) та 45 хв (5): початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

Повного диспропорціонування сплаву KC37 помелом у водні за частоти обертання камери млина 600 об./хв вдалося досягти помелом упродовж 1...24 год (рис. 4.4.6 а, табл. 4.4.1). Продуктами взаємодії є гідрид SmH_{2+x} та ht-Co у рентгеноаморфному стані. Порошки, отримані за даних умов, в магнітному полі не орієнтуються (рис. 4.4.6 б).

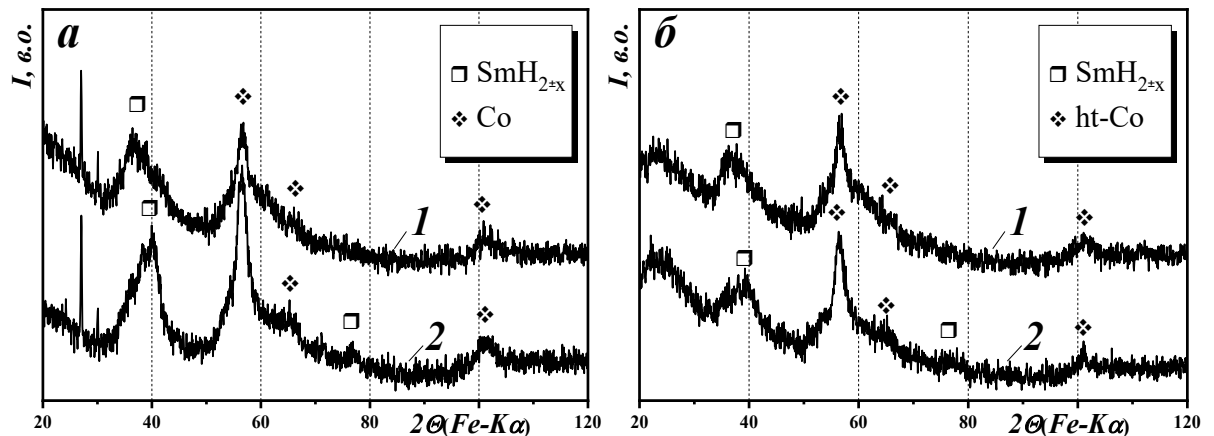


Рисунок 4.4.6 – Дифрактограми сплаву KC37, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 600 об./хв тривалістю 1 (1) та 24 (2) год: початковий тиск під час помелу – 0,35 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

Якщо за частоти 600 об./хв під час помелу тиск водню знизити до 0,2 МПа, серед продуктів взаємодії ідентифіковано гідрид SmH_{2+x} та фазу SmCo_5 в аморфному стані (рис. 4.4.7).

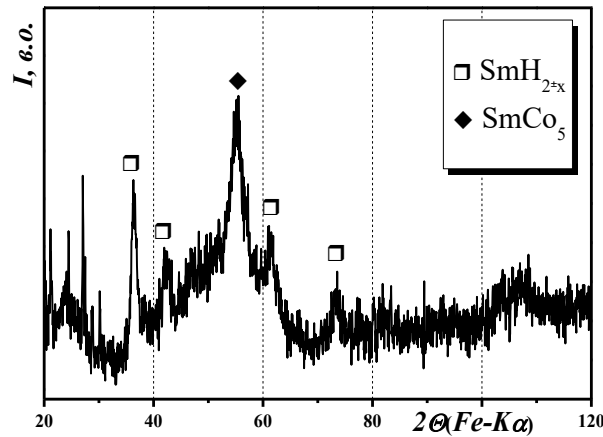


Рисунок 4.4.7 – Дифрактограми сплаву КС37 після помелу в планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 600 об./хв тривалістю 24 год: початковий тиск під час помелу – 0,2 МПа, тиск насичення сплаву воднем – 0,9 МПа

Фазовий склад сплаву КС37 після помелу у водні за тиску 0,9 МПа. Дослідження зміни фазового складу сплаву КС37 унаслідок підвищення тиску водню під час помелу до $P_{\text{H}_2} = 0,9$ МПа виконували за частоти обертання камери планетарного млина 600 об./хв, за тривалості помелу 1, 10 та 24 год.

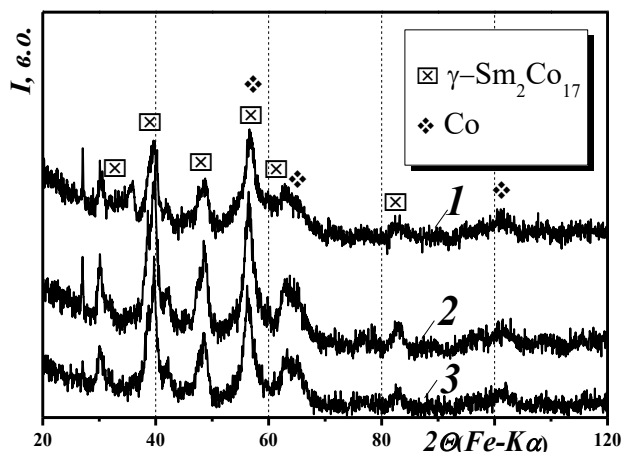


Рисунок 4.4.8 – Дифрактограми порошку сплаву КС37, отриманого помелом у планетарному млині у водні за частоти обертання камери млина 600 об./хв тривалістю 1 (1), 10 (2) та 24 год (3): тиск під час насичення сплаву воднем та помелу 0,9 МПа

Серед продуктів взаємодії ідентифіковано сполуку $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та ht-Co (рис.4.4.8, табл. 4.4.1). Враховуючи, що відносний вміст Sm у вихідних фазах сплаву SmCo_5 та Sm_2Co_7 вищий, ніж в $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, можна припустити, що частина самарію знаходиться в аморфному стані. З метою відновлення вихідного фазового стану сплаву нами детально досліджено вплив умов вакуумної термічної обробки на зміну фазового складу порошків сплаву КС37, отриманих помелом у водні.

4.4.2 Фазовий склад продуктів помелу після вакуумного відпалу

Аналіз кривих десорбції водню з продуктів помелу (рис. 4.4.9) виявив залежність температурних інтервалів десорбції водню від умов помелу. Так, під час дегазації водню у вакуум з продуктів, отриманих при $P_{\text{H}_2} = 0,35$ МПа, з частотою обертання камери планетарного млина 100, 300 та 400 об./хв, зафіксовано інтенсивний пік виділення водню в інтервалі температур 110...200 °С (рис. 4.4.9 *a*).

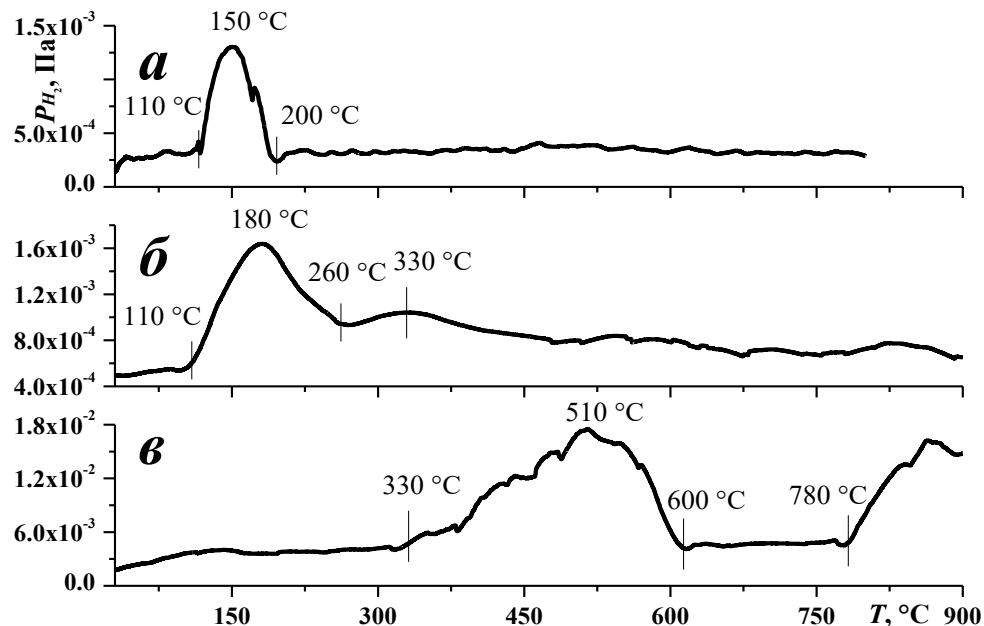


Рисунок 4.4.9 – Зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі сплаву КС37, меленого у водні за початкового тиску водню: 0,35 МПа, частота обертання 100 (*a*) та 500 (*б*) об./хв; 0,9 МПа, частота обертання 600 (*в*) об./хв

З порошку, отриманого за частоти обертання камери млина 500 об./хв, водень виділяється в дещо ширшому температурному інтервалі –

110...260 °С, також спостерігається додатковий пік за 330 °С (рис. 4.4.9 б). Крім того, характер десорбції водню суттєво змінюється у випадку помелу за тиску водню 0,9 МПа (рис. 4.4.9 в). Зафіксовано два широкі піки виділення водню за температур 330..600 °С та від 780 до 950 °С [210].

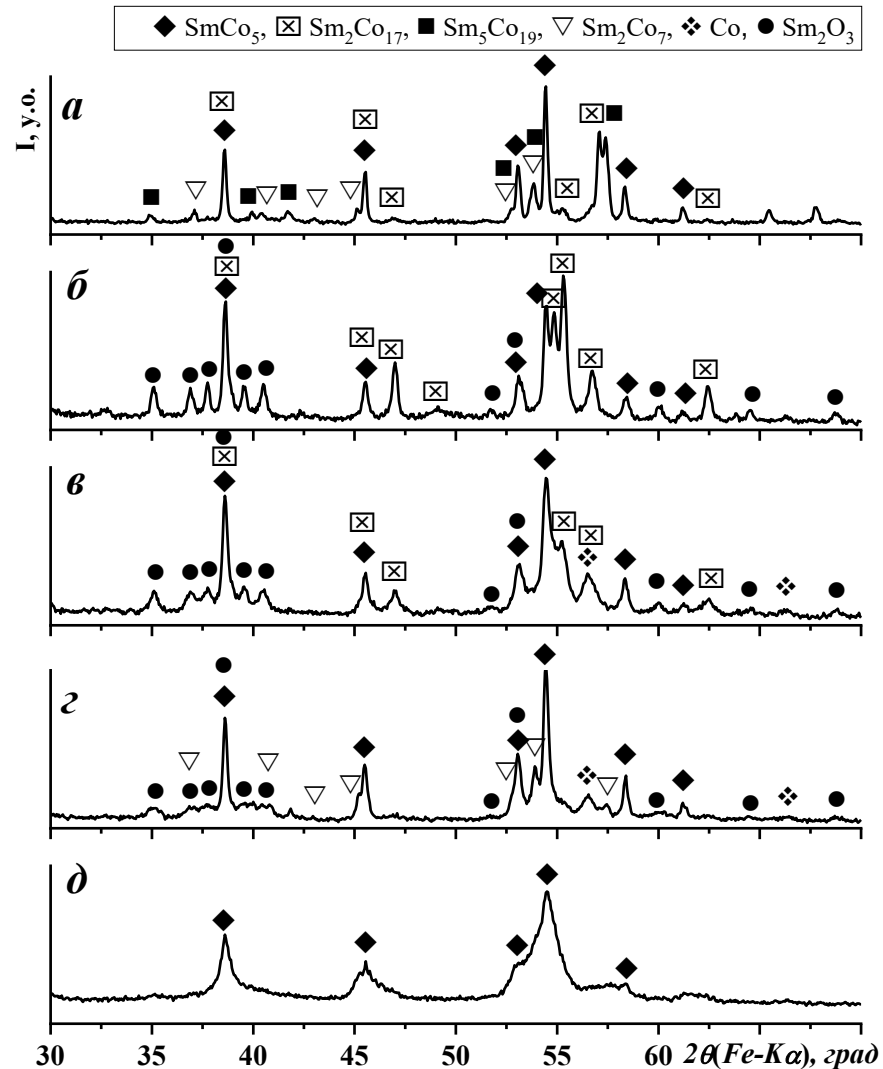


Рисунок 4.4.10 – Дифрактограми сплаву КС37 після помелу та вакуумної термообробки за температури 800 °С, частота обертання 100 (а) та 400 об./хв (б); 700 °С, частота обертання 400 (в) та 300 об./хв (г); 650 °С, частота обертання 600 об./хв (д). Умови помелу: тиск насичення сплаву воднем 0,9 МПа, початковий тиск під час помелу 0,35 МПа, тривалість помелу 10 хв, виняток – помел при 100 об./хв – 20 хв

У результаті десорбції водню за температур 700, 750 та 800 °С з продуктів, отриманих помелом при $P_{H_2} = 0,35$ МПа з частотою обертання камери млина 100 об./хв тривалістю 20 та 40 хв, РФА виявлено фази

SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Sm_2Co_7 та $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ (рис. 4.4.10 а, табл. 4.4.2). При цьому домінуючою фазою у всіх випадках є феромагнітна фаза SmCo_5 , а враховуючи дуже близьку кристалографічну спорідненість фаз Sm_2Co_7 та $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ і, відповідно, накладання їх піків на дифрактограмах, ці фази доволі складно розділити та визначити їх кількісне співвідношення. Фазовий склад порошків, отриманих помелом за частоти обертання камери планетарного млина 300, 400, 500 та 600 об./хв тривалістю до 30 хв, після десорбції водню за температур 800 та 950 °С представлений двома феромагнітними фазами – SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а також виявлено оксид самарію Sm_2O_3 (рис. 4.4.10 б, табл. 4.4.2).

Таблиця 4.4.2 – Умови обробки та фазовий склад сплаву КС37

Помел			Термообробка у вакуумі			
Частота обертання камери, об./хв	Тривалість помелу, хв	Фазовий склад	Температура, °С	Фазовий склад	Об'ємна частка фаз, об. %	
100	20	SmCo_5 , неідентифіковані продукти	700, 750, 800	SmCo_5	40-55	
	40			$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	20-35	
				Sm_2Co_7	15-20	
				$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$	10-15	
300	10	SmCo_5 у напруженому стані	700	SmCo_5	50	
				Sm_2Co_7	20	
				ht-Co	20	
				Sm_2O_3	10	
300	10			750	SmCo_5	30-45
400				$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	35-45	
				700, 750	ht-Co	5
					Sm_2O_3	15
300 400	10		Sm_2Co_7 в аморфному стані	800	SmCo_5	25-35
					$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	45-60
				Sm_2O_3	10-15	
400	20, 30			700, 750, 800	SmCo_5	45-60
500	10, 20			950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	30-50
600	10			700, 750, 800, 850	Sm_2O_3	5-10
600	20, 30			950		

Необхідно звернути увагу, що умови помелу та температура подальшої вакуумної обробки впливають на кількісне співвідношення між

феромагнітними фазами. Так, фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ домінує після десорбування водню за нагріву в вакуумі до $800\text{ }^\circ\text{C}$ з порошків, отриманих помелом упродовж 10 хв з частотою 300 об./хв, а також після десорбування водню за температур $700\dots 800\text{ }^\circ\text{C}$ з порошків, розмелених при 400 об./хв. У інших випадках переважає фаза SmCo_5 (табл. 4.4.2). За температур десорбції водню 700 та $750\text{ }^\circ\text{C}$ з порошку, отриманого помелом упродовж 10 хв за частоти обертання камери планетарного млина 300 та 400 об./хв, додатково виявлено ht-Co (рис. 4.4.10 в, табл. 4.4.2) [210]. Крім того, рекомбінування за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву, розмеленого впродовж 10 хв з частотою обертання камери млина 300 об./хв, завершується утворенням фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ замість Sm_2Co_7 (рис. 4.4.10 з, табл. 4.4.2). Серед продуктів десорбування водню за температур $520\dots 650\text{ }^\circ\text{C}$ ідентифіковано лише феромагнітну фазу SmCo_5 (рис. 4.4.10 д, табл. 4.4.2). Різний фазовий склад порошків, отриманих помелом тривалістю 30, 45 та 60 хв за частоти обертання камери млина 600 об./хв, спричинює відмінність фазового складу продуктів рекомбінування при $950\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 4.4.3). Так, у результаті десорбції водню зі сплаву, меленого протягом 30 хв, домінує фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, також виявлено оксид самарію та сліди фази SmCo_5 (рис. 4.4.11 а, табл. 4.4.3).

Таблиця 4.4.3 – Фазовий склад сплаву КС37 після вакуумної термообробки за температури $950\text{ }^\circ\text{C}$ порошку, отриманого помелом за частоти обертання камери млина 600 об./хв, початковий тиск водню під час помелу 0,35 МПа

Тривалість помелу, хв	Фазовий склад	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
30	SmCo_5	15	0,499(1)	-	0,395(1)
	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	80	0,8391(3)	-	1,2209(8)
	Sm_2O_3	5	1,414(7)	0,361(1)	0,884(5)
45	SmCo_5	80	0,5002(6)	-	0,3966(6)
	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	20	0,8406(1)	-	1,2228(8)
60	SmCo_5	70	0,5001(2)	-	0,3967(3)
	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	25	0,841(4)	-	1,22(1)
	$\text{SmH}_{2\pm x}$	5	0,545(2)	-	-

Після десорбції водню із порошоків, мелених 45 хв, оксиду самарію не виявлено, крім того, змінюється співвідношення фаз – переважає SmCo_5 (рис. 4.4.11 б, табл. 4.4.3). Залишки гідриду самарію були додатково виявлені серед продуктів рекомбінації порошоків, мелених протягом 60 хв (рис. 4.4.11 в, табл. 4.4.3).

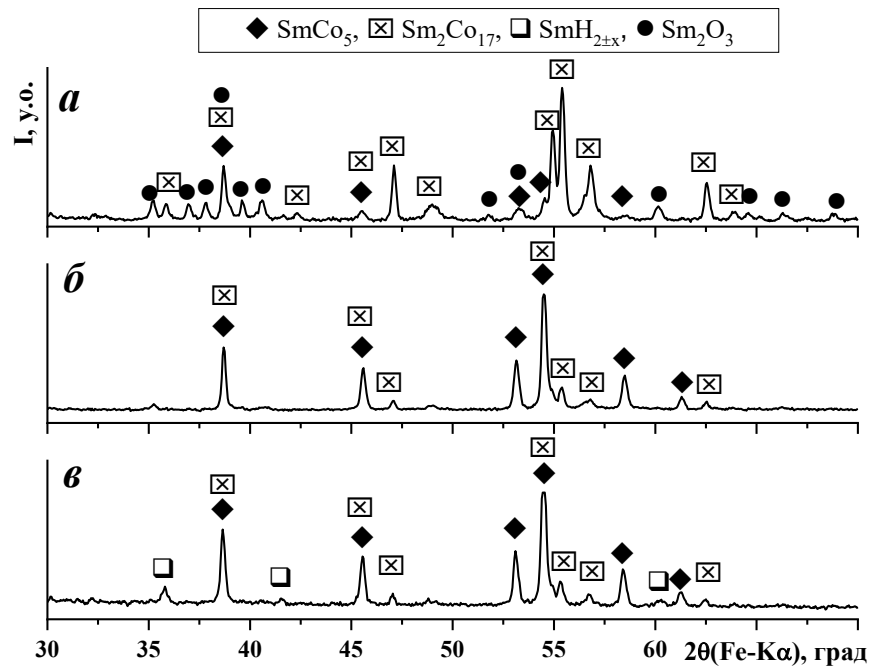


Рисунок 4.4.11 – Дифрактограми сплаву KC37 після помелу та вакуумної термообробки за температури 950 °С. Умови помелу: частота обертання 600 об./хв, тривалість помелу 30 (а), 45 (б) та 60 хв (в), тиск насичення сплаву воднем 0,9 МПа, початковий тиск під час помелу 0,35 МПа

Необхідно відмітити, що незважаючи на різний фазовий склад порошоків, мелених упродовж 1 год під початковим тиском водню, рівним 0,35 і 0,9 МПа, продукти їх рекомбінації аналогічні приведеним на рис. 4.4.11 в. Це суміш феромагнітних фаз SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і незначної кількості гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ (табл. 4.4.4). Виняток становлять порошки, мелені протягом 24 год. Для них такий фазовий склад – SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, сліди $\text{SmH}_{2\pm x}$ – було зафіксовано після десорбції водню за температури 910 °С (рис. 4.4.12 а), тоді як після нагріву до 950 °С замість SmCo_5 утворюється фаза Sm_2Co_7 (рис. 4.4.12 б, табл.4.4.4).

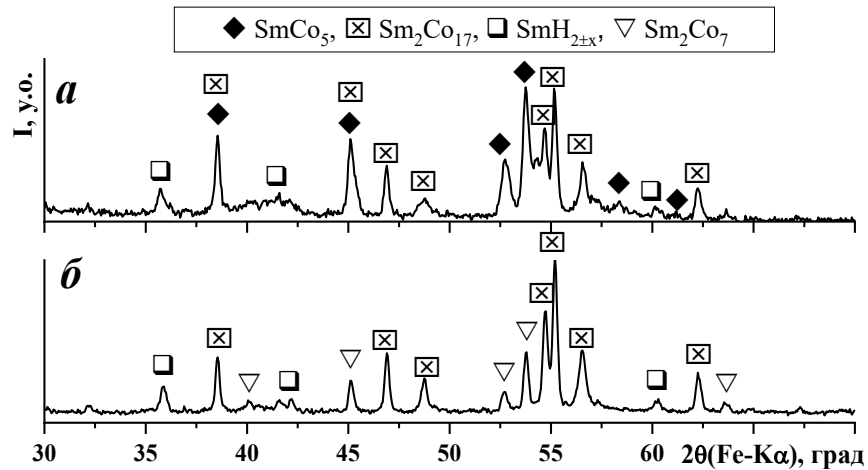


Рисунок 4.4.12 – Дифрактограми сплаву КС37 після помелу та вакуумної термообробки за температури 910 (а) та 950 °С (б). Умови помелу: частота обертання 600 об./хв, тривалість помелу 24 год, тиск насичення сплаву воднем та початковий тиск під час помелу 0,9 МПа

Таблиця 4.4.4 – Фазовий склад сплаву КС37 після вакуумної термообробки порошку, отриманого помелом за частоти обертання камери млина 600 об./хв, початковий тиск водню під час помелу 0,9 МПа

Тривалість помелу, год	Температура обробки у вакуумі, °С	Фазовий склад	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки	
				<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
1	950	SmCo ₅	65	0,5002(2)	0,3965(3)
		Sm ₂ Co ₁₇	30	0,841(4)	1,221(9)
		SmH _{2+x}	5	0,545(2)	–
10	950	SmCo ₅	52	0,5005(2)	0,3971(2)
		Sm ₂ Co ₁₇	43	0,8418(5)	1,2245(1)
		SmH _{2+x}	5	0,546(4)	-
24	910	SmCo ₅	55	0,504(1)	0,397(2)
		Sm ₂ Co ₁₇	40	0,8433(7)	1,225(2)
		SmH _{2+x}	5	0,546(3)	-
24	950	Sm ₂ Co ₁₇	80	0,8433(3)	1,2707(2)
		Sm ₂ Co ₇	15	0,505(2)	2,428(1)
		SmH _{2+x}	5	0,546(3)	-

Таким чином, отримані результати свідчать, що змінюючи умови помелу в водні (тиск водню під час помелу, частоту обертання камери млина, тривалість помелу), а також максимальну температуру нагріву в

вакуумі отриманих порошків для десорбції водню, можна в широких межах змінювати фазовий склад сплаву КС37 [213]. Узагальнюючи вплив окремих параметрів процесу, необхідно відзначити таке. Найдетальніше нами досліджено зміну фазового складу після помелу в водні під тиском 0,35 МПа, коли молили суміш α -твердого розчину водню у SmCo_5 та β -фазу гідриду. На рис. 4.4.13 схематично представлено вплив частоти обертання камери млина та тривалості помелу на фазовий склад отримуваних порошків.

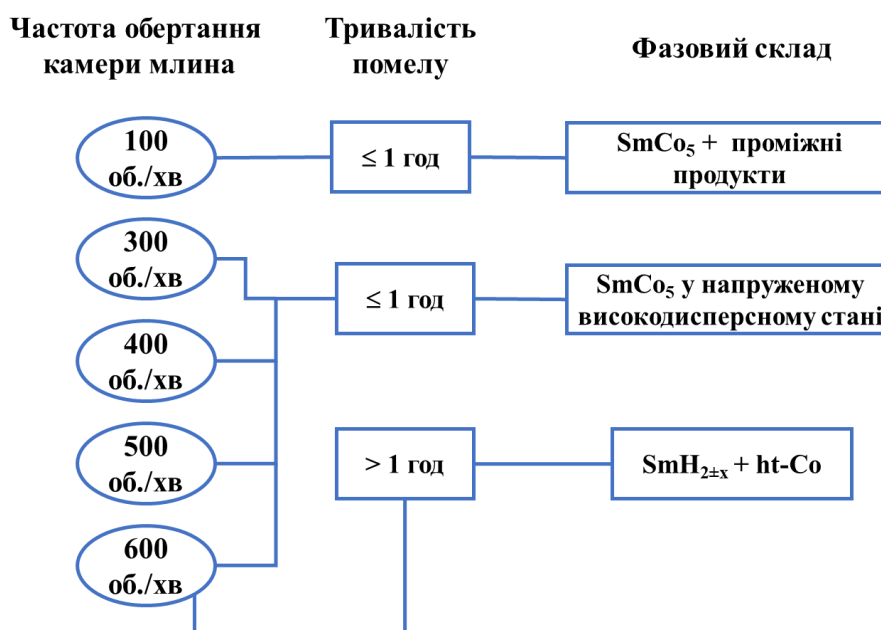


Рисунок 4.4.13 – Схема залежності фазового складу меленого сплаву КС37 від частоти обертання камери млина та тривалості помелу

Помел сплаву КС37 за частоти обертання камери млина 100 об./хв тривалістю до 1 год зумовлює перетворення домішкової фази Sm_2Co_7 , тоді як основна феромагнітна фаза SmCo_5 залишається стабільною. Розпад фази Sm_2Co_7 супроводжується утворенням гідриду самарію та неідентифікованих продуктів. За такої ж тривалості помелу з частотою 300...600 об./хв відбувається аморфізація продуктів розпаду фази Sm_2Co_7 , а в фазі SmCo_5 виникають внутрішні напруження. Помел з частотою 600 об./хв тривалістю 1...24 год завершується диспропорціонуванням вихідних фаз сплаву на гідрид SmH_{2+x} і ht-Co та їх аморфізацією. Зі збільшенням тривалості взаємодії або частоти обертання камери млина зростають механічні напруження та

здрібнюється мікроструктура фази SmCo_5 , а також ступінь аморфізації домішкової фази Sm_2Co_7 .

Встановлено, що помел насиченого гідриду сплаву SmCo_5 за тиску водню 0,9 МПа тривалістю 1...24 год за частоти обертання камери планетарного млина 600 об./хв зумовлює перетворення вихідних фаз сплаву у сильнонапружені і високодисперсні $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і ht-Co .

Після помелу сплаву 24 год з частотою обертання 600 об./хв під тиском водню 0,2 МПа, коли існує лише α -твердий розчин на основі SmCo_5 , виявлено гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та аморфну фазу SmCo_5 (див. рис. 4.4.7). Тобто в цьому випадку фаза Sm_2Co_7 диспропорціонувала (кобальт, можливо, в аморфному стані), а SmCo_5 перейшла в рентгеноаморфний стан. Таким чином, встановлено, що концентрація водню у сплаві перед помелом – твердий розчин водню у SmCo_5 , гідрид SmCo_5H_x , твердий розчин водню на основі гідриду SmCo_5H_x – має вирішальний вплив на фазовий склад продуктів його взаємодії з воднем під час помелу.

Показано, що істотний вплив на фазовий склад попередньо меленого сплаву КС37 має також температура наступної вакуумної обробки. Так, після помелу під початковим тиском водню 0,35 МПа з частотою обертання камери млина 100 об./хв і нагріву отриманих продуктів у вакуумі до 700...800 °С (табл. 4.4.2, рис. 4.4.13) виявлено SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$. При цьому домінують феромагнітні фази SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, сумарна кількість яких у сплаві становить ~70 %. Після помелу КС37 під тиском водню 0,35 МПа з частотою обертання 300...600 об./хв тривалістю 10...30 хв і термообробки у вакуумі у сплаві за кількістю домінують фази SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (табл. 4.4.2, 4.4.3); також виявлено оксид Sm_2O_3 . Співвідношення між кількістю феромагнітних фаз SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ у сплаві змінюється в широкому діапазоні, залежно від параметрів процесу, при цьому визначальними є умови помелу. Наприклад, з підвищенням температури вакуумного відпалу порошків, отриманих помелом за частоти 400 об./хв упродовж 10 хв, кількість фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ збільшується, а SmCo_5 – зменшується. У випадку

помелу з такою ж частотою, але тривалістю 20 хв утворюється приблизно однакова кількість SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ незалежно від температури вакуумного відпалу. В той же час після 30 хв помелу співвідношення між кількістю фаз SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ суттєво змінюється зі зміною температури: за $700\text{ }^\circ\text{C}$ переважає $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а за $800\text{ }^\circ\text{C}$ – SmCo_5 .

Помел з частотою обертання 600 об./хв спричинює сповільнення рекомбінування – залишки гідриду самарію та високотемпературної модифікації кобальту виявлено після термообробки при $900\text{ }^\circ\text{C}$, а за $950\text{ }^\circ\text{C}$ – лише сліди гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$. Збільшення тривалості помелу зумовлює зменшення кількості фази SmCo_5 та збільшення $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ у термообробленому сплаві. Після помелу 24 год крім 70 % $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ утворюється Sm_2Co_7 .

Суміш фаз $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і ht-Co , отриманих помелом під тиском водню 0,9 МПа, після термообробки перетворюється у суміш SmCo_5 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ або $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і Sm_2Co_7 із залишками гідриду самарію.

Відомо [214], що фазовий склад та кількісне співвідношення між фазами суттєво впливають на магнітні властивості сплавів на основі системи Sm-Co. Запропонований нами підхід дозволяє в широкому діапазоні змінювати як фазовий склад, так і об'ємну частку тієї чи іншої фази, що відкриває додаткові можливості для керування експлуатаційними характеристиками сталих магнітів. Необхідно наголосити, що кінцевою метою застосування водневої обробки сплаву КС37 є розробка способу отримання анізотропних високодисперсних порошків для виготовлення постійних магнітів. Відповідно, на цьому етапі досліджень необхідно було встановити оптимальні умови помелу з точки зору отримання порошків, що містять основну феромагнітну фазу SmCo_5 та здатні текстуруватись у магнітному полі за мінімально можливих ресурсозатрат. Виходячи з цього, для подальших досліджень впливу умов ГДДР на зміну фазового та структурного станів меленого сплаву КС37 було обрано порошки, отримані помелом насиченого воднем сплаву за частоти обертання камери млина 100 об./хв, тривалістю 40 хв (тиск насичення сплаву воднем 0,9 МПа,

початковий тиск під час помелу 0,35 МПа). За цих умов основна фаза SmCo_5 залишається стабільною, проте переходить у напружений стан, а порошок сплаву текстурується в магнітному полі (див. рис. 4.4.1).

4.4.3. Зміна фазового стану розмеленого сплаву КС37 під час ГДДР

Фазові перетворення, які протікають у початково розмеленому сплаві КС37 під час звичайного гідрування, диспропорціонування (ГД), вивчали за низьких тисків водню (до 0,6 МПа) в інтервалі температур від кімнатної до 950 °С, тривалість витримки – до 5 год [215, 216].

За даними ДТА, взаємодія меленого сплаву з воднем під час нагрівання за початкового тиску 0,1 МПа супроводжується появою широкого екзотермічного піка в діапазоні температур 100...450 °С та екзотермічного ефекту за температури 560 °С (рис. 4.4.14). Широкий пік при 100...450 °С утворився, можливо, внаслідок накладання трьох вузьких, які мають максимуми при 160, 190 і 275 °С.

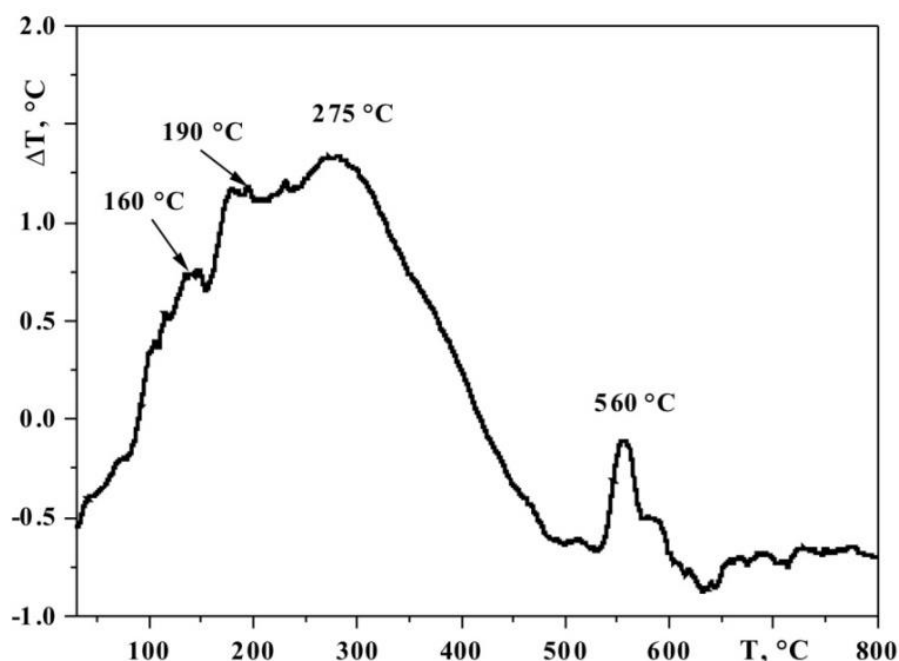


Рисунок 4.4.14 – Зміна сигналу ДТА під час нагрівання меленого сплаву КС37 у водні за початкового тиску 0,1 МПа

РФА встановлено, що нагрів меленого КС37 у водні до 160 і 210 °С завершується перетворенням домішкової фази Sm_2Co_7 , що супроводжується

Таблиця 4.4.5 – Умови, фазовий склад та характеристики продуктів взаємодії з воднем меленого сплаву КС37

Умови обробки				Фаза	C, об. %	Параметри ґратки, нм	
Режим	P_{H_2} , МПа	T , °C	τ , год			a	c
Помел 100 об./хв, 40 хв				SmCo ₅ *	–	0,5008(3)	0,3971(9)
ГД	0,1	160	–	Sm ₅ Co ₁₉	35	0,5063(3)	4,8610(3)
				SmCo ₅ *	65	0,5002(3)	0,3967(3)
ГД	0,1	210	–	Sm ₅ Co ₁₉	36	0,5038(2)	4,8620(3)
				SmCo ₅	64	0,5001(9)	0,3966(9)
ГД	0,1	300	–	SmCo ₅ *	–	0,5003(8)	0,3968(2)
ГД	0,1	400	-	SmCo ₅	77	0,5003(3)	0,3968(4)
				ht-Co	23	0,3541(3)	–
ГД	0,1	500	-	SmCo ₅ *	–	0,5001(9)	0,3969(1)
ГД	0,1	580	–	SmH ₂	3	0,5361(4)	–
				ht-Co	22	0,3538(1)	–
				rt-Co	23	0,2523(8)	0,4069(5)
				SmCo ₅	52	0,4985(6)	0,3973(8)
ГД	0,1	600	–	SmH ₂	24	0,5451(7)	–
				ht-Co	26	0,3552(2)	–
				SmCo ₅	50	0,5005(1)	0,3969(1)
ГД	0,1	600	1	SmH ₂	24	0,5422(3)	–
				ht-Co	35	0,3540(9)	–
				SmCo ₅	41	0,5003(3)	0,3966(8)
ГД	0,1	650	–	SmH ₂	15	0,5459(4)	–
				ht-Co	45	0,3539(5)	–
				SmCo ₅	40	0,5002(5)	0,3965(6)
ГД	0,1	650	5	SmH ₂	15	0,5464(9)	–
				ht-Co	60	0,3544(5)	–
				SmCo ₅	25	0,5005(1)	0,3967(2)
ГД	0,2	600	–	SmH ₂	15	0,5446(1)	–
				ht-Co	30	0,3540(2)	–
				SmCo ₅	54	0,5002(6)	0,3965(1)
ГД	0,2	600	1	SmH ₂	29	0,5424(1)	–
				ht-Co	46	0,3542(9)	–
				SmCo ₅	25	0,5007(1)	0,3966(1)
ГД	0,2	950	–	SmH ₂	5	0,5474(8)	–
				ht-Co	8	0,3536(4)	–
				SmCo ₅	87	0,5002(1)	0,3972(2)

Примітки: * – присутні неідентифіковані продукти фазових перетворень

утворенням фази $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ та незначним зростанням кількості SmCo_5 (рис. 4.4.15 *a*, табл. 4.4.5). З підвищенням температури нагріву в водні до $300\text{ }^\circ\text{C}$ фаза SmCo_5 залишається стабільною, тоді як $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ зазнає перетворень у неідентифіковані продукти взаємодії (рис. 4.4.15 *б*, табл. 4.4.5), які при $400\text{ }^\circ\text{C}$ переходять у рентгеноаморфний стан (рис. 4.4.15 *в*). За цієї температури окрім SmCo_5 виявлено ht-Co .

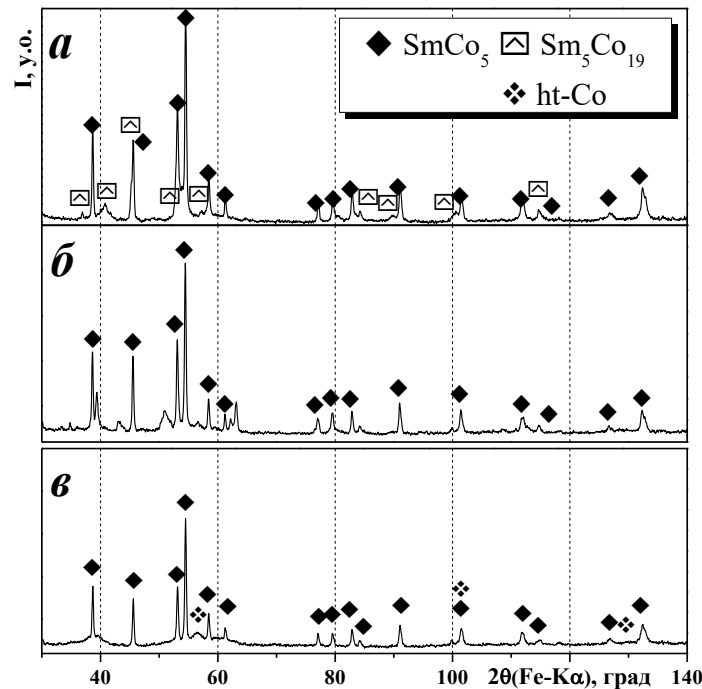


Рисунок 4.4.15 – Дифрактограми меленого сплаву КС37 після взаємодії з воднем за початкового тиску $0,1\text{ МПа}$ та температури 210 (*a*), 300 (*б*) і $400\text{ }^\circ\text{C}$ (*в*)

За нагріву до $580\text{ }^\circ\text{C}$ (вище екзотермічного ефекту на кривій ДТА, див. рис. 4.4.14) серед продуктів взаємодії виявлено основну фазу, гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації кобальту (рис. 4.4.16 *a*, табл. 4.4.5). При цьому вміст основної фази SmCo_5 знижується до $\sim 50\text{ об. \%}$, що свідчить про початок її диспропорціонування за температури $560\text{ }^\circ\text{C}$. З підвищенням температури до $600\text{ }^\circ\text{C}$ низькотемпературної модифікації кобальту не виявлено, а відбиття на дифракційній картині стають значно чіткішими (рис. 4.4.16 *б*), що свідчить про гомогенізацію продуктів фазових перетворень. Витримка впродовж 1 год за даних умов супроводжується зниженням вмісту феромагнітної фази до $\sim 40\text{ об. \%}$ (табл. 4.4.5).

Аналогічний результат зафіксовано після підвищення температури нагріву в водні до 650 °С, а витримка при цій температурі впродовж 5 год зумовлює зниження вмісту SmCo_5 до 25 об. % (рис. 4.4.16 в, табл. 4.4.5).

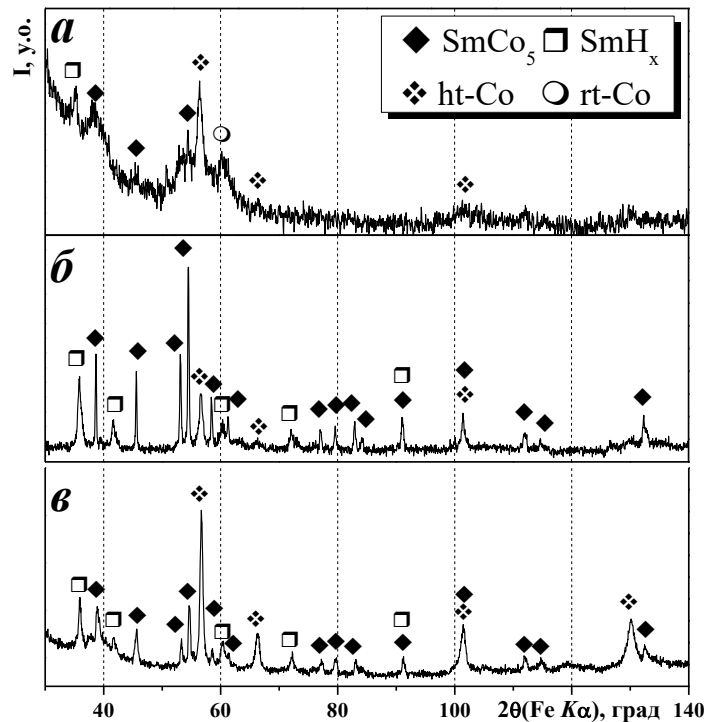


Рисунок 4.4.16 – Дифрактограми меленого сплаву КС37 після взаємодії з воднем за початкового тиску 0,1 МПа та температури 580 (а), 600 (б) та 650 °С, витримування 5 год (в)

Підвищення тиску водню до 0,2 МПа не зумовлює якісної зміни фазового складу продуктів взаємодії (рис. 4.4.17 а, б, табл. 4.4.5). Після нагріву в водні до 600 °С з витримкою 1 год зафіксовано такий самий вміст основної фази SmCo_5 , як після обробки при $P_{\text{H}_2} = 0,2$ МПа за температури 650 °С з витримкою 5 год (табл. 4.4.5). Слід зауважити, що за максимальної температури нагріву 950 °С відбувається рекомбінування в водні основної феромагнітної фази SmCo_5 , про що свідчить зростання її вмісту до майже 90 об. % (табл. 4.4.5, рис. 4.4.17 в). На думку авторів [87], це може бути пов'язано зі зміною вільної енергії формування гідриду РЗМ та феромагнітної фази.

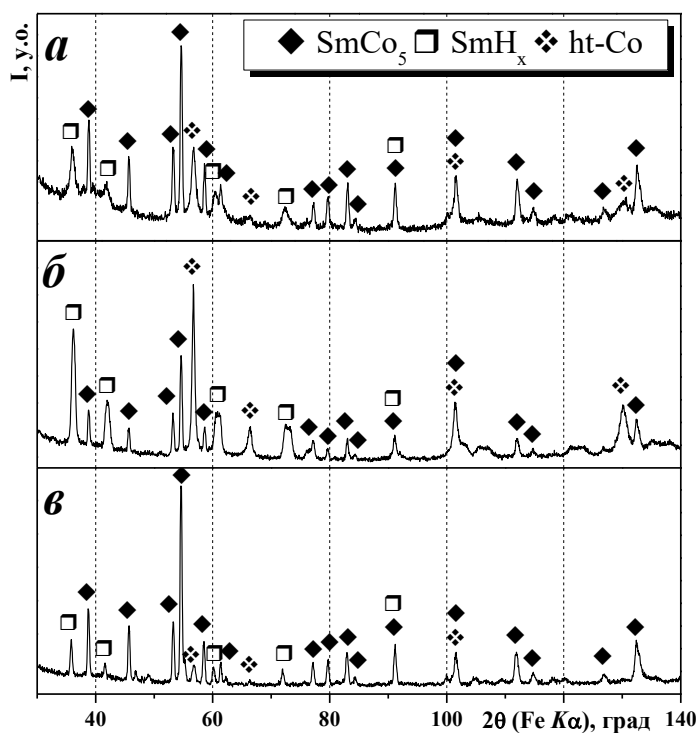


Рисунок 4.4.17 – Дифрактограми меленого сплаву КС37 після взаємодії з воднем за початкового тиску 0,2 МПа та температури 600 °С (а), 600 °С, витримання 1 год (б) та 950 °С (в)

У результаті витримки впродовж 2 год за температури 650 °С при $P_{H_2} = 0,3; 0,4$ та 0,6 МПа феромагнітна фаза $SmCo_5$ практично повністю розпадається (рис. 4.4.18). Як було показано вище, за умов *солід* ГДДР реакції диспропорціонування та рекомбінування протікають повільніше, а сформована мікроструктура сплавів більш дисперсна. Виходячи з цього, подальші дослідження проведені за режимом *солід* ГД, коли водень подавали у камеру зі зразком, нагріту в вакуумі до температури взаємодії [215]. Встановлено, що за тиску 0,1 МПа і нагріву до температур 800 і 900 °С виникають умови для перетворення продуктів помелу домішкової фази Sm_2Co_7 у фазу $SmCo_5$ (табл. 4.4.6). При цьому у сплаві виявлено, поряд з гідридом $SmH_{2\pm x}$ та ht-Co, близько 90 об.% фази $SmCo_5$, що на ~30% більше, ніж у вихідному стані.

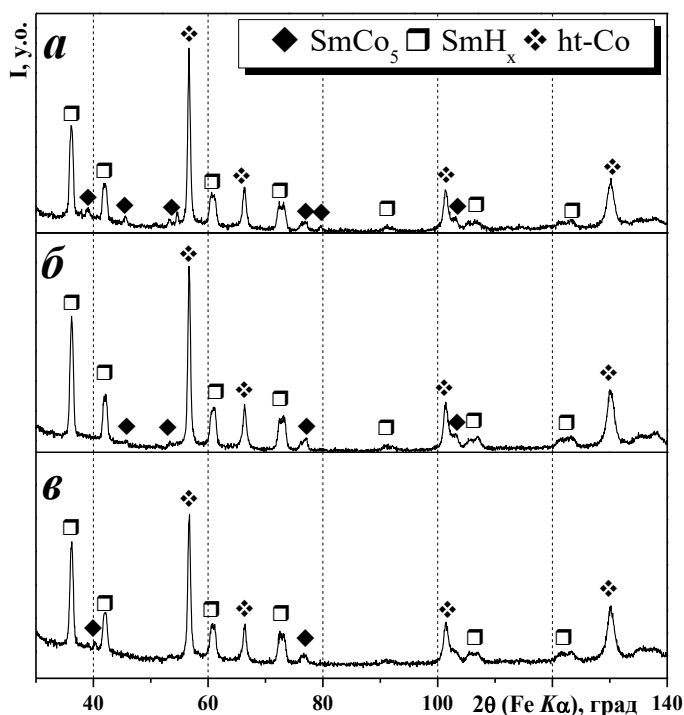


Рисунок 4.4.18 – Дифрактограми меленого сплаву КС37 після взаємодії з воднем за температури 650 °С, витримування 2 год, за початкового тиску 0,3 (а); 0,4 (б) та 0,6 МПа (в)

За тисків водню 0,2...0,4 МПа та температур 600...650 °С з витримкою до 2 год *солід* ГД меленого сплаву завершується практично повним диспропорціонуванням сплаву на SmH_{2+x} та ht-Co (рис. 4.4.19, табл. 4.4.6.). Так, за $P_{H_2} = 0,4$ МПа кількість SmCo₅ не перевищує 2 об. % (рис. 4.4.19 в), однак отриманий порошок орієнтується в магнітному полі, про що свідчить зростання інтенсивності піка (002) феромагнітної фази (рис. 4.19 з).

Таким чином, отримані дані дозволили встановити, що за тиску водню під час *солід* ГД 0,4 МПа формується оптимальна структура з точки зору формування текстури в кінцевому матеріалі – мінімальна кількість залишків фази SmCo₅ та незначні розміри зерен новоутворених гідриду самарію та кобальту.

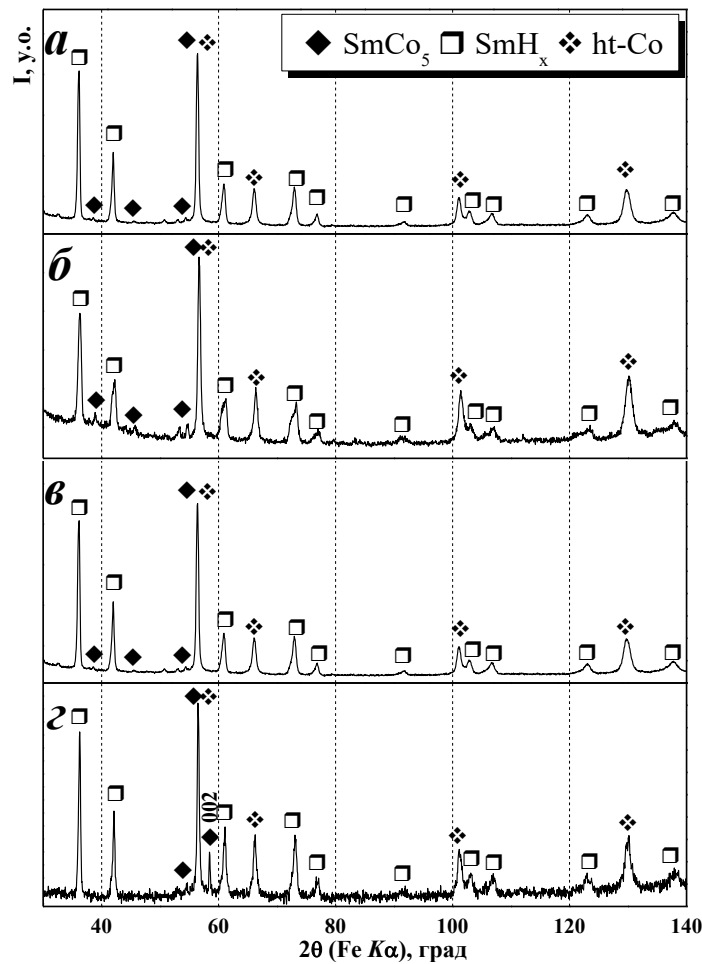


Рисунок 4.4.19 – Дифрактограми меленого сплаву КС37 після взаємодії з воднем за режимом *солід ГД* за температури 650 °С, витримування 2 год, за початкового тиску 0,2 (а); 0,3 (б) та 0,4 МПа (в, г – орієнтований у магнітному полі)

Виходячи з цього, на наступному етапі нами детально досліджено умови десорбування водню з отриманих продуктів з метою встановлення мінімально можливої температури рекомбінування, яка б забезпечила повне відновлення основної феромагнітної фази з мінімальним розміром зерен та максимальним ступенем текстури. Оскільки максимальний пік виділення водню з продуктів *солід ГД* меленого сплаву КС37 за нагріву у вакуумі зафіксовано при 620 °С (рис. 4.4.20), досліджено залежність фазового складу сплаву від температури десорбції водню в інтервалі температур 650...950 °С [218].

Таблиця 4.4.6 – Умови, фазовий склад та характеристики продуктів
солід ГДДР у меленому сплаві КС37

Умови обробки				Фаза	C, об. %	Параметри ґратки, нм	
Режими	P_{H_2} , МПа	T , °C	τ , год			a	c
<i>солід</i> ГД	0,1	800	–	SmH _{2±x}	2	0,5493(3)	–
				ht-Co	9	0,3558(2)	–
				SmCo ₅	89	0,5003(5)	0,3968(8)
<i>солід</i> ГД	0,1	900	–	SmH _{2±x}	сліди	0,5479(2)	–
				ht-Co	8	0,3507(2)	–
				SmCo ₅	92	0,4998(7)	0,3970(5)
<i>солід</i> ГД	0,2	600	0,33	SmH _{2±x}	17	0,5427(3)	–
				ht-Co	35	0,3540(8)	–
				SmCo ₅	48	0,5002(1)	0,3964(8)
<i>солід</i> ГД	0,3	650	2	SmH _{2±x}	29	0,5413(8)	–
				ht-Co	67	0,3543(7)	–
				SmCo ₅	4	0,5006(1)	0,3960(2)
<i>солід</i> ГД	0,4	650	2	SmH _{2±x}	34	0,5460(7)	–
				ht-Co	64	0,3544(2)	–
				SmCo ₅	2	0,5139(2)	0,3864(1)
ДР	вакуум	650	0,5	Sm ₂ Co ₁₇	33	0,8396(6)	1,2227(8)
				SmCo ₅	25	0,5006(6)	0,3955(8)
				Sm ₂ Co ₇	42	0,5046(6)	2,4315(2)
ДР	вакуум	700	–	Sm ₂ Co ₁₇	37	0,8412(8)	1,2205(7)
				SmCo ₅	24	0,5037(4)	0,3989(5)
				Sm ₂ Co ₇	39	0,5047(8)	2,4373(3)
ДР	вакуум	750	–	Sm ₂ Co ₁₇	26	0,8490(2)	1,2238(8)
				SmCo ₅	48	0,5046(3)	0,3988(3)
				Sm ₂ Co ₇	26	0,5076(1)	2,4528(4)
ДР	вакуум	800	–	Sm ₂ Co ₁₇	21	0,8453(5)	1,2070(6)
				SmCo ₅	60	0,5009(3)	0,3962(5)
				Sm ₂ Co ₇	19	0,5043(8)	2,4286(6)
ДР	вакуум	950	–	SmCo ₅	85	0,5009(5)	0,3963(1)
				Sm ₂ Co ₇	15	0,5040(3)	2,4200(2)

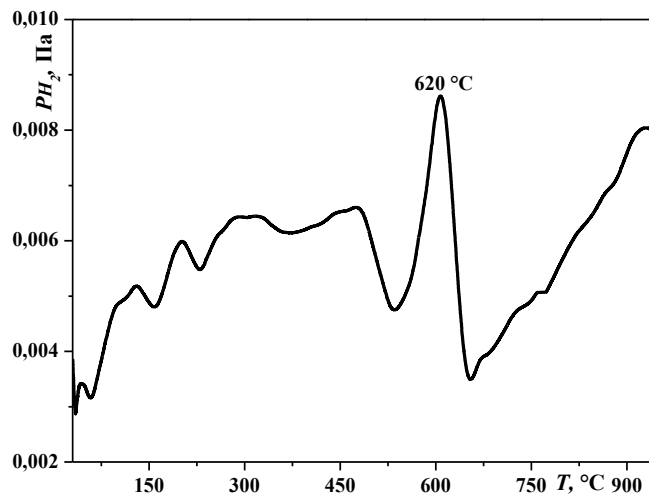


Рисунок 4.4.20 – Зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі меленого сплаву КС37, диспропорціонованого за режимом *солід* ГД; умови ГД: початковий тиск водню 0,4 МПа, максимальна температура нагрівання 650 °С, витримка 2 год

Приймаючи до уваги, що за температури десорбції водню 650 °С неможливо повністю відновити основну фазу, за цієї температури застосовувалась витримка впродовж 0,5 год. Встановлено, що за цих умов відновлюється лише 25 об % фази SmCo_5 (рис. 4.4.21 а, табл. 4.4.6). Слід звернути увагу, що окрім домішкової фази Sm_2Co_7 виявлено ще одну феромагнітну фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а отриманий порошок не текстується в магнітному полі. Незважаючи на те що з підняттям температури вакуумного нагріву до 700 °С фазовий склад якісно та кількісно не змінюється (рис. 4.4.21 б, табл. 4.4.6), дифрактограма, знята з порошку, орієнтованого в магнітному полі, свідчить про його текстурування (рис. 4.4.21 в).

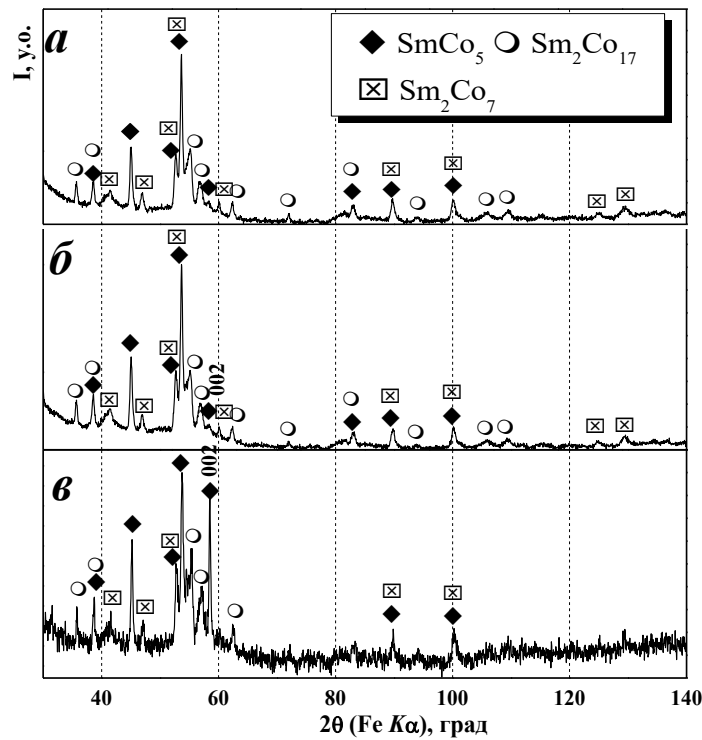


Рисунок 4.4.21 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті на вільно насипаному (*a*, *б*) та орієнтованому у магнітному полі порошку (*в*), після нагрівання у вакуумі до 650 °С, витримка 2 год (*a*) та 700 °С (*б*, *в*) продуктів, отриманих за режимом *solid* ГД: початковий тиск водню 0,4 МПа, максимальна температура нагрівання 650 °С, витримка 2 год

Подальше підняття температури десорбції водню до 750 °С зумовлює зростання кількості фази SmCo_5 у продуктах взаємодії практично до 50 об. % (рис. 4.4.22 *a*, табл. 4.4.6). При цьому інтенсивність лінії (002) фази SmCo_5 після орієнтування в магнітному полі суттєво зростає, що свідчить про текстурування матеріалу (рис. 4.4.22 *б*). Аналогічний результат отримано після десорбування водню за температури 800 °С (табл. 4.4.6). Вміст феромагнітної фази SmCo_5 при цьому зростає до 60 об. %.

У результаті десорбції водню за максимальної температури 950 °С фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ розпадається, що зумовлює зростання вмісту SmCo_5 до 85 об. % (рис. 4.4.22 *в*, табл. 4.4.6). Порошок орієнтується в магнітному полі з ступенем текстури 0,053 (рис. 4.4.22 *з*).

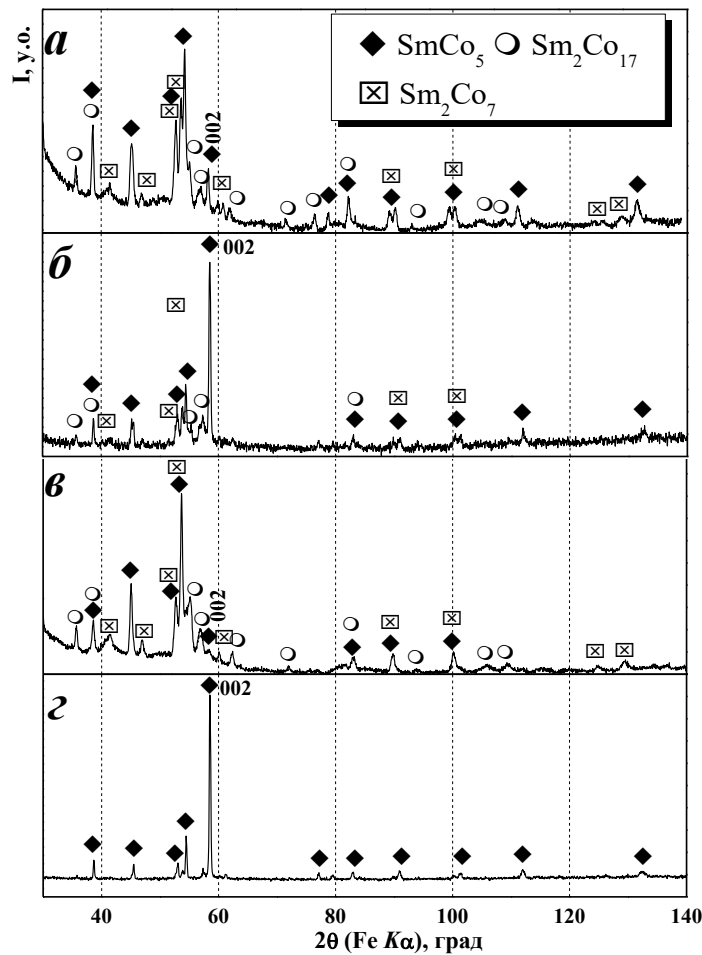


Рисунок 4.4.22 – Дифрактограми сплаву КС37, зняті на вільно насипаному (а, в) та орієнтованому у магнітному полі порошку (б, з), після нагрівання у вакуумі до 750 (а, б) та 950 °С (в, з) продуктів, отриманих за режимом *солід* ГД: початковий тиск водню 0,4 МПа, максимальна температура нагрівання 650 °С, витримка 2 год

Таким чином, отримані результати підтверджують встановлені раніше загальні закономірності фазових перетворень під час взаємодії сплаву КС37 з воднем [192, 193]. Зокрема, показано, що до температури 565 °С з воднем взаємодіють насамперед фази, які утворилися внаслідок розпаду домішкової фази Sm_2Co_7 під час помелу. Встановлено, що за певних умов взаємодії, а саме $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа та $T_{\text{max}} = 500$ °С, вміст феромагнітної фази SmCo_5 зростає майже до 100 об. % (рис. 4.4.23). Показано, що температура диспропорціонування фази SmCo_5 , як і в попередніх випадках, становить 560 °С, тобто вона не залежить від тиску водню в інтервалі 0,1...5,0 МПа [91,

92, 192]. Ступінь диспропорціонування збільшується з підвищенням температури до 650 °С та зі збільшенням тривалості взаємодії.

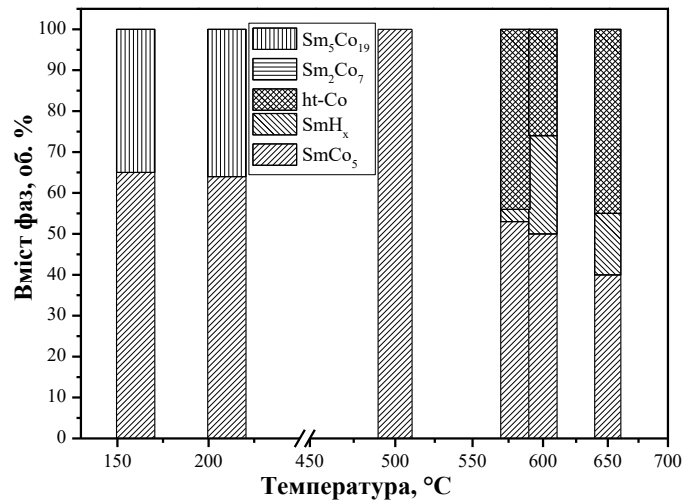


Рисунок 4.4.23 – Вплив температури водневої обробки меленого сплаву KC37 на фазовий склад

Результати, отримані після ГД за тиску 0,2 МПа, підтверджують встановлений нами факт високотемпературного рекомбінування фази SmCo₅ у водні [192]. Необхідно зазначити, що кількість рекомбінованої фази SmCo₅ за температури 950 °С може бути більшою, ніж 87 %, якщо збільшити швидкість охолодження. Саме таку кількість SmCo₅ виявлено за кімнатної температури (див. табл. 4.4.5) після переходу системи KC37-H₂ через температуру 560 °С, за якої частина SmCo₅ диспропорціонує (див. рис. 4.4.17).

Результати *солід* ГД вказують на суттєве пришвидшення реакції диспропорціонування після помелу, оскільки вже після 2 год взаємодії за тиску водню 0,3 МПа у сплаві виявлено лише сліди фази SmCo₅ (табл. 4.4.6), тоді як після *звичайного* ГД сплаву (швидкість перетворень вища, ніж під час *солід* ГД), за аналогічних параметрів ($P_{H_2} = 0,3$ МПа, $\tau = 2$ год), у сплаві, який попередньо не піддавався помелу, залишається ~20 об. % фази SmCo₅ [196, 215].

Причиною пришвидшення реакції диспропорціонування меленого KC37, порівняно з вихідним, є вплив помелу на його мікроструктуру. Відомо, що диспропорціонування гідридотвірних сплавів у водні розпочинається на границях зерен, де швидкість дифузії водню вища, і поширюється в тіло

зерна [217], тобто збільшення кількості дефектів кристалічної структури сприяє пришвидшенню реакції диспропорціонування. З іншого боку, помел у водні викликає не лише зростання концентрації дефектів кристалічної структури, а й супроводжується фазовими перетвореннями, переходом матеріалів у аморфний стан тощо.

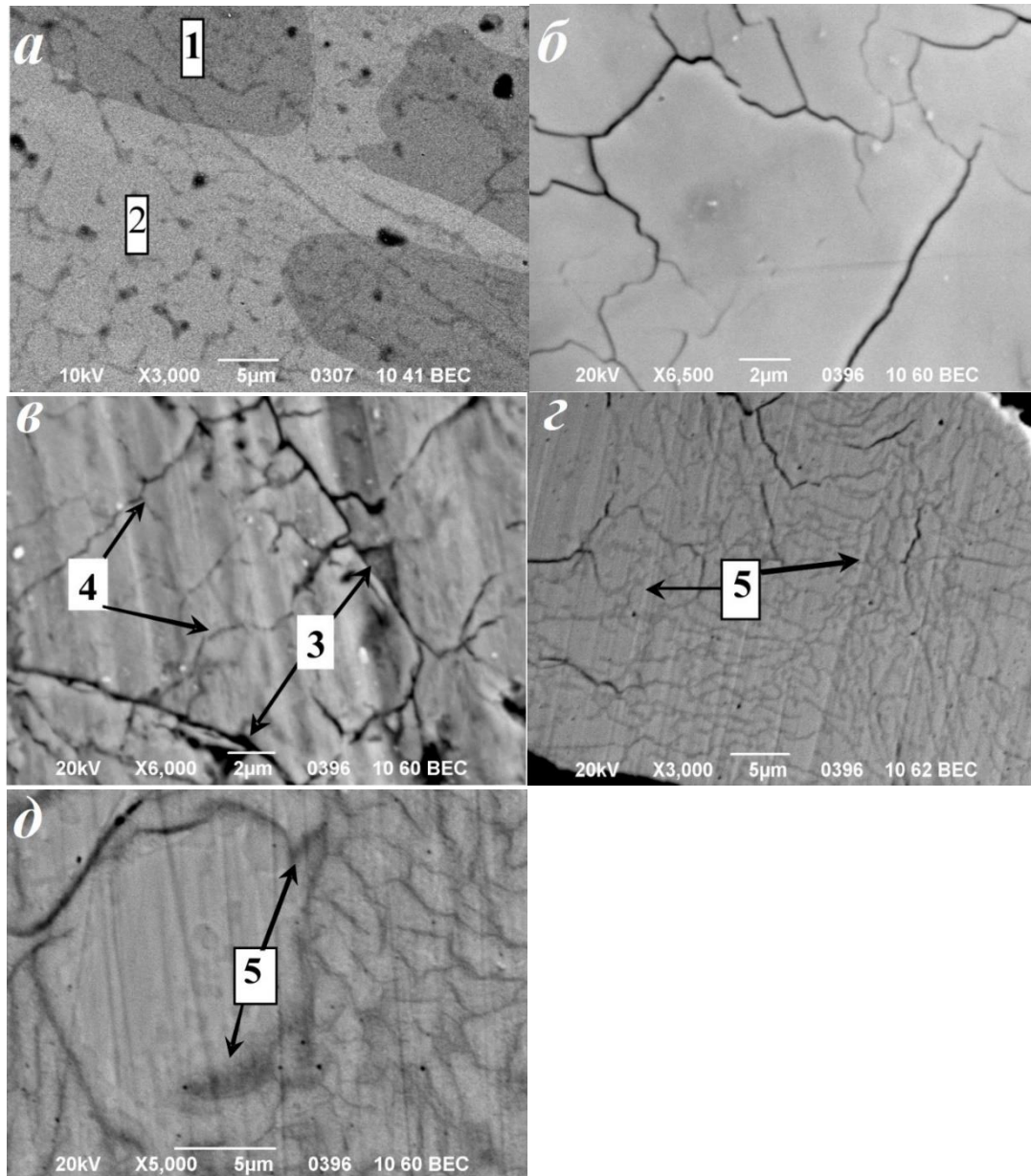


Рисунок 4.4.24 - Мікроструктура сплаву КС37: у вихідному стані (а, 1 – SmCo_5 ; 2 – Sm_2Co_7); після помелу в планетарному млині в водні: нетравлений шліф (б), травлений шліф (в, 3 – тріщини, 4 – лінії зсуву); після початку ГД (г, 5 – диспропорціонована область сплаву); після часткового диспропорціонування (д, 5 – диспропорціонована область сплаву)

Ці два аспекти – особливості ініційованих воднем фазових перетворювань та формування дефектної структури під час механічного помелу – покладено нами в основу комбінованого водневого способу здрібнення мікроструктури феромагнітних матеріалів з метою пришвидшення фазових перетворень на першому етапі ГДДР [215]. Результати металографічних досліджень підтверджують, що помел сплаву КС37 в планетарному млині в водні спричинює появу в крупнозеренних вихідних фазах (рис. 4.4.24 а) тріщин (рис. 4.4.24 б) та поверхонь зсуву (рис. 4.4.24 в, г), по яких розпочинається диспропорціонування фази SmCo_5 . Як видно з рис. 4.4.24 д, на якому подано мікроструктуру сплаву після збільшення ступеня диспропорціонування фази SmCo_5 , границі області продуктів диспропорціонування поширюються в різні сторони саме від тріщин та ліній зсуву, які виникли після помелу. Відповідно, сумарна протяжність границь зерен, тріщин та поверхонь зсуву, по яких водень дифундує в сплав і з яких розпочинається реакція диспропорціонування, після помелу в водні значно зростає, що і зумовлює пришвидшення реакції [215, 218].

Залежність фазового складу сплаву КС37 від температури рекомбінування (рис. 4.4.25) свідчить, що застосування комбінованого способу водневої обробки (попередній помел у водні з наступною обробкою методом ГДДР) дозволяє контролювано змінювати якісний та кількісний фазовий склад. Так, за температур ДР 650...800 °С сплав містить три фази – дві феромагнітні фази SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а також Sm_2Co_7 . З підвищенням температури рекомбінування спостерігається поступове зростання вмісту SmCo_5 , насамперед за рахунок розпаду фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, яка повністю зникає за температури ДР 950 °С. Слід звернути увагу, що в останньому випадку вихідний фазовий склад сплаву відновлюється, з тією різницею, що вміст феромагнітної фази зростає до 85 об. %.

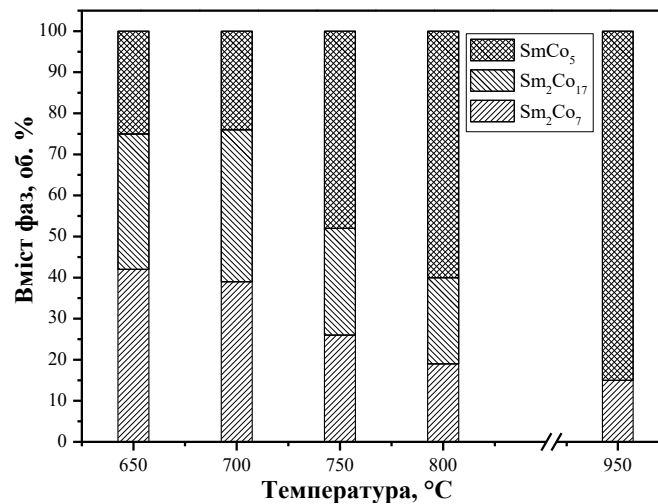


Рисунок 4.4.25 – Залежність об’ємної частки фаз у меленому сплаві КС37 від температури рекомбінування після обробки за режимом *солід* ГДДР

Таким чином, отримані результати засвідчили можливість формування нанорозмірної мікроструктури в промисловому феромагнітному сплаві на основі сполуки SmCo_5 шляхом ініційованих воднем фазових перетворень. У наступних дослідженнях нами проаналізовано вплив параметрів комбінованої водневої обробки на магнітні властивості сплаву КС37.

4.5 Вплив параметрів водневої обробки на магнітні властивості сплаву КС37

4.5.1 Магнітні властивості порошків сплаву КС37, отриманих помелом у водні та вакуумною термообробкою

Досліджено магнітні властивості порошку сплаву після його помелу у планетарному млині у водні з частотою обертання камери млина, рівною 400 об./хв, і тривалістю 10, 20 і 30 хв, оскільки за таких умов механохімічної обробки порошки мають високий параметр текстури (див. розд. 4.4.1). Для дегазації водню отримані порошки нагрівали в вакуумі до температур 700, 750 і 800 °C. За знятими петлями магнітного гістерезису визначали намагніченість насичення (M_s), залишкову намагніченість (M_r) та коерцитивну силу (H_c). Наявність анізотропії в досліджуваних

матеріалах оцінювали за значенням коефіцієнта залишкової намагніченості, який обчислювали за відношенням залишкової намагніченості до намагніченості насичення (M_r/M_s). Значення $M_r/M_s \geq 0,5$ свідчить про існування обмінної взаємодії і для повністю анізотропного матеріалу рівне 1.

Отримані результати засвідчили, що всі показники магнітних властивостей порошків після помелу та термічної обробки у вакуумі низькі (табл. 4.5.1).

Таблиця 4.5.1 – Умови обробки та магнітні властивості порошків сплаву КС37 (частота обертання камери млина під час помелу 400 об./хв)

Умови обробки		M_r , емо/Г	M_s , емо/Г	M_r/M_s	H_c , кЕ
Тривалість помелу, хв	Температура відпалювання, °С				
10	700	27,8	41,35	0,67	4,03
	750	22,54	62,49	0,36	1,16
	800	27,83	79,87	0,35	0,9
20	700	31,76	45,99	0,69	4,95
	750	31,2	72,56	0,43	1,79
	800	20,44	97,2	0,21	0,45
30	700	24,6	47,74	0,52	2,43
	750	26,4	79,1	0,33	1,23
	800	18,25	94,05	0,19	0,45

При цьому з підвищенням температури вакуумного відпалу спостерігається зростання значень намагніченості насичення з одночасним зниженням коерцитивної сили. Необхідно відмітити, що значення $M_r/M_s > 0,5$ спостерігається лише в порошках, які після помелу піддавалися вакуумному відпалу за температури 700 °С, а з ростом температури воно знижується.

4.5.2 Магнітні властивості порошків сплаву КС37, отриманих методом ГДДР

Результати попередніх досліджень засвідчили, що умови проведення ГДДР впливають на якісний та кількісний фазовий склад промислового феромагнітного сплаву КС37, а також дозволяють сформувати дрібно-дисперсну мікроструктуру. У цьому розділі наведено результати досліджень

впливу температури рекомбінування на магнітні властивості порошків сплаву КС37, отриманих за різних умов диспропорціонування. Умови обробки сплаву КС37 методом ГДДР та отримані магнітні властивості подано у табл. 4.5.2, а також візуалізовано у графічному вигляді на рисунках 4.5.1-4.5.3.

Таблиця 4.5.2 – Умови обробки методом ГДДР та магнітні властивості порошків сплаву КС37

Параметри обробки			M_r , емо/Г	M_s , емо/Г	M_r/M_s	H_c , кЕ	
Водень		Вакуум					
P_{H_2} , МПа	T , °С	τ , год	T , °С				
0,5	640	2	700	52	62,47	0,83	4,4
			750	40,58	48,61	0,83	4,45
			800	35,9	46,92	0,77	2,37
			850	31,89	50	0,64	1,79
0,5	640	5	700	52,13	63,1	0,83	3,92
			750	42,4	49,35	0,86	4,38
			800	32,43	47,19	0,69	2,19
			850	37,48	51,04	0,73	2,32
0,5*	640	5	700	31,7	42,42	0,75	11,72
			750	31,1	43,61	0,71	8,06
			800	47,5	57,73	0,82	37,42
1,0*	640	2	700	37,15	47,33	0,78	12,88
			750	36,13	43,96	0,82	11,45

Примітки: * – застосовано метод *солід* ГД

Встановлено, що порошки сплаву КС37, які піддавалися диспропорціонуванню за тиску водню 0,5 МПа за температури 640 °С впродовж 2 год, найвищим значенням коерцитивної сили (4,4 кЕ) володіють за температури рекомбінування 700 °С, а з підвищенням температури ДР до 800 °С і 850 °С вона знижується до ~ 2,4 і 1,8 кЕ відповідно (рис. 4.5.1а, табл. 4.5.2). Аналогічна тенденція прослідковується у зміні значень намагніченості насичення і залишкової намагніченості (рис. 4.5.1б, в, табл. 4.5.2). Значення M_r/M_s з підвищенням температури знижується від 0,83 при температурі ДР 700 °С та 750 °С до 0,64 при 850 °С (рис. 4.5.1г). Тобто на відміну від порошків, отриманих помелом у

водні, після ГДДР отримують анізотропні матеріали у всіх випадках, однак із ростом температури ступінь впорядкування знижується.

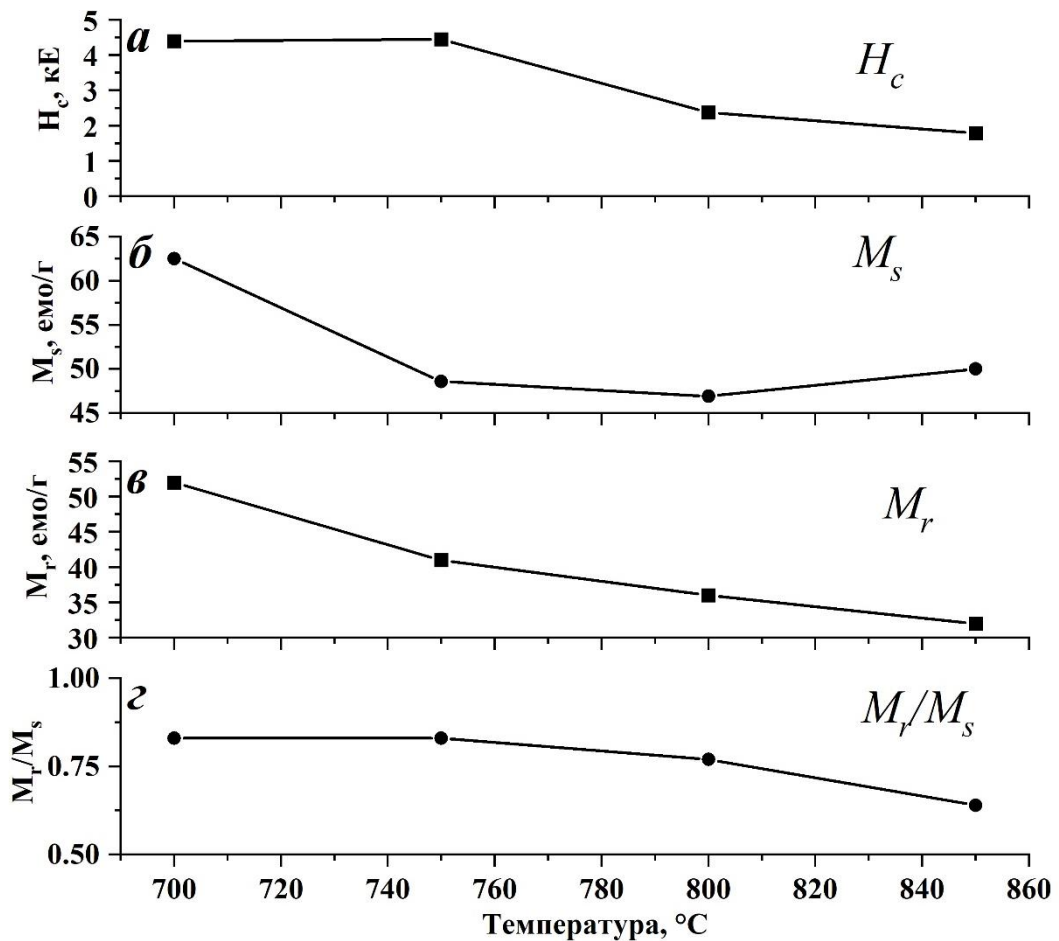


Рисунок 4.5.1 – Залежність коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б), залишкової намагніченості (в) та коефіцієнта залишкової намагніченості (г) порошку сплаву КС37 від температури рекомбінування. Сплав диспропорціонований під тиском водню 0,5 МПа при температурі 640 °С, тривалість реакції 2 год

Зі збільшенням тривалості взаємодії сплаву КС37 з воднем під час диспропорціонування до 5 год магнітні властивості практично не змінюються (рис. 4.5.2, табл. 4.5.2). Так, коерцитивна сила з підвищенням температури рекомбінування знижується від $\sim 4,4$ кЕ при температурі 700...750 °С до ~ 2 кЕ при температурі 800...850 °С (рис. 4.5.2а). Максимальні значення M_r та M_s зафіксовано за температури рекомбінування 700 °С (рис. 4.5.2в, г).

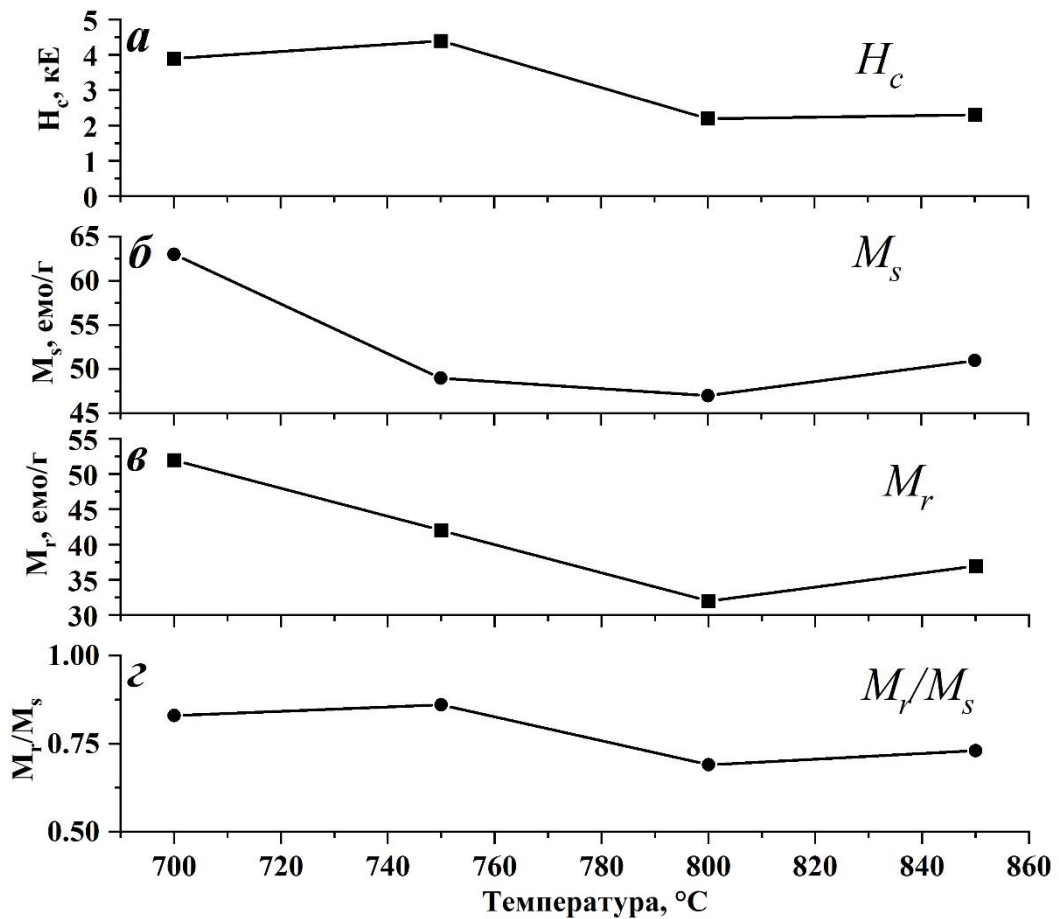


Рисунок 4.5.2 – Залежність коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б), залишкової намагніченості (в) та коефіцієнта залишкової намагніченості (г) порошку сплаву КС37 від температури рекомбінування. Сплав диспропорціонований під тиском водню 0,5 МПа за температури 640 °С, тривалість реакції 5 год

Протилежна тенденція – зростання магнітних характеристик з ростом температури рекомбінування – спостерігається після обробки сплаву КС37 у водні за режимом *солід* ГДДР (рис. 4.5.3, табл. 4.5.2). Важливо наголосити на істотному зростанні значень коерцитивної сили, максимальне значення якої досягає ~ 37 кЕ за температури рекомбінування 800 °С (рис. 4.5.3а). За цієї температури також зафіксовано максимальні значення намагніченості насичення та залишкової намагніченості, а також M_r/M_s (рис. 4.5.3б-г, табл. 4.5.2). Підвищення тиску водню під час *солід* ГД до 1,0 МПа не викликає суттєвої зміни магнітних властивостей (табл. 4.5.2).

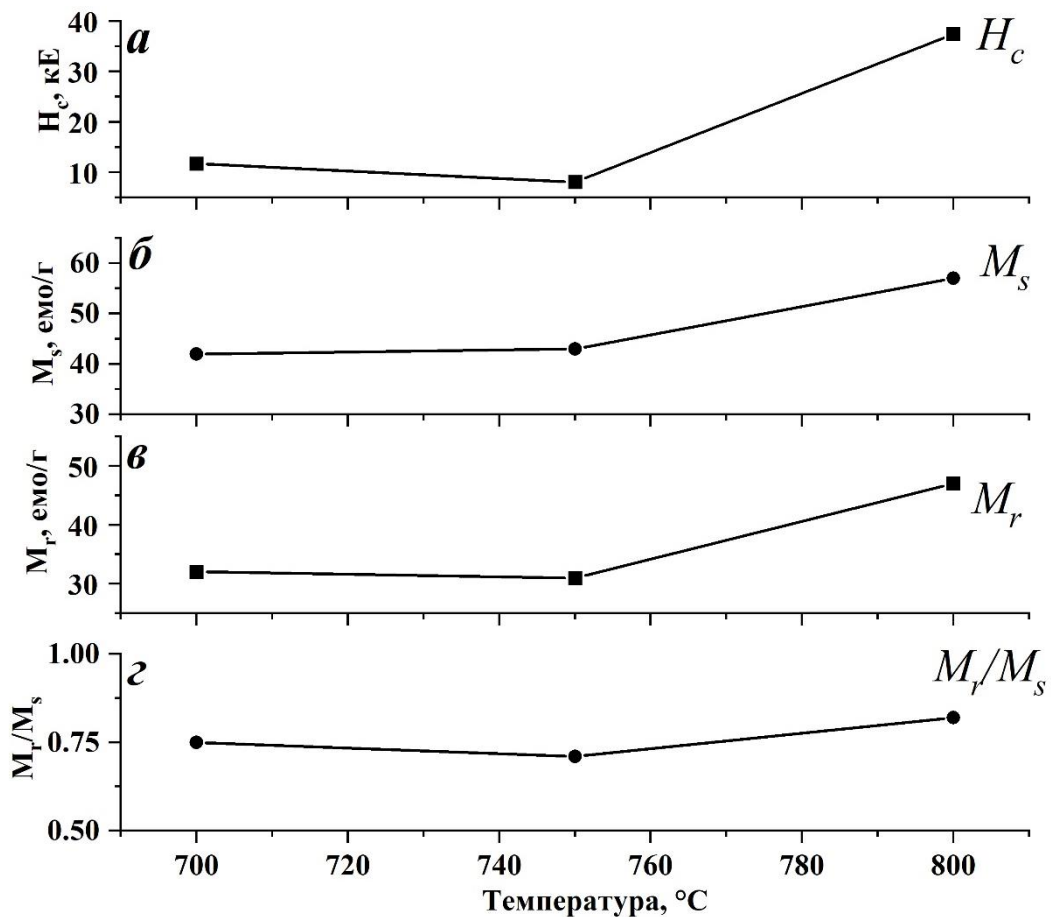


Рисунок 4.5.3 – Залежність коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б), залишкової намагніченості (в) та коефіцієнта залишкової намагніченості (г) порошку сплаву КС37 від температури рекомбінування. Сплав диспропорціонований під тиском водню 0,5 МПа за температури 640 °С, тривалість реакції 5 год

На рис. 4.5.4 а подано петлю гістерезису, яка свідчить про присутність двох феромагнітних фаз – SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Необхідно відмітити, що даний порошок продемонстрував найвищу коерцитивну силу та був отриманий у результаті застосування *солід* ГД при $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа з подальшим рекомбінуванням при 800 °С. У результаті порівняння петель гістерезису порошоків, рекомбінованих за різних температур після *солід* ГД при $P_{\text{H}_2} = 1,0$ МПа, виявлено, що за температури рекомбінування 700 °С отримуваний матеріал поводить себе як магнітнооднофазний (рис. 4.5.4б), а магнітнодвофазна поведінка починає проявлятися при піднятті температури ДР до 750 °С (рис. 4.5.4 в). Разом з тим у всіх

згаданих випадках матеріал містить три фази (SmCo_5 , Sm_2Co_7 і $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, див. табл. 4.2.5), дві з яких феромагнітні.

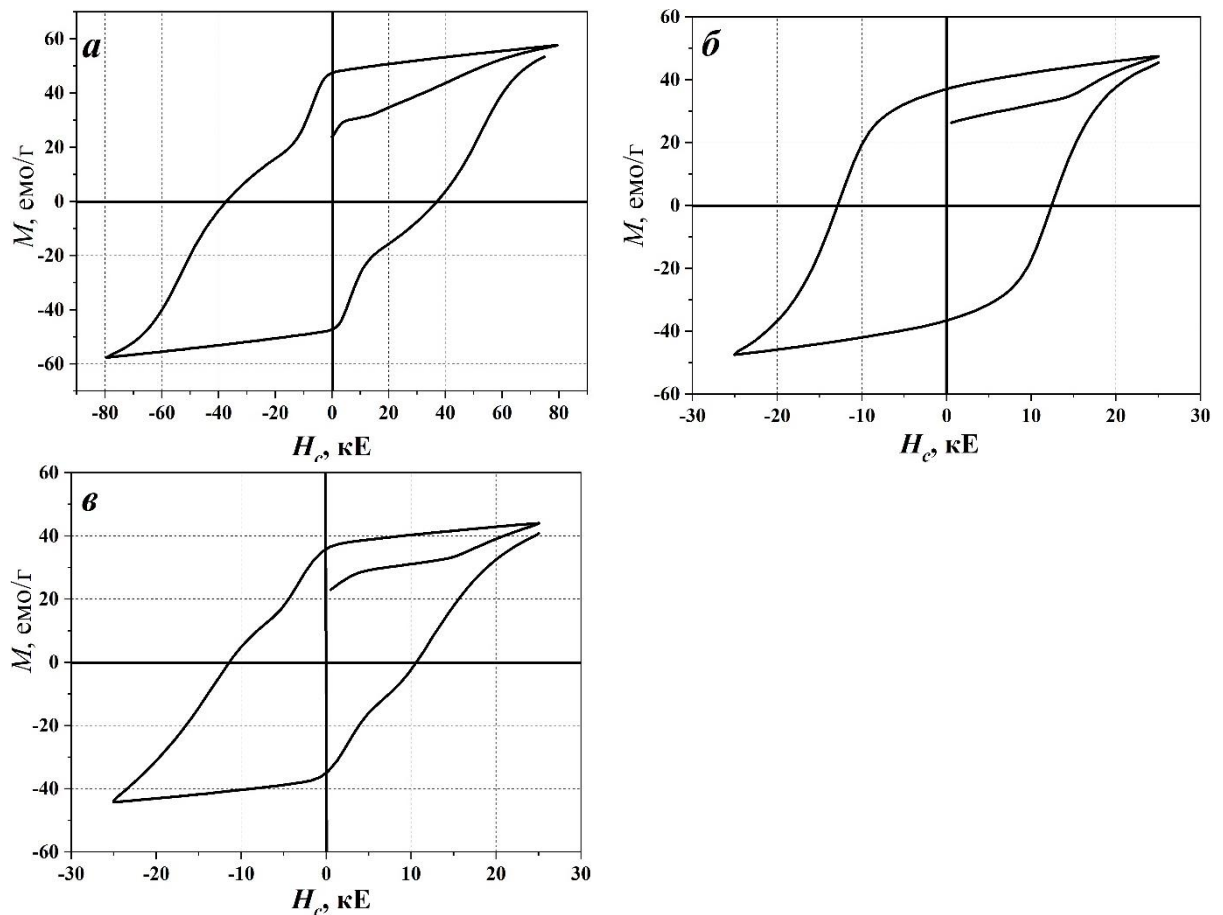


Рисунок 4.5.4 – Петлі гістерезису порошоків сплаву КС37, рекомбінованих за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $700\text{ }^\circ\text{C}$ (б) та $750\text{ }^\circ\text{C}$ (в). Умови ГД: режим *солід*, тиск водню $0,5\text{ МПа}$ (а) або 1 МПа (б, в), температура $640\text{ }^\circ\text{C}$, тривалість реакції 5 год

4.5.3 Магнітні властивості порошку сплаву КС37 після помелу в водні та обробки методом *солід* ГДДР

Враховуючи попередньо отримані результати, нами оцінено магнітні властивості сплаву КС37 після застосування комбінованого способу водневої обробки, який включав помел з частотою 100 об./хв упродовж 40 хв з подальшим застосуванням *солід* ГДДР при $P_{\text{H}_2} = 0,4\text{ МПа}$. Отримані результати показали, що коерцитивна сила підвищується з підвищенням температури рекомбінування під час *солід* ГДДР (рис. 4.5.5а), досягаючи максимальної величини $\sim 41\text{ кЕ}$ при температурі ДР $950\text{ }^\circ\text{C}$.

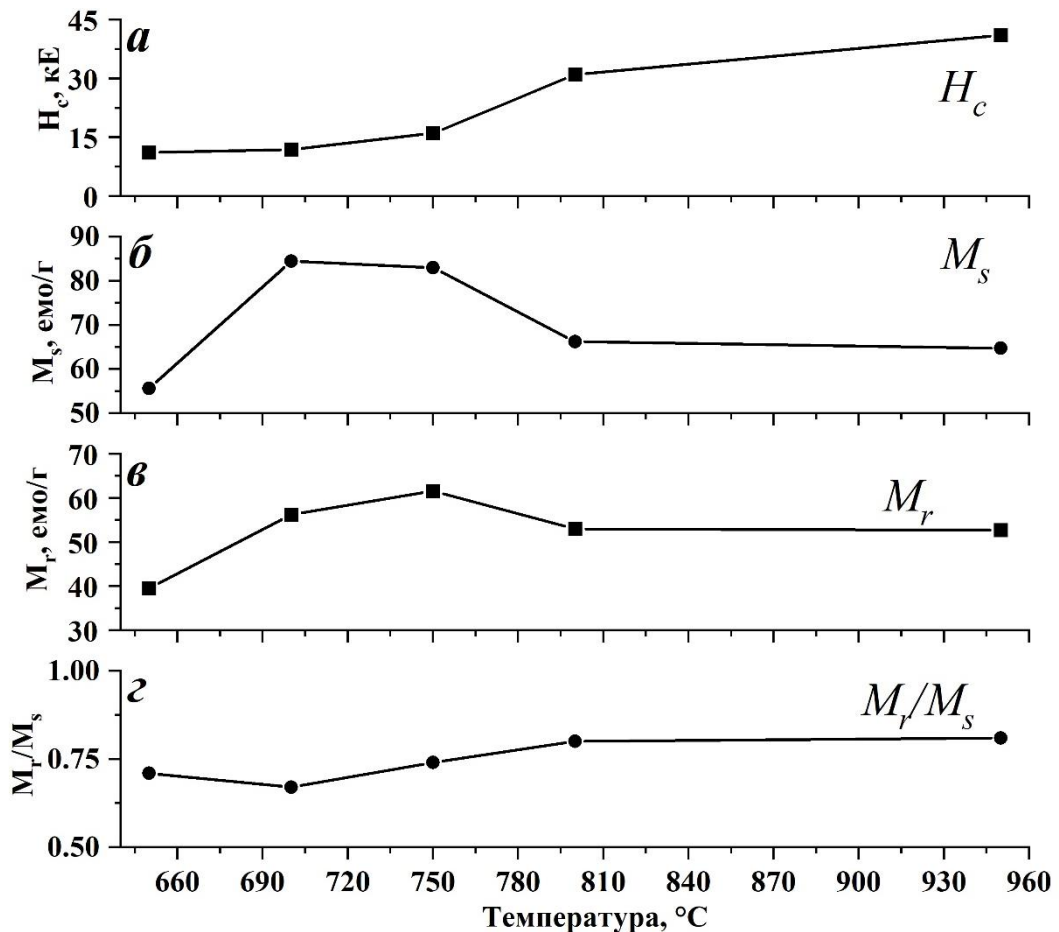


Рисунок 4.5.5 – Залежність коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б), залишкової намагніченості (в) та коефіцієнта залишкової намагніченості (г) порошку меленого сплаву КС37 від температури рекомбінування під час *солід* ГДДР

Залишкова намагніченість та намагніченість насичення підвищуються з підвищенням температури, досягають найвищих значень в інтервалі температур 700...750 °C, а за температур ДР 800...950 °C – не змінюються. Слід зауважити, що найвище значення $M_r/M_s > 0,8$ отримано після рекомбінування за температур 800...950 °C. Аналіз відповідних петель гістерезису виявив, що за умови рекомбінування в температурному інтервалі 650...750 °C матеріали поведуть себе як магнітнооднофазні (рис. 4.5.6 а), тоді як за температури ДР 800 °C на кривій гістерезису з'являється перегин, характерний для магнітодвофазних матеріалів (рис. 4.5.6 б).

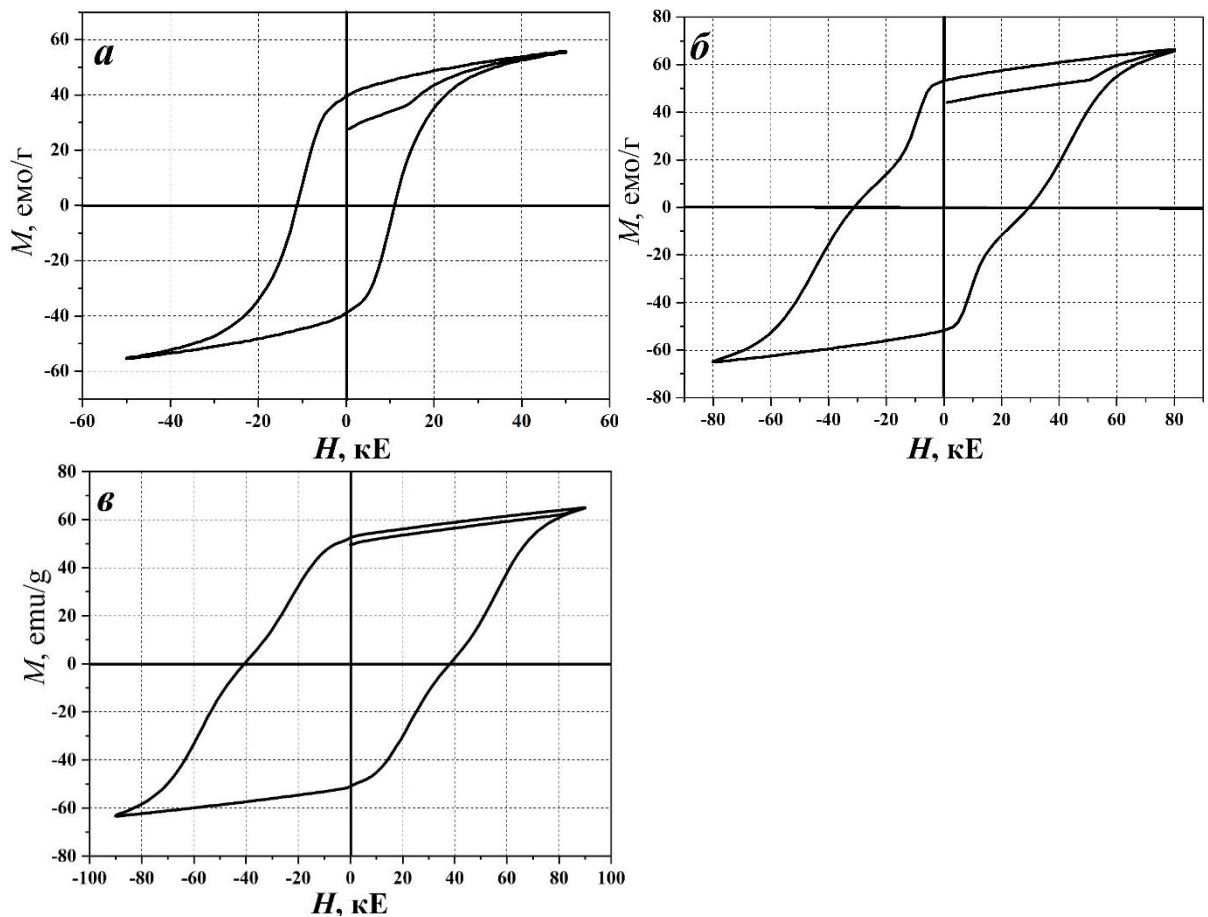


Рисунок 4.5.6 – Петлі гістерезису порошоків сплаву КС37, рекомбінованих за температури 650 (а), 800 (б) та 950 (в) °С. Умови ГД: режим *solid*, тиск водню 0,4 МПа, температура 650°С, тривалість реакції 2 год. Порошок отримано помелом гідриду сплаву в планетарному млині у водні: тиск водню 0,35 МПа, тривалість помелу 40 хв

Зі зростанням температури рекомбінування до 950 °С сплав містить лише феромагнітну фазу SmCo_5 , кількість якої становить 85 об.%, у результаті отримано найвище значення коерцитивної сили (рис. 4.5.6 в). Окремо необхідно наголосити, що змінюючи температуру рекомбінування, можна цілеспрямовано керувати магнітними властивостями сплаву КС37, отримуючи їх оптимальне поєднання, залежно від конкретного призначення.

4.6 Обговорення отриманих результатів

Отримані результати проаналізовано в контексті розробки способів виготовлення порошків сплавів системи самарій–кобальт у дрібнодисперсному текстурованому стані з використанням процесів водневої металургії для формування на їх основі високотемпературних постійних магнітів. При цьому основна увага сконцентрована на взаємозв'язку параметрів обробки в середовищі водню, фазового складу отримуваних продуктів, їх мікроструктури та магнітних властивостей. Окремо висвітлено аспекти гідридного матеріалознавства, які лягли в основу концепції застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів. Отримані результати дозволили реалізувати поставлені завдання, а саме – встановити вплив параметрів помелу в водні, обробки методом ГДДР та їх поєднання на зміну фазового стану, мікроструктури та магнітних властивостей, які підсумовані далі.

Вплив тривалості помелу. Зі збільшенням тривалості помелу ступінь механічних напружень та здрібнення мікроструктури фази SmCo_5 , а також аморфізації домішкової фази Sm_2Co_7 зростає. Крім того, за найвищої частоти обертання камери млина 600 об./хв помел довше 20 хв викликає фазові перетворення, результатом яких є утворення аморфних продуктів.

Вплив тиску водню під час помелу. Отримані результати свідчать про суттєвий вплив тиску водню під час механохімічного помелу сплаву на фазовий склад продуктів взаємодії. Як зазначалося раніше, величини тиску водню вибрано таким чином, що помелу піддавали сплав різного фазового стану, тобто під час помелу концентрація водню H_x у сплаві була рівною: $x \geq 3$, $0,25 < x < 3$ і $x < 0,25$ ат. Н/ф.од.¹, коли тиск на початок помелу дорівнював 0,9; 0,35 і 0,2 МПа відповідно.

¹ ат.Н/ф.од. – кількість атомів водню на формульну одиницю інтерметалічної сполуки, наприклад, 3 ат.Н/ф.од. рівнозначне складу гідриду SmCo_3H_3 .

Вперше встановлено, що помел насиченого гідриду сплаву SmCo_5 за тиску водню 0,9 МПа з частотою обертання камери планетарного млина 600 об./хв зумовлює перетворення вихідних фаз сплаву – SmCo_5 і Sm_2Co_7 в сильнонапружену фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і Ht-Co . За тиску водню 0,35 МПа, коли концентрація водню забезпечує наявність у сплаві суміші α -твердого розчину водню у SmCo_5 та β -фази гідриду ($\text{SmCo}_5\text{H}_{0,25 < x < 3}$), фазовий склад визначається тривалістю помелу. Після помелу тривалістю від 30 хв до 24 год серед продуктів взаємодії зафіксовано кобальт та залишки фази SmCo_5 у рентгеноаморфному стані. Механохімічна взаємодія впродовж 5...20 хв викликає формування сильнонапруженої фази SmCo_5 . Продуктами помелу сплаву, який містить лише α -твердий розчин водню у SmCo_5 , є гідрид самарію та аморфна фаза SmCo_5 .

Вплив частоти обертання камери млина під час помелу.
Встановлено, що в дослідженому діапазоні частот обертання камери планетарного млина (від 100 до 600 об./хв) ступінь розпаду основної SmCo_5 та домішкової Sm_2Co_7 фаз змінюється по-різному. Так, зі збільшенням частоти обертання камери млина зростають напруження в основній фазі SmCo_5 , а також ступінь її розпаду. Домішкова фаза за найнижчої частоти обертання зазнає перетворень у гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та неідентифіковані продукти, зі зростанням частоти обертання зростає ступінь її аморфізації, а за найвищої частоти обертання відбувається її розпад (диспропорціонування).

Переважаюче десорбування, рекомбінування сплаву після механохімічної взаємодії завершується відновленням феромагнітної фази SmCo_5 та утворенням невеликої кількості фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Крім того, за даними РФА, виявлено невелику кількість оксидів самарію. Беручи до уваги, що вихідний сплав містить фази SmCo_5 і Sm_2Co_7 , зрозуміло, що утворення $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ зумовлене переходом частини самарію із Sm_2Co_7 в оксид. З решти самарію і кобальту утворилася фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а з частини

компонентів вихідного сплаву (самарію і кобальту), можливо, утворилася фаза SmCo_5 .

Аналіз результатів залежності ступеня текстури від параметрів помелу показав, що важливу роль у формуванні текстури порошку відіграє тривалість помелу. Необхідно відмітити, що текстурований порошок формується помелом у всьому дослідженому діапазоні частоти обертання камери млина від 100...600 об./хв (рис. 4.6.1). При цьому зі зниженням частоти обертання камери млина зростає тривалість помелу, за якої в отримуваному порошку текстура відсутня. Так, якщо за частоти обертання камери млина 600 об./хв текстура відсутня вже після помелу довше 5 хв, то при 100 об./хв вона спостерігається навіть після помелу впродовж 1 год.

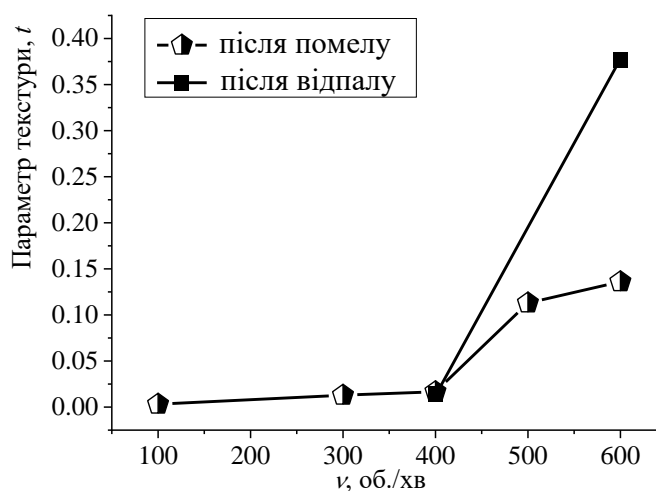


Рисунок 4.6.1 – Вплив частоти обертання камери млина на параметр текстури сплаву КС37 після помелу та вакуумного відпалу; для ізотропного порошку $t = 1$; для анізотропного – $t \rightarrow 0$

Разом з тим вплив частоти обертання камери планетарного млина на параметр текстури сильніше проявляється у випадку наступного вакуумного відпалу меленого порошку (рис. 4.6.1). Важливо відмітити, що текстурованість відпаленого порошку різко знижується (зростає значення параметра текстури t) після попереднього помелу з частотою обертання камери млина вище 400 об./хв. Також встановлено, що оптимальні температури вакуумного відпалу порошків сплавів на основі сполуки

SmCo_5 , отриманих помелом у водні, знаходяться в діапазоні 700...800 °С, про що свідчить найнижче значення параметра текстури (рис. 4.6.2).

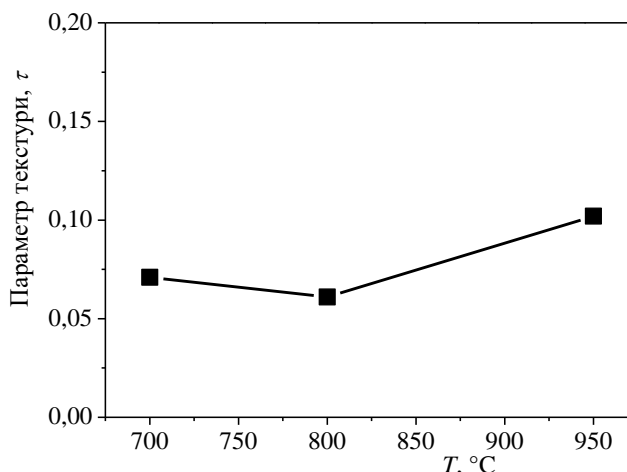


Рисунок 4.6.2 – Вплив температури десорбування водню в вакуумі на параметр текстури порошку сплаву КС37 після помелу; для ізотропного порошку $t = 1$; для анізотропного – $t \rightarrow 0$

Таким чином, застосування водневої обробки сплаву КС37 шляхом помелу та термічного відпалу дозволяє досягнути високої кристалографічної текстури, однак не вдалося досягнути високої магнітної анізотропії i , в цілому, магнітні властивості отриманих матеріалів низькі. Мікроструктурними дослідженнями встановлено, що однією з можливих причин низької магнітної анізотропії є неомогенність мікроструктури, яка характеризується наявністю пор та неоднорідністю зерен за розмірами.

Обробка сплаву КС37 шляхом ГДДР. Як показано в літературному огляді, основною проблемою застосування ГДДР для обробки самарій-кобальтових сплавів є їх висока стабільність, що зумовлює необхідність застосовування високих тисків водню (порядку 5 МПа). Нами показано, що реакція диспропорціонування феромагнітної фази SmCo_5 розпочинається навіть за $P_{\text{H}_2} = 0,5 \dots 0,6$ МПа, при цьому витримки впродовж $\tau = 2 \dots 5$ год при $T = 640$ °С достатньо для її повного завершення. Тим самим встановлено оптимальні, з точки зору практичного застосування, умови проведення ГД у сплаві на основі SmCo_5 для його водневої обробки методом ГДДР. Показано, що за однакових інших умов, з підвищенням

тиску водню ступінь диспропорціонування фази SmCo_5 зростає. Для досягнення найвищих магнітних властивостей сплав необхідно рекомбінувати за температури, вищої $800\text{ }^\circ\text{C}$, що забезпечує отримання найбільшого вмісту феромагнітної фази SmCo_5 .

Показано суттєвий вплив способу реалізації (*звичайний* чи *солід*) та параметрів ГДДР на магнітні властивості феромагнітного сплаву на основі сполуки SmCo_5 . Необхідно відмітити, що в усіх випадках у результаті ГДДР отримано матеріали з високим ступенем анізотропії ($M_r/M_s > 0,8$). Разом з тим найвищих магнітних властивостей досягнуто в результаті застосування *солід* ГДДР.

Встановлено, що в ряді випадків багатофазні високодисперсні матеріали, отримані в результаті водневої обробки методом ГДДР, демонструють магнітнооднофазну поведінку, тобто експериментально підтверджено існуючі літературні дані щодо реалізації т.зв. обмінної взаємодії в наноструктурованих феромагнітних матеріалах. Це є основою отримання постійних магнітів з надвисокими магнітними властивостями. Окремо необхідно підкреслити, що отримані результати підтверджують літературні дані про виникнення обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу (100 нм).

Вперше показано, що високодисперсна мікроструктура в сплавах на основі РЗМ у результаті ГДДР формується навіть у випадках, коли диспропорціонування вихідних фаз сплаву відбулося не повністю. Так, після *солід* ГД сплаву КС37 серед продуктів диспропорціонування виявлено 22...25 об. % фази SmCo_5 (при цьому ділянки недиспропорціонованої фази SmCo_5 мали розміри більше 20 мкм). Разом з тим розмір зерен у рекомбінованому сплаві становить 60...110 нм.

Обробка сплаву КС37 шляхом поєднання помелу у водні та ГДДР. З метою зниження тисків водню та скорочення тривалості процесу отримання високодисперсної структури феромагнітних сплавів на основі РЗМ

запропоновано комбінований метод водневої обробки, який поєднує помел у водні з подальшою обробкою отриманих порошоків методом *солід* ГДДР. Встановлено, що за рахунок зростання кількості дефектів кристалічної будови матеріалу в результаті помелу, появи тріщин, ліній зсуву, зростання сумарної довжини границь зерен, які служать каналами для проникнення водню, диспропорціонування основної феромагнітної фази SmCo_5 під час ГДДР відбувається за нижчих тисків та за коротший час. Так, за тиску водню 0,4 МПа мелений сплав повністю диспропорціонує за 2 год, що пов'язано з пришвидшенням дифузії водню та компонентів сплаву, і відповідно зростанням швидкості ініційованих воднем фазових перетворень (диспропорціонування). Дані електронної металографії доводять, що реакція диспропорціонування розпочинається з границь зерен, тріщин та ліній зсуву і поступово поширюється в тіло зерна, аж до повного розпаду феромагнітної фази. Також виявлено, що в результаті низькотемпературного рекомбінування утворюється комірковоподібна мікроструктура, в комірках якої наявні продукти фазових перетворень. З практичної точки зору, важливим є встановлення факту сповільнення росту зерен під час ГДДР попередньо меленого сплаву. Зокрема, у частинках сплаву, рекомбінованого за температури 950 °С, розмір зерен становить 40...75 нм. Такий порошок добре текстурується та має найвищий вміст феромагнітної фази SmCo_5 .

Сплав, оброблений комбінованим способом, показав найвищі магнітні властивості, зокрема досягнуто коерцитивної сили 41 кЕ. Високі значення параметра магнітної анізотропії засвідчили дієвість запропонованого механізму її формування в результаті ГДДР, обов'язковою умовою для реалізації якого є наявність серед продуктів диспропорціонування залишків основної феромагнітної фази.

Таким чином, отримані результати свідчать, що комбінований спосіб водневої обробки сплавів є найперспективнішим для формування анізотропної нанорозмірної структури у феромагнітних сплавах на основі сполук рідкісноземельних і перехідних металів.

4.7 Особливості ГДДР у сплавах на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

Проведені нами дослідження показали принципову можливість формування дрібнодисперсної анізотропної структури у сплавах на основі сполуки SmCo_5 з використанням обробки у середовищі водню. Зокрема, встановлено, що оптимальна, з точки зору магнітних властивостей, структура формується при застосуванні комбінованої обробки, яка поєднує високоенергетичний помел у водні з наступною обробкою методом ГДДР. Разом з тим виявлено, що характер фазових перетворень і зміни фазово-структурного стану під час такої обробки суттєвою мірою залежить від багатьох технологічних параметрів (тиск водню, швидкість обертання камери планетарного млина, температура диспропорціонування та рекомбінування і т.д.), що потребує уточнення параметрів кожної окремої стадії для конкретного інтерметаліду. Крім того, отримані результати засвідчили, що фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ є незмінним продуктом взаємодії сплаву на основі сполуки SmCo_5 з воднем як під час помелу, так і в процесі обробки методом ГДДР. Також важливо наголосити, що з точки зору отримання високих магнітних властивостей необхідно забезпечити формування двофазного матеріалу, що складається з магнітотвердої фази з високою намагніченістю насичення та магнітом'якої фази з високою коерцитивною силою, що дозволяє майже вдвічі підвищити значення питомої магнітної енергії.

Одним з поширених методів формування двофазного стану у феромагнітних сплавах системи Sm-Co є легування залізом, що має суттєвий вплив на магнітні властивості, характер зміни яких є різним для сполук SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ [219, 220]. При цьому більшість публікацій стосовно формування наноструктурного стану у Sm-Co сплавах стосується нанокомпозитів $\text{SmCo}_5/\alpha\text{-Fe}$. Питання можливості застосування ГДДР для формування наноструктурного стану у сплавах на основі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, так само як і впливу Fe на характер фазових перетворень під час цього процесу, в літературі висвітлені недостатньо. Разом з тим дана сполука характеризується вищою коерцитивною силою, корозійною тривкістю,

надзвичайно низьким температурним коефіцієнтом та є незамінною у виготовленні постійних магнітів для потреб аерокосмічної галузі та воєнно-промислового комплексу [221].

Приймаючи до уваги покладене в основу досліджень припущення щодо формування магнітної анізотропії під час ГДДР за умови, коли серед продуктів диспропорціонування присутні залишки вихідної феромагнітної фази, недостатню висвітленість можливості застосування такого підходу до сплавів на основі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а також позитивний вплив Fe на формування необхідного фазового складу, для отримання магнітного матеріалу, який складається з магнітотвердої та магнітом'якої фаз, було синтезовано ряд сплавів типу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 2, 4, 6$ та 8). Отримані сплави обробляли методом ГДДР за початкового тиску водню $0,5 \dots 4,0$ МПа в інтервалі температур від кімнатної до 950 °С [222-226].

4.7.1 Особливості ініційованих воднем фазових перетворень у сполуці $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

За даними ДТА (рис. 4.7.1) встановлено, що нагрів однофазного сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.7.2a) у водні за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа до температури 950 °С супроводжується двома екзотермічними сигналами при температурах 100 °С і ~ 670 °С. Перший ефект спричинений утворенням гідриду феромагнітної фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{H}_x$, а другий – утворенням гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ під час диспропорціонування.

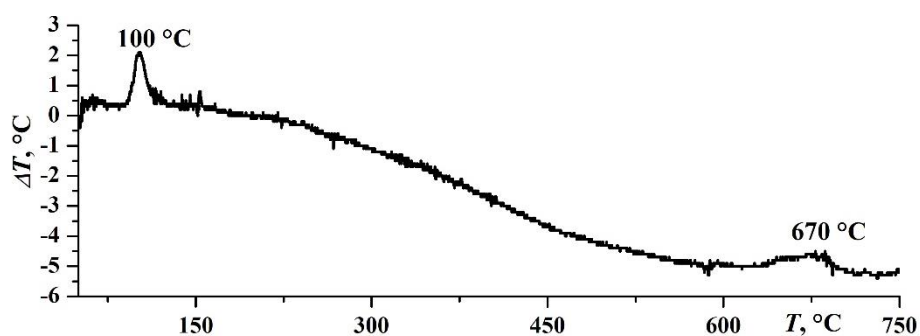


Рисунок 4.7.1 – Зміна сигналу ДТА під час нагріву сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ у водні при $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа

Дослідження фазового складу виконано після нагріву сплаву в водні до 750 °С (вище встановленої ДТА температури диспропорціонування) та 950 °С й охолодження до кімнатної температури. РФА встановлено, що при ~670 °С фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ диспропорціонує на гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації кобальту (рис. 4.7.2 б, табл. 4.7.1). Після нагріву системи $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ до 950 °С виявлено чотири фази: $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, невелика кількість гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації Co (рис. 4.7.2 в, табл. 4.7.1) [222].

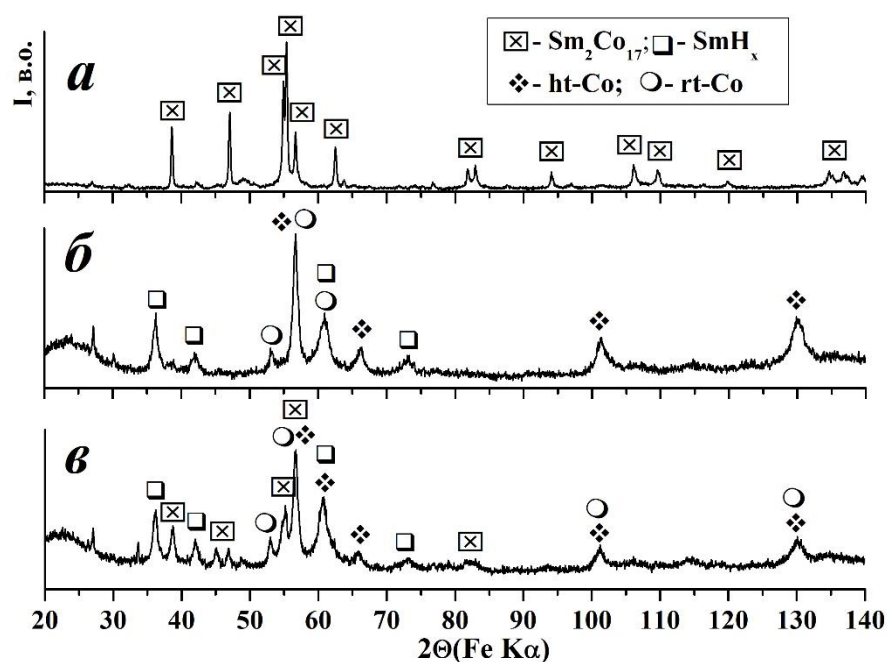


Рисунок 4.7.2 – Дифрактограми сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ у вихідному стані (а) та після нагріву в водні при $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа до 750 °С (б) та 950 °С (в)

У результаті обробки досліджуваного сплаву за режимом *solid* ГД за температури 750 °С відбувається часткове диспропорціонування сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.7.3 а). Разом із продуктами диспропорціонування – гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації кобальту – ідентифіковано залишки фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (табл.4.7.1).

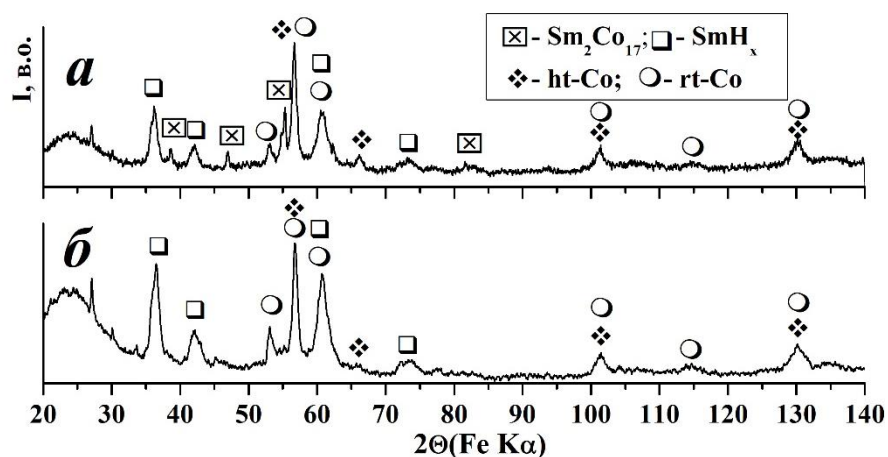


Рисунок 4.7.3 – Дифрактограми продуктів взаємодії сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ після обробки за умов *solid* ГД при $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа за нагріву до температури 750 °С без витримки (а) та з витримкою впродовж 2,5 год (б)

Встановлено, що за умов *solid* ГД сполука $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ повністю диспропорціонує, якщо сплав витримати в водні при 750 °С упродовж 2,5 і 1 год при $P_{\text{H}_2} = 4$ і 5 МПа відповідно. В обох випадках серед продуктів диспропорціонування виявлено гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації кобальту (рис. 4.7.3 б, табл. 4.7.1).

Нагрів продуктів диспропорціонування в вакуумі супроводжується виділенням водню за температур 180 , 400 та 580 °С (рис. 4.7.4). Фазовий склад продуктів рекомбінування досліджено після часткового і повного десорбування водню за нагріву у вакуумі до температур 240 °С, 430 °С та 770 °С.

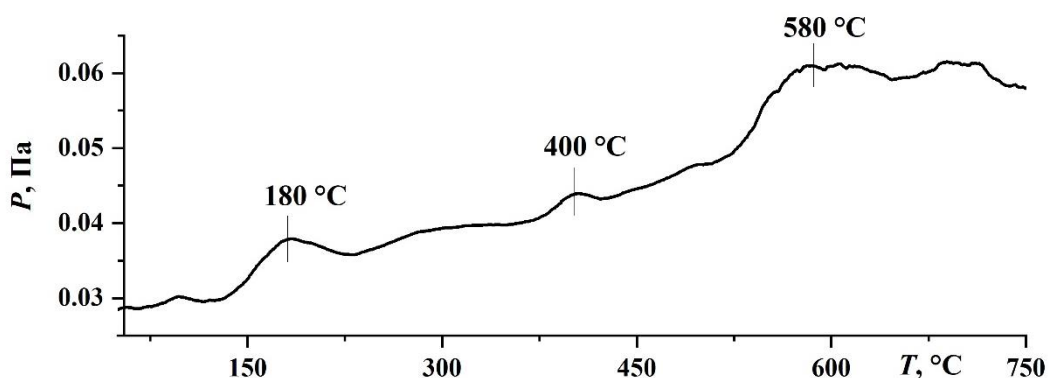


Рисунок 4.7.4 – Зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі продуктів диспропорціонування сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

Встановлено, що десорбція водню за нагріву до температури 240 °С не викликає зміни фазового складу продуктів диспропорціонування – виявлено гідрид SmH_{2+x} та дві поліморфні модифікації кобальту (рис. 4.7.5 а). При цьому спостерігається незначне зменшення періоду ґратки гідриду самарію (на 1,2 %, табл. 4.7.1). Феромагнітна фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ починає рекомбінувати за температури десорбції водню 430 °С (рис. 4.7.5 б), а при 770 °С практично повністю рекомбінує (рис. 4.7.5 в, табл. 4.7.1). За температури ДР 950 °С сполука $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ гомогенізується, на що вказує зменшення півширини ліній на дифрактограмі (рис. 4.7.5 з, табл. 4.7.1). Необхідно відмітити, що як за температури ДР 770 °С, так і 950 °С окрім феромагнітної фази наявні сліди *rt*-Co.

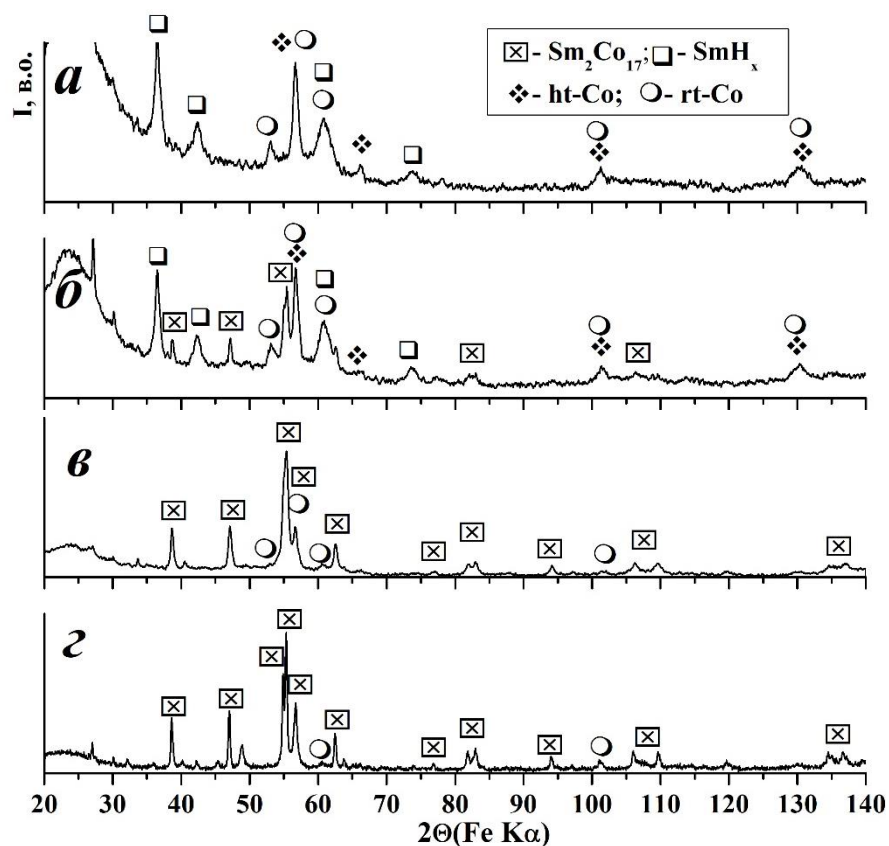
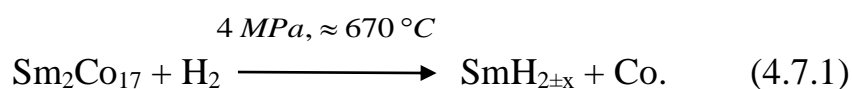


Рисунок 4.7.5 – Дифрактограми продуктів рекомбінування сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, отриманих за нагріву повністю диспропорціонованої сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ у вакуумі до температур 240 °С (а); 430 °С (б), 770 °С (в) та 950 °С (з)

Таким чином, отримані результати підтверджують встановлені раніше закономірності протікання процесу ГДДР у сплавах на основі

рідкісноземельних і перехідних металів – за нагріву в водні відбувається розпад вихідної інтерметалідної фази на гідрид гідридотвірного металу і кобальт:



Необхідно відмітити, що подібно до досліджених нами РЗМ сплавів на основі сполук LaNi_5 та SmCo_5 , за максимальної температури нагріву в водні $950 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається високотемпературна рекомбінація сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (див. рис. 4.7.2 в). При цьому слід звернути увагу на те, що фазовий склад продуктів взаємодії аналізувався після охолодження системи до кімнатної температури. Тобто відповідно до (4.7.1), під час охолодження за температури близько $670 \text{ }^\circ\text{C}$ сполука $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ повинна була б диспропорціонувати на гідрид самарію та кобальт. Враховуючи, що серед продуктів взаємодії в даному випадку додатково до гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ і кобальту виявлено значну кількість $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, можна припустити, що реакція диспропорціонування відбулася не повністю. На нашу думку, це може бути пов'язано з різною швидкістю зміни температури в системі під час нагріву та охолодження – 5 C/хв та $\sim 70 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ відповідно. З метою перевірки цього припущення швидкість охолодження була знижена до $10 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ – у результаті $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ повністю диспропорціонує з утворенням $\text{SmH}_{2\pm x}$ та кобальту (табл. 4.7.1). Таким чином, забезпечивши достатньо високу швидкість охолодження від максимальної температури нагріву під час стадії ГД, можна формувати мікроструктуру сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та сплавів на її основі шляхом диспропорціонування та рекомбінування у водні.

Отримані результати свідчать, що під час *солід* ГД фазові перетворення в сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ протікають повільніше, ніж за умов *звичайного* ГД, що характерно для всіх досліджених нами систем. Так, для повного диспропорціонування при обробці за режимом *солід* ГД сплав необхідно витримувати впродовж певного часу залежно від температури нагріву (див. рисунки 4.7.2 та 4.7.3, табл. 4.7.1).

Таблиця 4.7.1 – Умови, фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії у системі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$

Режим обробки		Фаза	Періоди ґратки, нм	
P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C		a	c
Вихідний		$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	0,8394(5)	1,2226(4)
ГД: 4	750	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,5407(3) 0,3546(5) 0,2505(7)	– – 0,4069(5)
ГД: 4	950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,8431(3) 0,5386(2) 0,3544(5) 0,2505(1)	1,2223(7) – – 0,4069(5)
ГД: 4	950 3 год	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $\text{SmH}_{2\pm x}$ rt-Co	0,8405(7) 0,5474(2) 2,504(4)	1,2216(5) – 0,4066(6)
ГД: 4	950 ²	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,5433(3) 0,3540(6) 0,2509(6)	– – 0,4079(8)
солід ГД: 4	750	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,8410(3) 0,5346(4) 0,3545(8) 0,2501(6)	1,2218(1) – – 0,4069(5)
солід ГД: 4	750, 2,5 год	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,5348(1) 0,3540(9) 0,2504(8)	– – 0,4069(5)
солід ГД: 5	750, 1 год	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,5412(8) 0,3543(8) 0,2511(8)	– – 0,4086(9)
солід ГД: 4 ³	950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,8433(1) 0,5419(2) 0,3543(6) 0,2499(2)	1,2236(5) – – 0,4069(5)
солід ГД: 4 ⁴	950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ rt-Co $\text{SmH}_{2\pm x}$	0,8408(6) 0,2506(7) 0,4055(8)	1,2217(4) 0,4084(7) –
ДР	240	$\text{SmH}_{2\pm x}$ ht-Co rt-Co	0,5344(3) 0,3542(9) 0,2497(1)	– – 0,4071(7)

² Систему $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ охолоджено від температури 950 °C до кімнатної зі швидкістю 10 °C/хв;

³ систему $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ витримано 2,5 год за температури 750 °C;

⁴ систему $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ витримано 2,5 год за температури 750 і 950 °C

Закінчення табл. 4.7.1

ДР	430	Sm ₂ Co ₁₇	0,8,392(4)	1,2227(6)
		SmH _{2±x}	0,5,350(1)	–
		ht-Co	0,3,538(7)	–
		rt-Co	0,2504(5)	0,4069(5)
ДР	770	Sm ₂ Co ₁₇	0,8394(5)	1,2223(6)
		rt-Co	сліди	–
ДР	950	Sm ₂ Co ₁₇	0,8397(5)	1,2221(6)
		rt-Co	сліди	–

Швидкість фазових перетворень під час *солід* ДР у водні також відносно низька, оскільки для повного перетворення (в даному випадку повного рекомбінування) необхідне витримування певний час системи Sm₂Co₁₇-H₂ за температури 950 °С. Змінюючи тривалість витримки в певному температурному інтервалі, а також швидкість охолодження у водні від максимальної температури нагріву (950 °С), можна впливати на характер фазових перетворень. Так, якщо сплав Sm₂Co₁₇ витримати 2,5 год у водні за температури 750 °С, тобто до її повного диспропорціонування, а потім після продовження нагріву до 950 °С швидко охолодити (зі швидкістю ~70 °С/хв), то продуктами взаємодії є суміш фаз Sm₂Co₁₇, SmH_{2±x} і Co (табл. 4.7.1). Якщо ж за аналогічних умов за температури 950 °С сплав також витримати впродовж 2,5 год, тобто досягнути повного рекомбінування фази Sm₂Co₁₇ у водні, то під час подальшого швидкого охолодження повторне диспропорціонування за температури близько 670 °С не встигає розпочатися, в результаті чого серед продуктів взаємодії виявлено лише залишки гідриду самарію SmH_{2±x} і кобальту (табл. 4.7.1).

Встановлено, що як за умов *звичайного*, так і *солід* ГД у результаті диспропорціонування сполуки Sm₂Co₁₇ кобальт виділяється в області існування його високотемпературної модифікації (750 °С), а потім, під час охолодження до кімнатної температури, переводиться в область існування низькотемпературної модифікації. Таким чином, у результаті диспропорціонування отримано суміш двох поліморфних модифікацій кобальту (див. табл. 4.7.1).

Таким чином, підсумовуючи отримані результати, можна констатувати, що сполука $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, взаємодіючи з воднем під тиском 4 МПа, диспропорціонує за температури $\sim 670^\circ\text{C}$ на гідрид самарію та дві поліморфні модифікації кобальту за умов звичайного та *солід* диспропорціонування, а за температури 950°C спостерігається її рекомбінування у водні. Продукти диспропорціонування рекомбінують за нагріву у вакуумі за температури 770°C у фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Швидкість фазових перетворень під час *солід* ГД нижча, ніж під час *звичайного* ГД. Реакція диспропорціонування $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ під час *солід* ГД завершується після витримки сполуки в водні тривалістю 1 і 2,5 год під тиском водню 5 і 4 МПа відповідно.

4.7.2 Вплив заліза на фазовий склад та мікроструктуру сплавів на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ під час ГДДР

Вплив вмісту заліза у феромагнітних сплавах $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4, 6$ та 8) на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ на зміну фазового складу та співвідношення структурних складових під час воднево-вакуумної обробки методом ГДДР досліджено за тисків водню 0,5; 2,0 та 4,0 МПа і максимальної температури нагріву 950°C [223, 226].

За даними РФА встановлено, що фазовий склад вихідних сплавів залежить від вмісту елемента-замісника (табл. 4.7.2). Так, у сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ поряд з феромагнітною фазою на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ присутня фазова складова, кристалографічні параметри якої відповідають високотемпературній модифікації *ht-Co*, а у всіх інших досліджуваних сплавах замість неї виявлено інтерметалід FeCo .

Фазові перетворення під час ГДДР у сплавах $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4, 6$ та 8). Дані ДТА (рис. 4.7.6) свідчать, що за характером протікання фазових перетворень під час водневої обробки методом ГДДР досліджувані сплави можна розділити на дві групи.

Таблиця 4.7.2 - Фазовий склад та кристалографічні характеристики сплавів $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4, 6$ та 8)

Сплав	Фазовий склад	Об'ємна частка фаз, об. %	a , нм	c , нм
$\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ ht-Co	77	0,842(1)	1,226(3)
		23	0,3558(7)	–
$\text{Sm}_2\text{Co}_{13}\text{Fe}_4$	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ FeCo	63	0,845(4)	1,233(7)
		37	0,2842(4)	–
$\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ FeCo	67	0,847(5)	1,243(8)
		33	0,2857(8)	–
$\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$	$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ FeCo	59	0,845(5)	1,250(8)
		41	0,2856(8)	–

У сплавах з порівняно низьким вмістом Fe ($x = 2$ та 4) при нагріванні за різних початкових тисків водню ($P_{\text{H}_2} = 0,5; 2,0$ та $4,0$ МПа) на кривих ДТА не зафіксовано явних ендо- чи екзотермічних ефектів (усі криві подібні до поданих на рис. 4.7.6 *a*), характерних для процесу гідрування, диспропорціонування сплавів на основі РЗМ [91, 92]. Однак необхідно відмітити, що у всіх випадках зафіксовано відхилення від лінійного росту тиску від температури, що може свідчити про повільний характер протікання фазових перетворень.

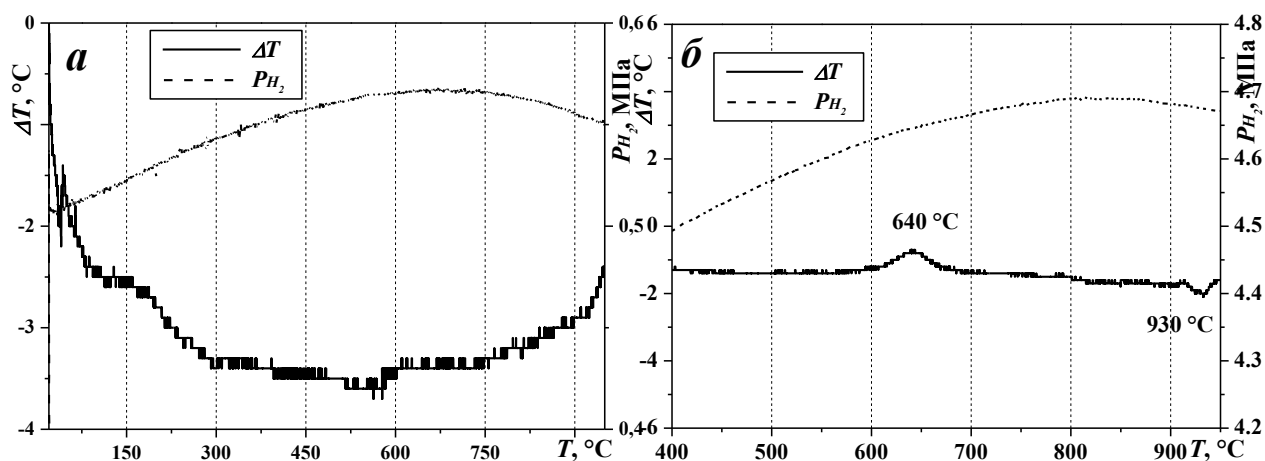


Рисунок 4.7.6 – Зміна сигналу ДТА та тиску водню під час нагріву сплавів $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ (*a*) та $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ (*b*) у водні до 950°C

Зростання вмісту Fe до $x = 6$ та 8 викликає зміну характеру протікання фазових перетворень під час нагрівання у водні. У сплавах

$\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ та $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ зафіксовано два ефекти в околі температур 640 та 930 °С (рис. 4.7.6 б).

РФА продуктів взаємодії. Нагрів у водні всіх досліджуваних сплавів до температури 950 °С супроводжується диспропорціонуванням феромагнітної фази $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$. Разом з тим склад продуктів взаємодії суттєво залежить від вмісту Fe у вихідному сплаві, що буде детально проаналізовано далі.

Таблиця 4.7.3 – Режими обробки, фазовий склад та кристалографічні параметри сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$

Режим обробки			Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки	
Вид обробки	$P\text{H}_2$, МПа	T_{max} , °С			a , нм	c , нм
ГД	2	950	ht-Co SmH _x rt-Co	25 14 61	0,353(1) 0,558(3) 0,251(1)	- - 0,407(4)
ГД	4	950	ht-Co SmH _x rt-Co	38 32 30	0,3543(1) 0,5396(1) 0,250(1)	- - 0,408(7)
ГД ДР	0,5 вакуум	950 950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ht-Co	62 38	0,841(1) 0,3557(4)	1,226(3) -
ГД ДР	4 вакуум	950 950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ht-Co	46 54	0,841(1) 0,3559(3)	1,228(3) -

За даними РФА встановлено, що нагрів сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ у водні до температури 950 °С завершується розпадом (диспропорціонуванням) феромагнітної фази на гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та низькотемпературну модифікацію rt-Co, тоді як високотемпературна модифікація ht-Co, присутня у вихідному сплаві (див. рис. 4.7.2а), залишається стабільною (рис. 4.7.7, табл. 4.7.3).

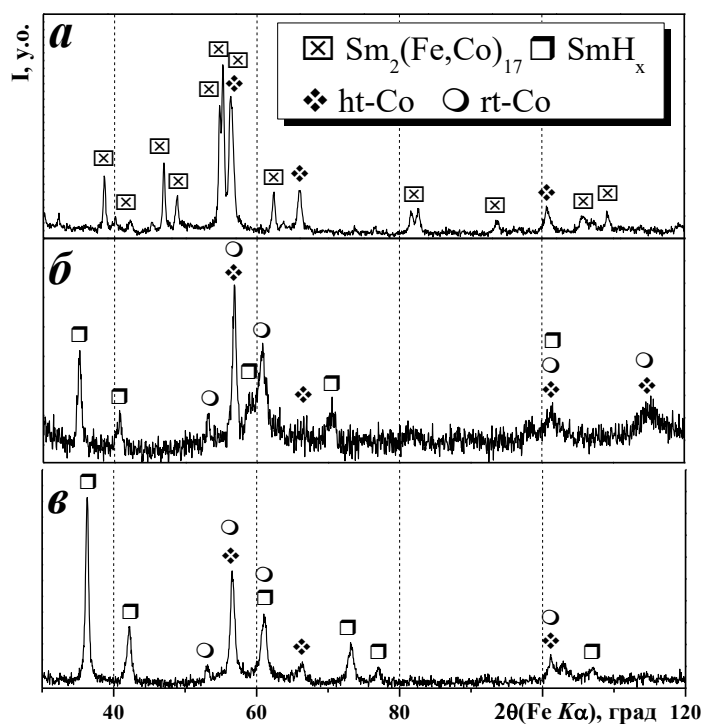


Рисунок 4.7.7 – Дифрактограми сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ у вихідному стані (а), а також після нагріву у водні до температури $950\text{ }^\circ\text{C}$ за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 2$ (б) та 4 МПа (в)

При цьому зі збільшенням тиску водню від 2 до 4 МПа кількість гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ серед продуктів взаємодії зростає майже вдвічі з одночасним зменшенням вмісту rt-Co (рис. 4.7.7 б і в). Зміна кількісного співвідношення між продуктами диспропорціонування зі зміною тиску може бути спричинена неповним диспропорціонуванням вихідної феромагнітної фази. Її залишки є високодисперсними, а рентгенівські піки від них низькоінтенсивні і відсутні на дифрактограмах.

Нагрів отриманих продуктів диспропорціонування у вакуумі до $950\text{ }^\circ\text{C}$ завершується рекомбінуванням фази $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ та відновленням вихідного фазового складу (рис. 4.7.8, табл. 4.7.3). Необхідно відмітити, що кількісне співвідношення між магнітотвердою та магнітом'якою фазами залежить від умов ГДДР, а саме – тиску водню на етапі диспропорціонування. При цьому зі зростанням тиску водню об'ємний вміст феромагнітної фази на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ серед продуктів взаємодії знижується з одночасним зростанням кількості ht-Co (табл. 4.7.3).

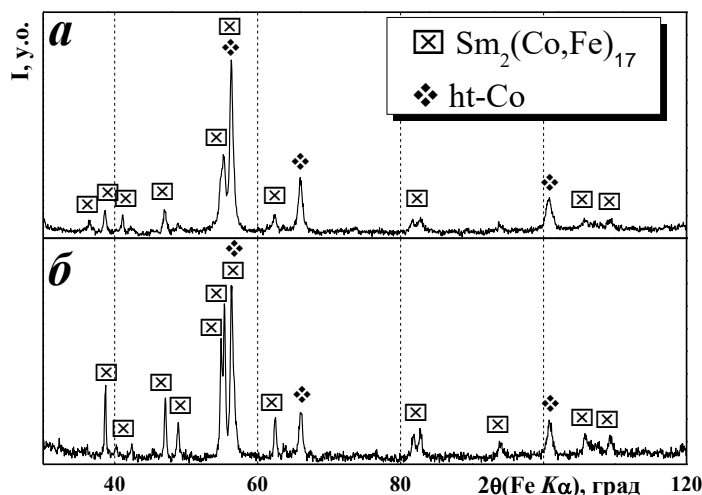


Рисунок 4.7.8 – Дифрактограми сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ після нагріву продуктів диспропорціонування, отриманих за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 0,5$ (а) та 4 МПа (б) у вакуумі до 950°C

Фазовий склад вихідного сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{13}\text{Fe}_4$ відрізняється від розглянутого вище – домінуючою фазою залишається $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, але замість ht-Co утворюється інтерметалід FeCo (рис. 4.7.9 а, табл. 4.7.2). Однак не зважаючи на зміну вихідного фазового стану, спричинену збільшенням вмісту елемента-замісника, фазовий склад продуктів диспропорціонування, отриманих за аналогічних попередньому сплаву умов, подібний розглянутому вище – серед продуктів взаємодії виявлено гідрид $\text{SmH}_{2\pm x}$ та дві поліморфні модифікації кобальту (рис. 4.7.9б). Разом з тим інтерметалід FeCo за вказаних умов виявляється нестабільним і розпадається. При цьому кількісне співвідношення між фазами – продуктами взаємодії, отриманими при $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа, практично співпадає з такими у випадку сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$: 32 об. % $\text{SmH}_{2\pm x}$; 41 об. % ht-Co та 27 об. % rt-Co.

Встановлено суттєві відмінності в складі продуктів взаємодії з воднем сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$, фазовий склад якого у вихідному стані не відрізняється від сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{13}\text{Fe}_4$ (рис. 4.7.10 а, табл. 4.7.2).

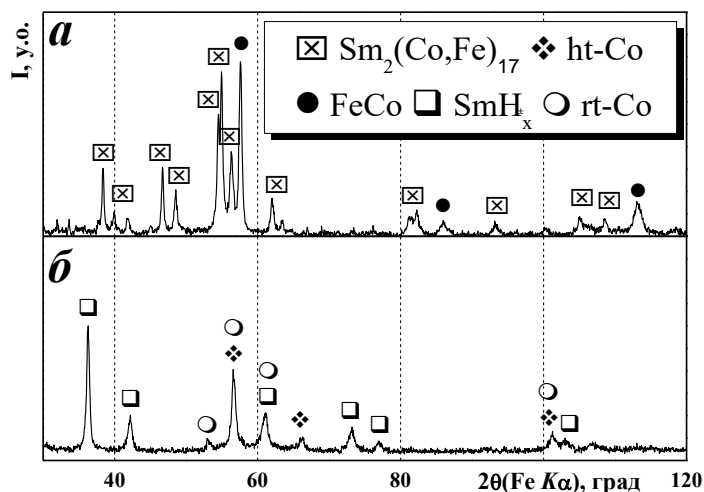


Рисунок 4.7.9 – Дифрактограми сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{13}\text{Fe}_4$ у вихідному стані (*a*) та після нагріву у водні до температури $950\text{ }^\circ\text{C}$ за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 4\text{ МПа}$ (*б*)

Серед продуктів взаємодії виявлено незначну кількість гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ та інтерметалід FeCo (рис. 4.7.10 *б*, табл. 4.7.4).

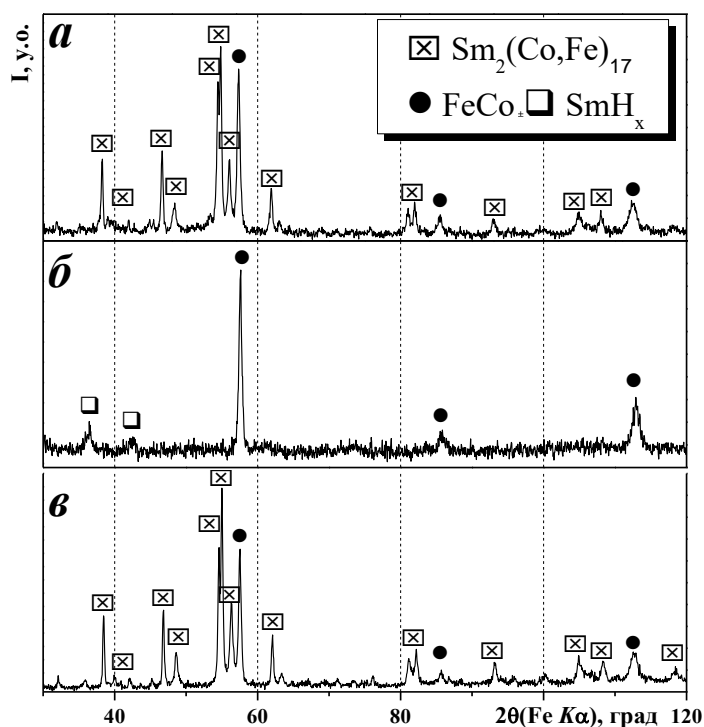


Рисунок 4.7.10 – Дифрактограми сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ у вихідному стані (*a*), а також після нагріву у водні до температури $950\text{ }^\circ\text{C}$ за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 4\text{ МПа}$ (*б*) та нагріву у вакуумі продуктів диспропорціонування до $950\text{ }^\circ\text{C}$ (*в*)

Під час нагріву продуктів диспропорціонування сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ у вакуумі від кімнатної температури до $950\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається безперервна десорбція водню з максимумами за температур $290\text{ }^\circ\text{C}$ та $720\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.7.11).

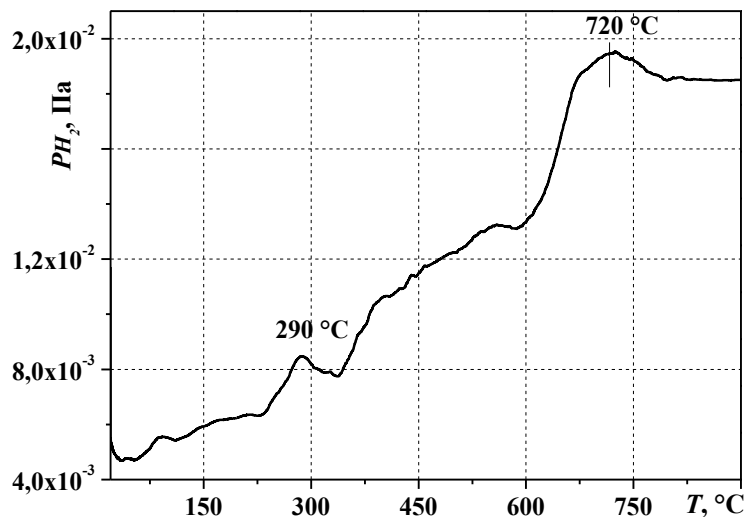


Рисунок 4.7.11 – Зміна тиску водню під час нагріву в вакуумі до температури $950\text{ }^\circ\text{C}$ продуктів диспропорціонування сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$

Десорбція водню з продуктів диспропорціонування супроводжується рекомбінуванням фази $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ і повним відновленням вихідного фазового складу (рис. 4.7.10 в, табл. 4.7.4). При цьому кількісне співвідношення між фазами практично повністю відповідає вихідному сплаву (таблиці 4.7.2 та 4.7.4).

Таблиця 4.7.4 – Режими обробки, фазовий склад та кристалографічні параметри сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$

Режим обробки			Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки	
Вид обробки	P_{H_2} , МПа	T_{max} , $^\circ\text{C}$			a , нм	c , нм
ГД	4	950	SmH_x FeCo	7 93	0,5365(3) 0,2847(1)	– –
ГД ДР	4 вакуум	950 950	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ FeCo	70 30	0,846(6) 0,2854(7)	1,236(9) –

Сплав $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ у вихідному стані також містить фазу на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та інтерметалід FeCo (рис. 4.7.12 а). Слід відмітити, що

збільшення вмісту Fe викликає зростання кількості FeCo, і в даному випадку магнітотверда та магнітом'яка фази присутні майже порівну (див. табл. 4.7.2).

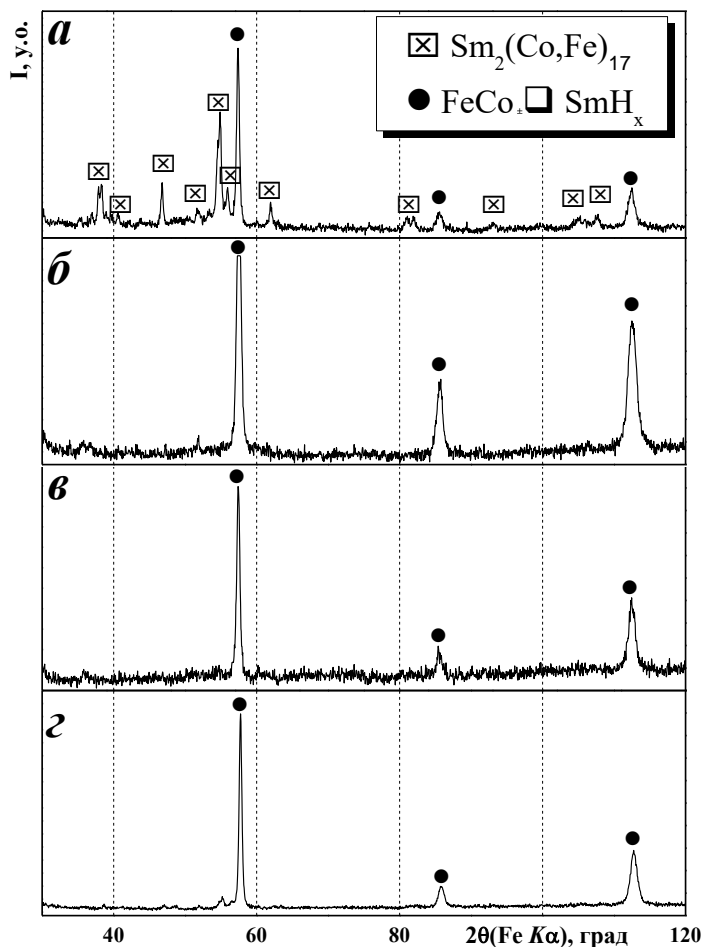


Рисунок 4.7.12 – Дифрактограми сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ у вихідному стані (а), після нагріву у водні до температури 950°C за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа (б) та 4 МПа (в), а також після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до 950°C (з)

За даними РФА встановлено, що нагрів сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ у водні за початкових тисків $P_{\text{H}_2} = 0,5$ та 4 МПа до 950°C супроводжується розпадом фази $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$. При цьому серед продуктів диспропорціонування вдалося ідентифікувати лише FeCo (рис. 4.7.12 б і в). Нагрівом продуктів диспропорціонування у вакуумі до температури 950°C не вдалося досягти відновлення вихідного фазового стану (рис. 4.7.12 з).

Необхідно відмітити, що вискодисперсний стан гідриду самарію також, ймовірно, є причиною того, що його вміст низький серед продуктів диспропорціонування останніх двох сплавів або він відсутній повністю.

Результати металографічних досліджень. Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ у вихідному стані за різних збільшень подана на рис. 4.7.13.

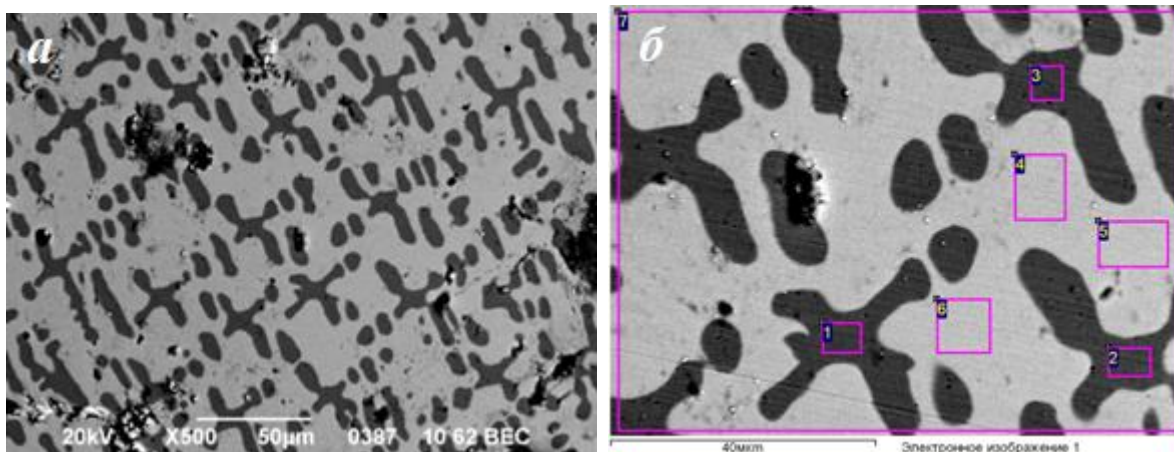


Рисунок 4.7.13 – Мікроструктура вихідного сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ за збільшення $\times 500$ (а) та $\times 1500$ (б)

За даними елементного аналізу (рис. 4.7.13 б, табл. 4.7.5), сірі області на світлинах мікроструктури відповідають фазі на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, в якій розчинилося близько 9 ат. % Fe, а темні області – інтерметаліду на основі Co, якому притаманне характерне дендритне розташування і який містить приблизно 15 ат.% Fe. При цьому майже 67 % площі шліфа займає фаза на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Таблица 4.7.5 – Розподіл елементів у вихідному сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$

Область аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Co	Sm
1	14,32	85,29	0,39
2	15,12	84,37	0,51
3	14,88	84,54	0,58
4	9,63	79,21	11,16
5	8,73	80,35	10,92
6	9,29	80,30	10,41
7	11,59	81,54	6,87

Мікроструктурні дослідження, проведені після повного циклу ГДДР, виявили, що воднево-вакуумна обробка практично не впливає на форму та характер розподілу інтерметаліду FeCo, тоді як спостерігається суттєве здрібнення мікроструктури фази на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (рис. 4.7.14).

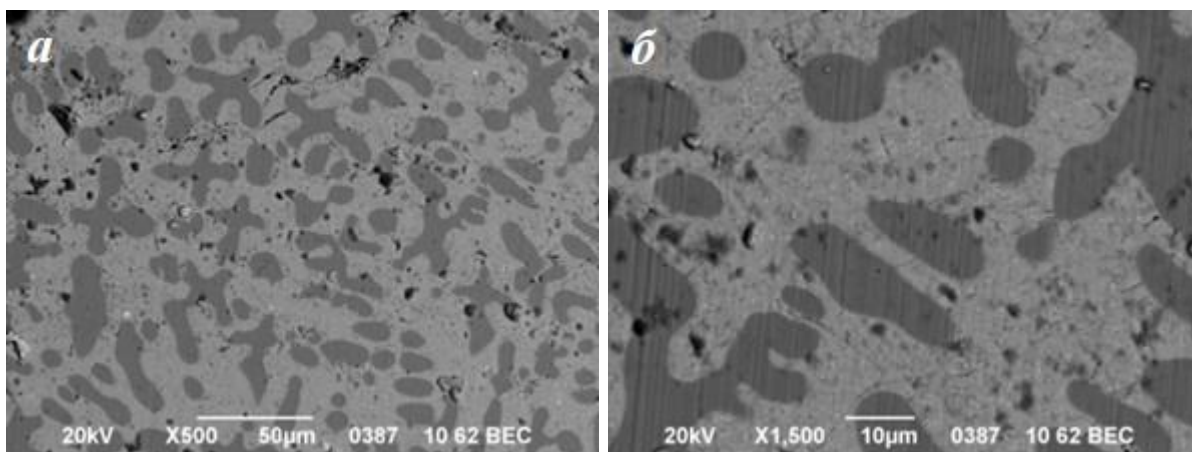


Рисунок 4.7.14 – Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ за збільшення $\times 500$ (а) та $\times 1500$ (б) після повного циклу ГДДР, проведеного за початкового тиску водню $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа та нагріву до 950°C

Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ у вихідному стані подібна до сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ як за формою, так і за характером розподілу фаз-компонентів (рис. 4.7.15).

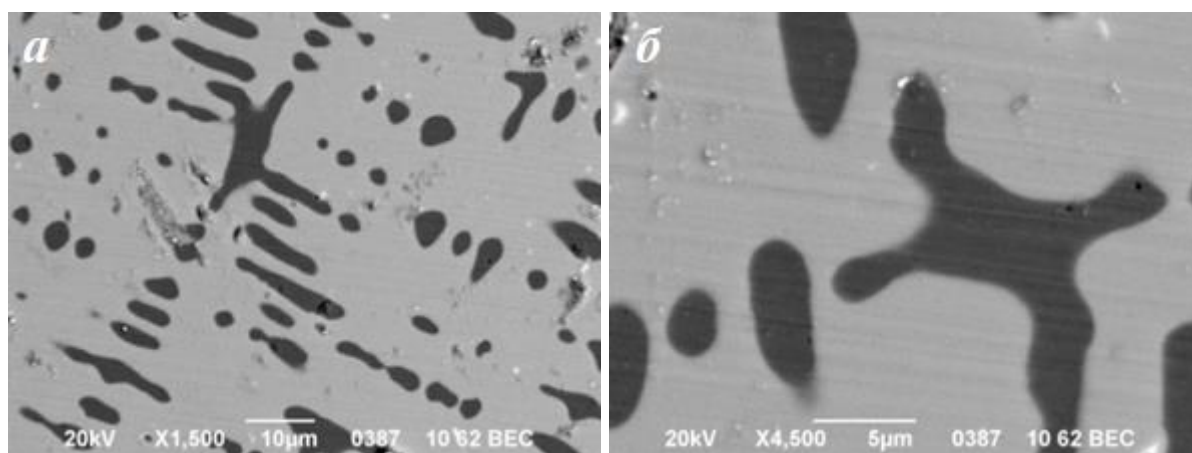


Рисунок 4.7.15 – Мікроструктура вихідного сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ за збільшення $\times 500$ (а) та $\times 4500$ (б)

Разом з тим елементним аналізом виявлено (рис. 4.7.16, табл. 4.7.6) значне зростання вмісту Fe в обох структурних складових.

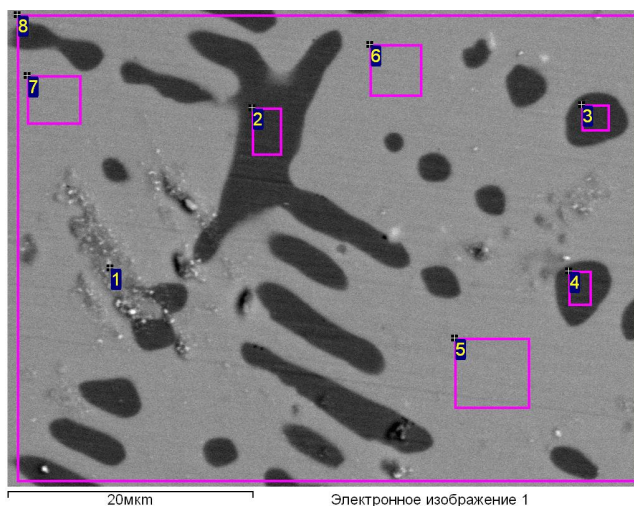


Рисунок 4.7.16 – Области аналізу елементного складу мікроструктури вихідного сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$

Таблиця 4.7.6 – Розподіл елементів у вихідному сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$

Область аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Co	Sm
1	30,02	59,30	10,69
2	42,19	57,34	0,47
3	41,57	57,80	0,62
4	40,56	58,87	0,57
5	28,77	60,88	10,34
6	30,00	59,30	10,70
7	29,59	60,16	10,25
8	32,26	59,54	8,20

На прикладі даного сплаву досліджено особливості зміни мікроструктури після стадії диспропорціонування. Встановлено, що в результаті взаємодії сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ з воднем за підвищених температур фаза $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ розпадається на дрібнодисперсну суміш гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ та кобальту (рис. 4.7.17).

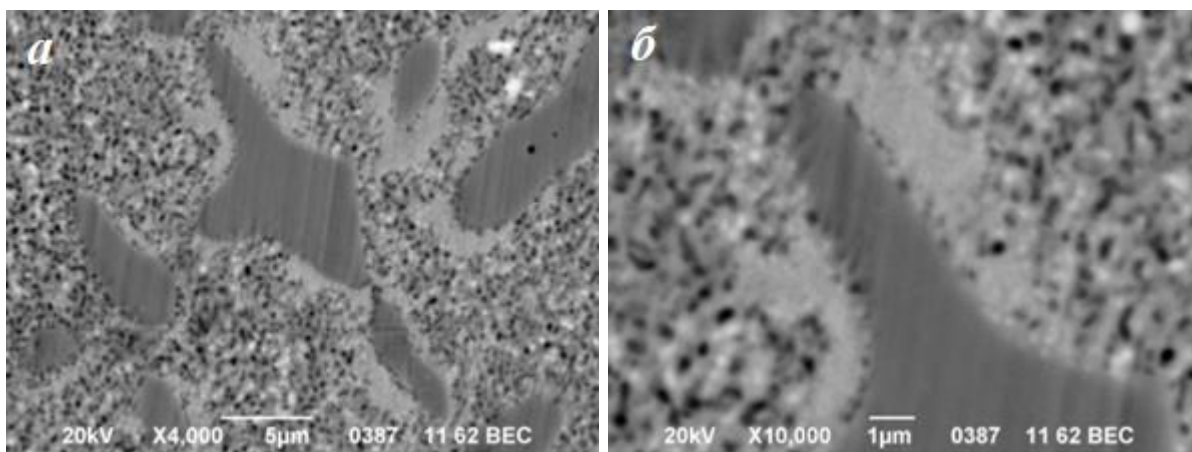


Рисунок 4.7.17 – Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ за збільшення $\times 500$ (а) та $\times 10000$ (б) після гідрування-диспропорціонування за початкового тиску водню $P_{\text{H}_2} = 4$ МПа та нагріву до 950°C

Необхідно відмітити, що навколо виділень інтерметаліду FeCo чітко виявляється своєрідна область недиспропорціонованої фази на основі сполуки $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, яку не вдалося виявити РФА. У результаті десорбування водню з продуктів диспропорціонування відбувається практично повне відновлення вихідної мікроструктури (рис. 4.7.18). Однак за великих збільшень на світлинах мікроструктур чітко проявляється поява в сірих областях фази на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ дещо темніших дрібнодисперсних включень FeCo розміром від 100 до 250 нм (рис. 4.7.18 б). Іншою особливістю зміни мікроструктури сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ у результаті ГДДР є збільшення площі шліфа, яку займає фаза на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ до 82 % (порівняно із 67 % у вихідному стані).

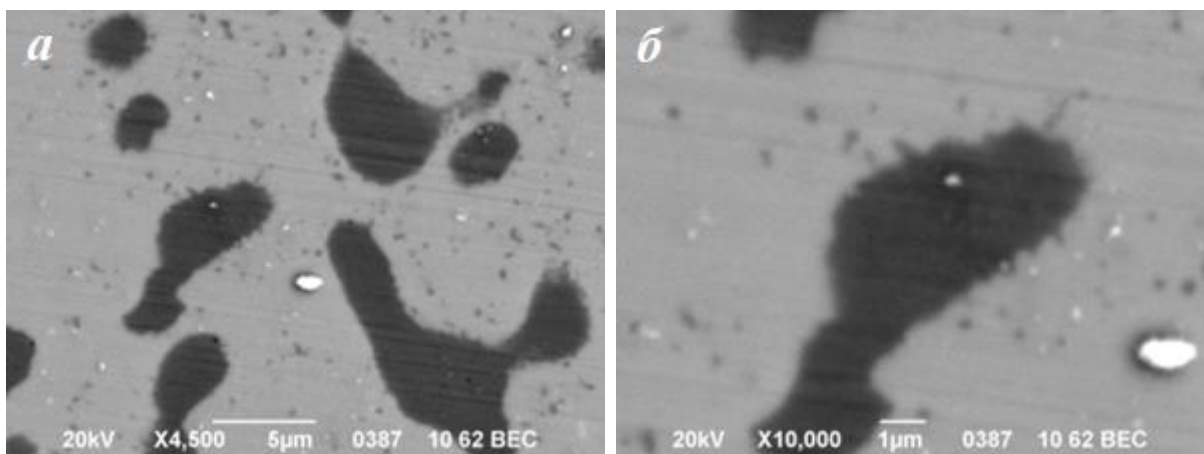


Рисунок 4.7.18 – Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$ після повного циклу ГДДР за збільшення $\times 4500$ (а) та $\times 10000$ (б)

Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ у вихідному стані (рис. 4.7.19) значно відрізняється від розглянутих вище. За даними елементного аналізу (рис. 4.7.19 б, табл. 4.7.7), практично 80 % площі шліфа займає FeCo .

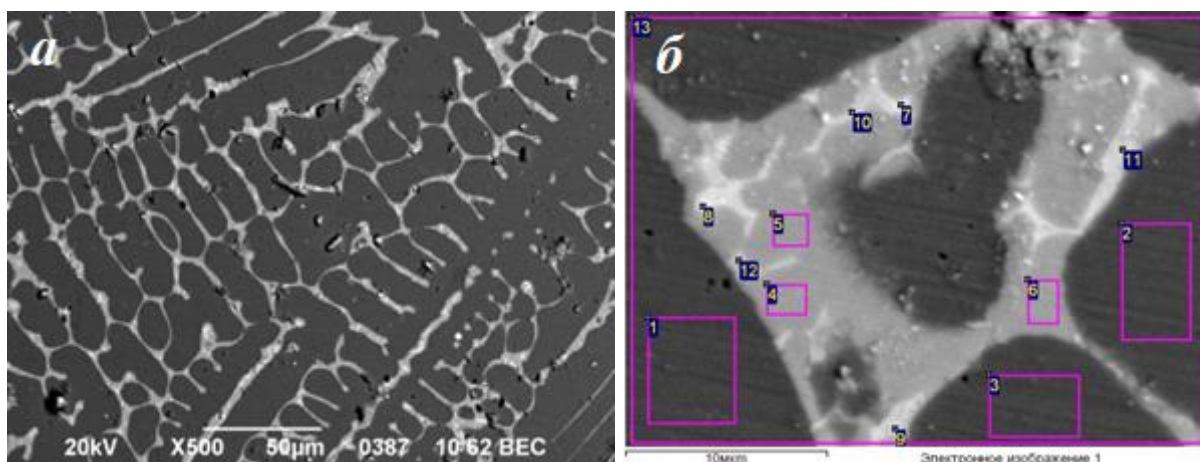


Рисунок 4.7.19 – Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ у вихідному стані за збільшення $\times 500$ (а) та області аналізу елементного складу (б)

Таблиця 4.7.7 – Розподіл елементів у вихідному сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$

Область аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Co	Sm
1	50,79	49,21	0,00
2	50,90	49,05	0,06
3	50,16	49,76	0,08
4	36,70	52,44	10,87
5	37,48	52,41	10,11
6	37,25	52,74	10,01
7	24,38	45,23	30,39
8	32,76	48,66	18,58
9	27,11	49,10	23,79
10	32,45	50,49	17,06
11	28,15	49,32	22,53
12	39,57	48,60	11,83
13	44,83	50,62	4,55

Крупні колонії інтерметаліду FeCo (1-3 на рис. 4.7.19 б), у якому залізо і кобальт присутні порівну, розділені сіткою виділень фази $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ (4-6 на рис. 4.7.19 б), у якій за великих збільшень чітко виявляються області фази, збагаченої Sm (7-11 на рис. 4.7.19 б).

У результаті нагріву сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ за тиску водню 0,5 МПа до 950 °С загальний вигляд мікроструктури не змінюється (рис. 4.7.20 *а*). Разом з тим в областях фази $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ за великого збільшення (рис. 4.7.20 *б*) спостерігається здрібнення мікроструктури, що свідчить про її диспропорціонування.

Нагрівом продуктів диспропорціонування у вакуумі до температури 950 °С не вдалося досягти рекомбінування фази $\text{Sm}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$ і відновлення вихідного фазового стану (рис. 4.7.20 *в*).

Таким чином, отримані результати свідчать про суттєвий вплив Fe на мікроструктуру, фазовий стан та характер фазових перетворень сплавів на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ під час воднево-вакуумної обробки методом ГДДР.

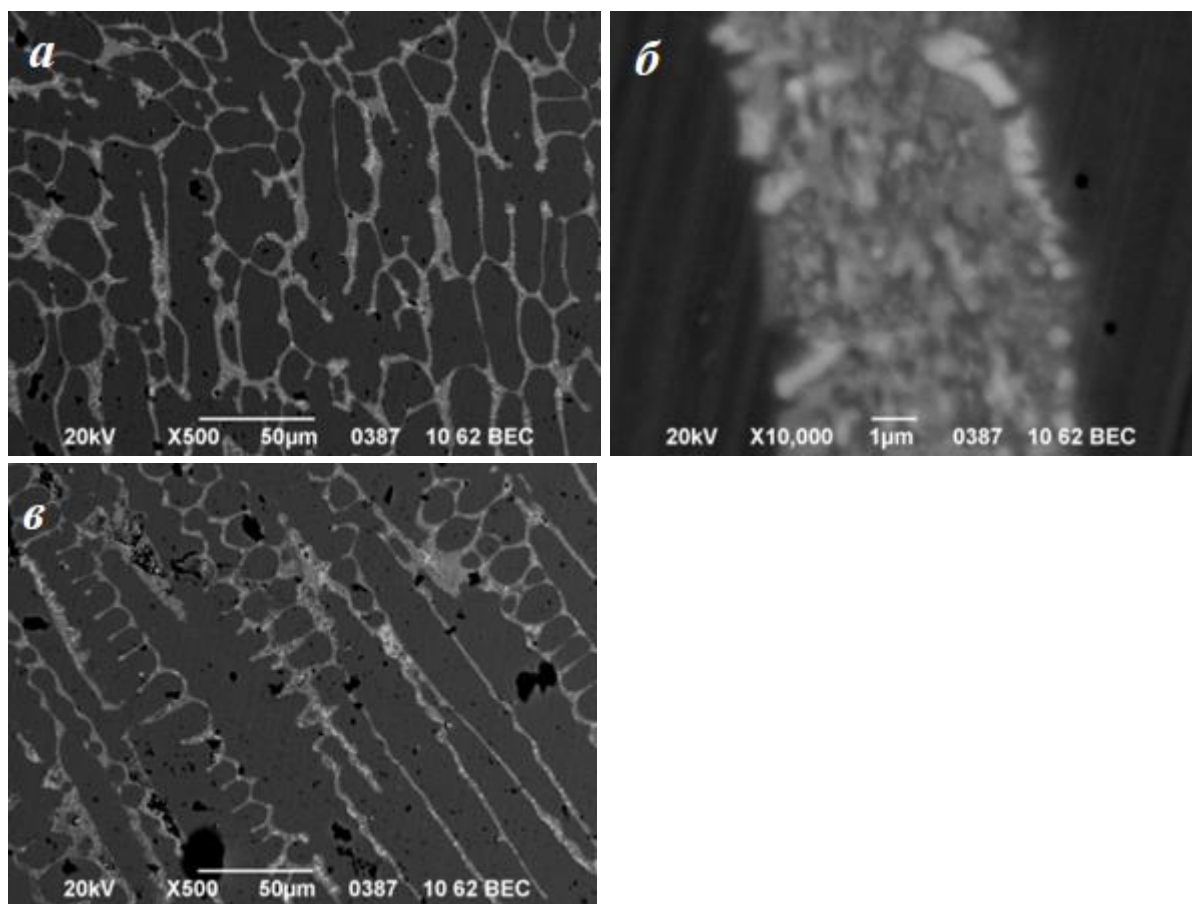


Рисунок 4.7.20 – Мікроструктура сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_9\text{Fe}_8$ після гідрування-диспропорціонування за початкового тиску водню $P_{\text{H}_2} = 0,5$ МПа (*а*, *б*) та нагріву продуктів взаємодії у вакуумі до 950 °С (*в*)

Встановлено, що в сплавах $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4, 6$ та 8) фазовий склад вихідних сплавів залежить від вмісту елемента-замісника. Так, у сплаві $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ поряд з феромагнітною фазою $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ присутня високотемпературна модифікація $ht\text{-Co}$, а в усіх інших сплавах замість неї виявлено інтерметалід FeCo . Необхідно відмітити, що в фазі $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ розчиняється близько 10 ат. % Fe незалежно від складу сплаву, тоді як у структурній складовій на основі кобальту вміст заліза зростає від 14 ат. % для сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{15}\text{Fe}_2$ до 44 ат. % для сплаву $\text{Sm}_2\text{Co}_{11}\text{Fe}_6$. За нагріву у водні основна частина феромагнітної фази $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ розпадається на дрібнодисперсну суміш гідриду $\text{SmH}_{2\pm x}$ та $rt\text{-Co}$. Окремо слід відмітити, що недиспропорціоновані залишки феромагнітної фази, наявність яких сприяє формуванню магнітної анізотропії, оточують магнітом'яку фазу.

У випадку сплавів $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ з $x = 2, 4$ та 6 десорбція водню з продуктів диспропорціонування за нагріву в вакуумі до 950°C викликає рекомбінування фази на основі сполуки $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ з повним відновленням вихідного фазового складу. При цьому кількісне співвідношення між магнітотвердою та магнітом'якою фазами залежить від тиску водню під час ГДДР, зі зростанням якого об'ємний вміст $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ серед продуктів взаємодії знижується. На нашу думку, цей ефект зумовлений здрібненням мікроструктури матеріалів. Відомо, що ступінь диспропорціонування сплавів Sm-Co прямо залежить від тиску водню. Тобто за вищого тиску ГДДР відбувається у більшому об'ємі, внаслідок цього після ГДДР більший об'єм має високодисперсну мікроструктуру – інтенсивність піків на дифрактограмах знижується. Встановлено, що сплав $\text{Sm}_2\text{Co}_8\text{Fe}_9$ диспропорціонує незворотно. Припускаємо, що це зумовлено умовами рекомбінування – нагрівом у вакуумі до 950°C без витримування та фазовим складом матеріалу – великий вміст інтерметаліду FeCo . Водень, за цих умов, не встигає вийти зі сплаву через низьку швидкість його дифузії крізь FeCo . У сплавах $\text{Sm}_2\text{Co}_{17-x}\text{Fe}_x$ ($x = 2, 4$ та 6) після повного циклу ГДДР форма, розмір та

характер розподілу магнітом'якої фази зберігаються, тоді як феромагнітна фаза $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ подрібнюється. Після ГДДР у рекомбінованих областях феромагнітної фази з'явилися дрібнодисперсні включення фази FeCo з розмірами порядку 100 нм. Таким чином, встановлено позитивний вплив ГДДР на зміну мікроструктури, що підтверджує доцільність його застосування для отримання нанокompозитів системи $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{FeCo}$.

Висновки до розділу 4

Отримані результати дозволили виокремити ряд характерних особливостей реалізації водневої обробки методом ГДДР, які є спільними для феромагнітних сплавів системи Sm-Co та сплавів на основі сполуки LaNi_5 , що свідчить про можливість застосування єдиної концепції водневої обробки функціональних матеріалів на основі РЗМ різних систем. Насамперед необхідно відмітити гомогенізаційний вплив водневої обробки, можливість формування нанорозмірної структури, отримання кристалографічної текстури, високотемпературну рекомбінацію у водні, а також можливість контролювано впливати на об'ємний вміст фазових складових. Разом з тим необхідно звернути увагу на багатостадійність фазових перетворень, характер яких залежить від хімічного складу матеріалу та режимів водневої обробки. Узагальнюючи результати досліджень, зроблено такі висновки:

1. На прикладі промислового феромагнітного сплаву KC37 встановлено можливість повного диспропорціонування сполуки SmCo_5 за низьких тисків водню. Показано, що тиски водню 0,4...0,5 МПа є достатніми для початку реакції диспропорціонування, яка завершується за витримки впродовж 2...5 год за температури 640 °С.

2. Експериментально підтверджено висунуте припущення стосовно механізму формування кристалографічної текстури у сплавах на основі РЗМ у результаті водневої обробки методом ГДДР – диспропорціонування повинно відбуватись не повністю, тобто серед продуктів взаємодії повинні бути присутні залишки вихідної фази, які є центрами зародження та росту рекомбінованих зерен, що забезпечує формування кристалографічної анізотропії.

3. Встановлено закономірності зміни фазового складу та мікроструктури феромагнітних сплавів системи Sm-Co залежно від умов помелу в водні (тиск водню під час помелу, частота обертання камери млина, тривалість помелу), максимальної температури нагріву в вакуумі

отриманих порошків для десорбції водню, а також режимів водневої обробки методом ГДДР (тиск водню, температура та тривалість витримки).

4. Структурними методами виявлено механізм фазових перетворень у феромагнітних сплавах на основі сполук SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Встановлено, що диспропорціонування розпочинається з границь зерен, тріщин та ліній зсуву і поступово поширюється в тіло зерна, що супроводжується формуванням навколо зерен основної фази своєрідної області, яка складається з механічної суміші продуктів диспропорціонування коміркового типу, де розташовуються залишки недиспропорціонованої фази. В результаті низькотемпературного рекомбінування утворюється комірковоподібна мікроструктура, в комірках якої наявні продукти фазових перетворень.

5. Встановлено, що формування високодисперсної мікроструктури в сплавах на основі РЗМ відбувається навіть за умов, коли диспропорціонування вихідних фаз відбувається не повністю. Спостерігається сповільнення росту зерен під час ГДДР попередньо меленого сплаву. Зокрема, у частинках сплаву КС37, рекомбінованого за температури $950\text{ }^\circ\text{C}$, розмір зерен становить $40\dots75\text{ нм}$.

6. Показано, що формування високодисперсної структури супроводжується виникненням обмінної взаємодії навіть у випадках, коли розміри структурних складових перевищують верхню межу наномасштабу.

7. Виявлено, що концентрація водню у сплаві перед помелом – твердий розчин водню у SmCo_5 , гідрид SmCo_5H_x , твердий розчин водню на основі гідриду SmCo_5H_x – має вирішальний вплив на фазовий склад продуктів його взаємодії з воднем під час помелу, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури.

8. Встановлено, що застосування комбінованого способу водневої обробки, який включає попередній помел у водні з подальшою обробкою методом ГДДР, дозволяє сформувати в сплаві КС37 дрібнозеренну анізотропну структуру. Зокрема, в результаті помелу з частотою 100 об./хв

упродовж 40 хв та подальшим *солід* ГДДР при $P_{H_2} = 0,4$ МПа з температурою рекомбінування 950 °С отримано найвище значення коерцитивної сили ~ 41 кЕ.

9. Встановлено вплив часткового заміщення кобальту залізом на зміну фазового складу та мікроструктури сплавів на основі сполуки Sm_2Co_{17} у процесі водневої обробки. Показано, що склад магнітом'якої фази визначається вмістом елемента замісника. Мікроструктура сплавів $Sm_2Co_{17-x}Fe_x$ з $x = 2, 4$ та 6 містить дендритні виділення магнітом'якої фази (ht-Co або FeCo) у матриці феромагнітної фази $Sm_2(Co,Fe)_{17}$. Виявлено, що в даній групі сплавів ГДДР відбувається повністю, що зумовлює здрібнення феромагнітної фази та формування дрібнодисперсних включень інтерметаліду FeCo. Мікроструктура сплаву $Sm_2Co_9Fe_8$ відрізняється домінуванням фази FeCo, в якій спостерігається виділення феромагнітної фази з областями фази, збагаченої Sm. Цей сплав диспропорціонує незворотно.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДНЕМ ФЕРОМАГНІТНИХ
СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nd-Fe-B

Позитивні результати, отримані при дослідженні впливу водневої обробки на зміну фазового складу та мікроструктури, а також магнітні властивості феромагнітних сплавів на основі системи Sm-Co лягли в основу вивчення особливостей взаємодії з воднем сплавів системи Nd-Fe-B. Окремо необхідно підкреслити, що на прикладі сплавів на основі сполук SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, а також LaNi_5 було експериментально підтверджено висунуте припущення стосовно механізму формування текстури у сплавах на основі рідкісноземельних металів під час ГДДР. Зокрема, показано, що кристалографічна анізотропія виникає у випадках, коли ГДДР проведено за умов, які забезпечують наявність серед продуктів диспропорціонування залишків вихідної фази (тобто за умов неповного диспропорціонування). Ці залишки є центрами рекристалізації під час десорбування, рекомбінування (ДР) та відіграють вирішальну роль у формуванні анізотропії магнітних порошків після ГДДР.

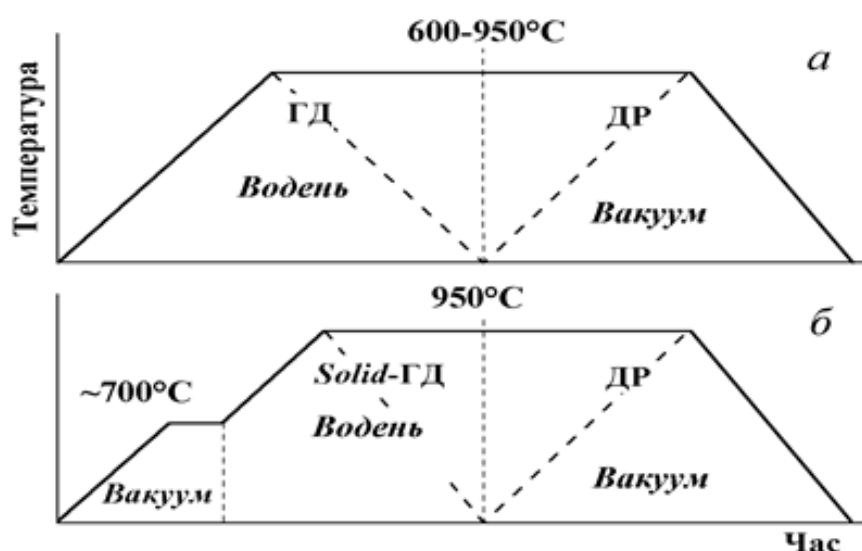


Рисунок 5.1 – Схеми обробки сплавів методами звичайного (а) і солід ГДДР (б)

Приймаючи до уваги отримані нами дані стосовно зниження ступеня диспропорціонування інтерметалідів зі зниженням тиску водню, сплави на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ піддавали диспропорціонуванню за тиску водню до 0,1 МПа з метою забезпечення неповного диспропорціонування. Зміну фазового складу та мікроструктури синтезованих сплавів вивчали за умов їх взаємодії з воднем за режимами *звичайного* та *солід* ГДДР, реалізованих за схемами, приведеними на рис. 5.1 [227, 228].

5.1 Фазові перетворення у сплавах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ під час взаємодії з воднем низького тиску

Сплав $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ у вихідному стані окрім основної феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ містить приблизно 30 об. % Fe (рис. 5.1.1 *а*, табл. 5.1.1), тоді як сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ однофазний та містить лише феромагнітну фазу (рис. 5.1.1 *в*, табл. 5.1.2).

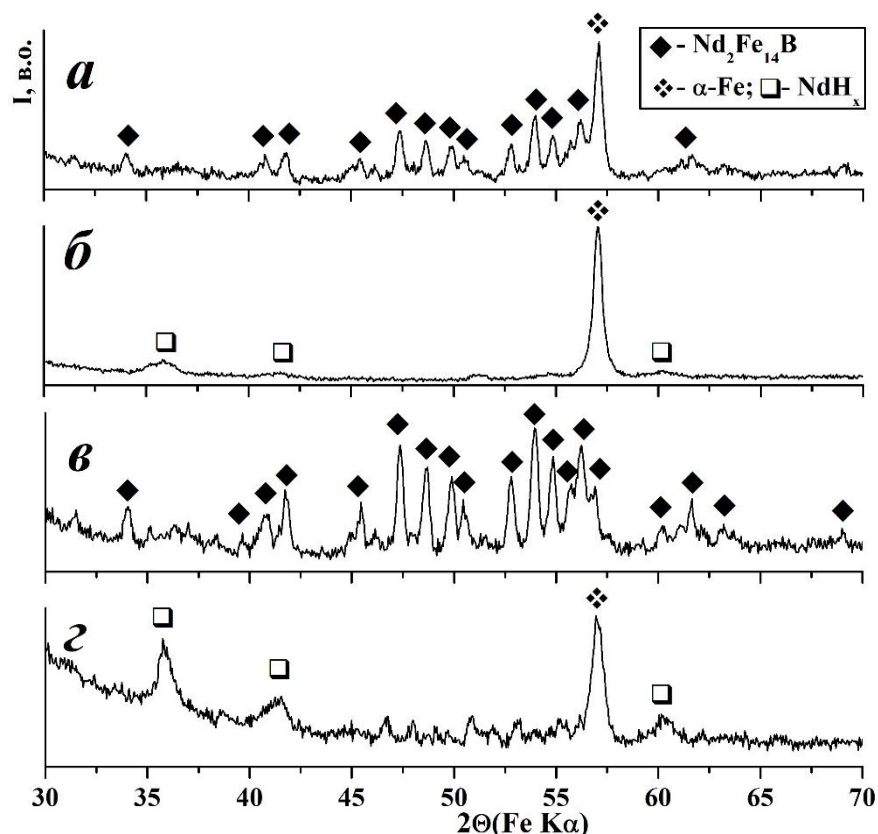


Рисунок 5.1.1 – Дифрактограми сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (*а*, *в*) та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (*б*, *г*) у вихідному стані (*а*, *в*) та після нагріву в водні при $P_{\text{H}_2} = 0,05$ МПа до 740 °С (*б*, *звичайне* ГД) та 760 °С (*г*, *солід* ГД)

За даними залежності тиску водню та сигналу ДТА від температури (рис. 5.1.2) встановлено, що нагрів сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ у водні за початкового тиску $P_{\text{H}_2} = 0,05$ МПа до 740 °С супроводжується двома екзотермічними ефектами за температур 250 та 690 °С (рис. 5.1.2). При цьому ефекти на кривій ДТА корелюють з падінням тиску водню, що свідчить про утворення гідриду фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ за температур $220\dots270$ °С, та його диспропорціонуванням у діапазоні температур $660\dots710$ °С, яке супроводжується поглинанням водню за рахунок утворення гідриду неодиму. РФА підтвердив, що за даних умов фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ диспропорціонує на гідрид неодиму та залізо (рис. 5.1.1в, табл. 5.1.1).

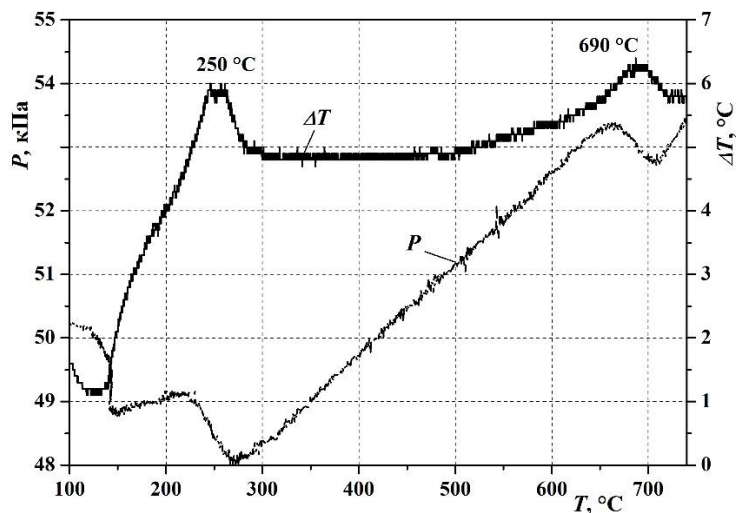


Рисунок 5.1.2 – Зміна сигналу ДТА та тиску водню під час нагріву сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$

За умов *солід* ГДДР реакції диспропорціонування та рекомбінування протікають повільніше, а в результаті його застосування мікроструктура сплавів стає більш дисперсною. Оскільки метою водневої обробки є здрібнення мікроструктури сплавів, то надалі, використовуючи дані про температуру диспропорціонування за тиску водню $0,05$ МПа, досліджували фазовий склад та мікроструктуру продуктів взаємодії сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ з воднем під цим тиском за режимом *солід* ГДДР.

Таблиця 5.1.1 – Умови, фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ з воднем низького тиску

Режим обробки			Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки	
Вид	P_{H_2} , МПа	T , °C			a , нм	c , нм
Вихідний	–		$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$	70 30	0,880(3) 0,286(1)	1,220(5) –
ГД	0,05	740	$\alpha\text{-Fe}$ NdH_2	99 сліди	0,2867(3) 0,545(1)	– –
<i>солід</i> ГД	0,05	760	$\alpha\text{-Fe}$ NdH_2	96 4	0,286(1) 0,543(3)	– –
<i>солід</i> ДР	Вакуум	770	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$	65 35	0,880(1) 0,2867(4)	1,219(2) –
<i>солід</i> ДР	Вакуум	840	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\alpha\text{-Fe}$	65 35	0,880(1) 0,2867(2)	1,220(2) –

Встановлено, що після взаємодії сплавів з воднем за режимом *солід* ГД з нагрівом до температури 760 °C вони, як і у випадку звичайного ГД, диспропорціонують на гідрид NdH_{2+x} та $\alpha\text{-Fe}$ (рисунки 5.1.1 з і 5.1.3 а, таблиці 5.1.1 та 5.1.2). При цьому серед продуктів диспропорціонування залишків феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ не виявлено.

Таблиця 5.1.2 – Умови, фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ з воднем низького тиску

Режим обробки			Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки	
Вид	P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C			a , нм	c , нм
Вихідний $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	–		$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8811(6)	1,221(1)
<i>солід</i> ГД	0,05	760	$\alpha\text{-Fe}$ NdH_2	82 18	0,286(2) 0,544(3)	– –
<i>солід</i> ДР	вакуум	840	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8819(6)	1,222(1)
<i>солід</i> ДР	вакуум	770	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	100	0,8822(7)	1,223(2)

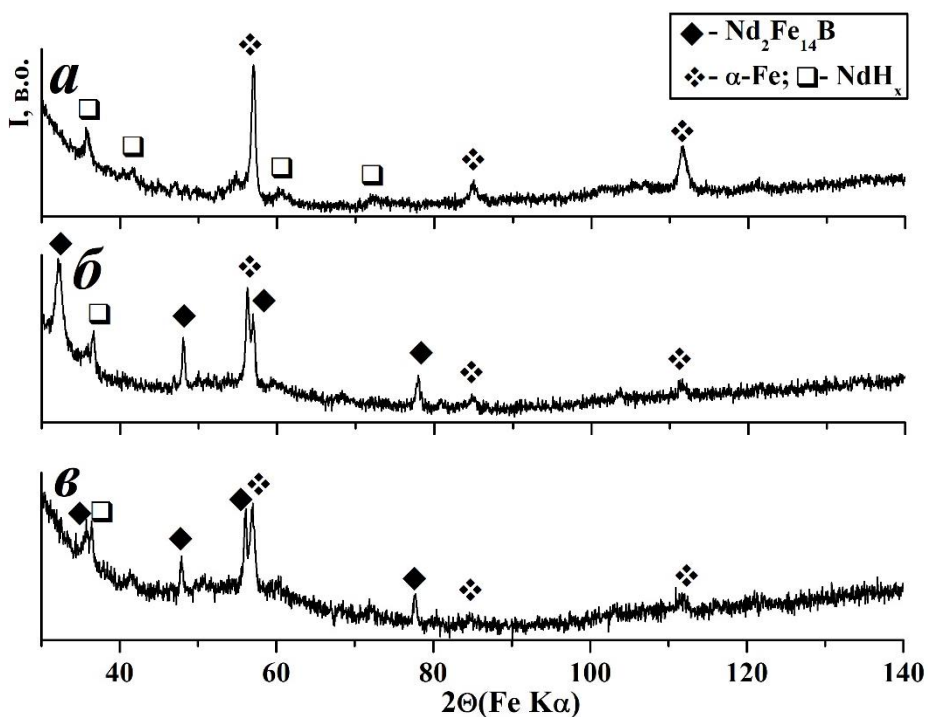


Рисунок 5.1.3 – Дифрактограми сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (а, б) та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (в) після обробки в водні за режимом *солід* ГД при $P_{\text{H}_2} = 0,05$ МПа з нагрівом до 760 °С, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б, в) порошку

Однак результати розглянутих вище досліджень продемонстрували, що за наявності незначної кількості високодисперсних залишків основної фази їх неможливо ідентифікувати РФА через низьку інтенсивність піків на дифрактограмах. Подібно до феромагнітних сполук SmCo_5 та $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, вісь легкого намагнічування сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ співпадає з кристалографічною віссю c . Відповідно, за умови наявності недиспропорціонованих залишків феромагнітної фази орієнтування в магнітному полі викликає значне зростання інтенсивності окремих піків, що дозволяє її ідентифікувати.

Використовуючи цей методичний підхід, було встановлено, що в результаті обробки сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ за режимом *солід* ГД феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ диспропорціонує не повністю, про що свідчить поява відповідних піків на дифрактограмах, орієнтованих у магнітному полі порошків (рис. 5.1.3 б, в).

Рекомбінування диспропорціонованих сплавів проводили нагріванням у вакуумі до температур 770 °С та 840 °С. Встановлено, що в результаті десорбції водню з продуктів диспропорціонування вихідний фазовий склад обох сплавів повністю відновлюється, при цьому об'ємна частка фаз не залежить від температури рекомбінування (рис. 5.1.4 *а, в*, табл. 5.1.1 та рис. 5.1.5*а, в*, табл. 5.1.2).

Необхідно відмітити, що в результаті рекомбінування отримані порошки орієнтуються в магнітному полі незалежно від температури рекомбінування (рис. 5.1.4 *в, г* та рис. 5.1.5 *в, г*). Разом з тим з порівняння відповідних дифрактограм випливає, що за температури ДР 840 °С ступінь кристалографічної текстури як сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, так і $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ зростає.

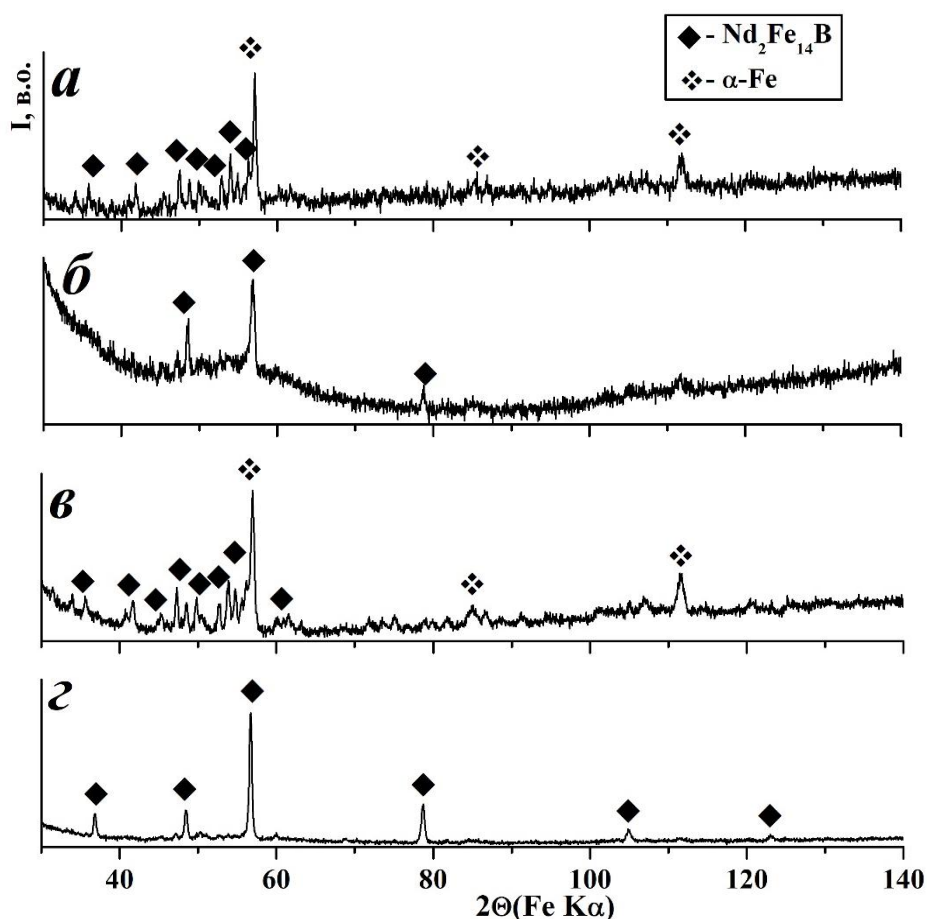


Рисунок 5.1.4 – Дифрактограми сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ після десорбування водню з продуктів диспропорціонування за нагріву в вакуумі до температур 770 °С (*а, в*) та 840 °С (*б, г*), зняті з вільно насипаного (*а, в*) та орієнтованого в магнітному полі (*б, г*) порошку

Таким чином, отримані результати засвідчили, що застосування водневої обробки методом *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа та максимальної температури нагріву 760 °С дозволяє сформувати в сплавах на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ необхідний, з точки зору отримання анізотропних магнітних матеріалів, фазовий склад – серед продуктів диспропорціонування присутні залишки вихідної феромагнітної фази.

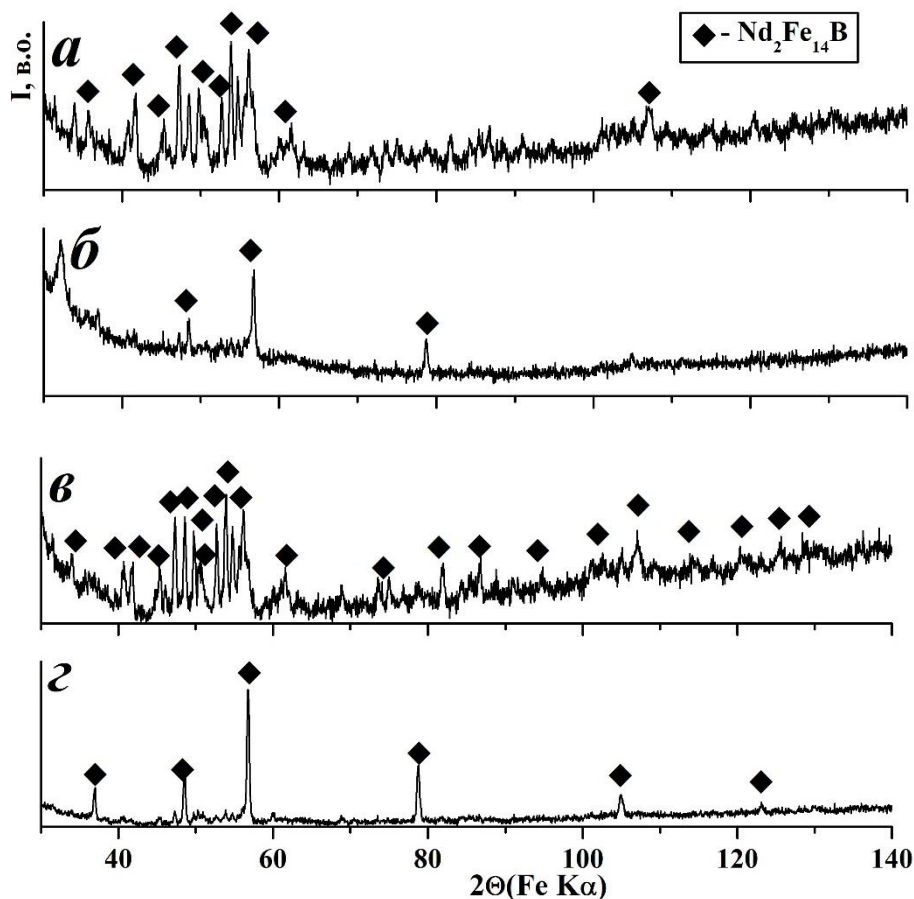


Рисунок 5.1.5 – Дифрактограми сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ після десорбування водню з продуктів диспропорціонування за нагріву в вакуумі до температур 770 °С (а, б) та 840 °С (в, г), зняті з вільно насипаного (а, в) та орієнтованого в магнітному полі (б, г) порошку

У результаті ДР вихідний фазовий склад сплавів відновлюється, а отримані порошки орієнтуються в магнітному полі. При цьому з підвищенням температури рекомбінування від 770 °С до 840 °С параметр текстури змінюється від 0,067 до 0,015, що свідчить про зростання кристалграфічної текстури.

5.2 Зміна мікроструктури сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ під час взаємодії з воднем

5.2.1 Металографічні дослідження сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$

Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ у вихідному стані подана на рис. 5.2.1. За даними елементного аналізу (рис. 5.2.1 *a*, табл. 5.2.1), сплав містить три фази – феромагнітну $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.2.1 *a*, 1), твердий розчин неодим-залізо (фаза, збагачена неодимом) (рис. 5.2.1 *a*, 2) та залізо (рис. 5.2.1 *a*, 3), в якому розчинилось приблизно 3 ат. % неодиму (табл. 5.2.1). При цьому близько 75 % площі шліфа займає феромагнітна фаза, тоді як на області виділення заліза припадає 17 %, а на фазу, збагачену неодимом, трохи більше 6 % (рис. 5.2.1 *б*, *в*).

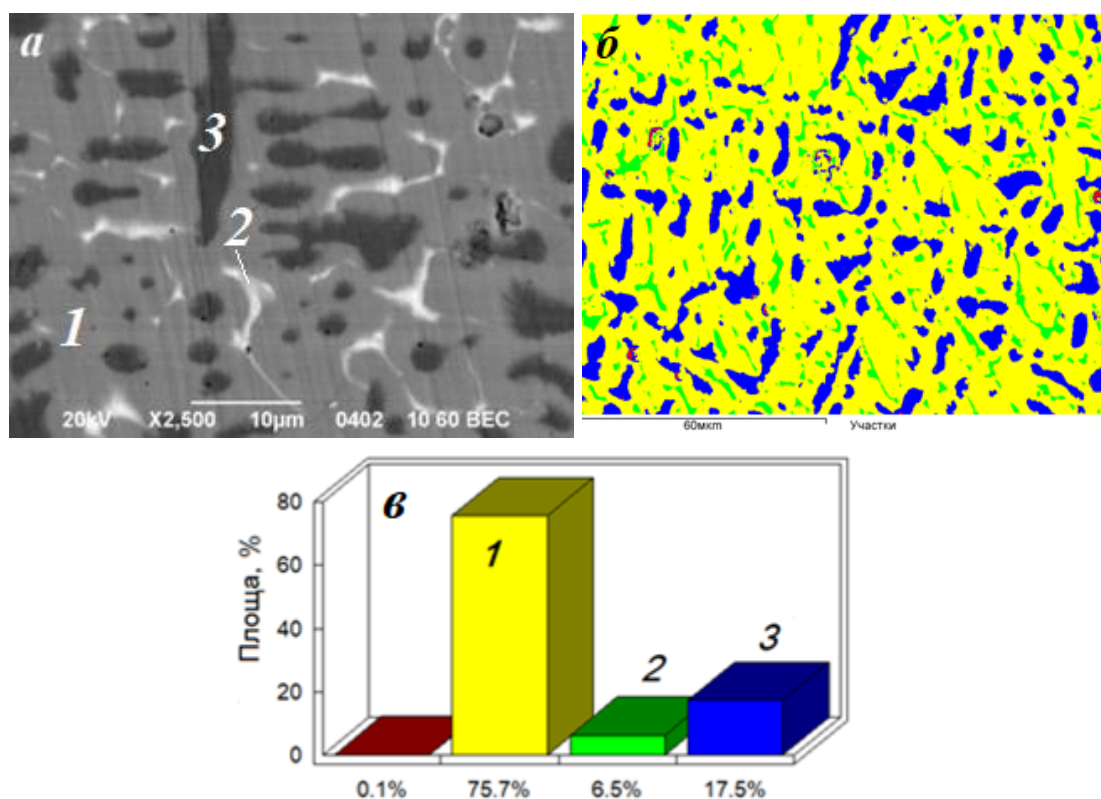


Рисунок 5.2.1 – Мікроструктура (*a*) та розподіл фазових складових по площі шліфа (*б*, *в*) сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ у вихідному стані: 1 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 2 – твердий розчин неодим-залізо; 3 – залізо

Металографічні дослідження сплаву після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГД під початковим тиском 0,05 МПа за температури 760 °С показали, що в темно-сірих областях (рис. 5.2.2, табл. 5.2.2) знаходяться продукти диспропорціонування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – гідрид неодиму NdH_{2+x} та залізо Fe.

Таблиця 5.2.1 - Розподіл елементів (без бору) у вихідному сплаві
 $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$

Область аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd
1	87,48	12,52
2	52,56	47,44
3	96,58	3,42

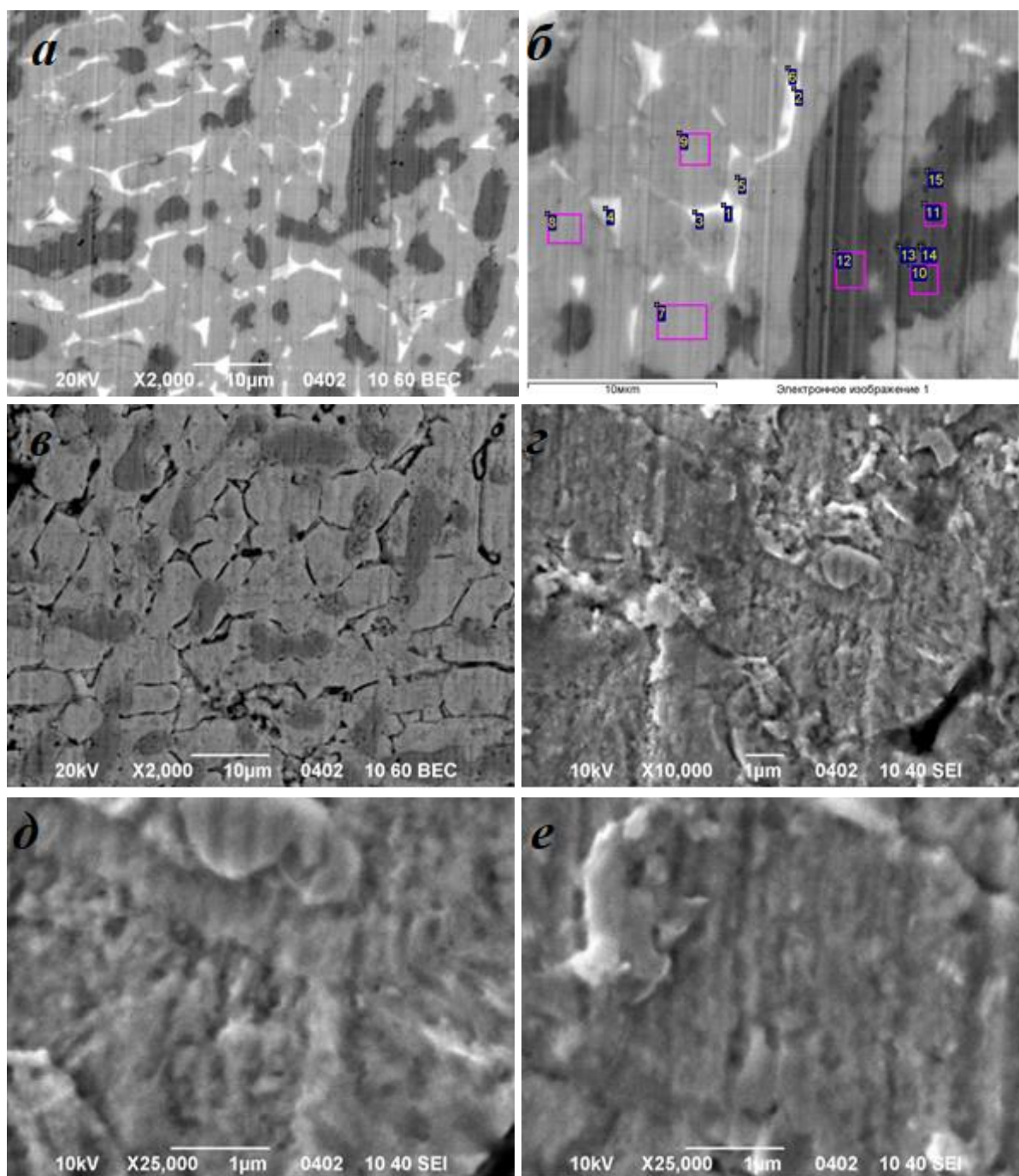


Рисунок 5.2.2 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГД: *а, б* – шліф нетравлений; *в-е* – шліф травлений

Дані області, що утворилися на місці зерен вихідної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, характеризуються нерегулярною формою та розміром від 5 до 10 мкм. Розмір та характер розподілу виділень заліза та фази, збагаченої неодимом у процесі *солід* ГД, не зазнають змін.

У результаті травлення багата на неодим фаза витравлюється (рис. 5.2.2 в), області її існування (чорного кольору) чітко окреслені світло-сірими ділянками продуктів диспропорціонування – суміші гідриду неодиму та заліза. Области, в яких знаходяться продукти диспропорціонування, характеризуються високодисперсною мікроструктурою (рис. 5.2.2 в,г). Хоча форма зерен і їх розміри окреслені нечітко, однозначно можна стверджувати, що розмір зерен менше 1 мкм.

Таблиця 5.2.2 – Вміст елементів (без бору) у різних областях диспропорціонованого сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.2 б).

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	38,85	61,15	9	87,19	12,81
2	57,88	42,12	10	99,12	0,88
3	54,22	45,78	11	99,18	0,82
4	38,41	61,59	12	98,01	1,99
5	78,13	21,87	13	99,05	0,95
6	77,28	22,72	14	99,33	0,67
7	86,90	13,10	15	98,96	1,04
8	87,69	12,31			

Зокрема, за вимірюваннями перерізу видовжених зерен (рис. 5.2.2 д) отримано величину в діапазоні 160...240 нм. Аналогічні результати, за розмірами поперечного перерізу неоднорідних мікроструктурних волокон, отримано в області виділень заліза (рис. 5.2.2 е).

Вплив температури рекомбінування на зміну мікроструктури сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ вивчали після нагріву продуктів диспропорціонування у вакуумі до температур 770 °С та 840 °С. Отримані дані свідчать, що в результаті процесу *солід* ГДДР сплав розпадається на порошок, частинки

якого характеризуються неоднорідністю форми, розмірів та фазового складу (рис. 5.2.3 а). За даними елементного аналізу (рис. 5.2.3 б, табл. 5.2.3), феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ містить дещо вищу, порівняно зі стехіометричним складом, концентрацію неодиму (ділянки 8-10 на рис. 5.2.3 б). У виділеннях заліза розчинено до $\approx 1,5$ ат. % неодиму (ділянки 5-7 на рис. 5.2.3 б). Вміст неодиму в фазі, збагаченій неодимом (твердий розчин неодим-залізо), змінюється від 35...38 ат. % до 55...67 ат. % (ділянки 1-4 на рис. 5.2.3 б).

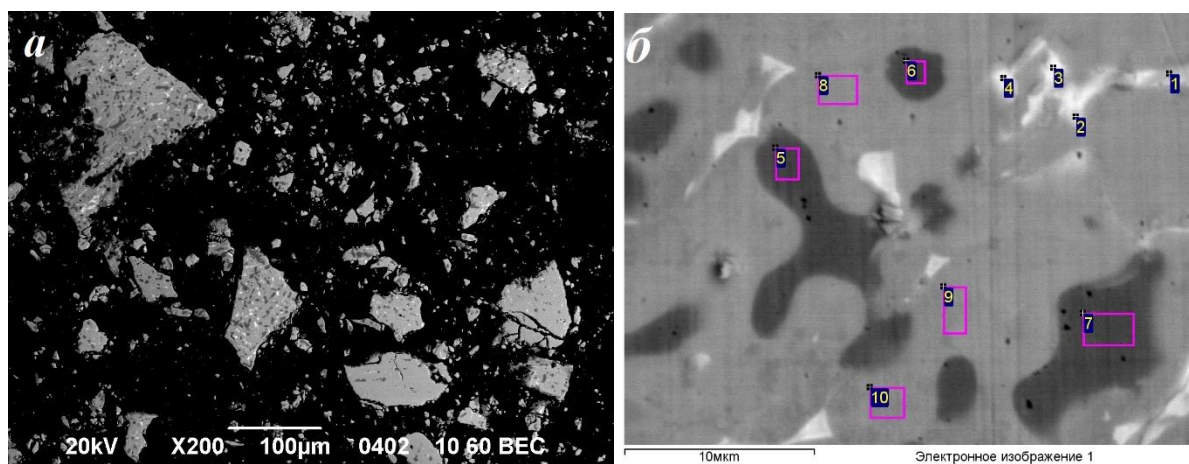


Рисунок 5.2.3 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$, рекомбінованого за температури 770°C : а - $\times 200$; б – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.2.3 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при 770°C сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.3 б).

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	65,16	34,84	6	99,05	0,95
2	61,54	38,46	7	99,22	0,78
3	45,52	54,48	8	86,91	13,09
4	32,59	67,41	9	86,64	13,36
5	98,41	1,59	10	85,98	14,02

Під час травлення фаза, збагачена неодимом, витравлюється (рис. 5.2.4), відповідно далі детально проаналізовано морфологію феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ та виділень заліза. Встановлено, що після солід ГДДР під низьким тиском водню у сплаві $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$ формується

високодисперсна феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з пластинчастою мікроструктурою. При цьому мікроструктура сплаву негетерогенна, а за розподілом фаз, морфологією фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та її розмірами можна виокремити кілька характерних областей. Одна з них характеризується наявністю глобулярних та еліпсоподібних за формою виділень заліза (темніші області на рис. 5.2.4 *а,б* та світліші області на рис. 5.2.4 *в*), які оточені феромагнітною фазою $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Більшість виділень заліза мають розміри менше 10 мкм. Частина з них викришується під час травлення, залишаючи після себе лунки. Необхідно відмітити, що в даній області домінуюча частина фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ має пластинчасту будову. При цьому за великих збільшень (рис. 5.2.4 *б-г*) чітко ідентифікуються ділянки з різною орієнтацією пластин, які подекуди розділені високодисперсними зернами феромагнітної фази.

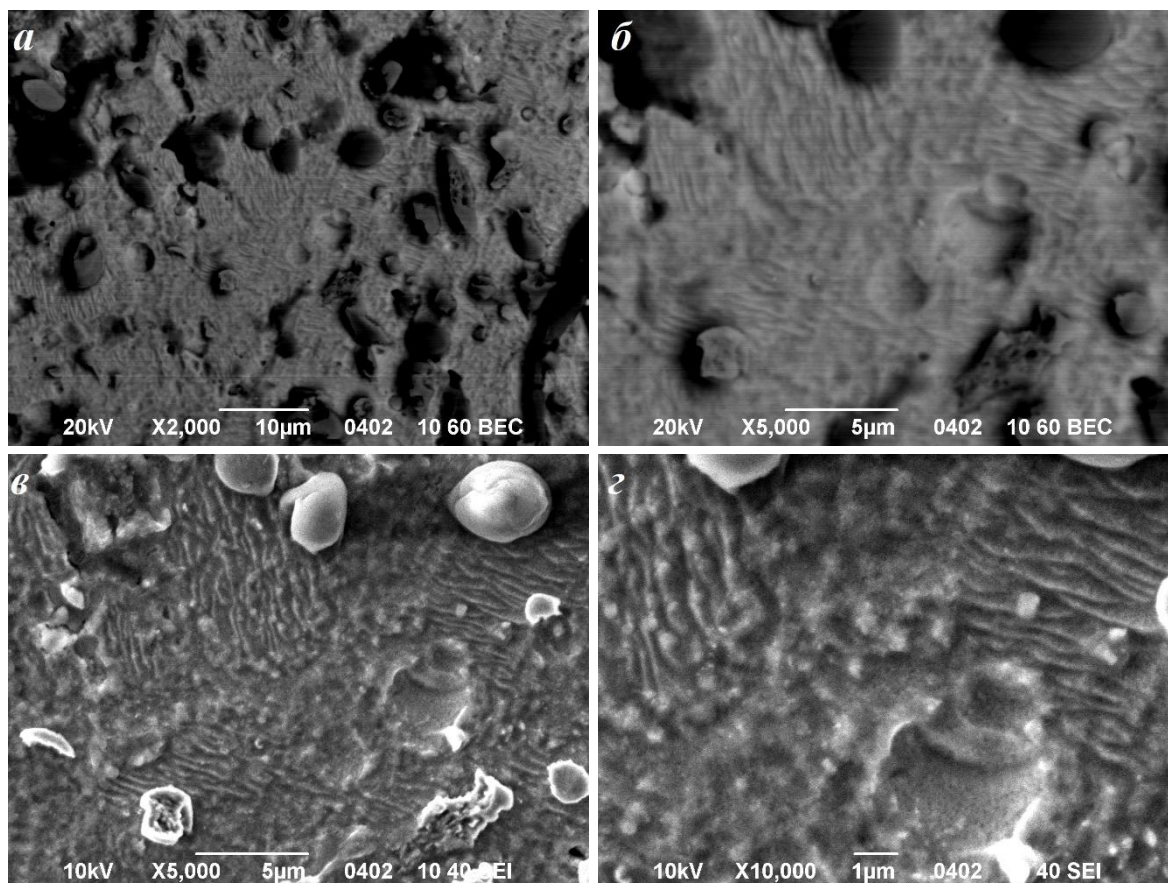


Рисунок 5.2.4 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого за температури 770 °С: *а* - $\times 2\,000$; *б, в* - $\times 5\,000$; *г* - $\times 10\,000$

Результати оцінювання розмірів структурних утворень фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ свідчать, що вони не перевищують 1 мкм, при цьому відстань між пластинами не перевищує 300 нм, а їх товщина становить близько 100 нм.

В іншій характерній області рекомбінованого при 770 °С сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ спостерігаються крупні виділення заліза неправильної форми, розміром порядку 10 мкм, які оточені фазою $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ пластинчастої будови (рис. 5.2.5).

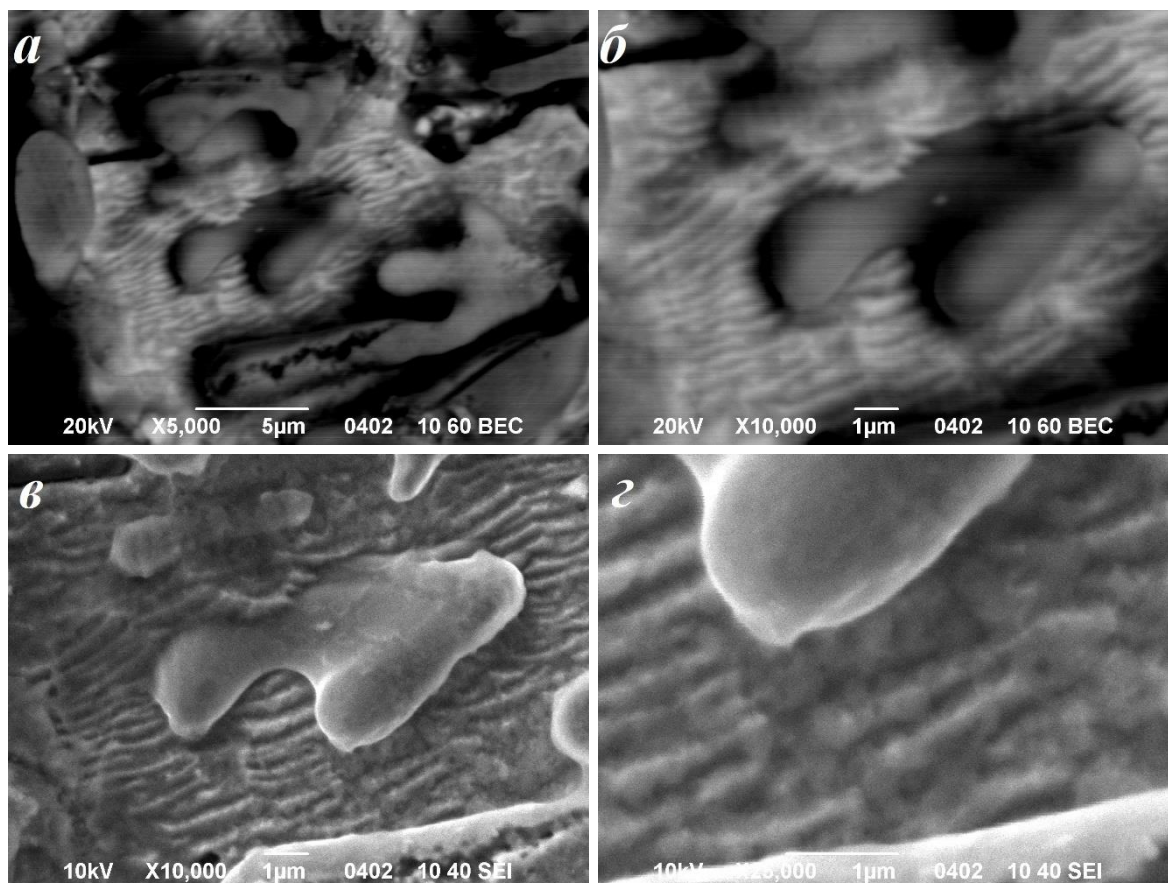


Рисунок 5.2.5 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого за температури 770 °С: *a* – $\times 5\,000$; *б*, *в* – $\times 10\,000$; *г* – $\times 25\,000$

Також у сплаві є області з високою концентрацією виділень заліза (рисунки 5.2.6 та 5.2.7), характерною особливістю яких є різна морфологія фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В одному випадку (рис. 5.2.6 *a*, *б*, табл. 5.2.4) ферромагнітна фаза характеризується високодисперсною зеренною структурою, а в іншому (рис. 5.2.7) – вона має пластинчасту будову.

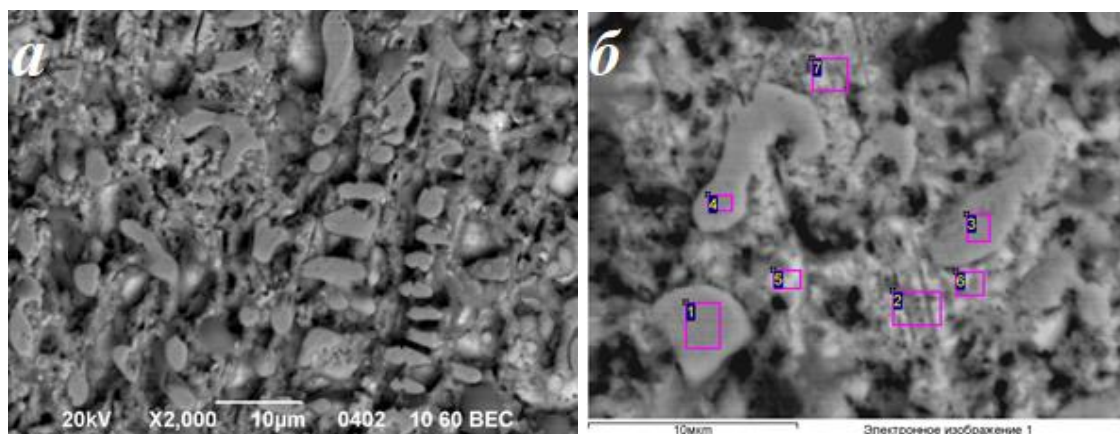


Рисунок 5.2.6 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – $\times 2\ 000$; *б* – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.2.4 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при $770\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.6 б)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	99,07	0,93	5	87,44	12,56
2	90,54	9,46	6	88,71	11,29
3	98,98	1,02	7	95,83	4,17
4	98,31	1,69			

Детальний аналіз мікроструктури феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ пластинчастої будови (рис. 5.2.7), світлини якої отримані у вторинних та розсіяних електронах, виявив, що вона складається з майже паралельних пластин, товщина яких знаходиться в межах $350\text{...}400\text{ нм}$ (рис. 5.2.7).

Підвищення температури рекомбінування до $840\text{ }^\circ\text{C}$ зумовлює зміни мікроструктури сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (рис. 5.2.8). Основна відмінність полягає у зменшенні розмірів та кількості виділень заліза та фази, збагаченої неодимом (рис. 5.2.8 б, табл. 5.2.5). Елементним аналізом встановлено, що в залізі розчинено до 1 ат. % неодиму (рис. 5.2.8 б, ділянки 1-3), а в фазі, збагаченій неодимом, його вміст становить $35\text{...}45$ ат. % (рис. 5.2.8 б, ділянки 4 та 5).

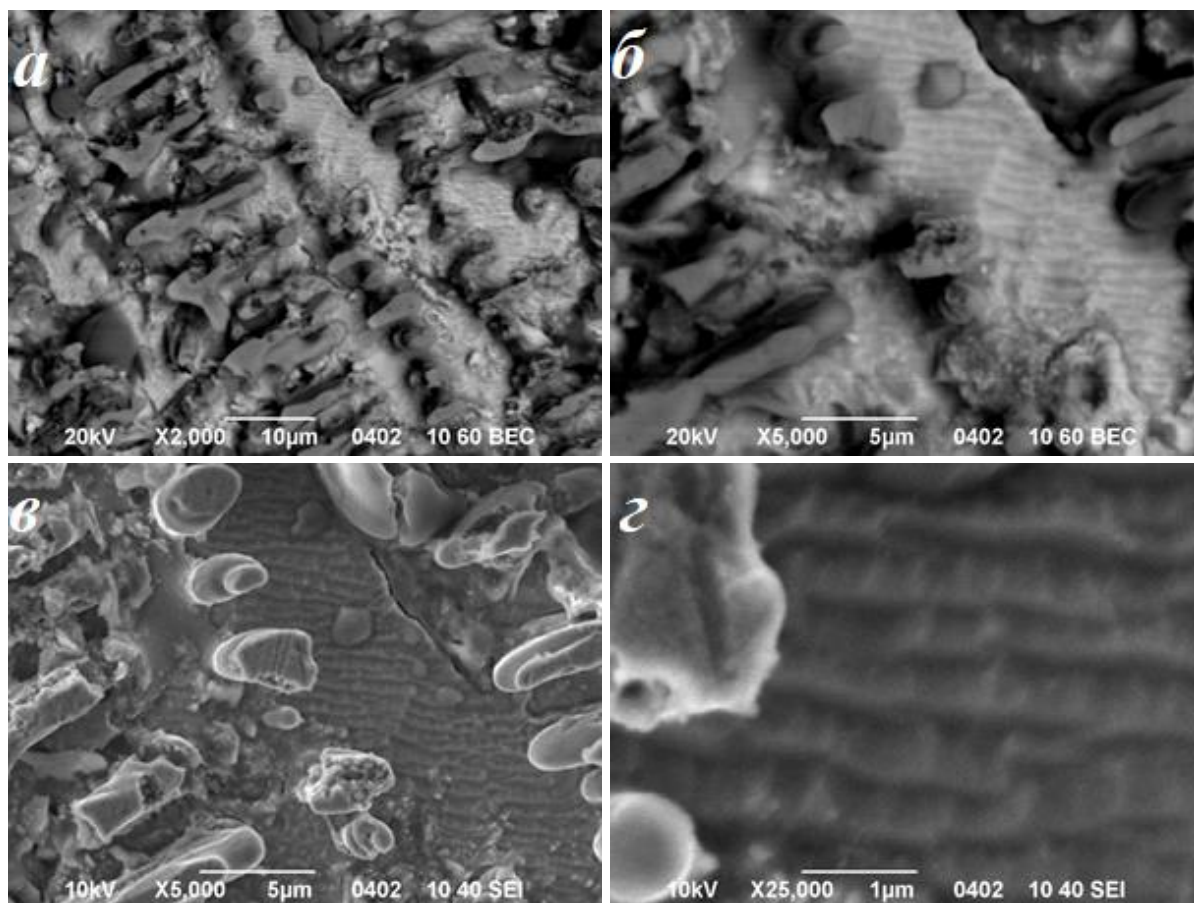


Рисунок 5.2.7 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого при температурі $770\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – $\times 5\ 000$; *б*, *в* – $\times 10\ 000$; *г* – $\times 25\ 000$

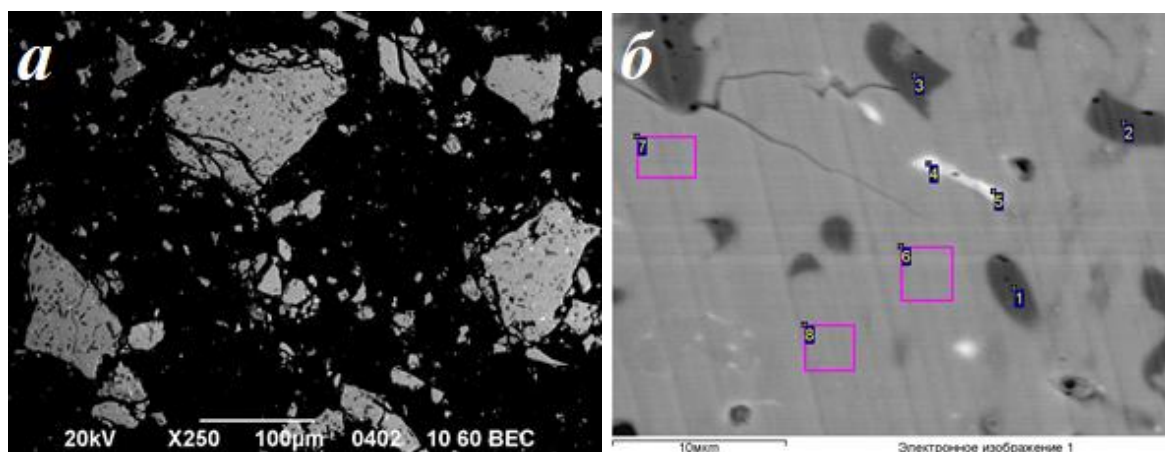


Рисунок 5.2.8 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – $\times 250$; *б* – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.2.5 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при 770 °С сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.8 б)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	99,12	0,88	5	64,91	35,09
2	99,20	0,80	6	87,42	12,58
3	99,13	0,87	7	87,13	12,87
4	54,94	45,06	8	87,16	12,84

Як і в попередньому випадку, після травлення виявлено кілька характерних областей мікроструктури з різною морфологією. При цьому в сплаві переважає фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з пластинчастою будовою (рис. 5.2.9 а,б). Встановлено, що товщина пластини феромагнітної фази змінюється від 120...200 нм (рис. 5.2.9 в, ділянка 1) до 80...150 нм (рис. 5.2.9 в, ділянка 2). В області фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ існують ділянки з різною орієнтацією пластин (рис. 5.2.9 г,д). Найімовірніше, що зміна орієнтації пластин феромагнітної фази в рекомбінованому сплаві відбувається на границях її зерен, які існували в вихідному стані. Необхідно відмітити, що в певних областях розмір пластин фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ становить 50...100 нм (рис. 5.2.9 е,є), а виділення заліза мають високодисперсну мікроструктуру (рис. 5.2.9 ж). У сплаві $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованому за 840 °С, додатково виявлено область (рис. 5.2.10), мікроструктура якої кардинально відрізняється від розглянутих вище. Характерною особливістю даної області є наявність вузьких ділянок фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (шириною 1...2 мкм), які розділені збагаченою неодимом фазою, а також виділень заліза глобулярної форми (рис. 5.2.10 б, в, табл. 5.2.6).

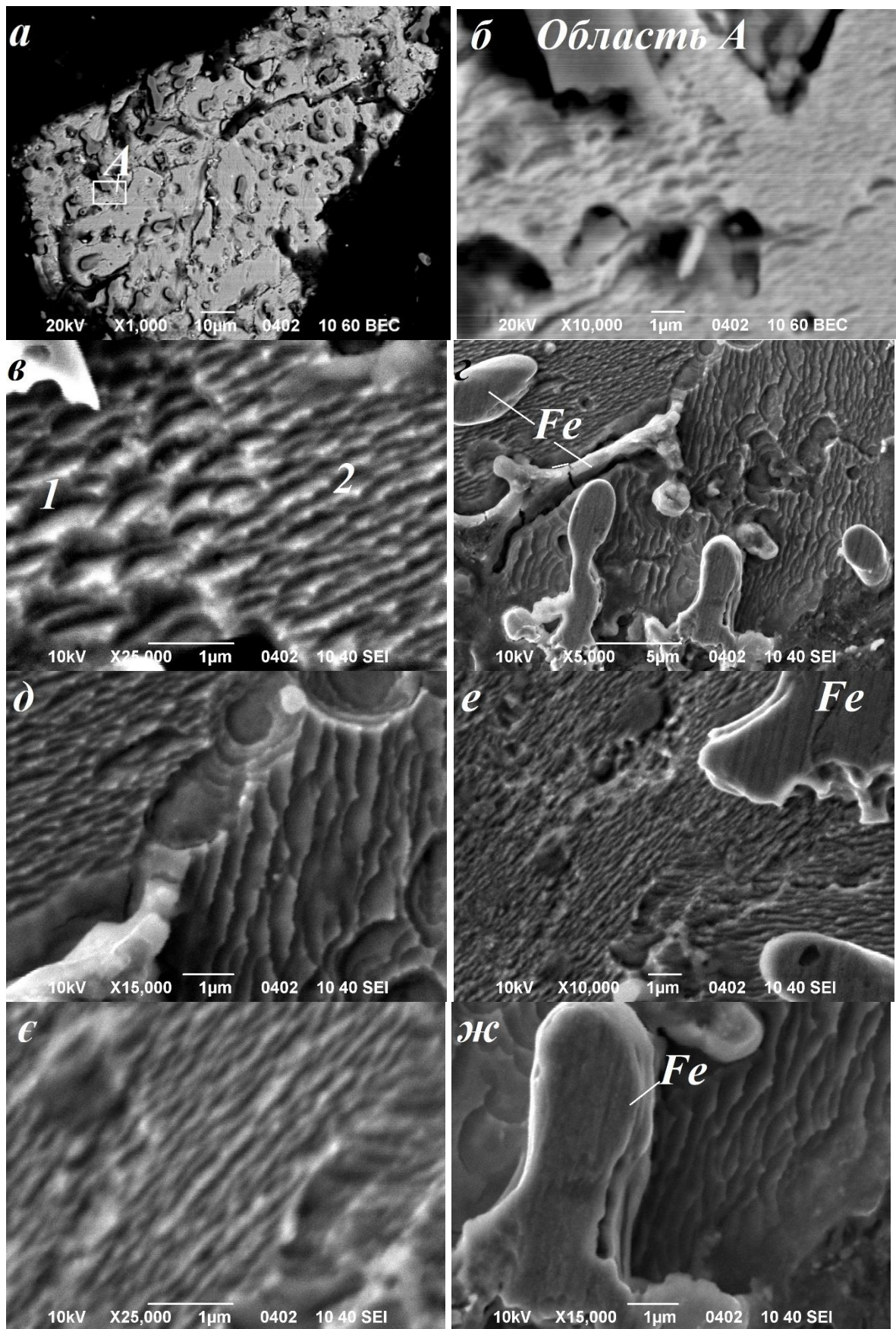


Рисунок 5.2.9 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$, рекомбінованого за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – $\times 1\,000$; *г* – $5\,000$; *б*, *е* – $\times 10\,000$; *д*, *ж* – $15\,000$; *в*, *є* – $\times 25\,000$

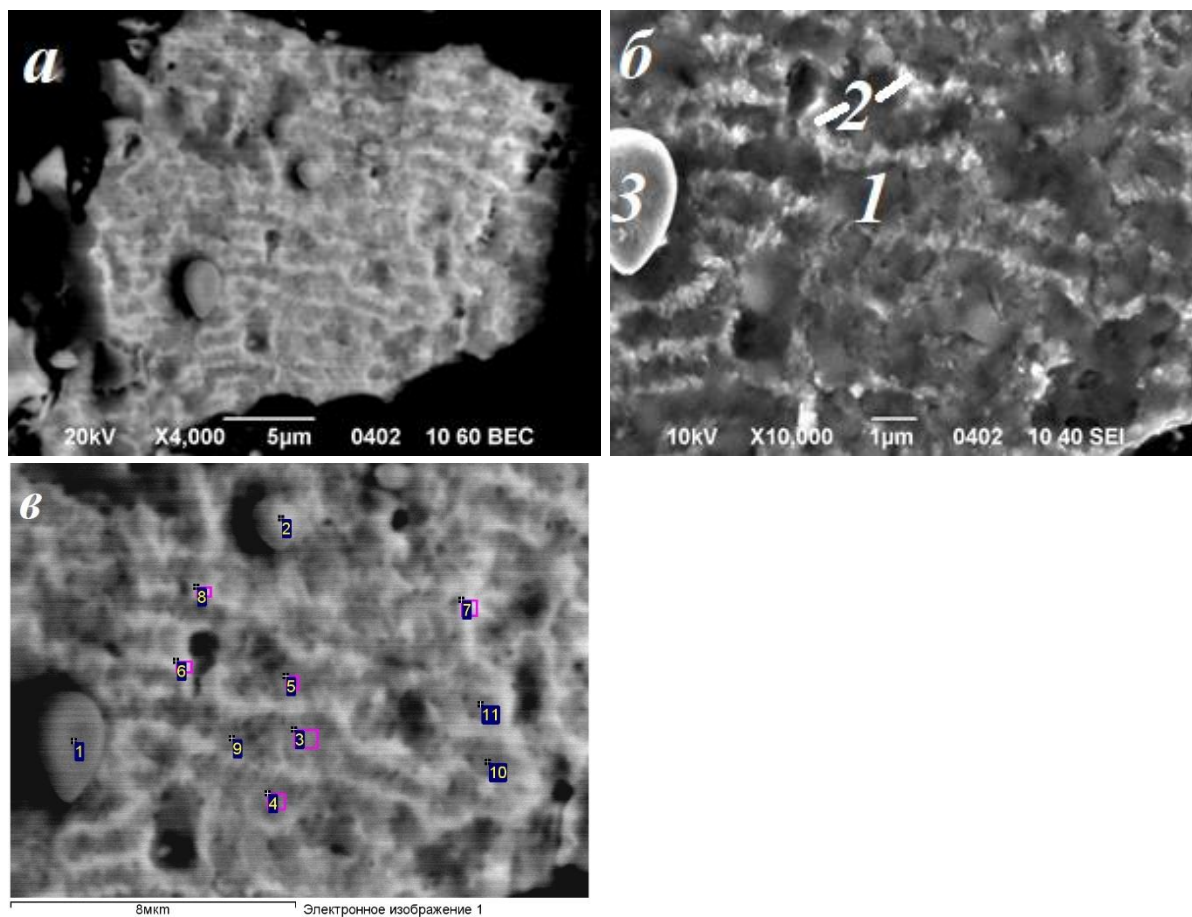


Рисунок 5.2.10 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$, рекомбінованого за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 2 – фаза, збагачена неодимом; 3 – Fe

Таблиця 5.2.6 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при $840\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.10 в)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	98,80	1,20	7	87,42	12,58
2	96,70	3,30	8	87,88	12,12
3	87,20	12,80	9	87,69	12,31
4	87,30	12,70	10	87,41	12,59
5	87,56	12,44	11	87,38	12,62
6	86,90	13,10			

5.2.2 Металографічні дослідження сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

У вихідному стані сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ містить дві фази – основну феромагнітну $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.2.11 *а*, ділянка 1), яка займає майже 90 % площі шліфа (рис. 5.2.11 *б*, *в*), та незначну кількість твердого розчину неодим-залізо (рис. 5.2.11 *а*, ділянка 2).

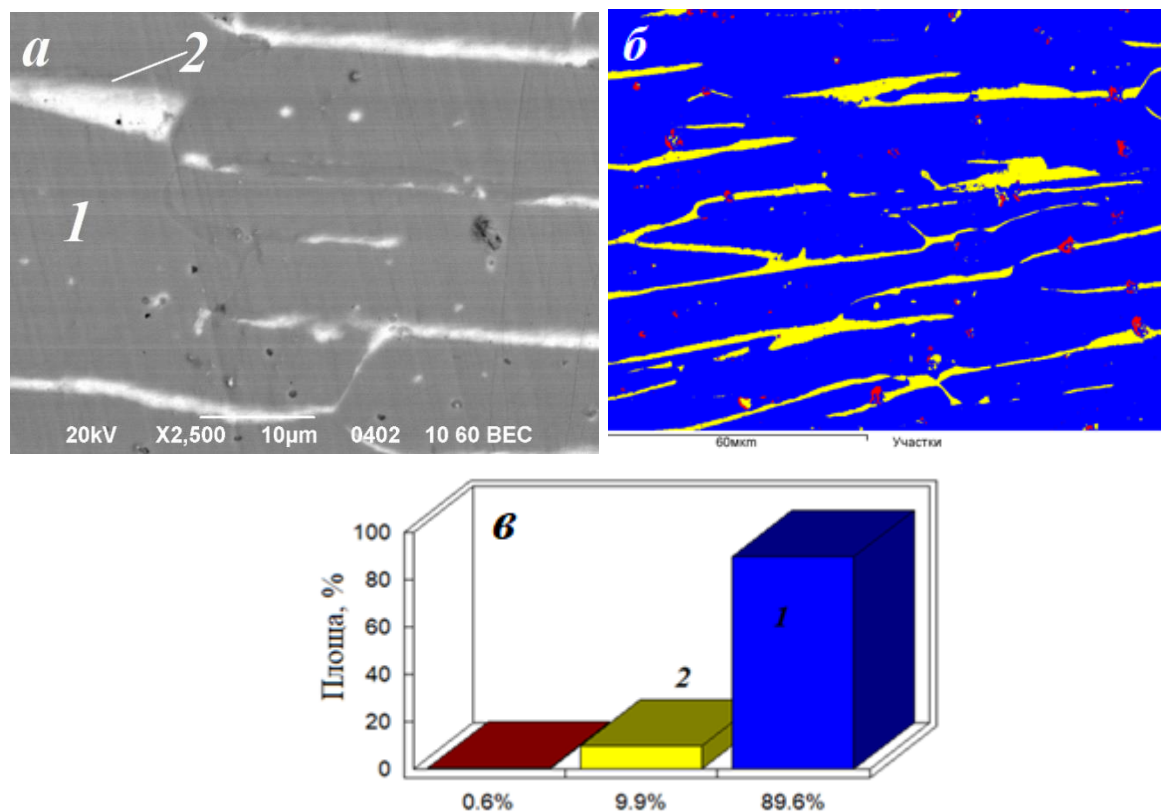


Рисунок 5.2.11 – Мікроструктура (*а*) та розподіл фазових складових по площі шліфа (*б*, *в*) сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ у вихідному стані: 1 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 2 – твердий розчин неодим-залізо (фаза, збагачена неодимом)

Мікроструктура диспропорціонованого за режимом *солід* ГД сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ типова для цього класу матеріалів (рис. 5.2.12, табл. 5.2.7) – присутні великі області шириною 10...20 мкм та довжиною в кілька сот мікрометрів, у яких у вихідному сплаві була фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а також вузькі ділянки шириною до 5 мкм твердого розчину неодим-залізо (фази, збагаченої неодимом).

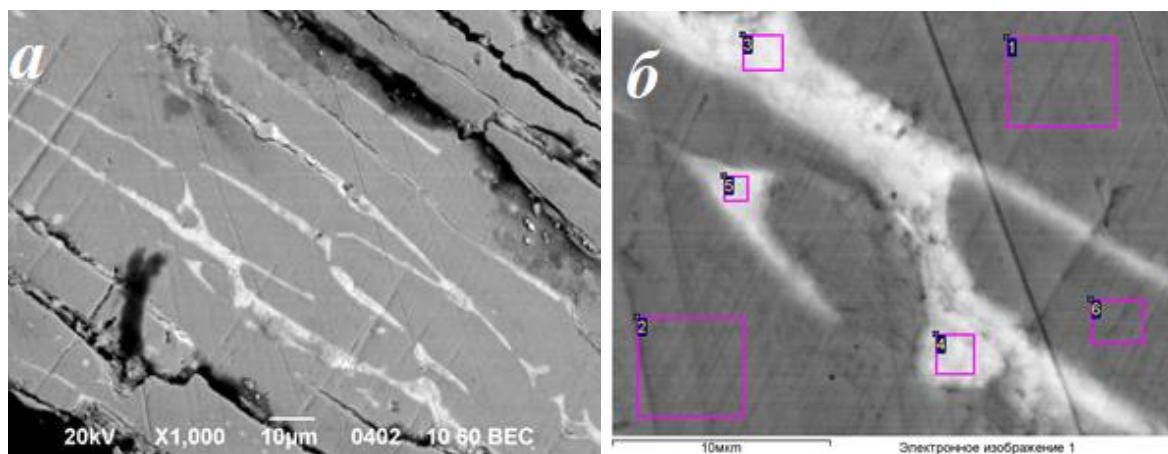


Рисунок 5.2.12 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГД, шліф нетравлений: *a* - $\times 1\,000$; *б* – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.2.7 – Вміст елементів (без бору) в різних областях диспропорціонованого сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.12 *б*)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	87,24	12,76	4	26,79	73,21
2	87,23	12,77	5	41,43	58,57
3	10,28	89,72	6	86,80	13,20

Мікроструктуру сплаву, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$, досліджено на порошку, максимальні розміри частинок якого не перевищують $200\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5.2.13 *a*). Подібно до розглянутого вище сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{V}_{5,9}$, після *солід* ГДДР сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ негомогенний та демонструє наявність кількох характерних областей, у яких мікроструктура має різну морфологію. Так, в одній з таких областей виявлено видовжені сірі ділянки фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, ширина яких становить $10\text{...}20\text{ }\mu\text{m}$, а довжина – більше $100\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 5.2.13 *б, в*). Вони розділені тонкими (шириною $\approx 1\text{ }\mu\text{m}$) і довгими білими областями твердого розчину неодим-залізо, в яких вміст неодиму становить близько $90\text{ }\%$ (рис. 5.2.13 *г*, табл. 5.2.8). Необхідно звернути увагу на характерну особливість цієї області – в ділянках феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$

спостерігаються дисперсні виділення твердого розчину неодим-залізо (рис. 5.2.13 в, з, табл. 5.2.8, ділянки аналізу 8 і 9).

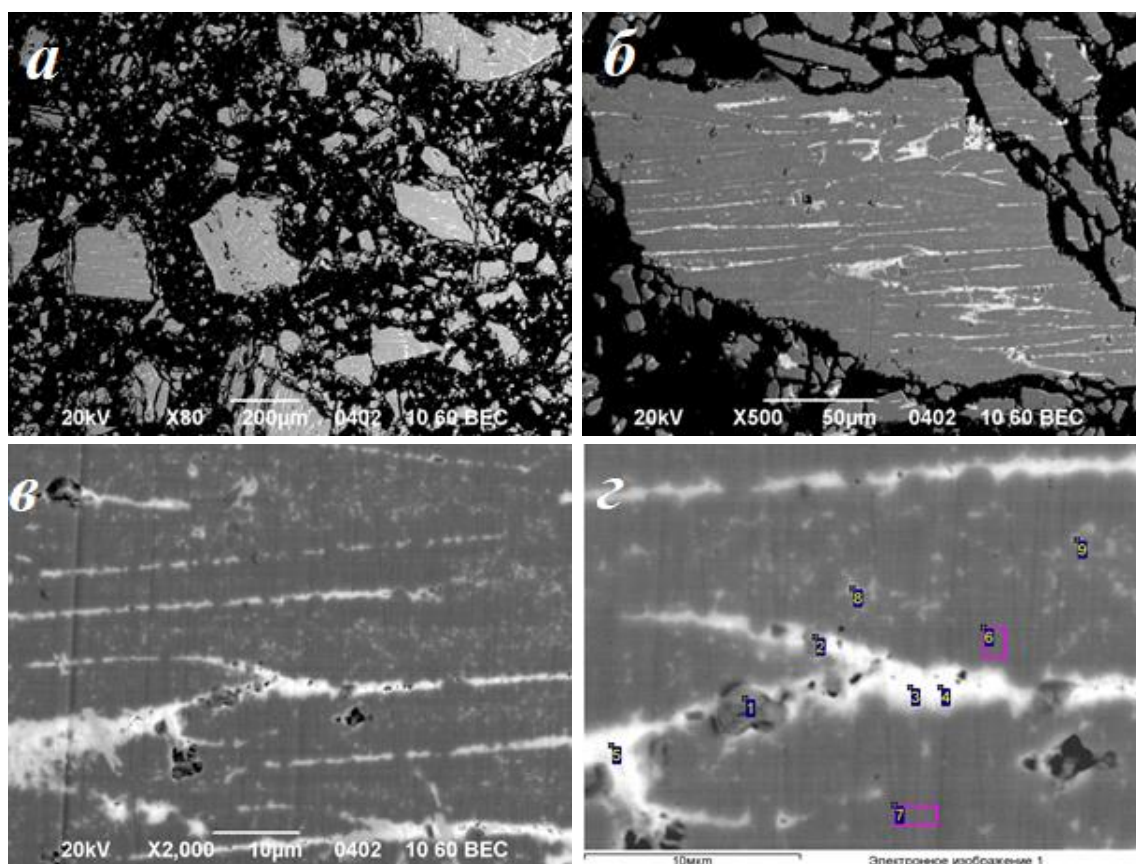


Рисунок 5.2.13 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$, шліф нетравлений: *a* – $\times 200$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 2\ 000$; *г* – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.2.8 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при $770\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.13 *г*)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	23,69	76,31	6	86,70	13,30
2	44,49	55,51	7	86,68	13,32
3	9,50	90,50	8	79,11	20,89
4	6,96	93,04	9	83,18	16,82
5	12,85	87,15			

При травленні дисперсні виділення збагаченої неодимом фази взаємодіють з травником інтенсивніше, внаслідок чого витравлюються,

залишаючи після себе лінії та лунки чорного кольору (рис. 5.2.14 *а, б*). При цьому діаметр витравлених лунок становить 240...400 нм (рис. 5.2.14 *в*).

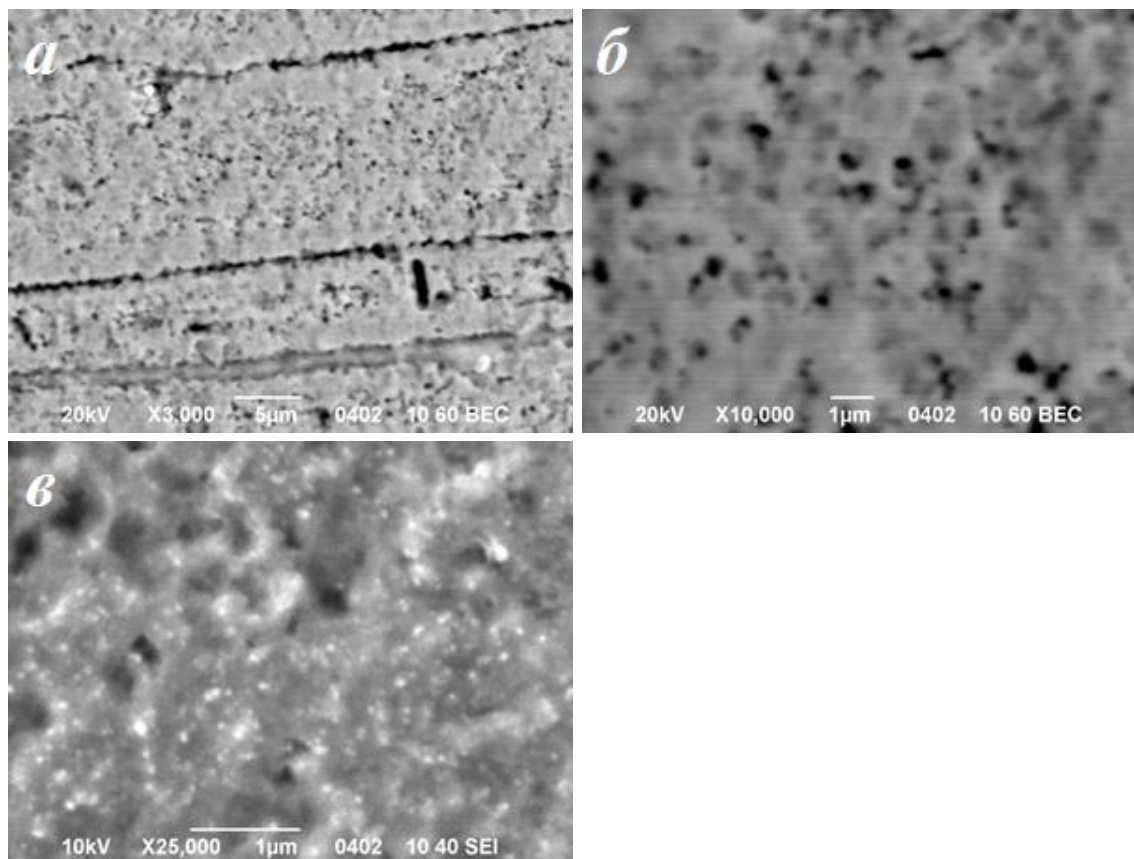


Рисунок 5.2.14 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{V}_8$, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$, шліф травлений: *а* – $\times 3\ 000$; *б* – $\times 10\ 000$; *в* – $\times 25\ 000$

На рис. 5.2.15 подано мікроструктуру другої характерної області рекомбінованого при $770\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{V}$. Вона відрізняється наявністю своєрідної смуги з порами навколо темних ліній, які виникли в результаті витравлювання збагаченої неодимом фази (рис. 5.2.15 *а, б*). Крім того, спостерігається чітке розмежування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ та ділянок з вкрапленнями збагаченої неодимом фази (рис. 5.2.15 *в*). При цьому виявлено високодисперсну мікроструктуру фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 5.2.15 *г*).

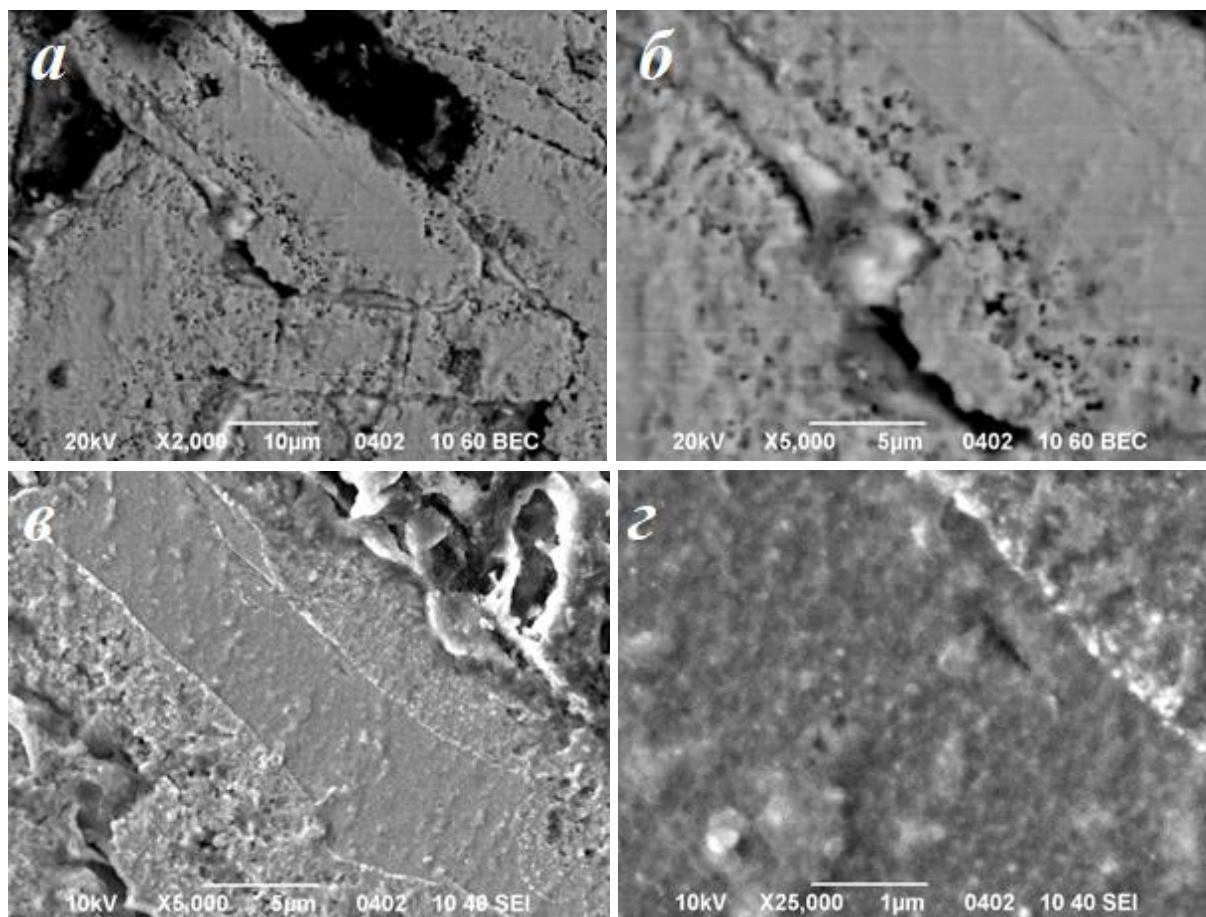


Рисунок 5.2.15 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$, шліф травлений: *a* – $\times 2\,000$; *б*, *в* – $\times 5\,000$; *г* – $25\,000$

Характерною особливістю ще однієї області рекомбінованого сплаву є відсутність вкраплень твердого розчину неодим-залізо (рис. 5.1.16 *a*, табл. 5.2.9, ділянки аналізу 1-5, 9, 10) у ділянках фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.2.16 *a*, табл. 5.2.9, ділянки аналізу 6-8). Ділянки фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ шириною $5\text{...}8\text{ мкм}$ розділені значно вужчими виділеннями твердого розчину неодим-залізо. Елементним аналізом встановлено, що вміст неодиму в фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ відповідає стехіометричному, тоді як у твердому розчині неодим-залізо він змінюється від $65\text{...}70\text{ ат. \%}$ (рис. 5.1.16 *a*, ділянки аналізу 1-3) до $85\text{...}94\text{ ат. \%}$ (рис. 5.2.16 *a*, ділянки аналізу 5, 9 і 10).

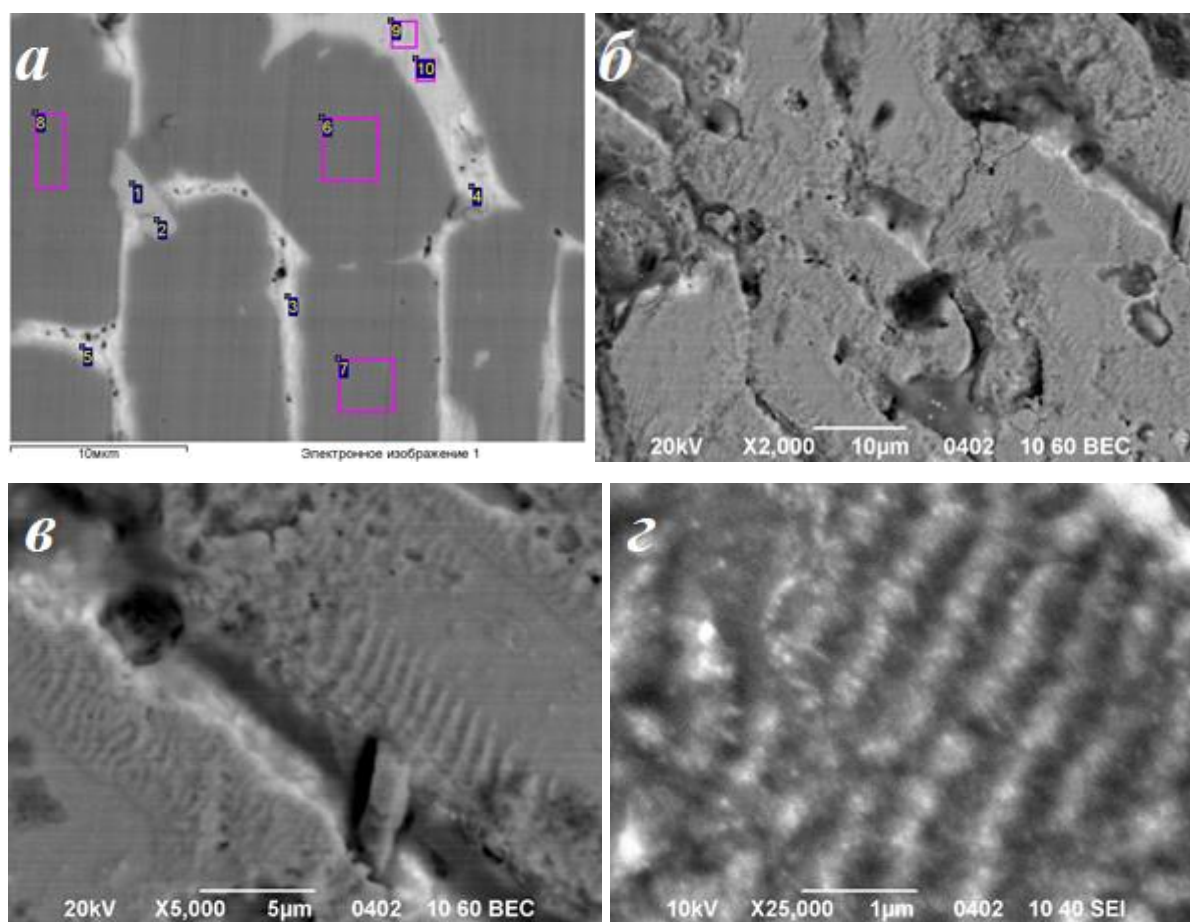


Рисунок 5.2.16 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, рекомбінованого за температури $770\text{ }^\circ\text{C}$: *a* – області аналізу елементного складу, шліф нетравлений; *б* - $\times 2\,000$; *в* - $\times 10\,000$; *г* - $\times 25\,000$; *б-г* – шліф травлений

Таблиця 5.2.9 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при $770\text{ }^\circ\text{C}$ сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.16 *a*)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	34,23	65,77	6	87,05	12,95
2	31,94	68,06	7	87,24	12,76
3	29,63	70,37	8	87,39	12,61
4	7,62	92,38	9	6,51	93,49
5	14,94	85,06	10	6,10	93,90

Переважаюча частина збагаченої неодимом фази під час травлення витравлюється (рис. 5.2.16 *б*). Необхідно відмітити, що вздовж її границь (у вихідному сплаві це були границі зерен фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)

спостерігаються ділянки шириною до 5 мкм, яким притаманна пластинчаста будова феромагнітної фази (рис. 5.2.16 *в*). Товщина пластин становить 160...320 нм (рис. 5.2.16 *з*).

У порошку рекомбінованого сплаву також виявлено окремі частинки розміром до 20...40 мкм, в яких феромагнітна фаза має виключно пластинчасту будову (рис. 5.2.17). Товщина пластин знаходиться в межах 170...250 нм (рис. 5.2.17 *б*, *в*).

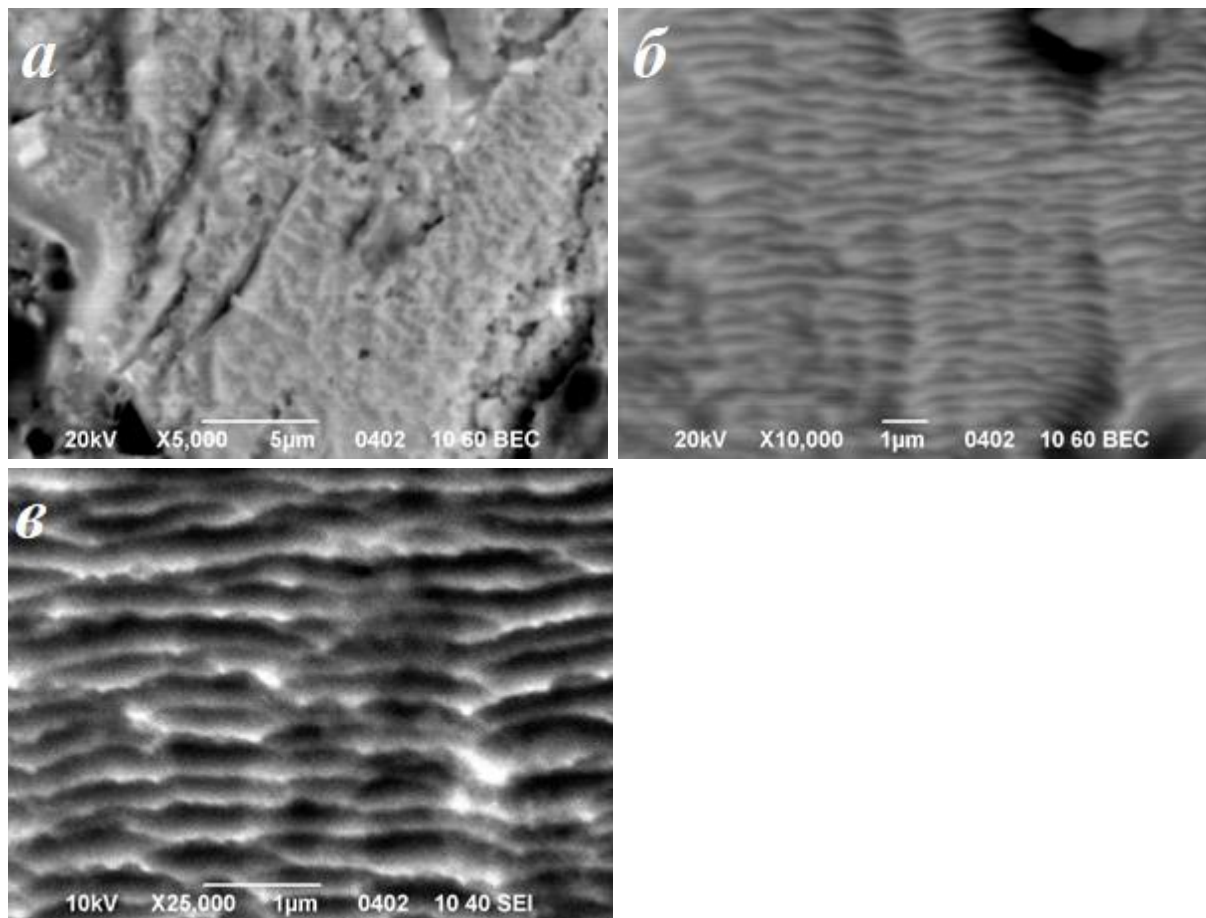


Рисунок 5.2.17 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$, рекомбінованого за температури 770 °С, шліф травлений: *а* – $\times 5\,000$; *б* – $\times 10\,000$; *в* – $\times 25\,000$

З підвищенням температури рекомбінування сплаву до 840 °С його мікроструктура зазнає деяких змін, при цьому спостерігається кілька характерних областей з різною морфологією. Одна з них вирізняється виділенням у феромагнітній фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ твердого розчину неодим-залізо у вигляді своєрідних колоній неправильної форми (рис. 5.2.18, табл. 5.2.10). При цьому вміст неодиму у фазі $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ близький до

стехіометричного (рис. 5.2.18 б, ділянки аналізу 7-9), а в фазі, збагаченій неодимом, він коливається від 56 ат. % до 92,5 ат. % (рис. 5.2.18 б, ділянки аналізу 1-6, табл. 5.2.10). Після травлення виявлено волокнисту мікроструктуру феромагнітної фази, яка характеризується хаотичним розташуванням волокон діаметром 180...230 нм (рис. 5.2.18 в).

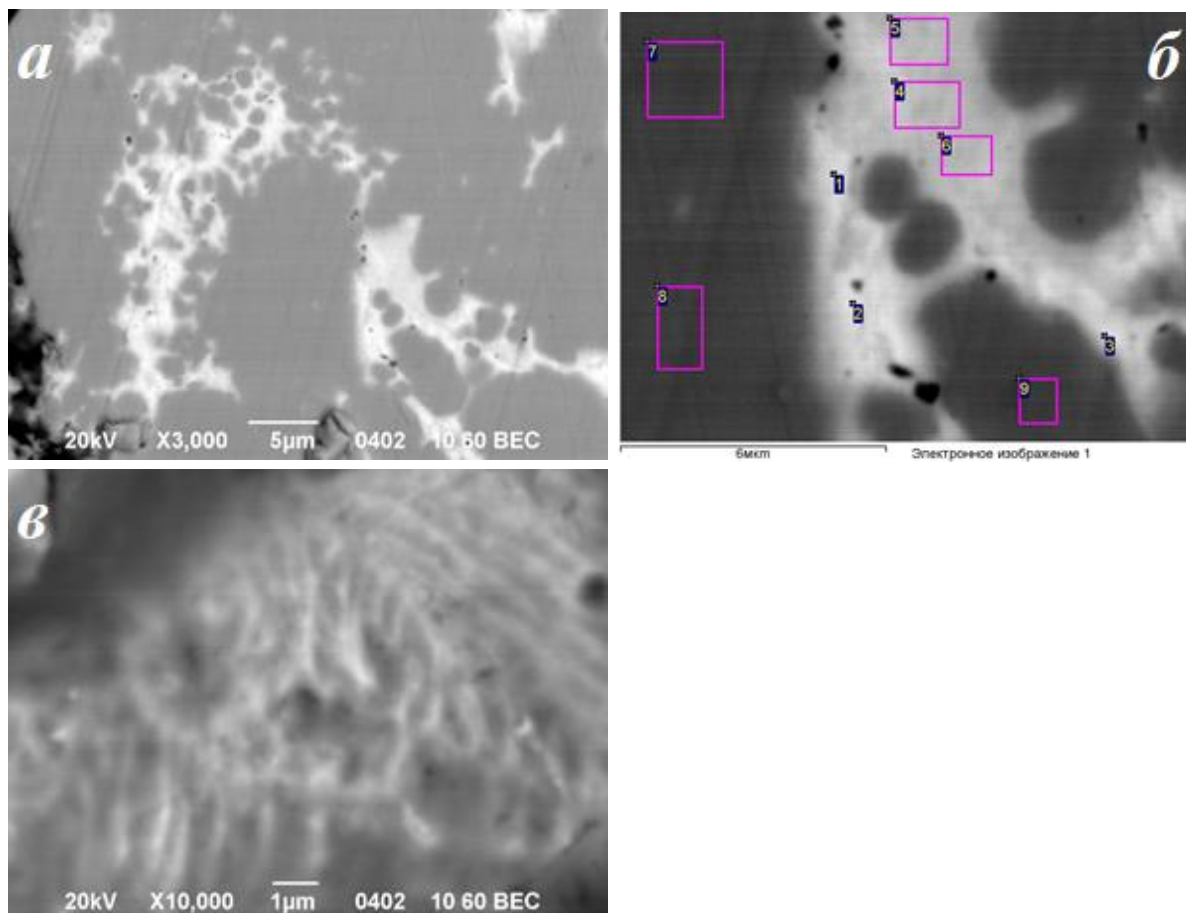


Рисунок 5.2.18 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{V}_8$, рекомбінованого за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$: а, б – шліф нетравлений; б – шліф травлений; а – $\times 3\ 000$; б – області аналізу елементного складу; в – $\times 10\ 000$

Інша характерна область мікроструктури подібна до розглянутої вище – існують вузькі області рекомбінованої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, які розділені тонкими виділеннями фази, збагаченої неодимом (рис. 5.2.19). Крім того, дисперсні виділення твердого розчину неодим-залізо присутні по всьому об'єму фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 5.2.19 а, б).

Таблиця 5.2.10 – Вміст елементів (без бору) в різних областях рекомбінованого при 840 °С сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (області аналізу позначено на рис. 5.2.18 б)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %	
	Fe	Nd		Fe	Nd
1	23,71	76,29	6	10,82	89,18
2	13,42	86,58	7	86,83	13,17
3	43,53	56,47	8	87,01	12,99
4	7,46	92,54	9	87,58	12,42
5	9,80	90,20			

Після травлення виявлено високодисперсну мікроструктуру фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ з розміром зерен 270...400 нм (рис. 5.2.19 в, з).

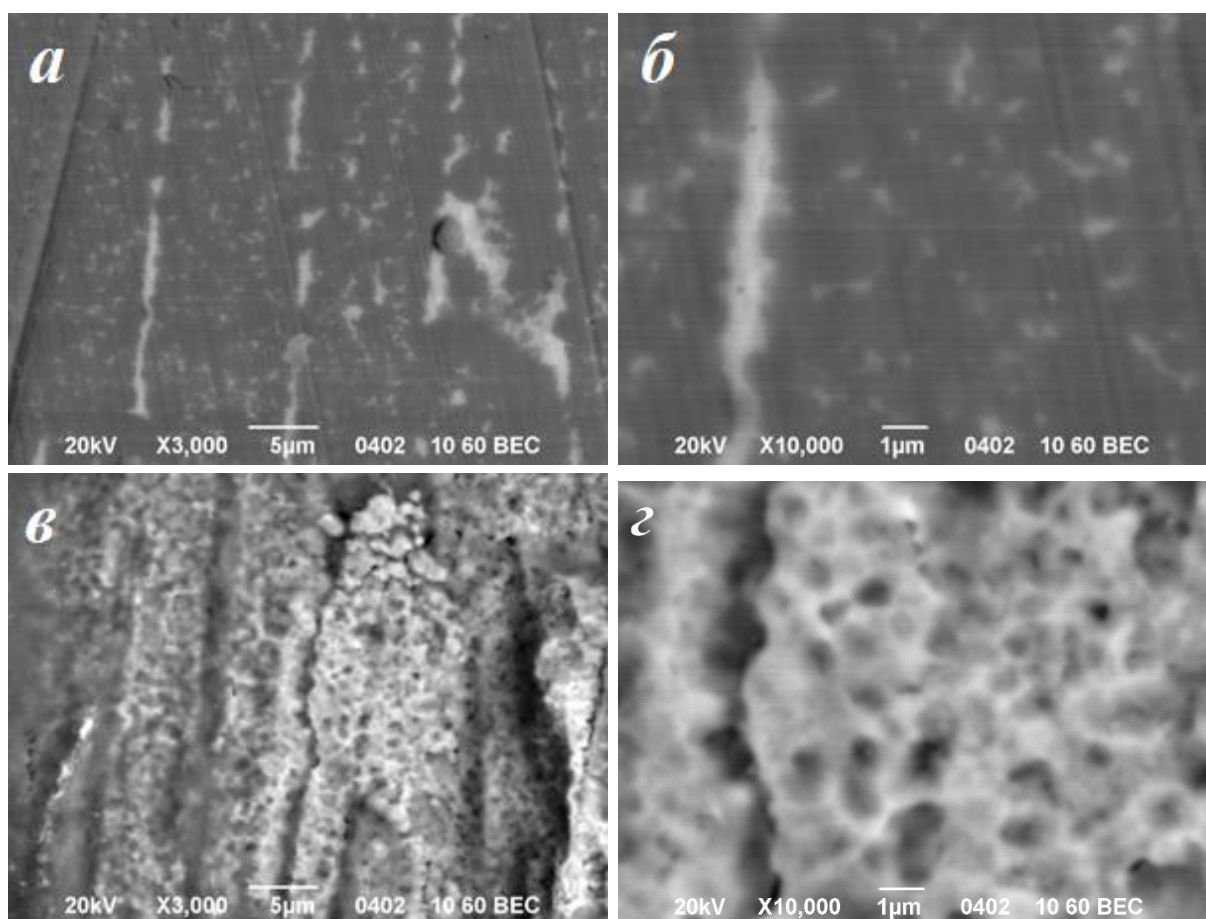


Рисунок 5.2.19 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, рекомбінованого за температури 840 °С: а, б – шліф нетравлений; в, з – шліф травлений; а, в – $\times 3\,000$; б, з – $\times 10\,000$

Особливістю ще однієї мікроструктурної області рекомбінованого при 840 °С сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ є чітко виражена пластинчаста мікроструктура феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, яка оточує витравлені ділянки твердого розчину неодим-залізо (рис. 5.2.20). При цьому спостерігається однакова орієнтація пластин у межах існування зерен феромагнітної фази в вихідному сплаві (рис. 5.2.20 *a*). Пластини не є строго паралельними, подекуди мають заокруглену форму, а їх товщина становить 120...250 нм (рис. 5.2.20 *б*, *в*).

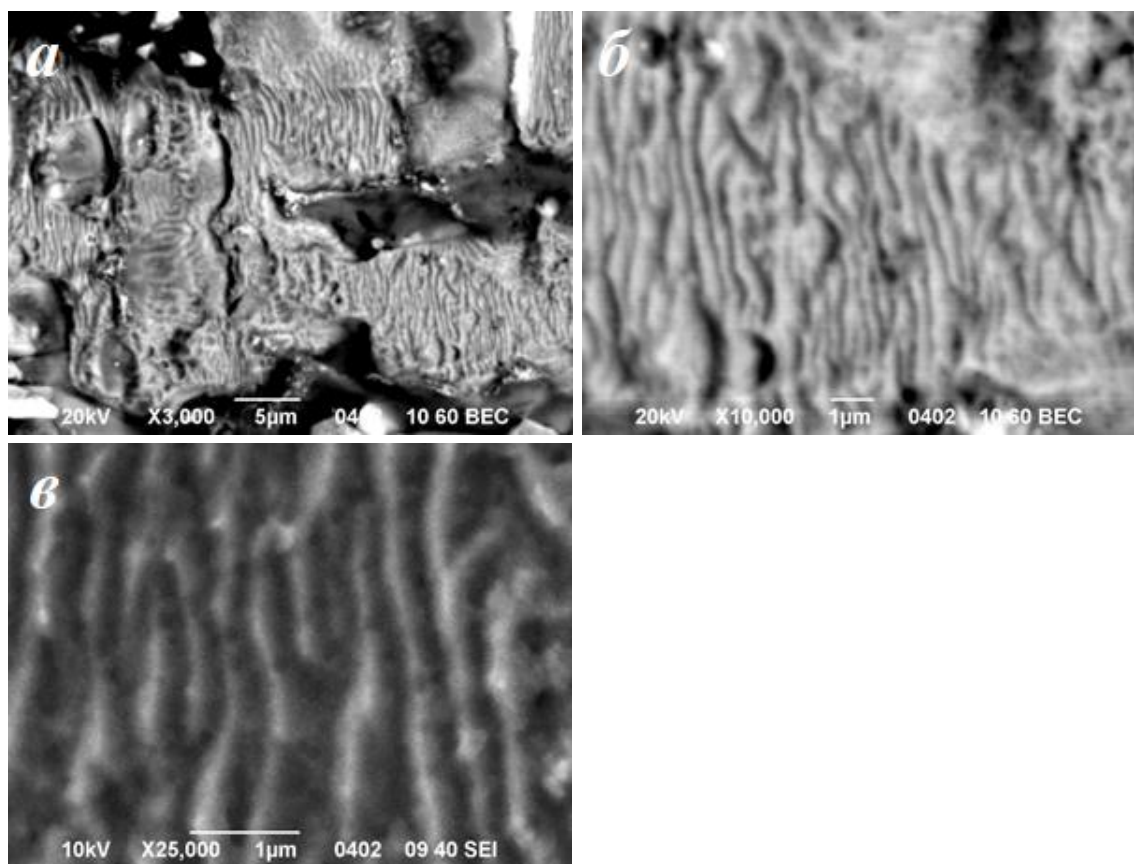


Рисунок 5.2.20 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, рекомбінованого за температури 840 °С, шліф травлений: *a* - $\times 3\,000$; *б* - $\times 10\,000$; *в* - $\times 25\,000$

На особливу увагу заслуговує ще одна характерна область, мікроструктура якої кардинально відрізняється від розглянутих вище (рис. 5.2.21). Зокрема, виявлено, що феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ виділяється у формі правильних прямокутників, які розділені ділянками фази, збагаченої неодимом (твердий розчин Nd-Fe, рис. 5.2.21 *a*, *б*). При цьому фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ вирізняється дрібнодисперсністю, причому наявні

ділянки з різними типами морфології (рис. 5.2.21 б). Так, в одних ділянках феромагнітна фаза характеризується волокнистою мікроструктурою (рис. 5.2.21 в), а в інших – пластівчастою мікроструктурою (рис. 5.2.21 з), з розміром окремих структурних складових від 400 нм до 2 мкм.

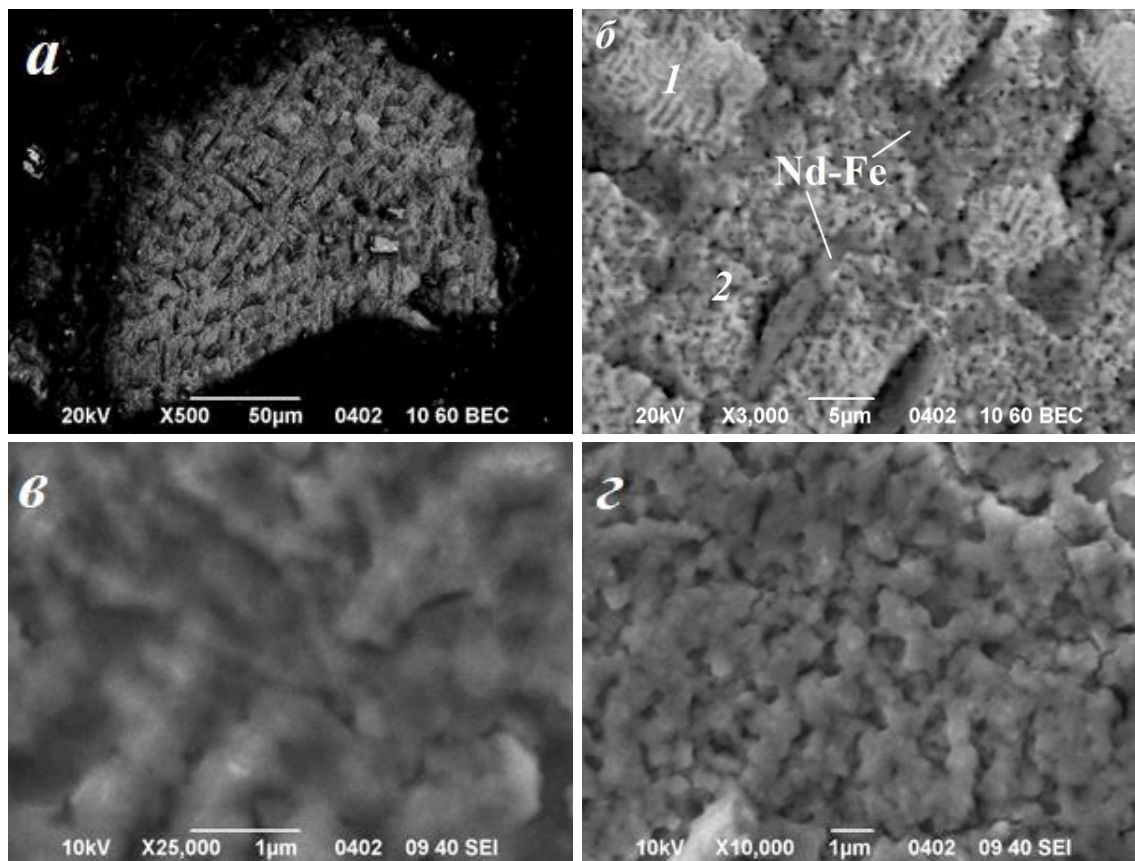


Рисунок 5.2.21 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, рекомбінованого за температури $840\text{ }^\circ\text{C}$, шліф травлений: *a* – $\times 500$; *б* – $\times 3\ 000$; *в* – $\times 25\ 000$; *з* – $\times 10\ 000$

Отримані результати стосовно впливу параметрів водневої обробки методом ГДДР на фазовий склад та мікроструктуру сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ підтвердили висунуте припущення про механізм формування анізотропії у феромагнітних сплавах на основі РЗМ. Експериментально підтверджено, що ключову роль в її формуванні відіграє наявність невеликої кількості залишків вихідної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ серед продуктів диспропорціонування. На етапі десорбції, рекомбінації ці залишки відіграють роль центрів зародження рекомбінованих зерен феромагнітної фази, в яких осі легкого намагнічування співпадають з такими у

недиспропорціонованих залишках. Таким чином, у результаті ГДДР формується дрібнодисперсна магнітноанізотропна мікроструктура.

Необхідно зазначити, що у вихідному стані досліджувані сплави мають відмінності у фазовому складі. Так, сплав $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ містить три фази – феромагнітну $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, залізо та твердий розчин неодим-залізо (збагачена неодимом фаза). Сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ двофазний і складається з фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та твердого розчину неодим-залізо. Після *солід* ГДДР обидва сплави гомогенізуються, при цьому суттєво зменшується вміст твердого розчину неодим-залізо в обох досліджених сплавах. Для сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ характерним є формування в результаті *солід* ГДДР під низьким тиском водню переважно пластинчастої мікроструктури. В сплаві $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ додатково формується високодисперсна суміш зерен феромагнітної фази та твердого розчину неодим-залізо, а також виявлено області, в яких фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ має пластівчасту мікроструктуру. Важливо зауважити, що застосування *солід* ГДДР за низького тиску водню дозволяє отримати більш високодисперсну мікроструктуру, ніж за традиційних способів реалізації ГДДР. Крім того, на прикладі сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ показана можливість формування наноструктури.

Однак після водневої обробки методом *солід* ГДДР в обидвох досліджуваних сплавах виявлено кілька областей мікроструктури з різною морфологією, що негативно впливає на магнітні властивості. Для забезпечення високих експлуатаційних характеристик необхідною умовою є наявність однорідної мікроструктури у всьому об'ємі матеріалу. Відповідно, перед застосуванням *солід* ГДДР необхідно забезпечити гомогенну мікроструктуру вихідних матеріалів. Приймаючи до уваги детально висвітлений у літературному огляді позитивний вплив легування цирконієм феромагнітних сплавів на основі РЗМ на швидкість реакції диспропорціонування, розмір рекомбінованих зерен, значення коерцитивної сили та виникнення магнітної анізотропії, в подальшому нами було досліджено вплив даного елемента на особливості взаємодії з воднем сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [229-231].

5.3 Особливості взаємодії з воднем феромагнітних сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, легованих Zr

Літературні дані свідчать (див. розділ 1.3.1), що легування цирконієм сприяє частковому диспропорціонуванню з формуванням нанорозмірних частинок фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ у диспропорціонованій суміші. Завдяки кристалографічній орієнтації цих частинок, яка відповідає орієнтації вихідних зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, вони можуть задавати напрямок росту зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ під час рекомбінування, що своєю чергою додатково сприятиме появі магнітної анізотропії. На основі цього нами досліджено особливості зміни фазового складу та мікроструктури сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ у результаті комбінованої водневої обробки. На першому етапі сплави піддавали помелу в планетарному млині. При цьому їх спочатку насичували воднем за тиску 1,0 МПа, а далі мололи під тиском 0,1 МПа за частоти обертання камери млина 200 об./хв, тривалість помелу становила 60 хв. У деяких випадках помел здійснювали в середовищі ацетону. Отримані порошки обробляли за режимом *солід* ГДДР, типова схема якого представлена на рис. 5.3.1.

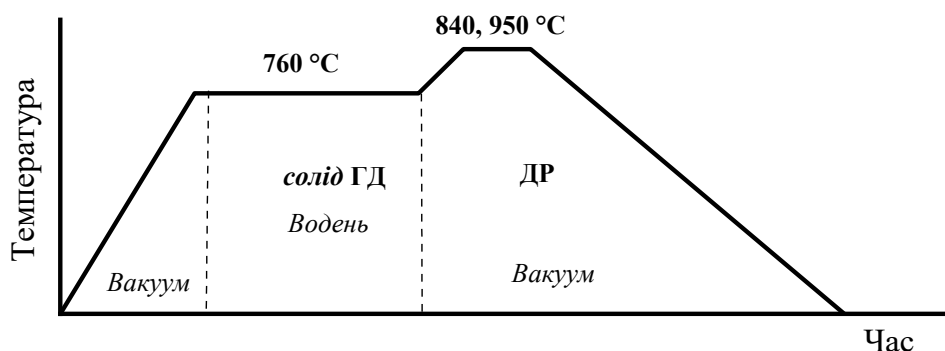


Рисунок 5.3.1 – Схема обробки мелених сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ методом *солід* ГДДР

Окрім формування анізотропії важливим завданням є розробка способів низькотемпературного спікання високодисперсних порошків сплавів на основі РЗМ. За традиційними технологіями спікання проводять за температур 1050...1080 °С, тривалість витримки при цьому становить 3,5...5 год. Застосувати такі високі температури та довготривалі витримки

для спікання наноструктурованих магнітів неможливо, оскільки буде зруйнована наноструктура. Відповідно, нами було запропоновано перевірити можливість застосування воднево-вакуумної термічної обробки методом ГДПР для спікання пресовок високодисперсних порошків сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ за температур до $950\text{ }^\circ\text{C}$. З цією метою порошки сплавів, отримані за різних режимів обробки, пресували в магнітному полі під тиском $5\text{...}20\text{ т/см}^2$ та проводили спікання у водні за режимами, описаними далі.

5.3.1 Вплив водневої обробки на фазовий склад та мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$

Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ у вихідному стані подана на рис. 5.3.2. Встановлено, що незначне заміщення заліза цирконієм викликає суттєві зміни мікроструктури. Насамперед слід звернути увагу на відсутність крупних виділень заліза порівняно зі сплавом без Zr (див. рис. 5.2.1). Замість них виявлено незначні за розміром виділення (рис.5.3.2а, табл. 5.3.1, ділянки аналізу 1-3, 6, 7, 11 та 12), в яких розчинилося близько 10 ат. % неодиму. Домінує феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис.5.3.2а, табл. 5.3.1, ділянки аналізу 8-10). По границях її зерен присутня невелика кількість твердого розчину неодим-залізо (фаза, збагачена неодимом, рис. 5.3.2а, табл. 5.3.1, ділянки аналізу 4 і 5).

Після травлення на мікроструктурі спостерігаються зерна феромагнітної фази неправильної форми, максимальний розмір яких досягає кількох десятків мікрометрів (рис. 5.3.2б,в). Міжзеренні виділення твердого розчину неодим-залізо практично повністю витравлюються. Елементним аналізом встановлено фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ та фазу, збагачену цирконієм (рис. 5.3.2б,в, табл. 5.3.1).

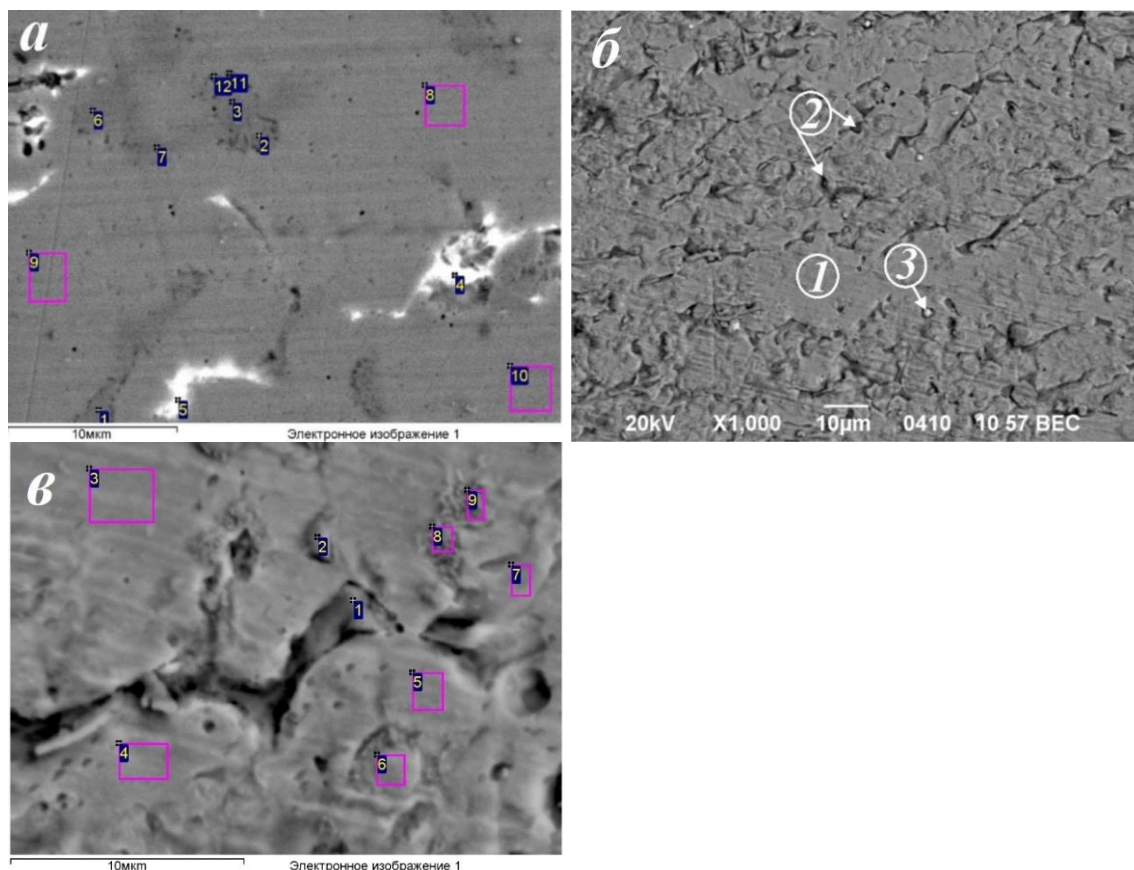


Рисунок 5.3.2 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ у вихідному стані: *a, в* – області аналізу елементного складу; *б* – $\times 1\,000$, *1* – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, *2* – фаза, збагачена цирконієм, *3* – фаза, збагачена неодимом; *a* – шліф нетравлений; *б, в* – шліф травлений

Таблиця 5.3.1 – Вміст елементів (без бору) в різних областях вихідного сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %			Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Zr	Nd		Fe	Zr	Nd
до рис. 5.3.2 <i>a</i>				до рис. 5.3.2 <i>в</i>			
1	89,23	0,55	10,22	1	50,45	36,97	12,58
2	89,36	0,16	10,47	2	58,42	31,63	9,95
3	89,56	0,25	10,19	3	87,62	0,82	11,56
4	41,44	29,78	28,78	4	87,35	1,21	11,44
5	63,73	0,64	35,63	5	87,55	1,36	11,09
6	89,64	0,36	9,99	6	89,06	0,76	10,19
7	89,83	0,38	9,79	7	87,28	1,38	11,34
8	87,41	1,13	11,45	8	88,54	1,13	10,32
9	87,60	0,93	11,47	9	89,07	0,91	10,02
10	87,66	1,18	11,16				
11	89,57	0,64	9,79				
12	89,38	0,58	10,05				

Як зазначалося вище, основною метою помелу сплавів у водні перед наступною обробкою методом ГДДР є отримання феромагнітної фази в якомога більш напруженому стані, при цьому вона не повинна диспропорціонувати. Саме такий підхід дозволив нам отримати наноструктуровані анізотропні порошки сплавів на основі системи Sm-Co (див. розділ 4).

Перспективність застосування такого підходу підтверджено на прикладі сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$. Результати РФА свідчать, що помел сплаву у водні дозволяє отримати порошки, в яких основна феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ орієнтується в магнітному полі (рис. 5.3.3).

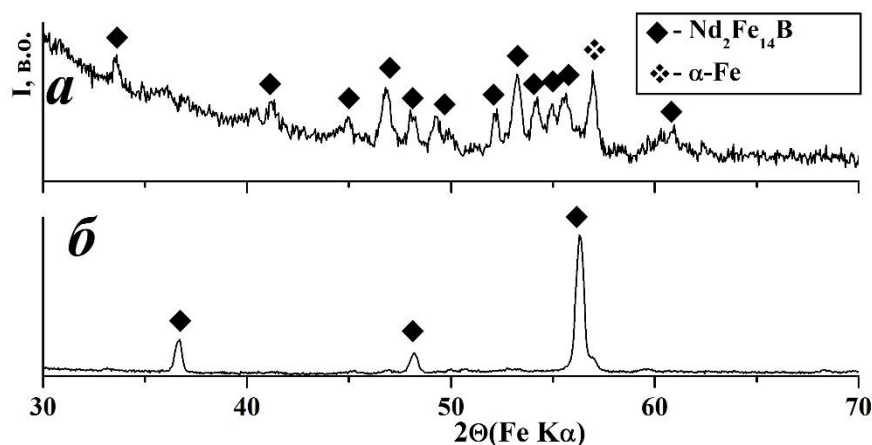


Рисунок 5.3.3 – Дифрактограми сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ після помелу в планетарному млині, зняті з вільно насипаного (а) та орієнтованого в магнітному полі (б) порошку

Як видно з рис. 5.3.4, у результаті помелу сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ отримується дисперсний порошок, частинки якого переважно мають глобулярну форму та широкий розкид за розмірами (від 1..3 до 10...30 мкм). При цьому великі частинки вкриті частинками-сателітами меншого розміру. За великих збільшень виявляється пластівчасто-подібна морфологія частинок порошку (рис. 5.3.4 б).

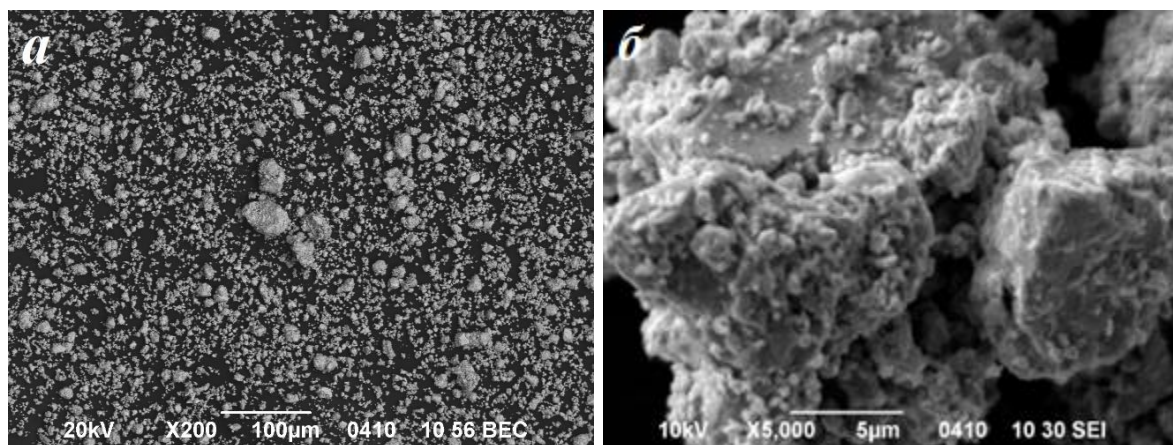


Рисунок 5.3.4 – Морфологія порошку сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$, отриманого помелом у водні: *a* – $\times 200$; *б* – $\times 5\,000$

Отримані порошки піддавали водневій обробці за режимом *солід* ГДДР: спочатку проводили нагрів у вакуумі до температури $760\text{ }^\circ\text{C}$, при якій подавали водень до тиску $0,05\text{ МПа}$ і витримували впродовж 1 год, далі водень відкачували і з метою рекомбінування продовжували нагрів продуктів диспропорціонування у вакуумі до $840\text{ }^\circ\text{C}$ або $950\text{ }^\circ\text{C}$ (див. рис. 5.3.1). Вказані умови обробки застосовувались як до порошків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$, так і їх пресовок, отриманих осьовим пресуванням за тиску 5 т/см^2 .

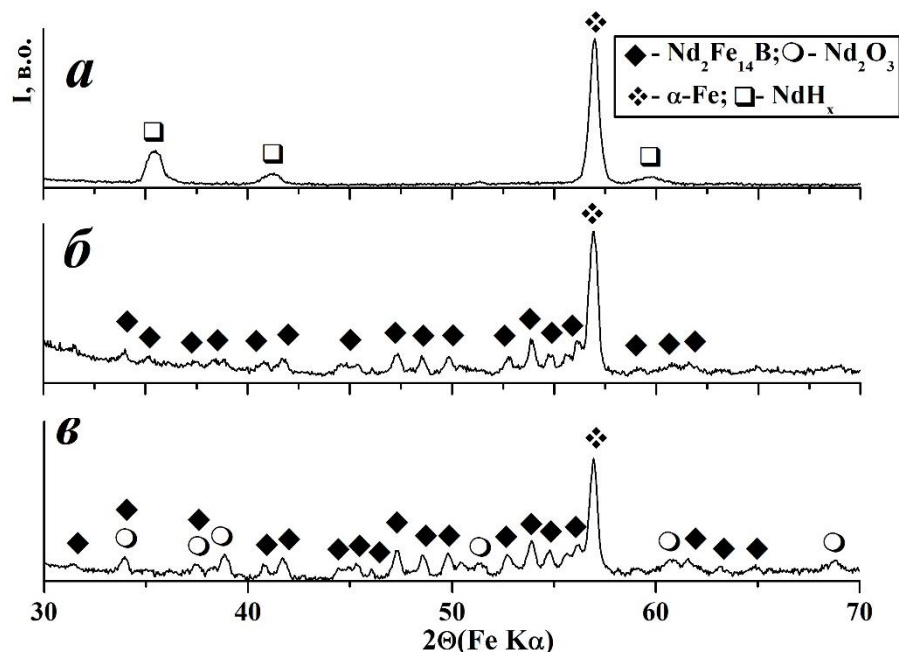


Рисунок 5.3.5 – Дифрактограми порошків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ після диспропорціонування за режимом *солід* ГД (*a*) та наступного ДР при $840\text{ }^\circ\text{C}$ (*б*) та $950\text{ }^\circ\text{C}$ (*в*)

РФА встановлено, що взаємодія порошків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ з воднем завершується утворенням гідриду неодиму та заліза (рис. 5.3.5 *a*). В результаті ДР за температур 840 °С та 950 °С вихідний фазовий склад відновлюється (рис. 5.3.5 *б, в*). При цьому за температури рекомбінування 950 °С спостерігається поява оксиду Nd_2O_3 (рис. 5.3.5 *в*). Подібним чином відбувається окиснення поверхні пресовок (рис. 5.3.6 *a, в*). Разом з тим в їх об'ємі оксиду неодиму не виявлено (рис. 5.3.7 *б, г*).

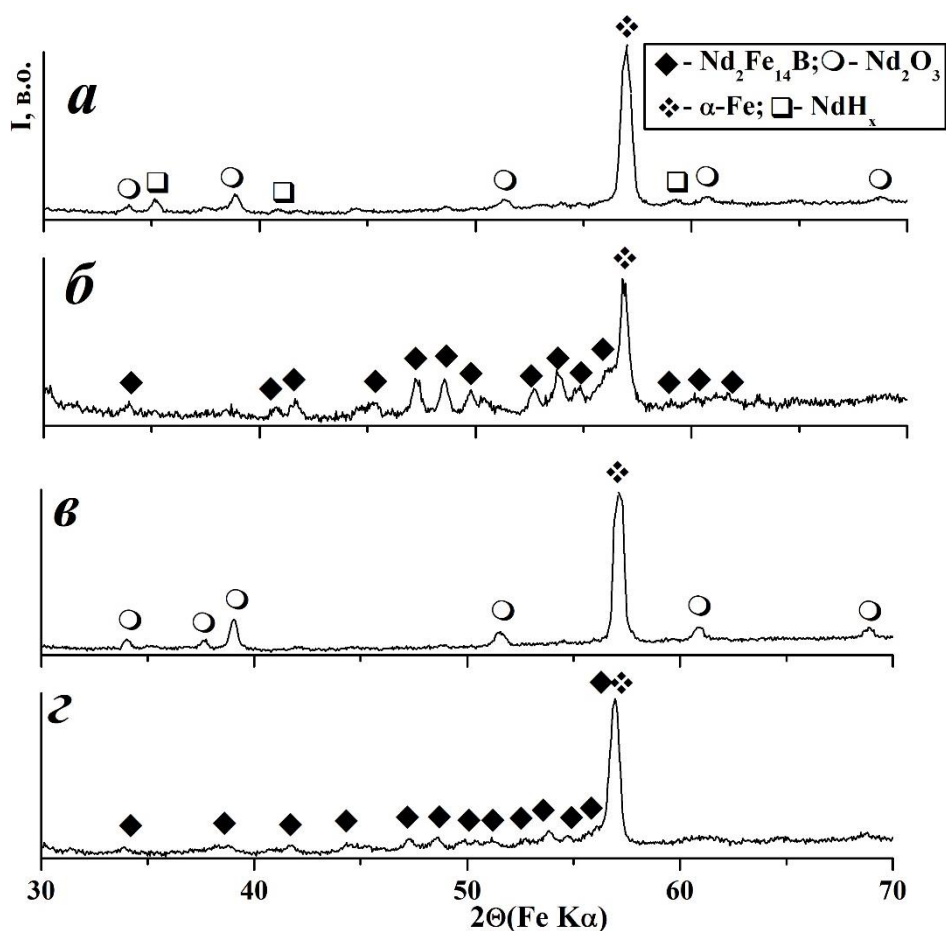


Рисунок 5.3.6 – Дифрактограми пресовок порошків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ після *солід* ГДДР за температур 840 °С (*a, б*) та 950 °С (*в, г*): *a, в* – знято з поверхні; *б, г* – знято після зняття тонкого шару з поверхні пресовки

Дослідження мікроструктури частково диспропорціонованого сплаву показали, що реакція розпаду феромагнітної фази розпочинається з границь зерен і поверхонь зсуву, що виникли в результаті помелу, та поширюється в тіло зерна (рис. 5.3.7). За даними елементного аналізу,

темні області відповідають виділенням заліза, білі – збагаченій неодимом фазі, а в сірих областях присутня феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. При цьому навколо зерен феромагнітної фази присутня характерна область продуктів диспропорціонування (гідриду неодиму та заліза), подібно як це спостерігалось у випадку сплаву на основі сполуки SmCo_5 (див. рис. 4.2.6). Після травлення виявлено високодисперсну структуру фаз-компонентів (рис. 5.3.7).

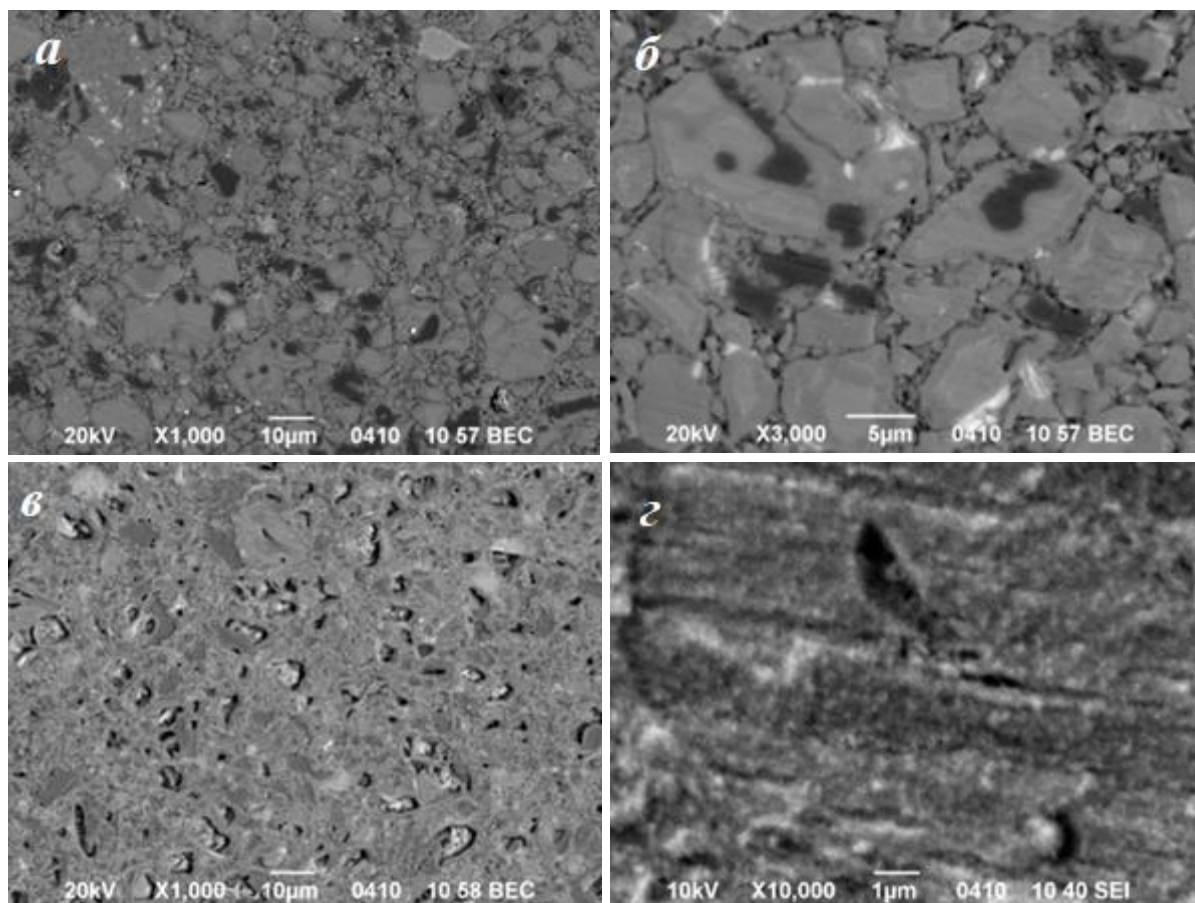


Рисунок 5.3.7 – Мікроструктура частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{V}_{5,9}$ після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГД: а, б – шліф нетравлений; в, г – шліф травлений

Результати металографічних досліджень виявили, що застосування комбінованого способу водневої обробки, який поєднує помел у водні з подальшою обробкою пресовок методом *солід* ГДДР, дозволяє не лише сформувати дрібнозеренну анізотропну структуру, а й одночасно домогтися спікання частинок порошку (рис. 5.3.8). При цьому підвищення температури ДР від 840 °С (рис. 5.3.8 а-в) до 950 °С (рис. 5.3.8 г-е) сприяє

рівномірнішому розподілу структурних складових в об'ємі матеріалу та суттєвому зменшенню кількості пор.

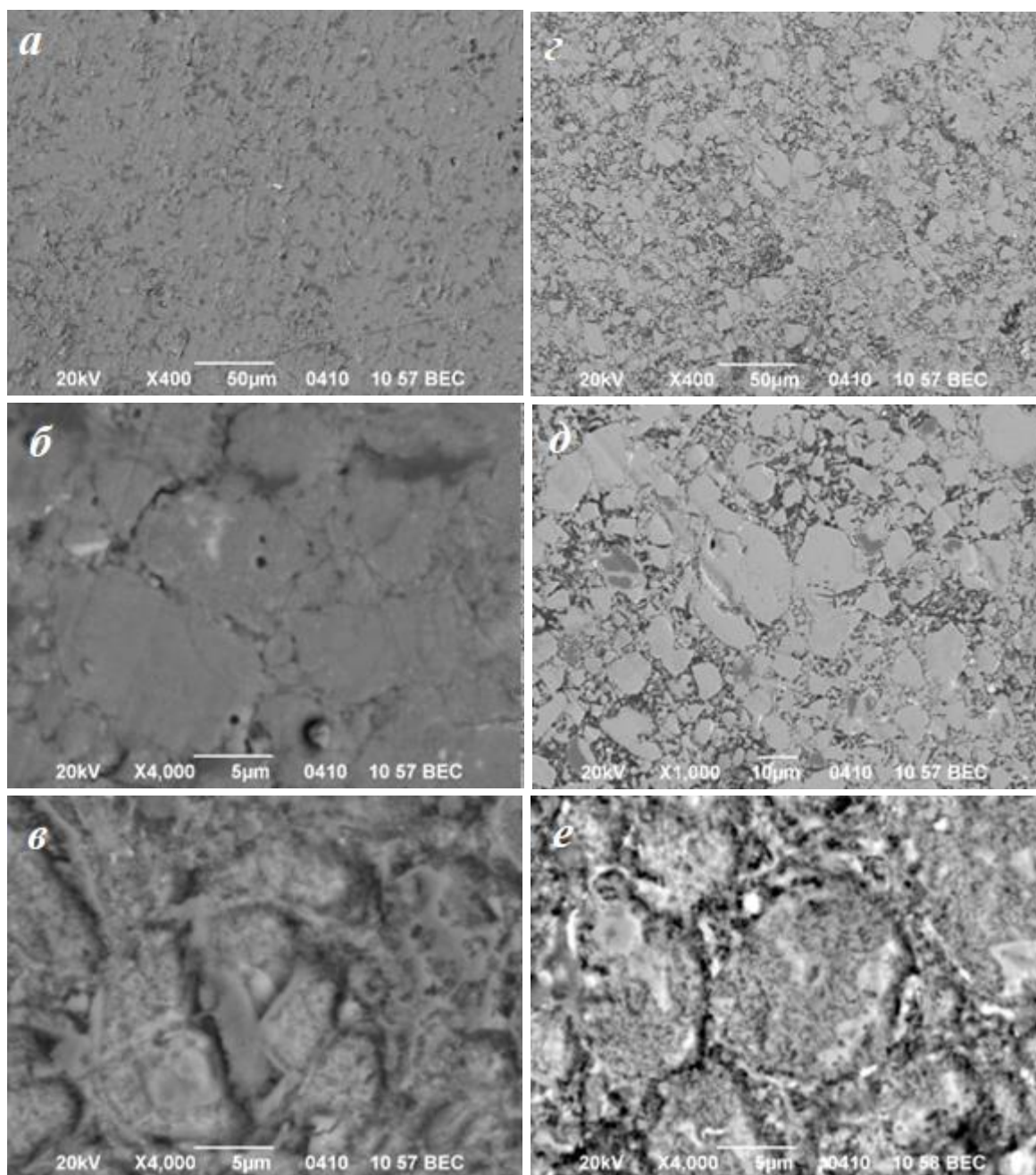


Рисунок 5.3.8 – Мікроструктура пресовок сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГДДР за температури 840 °C (а-в) та 950 °C (z-e)

Необхідно відмітити, що пресовка сплаву після *солід* ГДДР за температури 950 °C характеризується комірковою мікроструктурою. При цьому навколо комірок фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ спостерігається концентрація виділень фаз, збагачених неодимом та цирконієм (рис. 5.3.8 e).

5.3.2 Вплив водневої обробки на фазовий склад та мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$

Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ у вихідному стані подана на рис. 5.3.9. У сплаві виявлено дві області (1 та 2) основної феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, які відрізняються формою та розміром зерен. По їх границях розташовані виділення фази, збагаченої неодимом (3), вміст цирконію в якій більший, ніж у феромагнітній фазі, та незначна кількість збагаченої неодимом фази (4) із вмістом цирконію ~ 33 ат. % (рис. 5.3.10, табл. 5.3.2).

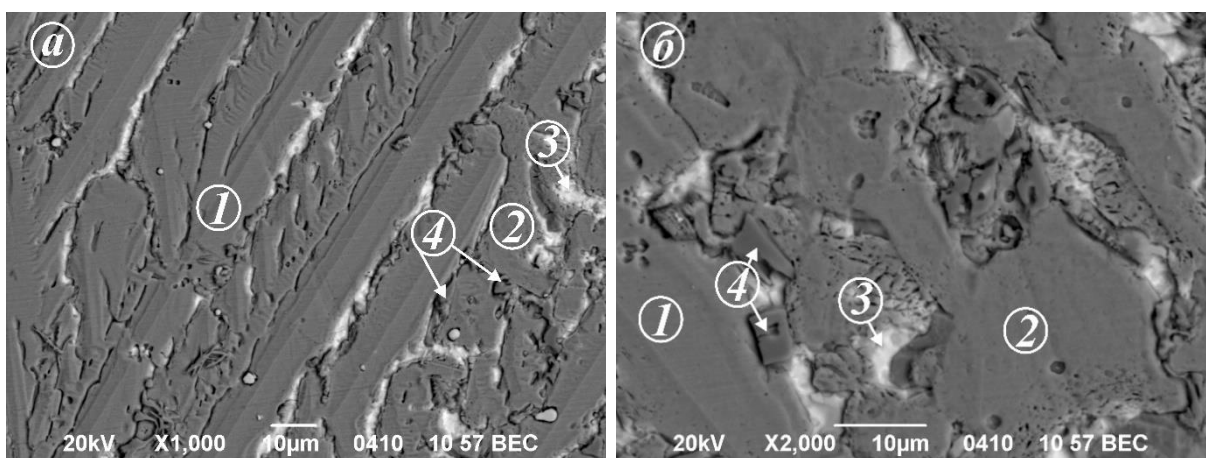


Рисунок 5.3.9 – Мікроструктура сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ у вихідному стані: 1, 2 – $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 3 – фаза, збагачена неодимом; 4 – фаза, збагачена цирконієм

Таблиця 5.3.2 – Вміст елементів (без бору) на різних ділянках мікроструктури вихідного сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Zr	Nd
1	87,99	0,84	11,17
2	87,67	0,91	11,42
3	8,33	0,57	91,10
4	63,59	33,72	2,69

РФА встановлено, що в результаті помелу за частоти обертання камери планетарного млина 200 об./хв упродовж 1 год феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залишається стабільною (рис. 5.3.10). При цьому в ній виникають залишкові напруження та здрібнюються зерна, про що свідчить розширення півширини рентгенівських ліній на дифрактограмах.

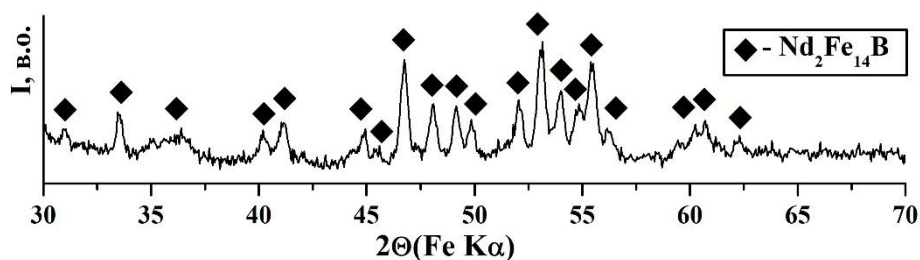


Рисунок 5.3.10 – Дифрактограма сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після помелу у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа за частоти обертання камери 200 об./хв, тривалість помелу 1 год

За даними сканувальної електронної металографії (СЕМ) встановлено, що в результаті помелу отримується порошок з нерівномірним розподілом частинок за розмірами (рис. 5.3.11). При цьому в порошок виявлено незначну кількість крупних частинок, розмір яких становить кілька десятків мікрометрів. Розмір переважної більшості частинок порошку знаходиться в межах від 1 до 10...15 мкм, а їх форма наближена до глобулярної (рис. 5.3.11а). Поверхня крупніших частинок вкрита частинками-сателітами меншого розміру. Частинкам порошку притаманна пластівчаста будова (рис. 5.3.11б).

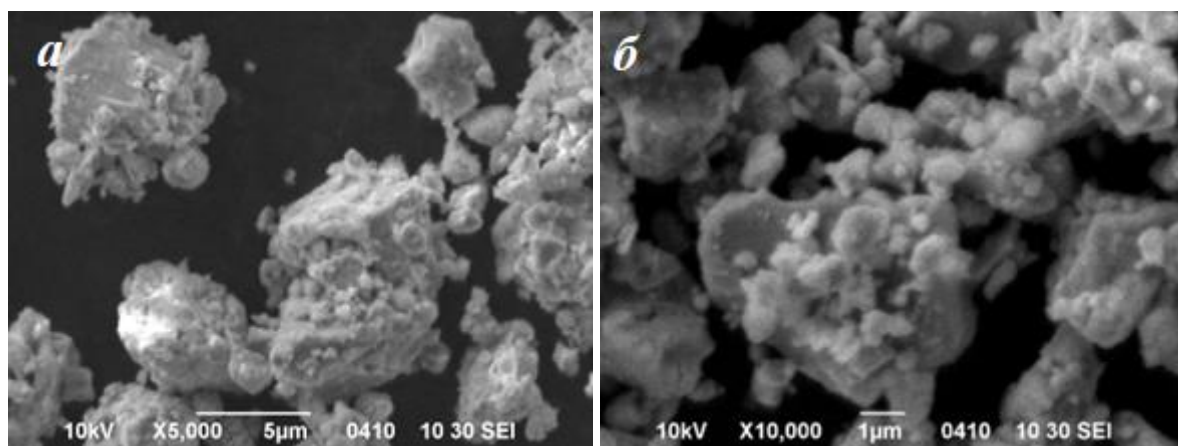


Рисунок 5.3.11 – Морфологія порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа за частоти обертання камери 200 об./хв, тривалість помелу 1 год: а – $\times 5000$; б – $\times 1000$

Обробка пресовок сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ методом *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа та температури 760 °С супроводжується

диспропорціонуванням феромагнітної фази на гідрид неодиму та залізо (рис. 5.3.12 *a*). У результаті дегазації водню з продуктів диспропорціонування за температури 950 °С відбувається часткове відновлення вихідного фазового складу. Окрім основної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ виявлено залізо та оксид Nd_2O_3 (рис. 5.3.12 *б*).

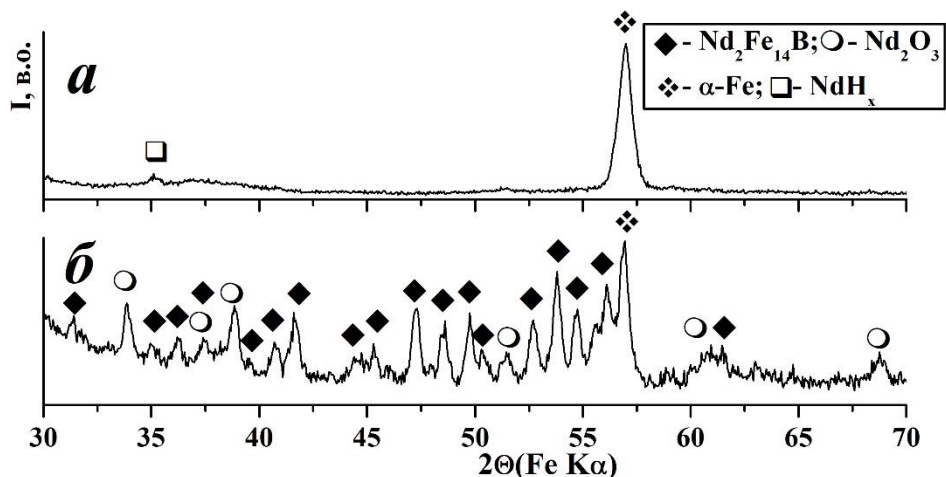


Рисунок 5.3.12 – Дифрактограми пресовок сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа, температури 760 °С (*a*) та наступної рекомбінації за температури 950 °С (*б*)

Металографічні дослідження пресовок після обробки за режимом *солід* ГДДР виявили, що застосування описаного підходу забезпечує спікання порошків феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B (рисунки 5.3.13 та 5.3.14).

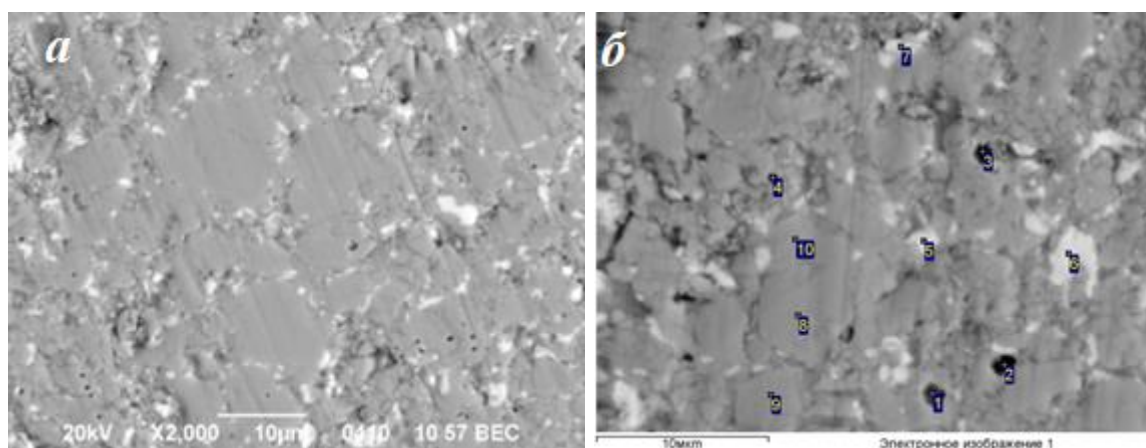


Рисунок 5.3.13 – Мікроструктура пресовки (осьове пресування, 5 т/см²) сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після *солід* ГДДР за температури 950 °С: *a* – $\times 1\,000$; *б* – області аналізу елементного складу

Таблиця 5.3.3 – Вміст елементів (без бору) в різних областях пресовки сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ (осьове пресування, 5 т/см^2) після *солід* ГДДР при $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (ділянки аналізу позначено на рис. 5.3.13 б)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %			Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Zr	Nd		Fe	Zr	Nd
1	85,83	0,81	13,36	6	82,22	2,27	15,51
2	70,60	2,05	27,35	7	79,98	0,53	19,50
3	84,72	0,86	14,42	8	85,05	1,81	13,15
4	86,40	1,33	12,27	9	83,29	1,79	14,92
5	83,88	2,54	13,58	10	85,35	1,67	12,98

При цьому виявлено суттєвий вплив умов отримання пресовок на їх мікроструктуру після водневої обробки методом *солід* ГДДР. Так, після осьового пресування за тиску 5 т/см^2 спостерігається нерівномірний розподіл структурних складових, наявність крупних виділень фази, збагаченої неодимом, та значної кількості пор (рис. 5.3.13, табл. 5.3.3). Застосування ізостатичного пресування за тиску 20 т/см^2 викликає суттєве зменшення розміру виділень фази, збагаченої неодимом, її більш рівномірний розподіл та зменшення кількості пор (рис. 5.3.14, табл. 5.3.4). Необхідно зауважити, що спікання з використанням водневої обробки методом *солід* ГДДР забезпечує отримання високодисперсної мікроструктури (рис. 5.3.14).

Підсумовуючи отримані результати, необхідно відмітити такі особливості взаємодії з воднем сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, легованих цирконієм. На прикладі сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ показано, що додавання Zr сприяє здрібненню мікроструктури сплавів уже у вихідному стані. При цьому суттєвого впливу на характер ініційованих воднем фазових перетворень не виявлено. Разом з тим у сплавах з Zr спостерігається додаткове здрібнення мікроструктури в результаті водневої обробки за режимом *солід* ГДДР. Зокрема, розмір зерен феромагнітної фази у сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$ після водневої обробки становить $100 \dots 220 \text{ нм}$, а в сплаві $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ – порядку $70 \dots 140 \text{ нм}$.

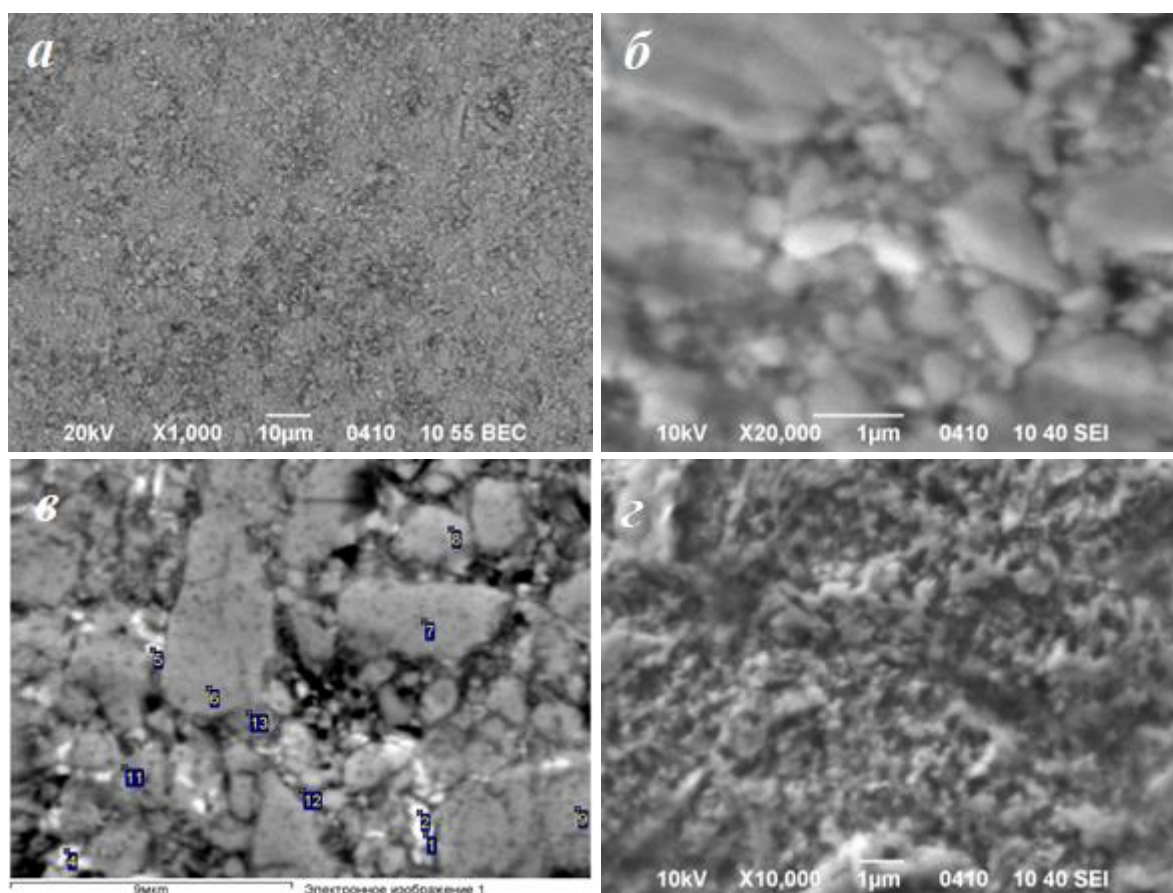


Рисунок 5.3.14 – Мікроструктура пресовки (ізостатичне пресування, 20 т/см²) сплаву Nd₁₆Fe_{73,9}Zr_{2,1}B₈ після *солід* ГДДР за температури 950 °С: *a* – × 1 000; *б* – × 20 000; *в* – області аналізу елементного складу; *г* – × 10 000; *a-в* – шліфи нетравлені; *г* – шліф травлений

Таблиця 5.3.4 – Вміст елементів (без бору) в різних областях пресовки сплаву Nd₁₆Fe_{73,9}Zr_{2,1}B₈ (ізостатичне пресування 20 т/см²) після *солід* ГДДР при 950 °С (ділянки аналізу позначено на рис. 5.3.14 *в*)

Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %			Ділянка аналізу	Вміст елементів, ат. %		
	Fe	Zr	Nd		Fe	Zr	Nd
1	53,51	3,27	43,22	8	86,24	1,46	12,30
2	50,62	2,05	47,33	9	86,52	0,78	12,70
3	57,47	1,28	41,25	10	71,54	20,99	7,47
4	58,11	0,27	41,62	11	71,83	20,75	7,43
5	68,49	1,05	30,46	12	61,62	26,18	12,20
6	87,09	0,63	12,27	13	86,54	1,29	12,17
7	86,75	1,35	11,89				

Показано, що застосування комбінованої обробки, яка поєднує помел у водні з подальшою воднево-вакуумною термічною обробкою за режимом *солід* ГДДР, дозволяє отримати зразки спечених магнітів сплавів $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{81,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ за температур 840...950 °С. Зниження температури спікання майже на 200 °С порівняно з традиційними підходами забезпечує формування в спечених пресовках досліджуваних сплавів високодисперсної мікроструктури з розміром зерен феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ порядку 100...320 нм. Разом з тим металографічні дослідження виявили нерівномірність розподілу як частинок порошку за розміром, так і структурних складових, що негативно впливає на магнітні властивості.

Виходячи з цього, нами на прикладі сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ було уточнено параметри комбінованої водневої обробки шляхом помелу та ГДДР з метою отримання найвищого ступеня орієнтування анізотропного порошку в магнітному полі, а також вивчено вплив параметрів формування зв'язаних магнітів з анізотропних порошоків цього сплаву на їх параметр текстури. При цьому на першому етапі сплав піддавали помелу за частоти обертання камери млина 100, 200 об./хв, тривалість помелу становила 6 та 12 год. У деяких випадках помел проводився в середовищі олеїнової кислоти.

За результатами РФА встановлено, що після помелу за вказаних умов феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залишається стабільною (рис.5.3.15а-в). Розширення півширини рентгенівських ліній на дифрактограмах свідчить про виникнення залишкових напружень та здрібнення зерен феромагнітної фази. При цьому із підвищенням частоти обертання камери млина та тривалості взаємодії спостерігається зростання залишкових напружень та зменшення розміру зерен.

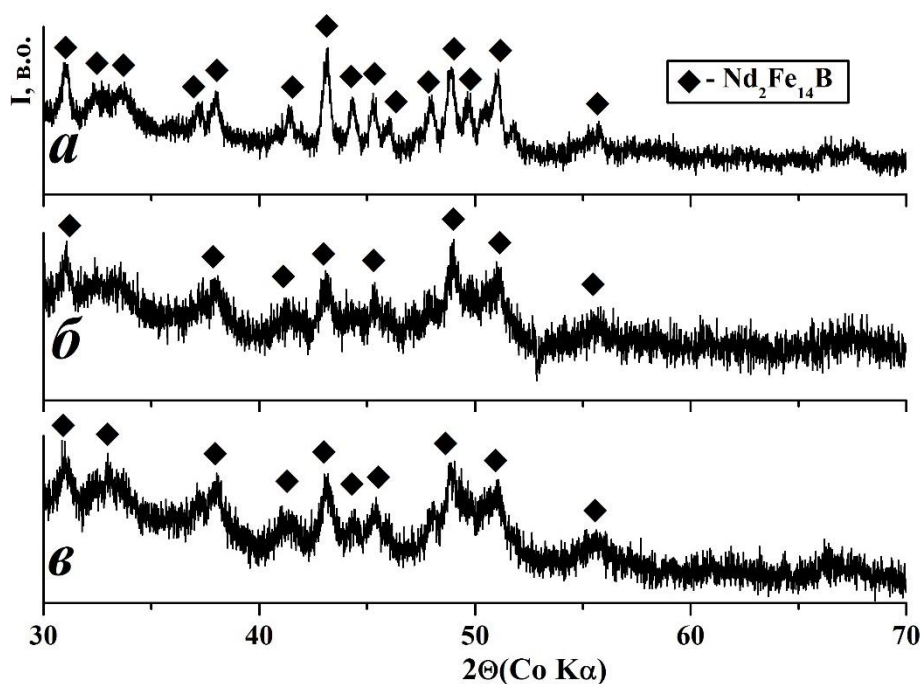


Рисунок 5.3.15 – Дифрактограми порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа за частоти обертання камери $\nu = 100$ (а) та 200 об./хв (б, в), тривалість помелу $\tau = 12$ (а, в) та 6 год (б)

Однак необхідно відмітити, що здатність порошків орієнтуватися в магнітному полі демонструє протилежну тенденцію (рис. 5.3.16). Так, кристалографічну текстуру виявлено лише в порошок, отриманому за частоти обертання камери млина 100 об./хв упродовж 12 год, про що свідчить значне зростання інтенсивностей певних піків феромагнітної фази (рис. 5.3.16а). При цьому ступінь текстури становить 0,081. Відсутність текстури в порошках, отриманих помелом за частоти обертання камери млина 200 об./хв, зумовлена особливостями їх морфології, які були виявлені при металографічних дослідженнях.

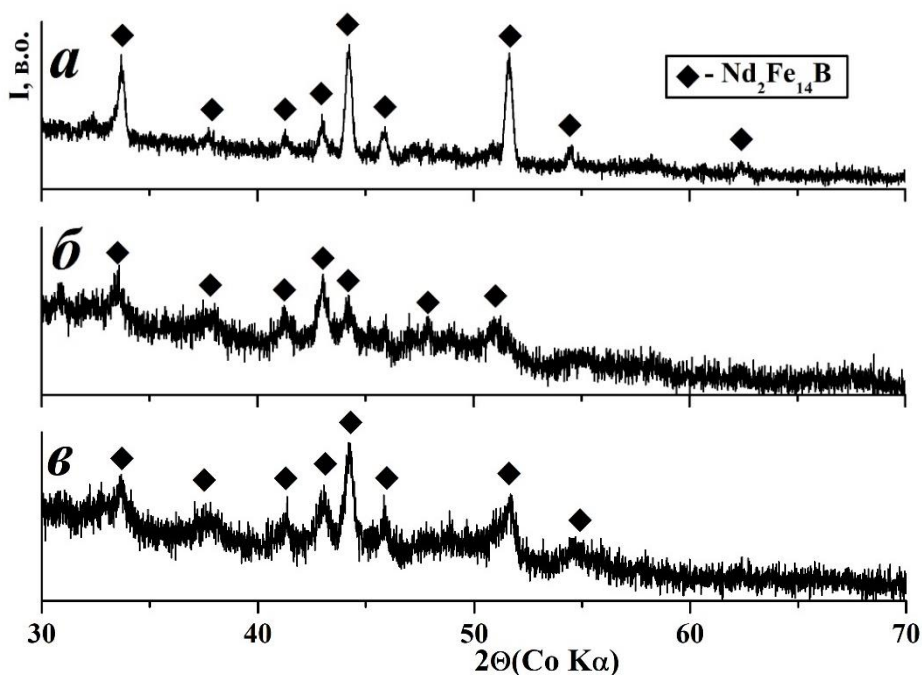


Рисунок 5.3.16 – Дифрактограми орієнтованих у магнітному полі порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа за частоти обертання камери $\nu = 100$ (а) та 200 об./хв (б, в), тривалість помелу $\tau = 12$ (а, в) та 6 год (б)

Як видно з рис. 5.3.17, збільшення частоти обертання камери млина та тривалості помелу сприяє підвищенню дисперсності отримуваних порошків, яке супроводжується утворенням агломератів частинок порошків у результаті їх механічного сплавлення. Так, розмір частинок порошку зменшується від 5...10 мкм (рис. 5.3.18 а) до 100...350 нм (рис. 5.3.18 в) за збільшення частоти обертання камери планетарного млина від 100 до 200 об./хв (за однакової тривалості помелу $\tau = 12$ год). З іншого боку, зі зростанням дисперсності порошків зростає ступінь їх агломерації. На нашу думку, саме агломерація частинок порошку є причиною неможливості їх орієнтування в магнітному полі. Складовими таких агломератів є частинки з різнонаправленими осями легкого намагнічування c , що значно ускладнює їх орієнтування в одному напрямку під впливом магнітного поля. З іншого боку, здатність до текстурування продемонстрували порошки з доволі великим розміром частинок – від 5 до 10 мкм. Такий розмір частинок ускладнює отримання

спечених або зв'язаних магнітів з густиною, близькою до теоретичної, а відповідно, високими магнітними властивостями.

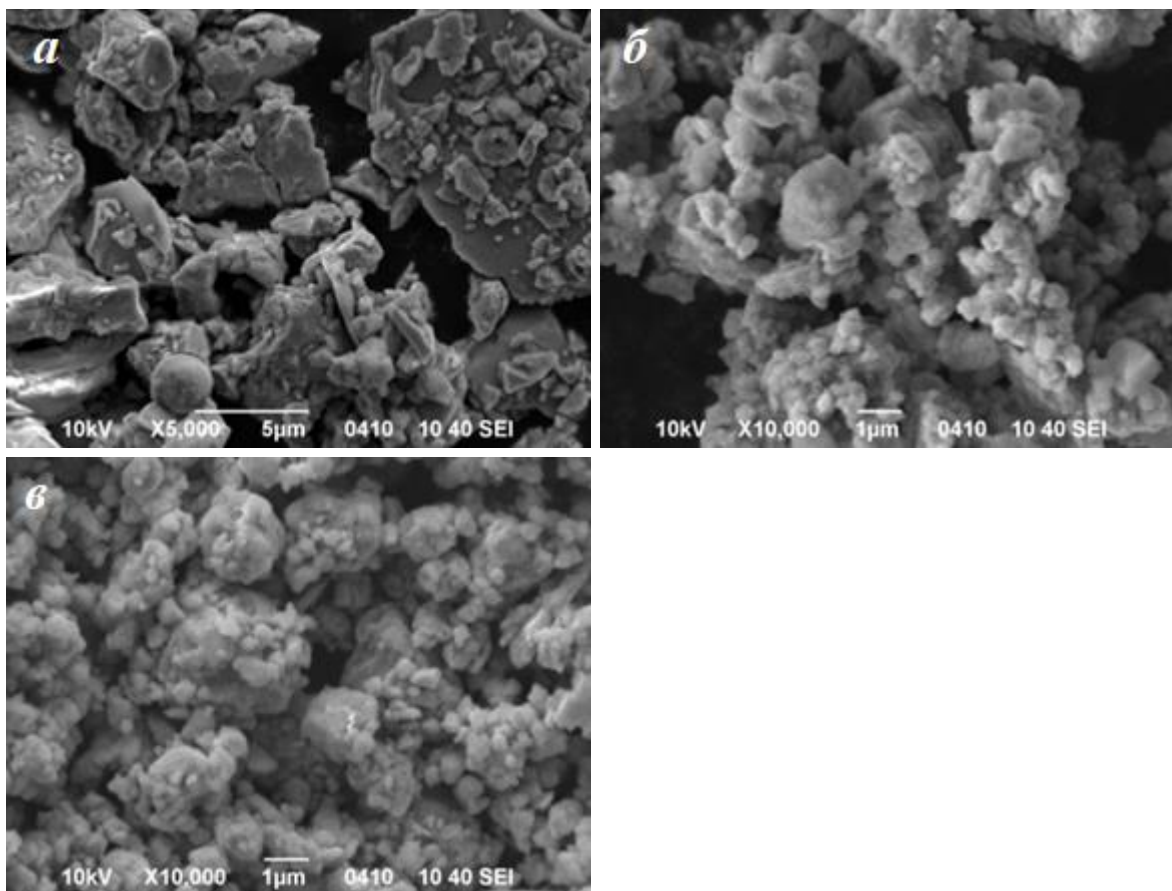


Рисунок 5.3.17 – Морфологія порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа за частоти обертання камери $\nu = 100$ (а) та 200 об./хв (б, в), тривалість помелу $\tau = 12$ (а, в) та 6 год (б)

З метою запобігання агломерації й отримання високодисперсного порошку, здатного текстуруватися в магнітному полі, нами було застосовано помел з використанням олеїнової кислоти як поверхнево активної речовини для запобігання механічному сплавленню частинок порошку.

Такий підхід дозволив отримати високодисперсні порошки сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, частинки яких здатні орієнтуватися в магнітному полі за умов, коли без олеїнової кислоти отримують ізотропні порошки ($\nu = 200$ об./хв, $\tau = 6$ та 12 год, рис. 5.3.18).

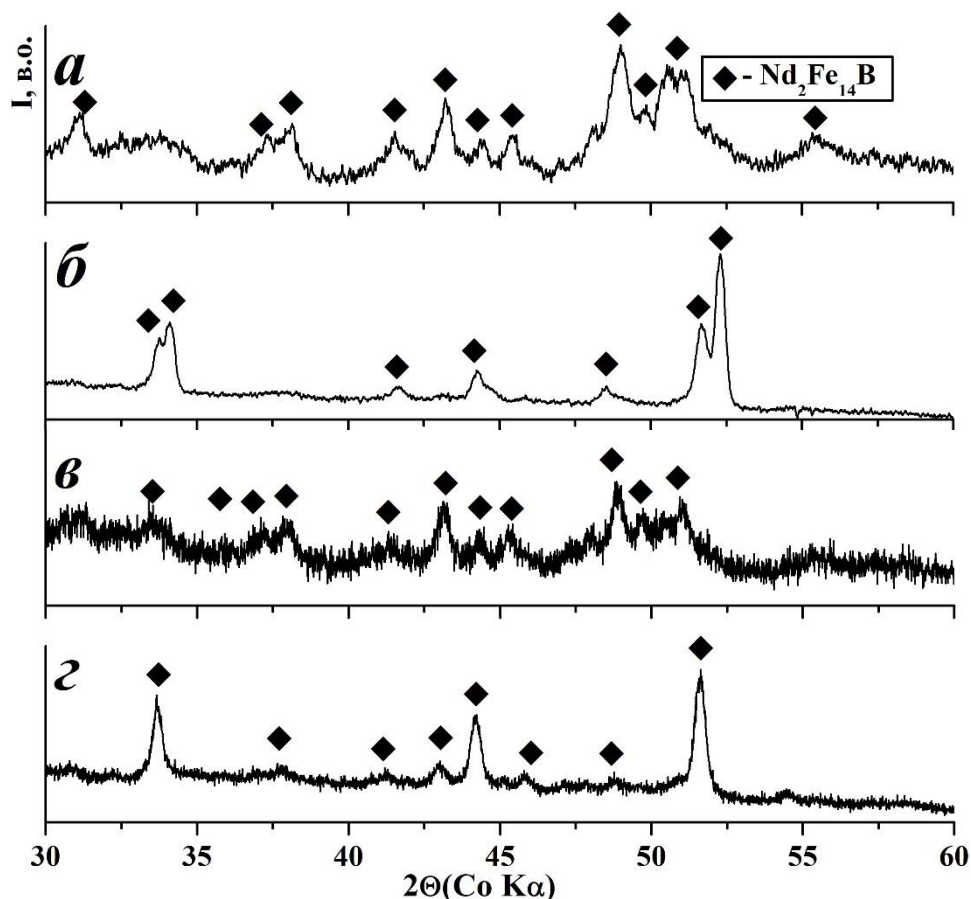


Рисунок 5.3.18 – Дифрактограми порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом у планетарному млині при $P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа за частоти обертання камери $\nu = 200$ об./хв, тривалість помелу $\tau = 6$ год (а, б) та 12 год (в, г): зняті з вільно насипаного (а, в) та орієнтованого в магнітному полі порошку (б, г)

Зі зростанням тривалості помелу за вказаних умов здатність порошків до орієнтування в магнітному полі збільшується (рис. 5.3.18б, г). Зокрема, ступінь кристалографічної текстури змінюється від 0,026 до 0,014 зі збільшенням тривалості помелу від 6 год до 12 год.

Металографічні дослідження методом СЕМ підтвердили, що в результаті помелу в олеїновій кислоті формується високодисперсний порошок, частинки якого мають розмір 80...300 нм, при цьому значно знижується тенденція до утворення агломератів (рис. 5.3.19).

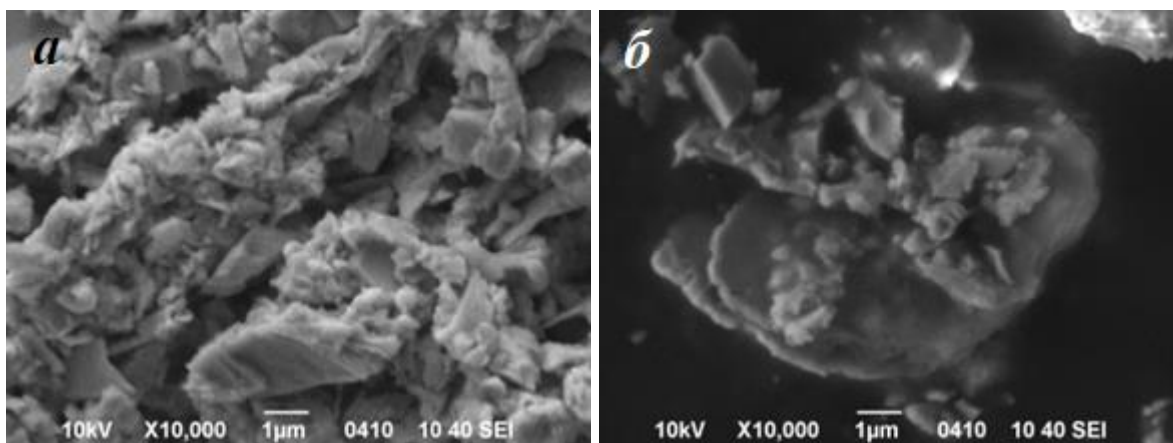


Рисунок 5.3.19 – Морфологія порошоків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом його гідриду в олеїновій кислоті в планетарному млині за частоти обертання камери $\nu = 200$ об/хв, тривалість помелу $\tau = 6$ год (а) та 12 год (б)

З технологічної точки зору для подальших етапів виготовлення постійних магнітів важливо володіти інформацією про здатність частинок порошку до агломерування, максимального розміру агломератів та їх розподілу за розміром, оскільки від цього безпосередньо залежать такі визначальні технологічні властивості порошоків, як насипна густина, текучість, ущільнюваність, здатність до пресування та формування. З цією метою нами було досліджено вплив умов помелу на гранулометричні характеристики отримуваних порошоків методом оптичної мікроскопії з використанням спеціалізованого програмного забезпечення ImageJ. У даному випадку досліджувались порошки, отримані помелом в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 та 300 об./хв, тривалість помелу 2 та 6 год.

Отримані результати показали, що за всіх умов помелу частинки порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ схильні до утворення агломератів (рис. 5.3.20).

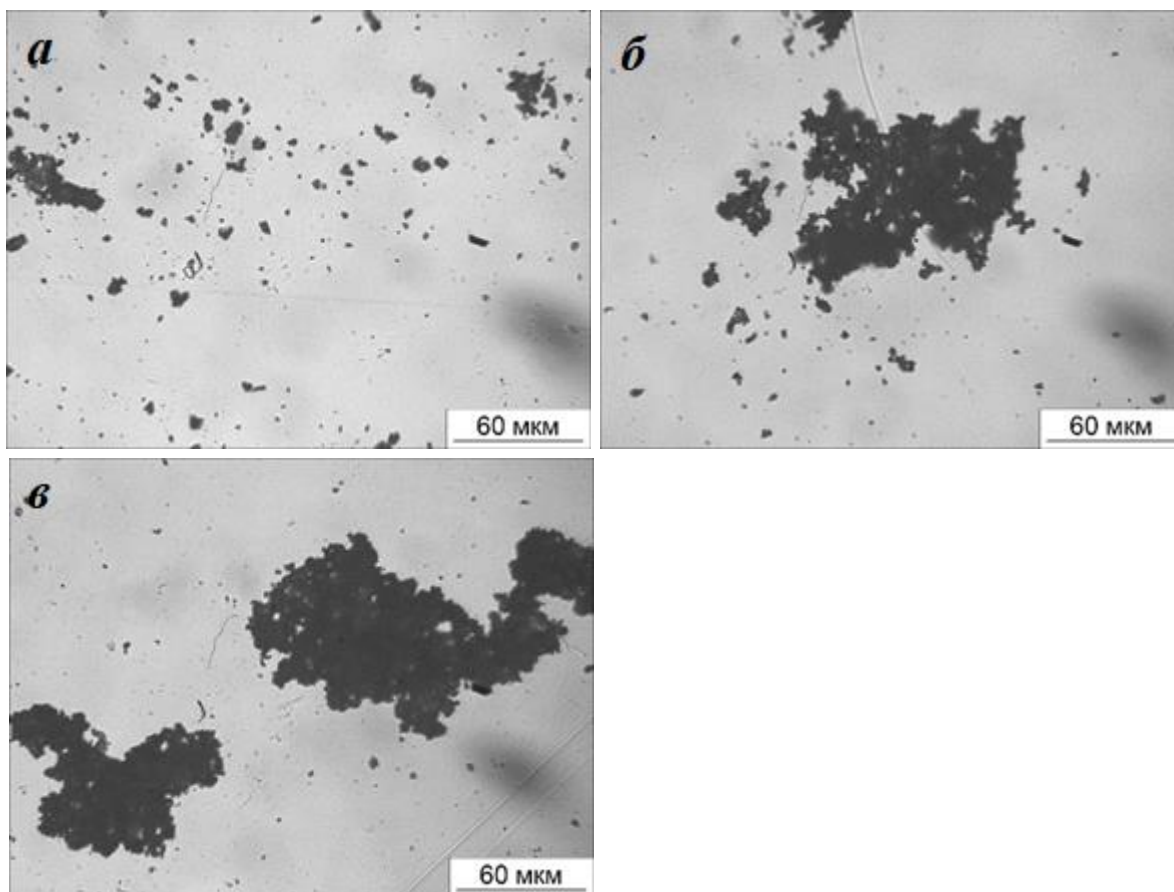


Рисунок 5.3.20 – Морфологія меленого в олеїновій кислоті гідриду сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ за частоти обертання камери планетарного млина 200 об./хв тривалістю 2 (а) та 6 (б) год, а також за частоти 300 об./хв тривалістю 2 год (в)

Для розтягування агломератів частинок порошку у моношар як дисперсійну рідину використовували олеїнову кислоту, толуол та спирт. Найкращих результатів отримано при застосуванні спирту. Однак необхідно відмітити, що повністю розділити всі агломерати на окремі частинки не вдалося. Разом з тим, використовуючи функціональні можливості програми ImageJ, вдалося встановити, що за всіх умов помелу агломерати утворюють дрібнодисперсні частинки, мінімальний середній діаметр Фере (D_f) яких становить від 1,75 до 1,88 мкм (табл. 5.3.5). При цьому збільшення частоти обертання камери млина та тривалості помелу практично не впливає на його значення.

Таблиця 5.3.5 – Умови помелу в олеїновій кислоті та середній діаметр Фере порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$

Умови помелу		Середній діаметр Фере (D_f) для характерного поля зору, мкм		
Частота, об./хв	Тривалість, год	1	2	3
200	2	1,77	1,82	1,80
200	6	1,88	1,76	1,84
300	2	1,78	1,80	1,75

Подальші дослідження проводились таким чином. Емульсію порошку, отриманого за певного режиму помелу, поміщали на предметне скло і суміш ретельно перемішували, потім накривали накривним склом і поміщали під об'єктив мікроскопа. Далі знаходили принаймні три характерні поля зору, які фотографували й аналізували за допомогою програми ImageJ. При цьому визначали площу та діаметр Фере окремих частинок або агломератів, які не вдалося розділити на окремі частинки, їх усереднене, мінімальне та максимальне значення, а також середнє квадратичне відхилення (СКВ). Отримані результати представлено в Додатку Б. Зокрема, на рис. Б1-Б3 подано світлини трьох характерних полів зору для порошків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих за різних режимів помелу в олеїновій кислоті, а також відповідні зображення тих частинок, які були включені в розрахунки. Результати підрахунку кількості частинок різної площі на основі аналізу трьох характерних полів зору представлені в табл. Б1-Б3. Необхідно відмітити, що одним з найпоширеніших способів визначення розміру частинок, у випадку коли вони мають неправильну форму, є визначення статистичного діаметру, зокрема діаметру Фере, величину якого, як правило, представляють у вигляді гістограм, що дають наочне уявлення про ступінь полідисперсності досліджуваних систем і вмісту в них кожної фракції. В Додатку Б на рис. Б4-Б6 представлено гістограми кількісного розподілу частинок за діаметром Фере (D_f) для різних полів зору. На основі отриманих даних проводили усереднений розрахунок D_f по різним фракціям (Додаток Б,

табл. Б4-Б6), а також вихідних даних (Додаток Б, табл. Б7-Б9) для побудови інтегральних і диференціальних кривих кількісного розподілу частинок за розміром (рис. 5.3.21).

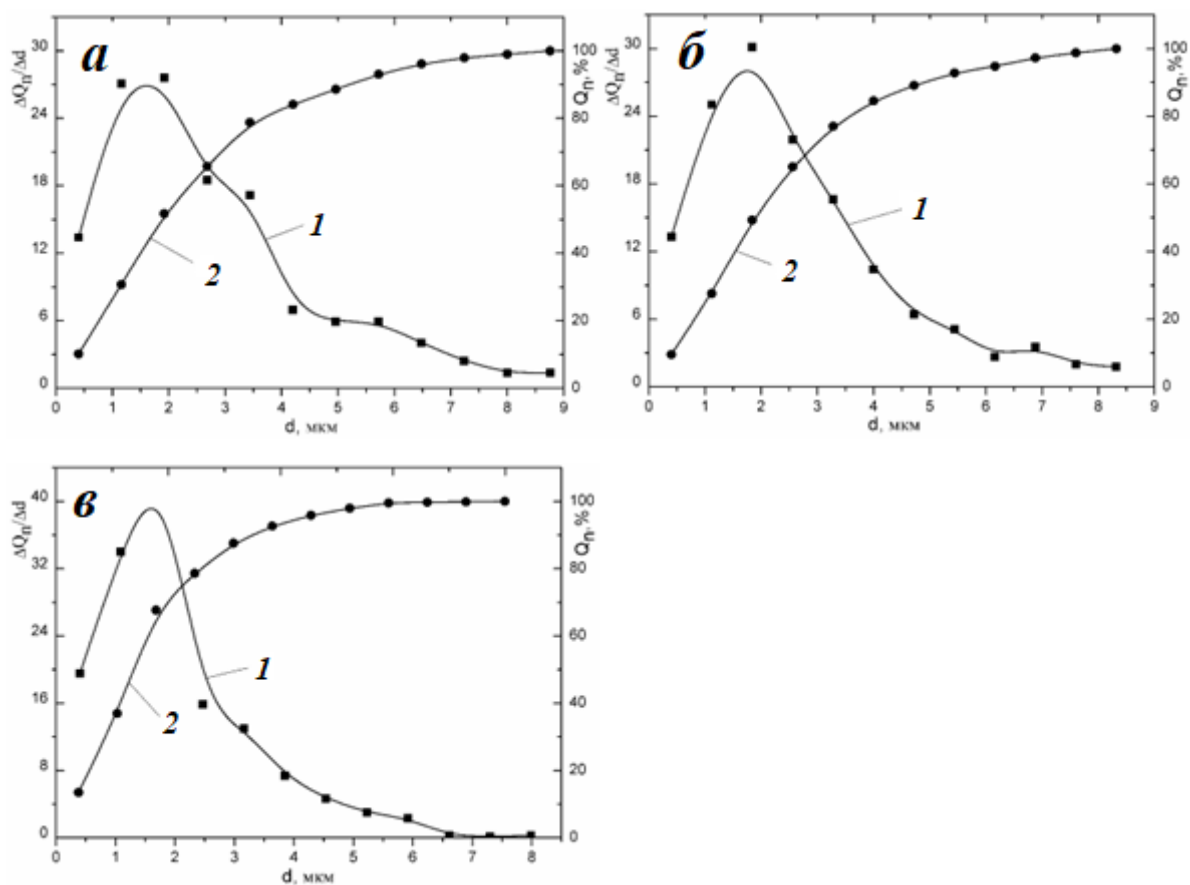


Рисунок 5.3.21 – Диференціальні (1) та інтегральні (2) криві кількісного розподілу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об./хв (а, б) і 300 об./хв (в), тривалість помелу 2 год (а, в) та 6 год (б)

При побудові диференціальних кривих розподілу по осі ординат відкладають значення $\Delta Q_n / \Delta d$, при цьому інтервали Δd можуть бути неоднаковими. При побудові інтегральних кривих розподілу частинок за розмірами для кожного значення d_i визначають величину $Q_{ni} = \sum \Delta Q_{nj}$, де Q_{nj} – число частинок у фракціях з діаметрами $d_j \leq d_i$ (тобто підсумовування проводиться по всіх фракціях з розмірами частинок менше даного). Значення Q_{ni} (в % від загального числа врахованих частинок) відкладають

по осі ординат, значення діаметрів – по осі абсцис. Така інтегральна крива характеризує числовий розподіл частинок за розмірами $Q_n = f(d)$.

На основі отриманих результатів встановлено, що у випадку помелу в олеїновій кислоті з частотою обертання камери планетарного млина 200 об./хв площа більш ніж 75 % частинок не перевищує 6 мкм². При цьому середній діаметр Фере частинок становить 2,85...3,0 мкм. Необхідно відмітити, що збільшення тривалості помелу практично не впливає на характер розподілу частинок за розміром. Загальний вигляд інтегральної та диференціальної кривих розподілу частинок за розміром також не змінюється зі збільшенням тривалості помелу, однак на диференціальній кривій відсутній перегин в інтервалі $D_f = 4,5...6$ мкм (рис. 5.3.21б). Зі збільшенням частоти обертання камери планетарного млина до 300 об./хв вміст частинок з площею до 6 мкм² зростає більш ніж до 92 %. При цьому середня площа частинок зменшується до 2,6 мкм порівняно із ~5,4 мкм² у порошках, отриманих за помелу із частотою обертання 200 об./хв. Разом з тим максимальне значення діаметра Фере за всіх умов помелу становить близько 8 мкм, а мінімальний середній діаметр Фере найдисперсніших частинок становить 1,75 мкм. При цьому порошки схильні до утворення агломератів, максимальна площа яких не перевищує 30 мкм², а для переважаючої більшості знаходиться в межах до 6 мкм².

Приймаючи до уваги отримані результати, а також дані СЕМ, відповідно до яких порошок після помелу упродовж 12 год за частоти обертання камери млина 200 об./хв характеризується вищою дисперсністю та однорідністю (див. рис. 5.3.19), саме цей порошок був обраний для подальшої водневої обробки методом ГДДР з метою здрібнення мікроструктури та підвищення ступеня анізотропії. На основі попередньо отриманих результатів щодо режимів обробки, які забезпечують часткове диспропорціонування феромагнітної фази $Nd_2Fe_{14}B$, *солід* ГД проводили за тиску водню 0,05 МПа та температури 760 °С. Після помелу порошки відмивали від олеїнової кислоти ультразвуком у толуолі. Однак, за даними

РФА, в цьому випадку фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ диспропорціонує повністю. Про це свідчить відсутність піків цієї фази як на дифрактограмах, знятих з вільно насипаних (рис. 5.3.22 *a*), так і орієнтованих у магнітному полі порошоків (рис. 5.3.22 *б*), оброблених за режимом *солід* ГД.

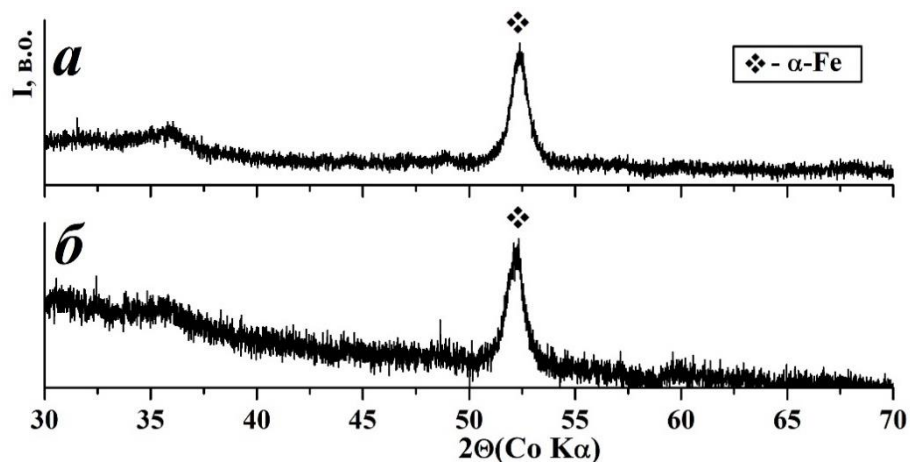


Рисунок 5.3.22 – Дифрактограми порошоків сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_8$, отриманих помелом в олеїновій кислоті, після *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа та температури 760 °С, зняті з вільно насипаних (*a*) та орієнтованих у магнітному полі (*б*) порошоків

З метою сповільнення реакції диспропорціонування поступово знижували тиск водню під час *солід* ГД. Однак за результатами РФА, проведеного після обробки за тиску водню 0,03 та 0,01 МПа (рис. 5.3.23 *a*, табл. 5.3.6), встановлено повне диспропорціонування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. При цьому серед продуктів взаємодії виявлено залізо та сліди оксид неодиму Nd_2O_3 . На нашу думку, поява оксиду спричинена високою хімічною активністю високодисперсного порошку сплаву після помелу та диспергуванням його мікроструктури в результаті водневої обробки.

Необхідно відмітити, що наявність оксиду неодиму унеможливорює рекомбінування вихідної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ (рис. 5.3.24 *б*, табл. 5.3.6). Серед продуктів рекомбінування, отриманих за нагріву диспропорціонованих порошоків у вакуумі до температури 960 °С, виявлено лише сліди феромагнітної фази.

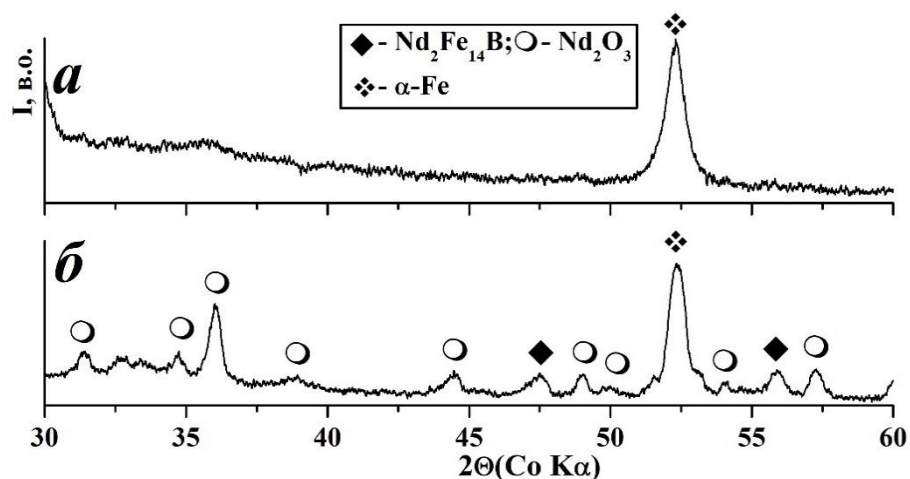


Рисунок 5.3.23 – Дифрактограми меленого в олеїновій кислоті ($v = 200$ об./хв, $\tau = 12$ год) сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після *солід* ГД за тиску водню 0,01 МПа та температури 760 °С, зняті з орієнтованого в магнітному полі порошку (а), а також після *солід* ГДДР за тиску водню 0,03 МПа та температури 960 °С (б)

Таблиця 5.3.6 – Умови обробки методом *солід* ГДДР та фазовий склад сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$

Режим обробки				Фаза	Параметри ґратки, нм	
Вид обробки	P_{H_2} , МПа	T_{max} , °С	τ , ГОД		a	c
<i>солід</i> ГД	0,05	760	—	α -Fe Nd_2O_3	0,287(3) 0,387(7)	— 0,599(12)
<i>солід</i> ГД	0,03	760	—	α -Fe Nd_2O_3	0,287(4) 0,384(9)	— 0,602(15)
ДР	—	950	—	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ α -Fe Nd_2O_3	0,865(11) 0,286(1) 0,382(1)	1,226(25) — 0,600(3)
ДР	—	950	1	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ α -Fe Nd_2O_3	0,864(6) 0,286(1) 0,381(2)	1,225(12) — 0,600(5)
<i>солід</i> ГД	0,01	760	—	α -Fe Nd_2O_3	0,285(6) 0,380(12)	— 0,598(23)
Нагрів у вакуумі	—	760	—	α -Fe Nd_2O_3	0,286(2) 0,380(4)	— 0,599(9)

На основі отриманих результатів було висунуте припущення, що розпад феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ під час *солід* ГД відбувається за рахунок водню,

який присутній у порошках сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після помелу в олеїновій кислоті. Нагрів мелених порошоків у вакуумі до $760\text{ }^\circ\text{C}$ (без подачі водню) підтвердив це припущення – феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ повністю диспропорціонує з утворенням тих самих продуктів взаємодії (табл. 5.3.6).

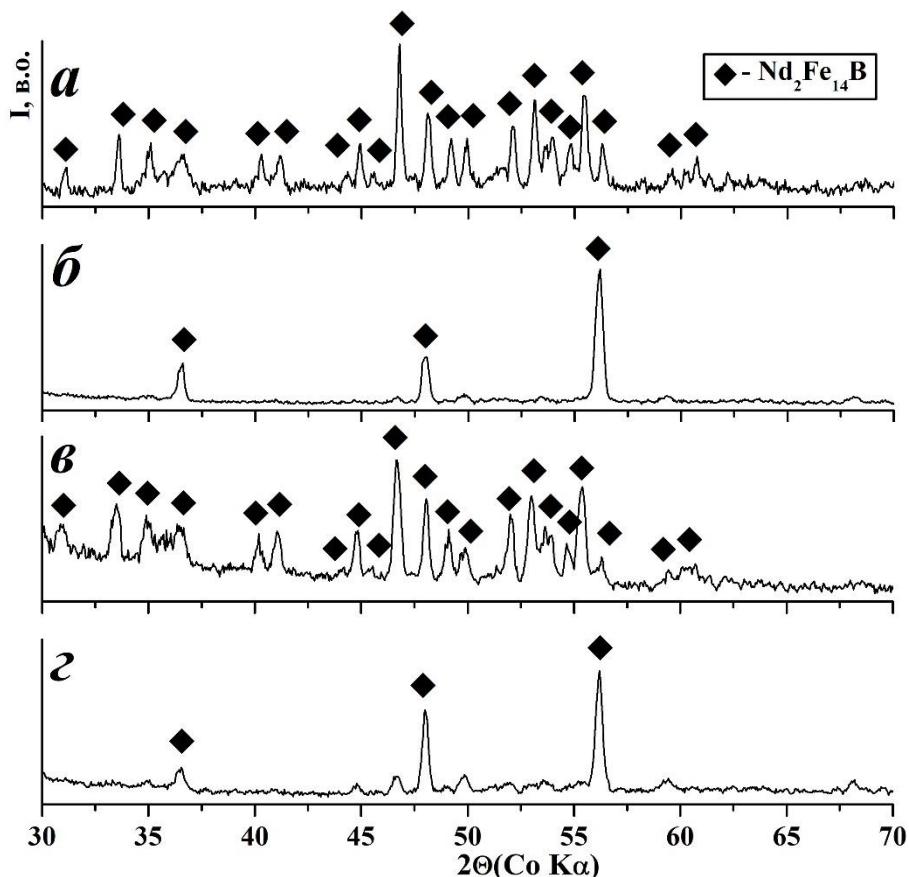


Рисунок 5.3.24 – Дифрактограми меленого в олеїновій кислоті гідриду сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ за частоти обертання камери млина $\nu = 100$ об./хв, тривалість помелу $\tau = 12$ (а, б) та 6 (в, г) год, зняті з вільно насипаного (а, в) та орієнтованого в магнітному полі (б, г) порошку

Таким чином, встановлено, що в результаті помелу у водні, з використанням олеїнової кислоти як захисного середовища, фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ поглинає значну кількість водню, якого виявляється достатньо для її диспропорціонування навіть за нагріву меленого порошку у вакуумі. Разом з тим висока дисперсність порошку сприяє його окисненню в процесі наступної обробки, з утворенням оксиду Nd_2O_3 , що унеможливорює застосування цих матеріалів для виробництва постійних магнітів.

Для зменшення дисперсності порошку та його реакційної здатності під час подальшої воднево-вакуумної обробки було знижено частоту обертання камери млина під час помелу в олеїновій кислоті до 100 об./хв, а тривалість помелу становила 12, 6 та 3 год. Отримані результати свідчать, що в усіх випадках помел завершується виникненням залишкових напружень і здрібненням зерен фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.3.24, табл. 5.3.7).

Таблиця 5.3.7 – Умови помелу в олеїновій кислоті та фазовий склад сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$

Режим помелу			Фаза	Ступінь текстури, t	Параметри ґратки, нм	
ν , об./хв	P_{H_2} , МПа	τ , год			a	c
					100	2,0
		6	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,0183	0,8937(4)	1,2319(7)
		3		0,0384	0,8934(6)	1,2312(9)

При цьому зі скороченням тривалості помелу зменшується дисперсність порошоків і їх здатність орієнтуватися в магнітному полі (рис. 5.3.24 б, з). Так, ступінь текстури змінюється від 0,0069 до 0,0384 для порошоків, отриманих помелом в олеїновій кислоті за частоти обертання камери млина 100 об./хв упродовж 12 та 3 год відповідно (табл. 5.3.7).

У результаті обробки отриманих порошоків у водні за режимом *solid* ГД за тиску водню $P_{\text{H}_2} = 0,04 \dots 0,06$ МПа та температури $700 \dots 750$ °С спостерігається часткове диспропорціонування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.3.25 а, табл. 5.3.8). При цьому кількість залишків феромагнітної фази серед продуктів взаємодії зростає зі скороченням тривалості помелу на першому етапі комбінованої обробки (табл. 5.3.8). Кількість недиспропорціонованої фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ можна зменшити, підвищуючи тиск водню та температуру під час *solid* ГД (табл. 5.3.8).

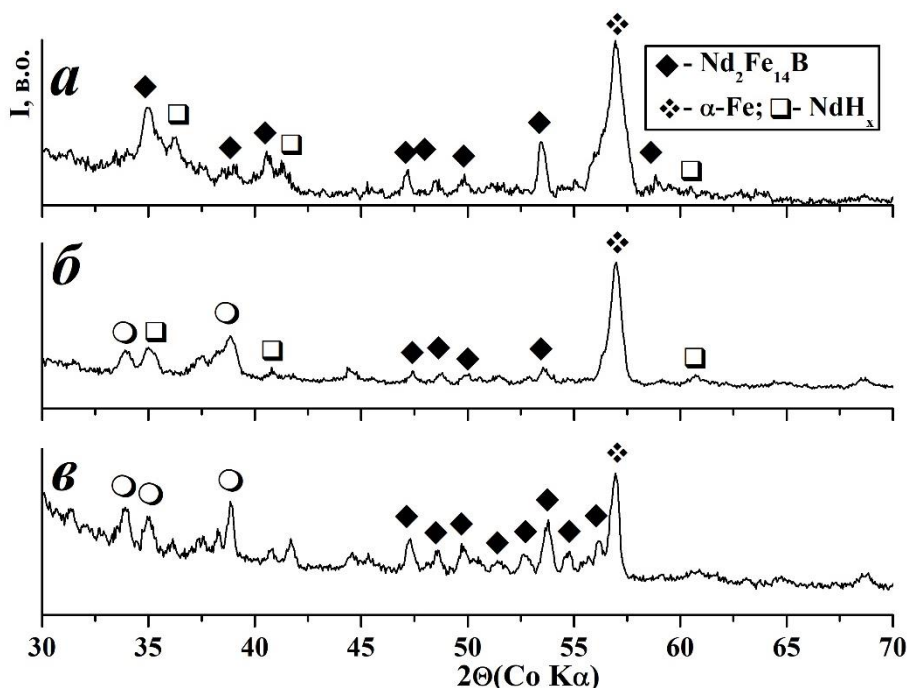


Рисунок 5.3.25 – Дифрактограми меленого в олеїновій кислоті гідриду сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ ($\nu = 100$ об./хв), $\tau = 12$ год (а, б) та 3 год (в) після *солід ГД* за $P_{\text{H}_2} = 0,04$ МПа, температури 700 °С (а) та наступного рекомбінування за температур 800 °С (б) та 900 °С (в)

Спроби відновити вихідний фазовий склад частково диспропорціонованих порошків нагрівом у вакуумі до температур $700\dots 950$ °С не дали результатів. У всіх випадках відбувається окиснення порошків, про що свідчить наявність оксиду Nd_2O_3 , кількість якого зростає із підвищенням температури ДР (рис. 5.3.25в, табл. 5.3.8). При цьому в усіх рекомбінованих порошках окрім феромагнітної фази та оксиду неодиму виявлено залізо, а порошки, отримані помелом упродовж 12 год, додатково містять гідрид $\text{NdH}_{2\pm x}$ (табл. 5.3.8). Максимальну кількість рекомбінованої феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (65 об. %) та мінімальну кількість оксиду Nd_2O_3 виявлено в порошках, отриманих помелом упродовж 3 год (табл. 5.3.8).

Таблиця 5.3.8 – Умови обробки методом *солід* ГДДР та фазовий склад сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом в олеїновій кислоті ($v = 100$ об./хв) різної тривалості

Умови обробки			Фаза	Об'ємна частка фаз, об. %	Параметри ґратки, нм	
Вид обробки	$P\text{H}_2$, МПа	T , °C			a	c
Тривалість помелу 12 год						
ГД	0,04	700	$\text{NdH}_{2\pm x}$	16	0,5561(2)	–
			$\alpha\text{-Fe}$	61	0,2868(1)	–
			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	23	0,8854(4)	1,2214(9)
ГД	0,06	700	$\text{NdH}_{2\pm x}$	4	0,5552(3)	–
			$\alpha\text{-Fe}$	73	0,2870(1)	–
			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	23	0,8846(7)	1,2068(1)
ГДДР	0,04	700	$\text{NdH}_{2\pm x}$	4	0,5545(2)	–
			$\alpha\text{-Fe}$	66	0,2868(1)	–
			Nd_2O_3	12	0,3830(1)	0,6015(3)
			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	18	0,8811(9)	1,2115(3)
Тривалість помелу 6 год						
ГД	0,04	700	$\text{NdH}_{2\pm x}$	9	0,5550(3)	–
			$\alpha\text{-Fe}$	43	0,2868(1)	–
			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	48	0,8838(3)	1,2111(7)
ГДДР	0,04	700	Nd_2O_3	15	0,3849(2)	0,5933(8)
	вакуум 10^{-3}	900	$\alpha\text{-Fe}$	61	0,2870(1)	–
ГДДР	вакуум 10^{-3}	900	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	24	0,8811(5)	1,2154(9)
			ГД	0,06	750	$\text{NdH}_{2\pm x}$
$\alpha\text{-Fe}$	75	0,2867(1)	–			
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	сліди	0,8842(7)	1,1948(1)			
ГДДР	0,06	750	Nd_2O_3	10	0,3826(2)	0,6016(6)
	вакуум 10^{-3}	900	$\alpha\text{-Fe}$	78	0,2869(1)	–
ГДДР	вакуум 10^{-3}	900*	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12	0,8814(9)	1,2149(2)
			ГДДР	0,06	750	Nd_2O_3
$\alpha\text{-Fe}$	75	0,2869(1)	–			
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	сліди	0,3830(1)	0,6006(3)			
Тривалість помелу 3 год						
ГДДР	0,06	750	Nd_2O_3	6	0,3832(2)	0,6008(7)
	вакуум 10^{-3}	900	$\alpha\text{-Fe}$	29	0,2870(1)	–
ГДДР	вакуум 10^{-3}	900	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	65	0,8815(4)	1,2185(9)
			ГДДР	0,06	750	Nd_2O_3
$\alpha\text{-Fe}$	31	0,2870(1)	–			
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	57	0,8802(3)	1,2178(8)			

Примітка: * - витримка 0,5 год за максимальної температури нагріву

Порівняння властивостей композиційних магнітів, виготовлених з порошків, отриманих помелом впродовж 6 (зразок 1 на рис. 5.3.26) та 3 год (зразок 2 на рис. 5.3.26) засвідчили, що відносно вищими значеннями коерцитивної сили та залишкової намагніченості володіють магніти з мінімальним вмістом оксиду неодиму (рис. 5.3.26, табл. 5.3.9.).

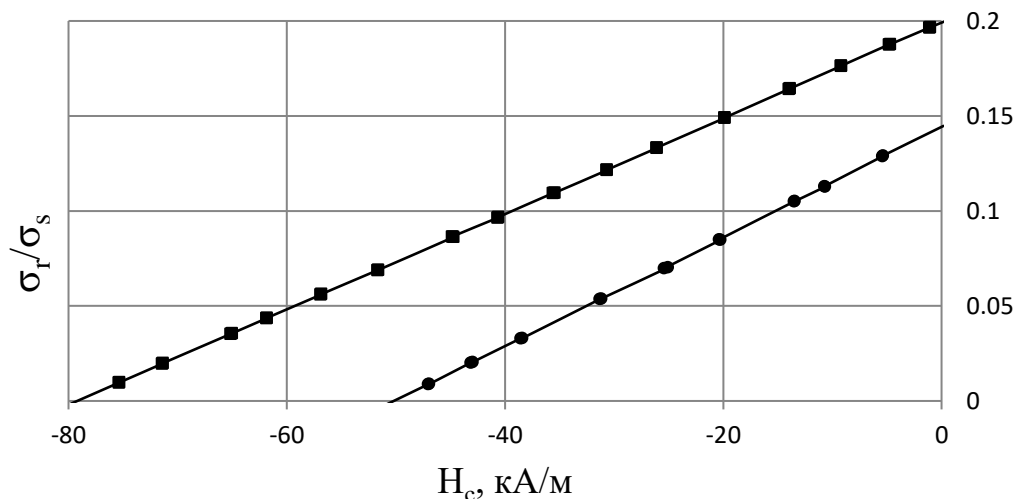


Рисунок 5.3.26 – Криві розмагнічування композиційних магнітів на основі сплаву $Nd_{16}Fe_{73.9}Zr_{2.1}B_8$: —●— зразок 1; —■— зразок 2

Необхідно відмітити, що магнітні властивості композитів на основі сплаву $Nd_{16}Fe_{73.9}Zr_{2.1}B_8$ значно нижчі від теоретичних значень, що, найбільш ймовірно, пов'язано з наявністю оксиду Nd_2O_3 у матеріалах після обробки методом *солід* ГДДР.

Таблиця 5.3.9 – Магнітні характеристики досліджуваних зразків

Зразок	σ_s , $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	H_c , кА/м	σ_r/σ_s
1	99	50	0,14
2	90	79	0,20

На основі отриманих результатів було зроблено припущення, що внаслідок високої реакційної здатності дрібнодисперсних порошків їх окиснення відбувається на етапі нагріву в форвакуумі під час *солід* ГДДР. Для запобігання цьому небажаному ефекту порошки сплаву $Nd_{16}Fe_{73.9}Zr_{2.1}B_8$ після помелу в олеїновій кислоті нагрівали у водні від кімнатної температури до 950 °С, іншими словами – обробляли за

режимом звичайного ГД. На кривій зміни сигналу ДТА (рис. 5.3.27) явних ефектів не зафіксовано. Однак за температур вище 550 °С спостерігається падіння тиску водню внаслідок диспропорціонування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.3.28).

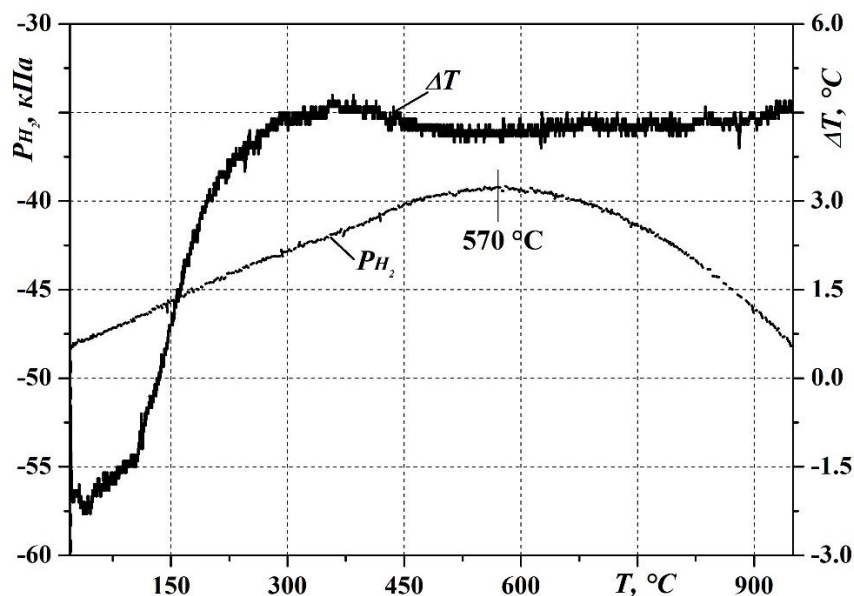


Рисунок 5.3.27 – Зміна сигналу ДТА та тиску водню під час нагріву меленого в олеїновій кислоті ($P_{\text{H}_2} = 0,15$ МПа, $v = 200$ об./хв, $\tau = 12$ год) сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ у водні за $P_{\text{H}_2} = 0,05$ МПа

У результаті такої обробки серед продуктів взаємодії виявлено традиційні продукти диспропорціонування – гідрид $\text{NdH}_{2\pm x}$ та залізо, а також залишки феромагнітної фази (рис. 5.3.28). Тобто в даному випадку водень виконує подвійну роль – є захисним середовищем, яке запобігає окисненню високодисперсних порошоків, а також ініціює фазові перетворення, що зумовлює диспропорціонування феромагнітної фази.

Важливо звернути увагу, що в даному випадку зафіксовано часткове диспропорціонування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. З одного боку, це є необхідною передумовою для отримання магнітоанізотропних матеріалів, у контексті запропонованого механізму її формування.

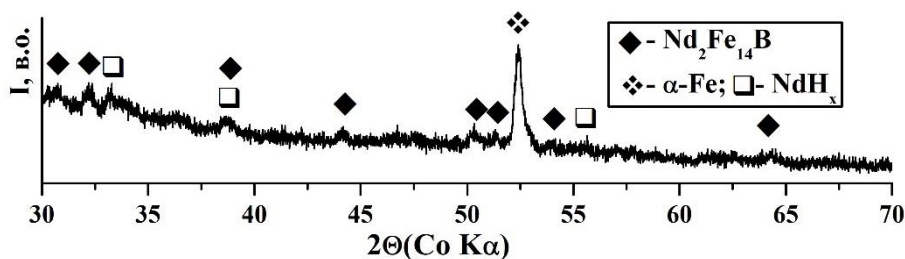


Рисунок 5.3.28 – Дифрактограма порошку, меленого в олеїновій кислоті ($P_{H_2} = 0,15$ МПа, $v = 200$ об./хв, $\tau = 12$ год) сплаву $Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$, підданого ГД за $P_{H_2} = 0,05$ МПа та температури 950 °С

З іншого боку, попередні наші результати засвідчили можливість високотемпературного рекомбінування феромагнітних фаз у водні. Також важливим результатом проведених досліджень є встановлення того факту, що легування Zr запобігає виділенню заліза в сплавах на основі сполуки $Nd_2Fe_{14}B$. Тобто, з одного боку, введення даного елементу сприяє формуванню високодисперсної анізотропної структури. З іншого, – може негативно впливати на магнітні характеристики, оскільки для отримання їх максимального значення необхідно сформувати двофазну структуру з магнітотвердої ($Nd_2Fe_{14}B$) та магнітом'якої (Fe) фаз. На основі вищесказаного гіпотезу стосовно можливості застосування водню як захисного середовища для запобігання окисненню високодисперсних порошків сплавів системи Nd-Fe-B було підтверджено на прикладі сплаву $Nd_{11,8}Fe_{82,1}Zr_{1,2}B_{5,9}$, додатково легуваного залізом з метою формування двофазного матеріалу.

5.3.3 Взаємодія сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ з воднем низького тиску

З метою формування в сплаві $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$ двофазного складу – суміші магнітотвердої та магнітом'якої фаз, його легували Fe з надлишком до стехіометричного складу (рис. 5.3.29а). Перед помелом сплави насичували воднем за тиску $P_{\text{H}_2} = 2,0$ МПа, далі тиск водню знижували до 0,15 МПа і камеру зі зразком заповнювали олеїною кислотою. Помел проводився за частоти обертання камери млина $\nu = 200$ об./хв упродовж $\tau = 6$ год.

У результаті помелу за вказаних умов феромагнітна фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залишається стабільною, в ній виникають внутрішні напруження та здрібнюється зерно, про що свідчить розширення піків на дифрактограмі (рис. 5.3.29б). Отриманий порошок орієнтується в магнітному полі, що свідчить про можливість формування високодисперсної магнітоанізотропної структури (рис. 5.3.29в) та підтверджує досягнення основної мети першого етапу комбінованої обробки.

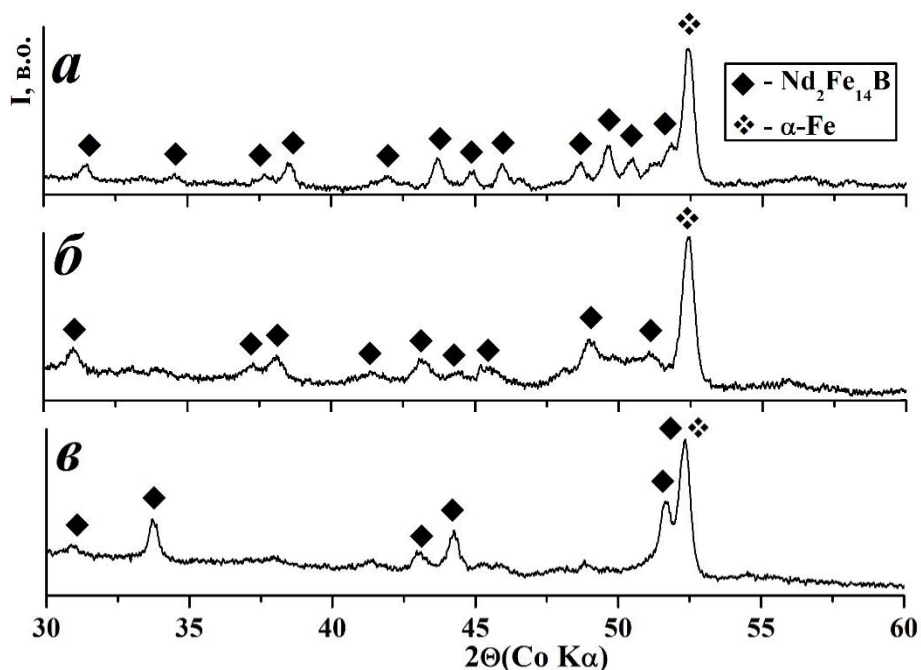


Рисунок 5.3.29 – Дифрактограми сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ у вихідному стані (а) та після помелу гідриду сплаву в олеїновій кислоті ($\nu = 200$ об./хв, $\tau = 6$ год), зняті з вільно насипаного (б) та орієнтованого в магнітному полі (в) порошку

З метою запобігання окисненню отриманих порошків під час подальшої воднево-вакуумної обробки її проводили за модифікованим режимом. Для запобігання натікання повітря в автоклав зі зразком тиск водню на початковому етапі нагріву мусив бути вище атмосферного. Оскільки основною метою даної обробки було забезпечення наявності залишків феромагнітної фази серед продуктів взаємодії, то на етапі диспропорціонування тиск водню знижували. При цьому після помелу порошки відмивали від олеїнової кислоти ультразвуком у толуолі та нагрівали у водні за тиску 0,25 МПа до 600 °С. За цієї температури тиск водню знижували до 0,05 МПа та продовжували нагрів до 760 °С.

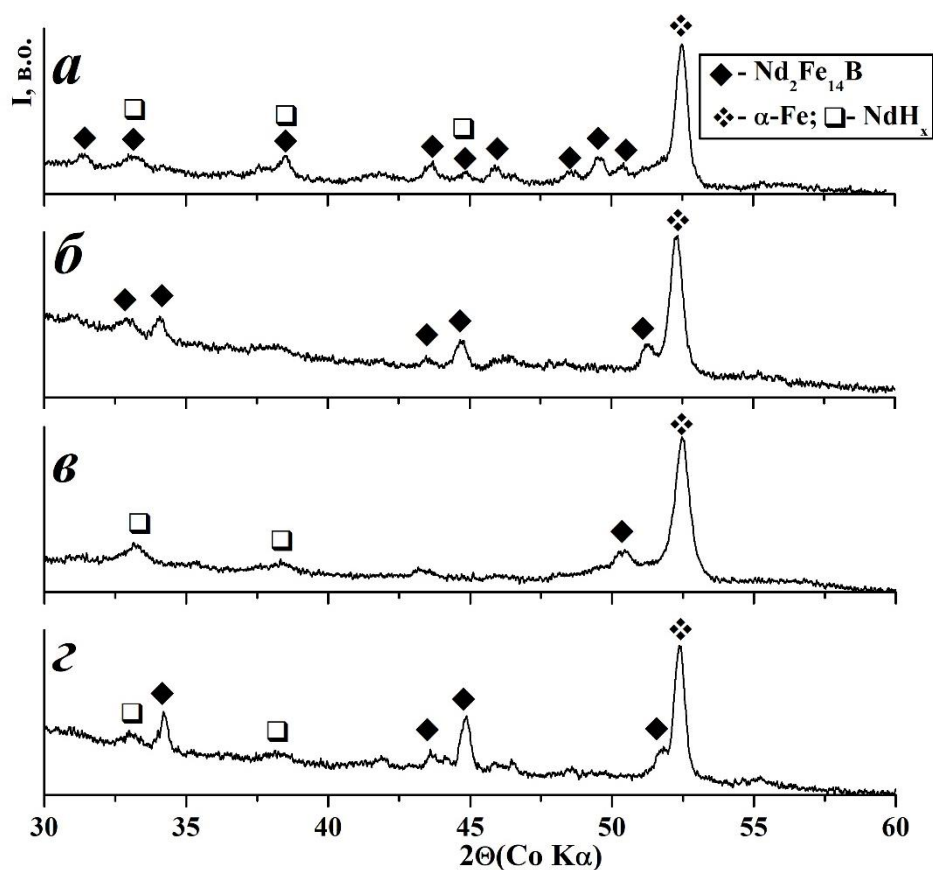


Рисунок 5.3.30 – Дифрактограми мелених в олеїновій кислоті порошків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ після взаємодії з воднем за режимом *солід* ГД за тиску водню 0,05 (а, б) і 0,07 МПа (в, г) та температури нагріву 760 °С, зняті безпосередньо після обробки (а, в) та подальшого орієнтування в магнітному полі (б, г)

РФА встановлено, що за даних умов відбувається часткове диспропорціонування (рис. 5.3.30 *а*, табл. 5.3.10). Серед продуктів взаємодії виявлено гідрид неодиму NdH_{2+x} , а вміст феромагнітної фази знижується до 45 об. %, з одночасним збільшенням кількості заліза. Феромагнітна фаза текстурується в магнітному полі (рис. 5.3.30 *б*).

Підвищення початкового тиску водню до 0,07 МПа супроводжується практично повним диспропорціонуванням основної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (рис. 5.3.30 *в*), на дифрактограмі зафіксовано лише її сліди (табл. 5.3.10). Залишки феромагнітної фази орієнтуються в магнітному полі (рис. 5.3.30 *г*).

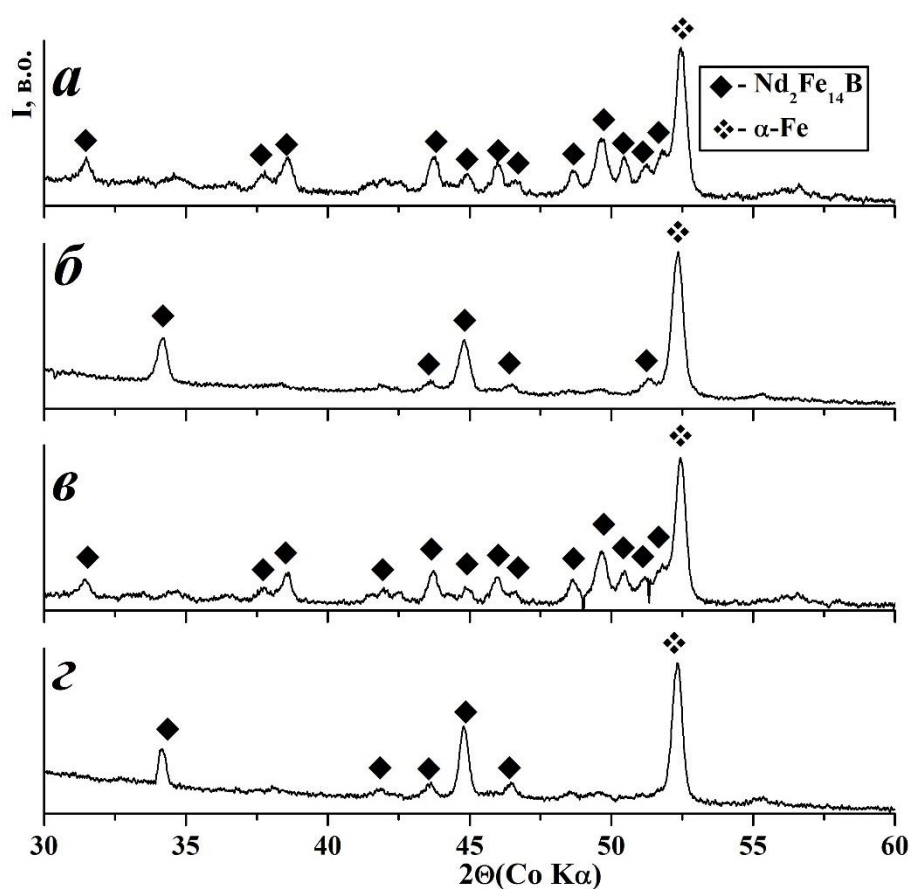


Рисунок 5.3.31 – Дифрактограми мелених в олеїновій кислоті порошоків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ після десорбування водню за температури 950 °С з продуктів диспропорціонування, отриманих за тиску водню 0,05 МПа (*а*, *в*) та 0,07 МПа (*б*, *г*), зняті безпосередньо після обробки (*а*, *в*) та орієнтування в магнітному полі (*в*, *г*)

Таблиця 5.3.10 – Умови воднево-вакуумної обробки та фазовий склад мелених в олеїновій кислоті порошоків сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$

Режим обробки			Фаза	Вміст, об. %	Параметри ґратки	
Вид обробки	P_{H_2} , МПа	T_{max} , °C			a , нм	c , нм
Вихідний сплав			$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	65	0,8803(1)	1,2170(2)
			$\alpha\text{-Fe}$	35	0,2868(4)	–
солід ГД	0,05	760	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	45	0,887(1)	1,223(5)
			$\alpha\text{-Fe}$	50	0,2860(3)	-
			$\text{NdH}_{2\pm x}$	5	0,542(1)	-
ДР	-	950	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	55	0,8798(4)	1,2162(6)
			$\alpha\text{-Fe}$	45	0,2866(1)	-
солід ГД	0,07	760	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	-	сліди	-
			$\alpha\text{-Fe}$	36	0,2864(1)	-
			$\text{NdH}_{2\pm x}$	64	0,5443(8)	-
ДР	-	950	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	50	0,8798(4)	1,2162(7)
			$\alpha\text{-Fe}$	50	0,2865(1)	-

Десорбування водню з продуктів диспропорціонування проводили таким чином. За температури 760 °C камеру зі зразком вакуумували і продовжували нагрів у динамічному вакуумі до 950 °C. Встановлено, що за даних умов відбувається повне відновлення вихідного фазового складу, незалежно від тиску водню під час диспропорціонування (рис. 5.3.31а,б, табл. 5.3.8).

Дифрактограми (рис. 5.3.31в,г), зняті з орієнтованих у магнітному полі зразків, свідчать про можливість формування у сплаві $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ анізотропної структури за допомогою обробки у водні низького тиску. При цьому досягнута основна мета водневої обробки – отриманий матеріал не окиснюється. Також необхідно відмітити, що сплав $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{1,2}\text{B}_{5,9}$, додатково легований залізом, проявляє більшу стабільність до диспропорціонування. Змінюючи параметри водневої обробки (тиск водню, максимальну температуру нагріву), можна цілеспрямовано керувати кількістю залишків феромагнітної фази серед продуктів диспропорціонування і подальшого рекомбінування.

Висновки до розділу 5

Отримані результати підтвердили встановлені раніше спільні закономірності реалізації фазових перетворень під час водневої обробки різних груп функціональних матеріалів на основі РЗМ і перехідних металів. А саме: гомогенізаційний ефект, здрібнення мікроструктури, появу кристалографічної текстури за умови наявності фрагментів основної фази серед продуктів її диспропорціонування, високотемпературну рекомбінацію у водні та можливість цілеспрямовано керувати фазовим складом та параметрами мікроструктури, змінюючи режими обробки. Встановлено або підтверджено особливості реалізації комбінованого способу обробки в середовищі водню в сплавах системи Nd-Fe-B. Зокрема, необхідність використання під час помелу олеїнової кислоти, як захисного середовища, для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошків. Крім того, їх висока реакційна здатність вимагає застосування модифікованої схеми водневої обробки методом ГДДР для запобігання окисненню. Експериментальні результати досліджень дозволили розвинути уявлення стосовно впливу комплексного легування залізом та цирконієм (Fe + Zr) на фазовий склад, мікроструктуру та ступінь текстурування феромагнітних сплавів на основі сполуки Nd₂Fe₁₄B. Таким чином, на підставі отриманих результатів зроблено такі висновки:

1. Встановлено закономірності взаємодії феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B з воднем. Показано, що в результаті водневої обробки методом *солід* ГДДР за тиску водню 0,05 МПа та максимальної температури нагріву 760 °С у сплавах на основі сполуки Nd₂Fe₁₄B формується необхідний для анізотропних магнітних матеріалів фазовий склад, оскільки серед продуктів диспропорціонування присутні залишки вихідної феромагнітної фази. Експериментально підтверджено, що саме наявність цих залишків відіграє ключову роль у текстуруванні матеріалів.

2. Виявлено, що внаслідок *солід* ГДДР у сплавах $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,3}\text{B}_{5,9}$ та $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ отримується більш дисперсна мікроструктура, ніж за традиційних способів реалізації ГДДР. При цьому виявлено кілька областей з різною морфологією, що негативно впливає на магнітні властивості цих сплавів.

3. Підтверджено, що легування Zr сприяє здрібненню та гомогенізації мікроструктури сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ як у вихідному стані, так і в процесі водневої обробки. Зокрема, у сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,8}\text{Zr}_{0,2}\text{B}$ зерна здрібнюються до 100...220 нм, а в сплаві $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{0,2}\text{B}_{5,9}$ – до 70...140 нм.

4. Виявлено, що додаткове легування Fe підвищує стабільність фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ до диспропорціонування у водні. Так, для сплаву $\text{Nd}_{11,8}\text{Fe}_{82,1}\text{Zr}_{0,2}\text{B}_{5,9}/\text{Fe}$ часткове диспропорціонування феромагнітної фази спостерігається за тисків водню 0,05...0,07 МПа, тоді як сплави без додаткового легування Fe повністю диспропорціонують навіть за тиску водню 0,01 МПа.

5. Підтверджено позитивну роль помелу у водні з використанням олеїнової кислоти як захисного середовища, що запобігає агломерації високодисперсних частинок та дозволяє отримувати анізотропні порошки.

6. Застосування комбінованої обробки, яка поєднує помел у водні з подальшою воднево-вакуумною термічною обробкою за режимом *солід* ГДДР, дозволило отримати зразки спечених магнітів (з розміром зерен 100...320 нм) за температур 840...950 °С, що на 200 °С нижче традиційних температур спікання.

7. Запропоновано комплексний підхід для запобігання окисненню високодисперсних порошків під час подальшої обробки методом ГДДР. Для формування двофазного стану і сповільнення реакції диспропорціонування – додатково до Zr легувати сплави залізом, а для запобігання окисненню порошків застосовувати наступний режим ГДДР: нагрів порошків, отриманих помелом в олеїновій кислоті, до температури 600 °С за тиску водню 0,25 МПа з подальшим його зниженням до 0,05...0,07 МПа та продовженням нагріву до 760 °С.

РОЗДІЛ 6

СПОСОБИ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРЕННОЇ СТРУКТУРИ ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ РЗМ

Отримані експериментальні результати стали основою для вирішення важливої з практичної точки зору проблеми – розробки способів формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, що є запорукою підвищення магнітних властивостей постійних магнітів на їх основі [232]. Нами запропоновано три способи розв'язання цього завдання, які описані у відповідних патентах України на винахід: воднево-вакуумною термічною обробкою [233], помелом у водні [234] та ГДДР під низьким тиском водню [235, 236]. Крім того, нами запропоновано спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B із застосуванням водневої обробки методом ГДДР, який дозволив на 200 °C знизити температуру спікання [237].

Необхідність розробки нових способів формування високодисперсної анізотропної структури в магнітних матеріалах на основі РЗМ викликана тим, що існуючі підходи мають деякі недоліки, насамперед – отримання порошків з ізотропними частинками. Наприклад, метод хімічного синтезу [77] дозволяє отримувати двофазні сплави у нанокристалічному стані, що складаються з магнітотвердої та магнітом'якої фаз з середнім розміром зерен 12...14 нм. Однак методи хімічного синтезу мають обмежене застосування для отримання наночастинок магнітотвердої фази на основі РЗМ. Крім того, співвідношення між залишковою намагніченістю та намагніченістю насичення (M_r/M_s), яке характеризує ступінь магнітної анізотропії, постійних магнітів на основі матеріалів, отриманих даним способом, не перевищують величини 0,5, тобто отримують магнітноізотропні матеріали.

Інший спосіб передбачає застосування високоенергетичного помелу з подальшим відпалом, як правило, в атмосфері аргону, який дозволяє отримувати порошки Sm-Co сплавів з розміром зерен 35...50 нм [238]. У

даному випадку також отримують ізотропні наночастинки, магнітні властивості яких не досягають максимально можливих значень. При цьому співвідношення M_r/M_s таких матеріалів знаходиться в межах 0,47...0,71 [75, 237].

У [78, 239] описано спосіб, за яким після витоплення сплав SmCo_5 подрібнюють до певного розміру і змішують з 5...10 мас.% порошку α -заліза. Для виготовлення анізотропних порошоків отриману суміш мелють у планетарному млині в атмосфері аргону в камері, навколо якої закріплені неодимові постійні магніти. Після пресування в магнітному полі та іскро-плазмового спікання отримують матеріали з розміром зерен 14...30 нм. Однак значення M_r/M_s для цих матеріалів теж знаходиться в межах 0,67...0,77. Крім того, застосовують поєднання прикладання магнітного поля і використання олеїнової кислоти як поверхнево активної речовини під час помелу [76,79]. Максимальне значення M_r/M_s , отримуваних даним методом матеріалів, становить 0,83, а середній розмір зерен 12...20 нм.

Також використовують обробку методом ГДДР [240], під час якої вихідний сплав, після попереднього здрібнення, на першому етапі піддають або гідруванню-диспропорціонуванню за тисків водню від 1,0 до 5,0 МПа в інтервалі температур від 500 до 900 °С, або інтенсивному помелу в водні за тисків від 0,5 до 2,5 МПа за температур 50...500 °С. Далі проводять нагрів продуктів взаємодії у вакуумі, який супроводжується десорбцією водню та рекомбінацією вихідної феромагнітної фази сплаву. Недоліком цього способу є необхідність здійснення додаткової операції здрібнення литого сплаву до фракції 160...500 мкм, застосування високих тисків водню, що є вибухо- та пожежонебезпечно, збільшує експлуатаційне навантаження на технологічне обладнання та підвищує собівартість продукції.

Відомий спосіб виготовлення анізотропних порошоків сталих магнітів на основі сплавів системи Nd-Fe-B [97, 241], що базується на

контрольованому керуванні швидкістю фазових перетворень під час водневої обробки методом ГДДР; при цьому ключовим параметром є швидкість диспропорціонування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Недоліками способу є складність процесу та необхідність застосування спеціального складного устаткування для контролю відносної швидкості фазових перетворень. Крім того, складно отримувати анізотропні порошки зі стабільними властивостями, оскільки у випадку обробки значної кількості матеріалу в локальному об'ємі швидко змінюється кількість тепла, яка виділяється або поглинається в результаті відповідних реакцій.

Таким чином, в основу розробки нових способів було поставлене завдання спростити та здешевити існуючі методи формування анізотропної високодисперсної мікроструктури сплавів систем Sm-Co та Nd-Fe-B, зокрема на основі сполук SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ та $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, включаючи сплави з різним співвідношенням вмісту феромагнітної та інших фаз.

6.1 Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів воднево-вакуумною термічною обробкою

Даний спосіб отримання текстурованих з високодисперсною структурою порошків феромагнітних сплавів системи Sm-Co реалізується за рахунок ініційованих воднем фазових перетворень основної феромагнітної фази (SmCo_5 або $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$), які протікають під час термічної воднево-вакуумної обробки. При цьому на першому етапі обробки підбирають такі параметри, щоб забезпечити серед продуктів диспропорціонування (як правило, гідриду самарію та кобальту) присутність незначної кількості залишків феромагнітної фази. Метою другого етапу обробки, який полягає у нагріві продуктів диспропорціонування в вакуумі, є відновлення феромагнітної фази. Важливими технологічними параметрами процесу, які забезпечують формування необхідної структури, є тиск водню, температура нагріву та тривалість витримки на першому етапі обробки, а також температура

нагрівання диспропорціонованого сплаву у вакуумі під час другого етапу [235].

Згідно з запропонованим винаходом, оптимальним є застосування тиску водню в діапазоні 0,2...0,6 МПа, оскільки за нижчих тисків реакція диспропорціонування феромагнітної фази дуже довготривала, а за вищих – створюються небезпечні умови з точки зору техніки безпеки. Температура нагріву сплаву у водні не повинна більш ніж на 50 °С перевищувати температуру розпаду основної феромагнітної фази, тобто 640 °С – у випадку сплавів на основі сполуки SmCo_5 та 670 °С – у випадку сплавів на основі сполуки $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Якщо сплав нагріти до вищих температур, то можливий початок реакції рекомбінації продуктів диспропорціонування сплаву у водні, що призводить до формування небажаного фазового та структурного станів та унеможливорює досягнення кінцевої мети. Тривалість витримки у водні за максимальної температури нагрівання становить 2...5 год. За нижчої тривалості диспропорціонує недостатня кількість феромагнітної фази, а за вищої – феромагнітна фаза розпадеться повністю. Рекомбінування феромагнітної фази відбувається за нагріву продуктів диспропорціонування у динамічному вакуумі до температури 700...850 °С. За нижчих температур рекомбінування не відбувається, а за вищих розмір зерен рекомбінованої феромагнітної фази перевищує 100 нм. Повний опис способу наведено у [235].

Встановлено, що параметри обробки суттєво впливають на розмір зерен та параметр текстури феромагнітної фази. Зокрема, нагрів сплаву КС37 у водні за тиску 0,6 МПа до температури 640 °С з витримкою за цієї температури впродовж 5 год з охолодженням до кімнатної температури та наступним нагрівом до температури 800 °С у вакуумі дозволяє отримати феромагнітну фазу SmCo_5 з розмірами зерен 80 нм і параметром текстури 0,061.

На прикладі промислового феромагнітного сплаву КС37 (на основі сполуки SmCo_5) показано, що кількість залишків феромагнітної фази

SmCo_5 зменшується зі збільшенням тривалості витримки сплаву у водні за температури $640\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6.1 *a*).

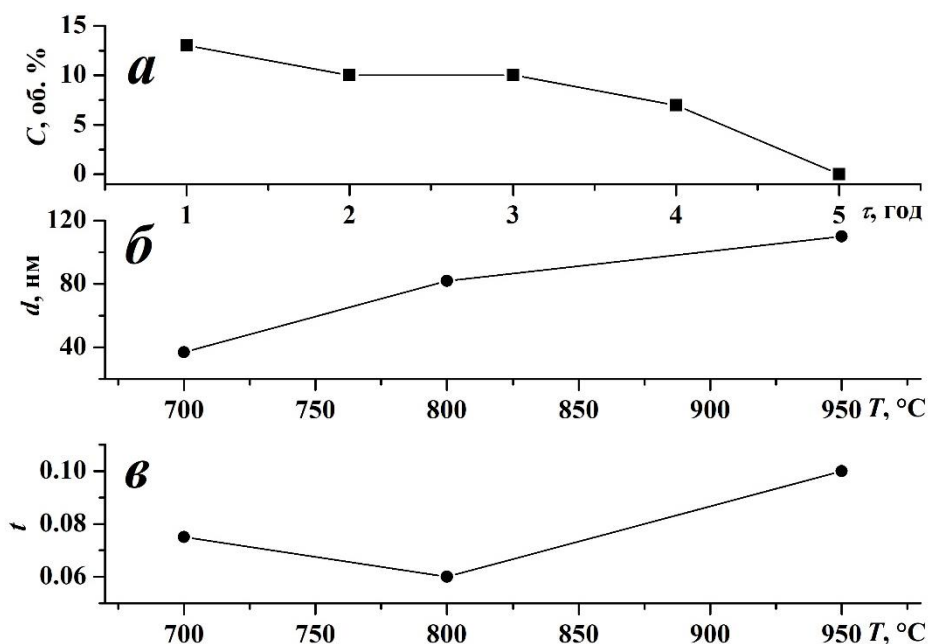


Рисунок 6.1 – Залежність кількості фази SmCo_5 від тривалості витримки сплаву КС37 при $640\text{ }^\circ\text{C}$ у водні під тиском $0,6\text{ МПа}$ (*a*), а також розміру зерен (*б*) та параметра текстури (*в*) від температури наступного рекомбінування

Розмір зерен частинок порошку сплаву КС37 після ГДДР, так само як і параметр текстури залежать від температури рекомбінування. Так, з ростом температури від $700\text{ }^\circ\text{C}$ до $950\text{ }^\circ\text{C}$ величина зерна збільшується від ~ 37 до більше 100 нм (рис. 6.1 *б*), а параметр текстури зростає від $0,075$ до $0,1$ (рис. 6.1 *в*). Разом з тим необхідно відмітити, що за температури рекомбінування $800\text{ }^\circ\text{C}$ значення параметра текстури є мінімальним і становить $0,061$.

6.2 Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів помелом у водні

Даний спосіб виготовлення текстурованих з високодисперсною структурою порошків феромагнітних сплавів системи Sm-Co здійснюється шляхом двостадійного процесу, який поєднує помел сплаву в планетарному млині у водні та подальшу термічну вакуумну обробку

меленого сплаву. Під час процесу відбуваються ініційовані воднем фазові перетворення основної феромагнітної фази сплаву. На першому етапі сплав піддають помелу в водні, у результаті чого феромагнітна фаза розпадається на гідрид самарію та кобальт чи інші фази або здрібнюється її мікроструктура без фазових перетворень. При цьому помел проводять за таких умов, щоб забезпечити наявність серед продуктів розпаду невеликої кількості залишків феромагнітної фази. Далі водень зі сплаву десорбують під час вакуумної термічної обробки, в результаті чого феромагнітна фаза сплаву рекомбінує [234].

Важливими технологічними параметрами процесу є тиск водню під час насичення сплаву перед помелом, тиск водню під час помелу, частота обертання камери планетарного млина, тривалість помелу, температура нагрівання меленого матеріалу у водні та тривалість витримки під час десорбції водню. Згідно з запропонованим способом, оптимальними параметрами реалізації даного способу, які забезпечують формування необхідної структури, є такі. Тиск водню під час насичення сплаву повинен становити не нижче 0,9 МПа, тобто вище рівноважного тиску десорбції водню із гідриду SmCo_5H_x , що дозволяє синтезувати насичений гідрид фази SmCo_5 . Утворення гідриду супроводжується проникненням атомів водню в порожнини кристалічної ґратки фаз сплаву, що викликає механічні напруження, які призводять до появи тріщин та механічного руйнування сплаву. Під час помелу тиск водню необхідно підтримувати в діапазоні від 0,01 до 0,9 МПа для забезпечення існування твердого розчину водню у феромагнітній фазі. При цьому тиск нижче 0,01 МПа не доцільно використовувати з практичної точки зору, оскільки це значно збільшує тривалість обробки, а за тиску вище 0,9 МПа в результаті помелу утворюється сильнонапружена фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, яка після подальшої вакуумної термічної обробки не перетворюється у фазу SmCo_5 . Помел необхідно проводити за частоти обертання камери планетарного млина до 400 об./хв, оскільки помел з вищою частотою викликає утворення

ізотопних частинок. Тривалість помелу можна змінювати від 5 хв до 24 год, однак оптимальним є помел тривалістю до 1 год. Під час помелу окрім руйнування сплаву на дрібнодисперсний порошок внаслідок ударів мелючих тіл по окрихченому гідриду відбуваються фазові перетворення за рахунок присутності водню. Температура дегазації водню у вакуум становить 700...800 °С, тривалість витримки за максимальної температури нагріву до 2 год. За нижчих температур фаза SmCo_5 повністю не відновлюється або вона негомогенна, а за вищих – розмір зерен фази SmCo_5 перевищує 100 нм. Повний опис винаходу представлено в [234].

Як і в попередньому випадку, зміна параметрів процесу значною мірою впливає на розмір зерен феромагнітної фази та параметр текстури отримуваних матеріалів. Наприклад, у результаті помелу злитка сплаву КС37, попередньо насиченого воднем за тиску 0,9 МПа, у планетарному млині за тиску водню на початок помелу 0,35 МПа, з частотою обертання камери планетарного млина 400 об./хв упродовж 10 хв та наступною дегазацією водню за температури 750 °С отримано порошок з розмірами кристалітів 50 нм, який текстурується з параметром текстури, рівним 0,014. Важливо відмітити, що після повного циклу обробки анізотропними є лише ті порошки, які були анізотропними після помелу. При цьому у порошках з високим ступенем текстури t після помелу, значення t додатково зростає в результаті подальшої вакуумної обробки, тобто текстурованість погіршується.

6.3 Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури Sm-Co сплавів методом ГДДР під низьким тиском водню

Даний спосіб реалізують у дві стадії. На першому етапі сплав на основі системи Sm-Co піддають високоенергетичному помелу у середовищі водню, а на другому – отриманий порошок обробляють методом *солід* ГДДР за низьких тисків водню (до 0,5 МПа). Метою першого етапу обробки є отримання порошку певної дисперсності на основі феромагнітної фази. При цьому важливо підібрати такі технологічні параметри (тиск водню, частота

обертання камери млина та тривалість помелу), які забезпечують виникнення високих механічних напружень у феромагнітній фазі, але не призводять до її диспропорціонування. Формування ж анізотропної дрібнозеренної структури здійснюється на другому етапі обробки за рахунок ініційованих воднем фазових перетворень, які відбуваються у високонапруженій феромагнітній фазі під час *солід* ГДДР за низьких тисків водню в певному діапазоні температур [235].

Спосіб реалізують таким чином. Насичення вихідного сплаву воднем проводять за тиску 0,9 МПа, що супроводжується утворенням гідриду, виникненням механічних напружень, появою тріщин та його механічним руйнуванням. Помел отриманого окрихченого гідриду за початкового тиску водню 0,35 МПа з частотою обертання камери млина 100...400 об./хв та тривалістю від 5 хв до 1 год зумовлює здрібнення мікроструктури сплаву без фазових перетворень та отримання дрібнодисперсного порошку. За даних умов досягається найвищий параметр текстури порошку, який становить 0,0032 та досягається його оптимальна дисперсність. У результаті помелу з частотою обертання камери планетарного млина вище 400 об./хв або тривалістю довше 1 год отримують порошок, частинки якого ізотропні, що унеможливило досягнення кінцевої мети обробки.

На наступному етапі отриманий порошок обробляють методом *солід* ГДДР, коли водень ($P_{H_2} = 0,1...0,4$ МПа) подають за температури 560 °С, продовжують нагрів до 640 °С та витримують до 2 год. При цьому відбувається часткове диспропорціонування феромагнітної фази, вміст якої серед продуктів взаємодії визначається умовами обробки та знаходиться в межах від 2 до 15 об. %. Десорбування водню відбувається за нагріву у вакуумі до температур у діапазоні 650...950 °С, що супроводжується рекомбінацією феромагнітної фази та формуванням високодисперсної анізотропної структури. Повний опис способу наведено в [236]. Змінюючи технологічні параметри обробки, можна в широкому діапазоні змінювати

фазовий та структурний стани, а також дисперсність отримуваних порошків, що в кінцевому результаті суттєво впливає на їх магнітні властивості. Так, коерцитивна сила, залежно від умов помелу та *солід* ГДДР, знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ.

6.4 Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B

Спосіб передбачає обробку феромагнітних сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ у водні методом ГДДР за умов, які забезпечують наявність серед продуктів диспропорціонування невеликої кількості залишків вихідної феромагнітної фази [236]. Злиток або порошок сплаву поміщають у герметичний автоклав, нагрівають у динамічному вакуумі до температури 600...620 °С та подають водень до тиску 0,05...0,1 МПа, максимальна температура нагріву становить 760 °С. За даних умов відбувається диспропорціонування феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на гідрид неодиму NdH_x та залізо. При цьому продукти взаємодії містять до 5...10 об. % залишків феромагнітної фази. Оскільки методом РФА виявити таку кількість фази неможливо, для перевірки її наявності рекомендується знімати дифрактограми з орієнтованих у магнітному полі порошків, що викликає текстурування фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (за умови її наявності) внаслідок орієнтування частинок порошку кристалографічною віссю c в одному напрямку. В результаті десорбування водню з продуктів диспропорціонування за нагріву в вакуумі до температур 760...840 °С феромагнітна фаза відновлюється (рекомбінує), частинки порошку анізотропні, формується високодисперсна пластинчаста мікроструктура з товщиною пластин 50...100 нм.

6.5 Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B

Як зазначалося вище, важливим завданням є розробка способів низькотемпературного спікання високодисперсних порошків, оскільки традиційні підходи передбачають спікання за температур 1050...1080 °С за

тривалості витримки 3,5...5 год. У випадку високодисперсних порошків, мікроструктура яких містить наноструктурні складові, такі високі температури та довготривалі витримки є неприйнятними [72, 242].

Для зниження температури та скорочення тривалості витримки під час спікання запропоновано проводити обробку пресовок у водні методом *солід* ГДДР [236]. При цьому на етапі диспропорціонування під час *солід* ГД пресовки порошків сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ нагрівають у водні до температури $760\text{ }^\circ\text{C}$ під тиском водню нижче $0,1\text{ МПа}$. В результаті обробки феромагнітна фаза диспропорціонує на гідрид неодиму NdH_x , Fe та Fe_2B . Подальший нагрів продуктів диспропорціонування у динамічному форвакуумі до температури $840\text{...}950\text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується десорбцією водню з гідриду неодиму (розпадом гідриду неодиму) та відновленням (рекомбінацією) феромагнітної фази. Внаслідок такої обробки частинки порошку феромагнітного сплаву на основі сполуки $\text{Nd}_2(\text{Fe,Zr})_{14}\text{B}$ спікаються. В спеченому матеріалі формується високодисперсна мікроструктура з розміром зерен $120\text{...}320\text{ нм}$.

Висновки до розділу 6

На основі комплексного підходу до вивчення впливу режимів водневої обробки та встановлених закономірностей зміни фазового складу, кристалографічних характеристик, параметрів мікроструктури, особливостей формування магнітної анізотропії, гранулометричних характеристик порошків та магнітних властивостей феромагнітних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних металів вдалося вирішити декілька важливих з прикладної точки зору завдань:

1. Розроблено спосіб отримання анізотропних високодисперсних порошків сплавів системи Sm-Co шляхом воднево-вакуумної термічної обробки за тисків водню 0,2...0,6 МПа. Встановлено вплив параметрів обробки на розмір зерен феромагнітної фази та ступінь текстурування отримуваних порошків. Показано, що змінюючи тиск водню, температуру нагріву в водні та вакуумі, а також тривалість витримки на етапах диспропорціонування та рекомбінування, можна отримувати феромагнітну фазу з розміром зерен від 37 до 100 нм і параметром текстури від 0,061 до 0,1.

2. Запропоновано двостадійний спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури сплавів системи Sm-Co, який поєднує помел у водні та подальшу термічну обробку мелених сплавів у вакуумі. Показано, що перед помелом сплави необхідно насичувати воднем за тиску не нижче 0,9 МПа, тиск водню під час помелу необхідно підтримувати в діапазоні від 0,01 до 0,9 МПа, частота обертання камери планетарного млина повинна становити 300...400 об./хв, тривалість помелу до 1 год, температура дегазації водню з мелених матеріалів 700...800 °С, тривалість витримки за максимальної температури нагріву до 2 год. Даний спосіб дозволяє отримати порошки з розміром зерен феромагнітної фази 50 нм та параметром текстури 0,014.

3. Розроблено спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури сплавів системи Sm-Co, який поєднує помел насиченого гідриду сплаву у водні за тиску 0,35 МПа та наступну термічну обробку продуктів

помелу методом *солід* ГДДР за низьких тисків водню. Встановлено вплив технологічних параметрів обробки (частота обертання камери млина та тривалість помелу, а також тиск водню та температура десорбування водню на етапі *солід* ГДДР) на фазовий стан, структуру та дисперсність отримуваних порошків. Показано, що залежно від параметрів обробки коерцитивна сила порошків промислового феромагнітного сплаву КС37 знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ.

4. Розроблено спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури сплавів системи Nd-Fe-B обробкою у водні методом *солід* ГДДР за тисків водню 0,05...0,1 МПа, максимальної температури нагріву у водні 760 °С та дегазації водню нагрівом у вакуумі до 760...840 °С. Реалізація способу дозволяє отримувати високодисперсну пластинчасту мікроструктуру з товщиною пластин 50...10 нм.

5. Встановлено, що застосування обробки у водні методом *солід* ГДДР дозволяє на 200 °С знизити температуру спікання феромагнітних сплавів системи Nd-Fe-B. Зокрема, нагрів пресовок до 760 °С під тиском водню нижче 0,1 МПа з подальшим десорбуванням водню за нагріву у вакуумі до температур 840...950 °С забезпечує формування високодисперсної мікроструктури (розмір зерен 120...320 нм).

РОЗДІЛ 7

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ МАШИННОГО НАВЧАННЯ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

На сьогодні існує доволі багато методів машинного навчання, які успішно використовуються для розв'язання прикладних задач матеріалознавства. Більше того, розроблено чимало пакетів прикладних програм для інтелектуального аналізу даних, в яких імплементовано ряд оптимізованих версій цих методів з інтуїтивно зрозумілим та простим інтерфейсом. Прикладом таких інструментів є платформа Orange з відкритим кодом (<https://orangedatamining.com>). Вона містить набір алгоритмів машинного навчання для розв'язання задач регресії, класифікації та кластиризації. Характерними особливостями Orange є простота використання, що не потребує глибоких знань користувача у галузі машинного навчання; можливість побудови схем аналізу та візуалізації даних засобами візуального програмування, що забезпечує можливість використання програми фахівцями без досвіду програмування, а також наявність додаткових процедур попереднього опрацювання даних, обирання ознак, кросвалідації тощо.

Застосування цієї програми значно спрощує роботу щодо аналізу даних. Вона містить велике різноманіття засобів та інструментів візуалізації отриманих результатів для оптимального їх представлення, дозволяє у діалоговому режимі підбирати необхідні параметри моделі, характеризується високою швидкістю роботи через оптимізовану роботу імплементованих методів машинного навчання тощо. Саме тому дане програмне забезпечення було обране для моделювання роботи досліджуваних методів машинного навчання. Запропоновані підходи до розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей феромагнітних

сплавів на основі системи Sm-Co ґрунтувались на детальному аналізі наступних предикторів.

Одним із найпростіших і найбільш вживаних методів машинного навчання є лінійна регресія з *Lasso* або *Ridge* регуляризаціями. Він призначений для встановлення лінійного зв'язку між набором незалежних атрибутів та залежною змінною. Недоліком методу є його невисока точність у випадку опрацювання суттєво нелінійних залежностей. Стохастичний градієнтний спуск (*Stochastic Gradient Descent, SGD*) є одним із найшвидших методів мінімізації функції втрат, які застосовуються в конструктивних методах навчання. Він базується на методі градієнтного спуску, який використовується як алгоритм навчання багатосарових перцептронів і глибоких нейронних мереж. Незважаючи на високу швидкість роботи, він не завжди забезпечує високу точність прогнозу. Опорно-векторна регресія (*Support Vector Regression, SVR*) – дуже відомий лінійний метод машинного навчання, який, по суті, нічим не відрізняється від методу опорних векторів (*Support Vector Machines, SVM*), за винятком формування вихідного сигналу. Метод передбачає побудову оптимальної гіперповерхні, яка розділятиме об'єкти різних класів. Для врахування нелінійностей у даних метод використовує різні ядерні функції. Такий підхід забезпечує значне підвищення точності у випадку розв'язання суттєво нелінійної задачі.

Метод дерева (*Tree*) – один із найпростіших методів машинного навчання. Він будує дерево, вузли якого визначають дані різних класів. Цей метод є попередником алгоритму Випадкового Лісу (*Random Forest, RF*) і тому значно поступається в точності останньому. Своєю чергою алгоритм *RF* відноситься до класу ансамблевих. В основі методу покладено принципи бегінгу та метод випадкових просторів. Він будує набір дерев, кожне з яких забезпечує невисоку точність прогнозу. Проте сукупне врахування виходів кожного дерева гарантує суттєво кращі

результати. Серед недоліків такого підходу слід зазначити те, що він вимагає чималих ресурсів комп'ютерної пам'яті для зберігання моделі.

Іншим типом ансамблевих методів є *AdaBoost* та *Gradient Boosting*. Вони будуються за ітераційним алгоритмом, де на кожній наступній ітерації алгоритм враховує помилки, отримані на попередній ітерації. Такий підхід дозволяє використовувати слабкі регресори для побудови точної моделі. Оскільки *AdaBoost* є першим розробленим алгоритмом цього класу, то його удосконалення у вигляді *Gradient Boosting* є значно гнучкішим. Проте ці методи часозатратні за рахунок ітераційності алгоритму їх роботи.

Нейромережевий підхід, зокрема багат шаровий перцептрон, здатен здійснювати високоточну апроксимацію. Проте ітераційність алгоритму навчання, підбір оптимальних значень необхідних параметрів тощо накладають деякі обмеження на його застосування. Незважаючи на те що він пропонує простіший, порівняно зі статистичними методами, алгоритм прогнозування, він не має функціональної переваги над останніми.

Слід зазначити, що на сьогодні чимало розробок та досліджень щодо застосування методів машинного навчання для розв'язання задач регресії чи класифікації демонструють невисоку точність роботи окремих методів машинного навчання. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є застосування стратегії ансамблювання методів машинного навчання. Розрізняють три найбільш застосовуваних варіанти: бустинг, беггінг і стекінг.

Бустинговий підхід передбачає ітеративне покрокове виконання алгоритму прогнозування. Його особливістю є те, що обраний регресор МН кожного наступного кроку повинен враховувати помилки регресора попереднього кроку. Після виконання усіх необхідних кроків бустинговий алгоритм об'єднує всі відповіді в одне результуюче правило. Недоліком даного підходу є велика кількість ітерацій, необхідних для ефективної реалізації методів цього класу, що вимагає значного часу їх роботи.

Беггінг передбачає використання лише одного методу машинного навчання в якості базового алгоритму. Проте його навчання відбувається із великою кількістю підвбірок даних. Останні формуються шляхом поділу базового набору даних, призначеного для навчання моделі, де кожна підвбірка може містити набір спостережень, що повторюються в інших підвбірках. Недоліком такого кроку є власне необхідність поділу загального набору даних на маленькі підвбірки, що може зменшити генералізаційні властивості методів цього класу.

Стекінговий підхід використовує набір гетерогенних чи гомогенних алгоритмів, які можуть працювати паралельно. Навчання кожного з них відбувається на усьому наборі даних. Результати всіх членів моделі стекінгу зважуються заданим користувачем методом. Недоліком цього підходу є необхідність наявності великих обчислювальних потужностей для реалізації паралельного навчання всіх членів, що утворюють модель стекінгу. Проте сучасний розвиток апаратного забезпечення нівелює цей недолік і забезпечує можливість використання стекінгового підходу під час розв'язання різних прикладних задач.

Необхідно відмітити, що особливості кожної конкретної задачі зумовлюють пошук найбільш оптимального методу її розв'язання на основі точності роботи, швидкодії часу навчання моделі, мінімізації обчислювальних ресурсів, необхідних для роботи того чи іншого методу. У випадку, коли мова йде про обмежені обсяги даних, що дуже характерно для різноманітних задач матеріалознавства, першочергове значення має саме точність розв'язання задачі. Оцінка ефективності досліджуваних методів машинного навчання здійснювалась нами на основі таких показників ефективності, як середньоквадратична похибка (*Mean Square Error, MSE*), кореневе середньоквадратичне відхилення (*Root Mean Square Error, RMSE*), середня абсолютна похибка (*Mean Absolute Error, MAE*) та коефіцієнт детермінації (*Coefficient of determination, R²*) [243]:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{pred})^2, \quad (7.1)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i^{pred} - y_i)^2}{n}}, \quad (7.2)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{pred} - y_i|, \quad (7.3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{pred})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (7.4)$$

де: y_i – дійсне значення;
 y_i^{pred} – прогнозоване значення,
 n – кількість спостережень,
 $\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$.

Для забезпечення надійності результатів моделювання оцінка ефективності досліджуваних моделей відбувалася з використанням процедури десятикратної кросвалідації. Для унаочнення отриманих результатів та можливості візуального порівняння ефективності роботи різних моделей машинного навчання результати їх роботи візуалізовано у вигляді графіків розсіювання.

Принципова схема реалізації запропонованого підходу представлена на рис. 7.1. Деталі створення вихідної бази даних та її особливості детально описані в розділі 2.10.

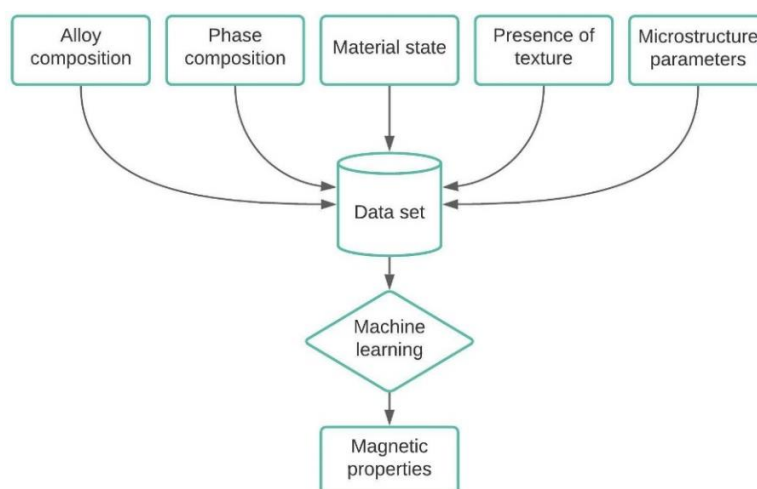


Рисунок 7.1 – Схематичне представлення реалізації процесу машинного навчання

Загалом методологія дослідження передбачає збір даних експертами, попереднє їх опрацювання і підготовку, вибір та обґрунтування моделі машинного навчання, моделювання та оцінювання отриманих результатів. Необхідно зазначити, що при виконанні досліджень процедура відбору значимих для побудови моделі вхідних ознак (feature selection) нами не проводилася, оскільки кожен атрибут зібраного набору даних суттєвим чином впливає на результат прогнозу магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co.

7.1 Встановлення ефективності методів машинного навчання для прогнозування залишкової намагніченості сплавів системи Sm-Co

Дослідження ефективності існуючих методів машинного навчання виконано під час розв'язання задачі прогнозування залишкової намагніченості сплавів системи Sm-Co. Основне завдання полягало у виборі та використанні найбільш точного з них як в інтелектуальних системах обчислювального матеріалознавства загалом, так і для прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ зокрема [244]. Вихідна база даних для побудови прогностичної моделі була створена на основі літературних даних (див. розділ 2.10).

Нами було використано вісім різних методів машинного навчання різних класів, які подано на рис. 7.2. Зокрема, розглядалися й ансамблеві методи, і штучна нейронна мережа, і прості методи, такі, як лінійна регресія.

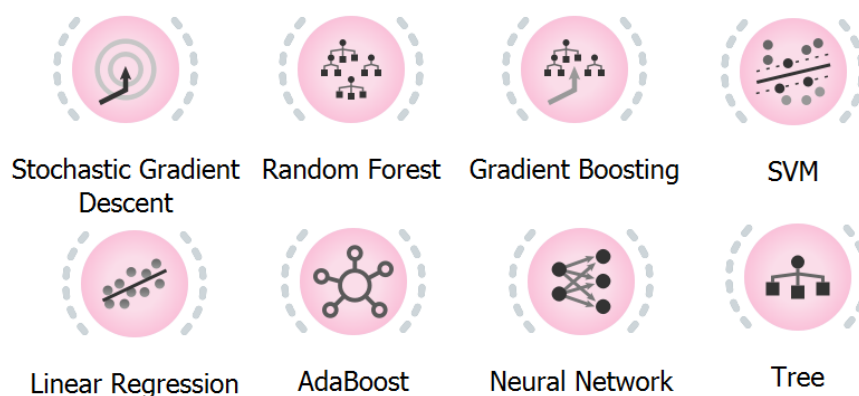


Рисунок 7.2 – Досліджувані методи машинного навчання

Моделювання роботи усіх досліджуваних методів відбувалося на основі зібраного нами набору даних [245]. Він містить 419 векторів, кожен з яких характеризується 31 незалежним атрибутом. Вихідним, залежним, атрибутом у даному випадку було значення залишкової намагніченості. Набір даних випадковим чином розділявся на навчальну (80%) та тестову (20%) вибірки (при кожному запуску того чи іншого методу). При цьому кожен експеримент повторювався 10 разів. Блок-схему процесу, виконану з використанням засобів Orange [246], подано на рис. 7.3.

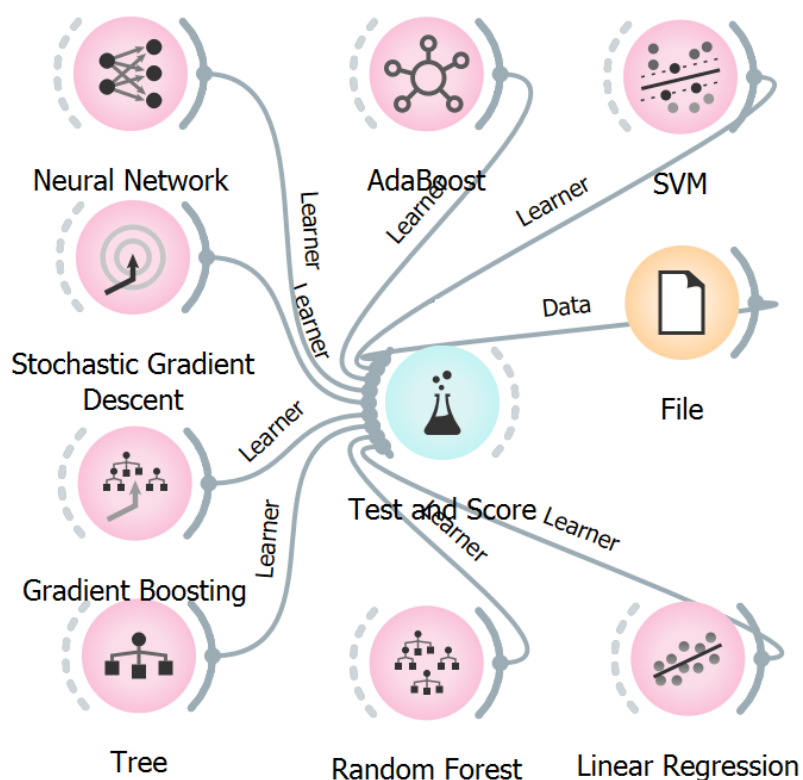


Рисунок 7.3 – Схематичне представлення процесу моделювання з використанням програмного забезпечення Orange

Усі базові параметри досліджуваних методів, які використовувалися під час моделювання, наведено у табл. 7.1. Оцінка ефективності роботи досліджуваних методів машинного навчання для розв'язання задачі прогнозування значень залишкової намагніченості феромагнітних сплавів системи Sm-Co здійснювалась на основі показників точності (7.1)-(7.4).

Таблиця 7.1 – Параметри досліджуваних методів машинного навчання

Метод машинного навчання	Основні параметри
SVM	RBF kernel, cost (C) = 1.00, regression loss elipson = 0.1, iteration limit = 10000.
AdaBoost	Base estimator: tree, number of estimators = 10000, learning rate = 1.0, classification algorithm: samme.r, regression loss function: exponential
Neural Netwok	Neurons in hidden layers = 100, activation function: ReLu, solver: adam, iterations limit 1000
SGD	Loss function: Huber, L2 regularization, learning rate = 0.01
Gradient Boosting	Number of trees = 100, learning rate = 0.1, limit depth of individual trees = 3.
Tree	Min number of instances in leaves = 14, do not split subsets smaller than 1
Random Forest	Number of trees = 10000, do not split subsets smaller than 4
Linear Regression	Elastic net regression

Для забезпечення незалежнення отриманих результатів від використаних даних, а також для підвищення їх надійності [247, 248] було проведено десятикратну крос-валідацію для кожного досліджуваного методу машинного навчання (табл. 7.2).

Таблиця 7.2. – Результати роботи методів машинного навчання

Метод машинного навчання	Показники точності			
	<i>MSE</i>	<i>RMSE</i>	<i>MAE</i>	<i>R²</i>
SVM	497,177	22,297	18,579	0,307
AdaBoost	193,349	13,905	8,750	0,730
Neural Netwok	522,518	22,859	10,882	0,271
SGD	617,744	24,854	14,378	0,138
Gradient Boosting	231,719	15,222	10,702	0,677
Tree	312,707	17,684	13,110	0,564
Random Forest	176,637	13,290	9,034	0,754
Linear Regression	454,021	21,308	13,687	0,367

Для унаочнення одержаних результатів отримані значення показників точності $RMSE$ та R^2 для усіх досліджуваних методів зведено на рисунках 7.4 та 7.5.

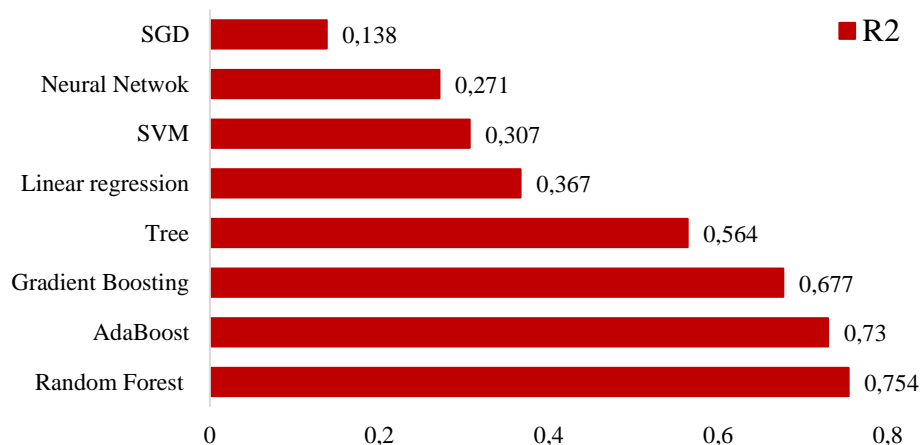


Рисунок 7.4 – Значення коефіцієнта детермінації R^2 досліджуваних методів машинного навчання

Відомо, що значення коефіцієнта детермінації R^2 лежить в інтервалі від 0 до 1. Високі значення цього показника свідчать про наявність чіткого зв'язку між залежним та набором незалежних атрибутів. Відповідно, значення, близькі до 0, вказують на відсутність такого зв'язку. Від'ємні значення цього показника свідчать про повну неадекватність обраної моделі машинного навчання. Як видно з рис. 7.4, такі методи машинного навчання, як *SGD*, *Neural Network*, *SVM* та *Linear regression*, не забезпечують можливості побудови адекватної моделі для розв'язання задачі прогнозування залишкової намагніченості Sm-Co сплавів. Значення коефіцієнта детермінації, більше за 0,5, забезпечують моделі на основі деревовидних та ансамблевих методів.

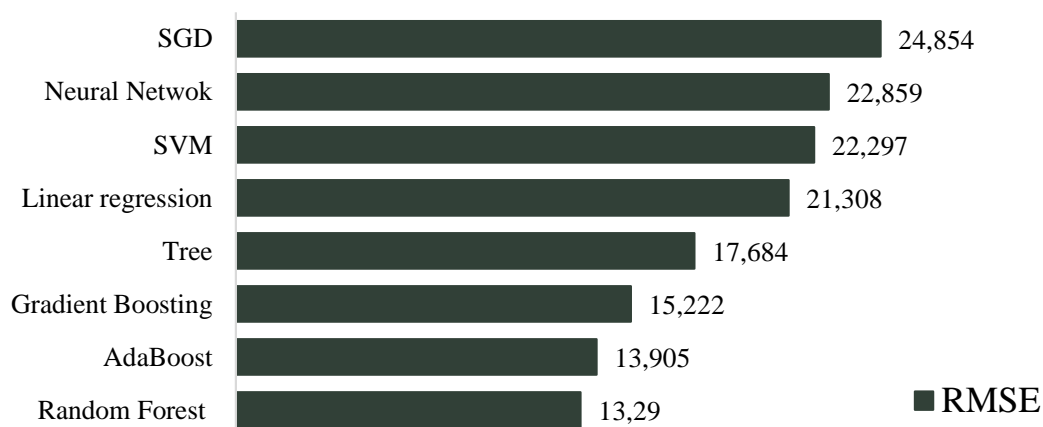


Рисунок 7.5 – Значення показника точності *RMSE* досліджуваних методів машинного навчання

Це пояснюється великою кількістю незалежних атрибутів для кожного спостереження з набору даних, їх складними взаємозв'язками та коротким обсягом наявних даних для навчання. Саме тому прості методи машинного навчання не забезпечили достатньої точності прогнозу. Проте це вдалося реалізувати із використанням ансамблевих методів. Найкращі результати для обох показників точності продемонстрували два ансамблеві методи (рис. 7.4 та 7.5). Принципи їх роботи зовсім різні, проте точність прогнозу задовільна. На рис. 7.6 візуалізовано результати роботи обох цих методів. Побудовані графіки розсіювання демонструють відношення двох змінних у вигляді точок на декартовій площині. В даному випадку оригінальні значення шуканої величини відкладено по осі *OX*, а її спрогнозовані значення – по осі *OY*. Кореляційне поле, утворене таким графіком, може демонструвати рівень точності обраної моделі машинного навчання. Очевидно, що чим вужче кореляційне поле (з боку бічної діагоналі), тим точніше працює обраний алгоритм машинного навчання. Відповідно, широке кореляційне поле демонструє незадовільні властивості регресора щодо прогнозування шуканого результату.

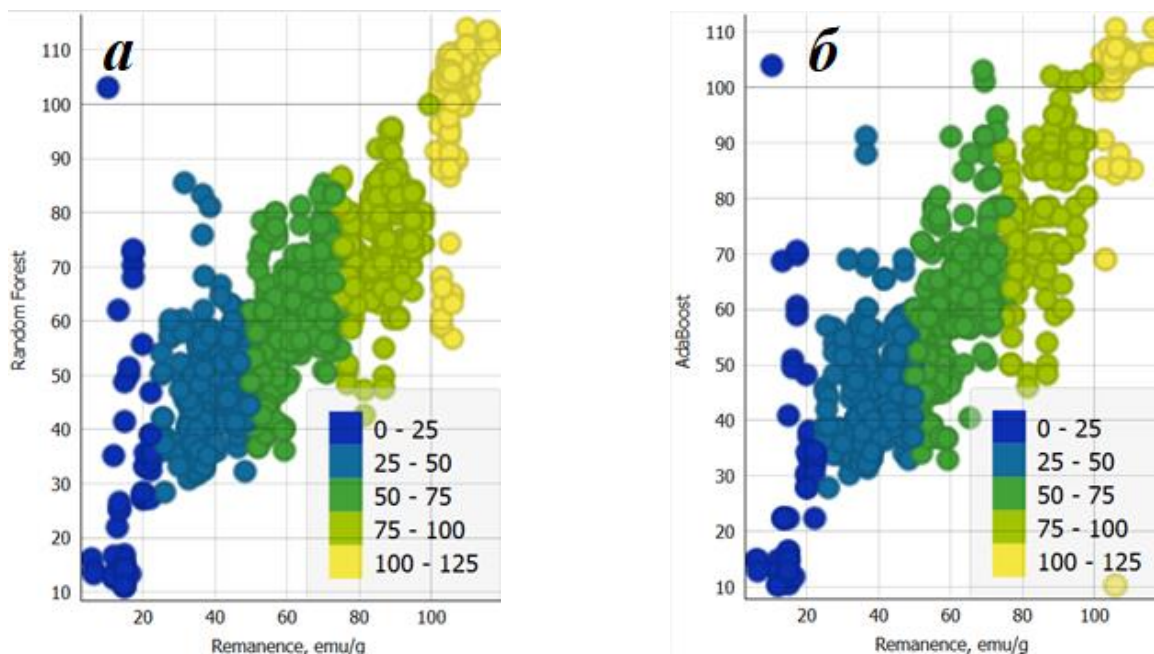


Рисунок 7.6 – Візуалізація точності прогнозування досліджуваних методів машинного навчання: *а* - *Random Forest*; *б* - *AdaBoost*

Як видно з рис. 7.6, вужче кореляційне поле демонструє саме алгоритм *Random Forest*. Це свідчить про більш точні результати прогнозу, що підтверджується і числовими результатами, зведеними у табл. 7.2 та на рисунках 7.4 і 7.5. Зважаючи на це, даний метод обрано як найбільш ефективний для розв'язання поставленої задачі.

Таким чином, моделювання роботи досліджуваних методів машинного навчання для розв'язання задачі прогнозування залишкової намагніченості феромагнітних сплавів системи Sm-Co продемонструвало задовільну точність роботи ансамблевих методів та методів на основі дерев рішень. Інші методи машинного навчання будували неадекватну (на основі індикатора R^2) модель. Найкращі результати продемонстрував алгоритм *Random Forest*, що свідчить про потенційну можливість його використання під час розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі РЗМ. Отримані дані дозволили спланувати подальші дослідження для підвищення точності прогнозування. Зокрема, запропоновано здійснити побудову ансамблів моделей машинного навчання з використанням стратегій стекінгу, бустингу та бегінгу.

7.2 Стекінгова модель для прогнозування коерцитивної сили сплавів системи Sm-Co

Ефективність застосування стекінгового підходу для прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі РЗМ оцінено на прикладі коерцитивної сили H_c [249]. У цьому випадку замість одиничних регресорів, які не продемонстрували високу ефективність роботи, було використано ансамблевий підхід. Він полягає у використанні набору базових класифікаторів, результати яких узагальнюються метарегресором, що повинно забезпечити підвищення точності порівняно з використанням одиничних моделей, які формують таку модель.

У даному випадку було запропоновано побудувати модель прогнозу на основі стекінгового підходу. Модель передбачає наявність базових N -алгоритмів, які формуватимуть стекінговий ансамбль. Результати їх роботи зважуватимуться метаалгоритмом. Саме результат роботи метаалгоритму і визначатиме результат розв'язання поставленої задачі. Спрощену структурно-логічну схему такого підходу наведено на рис. 7.7.

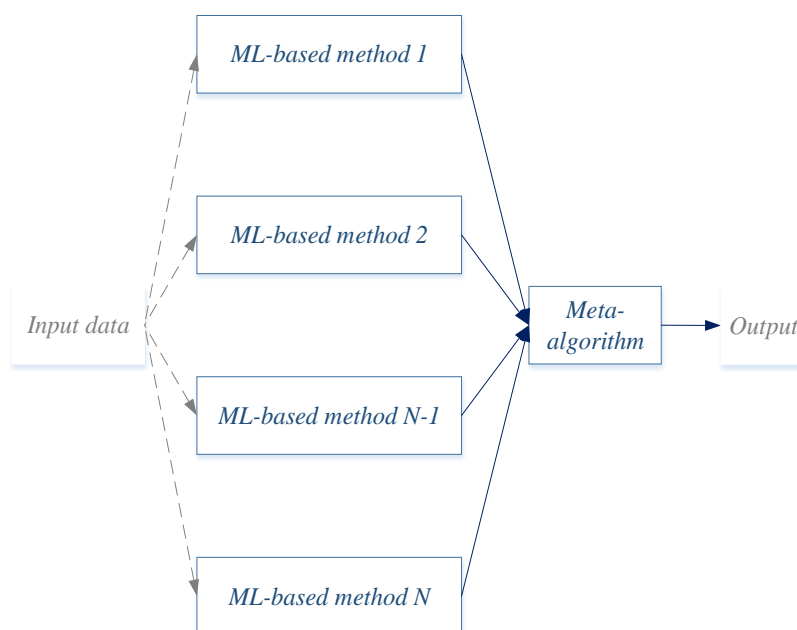


Рисунок 7.7 – Спрощена структурно-логічна схема гетерогенної стекінгової ансамблевої моделі

Як згадувалось вище, зібраний нами набір даних для розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co містить велику кількість незалежних атрибутів. Окрім цього, тут наявні складні і нелінійні, неочевидні та недосліджені взаємозв'язки між різними атрибутами. Безперечно, ряд, зокрема лінійних, методів машинного навчання не забезпечать достатню точність роботи. Якщо ж включати такі алгоритми у загальну модель ансамблю, то вони знизять точність її роботи. Саме тому доцільно здійснити попередній відбір базових алгоритмів, які формуватимуть стекінговий ансамбль, тобто провести попереднє моделювання алгоритмів машинного навчання та оцінку ефективності їх роботи на основі показників (7.1)-(7.4).

Приймаючи до уваги, що значення коефіцієнта детермінації R^2 , рівне 0,5, свідчить про адекватність обраної моделі для розв'язання задачі прогнозування, нами запропоновано включати алгоритм машинного навчання до стекінгової моделі за умови:

$$R^2 \geq 0.5. \quad (7.5)$$

Таким чином, запропоновану стекінгову модель сформує набір базових алгоритмів машинного навчання, які вже самі по собі забезпечують задовільні результати роботи. Проте їх сумісне використання шляхом зважування їх вихідних сигналів певним метаалгоритмом повинно забезпечити підвищення точності прогнозу.

Тобто в даному випадку проведено попередню оцінку точності роботи існуючих регресорів і вибір найкращих із них на основі (7.4) згідно критерію (7.5) для побудови стекінгової моделі. Результати роботи усіх досліджуваних методів на основі критеріїв (7.1)-(7.4) зведено у табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Результати прогнозування на основі критеріїв (7.1)-(7.4) із використанням усіх досліджуваних методів машинного навчання

Метод машинного навчання	Критерій ефективності			
	<i>MSE</i>	<i>RMSE</i>	<i>MAE</i>	R^2
Tree	71,317	8,445	5,822	0,413
SVR	95,180	9,756	6,540	0,217
SGD	76,139	8,726	5,782	0,374
Random Forest	49,713	7,051	4,473	0,591
Neural Network	55,655	7,460	4,995	0,542
Linear regression	75,630	8,697	5,951	0,378
Gradient Boosting	49,084	7,006	4,539	0,596
AdaBoost	48,092	6,935	4,273	0,604

Як видно з табл. 7.3, лінійна регресія, *SGD* та *SVR* демонструють найменшу точність роботи за усіма індикаторами. Дещо кращі результати отримано під час використання алгоритму *Tree*. Проте точність його роботи недостатня. Серед алгоритмів, які відповідають критерію (7.5), є ансамблеві методи та штучна нейронна мережа. Саме вони стали основою стекінгової моделі гетерогенних регресорів.

Стекінговий ансамбль розроблено на базі набору гетерогенних засобів машинного навчання: *Random Forest*; *AdaBoost*; *Gradient Boosting*; *Neural Network*. Як показало експериментальне оцінювання їх роботи, саме вони є адекватними моделями для розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co на основі зібраного набору даних. Три з них – це ансамблеві методи, два з яких побудовано на базі бустингового підходу. Окрім цього, елементом стекінгової моделі є також багаточаровий перцептрон.

Як метаалгоритм можна використовувати різні методи машинного навчання. Проте найбільш вживаними є логістична регресія (для задач класифікації) чи хребетна регресія (для задач прогнозування). Оскільки стекінговий віджет програмного забезпечення Orange по замовчуванню передбачає використання саме останнього, ми вирішили зупинитися на ньому. Блок-схема запропонованої ансамблевої моделі подана на рис. 7.8.

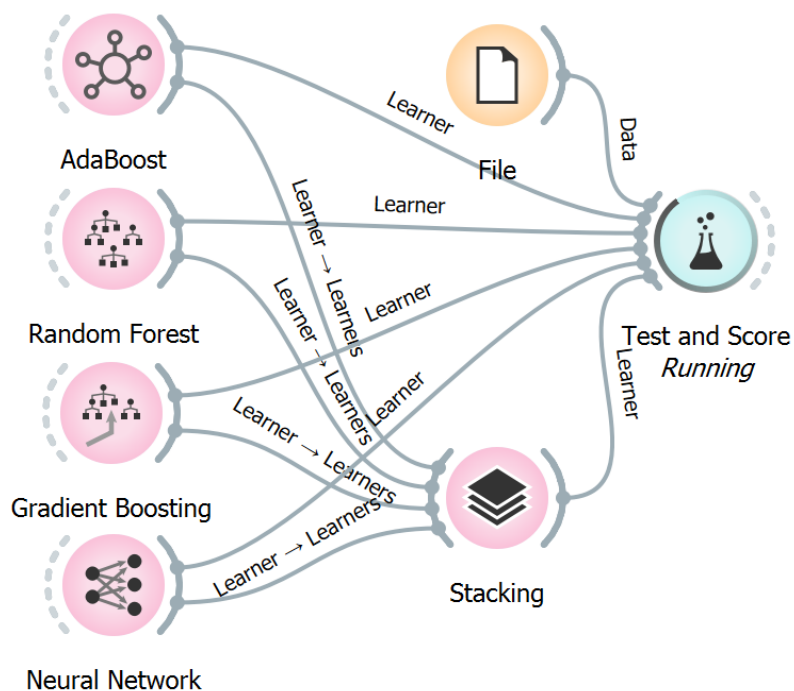


Рисунок 7.8 – Блок-схема запропонованої стекингової моделі для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co

Результати роботи розробленої стекингової моделі для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co на основі (7.1)-(7.4) зведено у табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Результати прогнозування із використанням стекингової моделі

Запропонована ансамблева модель	Індикатори ефективності			
	MSE	$RMSE$	MAE	R^2
	44,223	6,650	4,201	0,636

Як видно з табл. 7.4, запропонований підхід забезпечує високі показники точності. Для підтвердження ефективності роботи запропонованої моделі проведено порівняння результатів її роботи з результатами, отриманими з застосуванням існуючих методів. Зокрема, порівняння відбувалося з використанням базових регресорів, які формують запропонований ансамбль на основі (7.1) та (7.4). Алгоритми *SVR*, *SGD*, *Linear regression* та *Tree* до уваги не бралися через те, що значення індикатора (7.4) для цих методів є нижчим 0,5. Результати порівняння зведено на рисунках 7.9 та 7.10.

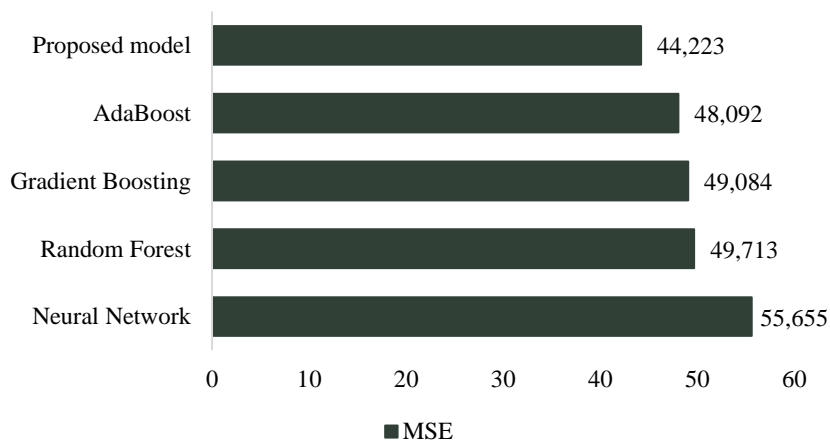


Рисунок 7.9 – Значення індикатора ефективності MSE для запропонованого ансамблю та окремих його компонентів

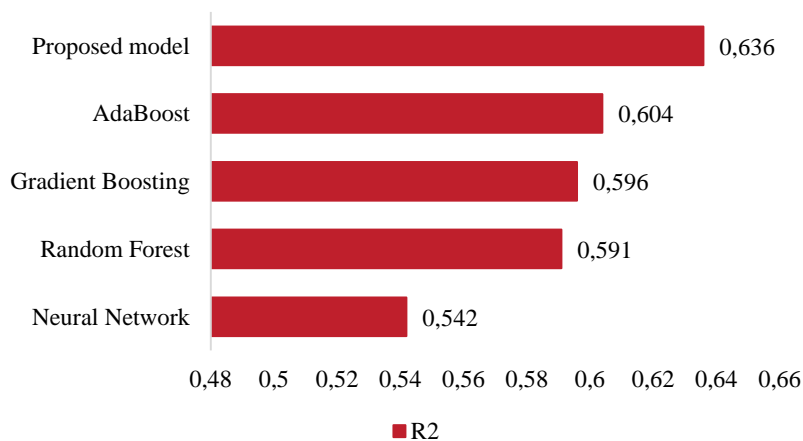


Рисунок 7.10 – Значення коефіцієнта детермінації R^2 для запропонованого ансамблю та окремих його компонентів

Як видно з рисунків 7.9 та 7.10, багатошаровий перцептрон демонструє найнижчі показники точності роботи порівняно з іншими членами ансамблю. Метод *Random Forest*, незважаючи на оптимальне значення кількості дерев, не перевершує результати алгоритмів на основі бустингового піходу. Саме *AdaBoost* та *Gradient Boosting* демонструють найменші похибки порівняно з усіма іншими компонентами ансамблю. Проте найвищу точність за усіма чотирма індикаторами ефективності отримано саме із використанням розробленого ансамблю. За рахунок зваження результатів роботи чотирьох відомих методів машинного навчання за допомогою *Ridge Regression* запропонована ансамблева схема

показала суттєве підвищення точності прогнозу коерцитивної сили. Це робить можливим її використання під час розв'язання прикладних задач матеріалознавства, зокрема для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co.

7.3 Прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co з використанням ансамблевих методів машинного навчання

Проведений нами огляд літературних джерел виявив, що у випадку сплавів системи Sm-Co існує доволі обмежена кількість джерел, які б містили всю необхідну для створення вихідної бази даних інформацію. З іншого боку, було встановлено, що практично в усіх розглянутих публікаціях магнітні властивості представлені коерцитивною силою H_c та залишковою намагніченістю M_r , тоді як дані стосовно намагніченості насичення M_s і максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ представлені меншою мірою [248]. При цьому найнедоступніші відомості стосуються значень $(BH)_{max}$. Так, у зібраному нами наборі даних значення H_c як цільової властивості наявне для усіх 419 спостережень, тоді як для $(BH)_{max}$ – лише для 190 векторів. Відомо, що одним з важливих факторів, що визначає можливість застосування засобів машинного навчання для розв'язання конкретних матеріалознавчих задач, є кількість наявних спостережень, включених у набір даних [128].

Експериментальні результати, отримані нами при побудові моделей для прогнозування коерцитивної сили та залишкової намагніченості сплавів системи Sm-Co, засвідчили достатню точність роботи стекінгової моделі. Проте така стратегія вимагає великих енергетичних та обчислювальних витрат для реалізації кожного окремого алгоритму зі стекінгу. Окрім цього, недоліком такого підходу є необхідність налаштування великої кількості різноманітних параметрів усіх методів, покладених в основу роботи стекінгу.

Разом з тим значне зменшення кількості векторів, які можуть використовуватись для прогнозування максимального енергетичного добутку, вимагає перевірки можливості застосування ансамблевих методів машинного навчання інших класів для прогнозування цієї властивості на основі зібраного набору даних. Необхідно звернути увагу на те, що сучасний розвиток обчислювального матеріалознавства спонукає застосовувати таку стратегію в різних прикладних областях, для яких характерною особливістю є обмежена кількість наявних спостережень. Проте подібні підходи в науковій літературі висвітлені недостатньо.

Основна відмінність набору даних використаного для прогнозування максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ від його повної версії полягає у тому, що він не містить векторів, для яких відсутні значення цієї властивості як цільового атрибуту, а у вхідних даних відсутня змінна, яка описує загальний вміст 3d-перехідних металів (Ti та Ni). Таким чином, сформований набір даних уміщує 190 спостережень, кожне з яких описується 30 змінними [250]. Необхідно відмітити, що збір більшої кількості даних – надзвичайно ресурсо-, часо- та матеріальнозатратна процедура. Відповідно, основне завдання полягало в успішному виконанні інтелектуального опрацювання короткого набору даних із отриманням точності прогнозу, достатньої для використання досліджуваної моделі на практиці.

Зібраний короткий набір даних суттєво нелінійний, тому застосування лінійних моделей не забезпечить достатньої точності прогнозу. До того ж, більшість одиничних моделей, а також штучних нейронних мереж характеризуються явищем перенавчання під час опрацювання короткого набору даних. Незважаючи на це, модель інтелектуального аналізу повинна:

- ефективно опрацьовувати короткі набори даних, із великою кількістю незалежних атрибутів, які характеризуються складними взаємозв'язками;

- забезпечувати якомога вищу точність прогнозування;
- забезпечувати мінімальний час тривалості процедури навчання.

Саме тому нами було обрано стратегію ансамблевого навчання, яка окрім зменшення вищевказаних недоліків здатна забезпечити зменшення дисперсії й уникнення перенавчання. На основі попередніх результатів, а також порівняльного аналізу переваг та недоліків різних стратегій ансамблювання методів машинного навчання, для прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co було запропоновано використати удосконалену бутстрепову агрегацію (*Bootstrap Aggregation*) або беггінг (*Bagging*) [251], а також бустингову стратегію (*Boosting*) [252].

Базовий варіант ансамблювання на основі стратегії беггінгу передбачає використання декількох алгоритмів (переважно дерев рішень) на невеликих частинах вибірки та узагальнення результату. Такий підхід забезпечує зменшення дисперсії і, як наслідок, – зменшення ефекту перенавчання, який є типовим при опрацюванні коротких наборів даних. Проте основною проблемою такого підходу є те, що він використовує жадібний алгоритм для змінного розділення вибірки. Таким чином, дерева рішень подібного ансамблю можуть бути дуже структурно подібними і мати високу кореляцію у своїх прогнозах. Саме тому ми використали особливості стратегії беггінгу, яка успішно реалізована в алгоритмі Random Forest [253]. В основі такого підходу покладено дуже просту процедуру випадкової вибірки ознак (замість вибору найбільш оптимальної точки розділення, як у базовому беггінгу), що забезпечує отримання прогнозів з різних піддерев рішень, які слабо корелюють. Це забезпечує успіх досліджуваного алгоритму під час розв'язання задач регресії і класифікації в різних прикладних областях. Серед параметрів роботи алгоритму Random Forest, встановлених експериментальним шляхом, які забезпечують найвищу точність роботи, є такі:

trees number = 10000;

subset that don't slipped = 5.

Як і в попередніх випадках, для повнішої оцінки ефективності роботи досліджених методів використовували метрики на основі (7.1)-(7.4). Результати моделювання при десятикратній кросвалідації зведено у табл. 7.5.

Таблиця 7.5 – Похибки роботи досліджуваного методу

Показник точності	Алгоритм Random Forest
<i>MSE</i>	18,963
<i>RMSE</i>	4,355
<i>MAE</i>	3,029
R^2	0,787

Як видно з отриманих результатів, застосування стратегії беггінгу, реалізованої через алгоритм *Random Forest*, демонструє хороші результати при розв'язанні задачі прогнозування максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ феромагнітних сплавів на основі системи Sm-Co. Зокрема, адекватність досліджуваної моделі за умов опрацювання короткого набору даних (лише 190 спостережень) підтверджено високим значенням коефіцієнта детермінації R^2 . Окрім цього, не спостерігається явище перенавчання, яке характерне під час опрацювання коротких наборів даних. Це пояснюється особливостями алгоритму *Random Forest*, якому притаманне ефективне опрацювання коротких наборів даних зі зменшенням дисперсії та здатності до перенавчання [254, 255].

Бустингова стратегія ансамблювання методів машинного навчання полягає у побудові та використанні набору слабких класифікаторів, які дещо краще класифікують об'єкти, ніж випадкове вгадування та врахування їх відповіді при конструюванні більш сильніших класифікаторів. Таким чином, гіпотеза бустингу передбачає ітеративний процес навчання слабких класифікаторів та збір їх у один сильний класифікатор. Метою застосування такого підходу є суттєве зменшення дисперсії в алгоритмі машинного навчання під наглядом. Це істотно

підвищує точність роботи класифікаторів чи регресорів на основі використання цієї стратегії ансамблювання.

До недоліків такого підходу слід віднести ітераційність процедури навчання та послідовну роботу бустингового алгоритму, що суттєвим чином впливає на швидкодію роботи подібних методів. Проте у випадках, коли пріоритетним є саме точність роботи, а набори даних для опрацювання невеликі, така стратегія цілком себе виправдовує.

Серед великої кількості подібних методів, які, по суті, відрізняються лише деякими елементами алгоритму, нами досліджено один із найперших бустингових методів машинного навчання – *Gradient Boosting*. У його основу покладено ідею послідовного використання слабких моделей та врахування виходів попередньої для підвищення точності наступної. Такий підхід повинен забезпечити можливість навчання кожної наступної моделі на помилках попередньої. Як слабкі класифікатори, як правило, використовують дерева рішень.

Важливим кроком алгоритму є визначення етапу його зупинки. Іншими словами – на якому кроці послідовного включення і навчання слабких класифікаторів для побудови найсильнішого, тобто найбільш точного, слід зупинитися. В цьому випадку, під час визначення та мінімізації функції втрат, використовується алгоритм градієнтного спуску, який є досить швидким та відносно точним і забезпечує швидкий пошук мінімального значення обраної користувачем функції втрат.

Блок-схему процесу моделювання з використанням програмного середовища Orange наведено на рис. 7.11. Для забезпечення надійності результатів моделювання оцінка ефективності досліджуваних моделей відбувалася з використанням процедури десятикратної кросвалідації. Для всебічного аналізу отриманих результатів оцінка ефективності досліджуваних моделей відбувалася із використанням чотирьох різних показників точності на основі (7.1)-(7.4). Для унаочнення отриманих результатів та можливості візуального порівняння ефективності роботи

різних моделей машинного навчання результати їх роботи візуалізовано у вигляді графіків розсіювання.

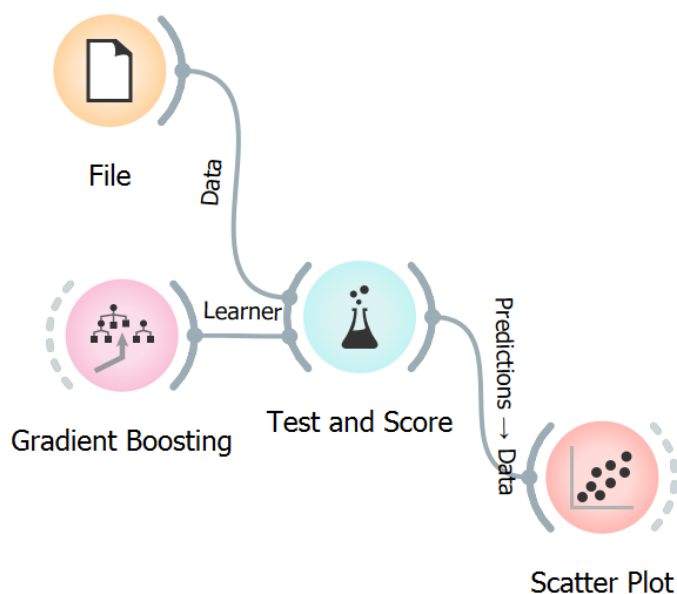


Рисунок 7.11 – Блок-схема процесу моделювання з використанням програмного продукту Orange

У результаті моделювання, при використанні десятикратної крос-валідації, отримано значення метрик (7.1)-(7.4), які зведено у табл. 7.6.

Таблиця 7.6 - Похибки роботи досліджуваного методу

Метод	Показники точності			
	<i>MSE</i>	<i>RMSE</i>	<i>MAE</i>	R^2
Gradient Boosting	17,966	4,239	2,885	0,798

Слід зазначити, що значення оптимальних параметрів методу є такі:

- maximal number of trees = 10000;
- limit depth of individual trees = 5;
- minimal number of trees for splitting subsets = 2;
- learning rate = 0.1.

Для демонстрації ефективності застосування досліджуваних методів здійснено порівняння ефективності їх роботи з іншими методами цього ж та інших класів. При цьому також застосовувалася десятикратна крос-валідація з метою отримання достовірних результатів, які узагальнено в табл. 7.7.

Таблиця 7.7 – Порівняння ефективності різних методів машинного навчання

Метод	Показники точності			
	<i>MSE</i>	<i>RMSE</i>	<i>MAE</i>	R^2
Tree	41,232	6,421	4,692	0,556
SVM	39,048	6,249	5,128	0,580
SGD	33,230	5,765	4,162	0,642
Linear regression	32,500	5,701	4,356	0,650
AdaBoost	20,362	4,512	2,981	0,781
Random Forest	20,049	4,478	3,162	0,787
Gradient Boosting	17,966	4,239	2,885	0,798

З результатів, поданих у табл. 7.7, можна стверджувати таке:

1. Усі досліджувані моделі демонструють адекватність (коефіцієнт детермінації R^2 більше 0,5). Це свідчить про можливість використовувати інструментарій машинного навчання для успішного розв'язання задачі прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co.

2. Найбільш точні результати отримано під час використання ансамблевих методів. Це підтверджує гіпотезу про те, що стратегія ансамблювання під час розв'язання поставленої задачі цілком себе виправдала.

3. Найвищі показники точності за усіма чотирма метриками (7.1)-(7.4) під час розв'язання поставленої задачі отримано з використанням бустингової моделі на основі *Gradient Boosting*.

На рис. 7.12 показано діаграми розсіювання для трьох ансамблевих методів, які забезпечують найвищі показники точності прогнозування максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$ феромагнітних сплавів системи Sm-Co. Отримані дані свідчать, що досліджувана бустингова модель демонструє найменший розкид значень – найвужче кореляційне поле порівняно з двома іншими ансамблевими методами, що також підтверджується і числовими значеннями показників точності (рис. 7.12 а, табл. 7.7). Таким чином, ансамблева модель на основі бустингу може

успішно застосовуватися під час розв'язання задачі прогнозування максимального енергетичного добутку сплавів системи Sm-Co.

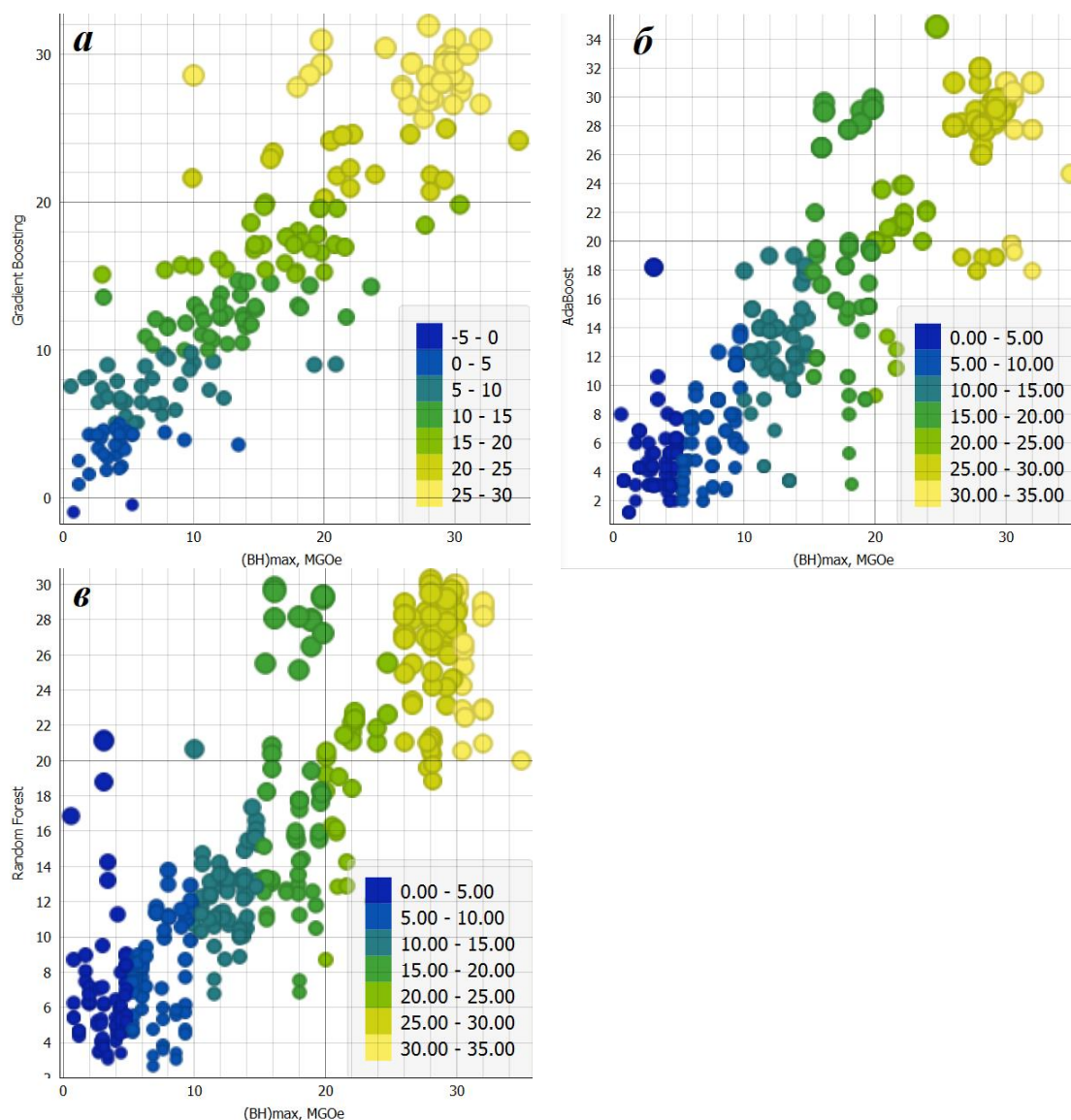


Рисунок 7.12 – Візуалізація точності прогнозування досліджуваних методів машинного навчання: *a* – *Gradient Boosting*; *б* – *AdaBoost*; *в* – *Random Forest*

Тобто в даному випадку підтверджено попередньо отримані нами результати стосовно ефективності застосування стратегії на основі ансамблевого навчання для розв'язання задачі прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co за умов наявності обмеженої кількості вихідних даних. Оскільки класичні методи машинного навчання не завжди забезпечують достатній рівень точності під час розв'язання задачі регресії (що і підтверджено отриманими результатами),

нами використано бустингову стратегію ансамблювання методів машинного навчання, а саме метод *Gradient Boosting*. Обраний метод продемонстрував найвищу точність розв'язання поставленої задачі, порівняно з класичними методами машинного навчання, що відкриває ряд переваг його застосування під час вирішення прикладних задач обчислювального матеріалознавства.

Серед обмежень запропонованого підходу слід відзначити, що бустингова стратегія машинного навчання порівняно з одиничними алгоритмами вимагає значно більших обчислювальних та часових ресурсів для реалізації процедури навчання моделі. Однак за умов наявності невеликих наборів даних, що є типовим для багатьох задач прикладного матеріалознавства, такий підхід цілком себе виправдовує.

Висновки до розділу 7

Для розробки моделі машинного навчання, здатної з високою точністю прогнозувати магнітні властивості феромагнітних сплавів системи Sm-Co, зібрано набір даних з більш ніж 400 спостережень з різних літературних джерел. Проведено експериментальне порівняння вісьмох існуючих методів машинного навчання та встановлено точність їх роботи на основі показників MSE , $RMSE$, MAE та R^2 . Показано, що прості методи машинного навчання не забезпечили достатньої точності прогнозу. Проте це вдалося реалізувати з використанням ансамблевих методів. При цьому вибір оптимальних методів машинного навчання для побудови ансамблевої моделі здійснено на основі коефіцієнта детермінації ($R^2 > 0,5$), що дозволило суттєво підвищити точність розв'язання поставленої задачі. Побудова ансамблевої моделі здійснювалась із застосуванням стратегій скетінгу, бустингу та бегінгу. Як гетерогенні елементи ансамблевих моделей використано *Neural Networks*, *AdaBoost*, *Gradient Boosting* та алгоритм *Random Forest*. Експериментально встановлено суттєве підвищення точності роботи запропонованої схеми при прогнозуванні магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co.

Слід зазначити, що алгоритм *Random Forest* як основа ансамблевих моделей, побудованих із застосуванням стратегій скетінгу та бегінгу, продемонстрував найкращі результати роботи при прогнозуванні магнітних властивостей. У випадку розв'язання задачі прогнозування максимального енергетичного добутку з використанням бустингової стратегії ансамблювання методів машинного навчання за умов наявності короткого набору даних (190 спостережень) точність роботи алгоритму *Random Forest* дещо поступається методу *Gradient Boosting*.

Разом з тим слід звернути увагу на те, що запропонований підхід вимагає значних часових, енергетичних та обчислювальних витрат порівняно з одиничними методами машинного навчання. Однак при вирішенні прикладних задач, які характеризуються складністю,

нелінійністю, неочевидністю та невизначеністю взаємозв'язків, а також за наявності обмеженої вибірки даних він цілком себе виправдовує.

Таким чином, на основі отриманих результатів зроблено такі висновки:

1. Для розробки моделі прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів системи Sm-Co створено експериментальну базу вихідних даних, що складається з 419 спостережень, кожне з яких описується 31 незалежною змінною. Вхідні дані характеризують хімічний та фазовий склад сплавів, спосіб отримання матеріалу, наявність текстури та особливості мікроструктури. Цільові атрибути – значення коерцитивної сили H_c , залишкової намагніченості M_r та максимального енергетичного добутку $(BH)_{max}$.

2. Встановлено, що прості методи машинного навчання не дозволяють здійснювати прогнозування магнітних властивостей Sm-Co сплавів з необхідною точністю. Це пов'язано із специфічністю незалежних атрибутів, які характеризуються складними, нелінійними, неочевидними та недослідженими взаємозв'язками.

3. Показано, що застосування ансамблевих методів машинного навчання дозволяє з високою точністю розв'язувати задачу прогнозування магнітних властивостей сплавів на основі системи Sm-Co. Інші методи машинного навчання будують неадекватну модель, про що свідчить значення коефіцієнта детермінації R^2 нижче 0,5.

4. Порівняння експериментальних результатів ефективності застосування різних стратегій ансамблювання методів машинного навчання свідчить, що найбільш ефективним для прогнозування магнітних властивостей сплавів системи Sm-Co є моделі на основі алгоритму *Random Forest*. У випадку опрацювання короткого набору даних із 190 спостережень точність роботи алгоритму *Random Forest* за значенням коефіцієнта детермінації R^2 незначно поступається методу *Gradient Boosting* (0,787 порівняно з 0,798).

5. На основі порівняння таких показників точності роботи ансамблевих методів машинного навчання, як середньоквадратична похибка (MSE), кореневе середньоквадратичне відхилення ($RMSE$), середня абсолютна похибка (MAE) та коефіцієнт детермінації (R^2), запропоновано застосовувати алгоритм *Random Forest* для вирішення прикладних задач матеріалознавства, включаючи прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ.

6. Використання ансамблевих методів обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких учнів (дерев рішень) дозволило на 12-15 % підвищити точність прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ без додаткового проведення тривалих та дорогавартісних експериментальних досліджень.

ВИСНОВКИ

Комплексний підхід до систематичного вивчення ініційованих воднем фазових перетворень у сплавах на основі рідкісноземельних і перехідних металів систем La-Ni-Co, La-Nd-Ni-Al, Sm-Co і Nd-Fe-B, у поєднанні із застосуванням засобів обчислювального інтелекту для прогнозування експлуатаційних властивостей, дозволив запропонувати концепцію водневої обробки, яка ґрунтується на регулятивному механізмі цілеспрямованої зміни мікроструктури, фазового складу та технологічних параметрів. Розроблені алгоритми машинного навчання дозволяють оптимальним чином підібрати режими (*звичайний* чи *солід* ГДДР, помел у водні, термічна обробка у водні чи вакуумі, а також їх різноманітне поєднання) та параметри (тиск водню, частота обертання камери планетарного млина, максимальна температура нагріву, тривалість витримки) водневої обробки, які забезпечують отримання заданих властивостей на основі попередньо встановлених експериментальним шляхом закономірностей зміни фазового складу, кристалографічних характеристик, параметрів мікроструктури та особливостей формування кристалографічної текстури. Отримані результати узагальнено у висновках.

1. Експериментально підтверджено, що необхідною умовою текстурування сплавів на основі рідкісноземельних та перехідних металів у результаті водневої обробки методом ГДДР є наявність фрагментів основної фази серед продуктів її диспропорціонування. Залишки цієї фази служать центрами зародження і росту рекомбінованих зерен, що сприяє появі кристалографічної анізотропії.

2. Встановлено, що диспропорціонування феромагнітних сплавів на основі РЗМ супроводжується утворенням навколо зерен основної фази своєрідної області, яка складається з механічної суміші високодисперсних продуктів диспропорціонування, в комірках якої розташовуються залишки недиспропорціонованої фази.

3. Показано можливість повного диспропорціонування високостабільної феромагнітної фази SmCo_5 за низьких тисків водню і встановлено, що для завершення цієї реакції достатньо тисків водню 0,4...0,5 МПа та витримки впродовж 2...5 год при 640 °С.

4. Застосування водневої обробки методом *солід* ГДДР дозволяє суттєво підвищити магнітні властивості магнітів з промислового сплаву КС37. При цьому за температури рекомбінування 800 °С отримано зростання значення коерцитивної сили від 16 до 37 кЕ.

5. Виявлено, що тиск водню під час помелу сплаву КС37 визначальним чином впливає на фазовий склад отримуваних порошків, а тривалість помелу відіграє ключову роль у формуванні кристалографічної текстури. Встановлено оптимальні з практичної точки зору параметри помелу, які забезпечують збереження фази SmCo_5 та найвищий параметр текстури – тиск водню під час помелу 0,35 МПа, частота обертання камери млина 100 об./хв, тривалість помелу 40 хв.

6. Застосування комбінованого способу водневої обробки, що поєднує помел у водні з частотою 100 об./хв упродовж 40 хв з подальшим застосуванням *солід* ГДДР за тиску водню 0,4 МПа, дозволяє отримати найвищі значення магнітних властивостей у промисловому сплаві КС37. Зокрема, за температури рекомбінування під час *солід* ГДДР 950 °С отримано найвище значення коерцитивної сили ~ 41 кЕ.

7. Встановлено умови диспропорціонування сплавів системи Nd-Fe-B, які забезпечують наявність залишків основної феромагнітної фази $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ серед продуктів взаємодії – обробка за режимом *солід* ГД за тиску водню 0,05 МПа та максимальної температури нагріву 760 °С. У результаті помелу в водні спостерігається висока схильність до агломерації високодисперсних частинок порошку даної групи сплавів, а також повне диспропорціонування основної фази та окиснення порошків під час подальшої обробки методом *солід* ГДДР.

8. Встановлено особливості реалізації комбінованої водневої обробки сплавів системи Nd-Fe-B. Показано необхідність застосування поверхнево активної речовини для запобігання агломерації високодисперсних частинок порошків під час помелу. Для забезпечення часткового диспропорціонування феромагнітної фази та уникнення окиснення порошків під час наступної воднево-вакуумної обробки слід застосовувати наступний підхід. Здійснювати комплексне легування сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ залізом та цирконієм (Fe + Zr) для здрібнення мікроструктури, формування двофазного стану та сповільнення реакції диспропорціонування. Мелені порошки необхідно обробляти у водні за таким режимом: нагрів до 600 °C за тиску водню 0,25 МПа, зниження тиску до 0,05 МПа та продовження нагріву до 760 °C.

9. Розроблено три способи формування анізотропної дрібнозеренної структури: воднево-вакуумною термічною обробкою (патент України № 96810), помелом у водні (патент України № 96811) та ГДДР під низьким тиском водню (патенти України № 102899 та № 106651). Змінюючи технологічні параметри реалізації способів, можна цілеспрямовано керувати часткою основної феромагнітної фази, розмірами структурних складових, параметром текстури та магнітними властивостями. Зокрема, залежно від умов помелу та режимів ГДДР коерцитивна сила феромагнітного сплаву КС37 знаходиться в межах від 11,2 до 40,7 кЕ. Обробка пресовок сплавів системи Nd-Fe-B дозволяє не лише сформувати дрібнозеренну анізотропну структуру, а й одночасно домогтися спікання частинок порошку (патент України № 116890).

10. Для розробки алгоритму комп'ютерного моделювання магнітних властивостей РЗМ-вмісних сплавів створено експериментальну базу даних залежності магнітних властивостей (коерцитивна сили H_c , залишкова намагніченість M_r та максимальний енергетичний добуток $(BH)_{max}$) сплавів системи Sm-Co від їх хімічного та фазового складів, наявності текстури, параметрів мікроструктури та способу отримання.

11. Розроблена модель прогнозування магнітних властивостей з використанням ансамблевих методів машинного навчання на основі алгоритму Випадкового Лісу (*Random Forest*) демонструє достатню точність роботи та може бути використана для розв'язання прикладних задач матеріалознавства. Використання ансамблевих методів обчислювального інтелекту на основі агрегування слабких регресорів (дерев рішень) дозволило на 12-15 % підвищити точність прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі РЗМ. Це дозволяє здійснювати вибір оптимальних режимів водневої обробки для отримання заданих експлуатаційних властивостей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Goltsov V.A. Hydrogen-induced phase transformations: a base for a new sphere of the science of metals (an analytical review). *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 58, No 11-12. P. 681-689.
2. Eliaz N., Eliezer D., Olson D.L. Hydrogen-assisted processing of materials. *Materials Science and Engineering*. 2000. Vol. 289, No 1-2. P. 41-53.
3. Kasper T. Møller, Torben R. Jensen, Etsuo Akiba, Hai-wen Li. Hydrogen - A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017. Vol. 27, No 1. P. 34-40.
4. Sharma S., Ghoshal S.K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43. P. 1151-1158.
5. Froes F.H., Senkov O.N., Qazi J.I. Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: thermohydrogen processing. *International Materials Reviews*. 2004. Vol 49, No 3-4. P. 227-245.
6. Senkov O.N., Jonas J.J., Froes F.H., Organomet J. Recent advances in the thermohydrogen processing of titanium alloys. *JOM*. 1996. Vol. 48, No 7. P. 42-47.
7. Kerr W.R. et al., in: H. Kimura, O. Izumi (Eds.). *Titanium 1980: Science and Technology: Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium*. May 19-22, 1980, Kyoto, Japan, 1980. P. 2477.
8. Lederich R.J. et al., in: D.F. Hasson, C.H. Hamilton (Eds.). Influence of hydrogen additions on high-temperature superplasticity of titanium alloys : *Advanced Processing Methods for Titanium*, New York: AIME, 1982. P. 115-128.
9. Eliezer D., Eliaz N., Senkov O.N., Froes F.H. Positive effects of hydrogen in metals. *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 280, No 1. P. 220-224.
10. Dong H., Thompson A.W. Effects of hydrogen on thermally activated dislocation motion in iron. *Materials Science and Engineering: A*. 1994. Vol. 188, No 1-2. P. 43-49.

11. Wilcox B.A., Huggins R.A. Effect of hydrogen on dislocation locking in niobium. *Journal of the Less Common Metals*. 1960. Vol. 2, No 2-4. P. 292-303.

12. Sagues A.A., Ulitchny M.G., Gibala R. in: Thompson A.W., Bernstein I.M. (Eds.). Effect of hydrogen on the behaviour of materials : *Proceedings of the International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, Jackson Lake Lodge, Moran, WY, September 7-11, 1975, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1976, P. 390.

13. Ceniga, L., Kováč, F. Influence of annealing and hydrogenation-dehydrogenation processes on internal stresses and barkhausen noise of Fe₈₃B₁₇ amorphous alloy. *Journal of Materials Science*. 2001. Vol. 36. P. 4125-4129.

14. Fukai Y. *The metal-hydrogen system under high hydrogen chemical potentials* : Proceedings of 3rd International Workshop on Water Dynamics, Sendai (Japan), 16-17 November, 2005. *AIP Conf. Proc.*, 2006. Vol. 833. P. 187-189.

15. Oesterreicher H., Clinton J., Bittner H. Hydrides of La-Ni compounds. *Materials Research Bulletin*. 1976. Vol. 11, No 10. P. 1241-1247.

16. Malik S.K., Wallace W.E. Hydrogen absorption and its effect on structure and magnetic behavior of GdNi₂. *Solid State Communications*. 1977. Vol. 24, No 6. P. 417-419.

17. Robert C., Bowman Jr. Preparation and Properties of Amorphous Hydrides. *Materials Science Forum*. 1988. Vol. 31. P. 197-228.

18. Aoki K., Yanagitani A., Li X.G., Masumoto T. Amorphization of RFe₂ Laves phases by hydrogen absorption. *Materials Science and Engineering*. 1988. Vol. 97. P. 35-38.

19. Chung U.I., Kim Y.G., Lee J.Y. General features of hydrogen-induced amorphization in RM₂ (R = rare earth, M = transition element) Laves phases. *Philosophical Magazine B*. 1991. Vol. 63, No 5. P. 1119-1123.

20. Schnurnberger W., in: Winter C.J., Nitsch J. (Eds.). Hydrogen as an Energy Carrier, Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 56-75.

21. Roth S. Effect of annealing in hydrogen on composition and properties of rapidly quenched Fe-Co-B and Fe-B-Si alloy ribbons. *Materials Science and Engineering A*. 1997. Vol. 226-228.

22. Williams L.O. Hydrogen power: An introduction to hydrogen energy and its applications. Pergamon, UK. 1980. p. 213.

23. Rare earth metal alloy magnets: Patent 1554384 United Kingdom. No 15854/77; filed 15 April 1977; published 17 Oct. 1979.

24. Harris I.R., McGuinness P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets. *Journal of the Less Common Metals*. 1991. Vol. 172-174, No 3. P. 1273-1284.

25. Takeshita T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 231, No 1-2. P. 51-59.

26. Дурягіна З.А., Тростянчин А.М. Рідкісноземельні метали / *Торговельне підприємництво: механізми розвитку і фінансової підтримки: монографія* // за наук. ред. д-ра екон. наук С. В. Князя. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2015. С. 318-343.

27. Михайлов В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика. Киев : Киевский университет, 2010. 223 с.

28. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов : Учебник для вузов. Изд. 2-е., перераб. и доп. Москва : Metallurgy, 1991. 432 с.

29. Massari S., Ruberti M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*. 2013. Vol. 38, No 1. P. 36-43.

30. Coey J.M.D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. *Engineering*. 2020. Vol. 6, No 2. P. 119-131.

31. Lys A., Fadonougbo J.O., Faisal M., Suh J.-Y.; Lee, Y.-S.; Shim, J.-H., Park J., Cho Y.W. Enhancing the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: A short review. *Hydrogen*. 2020. Vol. 1, No 1. P. 38-64.

32. Strozi R.B., Ivanisenko J., Koudriachova N., Huot J. Effect of HPT on the first hydrogenation of LaNi_5 metal hydride. *Energies*. 2021. Vol. 14, No 20. 6710.
33. Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M. et al. Materials for hydrogen-based energy storage - past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 827. 153548.
34. Sugimoto S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. Vol. 44, No 6. 064001.
35. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, No 7. P. 821-842.
36. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap. *Scripta Materialia*. 2012. Vol. 67, No 6. P. 524-529.
37. Тростянчин А.М. Вплив водневої обробки на структуру і властивості промислових магнітних сплавів на основі систем Sm-Co і Dd-Fe-B : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01. Львів, 2005. 117 с.
38. Okamoto H. Co-Sm (Cobalt-Samarium). *J. Phase Equilib. Diffus.* 2011. Vol. 32. P. 165-166.
39. Федоров В., Тростянчин А., Замора Я. Застосування водню в процесах обробки постійних магнітів на основі рідкісноземельних металів. *Вісник тернопільського державного університету*. 2007. Т. 12, № 2. С. 5-41.
40. Cataldo L., Lefevre A., Ducret A. et al. Binary system Sm-Co: revision of the phase diagram in the Co rich field. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. Vol. 241, No 1-2. P. 216-223.
41. Buschow K.H.J., Van Der Goot A.S. Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt. *Journal of The Less-Common Metals*. 1968. Vol.14, No 5. P. 525-528.
42. Kumar K., Das D., Wettstein E. High coercivity, isotropic plasma sprayed samarium-cobalt magnets. *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol. 49, No 3. P. 2052-2057.

43. Ge W.Q., Wu C.H., Chuang Y.C. Reinvestigation of the Sm-Co binary system. *International Journal of Materials Research*. 1993. Vol. 84, No. 3. P. 165-169.

44. Stadelmaier H.H., Reinsch B., Petzow G. Samarium-cobalt phase equilibria revisited; relevance to permanent magnets. *Materials Research and Advanced Techniques*. 1998. Vol. 89, No 2. P. 114-118.

45. A.E. Ray. Review of the binary rare earth-cobalt alloy system. *Cobalt Abstr.* 1974, No 1. P.13-20.

46. Buschow K.H.J., Van Der Goot A.S. Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt. *Journal of the Less Common Metals*. 1968. Vol. 14, No 3. P. 323-328.

47. Cataldo L., Lefèvre A., Ducret F. Binary system Sm-Co: revision of the phase diagram in the Co rich field. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. Vol. 241, No 1-2. P. 216-223.

48. Buschow K.H.J., Den Broeder F.J.A. The cobalt-rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams. *Journal of the Less-Common Metals*. 1973. Vol. 33, No 2. P. 191-201.

49. Den Broeder F.J.A., Buschow K.H.J. Coercive force and stability of SmCo_5 and GdCo_5 . *Journal of the Less-Common Metals*. 1972. Vol. 29, No 1. P. 65-71.

50. Streever R.L. Individual Co site contributions to the magnetic anisotropy of RCo_5 compounds and related structures. *Physical Review B*. 1979. Vol. 19, No 5. P. 2704-2711.

51. Che G., Liang J., Wang X. Phase diagram of Nd-Fe-B ternary system. *Scientia sinica. Series A. Mathematical, physical, astronomical and technical sciences*. 1986. Vol. 29, No 11. P. 1172-1185.

52. Onodera H., Yamaguchi Y., Yamamoto H. Magnetic properties of a new permanent magnet based on a Nd-Fe-B compound (neomax). I. Mössbauer study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1984. Vol. 46, No 1-2. P. 151-156.

53. Sagawa M., Fujimura S., Togawa N., Yamamoto H., Matsuura Y. New material for permanent magnet on base of Nd and Fe. *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 55, No 6. P. 2083-2087.

54. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. Москва : Металлургия, 1989. 496 с.

55. Brekharya G.P., Vasil'yeva Ye.A., Nemoshkalenko V.V., Koney N.N., Savin V.V. Influence of heat treatment on the structure and properties of permanent Fe-Nd-B magnets. *Physics of Metals and Metallography*. 1990. Vol. 70, No 6. P. 56-63.

56. Brekharya G.P., Vasil'eva E.A., Girzhon V.V., Zaryanov M.L., Savin V.V. Influence of thermocyclic treatment on structure and properties of Fe-Nd-B permanent magnets. *Physics of Metals and Metallography*. 1993. Vol. 76, No 2. P. 129-133.

57. Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K. Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet. *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60, No 3. P. 819-830.

58. Givord D., Tenaud P. Coercivity mechanisms in ferrite and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo₅, Nd-Fe-B). *IEEE Transactions on Magnetics*. 1988. Vol. 24, No 2. P. 1921-1923.

59. Kneller E.F., Hawig R. The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1991. Vol. 27, No 4. P. 3588-3600.

60. Principi G., Agresti F., Maddalena A., Lo Russo S. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*. 2009. Vol. 34, No 12. P. 2087-2091.

61. Lamichanne M., Rai B.K., Mishra S.R., Nguyen V.V., Liu J.P. Magnetic properties hard-soft SmCo₅-FeNi and SmCo₅-FeCo composites prepared by electroless coating technique. *Open Journal of Composite Materials*. 2012. Vol. 2. P. 119-124.

62. Kuijpers F.A. RCo₅-H and related systems. Philips Res. Rep., Suppl. 1973. No 2. 102 p.
63. Kuijpers F.A., van Mal H.H. Sorption hysteresis in the LaNi₅-H and SmCo₅-H systems. *Journal of The Less-Common Metals*. 1971. Vol. 23, No 4. P. 395-398.
64. Sharma V.K., Kumar E.A. Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, No 11. P. 5888-5898.
65. Bronoel G., Sarradin J., Bonnemay M., Percheron A., Achard J.C., Schlapbach L. A new hydrogen storage electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1976. Vol. 1, No 3. P. 251-254.
66. Lichtenberg F., Köhler U., Fölzer A., Adkins N.J.E., Züttel A. Development of AB₅ type hydrogen storage alloys with low Co content for rechargeable Ni-MH batteries with respect to electric vehicle applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. V.253-254. P. 570-573.
67. Latroche M., Joubert J.-M., Guégan A.P., Isnard O. In situ neutron diffraction study of deuterium gas absorption by AB_{5+y} alloys used as negative electrode materials for Ni-MH batteries. *Physica B: Condensed Matter*. 2004. Vol. 350, No 1-3. P. e427-e430.
68. Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Solonin S.M., Kolomiets L.L., Savin V.V., Bratanich T.I. Button-cell for hearing aid apparatus based on gas atomized powders of hydriding alloy La-Ni-Co-Al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1999. V. 24, No 2. P. 277-282.
69. Tousignant, M., Huot, J. Hydrogen sorption enhancement in cold rolled LaNi₅. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 595. P. 22-27.
70. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 253-254. P. 70-79.
71. Coehoorn R., de Mooij D.B., de Waard C. Meltspun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1989. Vol. 80, No 1. P. 101-104.

72. Hadjipanayis G.C., Gong W. Magnetic hysteresis in melt-spun Nd-Fe-Al-B-Si alloys with high remanence. *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64, No 10. P. 5559-5561.

73. Bauer J., Seeger M., Zern A., Kronmüller H. Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence. *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 80, No 3. P. 1667-1673.

74. Zeng H., Li J., Liu J.P., Wang Z.L., Sun, S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature*. 2002. Vol. 420, No 6914. P. 395-398.

75. Orquiz-Muela C., Matutes-Aquino J.A. Nanocrystalline $\text{Pr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$ alloy obtained by mechanical milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 320, No 14. P. e55-e57.

76. Saravanan P., Gopalan R., Priya R., Ghosal P., Chandrasekaran V. Textured resin-bonded $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu})_5$ nanostructured magnets exploiting magnetic field and surfactant-assisted milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 477, No 1-2. P. 322-327.

77. Poudyal N., Ping Liu J. Advances in nanostructured permanent magnets research. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013. Vol. 46, No 4. 043001.

78. Saravanan P., Gopalan R., Sivaprahasam D., Chandrasekaran V. Effect of sintering temperature on the structure and magnetic properties of SmCo_5/Fe nanocomposite magnets prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17, No 7. P. 517-522.

79. Saravanan P., Sharma A.N., Chandrasekaran V. Highly anisotropic resin-bonded magnets processed with surfactant-coated SmCo_5 nanocrystalline powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009. Vol. 321. P. 3138-3143.

80. Liu S., Higgins A., Shin E. et al. Enhancing magnetic properties of bulk anisotropic Nd-Fe-B/ α -Fe composite magnets by applying powder coating technologies. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2006. Vol. 42, No 10. P. 2912-2914.

81. Hadjipanayis G.C., Tang W., Zhang Y. et al. High temperature 2:17 magnets: Relationship of magnetic properties to microstructure and processing. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2000. Vol. 36, No 5. P. 3382-3387.

82. Gabay A.M., Li W.F., Hadjipanayis G.C. Effect of hot deformation on texture and magnetic properties of Sm-Co and Pr-Co alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011. V. 323, No 20. P. 2470-2473.

83. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metallurgical Transactions A*. 1980. Vol. 11, No 6. P. 861-890.

84. Zielinski A. Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001. Vol. 109, No 1-2. P. 206-214.

85. Somenkov V.A., Shil'stein S.S. Phase transitions of hydrogen in metals. *Progress in Materials Science*. 1980. Vol. 24. P. 267-335.

86. Похмурский В.И., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. Львів : ФМІ НАНУ, 1998. 206 с.

87. Harris I.R., McGuinness P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets. *Journal of The Less-Common Metals*. 1991, Vol. 172-174, No 3. P. 1273-1284.

88. Nakayama R., Takeshita T. NdFeB anisotropic magnet powders produced by the HDDR process. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 193, No 1-2. P. 259-261.

89. Nakamura H., Sugimoto S., Okada M., Homma M. High-coercivity $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders produced by HDDR and nitriding processes. *Materials Chemistry and Physics*. 1992. Vol. 32, No 3. P. 280-285.

90. Gutfleisch O., Kubis M., Handstein A. et al. Hydrogenation disproportionation desorption recombination in Sm-Co alloys by means of reactive milling. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol.73, No 20. P. 3001-3003.

91. Kubis M., Handstein A., Gebel B. et al. Highly coercive SmCo_5 magnets prepared by a modified hydrogenation-disproportionation-desorption-

recombination process. *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol.85, No 8. P. 5666-5668.

92. Handstein A., Kubis M., Gutfleisch O. et al. HDDR of Sm-Co alloys using high hydrogen pressures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol.192. P. 73-76.

93. Bulyk I.I., Panasyuk V.V., Trostianchyn A.M. Features of the HDDR process in alloys based on the SmCo_5 compound. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 379, No 1-2. P. 154-160.

94. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M. Hydrogenation-disproportionation of samarium-cobalt ferromagnetic alloy on the basis of $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{17}$. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*. 2003. Vol. 39, No 4. P. 77-83.

95. Gutfleisch O., Khlopkov K., Teresiak A. et al. Memory of texture during HDDR processing of NdFeB. *IEEE Transactions on Magnetism*. 2003. Vol. 39. P. 2926-2931.

96. Honkura Y., Mishima C., Hamada N. et al. Texture memory effect of Nd-Fe-B during hydrogen treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. Vol. 290-291, No 2. P. 1282-1285.

97. Mishima C., Hamada N., Mitarai H., Honkura Y. Development of a Co-free NdFeB anisotropic bonded magnet produced from the d-HDDR processed powder. *IEEE Transactions on Magnetism*. 2001. Vol. 37, No. 4. P. 2467-2470.

98. De Rango P., Rivoirard S., Traverse A. et al. Role of Zr and Ga additions on the hydrogen process of Nd-Fe-B magnets. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 356-357. P. 579-583.

99. Ashfaq A., Matsuura M., Ikuta N., Sakurai M. Redistribution of Zr and Ga in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based magnets during the hydrogen disproportionation desorption recombination process: An X-ray absorption fine structure study. *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 85, No 8. P. 5681-5684.

100. Ashfaq A., Matsuura M., Sakurai M. XAFS study of Zr site preference for $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_8$ in disproportionate, partially/fully recombined

states of HDDR process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000. V. 212, No 3. P. 368-372.

101. Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., Yelon W.B. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Physical Review B*. 1984. Vol. 29, No 7. P. 4176-4178.

102. Gao J.-R., Song X.-P., Wang X.-T. Effects of Co and Zr additions on microstructure and anisotropy of HDDR-treated NdFeB alloy powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 248, No 1-2. P. 176-179.

103. De Rango P., Genin F.N., Fruchart D. et al. Localisation of Zr in Nd-Fe-B alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. Vol. 226-230, No 2. P. 1377-1378.

104. Yi G, Chapman J.N., Brown D.N., Harris I.R. TEM studies of the effects of Zr additions on some HDDR-processed, high boron, NdFeB-type powders and hot-pressed magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000. Vol. 220, No 2. P. 115-123.

105. Gutfleisch O., Müller K.-H., Khlopkov K. et al. Evolution of magnetic domain structures and coercivity in high-performance SmCo 2:17-type permanent magnets. *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54. P. 997-1008.

106. Huang M.Q., Wallace W.E., McHenry M. et al. Structure and magnetic properties of $\text{SmCo}_{7-x}\text{Zr}_x$ alloys ($x=0-0.8$). *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 83, No 11. P. 6718-6720.

107. Feng D.Y., Liu Z.W., Wang G. et al. Zr and Si co-substitution for SmCo_7 alloy with enhanced magnetic properties and improved oxidation and corrosion resistances. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 610. P. 341-346.

108. Dai S.-J., Wang Y., Chen F. et al. Influence of Zr content on microstructure and mechanical properties of implant Ti-35Nb-4Sn-6Mo-xZr alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2013. Vol. 23, No 5. P. 1299-1303.

109. Zhou Y., Li Y., Yang X. et al. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{75-x}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ ($x = 0-6$) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 486, No 1-2. P. 628-632.

110. Kirchmayr H.R. Permanent magnets and hard magnetic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1996. Vol. 29, No 11. P. 2763-2778.

111. Yue M., Zhang X., Liu J.P. Fabrication of bulk nanostructured permanent magnets with high energy density: Challenges and approaches. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, No 11. P. 3674-3697.

112. Fougere G.E., Weertman J.R., Siegel R.W. Processing and mechanical behavior of nanocrystalline Fe. *Nanostructured Materials*. 1995. Vol. 5, No 2. P. 127-134.

113. Kondoh K., Takikawa T., Watanabe R. Effect of lubricant on warm compaction behavior of iron powder particles. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 2000. Vol. 47, No 9. P. 941-945.

114. Ono H., Waki N., Shimada M. et al. Isotropic bulk exchange-spring magnets with 134 kJ/m^3 prepared by spark plasma sintering method. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2001. Vol. 37, No 4. P. 2552-2554.

115. Zhang J., Liu K., Zhou M. Development and application of spark plasma sintering. *Powder Metallurgy Technology*. 2002. Vol. 20, No 3. P. 129-134.

116. Rong C.B., Nandwana V., Poudyal N. Bulk FePt/Fe₃Pt nanocomposite magnets prepared by spark plasma sintering. *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101, No 9. 09K515.

117. Chen K.H., Jin Z.Q., Li J. et al. Bulk nanocomposite magnets produced by dynamic shock compaction. *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96, No 2. P. 1276-1279.

118. Li J., Jin Z.Q., Liu J.P., et al. Amorphization and ultrafine-scale recrystallization in shear bands formed in shock-consolidated $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets. *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 85, No 12. P. 2223-2225.

119. Jin Z.Q., Thadhani N.N., McGill M. et al. Explosive shock processing of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ exchange-coupled nanocomposite bulk magnets. *Journal of Materials Research*. 2005. Vol. 20. P. 599-609.

120. Yartys' V.A., Gutfleisch O., Harris I.R. Further studies of hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination processes in a $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ boride. *Journal of Alloys Compounds*. 1997. Vol. 253, No. 4. P. 134-139.

121. Yartys V.A., Denys R.V., Gutfleisch O. et al. Studies of hydrogen absorption-desorption properties and the HDDR behavior of a $\text{Nd}_5\text{Co}_2\text{B}_6$ ρ -boride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1999. Vol. 24, No 2-3. P. 189-194.

122. Булик І.І., Федоров В.В., Тростянчин А.М., Басараба Ю.Б., Синюшко В.Г. Спосіб гомогенізації інтерметалічних сполук гідридоутворюючих металів (варіанти): пат. 51233 Україна. МПК С22F 1/18, С22F 1/02; заявл. 05.02.2002. Опубл. 15.09.2005, Бюл. №9.

123. Bulyk I.I., Basaraba Yu.B., Trostianchyn A.M. Features of the HDDR process in ZrT_2 ($T = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$) compounds. *Journal of alloys and Compounds*. 2004. Vol. 367, No 1-2. P. 283-288.

124. Bulyk I.I., Basaraba Yu.B., Trostianchyn A.M. Effect of hydrogen on the phase-structure transformations in ZrCrNi . *Journal of alloys and Compounds*. 2004. Vol. 376, No 1-2. P. 95-104.

125. Bulyk I.I., Basaraba Yu.B., Trostyanchyn A.M. Influence of titanium on hydrogen-induced transformations in the laves phases based on zirconium. *Materials Science*. 2004. Vol. 40, No 6. P. 787-794.

126. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M. Specific features of structural changes in lanthanum-nickel-aluminum alloys in the process of heating in hydrogen. *Materials Science*. 2003. Vol. 39, No 1. P. 25-32.

127. Bulyk I.I., Panasyuk V.V., Trostyanchyn A.M. Specific features of phase transformations in lanthanum-nickel-aluminum alloys under the action of hydrogen. *Materials Science*. 2003. Vol. 39, No 2. P. 232-237.

128. Liu Y., Zhao T., Ju W., Shi S. Materials discovery and design using machine learning. *Journal of Materiomics*. 2017. Vol. 3, No 3. P. 159-177.

129. Juan Y., Dai Y., Yang Y., Zhang J. Accelerating materials discovery using machine learning. *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 79. P. 178-190.
130. Ong S.P. Accelerating materials science with high-throughput computations and machine learning. *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 161. P. 143-150.
131. Agrawal A., Choudhary A. Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the "fourth paradigm" of science in materials science. *APL Materials*. 2016. Vol. 4, No 5. 053208.
132. Ramprasad R., Batra R., Pilania G. et al. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects. *npj Computational Materials*. 2017. Vol. 3, No 1. 54.
133. Schmidt J., Marques M.R.G., Botti, S., Marques, M.A.L. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *Computational Materials*. 2019. Vol. 5, No 1. 83.
134. Himanen L., Geurts A., Foster A.S., Rinke, P. Data-driven Materials Science: Status, challenges, and perspectives. *Advanced Science*. 2019. Vol. 6, No 21. 1900808.
135. Green M.L., Choi C.L., Hattrick-Simpers J.R. et al. Fulfilling the promise of the materials genome initiative with high-throughput experimental methodologies. *Applied Physics Reviews*. 2017. Vol. 4, No 1. 011105.
136. De Pablo J.J., Jackson N.E., Webb M.A. et al. New frontiers for the materials genome initiative. *npj Computational Materials*. 2019. Vol. 5, No 1. 41.
137. De Pablo, J.J., Jones B., Kovacs C.L. et al. The materials genome initiative, the interplay of experiment, theory and computation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2014. Vol. 18, No 2. P. 99-117.
138. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. Density functional theory of electronic structure. *Journal of Physical Chemistry*. 1996. Vol. 100, No 31. P. 12974-12980.

139. Cohen A.J., Mori-Sánchez P., Yang W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112, No 1. P. 289-320.

140. Oukhrib R., Abdellaoui Y., Berisha A. et al. DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu(111) surface in acidic media. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, No 1. 3771.

141. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*. 1994. Vol. 49, No 20. P. 14251-14269.

142. Yang J., Custer D., Chiang C.C. et al. Understanding the mechanical and viscoelastic properties of graphene reinforced polycarbonate nanocomposites using coarse-grained molecular dynamics simulations. *Computational Materials Science* 2021. Vol. 191. 110339.

143. Efthymiou S., Beach M.J.S., Melko R.G. Super-resolving the Ising model with convolutional neural networks. *Physical Review B*. 2019. Vol. 97, No 7. 075113.

144. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 18, No 1. 015012.

145. Chen L.-Q. Phase-field models for microstructure evolution. *Annual Review of Materials Research*. 2002. Vol. 32. P. 113-140.

146. Singh Nain S., Sai R., Sihag P. et al. Use of machine learning algorithm for the better prediction of SR peculiarities of WEDM of Nimonic-90 superalloy. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 95, No 1. P. 12-19.

147. Bodana D., Tiwari N.K., Ranjan S., Ghanekar U. Estimation of the depth of penetration in a plunging hollow jet using artificial intelligence techniques. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 103, No 2. P. 49-51.

148. Wang L. Discovering phase transitions with unsupervised learning. *Physical Review B*. 2016. Vol. 94, No 19. 195105.

149. Khanwalkar A., Soni R. A survey on prediction of diabetes using classification algorithms. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2021. Vol. 104, No 2. P. 77-84.

150. Rahul M., Baldev S. Prediction of scour depth around bridge piers in tandem arrangement using M5 and ANN regression models. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 102, No 2. P. 49-58.

151. Jain A., Hautier G., Ong S.P., Persson K. New opportunities for materials informatics: Resources and data mining techniques for uncovering hidden relationships. *Journal of Materials Research*. 2016. Vol. 31, No 8. P. 977-994.

152. Meredig B., Agrawal A., Kirklin S. et al. Combinatorial screening for new materials in unconstrained composition space with machine learning. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2014. Vol. 89, No 9. 094104.

153. Raccuglia P., Elbert K.C., Adler P.D.F. et al. Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments. *Nature*, 2016. Vol. 533, No 7601. P. 73-76.

154. Kruzhilko O., Volodchenkova N., Maystrenko V. et al. Mathematical modelling of professional risk at Ukrainian metallurgical industry enterprises. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2021. Vol. 108, No 1. P. 35-41.

155. Agrawal A., Deshpande P.D., Cecen A. Exploration of data science techniques to predict fatigue strength of steel from composition and processing parameters. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*. 2014. Vol. 3, No 1. P. 90-108.

156. Meredig B., Agrawal A., Kirklin S. et al. Combinatorial screening for new materials in unconstrained composition space with machine learning. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2014. Vol. 89, No 9. P. 1-7.

157. Liu R., Kumar A., Chen Z. et al. A predictive machine learning approach for microstructure optimization and materials design. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. 11551.

158. Liu Y., Esan O.C., Pan Z., An L. Machine learning for advanced energy materials. *Energy and AI*. 2021. Vol. 3. 100049.

159. Izonin I., Trostianchyn A., Duriagina Z. et al. The combined use of the wiener polynomial and SVM for material classification task in medical implants production. *International Journal of Intelligent Systems and Applications*. 2018. Vol. 10, No 9. P. 40-47.

160. Tepla T.L., Izonin I.V., Duriagina Z.A. et al. Alloys selection based on the supervised learning technique for design of biocompatible medical materials. *Archives of Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 1, No 93. P. 32-40.

161. Tkachenko R., Duriagina Z., Lemishka I. et al. Development of machine learning method of titanium alloy properties identification in additive technologies. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 3, No 12-93. P. 23-31.

162. Duriagina Z.A., Tkachenko R.O., Trostianchyn A.M. et al. Determination of the best microstructure and titanium alloy powders properties using neural network. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2018. Vol. 87, No 1. P. 25-31.

163. Zhao X.-P., Huang H.-Y., Wen, C. Accelerating the development of multi-component Cu-Al-based shape memory alloys with high elastocaloric property by machine learning. *Computational Materials Science*. 2020. Vol. 176. 109521.

164. Wang Y., Tian Y., Kirk T. et al. Accelerated design of Fe-based soft magnetic materials using machine learning and stochastic optimization. *Acta Materialia*. 2020. Vol. 194, No 1. P. 144-155.

165. Lileev A.S. Simulation of domain structure in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_{7.5}$ -type alloy after different heat treatments. *Metal Science and Heat Treatment*. 2020. Vol. 62, no 7-8. P. 508-512.
166. Nishida Y., Endo M., Sakurada S. A modeling study of domain wall pinning in $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324, No 12. P. 1948-1953.
167. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64, No 10. P. 6044-6046.
168. Lileev A.S. A phenomenological theory of processes of magnetization reversal in permanent magnets from alloys of type SmCo_5 and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 58. No 9-10. P. 581-586.
169. Mao F., Lu H., Liu D. Structural stability and magnetic properties of SmCo_5 compounds doped with transition metal elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 810. 151888.
170. Cheng W. Prediction of magnetic remanence of NdFeB magnets by using novel machine learning intelligence approach - support vector regression. *International Conference on Cognitive Informatics and Cognitive Computing : Proc. 2014 IEEE 13th International Conference on Cognitive Informatics and Cognitive Computing (ICCI*CC 2014)*. 18 August – 20 August, 2014, London, 2014. P. 431-435.
171. Park H.-K., Lee J.-H., Lee J. et al. Optimizing machine learning models for granular NdFeB magnets by very fast simulated annealing. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, No 1. 3792.
172. Bulyk I.I., Denys R.V., Panasyuk V.V. et al. HDDR process and hydrogen-absorption properties of didymium-aluminum-iron-boron ($\text{Dd}_{12.3}\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{79.4}\text{B}_6$) alloy. *Materials Science*. 2001. Vol. 37, No 4. P. 544-550.
173. Bulyk I.I., Basaraba Yu.B., Trostyanchyn A.M. et al. Disproportionation in hydrogen and recombination of the laves phases of zirconium with chromium. *Materials Science*. 2005. Vol. 41, No 3. P. 395-405.

174. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. et al. Hydrogen-induced phase transformations in Sm-Co alloy under the action of ultrasound. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 5. P. 675-681.

175. Obtaining and installing Powder Cell for Windows - CCP14. URL: <http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk>. (дата звернення 15.04.2022).

176. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*. 2014. Vol. 47, No 2. P. 803-805.

177. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF. *Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12-19.

178. Pecharsky V.K., Akselrud L.G., Zavalij P.Y. Method for taking into account the influence of preferred orientation (texture) in a powdered sample by investigating the atomic structure of a substance. *Kristalografiya*. 1987. Vol. 32, No 4. P. 874-877.

179. Duriagina, Z.A., Tkachenko R.O., Trostianchyn A.M. et al. Determination of the best microstructure and titanium alloy powders properties using neural network. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2018. Vol. 87. No 1. P. 25-31.

180. Кондир А.І., Борисюк А.К., Паздрій І.П. та ін. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів. *Вибрації в техніці і технологіях*. 2004. Т. 34, № 2. С. 41-43.

181. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Synyushko V.G. et al. Phase transformations in $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ system. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No 11. P. 1220-1224.

182. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Boston : Kluwer Academic Publisher, 2003. 713 p.

183. Булик І.І. Закономірності впливу водню на фазово-структурні перетворення у сплавах на основі РЗМ і цирконію та розроблення методів поліпшення їх властивостей : дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.01. Київ, 2008. 351 с.

184. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V. et al. Phase transformations in $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ system. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 23, No 2. P. 119-125.

185. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В. та ін. Фазові перетворення у системі $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи* : матеріали ХІХ Відкритої науково-технічної конференції КМН-2005, Львів, 2005. С.184-187.

186. Thompson P., Reilly J.J., Corliss L.M. et al. The crystal structure of LaNi_5D_7 . *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1986. Vol. 16, No 6. P. 675-685.

187. Lartigue C., LeBail A., Percheron-Guegan A. A new study of the structure of $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$ using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data. *Journal of The Less-Common Metals*. 1987. Vol. 129, No C. P. 65-76.

188. Булик І.І., Федоров В.В., Тростянчин А.М. та ін. Спосіб гомогенізації інтерметалічних сполук гідридоутворюючих металів (варіанти): пат. 51233 Україна. МПК С22F 1/18, С22F 1/02. №.2002020928; заявл. 05.02.2002; опубл. 15.09.2005, Бюл. №9.

189. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$ ($x = 0.1$ and 0.2) system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, No 35-39. P. 4418-4422.

190. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І., Давидов В.М. Фазові перетворення у системі $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$. *Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials: Proc. of Fifth Int. Conf. "HTM-2007"*, May 21-25, 2007, Donetsk, 2007. P.586-590.

191. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}$ ($x=0.1$ and 0.2) system. *International Workshop on Functional and Nanostructured Materials: Proc. 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-2008)*, 31 August – 6 September, 2008, Lviv, 2008. P. 54.

192. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Markovych V.I. Hydrogen-induced phase transformations in alloys based on SmCo_5 under pressures of up to 650 kPa. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 1. P. 102-108.

193. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Interaction of the alloy based on SmCo_5 compound with hydrogen at pressures 0.1-0.66 MPa. *Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proc. IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005)*, September 5-11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005. P. 264-265.

194. Маркович В., Булик І., Тростянчин А. Проблемні аспекти взаємодії промислових сплавів Sm-Co з воднем при низьких тисках. *Львівські хімічні читання: Збірник наукових праць XI Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2007»*, 30 травня – 1 червня 2007, Львів, 2007. У18.

195. Goltsov, V.A. Progress in hydrogen treatment of materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002. Vol. 27, No 7-8. P. 845-852.

196. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Ya. Influence of the time of interaction of an alloy based on SmCo_5 with low-pressure hydrogen on the phase composition. *Materials Science*. 2012. Vol. 48, No 3. P. 316-322.

197. Булик І.І., Тростянчин А.М. Залежність фазового складу диспропорціонованого стопу на основі SmCo_5 від температури та тривалості рекомбінування. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 4. С. 509-517.

198. Cataldo L., Lefèvre A., Ducret F. et al. Binary system Sm-Co: revision of the phase diagram in the Co rich field. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. Vol. 241, No 1-2. P. 216-223.

199. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Specific features of solid HDDR in alloys based on SmCo_5 in low-pressure hydrogen. *Materials Science*. 2008. Vol. 44, No 4. P. 602-607.

200. Булик І.І., Бурховецький В.В., Тростянчин А.М. Зміна фазово-структурного стану стопу на основі SmCo_5 під час солід-ГДДР за низького

тиску водню. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 2. С. 169-184.

201. Булик І.І., Бурховецький В.В., Варюхін В.М., Таренков В.Ю., Тронстянчин А.М., Лютий П.Я. Вплив умов солід ГДДР на мікроструктуру та магнетні властивості сплаву КС37. *Международная конференция «Высокие давления»*: Сборник тезисов докладов 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». 23-27 сентября 2012, Судак, Крым, Украина, 2012. С. 25.

202. Gutfleisch O., Martinez N., Verdier M., Harris I.R. Phase transformations during the disproportionation stage in the solid HDDR process in a $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994. Vol. 215, No 1- 2. P. 227-233.

203. Gutfleisch O., Matzinger M., Fidler J., Harris I.R. Characterisation of solid-HDDR processed $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ alloys by means of electron microscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. Vol. 147, No 3. P 320-330.

204. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Особливості змін мікроструктури у сплаві КС37 під час ГДДР. *Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*: Тезисы IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС-2013). 19-22 ноября 2013, Киев, 2013. С. 226.

205. Polotskii I.G., Belostotskii V.F., Kashevskaya O.N. Effect of ultrasonic irradiation on the microhardness of monocrystals of nickel. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*. 1971. Vol. 4. P. 152-155.

206. Suslick K.S., Price G.J. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Materials Science*. 1999. Vol. 29. P. 295-326.

207. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22, No 10. P. 1039-1059.

208. Xia H., Wang Q. Ultrasonic irradiation: A novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites. *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14, No 5. P. 2158-2165.

209. Jian X., Xu H., Meek T.T., Han Q. Effect of power ultrasound on solidification of aluminum A356 alloy. *Materials Letters*. 2005. Vol. 59, No 2-3. P. 190-193.

210. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Y. Effect of grinding in hydrogen and vacuum treatment on the phase composition of SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. Vol. 52, No 7-8. P. 370-379.

211. Kohlmann H., Werner F., Yvon K. et al. Neutron powder diffraction with ^{nat}Sm : crystal structures and magnetism of a binary samarium deuteride and a ternary samarium magnesium deuteride. *Chemistry - A European Journal*. 2007. Vol. 13, No 15. P. 4178-4186.

212. Tarascon J., Vaughan G., Chabre L. et al. In situ structural and electrochemical study of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ metastable oxides prepared by soft chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 147. P. 410-420.

213. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Dmytryshyn V.M. Phase transitions in SmCo_5 -based alloy during mechanochemical under hydrogen and vacuum treatment. *International Materials Science Conference HighMatTech: Proc. 3rd International Materials Science Conference HighMatTech-2011*. October 3-7, 2011, Kiev, 2011. P. 259.

214. Yao Z., Xu Q., Jiang C. Structural and magnetic properties of $\text{SmCo}_{5.6}\text{Ti}_{0.4}$ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. Vol. 320, No 10. P.1717-1721.

215. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Burkhovetskyu V.V. Interaction between hydrogen and ground SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52, No 9-10. P. 530-538.

216. Дмитришин В., Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у порошках системи $\text{SmCo}_5\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць XIII

Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011». 29 травня – 1 червня 2011, Львів, 2011. Н23.

217. Matzinger M., Fidler J., Gutfleisch O., Harris I.R. Detailed TEM analysis of Solid-HDDR $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ magnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1995. Vol. 31, No 6. P. 3635-3637.

218. Дмитришин В.М., Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Зміна мікроструктури сплаву КС37 під час механохімічного та термічного оброблення у водні. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції КМН-2011*. 26-28 жовтня 2011, Львів, 2011. С. 146-147.

219. Al-Omari I.A., Zhou J., Sellmyer D.J. Magnetic and structural properties of $\text{SmCo}_{6.75-x}\text{Fe}_x\text{Zr}_{0.25}$ compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. V. 298, No 1-2. P. 295-298.

220. Pop V., Isnard O., Chicinaş I., Givord D. Magnetic and structural properties of $\text{SmCo}_5/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 310, No 2. P. 2489-2490.

221. Li X., Chang Y., Wei Z. et al. Preparation of nanoscale $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ flakes by ball milling in magnetic field. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2014. Vol. 21, No 5. P. 517-520.

222. Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Фазові перетворення в $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, ініційовані воднем під тиском 4 МПа. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, № 6. С. 807-818.

223. Trostianchyn A., Bulyk I., Duriagina Z. The influence of iron content on the phase-structural state of the alloy based on $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-vacuum treatment. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No 3. P. 497-504.

224. Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у системі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»*: Збірник наукових праць XII Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009». 1 – 4 червня 2009, Львів, 2009. Н34.

225. Bulyk I.I., Lyuty P.Ya., Trostianchyn A.M. Phase transitions in the $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ system under hydrogen pressure between 5 and 40 atm. *International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Proc. 11th International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XI)*. May 30 – June 2, 2010, Lviv, 2010. P.71.

226. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Duriagina Z.A. The influence of Fe content on phase-structural state of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-vacuum treatment. *International research and practical conference Nanotechnology and nanomaterials: Abs. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021)*. 25-27 August 2021, Lviv, 2021. P. 22.

227. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Таренков В.Ю. Особливості ГДДР в стопах системи Nd-Fe-B. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36, № 7. С. 903-916.

228. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Burkhovetskyi V.V., Tarenkov V.Yu., Borukh I.V. Peculiarities of the HDDR process at low hydrogen pressures in Nd-Fe-B system alloys. *International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”*: Book of abstracts International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2013). August 25 – September 1, 2013, Bukovel, 2013. P. 208.

229. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Burkhovets'kyi V.V. et al. Dependence of the phase composition of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ alloy on the conditions of milling in hydrogen. *Materials Science*. 2015. Vol. 50, No 4. P. 593-599.

230. Лемішка І.А., Тростянчин А.М. Вплив механохімічної обробки у водні на фазовий стан сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013*. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 229-232.

231. Борух І.В., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Проблеми*

корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 179-182.

232. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Борух І.В. Розроблення способу виготовлення спечених магнітів з наноструктурних анізотропних порошоків легованих сплавів на основі сполуки $Nd_2Fe_{14}B$ і досліджування їх властивостей. *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях: Тези доповідей за проектами цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях». 9 грудня 2014, Київ, 2014. С. 50.*

233. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошоків сплавів системи Sm-Co воднево-вакуумним термічним оброблянням: пат. 96810 Україна. МПК H01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

234. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошоків сплавів системи Sm-Co помелом їх у водні: пат. 96811 Україна. МПК H 01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

235. Булик І.І., Тростянчин А.М., Дмитришин В.М., Лютий П.Я. Спосіб гідрування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошоків сплавів системи Sm-Co та отримання порошоків з такою структурою: пат. 102899 Україна. МПК H 01 F 7/00, H 01 F 7/02, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 14.11.2011. Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

236. Булик І.І., Тростянчин А.М., Лютий П.Я., Бурховецький В.В. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 106651 Україна. МПК H 01

F 1/057, H 01 F 1/00, H 01 F 41/00, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 04.10.2012. Опубл. 25.09.2014, Бюл. №18.

237. Булик І.І., Тростянчин А.М., Борух І.В., Бурховецький В.В. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 116890 Україна. МПК B22F 3/10, B22F 9/16, H01F 1/055 B22F 9/00, H01F 1/057, H01F 7/02; заявл. 16.02.2015. Опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

238. Zhou J., Skomski R., Sellmyer D.J. Magnetic hysteresis of mechanically alloyed Sm-Co nanocrystalline powders. *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 93, No 10. P. 6495-6497.

239. Rao N.V.R., Gopalan R., Raja M.M. et al. Structural and magnetic studies on spark plasma sintered SmCo₅/Fe bulk nanocomposite magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. Vol. 312, No 2. P. 252-257.

240. Method for production a magnetic alloy powder: Patent 6352597 United States. No 09/554,841; filled 14 July 2000; published 5 March 2002.

241. Anisotropic magnet powders and their production method: Patent 6056830 United States. No 08/947,340; filled 8 Oct. 1997; published 2 May 2000.

242. Manufacturing method for improving sintered NdFeB magnet coercive force: Patent 103506626A China. No 201310497038.XA; filled 22 Oct. 2013; published 08 July 2015.

243. Nayak S.C. Development and performance evaluation of adaptive hybrid higher order neural networks for exchange rate prediction. *International Journal of Intelligent Systems and Applications*. 2017. Vol. 9, No 8. P. 71-85.

244. Trostianchyn A., Izonin I., Tkachenko R., Duriagina Z. Prediction of magnetic remanence of Sm-Co magnets using machine learning algorithms. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2022. Vol. 463: *Advances in computer science for engineering and manufacturing*: Proceedings of the International symposium (ISEM 2021), 24-26 December 2021, Kiev, Ukraine. P. 60-68.

245. Trostianchyn A., Izonin I., Duriagina Z. et al. Datasheet of Sm-Co alloy magnetic properties depending on chemical and phase composition,

sample state, the existence of crystallographic orientation, and microstructure, 2021. URL: <https://www.researchgate.net/publication/355598036>.

246. Demšar J., Curk T., Erjavec A. et al. Orange: Data Mining Toolbox in Python. *Journal of Machine Learning Research*. 2013. Vol. 14. P. 2349-2353.

247. Hovorushchenko T. Methodology of evaluating the sufficiency of information for software quality assessment according to ISO 25010. *Journal of Information and Organizational Sciences*. 2018. Vol. 42, No 1. P. 63-85.

248. Murzenko O., Olszewski S., Boskin O. Application of a combined approach for predicting a peptide-protein binding affinity using regulatory regression methods with advance reduction of features. *Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Proc. 10th IEEE International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications (IDAACS)*, 18-21 September, 2019, Metz, France, 2019. P. 431-435.

249. Trostianchyn A., Duriagina Z. Izonin I. et al. Sm-Co alloys coercivity prediction using stacking heterogeneous ensemble model. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2021. Vol. 27, No 4. P. 195-202.

250. Trostianchyn A., Duriagina Z., Izonin I. et al. Dataset for Sm-Co alloy's maximum energy product prediction task, 2022. URL: <https://www.researchgate.net/publication/359485980>.

251. Yaman M.A., Rattay F., Subasi A. Comparison of Bagging and Boosting ensemble machine learning methods for face recognition. *Procedia Computer Science*. 2021. Vol. 194. P. 202-209.

252. Hu Z. Bodyanskiy Y.V., Kulishova N.Ye. et al. A multidimensional extended neo-fuzzy neuron for facial expression recognition. *International Journal of Intelligent Systems and Applications*. 2017. Vol. 9, No. 9, P. 29-36.

253. Fawagreh K., Gaber M.M., Elyan E. Random forests: from early developments to recent advancements. *Systems Science & Control Engineering*. 2014. Vol. 2, No 1. P. 602-609.

254. Iqbal A., Aftab S., Ullah I. et al. A feature selection based ensemble classification framework for software defect prediction. *International Journal of Modern Education & Computer Science*. 2019. Vol. 11, No 9. P. 54-64.

255. Alsharif O.S.S., Elbayoudi K.M., Aldrawi A.A.S., Akyol K. Evaluation of different machine learning methods for caesarean data classification. *International Journal of Information Engineering and Electronic Business*. 2019. Vol. 11. No 5. P. 19-23.

ДОДАТКИ

Продовження таблиці А1. Магнітні властивості сплавів системи Sm-Co залежно від хімічного і фазового складу, стану матеріалу, наявності кристалографічної текстури та особливостей мікроструктури*

#	Текстура	Мікроструктура							Магнітні властивості			
		Середній розмір структурних складових, нм	Пластинчаста	Пластівчаста	Нанокристалічна	Коміркова	Гомогенна	Регулярна	H_c , kOe	M_s , emu/g	M_r , emu/g	$(BH)_{max}$, MGOe
1	0	21.2	1	0	0	0	0	0	2.5	62.3	40.5	-
2	0	16.6	1	0	0	0	0	0	3.58	54.6	33.9	-
3	0	13.3	1	0	0	0	0	0	3.64	50.6	29.4	-
4	1	17.5	0	1	0	0	1	0	2.14	63.8	46.0	-
....												
<i>i</i>	1	150	0	0	0	1	1	0	34.3	108.9	104.6	28.2
...												
<i>n</i>	1	500	0	0	1	0	1	0	18.1	95.0	85.5	19.3

Примітки: * - повна версія бази даних доступна за посиланням <https://www.researchgate.net/publication/355598036>

** - подано сумарний вміст елементів

Додаток Б

Результати гранулометричного аналізу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманих помелом в олеїновій кислоті

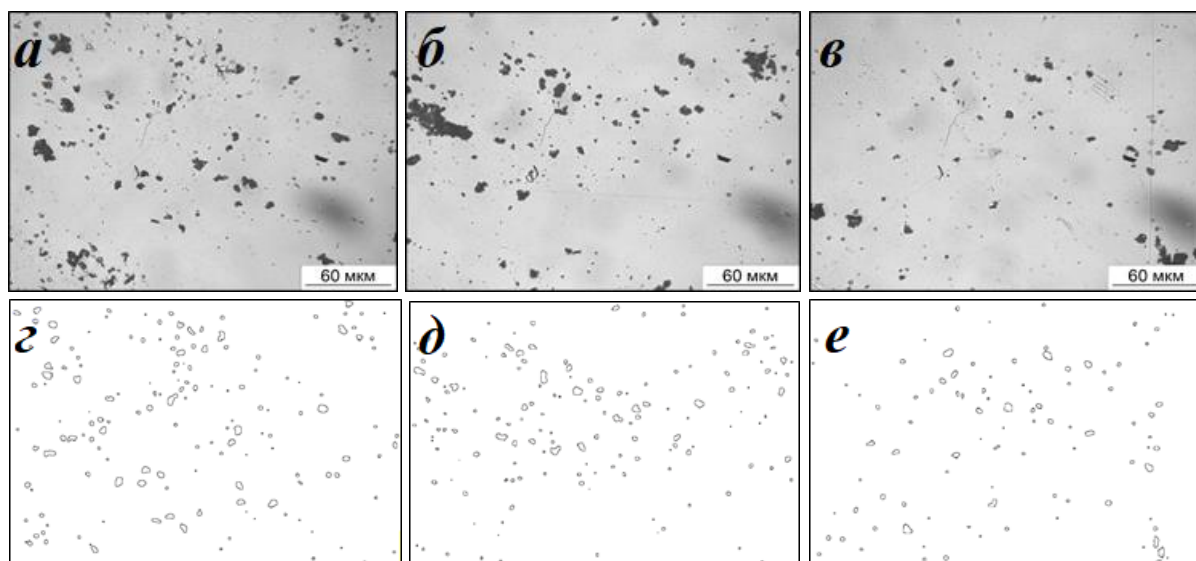


Рисунок Б1 – Морфологія порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після помелу гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 2 год: вихідне зображення (*a*, *б*, *в*); зображення частинок, включених в обрахунок (*г*, *д*, *е*)

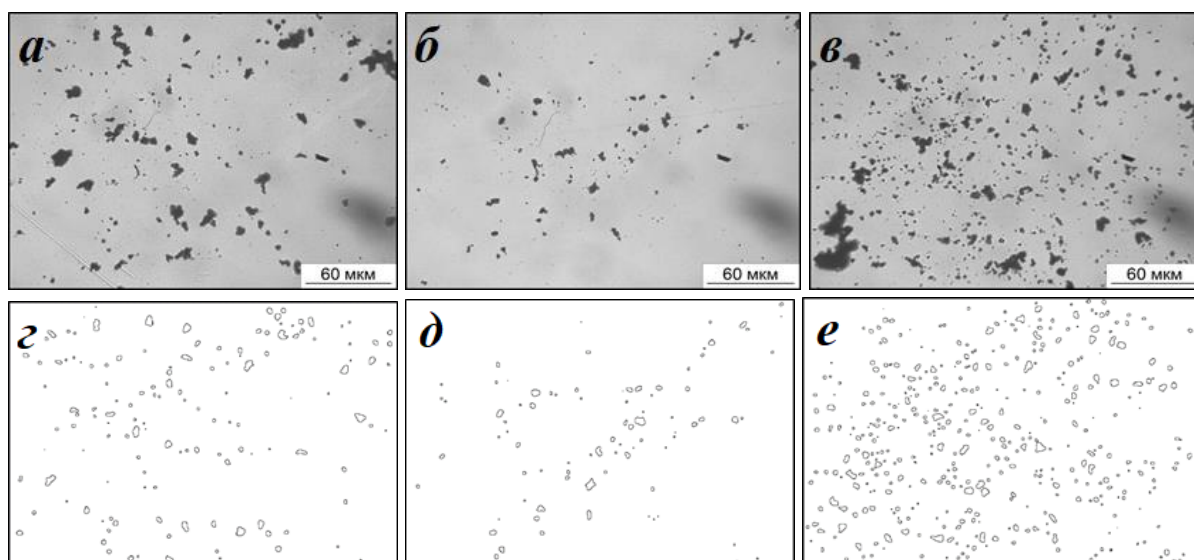


Рисунок Б2 – Морфологія порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$ після помелу гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 6 год: вихідне зображення (*a*, *б*, *в*); зображення частинок, включених в обрахунок (*г*, *д*, *е*)

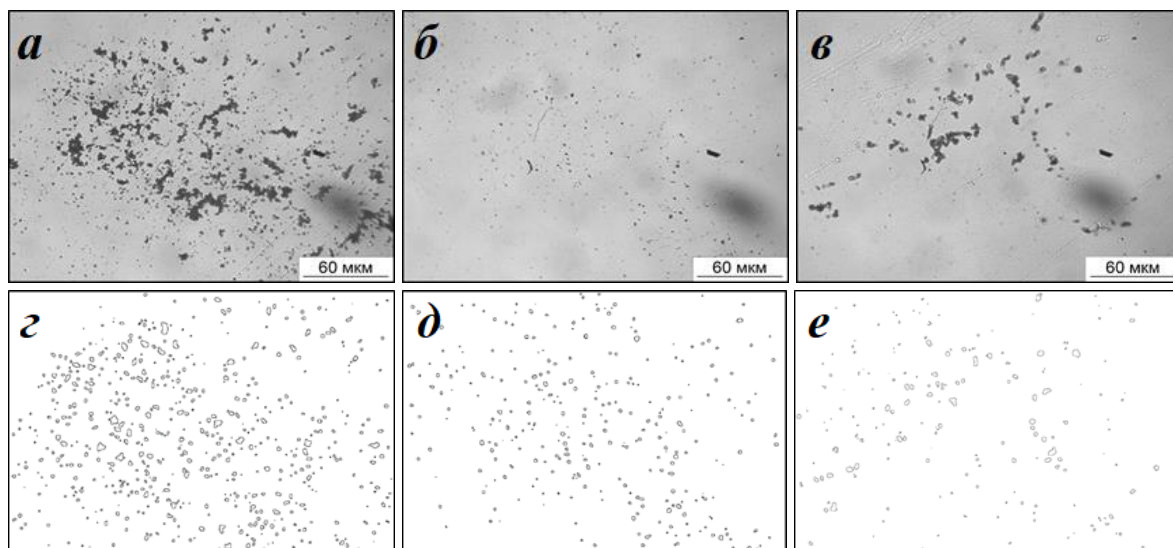


Рисунок Б3 – Морфологія порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_8$ після помелу гідриду сплаву за частоти обертання камери планетарного млина 300 об/хв тривалістю 2 год: вихідне зображення (а, б, в); зображення частинок, включених в обрахунок (г, д, е)

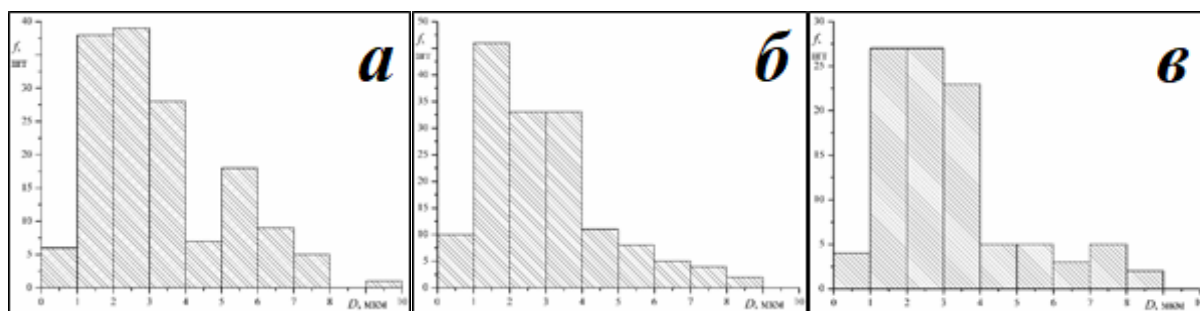


Рисунок Б4 – Гістограма розподілу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 2 год

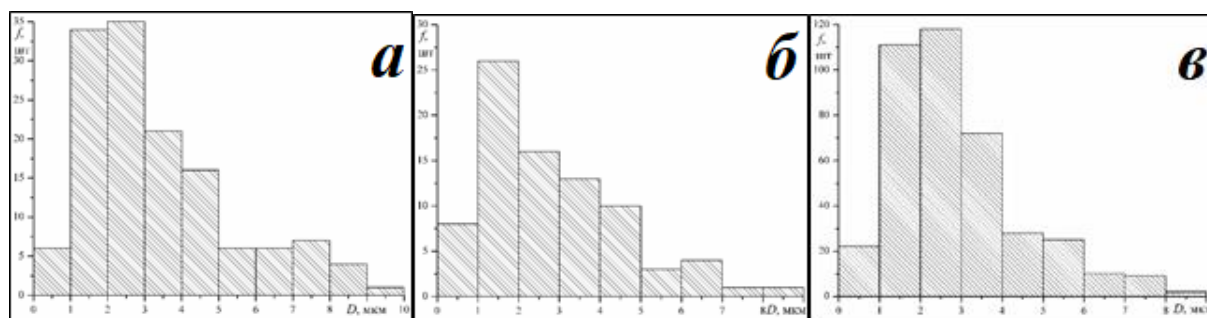


Рисунок Б5 – Гістограма розподілу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{V}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 6 год

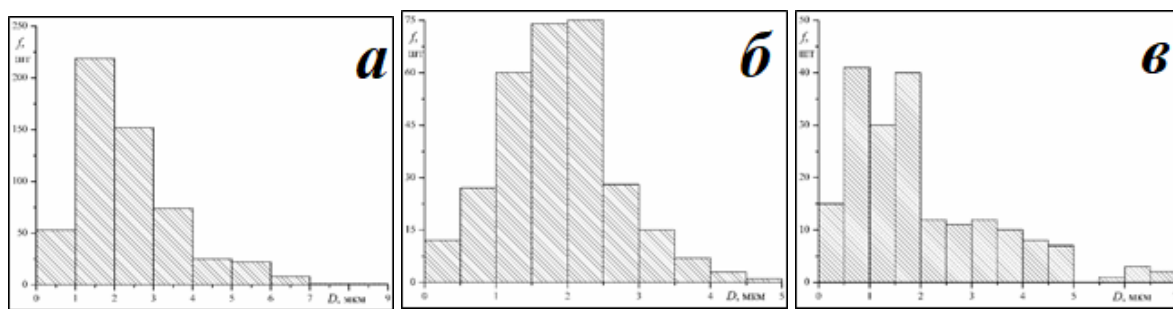


Рисунок Б6 – Гістограма розподілу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 300 об/хв тривалістю 2 год

Таблиця Б1 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різної площі для сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 2 год

Номер фракції	Інтервал площ, мкм	Середня площа частинок фракції, мкм ²	Підраховане число частинок				
			Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	
						шт.	%
1	≤ 1,25	0,08	49	62	87	198	40,3
2	1,25-3,59	2,42	31	32	43	106	21,6
3	3,59-5,93	4,76	23	29	20	72	14,7
4	5,93-8,27	7,10	9	4	10	23	4,7
5	8,27-10,61	9,44	6	11	6	23	4,7
6	10,61-12,95	11,78	6	4	6	16	3,3
7	12,95-15,29	14,12	11	3	2	16	3,3
8	15,29-17,63	16,46	5	1	3	9	1,8
9	17,63-19,97	18,80	3	2	2	7	1,4
10	19,97-22,31	21,14	3	1	3	7	1,4
11	22,31-24,65	23,48	3	4	1	8	1,6
12	24,65-26,99	25,82	2	3	1	6	1,2
Разом						491	100

Таблиця Б2 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різної площі для сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 6 год

Номер фракції	Інтервал площ, мкм	Середня площа частинок фракції, мкм ²	Підраховане число частинок				
			Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	
						шт.	%
1	≤ 1,295	0,08	48	42	152	242	38,5
2	1,295-3,725	2,51	31	11	109	151	24,1
3	3,725-6,155	4,94	13	12	51	76	12,1
4	6,155-8,585	7,37	19	7	33	59	9,4
5	8,585-11,015	9,8	6	3	16	25	4,0
6	11,015-13,445	12,23	4	4	15	23	3,7
7	13,445-15,875	14,66	6	2	6	14	2,2
8	15,875-18,305	17,09	2	1	3	6	1,0
9	18,305-20,735	19,52	1	1	8	10	1,6
10	20,735-23,165	21,95	2	0	4	6	1,0
11	23,165-25,595	24,38	2	0	1	3	0,5
12	25,595-28,025	26,81	6	3	3	12	1,9
Разом						627	100

Таблиця Б3 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різної площі для сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 300 об/хв тривалістю 2 год

Номер фракції	Інтервал площ, мкм	Середня площа частинок фракції, мкм ²	Підраховане число частинок				
			Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	
						шт.	%
1	≤ 1,29	0,08	329	131	110	570	53,7
2	1,2-3,71	2,5	125	138	44	307	28,9
3	3,71-6,13	4,92	62	30	14	106	10,0
4	6,13-8,55	7,34	15	7	6	28	2,6
5	8,55-10,97	9,76	11	0	9	20	1,9
6	10,97-13,39	12,18	7	0	7	14	1,3
7	13,39-15,81	14,6	4	0	1	5	0,5
8	15,81-18,23	17,02	2	0	5	7	0,7
9	18,23-20,65	19,44	1	0	0	1	0,1
10	20,65-23,07	21,86	1	0	0	1	0,1
11	23,07-25,49	24,28	0	0	0	0	0,0
12	25,49-27,91	26,7	2	0	0	2	0,2
Разом						1061	100

Таблиця Б4 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різного діаметру Фере для сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 2 год

№ фракції	Середній діаметр Фере, мкм	Інтервал діаметрів, мкм	Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	%
1	0,4	≤0,78	25	15	10	50	10,2
2	1,16	0,78-1,54	40	27	34	101	20,6
3	1,92	1,54-2,3	39	38	26	103	21,0
4	2,68	2,3-3,06	26	19	24	69	14,1
5	3,44	3,06-3,82	20	24	20	64	13,0
6	4,2	3,82-4,58	13	9	4	26	5,3
7	4,96	4,58-5,34	6	5	11	22	4,5
8	5,72	5,34-6,1	5	7	10	22	4,5
9	6,48	6,1-6,86	4	3	8	15	3,1
10	7,24	6,86-7,62	2	4	3	9	1,8
11	8	7,62-8,38	3	2	0	5	1,0
12	8,76	8,38-9,14	1	3	1	5	1,0
Разом						491	100

Таблиця Б5 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різного діаметру Фере для сплаву $Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 6 год

№ фракції	Середній діаметр Фере, мкм	Інтервал діаметрів, мкм	Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	%
1	0,4	$\leq 0,76$	11	12	37	60	9,6
2	1,12	0,76-1,48	29	22	62	113	18,0
3	1,84	1,48-2,2	23	12	101	136	21,7
4	2,56	2,2-2,92	19	9	71	99	15,8
5	3,28	2,92-3,64	17	10	48	75	12,0
6	4	3,64-4,36	15	7	25	47	7,5
7	4,72	4,36-5,08	5	5	19	29	4,6
8	5,44	5,08-5,8	4	3	16	23	3,7
9	6,16	5,8-6,52	3	2	7	12	1,9
10	6,88	6,52-7,24	7	1	8	16	2,6
11	7,6	7,24-7,96	4	1	4	9	1,4
12	8,32	7,96-8,68	3	2	3	8	1,3
Разом						627	100

Таблиця Б6 – Результати підрахунку кількості частинок порошку різного діаметру Фере для сплаву $Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 300 об/хв тривалістю 2 год

№ фракції	Середній діаметр Фере, мкм	Інтервал діаметрів, мкм	Поле 1	Поле 2	Поле 3	Всього	%
1	0,4	$\leq 0,745$	87	23	33	143	13,5
2	1,09	0,745-1,435	131	78	40	249	23,5
3	1,78	1,435-2,125	138	120	68	326	30,7
4	2,47	2,125-2,815	86	19	11	116	10,9
5	3,16	2,815-3,505	50	32	13	95	9,0
6	3,85	3,505-4,195	25	20	9	54	5,1
7	4,54	4,195-4,885	14	9	11	34	3,2
8	5,23	4,885-5,575	13	5	4	22	2,1
9	5,92	5,575-6,265	10	0	7	17	1,6
10	6,61	6,265-6,955	2	0	0	2	0,2
11	7,3	6,955-7,645	1	0	0	1	0,1
12	7,99	7,645-8,335	2	0	0	2	0,2
Разом						1061	100

Таблиця Б7 – Вихідні дані для побудови інтегральної і диференціальної кривих кількісного розподілу частинок порошку сплаву $Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 2 год

Середній діаметр Фере, мкм	Кількість часточок даної фракції, n_i	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\%$	Вміст часточок з $d \leq d_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta d$, %/нм
0,4	50	10,2	10,2	13,40
1,16	101	20,6	30,8	27,07
1,92	103	21,0	51,7	27,60
2,68	69	14,1	65,8	18,49
3,44	64	13,0	78,8	17,15
4,2	26	5,3	84,1	6,97
4,96	22	4,5	88,6	5,90
5,72	22	4,5	93,1	5,90
6,48	15	3,1	96,1	4,02
7,24	9	1,8	98,0	2,41
8	5	1,0	99,0	1,34
8,76	5	1,0	100,0	1,34

Таблиця Б8 – Вихідні дані для побудови інтегральної і диференціальної кривих кількісного розподілу частинок порошку сплаву $Nd_{16}Fe_{73,9}Zr_{2,1}B_8$, отриманого помелом гідриду сплаву в олеїновій кислоті за частоти обертання камери планетарного млина 200 об/хв тривалістю 6 год

Середній діаметр Фере, мкм	Кількість часточок даної фракції, n_i	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\%$	Вміст часточок з $d \leq d_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta d$, %/нм
0,4	60	9,6	9,6	13,29
1,12	113	18,0	27,6	25,03
1,84	136	21,7	49,3	30,13
2,56	99	15,8	65,1	21,93
3,28	75	12,0	77,0	16,61
4	47	7,5	84,5	10,41
4,72	29	4,6	89,2	6,42
5,44	23	3,7	92,8	5,09
6,16	12	1,9	94,7	2,66
6,88	16	2,6	97,3	3,54
7,6	9	1,4	98,7	1,99
8,32	8	1,3	100,0	1,77

Таблиця Б9 – Вихідні дані для побудови інтегральної і диференціальної кривих кількісного розподілу частинок порошку сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$, отриманого помелом гідриду сплаву за частоти обертання камери планетарного млина 300 об/хв тривалістю 2 год

Середній діаметр Фере, мкм	Кількість часточок даної фракції, n_i	$\Delta Q_n = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\%$	Вміст часточок з $d \leq d_i$, Q_n , %	$\Delta Q_n / \Delta d$, %/нм
0,4	143	13,5	13,5	19,53
1,09	249	23,5	36,9	34,01
1,78	326	30,7	67,7	44,53
2,47	116	10,9	78,6	15,85
3,16	95	9,0	87,6	12,98
3,85	54	5,1	92,6	7,38
4,54	34	3,2	95,9	4,64
5,23	22	2,1	97,9	3,01
5,92	17	1,6	99,5	2,32
6,61	2	0,2	99,7	0,27
7,3	1	0,1	99,8	0,14
7,99	2	0,2	100,0	0,27

Додаток В

УКРАЇНА UKRAINE



ПАТЕНТ

НА ВИНАХІД

№ 96810

**СПОСІБ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ
ДРІБНОЗЕРНИСТОЇ СТРУКТУРИ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ
СИСТЕМИ Sm-Co ВОДНЕВО-ВАКУУМНИМ ТЕРМІЧНИМ
ОБРОБЛЕННЯМ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи
12.12.2011.

Голова Державної служби інтелектуальної власності України  М.В. Паладій





УКРАЇНА

(19) UA (11) 96810 (13) C2
 (51) МПК (2011.01)
 H01F 1/055 (2006.01)
 H01F 1/053 (2006.01)
 B82B 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРНИСТОЇ СТРУКТУРИ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co ВОДНЕВО-ВАКУУМНИМ ТЕРМІЧНИМ ОБРОБЛЕННЯМ

1

2

(21) а201000035

(22) 11.01.2010

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) БУЛИК ІГОР ІВАНОВИЧ, ПАНАСЮК ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, ТРОСТЯНЧИН АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

(73) ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) US 6352597 B1, 05.05.2002

JP 62122108 A, 03.06.1987

SU 1457277 A1, 10.03.1998

WO 02063062 A1, 15.08.2002

JP 8031625 A, 02.02.1996

(57) 1. Спосіб формування анізотропної дрібнозернистої структури порошка сплава системи Sm-Co, який передбачає воднево-вакуумне термічне оброблення сплаву, який відрізняється тим, що воднево-вакуумне термічне оброблення здійснюють шляхом нагрівання сплаву у водні з витримуванням до часткового розпаду (диспропорціонування) феромагнітної фази, а термічне оброблення здійснюють шляхом нагрівання продуктів розпаду (диспропорціонування) у вакуумі до відновлення (рекомбінування) феромагнітної фази.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тиск водню під час водневого термічного оброблення рівний 0,01-4 МПа, а саме 0,2-0,6 МПа.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що під час водневого термічного оброблення сплаву його нагрівають у водні до температури на 20-50 °С вище температури диспропорціонування феромагнітної фази у водні.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що під час водневого термічного оброблення сплав витримують при найвищій температурі нагрівання 2-5 год.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що швидкість нагрівання сплаву у водні 1-100 °С/хв., а саме 1-15 °С/хв.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що під час вакуумного термічного оброблення сплаву його нагрівають у динамічному вакуумі від кімнатної температури до 700-950 °С, а саме до 700-850 °С.

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що під час вакуумного термічного оброблення після нагрівання сплаву у динамічному вакуумі до 700-950 °С, а саме 700-850 °С, його охолоджують до кімнатної температури.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що швидкість охолодження сплаву у вакуумі 1-100 °С/хв., а саме 1-15 °С/хв.

9. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що термічне оброблення проводять у вакуумі від 1 Па до 10⁵ Па.

10. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що швидкість нагрівання сплаву у вакуумі 1-100 °С/хв., а саме 1-15 °С/хв.

11. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що після завершення витримування сплаву під час водневого термічного оброблення, камеру вакуумують і нагрівають у динамічному вакуумі до температури 700-950 °С, а саме 700-850 °С.

12. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що після завершення витримування сплаву під час водневого термічного оброблення, вакуумування камери і нагрівання у динамічному вакуумі до температури 700-950 °С, а саме 700-850 °С, її охолоджують до кімнатної температури.

13. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що камеру вакуумують до тиску, рівного 1-1·10⁵ Па.

14. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що швидкість нагрівання сплаву у вакуумі 1-100 °С/хв., а саме 1-15 °С/хв.

15. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що швидкість охолодження сплаву у вакуумі 1-100 °С/хв., а саме 1-15 °С/хв.

(19) UA (11) 96810 (13) C2

№ 10 250
 21-12-11
 Підпис: Г. Г. Г. Г.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА ВІНАХІД

№ 96811

СПОСІБ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ
ДРІБНОЗЕРНИСТОЇ СТРУКТУРИ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ
СИСТЕМИ Sm-Co ПОМЕЛОМ ЇХ У ВОДНІ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи
12.12.2011.

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

М.В. Паладій





УКРАЇНА

(19) UA (11) 96811 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
H01F 1/055 (2006.01)
H01F 1/053 (2006.01)
B82B 3/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРНИСТОЇ СТРУКТУРИ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co ПОМЕЛОМ ЇХ У ВОДНІ

1

2

(21) а201000038
(22) 11.01.2010
(24) 12.12.2011
(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.
(72) БУЛИК ІГОР ІВАНОВИЧ, ПАНАСЮК ВОЛОДИМИР ВАСИЛЬОВИЧ, ТРОСТЯНЧИН АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
(73) ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
(56) US 6352597 B1, 05.05.2002
JP 62122108 A, 03.06.1987
GB 1554384 A, 17.10.1979
SU 1457277 A1, 10.03.1998
JP 8031625 A, 02.02.1996
Kwon, H.W., et al., "Study of Sm(Co,Fe,Cu,Zr)7.1 magnets produced using a combination of hydrogen decrepitation and ball milling", Journal of Applied Physics, Volume 69, Issue 8, April 15, 1991, pp.5856-5858.
(57) 1. Спосіб формування анізотропної дрібнозернистої структури порошків сплавів системи Sm-Co, який передбачає механохімічне та термічне оброблення сплаву, який відрізняється тим, що механохімічне оброблення здійснюють шляхом помелу гідриду сплаву у водні до часткового розпаду (диспропорціонування) феромагнітної фази або до такого стану, в якому частинки сплаву ще анізотропні, а термічне оброблення здійснюють шляхом нагрівання продуктів помелу у вакуумі.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перед помелом сплав наводнюють під тиском водню, на кілька атмосфер вищим від тиску десорбції водню із гідриду феромагнітної фази сплаву.
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що мелють сплав під тиском водню в діалозоні існування твердого розчину водню у феромагнітній фазі до тиску водню, коли існує насичений гідрід феромагнітної фази.
4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що помел здійснюють планетарним млином при частоті обертання млина 100-600 об./хв., а саме 100-400 об./хв.
5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тривалість помелу сплаву від 5 хв. до 24 год., а саме 5-60 хв.
6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що термічне оброблення сплаву проводять у вакуумі від 1 Па до 10^{-6} Па.
7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що швидкість нагрівання меленого сплаву у вакуумі 1-100 °C/хв., а саме 1-15 °C/хв.
8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що термічне оброблення проводять при температурі 500-950 °C, а саме 700-800 °C.
9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тривалість витримування сплаву у вакуумі при максимальній температурі нагрівання становить від більше ніж 0 до 120 хв. включно.

Винахід стосується виготовлення магнітних порошків на основі системи самарій-кобальт (Sm-Co). Детальніше, спосіб стосується виготовлення порошків феромагнітних сплавів системи Sm-Co з високодисперсною анізотропною структурою.

Відомий спосіб отримання магнітних матеріалів на основі сплавів системи Sm-Co у нанокристалічному стані методом хімічного синтезу [1]. Отримують двофазні сплави, що складаються із магнітотвердої та магнітомякої фаз (SmCo₅ та Co відповідно). Середній розмір зерен в отриманих сплавах становить 12-14 нм.

Проте методи хімічного синтезу мають обмежене застосування для отримання наночастинок магнітотвердої фази на основі РЗМ. Крім того, співвідношення між залишковою намагніченістю та намагніченістю насичення (M_r/M_s), яка характеризує ступінь текстури, постійних магнітів на основі матеріалів, отриманих даним способом, не перевищують величини 0,5, тобто отримують ізотропні частинки.

Існує також спосіб, у якому магнітні матеріали у нанокристалічному стані отримують шляхом високоенергетичного помелу з наступним віддалом,

Вх. №	248
№	21-12 2011 р.
Підпис	С.Г.Мішин

(19) UA (11) 96811 (13) C2





УКРАЇНА

(19) UA (11) 102899 (13) C2

(51) МПК (2013.01)

H01F 7/00

H01F 7/02 (2006.01)

B22F 9/00

B22F 9/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

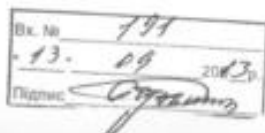
<p>(21) Номер заявки: а 2011 13375 (22) Дата подання заявки: 14.11.2011 (24) Дата, з якої є чинним права на винахід: 27.08.2013 (41) Публікація відомостей про заявку: 12.11.2012, Бюл.№ 21 (46) Публікація відомостей про видану патенту: 27.08.2013, Бюл.№ 16</p>	<p>(72) Винахідник(и): Булик Ігор Іванович (UA), Тростянець Андрій Миколайович (UA), Дмитришин Василь Михайлович (UA), Лютин Павло Ярославович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ, вул. Наукова, 5, м. Львів, 79061 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 71 274 A, 15.11.2004 UA a20100035, 10.01.2011 DE 197 51 367 A1, 02.06.1999 JP 61-114503 A, 02.06.1986 JP 61-203602 A, 09.09.1986 US 6 352 597 B1, 05.03.2002 Булик І.І., Тростянець А.М. Гідратування-диспропорціонування у самарій-кобальтовому феромагнітному сплаві на основі $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$; Фіз.-хім. механіка матеріалів. Т.39, № 4, 2003. – С. 77-82 Тростянець А.М. Вплив водневої обробки на структуру і властивості промислових магнітних сплавів на основі систем Sm-Co і Dy-Fe-B. Автореф. дис. канд. тех. наук. – Львів, 2005 Saravanan P., Gopalan R., Priya R. et al. Textured resin-bonded $Sm(Co, Fe, Cu)_5$ nanostructured magnets exploiting magnetic field and surfactant-assisted milling//J. Alloys and Compounds. 2009. 477. P. 322-327</p>
---	---

UA 102899 C2

(54) СПОСІБ ГІДРУВАННЯ, ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ, ДЕСОРБУВАННЯ, РЕКОМБІНУВАННЯ (ГДДР) ПІД НИЗЬКИМ ТИСКОМ ВОДНЮ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРЕННОЇ СТРУКТУРИ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Sm-Co ТА ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ З ТАКОЮ СТРУКТУРОЮ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі металургії, а саме до способу гідратування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co з отриманням порошків з такою структурою шляхом послідовного проведення вказаних операцій ГДДР, при цьому перед вказаними операціями ГДДР проводять механохімічне оброблення злитка або порошку сплаву Sm-Co в високоенергетичному млині у водні за таких параметрів, що феромагнітна фаза







УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106651** (13) **C2**

(51) МПК (2014.01)
H01F 1/057 (2006.01)
H01F 1/00
H01F 41/00
B22F 9/00
B22F 9/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2012 11472**
 (22) Дата подання заявки: **04.10.2012**
 (24) Дата, з якої є чинним право на винахід: **25.09.2014**
 (41) Публікація відомостей про заявку: **10.04.2014, Бюл.№ 7**
 (46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.09.2014, Бюл.№ 18**

(72) Винахідник(и):
Булик Ігор Іванович (UA),
Тростянчик Андрій Миколайович (UA),
Лютий Павло Ярославович (UA),
Бурховецький Валерій Вікторович (UA)

(73) Власник(и):
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ,
 вул. Наукова, 5, м. Львів, 79061 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
 UA 71 445 U, 10.07.2012
 RU 2 321 913 C2, 10.04.2008
 EP 0 626 703 A2, 30.11.1994
 EP 1 845 536 A2, 17.02.2007
 CN 1805084 A, 19.07.2006
 CN 101851037 A, 17.02.2010
 CN 102592770 A, 18.07.2012
 JP 2007-116142 A, 10.05.2007
 JP 2012-060139 A, 22.03.2012
 US 6 056 830 A, 02.05.2000
 US 6 444 052 B1, 03.09.2002
 US 2003/0209294 A1, 13.11.2003
 US 2006/0162821 A1, 27.07.2008

UA 106651 C2

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ АНІЗОТРОПНОЇ ДРІБНОЗЕРЕННОЇ МІКРОСТРУКТУРИ У ПОРОШКАХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nd-Fe-B

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі порошкової металургії, а саме - до способу формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B та виготовлення таких порошків обробленням у водні шляхом гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР), при цьому перший етап ГДДР-ГД проводять за таких параметрів, що у сплаві є залишки феромагнітної фази. Винахід забезпечує одержання дрібнодисперсної анізотропної пластинчастої мікроструктури порошку сплаву Nd-Fe-B товщиною 50-100 нм, а також спрощення технології його одержання.

Вк. № *905*
 - 21 - 10 2014
 Підпис: *УОУ*



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **116890** (13) **C2**

(51) МПК (2018.01)

H01F 7/02 (2006.01)**H01F 1/057** (2006.01)**B22F 9/00****H01F 1/055** (2006.01)**B22F 9/16** (2006.01)**B22F 3/10** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 01306</p> <p>(22) Дата подання заявки: 16.02.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.05.2018</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.08.2016, Бюл.№ 16</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.05.2018, Бюл.№ 10</p>	<p>(72) Винахідник(и): Булік Ігор Іванович (UA), Тростянець Андрій Миколайович (UA), Борух Ігор Володимирович (UA), Бурховецький Валерій Вікторович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г.В. КАРПЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Наукова, 5, м. Львів, 79601 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 2043114 A1, 01.04.2009 US 6352597 B1, 05.03.2002 JP 2009123968 A, 04.06.2009 UA 106651 C2, 25.09.2014 UA 71274 A, 15.11.2004 SU 1491612 A1, 07.07.1989, JP 2014022596 A, 03.02.2014 Булік І. І., Тростянець А. М. Підрування-диспропорціонування у самарій-кобальтовому феромагнетному сплаві на основі Sm₂(Co, Fe, Si, Zr)₁₇ // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2003. - № 4. - С. 77 – 82 Федоров В. В., Булік І. І. та Панасюк В. В. Водень як технологічне середовище для виготовлення сталей магнетів на основі сплаву РЗМ // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2009. - № 2. - С. 111 – 120 CN 103506626 A, 15.01.2014 G. C. Hadjipanayis and W. Gong. Magnetic hysteresis in meltspun NdFeAlBSi alloys with high remanence // Journal of Applied Physics. – No. 64. – 1988. – P. 5559 – 5561 Тростянець А. М. Вплив водневої обробки на структуру і властивості промислових магнітних сплавів на основі систем Sm-Co і Dd-Fe-B: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 19.05.2005 / Тростянець А. М.; Національна Академія Наук України Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка. – Львів, 2005 M. Matzinger et al. Microstructure of solid-HDDR Nd-Fe-B:Zr magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 157/158. – 1996. – P. 54 – 56</p>
---	--

UA 116890 C2

(54) СПОСІБ СПІКАННЯ ПОРОШКІВ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nd-Fe-B

(57) Реферат:

Додаток Г

Впровадження результатів досліджень

Товариство з обмеженою
відповідальністю
«Проектно-конструкторське
виробниче підприємство
«КРЕДУВ»

Кре Дув

Limited Liability Company
"Design and production enterprise
" KREDUV "


ЄДРПОУ 36828341, ПІН 368283413060, № св. 100263899
р/р2600701138527 у ПАТ «КРЕДОБАНК» м. Львів, МФО 325365
вул. Наукова, 5, корпус «М», м. Львів, 79060 E-mail: kreduv@ukr.net
тел./факс +3(032) 234-24-22

№ 16/06-22 від «06» 06, 2022 р.

на № _____ від « _____ » _____ .

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Директор ТзОВ «КРЕДУВ»

 Костко О.Р.
«06» червня 2022 р.

АКТ

**про використання результатів дисертаційної роботи
Тростяччина Андрія Миколайовича «Концепція застосування водневої обробки
для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних
матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів»**

Даним актом керівництво проектно-конструкторського виробничого підприємства ТзОВ «КРЕДУВ» засвідчує, що наукові та експериментальні результати дисертаційної роботи Тростяччина А.М. можуть бути використані в технологічному процесі отримання порошкових матеріалів для формування товстоплівкових функціональних покриттів. Додаткове застосування водневої обробки дозволило значно знизити енерговитрати та собівартість порошкових матеріалів, підвищити їх насипну густину, текучість та оптимізувати гранулометричний склад. Це, своєю чергою, сприяє здешевленню та прискоренню технологічного процесу формування ізоляційних та резистивних склокерамічних покриттів на підкладки плоских нагрівних елементів, виготовлених з нержавіючої сталі ферито-мартенситного класу.

Директор ТзОВ «КРЕДУВ»



О. Р. Костко

ВНП «СПЕЦАРМ»

**ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
ВИРОБНИЧО-НАУКОВЕ ПІДПРИЄМСТВО**

ЄДРПОУ 43900010. Україна, 79019, м. Львів, вул. Замарстинівська, 31а.

Тел./факс: (032) 252-01-64.

П/р UA353052990000026002021015138 в ПАТ КБ «ПриватБанк», м. Львів, МФО 305299

E-mail: spetsarm@mail.lviv.ua

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
Директор ТзОВ Виробничо-
наукового підприємства
«СПЕЦАРМ»
Товбелов С.С.
_____ 2022 р.


АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи

Тростяччина Андрія Миколайовича «Концепція застосування водневої обробки для удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів»

Встановлені в дисертаційній роботі Тростяччина А.М. закономірності зміни фазового складу та мікроструктури функціональних матеріалів під час водневої обробки, а також розроблені алгоритми машинного навчання можуть бути використані в ТзОВ Виробничо-науковому підприємстві «СПЕЦАРМ» при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів та покриттів з врахуванням хімічного складу, мікроструктури, режимів виготовлення та необхідних властивостей з використанням методів комп'ютерного моделювання. Передбачається, що такий підхід дозволить значно здешевити, спростити та скоротити процес модернізації технологічного процесу виготовлення компонентів кульових кранів та іншого високотехнологічного устаткування нафтохімічної промисловості, до яких ставляться підвищені вимоги щодо міцності, тріщиностійкості в експлуатаційних умовах.

Директор ТзОВ Виробничо-наукового підприємства «СПЕЦАРМ»



С.С. Товбелов

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

д.т.н., доц. Демидов І.В.
2022 р.



про впровадження в навчальний процес
у Національному університеті «Львівська політехніка»
результатів докторської дисертації «Концепція застосування водневої обробки для
удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів
на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів»
доцента кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів
к.т.н. Тростянчина Андрія Миколайовича

Комісія у складі зав. кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів проф., д.т.н. Дурягіної З.А., доцента, д.т.н. Кулика В.В., ст. викладача, к.х.н. Лютого П.Я., асистента, к.т.н. Ковбасюка Т.М. розглянула питання про впровадження наукових і експериментальних результатів дисертаційної роботи Тростянчина А.М. у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка».

Даний акт складений про те, що під час проведення лекційних та лабораторних занять на кафедрі матеріалознавства та інженерії матеріалів студенти вивчають методику проведення гранулометричного аналізу порошкових матеріалів з використанням спеціалізованого програмного забезпечення ImageJ, а також можливості застосування методів машинного навчання для комп'ютерного прогнозування магнітних властивостей феромагнітних сплавів на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів. Усі дидактичні матеріали, включаючи дослідні зразки та вихідні файли експериментальних даних, створені за безпосередньої участі Тростянчина А.М.

Результати дисертаційної роботи використовувались під час викладання лекційних курсів та лабораторних занять для студентів напрямів підготовка 132 «Матеріалознавство» та 136 «Металургія», а також при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи ДБ/ОКС «Розробка наукових основ створення багатофункціональних оксидних керамічних матеріалів та покриттів» (0122U000952, 2022-2024 рр).

Голова комісії:
Зав. кафедри МІМ,
д.т.н., професор

З.А. Дурягіна

Члени комісії:
д.т.н., доцент

В.В. Кулик

к.х.н., ст. викладач

П.Я. Лютий

к.т.н., асистент

Т.М. Ковбасюк



"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор з наукової роботи
 Національного університету
 Львівська політехніка"

д.т.н., доц. Демидов І.В.
 2022 р.

про впровадження в навчальний процес
 у Національному університеті «Львівська політехніка»
 результатів докторської дисертації «Концепція застосування водневої обробки для
 удосконалення структурно-фазового стану та властивостей функціональних матеріалів
 на основі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів»
 доцента кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів
 к.т.н. Тростянчина Андрія Миколайовича

Комісія у складі зав. кафедри систем штучного інтелекту проф., д.т.н. Шаховської Н.Б.,
 доцента, к.т.н. Ізоніна І.В., доцента, к.т.н. Шиманського В. М., доцента, к.т.н. Вовк О.Б.,
 розглянула питання про впровадження наукових і експериментальних результатів
 дисертаційної роботи Тростянчина А.М. у навчальний процес Національного університету
 «Львівська політехніка».

Даний акт складений про те, що під час проведення лекційних та лабораторних занять
 на кафедрі систем штучного інтелекту студенти вивчають методи ансамблювання алгоритмів
 машинного навчання, зокрема для розв'язання задач прогнозування магнітних властивостей
 феромагнітних сплавів на основі коротких наборів даних. Метод стекінгового об'єднання
 чотирьох методів машинного навчання для отримання найвищої точності прогнозу
 розроблено за безпосередньої участі Тростянчина А.М.

Результати дисертаційної роботи використано під час викладання лекційних курсів та
 лабораторних занять для студентів спеціальності 122 «Комп'ютерні науки».

Голова комісії:
 Зав. кафедри СШ,
 д.т.н., професор

Н. Б. Шаховська

Члени комісії:
 к.т.н., доцент

І. В. Ізонін

к.т.н., доцент

В. М. Шиманський

к.т.н., доцент

О. Б. Вовк

Додаток Д

Список опублікованих праць за темою дисертації:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Synyushko V.G., Trostianchyn I.V., Davydov V.M. Phase transformations in $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ system. *Intermetallics*. 2005. Vol. 13, No 11. P. 1220-1224. (Q1, Scopus та Web of Science).

2. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Markovych V.I. Hydrogen-induced phase transformations in alloys based on SmCo_5 under pressures of up to 650 kPa. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 1. P. 102-108. (Q3, Scopus та Web of Science).

3. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M., Chervatyuk V.A. Hydrogen-induced phase transformations in Sm-Co alloy under the action of ultrasound. *Materials Science*. 2007. Vol. 43, No 5. P. 675-681. (Q3, Scopus та Web of Science).

4. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$ ($x = 0.1$ and 0.2) system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, No 35-39. P. 4418-4422. (Q2, Scopus).

5. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Specific features of solid HDDR in alloys based on SmCo_5 in low-pressure hydrogen. *Materials Science*. 2008. Vol. 44, No 4. P. 602-607. (Q3, Scopus та Web of Science).

6. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudryi S.I., Davydov V.M. Phase transformations in $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$ system. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2010. Vol. 23, No 2. P. 119-125. (Q2, Scopus).

7. Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Фазові перетворення в $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, ініційовані воднем під тиском 4 МПа. *Металлофізика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, № 6. С. 807-818. (Q3, Scopus та Web of Science).

8. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyi P.Ya. Influence of the time of interaction of an alloy based on SmCo_5 with low-pressure hydrogen on the phase

composition. *Materials Science*. 2012. Vol. 48, No 3. P. 316-322. (Q3, Scopus та Web of Science).

9. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Y. Effect of grinding in hydrogen and vacuum treatment on the phase composition of SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2013. Vol. 52, No 7-8. P. 370-379. (Q3, Scopus та Web of Science).

10. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Таренков В.Ю. Особливості ГДДР в стопах системи Nd-Fe-B. *Металлофізика і новітні технології*. 2014. Т. 36, № 7. С. 903-916. (Q3, Scopus та Web of Science).

11. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Burkhovetskyu V.V. Interaction between hydrogen and ground SmCo_5 alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52, No 9-10. P. 530-538. (Q3, Scopus та Web of Science).

12. Bulyk I.I., Trostyanchyn A.M., Burkhovets'kyi V.V., Borukh I.V., Duryahina Z.A., Lemishka I.A. Dependence of the phase composition of $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73.9}\text{Zr}_{2.1}\text{B}_8$ alloy on the conditions of milling in hydrogen. *Materials Science*. 2015. Vol. 50, No 4. P. 593-599. (Q3, Scopus та Web of Science).

13. Булик І.І., Бурховецький В.В., Тростянчин А.М. Зміна фазово-структурного стану стопу на основі SmCo_5 під час солід-ГДДР за низького тиску водню. *Металлофізика і новітні технології*. 2015. Т. 37, № 2. С. 169-184. (Q3, Scopus та Web of Science).

14. Булик І.І., Тростянчин А.М. Залежність фазового складу диспропорціонованого стопу на основі SmCo_5 від температури та тривалості рекомбінування. *Металлофізика і новітні технології*. 2016. Т. 38, № 4. С. 509-517. (Q3, Scopus та Web of Science).

15. Trostianchyn A., Bulyk I., Duriagina Z. The influence of iron content on the phase-structural state of the alloy based on $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-vacuum treatment. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No 3. P. 497-504. (Q4, Scopus).

16. Trostianchyn A., Duriagina Z., Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Pavliuk O. Sm-Co alloys coercivity prediction using stacking heterogeneous ensemble model. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2021. Vol. 27, No 4. P. 195-202. (Q3, Scopus та Web of Science).

17. Trostianchyn A., Duriagina Z., Izonin I., Tkachenko R., Kulyk V., Lotoshynska N. An approach toward prediction of Sm-Co alloy's maximum energy product using feature bagging technique. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2022. Vol. 28, No 2. P. 91-96. (Q3, Scopus та Web of Science).

18. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co воднево-вакуумним термічним обробленням: пат. 96810 Україна. МПК H01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

19. Булик І.І., Панасюк В.В., Тростянчин А.М. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co помелом їх у водні: пат. 96811 Україна. МПК H 01 F 1/053; H 01 F 1/055; B 82 B 3/00; заявл. 11.01.2010. Опубл. 12.12.2011, Бюл. №23.

20. Булик І.І., Тростянчин А.М., Дмитришин В.М., Лютий П.Я. Спосіб гідрування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm-Co та отримання порошків з такою структурою: пат. 102899 Україна. МПК H 01 F 7/00, H 01 F 7/02, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 14.11.2011. Опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

21. Булик І.І., Тростянчин А.М., Лютий П.Я., Бурховецький В.В. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 106651 Україна. МПК H 01 F 1/057, H 01 F 1/00, H 01 F 41/00, B 22 F 9/00, B 22 F 9/04; заявл. 04.10.2012. Опубл. 25.09.2014, Бюл. №18.

22. Булик І.І., Тростянчин А.М., Борух І.В., Бурховецький В.В. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd-Fe-B: пат. 116890 Україна.

МПК В22F 3/10, В22F 9/16, Н01F 1/055 В22F 9/00, Н01F 1/057, Н01F 7/02; заявл. 16.02.2015. Опубл. 25.05.2018, Бюл. №10.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

23. Bulyk I.I., Markovych V.I., Trostyanchyn A.M. Interaction of the alloy based on SmCo_5 compound with hydrogen at pressures 0.1-0.66 MPa. *IX International Conference Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005)*. September 5-11, 2005, Sevastopol, Crimea, Ukraine, 2005. P. 264-265.

24. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І. Фазові перетворення у системі $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Ni}_{5-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XIX Відкритої науково-технічної конференції КМН-2005, Львів, 2005. С.184-187.*

25. Тростянчин А.М., Булик І.І., Тростянчин І.В., Мудрий С.І., Давидов В.М. Фазові перетворення у системі $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}_2$. *Hydrogen economy and hydrogen treatment of materials: Proc. of Fifth Int. Conf. "HTM-2007"*, May 21-25, 2007, Donetsk, 2007. P.586-590.

26. Маркович В., Булик І., Тростянчин А. Проблемні аспекти взаємодії промислових сплавів Sm-Co з воднем при низьких тисках. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»: Збірник наукових праць XI Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2007»*. 30 травня – 1 червня 2007, Львів, 2007. У18.

27. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Trostianchyn I.V., Mudry S.I. Phase transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_{3.5}\text{Al}_{1.5}\text{-H}$ ($x=0.1$ and 0.2) system. *International Workshop on Functional and Nanostructured Materials: Proc. 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA-2008)*. 31 August – 6 September, 2008, Lviv, 2008. P. 54.

28. Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у системі $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські*

хімічні читання»: Збірник наукових праць XII Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2009». 1 – 4 червня 2009, Львів, 2009. Н34.

29. Bulyk I.I., Lyutyu P.Ya., Trostianchyn A.M. Phase transitions in the $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{-H}_2$ system under hydrogen pressure between 5 and 40 atm. *International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Proc. 11th International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC-XI)*. May 30 – June 2, 2010, Lviv, 2010. P.71.

30. Дмитришин В., Лютий П., Тростянчин А., Булик І. Ініційовані воднем фазові перетворення у порошках системи $\text{SmCo}_5\text{-H}_2$. *Наукова конференція «Львівські хімічні читання»: Збірник наукових праць XIII Наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2011»*. 29 травня – 1 червня 2011, Львів, 2011. Н23.

31. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Lyutyu P.Ya., Dmytryshyn V.M. Phase transitions in SmCo_5 -based alloy during mechanochemical under hydrogen and vacuum treatment. *International Materials Science Conference HighMatTech: Proc. 3rd International Materials Science Conference HighMatTech-2011*. October 3-7, 2011, Kiev, 2011. P. 259.

32. Дмитришин В.М., Булик І.І., Лютий П.Я., Тростянчин А.М. Зміна мікроструктури сплаву КС37 під час механохімічного та термічного оброблення у водні. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXII Відкритої науково-технічної конференції КМН-2011*. 26-28 жовтня 2011, Львів, 2011. С. 146-147.

33. Булик І.І., Бурховецький В.В., Варюхін В.М., Таренков В.Ю., Тростянчин А.М., Лютий П.Я. Вплив умов солід ГДДР на мікроструктуру та магнетні властивості сплаву КС37. *Международная конференция «Высокие давления»: Сборник тезисов докладов 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты»*. 23-27 сентября 2012, Судак, Крым, Украина, 2012. С. 25.

34. Bulyk I.I., Trostianchyn A.M., Burkhovetskyi V.V., Tarenkov V.Yu., Vorukh I.V. Peculiarities of the HDDR process at low hydrogen pressures in

Nd-Fe-B system alloys. *International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"*: Book of abstracts International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2013). August 25 – September 1, 2013, Bukovel, 2013. P. 208.

35. Лемішка І.А., Тростянчин А.М. Вплив механохімічної обробки у водні на фазовий стан сплаву $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{73,9}\text{Zr}_{2,1}\text{B}_8$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 229-232.*

36. Борух І.В., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Вплив легування цирконієм на мікроструктуру сплаву $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. *Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали XXIII Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів КМН-2013. 22-25 жовтня 2013, Львів, 2013. С. 179-182.*

37. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В. Особливості змін мікроструктури у сплаві КС37 під час ГДДР. *Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»*: Тезиси IV Международной научной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (НАНСИС-2013). 19-22 ноября 2013, Киев, 2013. С. 226.

38. Булик І.І., Тростянчин А.М., Бурховецький В.В., Борух І.В. Розроблення способу виготовлення спечених магнітів з наноструктурних анізотропних порошків легованих сплавів на основі сполуки $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ і досліджування їх властивостей. *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях*: Тези доповідей за проектами цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях». 9 грудня 2014, Київ, 2014. С. 50.

39. Trostianchyn A.M., Bulyk I.I., Duriagina Z.A. The influence of Fe content on phase-structural state of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ compound during hydrogen-

vacuum treatment. *International research and practical conference Nanotechnology and nanomaterials: Abs. International research and practical conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021). 25-27 August 2021, Lviv, 2021. P. 22.*

40. Trostianchyn A., Izonin I., Tkachenko R., Duriagina Z. Prediction of magnetic remanence of Sm-Co magnets using machine learning algorithms. *Lecture Notes in Networks and Systems. 2022. Vol. 463: Advances in computer science for engineering and manufacturing: Proceedings of the International symposium (ISEM 2021), 24-26 December, Kiev, Ukraine. P. 60-68. (Q4, Scopus).*