

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАЗМОЛА НА СВОЙСТВА ПОРОШКА
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ SmCo_5**

Досліджено процес розмелювання порошку інтерметаліду SmCo_5 . Встановлено, як частинки порошку розподіляються за розміром та як змінюється вміст кисню в залежності від тривалості процесу. Визначено оптимальний час розмелювання (45—60 хв), протягом якого досягаються середній розмір частинок 7,7—8,3 мкм та вміст кисню 2250—2520 ppm.

На качество спеченных магнитных материалов типа SmCo_5 влияют две группы параметров. Первую группу составляют физико-химические и морфологические характеристики исходного порошка SmCo_5 , вторую группу — технологические параметры, характеризующие каждый этап процесса получения спеченных магнитов на основе SmCo_5 . Прямая зависимость магнитных свойств материала от размера частиц исходного порошка SmCo_5 придает операции размалывания исключительное значение и требует ее количественной характеристики.

Согласно литературным данным [1—5], размер частиц исходного порошка SmCo_5 должен находиться в пределах от 1 до 10 мкм. Частицы крупнее 10 мкм трудно ориентируются магнитным полем и в процессе спекания не обеспечивают требуемую плотность материала в целом. Частицы же мельче 1 мкм в большой степени подвергаются окислению. И в первом, и во втором случае следствием является снижение уровня магнитных свойств изделия [2, 3]. Идеально было бы обеспечить монокристалличность частиц, чтобы отдельная частица не содержала границ зерен и имела только одну ось намагничивания [6, 7].

Результаты исследования магнитных свойств материала, в первую очередь коэрцитивной силы, в зависимости от размера частиц исходного порошка указывают на то, что величина H_c с увеличением продолжительности размала сначала растет, а затем снижается. Рост коэрцитивной силы порошка SmCo_5 параллельно длительности размала в определенный его период объясняется измельчением частиц [2, 3, 8]. В дальнейшем под влиянием кислорода, адсорбированного на поверхности частиц, порошок SmCo_5 окисляется и его химический состав приближается к составу, более богатому кобальтом. Снижение содержания редкоземельного элемента в исходном порошке вследствие окисления при размале приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Избыток кислорода в 800 ppm сверх допустимого уровня вызывает снижение содержания редкоземельного элемента в составе основной фазы на 0,5 % [3, 4, 9], что обуславливает уменьшение магнитных свойств материала. Продолжительность размала следует выбирать таким образом, чтобы максимальная коэрцитивная сила была достигнута не только в частицах измельченного порошка, но и в готовом магнитном материале. Сильная реакционная способность и склонность исходного порошка к окислению требуют, чтобы размол проходил в защитной среде.

Для исследования использовали порошок SmCo_5 коммерческого производства, полученный способом совместного восстановления. Химический состав порошка: $34,7 \pm 0,3$ % Sm, $64,8 \pm 0,3$ % Co, содержание фазы SmCo_5 — от 94 до 97 %. Гранулометрическим анализом выделена фракция менее 45 мкм, которая была подвергнута дальнейшему измельчению. Порошок SmCo_5 , измельченный в механической агатовой ступке в среде обезвоженного толуола в течение 30, 60, 90 и 120 мин. сушили в вакуумной сушилке. Влияние длительности размала на средний размер частиц и их

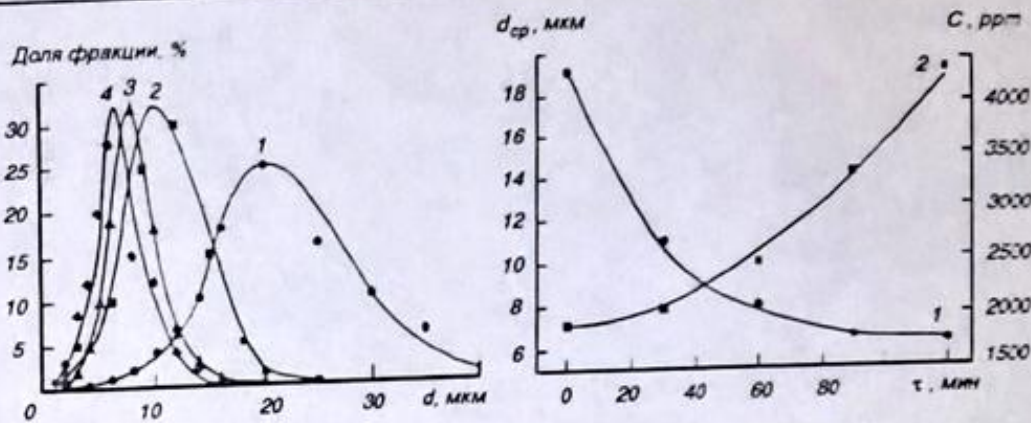


Рис. 1. Распределение по размерам частиц SmCo_5 в исходном порошке (1) и измельченном в течение 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4).

Рис. 2. Изменение среднего размера частиц SmCo_5 (1) и содержания кислорода в порошке (2) в зависимости от времени размала.

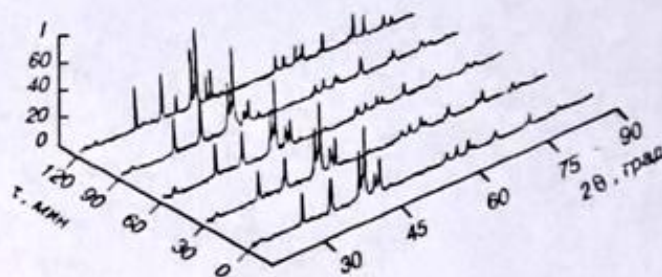


Рис. 3. Дифрактограммы порошка SmCo_5 — исходного и измельченного в течение разного времени.

распределение по размерам исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием системы текстурного анализа (Texture Analysis System). Наряду с этим контролировали содержание кислорода в измельченном порошке. С помощью рентгеновского дифрактометрического анализа наблюдали также за изменением (по сравнению с начальным) количества магнитной фазы SmCo_5 в измельченном порошке в зависимости от длительности размала.

Рассматривая кривые распределения частиц порошка SmCo_5 по размерам (рис. 1), можно заметить, что их средний размер уменьшается с увеличением времени размала. После 30 мин измельчения он составляет 10,73 мкм, после 60 и 90 мин — соответственно 7,74 и 6,58 мкм; наиболее длительным размалом (120 мин) получен наименьший размер частиц — 6,32 мкм. Однако данные многих авторов свидетельствуют о том, что с течением времени размала на поверхности частиц адсорбируется кислород, повышение содержания которого обуславливает снижение количества магнитной фазы. Поэтому для определения оптимальной продолжительности процесса нужно параллельно следить за ростом содержания кислорода.

**Изменение содержания кислорода в порошке SmCo_5
в зависимости от длительности размала**

τ , мин	C, ppm
30	2082*
60	2519
90	3333
120	4285

*Среднее по пяти определениям (в исходном порошке — 1933 ppm).

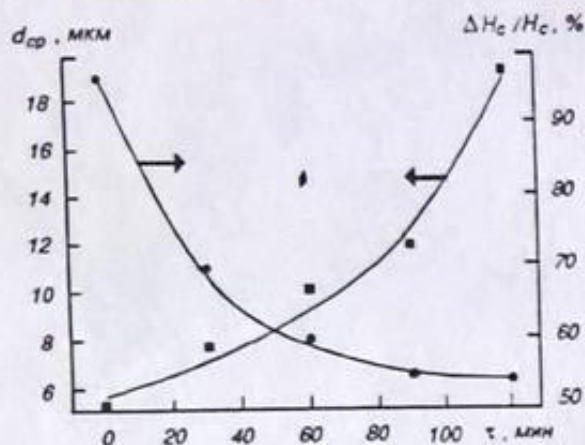


Рис. 4. Влияние длительности размола на изменение размера частиц и относительное увеличение коэрзитивной силы порошка SmCo_5 .

На основании экспериментальных результатов составлена сравнительная диаграмма изменения размера частиц порошка SmCo_5 и содержания кислорода в нем в зависимости от продолжительности размола (рис. 2). Экспоненциальный характер

кривой 1 указывает на то, что при дальнейшем увеличении времени размола содержание кислорода превысило бы допустимое. Для готового магнитного материала типа SmCo_5 допустимое содержание кислорода находится в интервале от 0,6 до 0,8 % [3, 9].

Рентгеновским анализом исходного порошка и измельченного в исследованных интервалах времени установлено наличие фазы SmCo_5 (рис. 3). На дифрактограммах исходного и измельченных порошков изменений в интенсивности пиков не отмечено, следовательно соотношение между фазами SmCo_5 и SmCo_3 сохраняется.

Экспериментальные результаты показывают рост содержания кислорода в порошке SmCo_5 в зависимости от длительности его измельчения. Анализ дифрактограмм (рис. 3) позволяет установить, что в исследованном интервале времени размола (30—120 мин) увеличение содержания кислорода не приводит к изменению химического состава, которое бы вызвало изменения фазового состава порошка. На рис. 4 проиллюстрировано изменение размеров частиц и относительного увеличения коэрзитивной силы порошка SmCo_5 в зависимости от длительности размола.

По результатам изучения процесса размола порошка SmCo_5 и с учетом того, что на последующих этапах производства спеченного магнита SmCo_5 возможно дальнейшее окисление, в качестве оптимальной продолжительности измельчения исходного порошка в рассматриваемом режиме следует принять интервал от 45 до 60 мин, в котором получены средний размер частиц SmCo_5 7,7—8,3 мкм и приемлемое содержание кислорода (2250—2520 ppm).

Summary. The results of milling process investigation of intermetallic SmCo_5 powder are presented. According to results obtained from the curves that present dependence of particle size distribution and oxygen pick-up of milling time together with the results from X-ray diffraction, the optimal milling times were determined in regard to the required SmCo_5 powder particle size and the allowed oxygen content.

1. Eervens W., Wilmesmeier H. Magnetic Materials // *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. — Fifth: Completely Revised Edition, 1990. — Vol. A16. — P. 1—51.
2. Сергеев В. В., Бульмина. Магнитотвердые материалы. — М.: 1980. — С. 48—104.
3. Ormerod J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets // *J. Less-Common Met.* — 1985. — 111. — P. 49—69.
4. Brambilla. Rare earth and permanent magnets // *Metall Powder Report*. — 1982. — 37, N 1. — P. 24—26.
5. Herget C. Production and properties of rare earth-cobalt permanent magnet alloy powders // *Metall Powder Report*. — 1982. — 37 N 1. — P. 34—36.
6. Adler E., Reppel G. W., Roderwald W., Warlimont H. Matching P/M and the physics of magnetic materials // *Int. J. Powder Metal.* — 1989. — 25, N 4. — P. 319—335.
7. Талиян Н. М. Вклад в исследование спеченных SmCo_5 -магнитных материалов: Дис. ... д-ра наук. — Белград, 1995.

8. *Herget C. S.* Metallurgical methods for production of rare earth-transition metal permanent magnet materials // *Metall Powder Report*. — 1987. — 42, N 6. — P. 438—444.
 9. *Ormerod J.* Powder metallurgy of rare earth permanent magnets // *The International of Powder Metallurgy*. — 1989. — 25, N 3. — P. 197—205.

Белградский Университет

Поступила 31.08.95

УДК 541.11:546.641

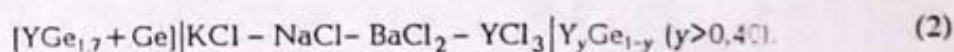
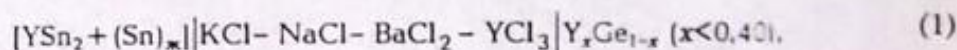
Р. И. ПОЛОЦКАЯ, В. Р. СИДОРКО, Р. В. АНТОНЧЕНКО

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИДОВ ИТТРИЯ

Методом вимірювань ЕРС високотемпературних гальванічних елементів в температурному інтервалі 820—920 К визначено енергії Гіббса, ентальпії та ентропії утворення германідів іттрію.

Диаграмма состояния системы Y—Ge указывает на существование восьми промежуточных фаз, из которых лишь Y_5Ge_3 плавится конгруэнтно при температуре 1965 °C [1]. Соединения Y_5Ge_4 , $Y_{11}Ge_{10}$, YGe, $YGe_{1,5}$ (YGe_{2-y}), $YGe_{1,7}$ (YGe_{2-x}), YGe_2 и $YGe_{3,5}$ (YGe_{3+x}) образуются по перитектическим реакциям, причем два последних германида существуют в узких температурных интервалах и эвтектоидно распадаются при понижении температуры до 710 и 760 °C соответственно. Все соединения являются фазами постоянного состава. Растворимость германия в иттрии составляет около 0,3 %, растворимость иттрия в германии значительно меньше [1]. В литературе имеются сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы Y—Ge [2—6], тогда как данные о термодинамических свойствах соединений практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучить термодинамические характеристики германидов иттрия методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно электродов гальванических элементов



Термодинамические характеристики $YGe_{1,7}$ и $YGe_{1,5}$ определяли в температурном интервале 820—920 К при измерении ЭДС элемента 1, а германидов YGe, $Y_{11}Ge_{10}$, Y_5Ge_4 и Y_5Ge_3 — элемента 2. Как и при изучении термодинамических свойств соединений других редкоземельных металлов с кремнием и германием [7], в качестве электрода сравнения использовали не чистый иттрий, а его сплав с оловом (элемент 1) или германием (элемент 2), термодинамические характеристики которых надежно определены.

Сплавы готовили из кристаллического германия марки ГДГ-1 чистотой 99,99 % и иттрия ИгМ-1 чистотой 99,98 %. Плавку производили в электродуговой печи на медной водоохлаждаемой подине в среде аргона. Все сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу. Сплавы, содержащие менее 40 % (ат.) Y, отжигали при 750 °C в течение 250 ч, а образцы, содержащие большее количество иттрия, подвергали двухступенчатому отжигу — длительностью 100 ч при 1300 °C и 250 ч при 750 °C — в среде