

УДК 669.85/.86.018:536.42

**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТИСКУ ВОДНЮ
НА КІНЕТИКУ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СПЛАВІ Nd₂Fe₁₄B**

В.О. Дідусь, О.В. Додонова, С.Б. Рибалка
Донецький національний технічний університет

Вступ

В теперішній час постійні магніти з найкращими магнітними властивостями виробляють зі сплавів типу Nd₂Fe₁₄B. Значно поліпшити їхні магнітні характеристики дозволяє нещодавно відкритий спосіб термічної обробки матеріалів у середовищі водню – HDDR-процес (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), в основі якого лежать ініційовані воднем прямі і зворотні дифузійні фазові перетворення в зазначених сплавах [1].

Вплив водню призводить до того, що при підвищених (600-900°C) температурах сплав Nd₂Fe₁₄B стає термодинамічно нестабільним і зазнає прямого перетворення, тобто розпадається на α-Fe, Fe₂B та NdH₂. Під час видалення водню розвивається зворотне перетворення, що призводить до відновлення початкового сплаву Nd₂Fe₁₄B, але вже з розмірами зерен основної феромагнітної фази Nd₂Fe₁₄B, близькими до розмірів одиничного домену (~ 0,3 мкм). Проведення прямого і зворотного перетворень призводить до поліпшення магнітних характеристик постійних магнітів, що виготовляються зі сплавів такого типу [2].

Вплив тиску водню на кінетику ініційованих воднем дифузійних фазових перетворень у промисловому сплаві типу R₂Fe₁₄B (R – Nd, Pr, Ce, Dy) вивчено в роботах [3,4] при малих тисках водню від 0,1 до 0,2 МПа і температурах від 710 до 750°C.

У наданій роботі була поставлена задача вивчити кінетику ініційованого воднем прямого дифузійного перетворення в модельному сплаві Nd₂Fe₁₄B (Nd₁₅Fe₇₇B₈ ат. %) при температурах 670 – 750°C і при більш високих тисках водню.

Експериментальна частина

Дослідження кінетики прямого фазового перетворення проводили на спеціальній воднево-вакуумній установці за допомогою магнітометричного методу Садікова [5]. Дослідження проводили на зразках порошку сплаву Nd₂Fe₁₄B (1,23 г), які розташовували в робочій камері, а потім вакуумували до тиску ~ 1 Па. Зразки сплаву нагрівалися у вакуумі до температур 670, 690, 710, 730 і 750°C під час безперервної відкачки, витримувалися деякий час до встановлення в камері ізоtermічних умов, після чого камеру заповнювали воднем до рівня обраного тиску. Розвиток прямого фазового перетворення відслідковували безперервно по збільшенню кількості вмісту феромагнітних фаз у зразку. Отримані дані були основою для побудови кінетичних кривих та ізоtermічних діаграм.

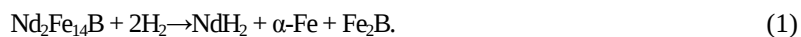
Обговорення результатів

На рис. 1 наведені отримані кінетичні криві ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплаві Nd₁₅Fe₇₇B₈ при тисках водню 0,3, 0,5 та 0,7 МПа і температурах ізоtermічної витримки 670, 690, 710, 730 і 750°C. На рис. 2 показані частини ізоtermічних діаграм прямого фазового перетворення при тисках водню 0,3, 0,5 та 0,7 МПа, побудовані за даними рисунка 1. Дані рентгеноструктурного аналізу дозволили встановити, що сплав Nd₁₅Fe₇₇B₈ після проведення прямого перетворення розпався на α-фазу заліза, NdH₂ та Fe₂B.

Аналізуючи отримані результати, можна відзначити наступне. По-перше, збільшення температури ізоtermічної витримки призводить до прискорення фазових перетворень (рис. 1). Це очевидно, тому що зі збільшенням температури швидкість утворення центрів нової фази та коефіцієнт дифузії відповідно підвищуються. По-друге, як можна бачити з рис. 2, підвищення тиску газоподібного водню також призводить до досить помітного прискорення розвитку фазового перетворення.

Зупинимось докладніше на аналізі впливу тиску водню на кінетику наданого фазового перетворення.

Для сплаву Nd₂Fe₁₄B прямі фазові перетворення розвиваються в атмосфері водню звичайно при 600°C < T < 900°C за наступною схемою [1]:



Раніше було показано [6], що надані перетворення можна класифікувати як фазові перетворення, які контролюються дифузією та реалізуються за механізмом зародження і росту. З (1) бачимо, що процес фазового перетворення визначається в основному утворенням і ростом двох фаз – NdH_2 та $\alpha\text{-Fe}$. При цьому «рушійною силою» фазового перетворення, безсумнівно, є утворення гідридної фази NdH_2 .

При цьому, зі збільшенням тиску водню збільшується і концентрація водню, що призводить до зменшення вільної енергії утворення рідкоземельного гідриду NdH_2 , як вважали автори роботи [7] при дослідженні фазового розпаду сплаву $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.

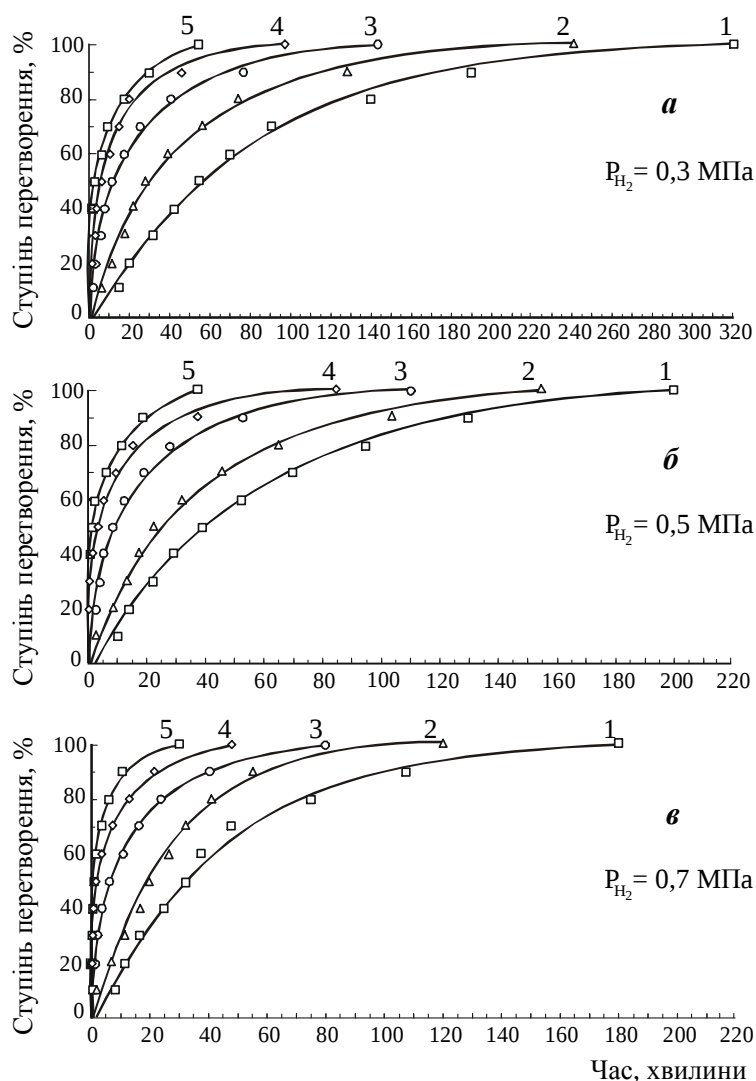


Рис. 1. Кінетичні криві ініційованого воднем прямого фазового перетворення під час ізотермічної витримки: 1 – 670°C; 2 – 690°C; 3 – 710°C; 4 – 730°C; 5 – 750°C при різних тисках водню.

Крім вищезгаданого термодинамічного фактору варто відзначити можливість впливу кінетичного фактору, зумовленого дифузією. Як встановлено раніше [8], у наданому інтервалі температур процес розвитку фазового перетворення контролюється дифузією атомів заліза. Як було показано експериментально в роботах [9,10], збільшення концентрації атомів проникнення призводить до помітного збільшення коефіцієнта самодифузії металу. Кривоглаз і Смірнов [11] теоретично показали, що збільшення концентрації атомів проникнення (у нашому випадку атомів водню) приводить до збільшення коефіцієнта самодифузії атомів металу.

Збільшення концентрації атомів проникнення згідно [12] викликає також зростання рівноважних вакансій у металі. У роботі [13] експериментально зафіксований значний зріст концентрації рівноважних

вакансій у металі при високих температурах і тисках водню, що спричиняло збільшення швидкості дифузійного розпаду сплавів на кілька порядків. Крім цих факторів процес фазового перетворення супроводжується значними концентраційними напруженнями, що виникають внаслідок різниці питомих об'ємів фаз, що утворюються. Як відзначено в роботі [14], вплив концентраційних напружень може приводити до значного збільшення коефіцієнтів дифузії.

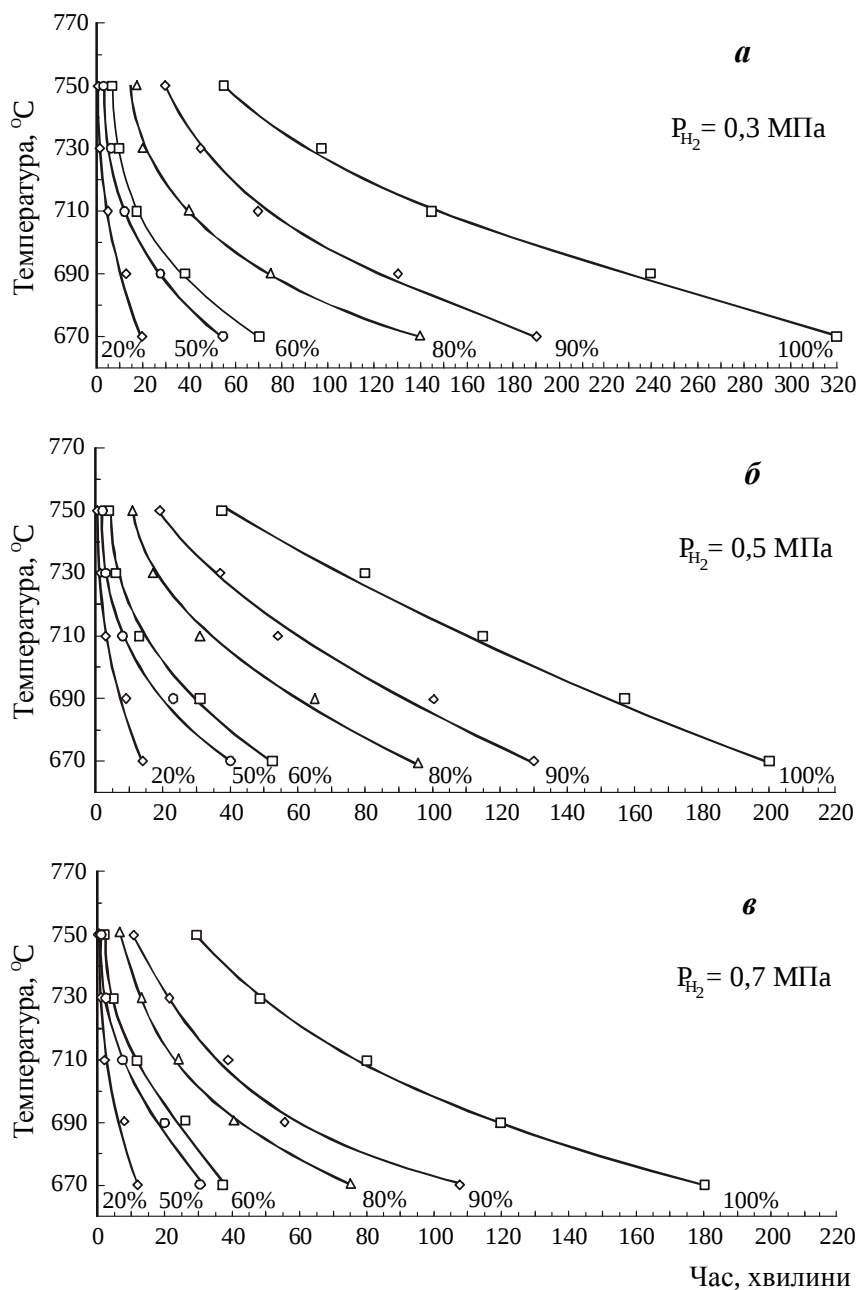


Рис. 2. Ізотермічні діаграми ініційованого воднем прямого фазового перетворення у сплаві $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$

Підсумовуючи вищевикладене можна припустити, що взаємодія двох основних факторів – термодинамічного (зумовленого зменшенням вільної енергії утворення рідкоземельного гідриду NdH_2) і кінетичного (зумовленого прискоренням дифузії атомів основного металу при збільшенні тиску водню), ймовірно і приводить до прискорення розвитку прямого фазового перетворення.

Спробуємо далі апроксимувати експериментальні результати, використовуючи кінетичну теорію фазових перетворень Джонсона-Мела-Аврамі [15]. Кінетика фазового перетворення в ізотермічних умовах може бути записана як

$$\xi = 1 - e^{-kt^n}, \quad (2)$$

де ξ – ступінь перетворення; t – час перетворення; k, n – кінетичні константи.

Значення n можна визначити, побудувавши залежність $\ln[-\ln(1-\xi)]$ від $\ln t$ (рис. 3). Виявилось, що такі залежності при всіх тисках водню і температурах мають дві лінійні ділянки, тобто значення n змінюється від 1,06 до 0,68. Усереднені значення n при різних тисках водню і ступенях перетворення наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Значення константи n у рівнянні (2) для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$P_{H_2} \backslash \xi$	10 – 50%	70% – 90%
0,3 МПа	1,0598	0,6962
0,5 МПа	0,7608	0,6814
0,7 МПа	0,9978	0,7756

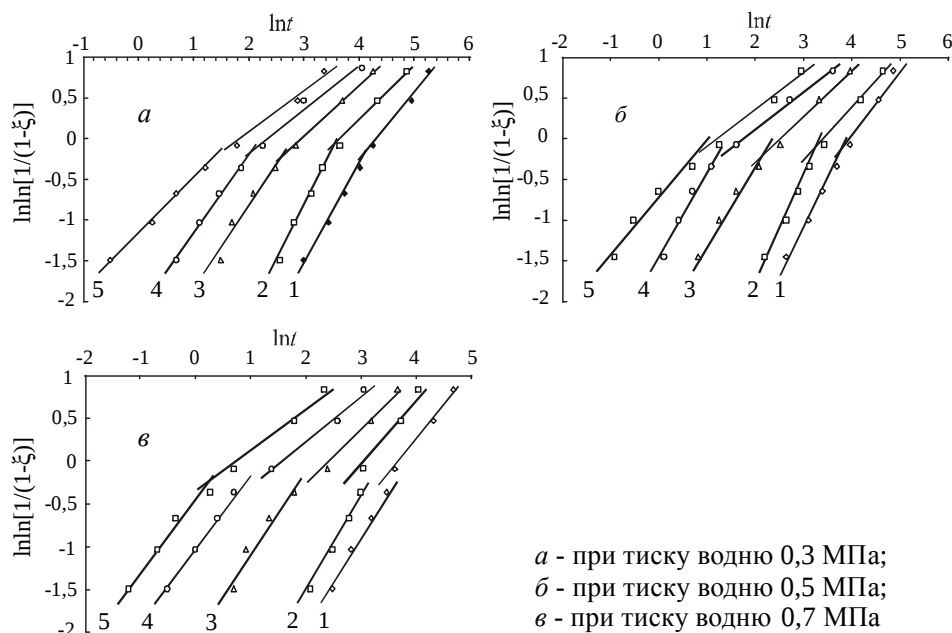


Рис. 3 Криві Аврамі прямого ініційованого воднем фазового перетворення при різних температурах:
1 – 670 °С; 2 – 690 °С; 3 – 710 °С; 4 – 730 °С; 5 – 750 °С

Відповідно до теорії Кана [15], це викликано вичерпанням місць зародження. До вичерпання місць зародження коефіцієнт k пропорційний швидкостям зародження I і росту ρ ($k \sim I \cdot \rho^3$), а після нього тільки швидкості росту ω ($k \sim \omega^n$).

З (2) для часу досягнення деякого ступеня перетворення ξ можна одержати

$$t_\xi = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n}}{k^{1/n}}. \quad (3)$$

Як показано в [16], швидкість росту, яка контролюється дифузією, відповідно до теорії Зінера-Хілерта описується наступним виразом:

$$k^{1/n} \sim \frac{\Delta F - \Delta F_S}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (4)$$

де ΔF – молярна різниця вільних енергій початкової та кінцевих фаз;

ΔF_S – термодинамічний стимул початку перетворення, пропорційний у нашому випадку вільній енергії, яка потрібна для утворення фази NdH_2 ;

U – енергія активації;

T – температура;

R – універсальна газова постійна.

Підставляючи рівняння (4) у рівняння (3), одержимо наступний вираз для часу досягнення деякого ступеня перетворення:

$$t_\xi = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot RT}{\Delta F - \Delta F_S} \cdot e^{\frac{U}{RT}}. \quad (5)$$

Позначимо $\lambda = \frac{RT}{\Delta F - \Delta F_S}$. Тоді (5) можна записати як

$$t_\xi = \lambda \cdot [-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot e^{\frac{U}{RT}}. \quad (6)$$

Побудувавши за даними експерименту залежність $\ln t_\xi$ від $1/T$, можна визначити енергію активації U і множник λ [15]. Визначені в такий спосіб значення для різних тисків водню і ступенів перетворення приведені в таблицях 2 і 3.

Значення енергій активації з таблиці 2 задовільно збігаються зі значеннями енергії активації дифузії атомів заліза в сплавах типу $R-T$ (R – рідкоземельний метал, T – перехідний метал), що становить 250 кДж/моль [17] (для порівняння, дифузія атомів водню в сплавах типу $R-T$ дорівнює 45 кДж/моль [17]). Отже, припущення про контролюючу роль дифузії атомів заліза, висловлене вище, можна вважати цілком обґрунтованим. Далі можна вважати, що коефіцієнт λ при $T=\text{const}$ пропорційний рушійній силі перетворення, тобто $\lambda \sim 1/(\Delta F - \Delta F_S)$.

Таблиця 2 – Значення енергії активації U (кДж/моль) для ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$\xi \backslash P_{\text{H}_2}$	50%	70%	90%
0,3 МПа	291,855	237,034	194,030
0,5 МПа	322,145	256,006	195,542
0,7 МПа	348,845	255,682	226,580

Звертаючись до таблиці 3 бачимо, що для всіх ступенів перетворення і тисків водню виконується наступна закономірність: з ростом тиску водню коефіцієнт λ зменшується. Отже, з підвищенням тиску різниця енергій $\Delta F - \Delta F_S$ росте. Це можливо лише в тому випадку, якщо ΔF_S , пропорційний енергії утворення фази NdH_2 , буде зменшуватися. Таким чином, висловлені вище розуміння про зменшення вільної енергії при підвищенні тиску водню під час ініційованих воднем фазових перетворень у сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ дістали ще одне підтвердження.

Таблиця 3 – Значення λ у рівнянні (6) для різних тисків водню P_{H_2} і ступенів перетворення ξ

$\xi \backslash P_{\text{H}_2}$	0,3 МПа	0,5 МПа	0,7 МПа
50%	$5,396 \cdot 10^{-15}$	$1,1545 \cdot 10^{-16}$	$2,81 \cdot 10^{-18}$
70%	$5,204 \cdot 10^{-12}$	$2,893 \cdot 10^{-13}$	$3,699 \cdot 10^{-13}$
90%	$1,063 \cdot 10^{-9}$	$6,359 \cdot 10^{-10}$	$1,038 \cdot 10^{-11}$

Висновки

Досліджено вплив температури і тиску водню на кінетику ініційованого воднем фазового перетворення в сплаві для постійних магнітів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Встановлено, що зі збільшенням температури і тиску водню розвиток фазового перетворення значно прискорюється.

Встановлено, що збільшення тиску водню приводить до зміщення ліній початку та закінчення перетворення на кінетичних діаграмах у бік менших часів.

Доведено, що кінетика фазового перетворення в наданому інтервалі температур ($670-750^\circ\text{C}$) і тисків водню (0,3-0,7 МПа) контролюється дифузією атомів заліза.

У рамках моделей Джонсона-Мела-Аврамі і Зинера-Хілерта виведені рівняння, що описують ізотермічні кінетичні діаграми цих перетворень. Наведено, що для опису кінетики таких перетворень у сплавах типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ застосовані вираження наступного виду:

$$t_\xi = \frac{[-\ln(1-\xi)]^{1/n} \cdot RT}{\Delta F - \Delta F_S} \cdot e^{\frac{U}{RT}},$$

де t_ξ – час досягнення деякого ступеня перетворення ξ ;

ΔF – молярна різниця вільних енергій початкової та кінцевих фаз;

ΔF_S – термодинамічний стимул початку перетворення, пропорційний вільній енергії утворення фази NdH_2 ;

U – енергія активації дифузії атомів заліза в сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;

T – температура;

R – універсальна газова постійна.

Встановлено, що прискорення розвитку ініційованих воднем прямих фазових перетворень в сплавах типу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при збільшенні тиску водню в основному зумовлено зменшенням вільної енергії утворення фази NdH_2 .

РЕЗЮМЕ

В роботі досліджена кінетика ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплаві $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Встановлено, що підвищення температури обробки та тиску водню значно збільшує швидкість перетворення. Побудовані ізотермічні кінетичні діаграми ініційованого воднем прямого фазового перетворення. У рамках моделей Джонсона-Мела-Аврамі і Зинера-Хілерта виведені рівняння, що описують ізотермічні кінетичні діаграми перетворень цього типу.

SUMMARY

Kinetics of the hydrogen-induced direct phase transformation in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy at heat treatment in hydrogen atmosphere was investigated. It was shown that an increasing of hydrogen pressure and temperature results to significant increase of the rate of phase transformation. Isothermal kinetic diagrams were plotted for different hydrogen pressures. The equations describing the isothermal kinetic diagrams for such type of transformations were obtained.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Goltsov V.A. History, ideology and prospects of the hydrogen treatment of materials // Int. J. Hydrogen Energy. – 1997. – Vol.119. – №2/3. – P.22.
2. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials // J. Alloys and Compounds. – 1997. – Vol.253-254. – P.121-127.
3. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Субботин В.В., Путилов Ю.Г. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового распада сплава типа $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Физика и техника высоких давлений. – 1999. – Т.9. – №1. – С.76-80.
4. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Путилов Ю.Г., Дідусь В.А. Effect of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase transformation in an $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy // ФММ. – 2000. – Т.89. – №4. – С.48-52.
5. Лившиц Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1937.
6. Goltsov V.A., Fruchart D., Rybalka S.B., Didus V.A. Kinetics and some general features of hydrogen-induced diffusive phase transformations in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type alloys // In: Progress in hydrogen treatment of materials. – 2001. – С.367-390.
7. Book D., Harris I.R. Hydrogen adsorption/desorption and HDDR studies on $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ and $\text{Nd}_{11.8}\text{Fe}_{82.3}\text{B}_{5.9}$ // J. Alloys and Comp. – 1995. – Vol.221. – P.187-192.

8. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Didus V.A., Fruchart D. Influence of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase transformations in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy // J. Alloys and Compounds. – 2003. – Vol.356-357. – P.390-394.
9. Грузин П.Л., Корнев Ю.В., Курдюмов Г.В. Влияние углерода на самодиффузию железа// ДАН СССР. – 1951. – Т.80. – С.49-51.
10. Mead H.W., Birchenall C.E. Self-diffusion of iron in austenite // J. Metals. – 1956. – Vol.8. – №10. – P.1336-1339.
11. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов // ЖФХ. – 1955. – №29. – Вып.8. – С.1532-1534.
12. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: «Наука», 1966.
13. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // J. Alloys and Comp. – 1995. – Vol.231. – P.35-40.
14. Konobeevsky S.T. // J. Theor. and Exp. Phys. – 1943. – Vol.13. – №6. – P.200.
15. Christian J.W. The Theory Transformations in Metals and Alloys, Part 1: Equilibrium and General Kinetic Theory, Oxford, Pergamon Press, 1975.
16. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. О неоднозначности математического описания С-образных диаграмм образования феррита в сплавах Fe-9%Cr // Известия Челябинского научного центра. – 2000. – №2. – С.50-54.
17. Coey J.M.D. Coercivity on R-Fe high performance magnets // J. Magn. Magnetic Materials. – 1996. – Vol.159. – P.80-89.

Надійшла до редакції 26.05.2004 р.