

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ПРИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

*Е.В. Додонова, В.А. Дидусь, С.Б. Рыбалка
Донецкий государственный технический университет, г. Донецк*

Изучена кинетика индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ при химико-термической обработке в среде водорода. Показано, что повышение давления водорода и температуры приводит к значительному ускорению фазового превращения. Получены уравнения, описывающие изотермические кинетические диаграммы для превращений такого типа.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время постоянные магниты с наилучшими магнитными свойствами производят из сплавов типа $Nd_2Fe_{14}B$. Значительно улучшить их магнитные свойства позволяет недавно открытый способ химико-термической обработки материалов – HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), в основе которого лежат индуцированные водородом прямые и обратные диффузионные фазовые превращения в указанных сплавах [1].

Воздействия водорода приводят к тому, что при повышенных (600...900°C) температурах сплав $Nd_2Fe_{14}B$ становится термодинамически нестабильным и претерпевает прямое превращение, т.е. распадается на α -Fe, Fe_2B и NdH_x . При удалении водорода развивается обратное превращение, которое приводит к восстановлению исходного сплава $Nd_2Fe_{14}B$, но уже с размерами зерен основной ферромагнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$, сравнимыми с размерами единичного домена (~0,3 мкм). Проведение прямого и обратного превращений приводит к улучшению магнитных характеристик постоянных магнитов, которые изготавливаются из сплавов такого типа [2].

Влияние давления водорода на кинетику индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений в промышленном сплаве типа $R_2Fe_{14}B$ изучено в работах [3, 4] при малых давлениях водорода от 0,1 до 0,2 МПа и температурах от 710 до 750°C.

В настоящей работе была поставлена задача изучить кинетику индуцированного водородом прямого диффузионного превращения в модельном сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (ат. %) при температурах 670...750°C и при более высоких давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики прямого фазового превращения проводили на специальной водородо-вакуумной установке, модернизированной для

более высоких давлений, используя магнитометрический метод Садикова [5]. Исследования проводили на образцах порошка сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (1,23 г), которые помещали в рабочую камеру, а затем вакуумировали до давления ~ 1 Па. Образцы сплава нагревались в вакууме до температур 670, 690, 710, 730 и 750°C при непрерывной откачке, выдерживались некоторое время до установления в камере изотермических условий, после чего камеру заполняли водородом до некоторого выбранного давления. Развитие прямого фазового превращения отслеживали непрерывно по увеличению количества содержания ферромагнитных фаз в образце. Полученные данные служили основой для построения кинетических кривых и изотермических диаграмм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны полученные кинетические кривые индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ при давлениях водорода 0,3, 0,5 и 0,7 МПа и температурах изотермической выдержки 670, 690, 710, 730 и 750°C.

На рис. 2 построены по данным рис.1 участки изотермических диаграмм прямого фазового превращения при давлении водорода 0,3, 0,5 и 0,7 МПа.

Анализируя полученные результаты, можно отметить следующее. Во-первых, увеличение температуры изотермической выдержки приводит к ускорению фазовых превращений (см. рис. 1). Это очевидно, так как с увеличением температуры скорость образования центров новой фазы и коэффициент диффузии соответственно растет. Во-вторых, как можно видеть из рис. 2, повышение давления газообразного водорода также приводит к довольно заметному ускорению развития фазового превращения. Остановимся подробнее на анализе влияния давления водорода на кинетику данного фазового превращения.

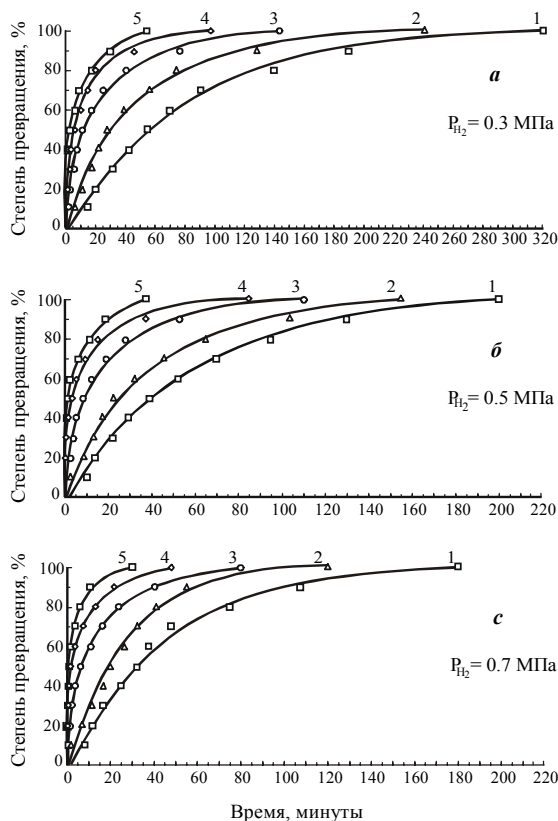
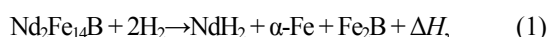


Рис. 1. Кинетические кривые индуцированного водородом прямого фазового превращения при температурах изотермической выдержки: 1 - 670°C; 2 - 690°C; 3 - 710°C; 4 - 730°C; 5 - 750°C и различных давлениях водорода

Для сплава $Nd_2Fe_{14}B$ прямые фазовые превращения развиваются в атмосфере водорода обычно при $600^{\circ}C < T < 900^{\circ}C$ по следующей схеме [1]:



где ΔH - энтальпия.

Ранее было показано [6], что данные превращения можно классифицировать как диффузионно-контролируемые фазовые превращения, реализуемые по механизму зарождения и роста. Из (1) видно, что процесс фазового превращения определяется в основном образованием и ростом двух фаз – NdH_2 и $\alpha-Fe$. Очевидно, что «движущей силой» фазового превращения, несомненно, является образование гидридной фазы NdH_2 .

При этом с увеличением давления водорода увеличивается и концентрация водорода, что приводит к уменьшению энергии Гиббса редкоземельного гидрида NdH_2 , как полагали авторы работы [7] при исследовании фазового распада сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$.

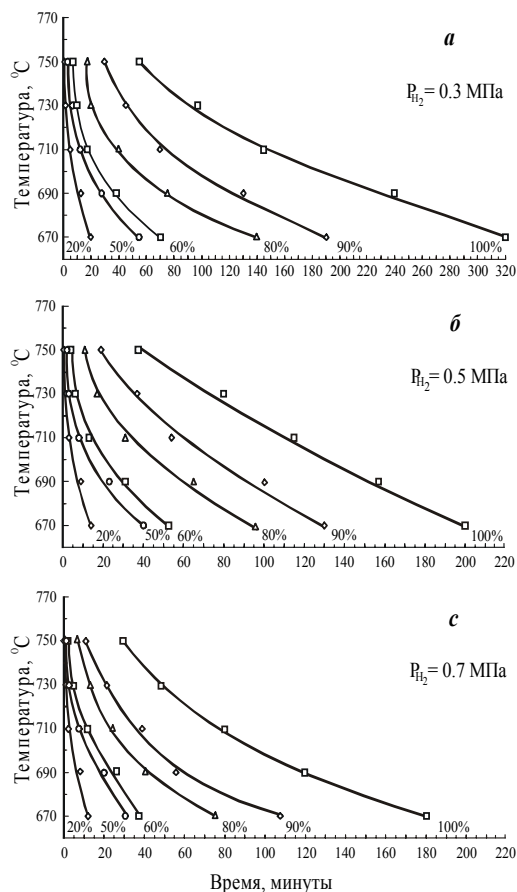


Рис. 2. Диаграммы изотермического индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$

Помимо вышеупомянутого термодинамического фактора стоит отметить возможность влияния кинетического фактора, обусловленного диффузией. Как установлено ранее [8], в данном интервале температур процесс фазового превращения контролируется диффузией атомов железа. Увеличение концентрации внедренных атомов приводит к заметному увеличению коэффициента самодиффузии металла [9,10]. Далее Кривоглаз и Смирнов [11] теоретически показали, что увеличение концентрации внедренных атомов (в нашем случае атомов водорода) приводит к увеличению коэффициента самодиффузии атомов металла.

Увеличение концентрации внедренных атомов согласно [12] приводит также к росту равновесных вакансий в металле. В работе [13] экспериментально зафиксирован значительный рост концентраций равновесных вакансий в металле при высоких температурах и давлениях водорода, что приводило к увеличению скорости диффузионного распада сплавов на несколько порядков. Помимо этих факторов процесс фазового превращения сопровождается значительными кон

центрационными напряжениями, возникающими вследствие разности удельных объемов образующихся фаз. Как отмечено в работе [14], влияние концентрационных напряжений может приводить к значительному увеличению коэффициентов диффузии.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что взаимодействие двух основных факторов – термодинамического (обусловленного уменьшением энергии Гиббса редкоземельного гидрида NdH₂) и кинетического (обусловленного ускорением диффузии атомов основного металла при увеличении давления водорода) по видимому, и приводит к ускорению развития прямого фазового превращения.

Попытаемся далее аппроксимировать экспериментальные результаты, используя кинетическую теорию Джонсона-Мэла-Аврами. Кинетика фазового превращения в изотермических условиях может быть записана как

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

где ξ – степень превращения; t – время изотермического процесса; k , n – кинетические константы.

Значения n можно определить, построив зависимость $\ln[\ln(1-\xi)]$ от $\ln t$. Оказалось, что такие зависимости при всех давлениях водорода и температурах имеют два линейных участка, т.е. значение n меняется от 1,06 до 0,68. Усредненные значения n при разных давлениях водорода и степенях превращения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения константы n в уравнении (2) для различных давлений водорода и степеней превращения

P _{H2}	ξ	
	50%	70%, 90%
0.3 МПа	1.0598	0.6962
0.5 МПа	0.7608	0.6814
0.7 МПа	0.9978	0.7756

В соответствии с теорией Кана [15] это вызвано исчерпанием мест зарождения. До исчерпания мест зарождения коэффициент k пропорционален скоростям зарождения I и роста ρ ($k=k_0 \cdot I \cdot \rho^3$), а после него только скорости роста ($k=k_0 \cdot \omega^n$). Из (2) для времени достижения некоторой степени превращения ξ можно получить

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

Как показано в [16], для диффузионно-контролируемого роста согласно теории Зинера-Хилерта скорость роста описывается следующим выражением:

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

где ΔG – молярная разность свободных энергий (или энергий Гиббса) исходной и конечной фаз; ΔG_s – термодинамический стимул начала превращения, пропорциональный свободной энергии Гиббса образования фазы NdH₂; U – энергия активации; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Подставляя уравнение (4) в уравнение (3), получим следующее уравнение для времени достижения некоторой степени превращения:

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

Обозначим $\lambda = \frac{RT}{\Delta G - \Delta G_s}$. Тогда (5) можно

записать как

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

Из (6) можно определить энергию активации U и нормировочный множитель λ , построив зависимость $\ln t_\xi$ от обратной температуры $1/T$. Определенные таким образом значения для различных давлений водорода и степеней превращения, приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2
Расчетные значения энергии активации U , кДж/моль для индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве Nd₁₅Fe₇₇B₈ для различных давлений водорода и степеней превращения

P _{H2}	ξ		
	50%	70%	90%
0.3 МПа	291.855	237.034	194.03
0.5 МПа	322.145	256.006	195.542
0.7 МПа	348.845	255.682	226.58

Значения энергий активации (см. табл. 2) совпадают со значениями энергии активации атомов железа в матрице α -Fe [17], которые лежат в интервале 196...306 кДж/моль. Следовательно, предположение о контролирующей роли

диффузии атомов железа, высказанное выше, можно считать вполне обоснованным. Далее можно полагать, что нормировочный коэффициент λ при $T=const$ обратно пропорционален движущей силе превращения, т.е. $\lambda \sim 1/(\Delta G - \Delta G_S)$.

Таблица 3

Расчетные значения констант λ в уравнении (7) для различных давлений водорода и степеней превращения

λ	P_{H_2}		
	0.3 МПа	0.5 МПа	0.7 МПа
$\lambda_{50\%}$	$5,396 \cdot 10^{-15}$	$1,1545 \cdot 10^{-16}$	$2,81 \cdot 10^{-18}$
$\lambda_{70\%}$	$5,204 \cdot 10^{-12}$	$2,893 \cdot 10^{-13}$	$3,699 \cdot 10^{-13}$
$\lambda_{90\%}$	$1,063 \cdot 10^{-9}$	$6,359 \cdot 10^{-10}$	$1,038 \cdot 10^{-11}$

Из табл. 3, видим, что для всех степеней превращения и давлений водорода выполняется следующая закономерность: с ростом давления водорода коэффициент λ уменьшается. Следовательно, с ростом давления разность энергий Гиббса $\Delta G - \Delta G_S$ растет. Это возможно лишь в том случае, если ΔG_S будет уменьшаться. В нашем случае ΔG_S равна свободной энергии Гиббса образования редкоземельного гидрида NdH_2 . Таким образом, высказанные выше соображения об уменьшении движущей силы превращения получили еще одно подтверждение.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние температуры и давления водорода на кинетику фазового превращения в сплаве для постоянных магнитов $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ при химико-термической обработке в среде водорода. Установлено, что с увеличением температуры и давления водорода фазовое превращение значительно ускоряется.

Установлено что увеличение давления водорода приводит к смещению линий начала и окончания превращения на кинетических диаграммах в сторону меньших времен.

Показано, что кинетика фазового превращения в данном интервале температур $670 \dots 750^\circ C$ и давлений водорода $0,3 \dots 0,7$ МПа контролируется диффузией атомов железа.

В рамках моделей Джонсона-Мэла-Аврами и Зинера-Хилерта выведены уравнения, описывающие изотермические кинетические диаграммы этих превращений. Показано, что для описания кинетики таких превращений в сплавах типа $Nd_2Fe_{14}B$ применимы выражения следующего вида:

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

где t_ξ – время достижения некоторой степени превращения ξ ; ΔG – молярная разность свободных энергий (или энергий Гиббса) исходной и конечной фаз; ΔG_S – термодинамический стимул начала превращения, пропорциональный свободной энергии Гиббса образования NdH_2 фазы; U – энергия активации диффузии атомов железа в матрице α -Fe; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Показано, что увеличение давления водорода приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса образования NdH_2 , что является главным фактором в ускорении развития фазового превращения в сплавах типа $Nd_2Fe_{14}B$ при химико-термической обработке в среде водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Goltsov //Int. J. Hydrogen Energy. 1997, N 119, с. 22 (2/3).
2. D. Fruchart, M. Vacmann et. al. // J. Alloys and Compounds. 1997, v. 253-254, p. 121–127.
3. В.А. Гольцов, С.Б. Рыбалка, А.Ф. Волков, В.В. Субботин, Ю.Г. Путилов //Физика и техника высоких давлений. 1999, т. 9, № 1, с. 76–80.
4. В.А. Гольцов, С.Б. Рыбалка, А.Ф. Волков, Ю.Г. Путилов, В.А. Дидусь //ФММ. 2000, т. 89, № 4, с. 48–52.
5. Б.Г. Лившиц. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. Москва-Ленинград: ОНТИ, 1937.
6. V.A. Goltsov, D. Fruchart, S.B. Rybalka, V.A. Didus //In: Progress in hydrogen treatment of materials. 2001, p. 367–390.
7. D. Book, I.R. Harris //J. Alloys and Comp. 1995, v. 221, p. 187–192.
8. С.Б. Рыбалка //Труды III Междунар. конф. “Водородная обработка материалов” (ВОМ-2001). Т. 2.- Донецк: ДонГТУ. 2001, с. 184–186.
9. П.Л. Грузин, Ю.В. Корнев, Г.В. Курдюмов //ДАН СССР. 1951, т. 80, с. 49–51.
10. H.W. Mead, C.E. Birchenall //J. Metals. 1956, v. 8, N 10, p. 1336–1339.
11. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов //ЖФХ. 1955, № 29, вып. 8, с. 1532–1534.
12. А.А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: «Наука», 1966.
13. Y. Fukai //J. Alloys and Comp. 1995, v. 231, p. 35–40.
14. S.T. Konobeevsky //J. Theor. and Exp. Phys. 1943, v. 13, № 6, p. 200.
15. J.W. Christian. The Theory Transformations in Metals and Alloys, Part 1: Equilibrium and

General Kinetic Theory, Oxford, Pergamon Press, 1975.

16. Д.А. Мирзаев, К.Ю. Окишев, В.М. Счастливец, И.Л. Яковлева //Известия Челябинского научного центра. 2000, № 2, с. 50–54.
17. С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: ГИФМЛ, 1960.

**INVESTIGATION OF A TEMPERARURE AND
HYDROGEN PRESSURE
INFLUENSE ON KINETICS OF PHASE
TRANSFORMATION IN $Nd_{15}Fe_{77}B_8$
ALLOY AT CHEMICAL HEAT TREATMENT IN
HYDROGEN ATMOSPHERE**

***E.V. Dodonova, V.A. Didus, S.B. Rybalka
Donetsk State Technical University, Donetsk***

Kinetics of the hydrogen-induced direct phase transformation in $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ alloy at chemical heat treatment was investigated. It was shown that an increasing of hydrogen pressure and temperature results to significant increasing of phase transformation. The equations describing the isothermal kinetic diagrams for such type of transformations were obtained.