

УДК 669.15

О ВЛИЯНИИ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ДИФФУЗИОННОГО ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ $Nd_2Fe_{14}V$ ПРИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ВОДОРОДЕ

С.Б. Рыбалка

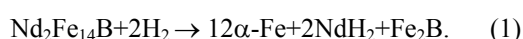
Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

Исследовано влияние атомов водорода как атомов внедрения на кинетику диффузионного фазового превращения в сплавах $Nd_2Fe_{14}V$ при химико-термической обработке в атмосфере водорода. Получено уравнение, качественно описывающее наблюдаемое экспериментально явление ускорения развития вышеупомянутого превращения при увеличении концентрации атомов водорода.

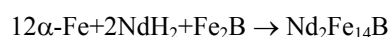
ВВЕДЕНИЕ

Постоянные магниты, сделанные из сплавов $Nd_2Fe_{14}V$, обладают наилучшими магнитными свойствами среди других постоянных магнитов и широко используются во многих отраслях науки и техники (автомобильная промышленность, электроника, радиотехника, автоматизация и т.д.).

Недавно было обнаружено, что свойства постоянных магнитов из сплавов типа $Nd_2Fe_{14}V$ возможно улучшить посредством специального вида химико-термической обработки в атмосфере водорода, основанной на индуцированных водородом фазовых превращениях в этих сплавах [1]. Взаимодействие сплава $Nd_2Fe_{14}V$ с водородом (1 бар) при 600...900°C приводит к развитию прямого фазового превращения, когда $Nd_2Fe_{14}V$ распадается на фазы α -Fe, Fe_2V и NdH_2 согласно следующей схеме:



Последующая эвакуация водорода приводит к развитию обратного фазового превращения, т.е. к рекомбинации распавшихся фаз в исходную фазу $Nd_2Fe_{14}V$:



Целью данной работы является исследование возможного влияния атомов водорода как атомов внедрения на кинетику прямого фазового превращения в сплаве $Nd_2Fe_{14}V$ при его химико-термической обработке в атмосфере водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Итак, согласно схеме (1), очевидно, что в первую очередь развитие прямого фазового превращения напрямую зависит от процесса образования гидридной фазы NdH_2 . Учитывая, что в этом случае кинетические затруднения отсутствуют (из-за высокой диффузионной

подвижности атомов водорода) и диффузионный подвод атомов растворителя (атомов H_2) происходит быстро, можно считать, что образование зародышей гидридной фазы NdH_2 определяется в основном термодинамическими условиями. Вместе с тем ясно, что для образования зародышей фаз α -Fe и Fe_2V атомам Fe и V необходимо перемещаться на расстояния, намного превышающие межатомные. Поэтому процесс образования α -Fe и Fe_2V фаз определяется кинетическими условиями.

Можно полагать, что процесс образования гидридной фазы NdH_2 задает необходимые термодинамические условия для протекания превращения, развитие которого в основном определяется зарождением и ростом фаз NdH_2 и α -Fe. Учитывая когерентность их решеток, будем пренебрегать влиянием упругих напряжений на кинетику превращения.

Попытаемся далее на основании вышеизложенных соображений описать возможное влияние атомов водорода как атомов внедрения на кинетику прямого фазового превращения в сплаве $Nd_2Fe_{14}V$ при его химико-термической обработке в атмосфере водорода. Используем кинетическую теорию фазовых превращений Колмогорова-Любова-Александрова [2-4].

Как показал ранее Колмогоров [2], объем превращенной области ξ зависит от времени превращения t следующим образом:

$$\xi = 1 - \exp\left[-\int_0^t I(\tau)\varphi(t-\tau)d\tau\right], \quad (3)$$

где $I(t)$ – скорость зарождения центров новых фаз в зависимости от времени; $\varphi(t)$ – объем растущего центра новой фазы к моменту времени t ; τ – момент образования этого центра новой фазы. В изотермических условиях можно

пренебречь временной зависимостью $I(t)$ и считать, что $I(t)=I=const$.

В общем случае интеграл в выражении (3) следует разбить на два: от 0 до $t_{кр.}$ и от $t_{кр.}$ до t , где $t_{кр.}$ – время, необходимое для дорастания зародыша новой фазы до критического размера. Таким образом, выражение (3) преобразуется в (4):

$$\int_0^t I\varphi(t-\tau)dt = \int_0^{t_{кр.}} I\varphi'(t-\tau)dt + \int_{t_{кр.}}^t I\varphi''(t-\tau)dt, \quad (4)$$

где $\varphi'(t)$ и $\varphi''(t)$ – объем новых фаз α -Fe и NdH_2 соответственно к моменту времени t .

Объем растущего центра $\varphi'(t)$ для зародышей сферической формы гидридной фазы NdH_2 выражается следующим образом:

$$\varphi'(t) = \frac{4}{3}\pi\rho'^3(t), \quad (5)$$

где $\rho'(t)$ – радиус растущего центра гидридной фазы NdH_2 к моменту времени t .

Зарождение центров NdH_2 можно рассматривать в однокомпонентной системе, и тогда из теории абсолютных скоростей реакции [3-5] следует, что

$$\rho'(t) = \frac{\pi d^4 \Delta g}{9h} e^{-\frac{U}{RT}t}, \quad (6)$$

где Δg – изменение свободной энергии при образовании единицы объема новой фазы; U – энергия активации атомов при переходе через границу раздела фаз; d – диаметр атома водорода; h – постоянная Планка; $R=8.31$ Дж/(моль·К)⁻¹ – универсальная газовая постоянная.

Аналогично объем растущего центра фазы α -Fe для зародыша сферической формы

$$\varphi'' = \frac{4}{3}\pi\rho''^3(t),$$

где $\rho''(t)$ – радиус растущего центра фазы α -Fe.

С другой стороны, известно [6-7], что при диффузионно-контролируемых превращениях граница новой фазы перемещается со временем по параболическому закону, и тогда

$$\rho''(t) = 2\beta(\xi)\sqrt{Dt},$$

где $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ – коэффициент диффузии, Q – энергия активации диффузии атомов Fe в α -Fe фазе ($Q_{\alpha-Fe}=251.2$ кДж/моль); $D_0=2$ см²/с; $\beta(\xi)$ – величина, зависящая от концентрации и степени превращения; T – температура.

Далее необходимо определить скорость зарождения центров новых фаз. При превращениях в твердых телах, согласно теории Тарнбалла-Фишера [8,9], скорость зарождения может быть определена

$$I = \gamma \frac{RT}{h} e^{-\frac{W+U}{RT}},$$

где W – работа образования критического зародыша; U – энергия активации атомов при переходе через границу раздела фаз, h – постоянная Планка; R – универсальная газовая постоянная; $\gamma=10^6$ моль/м³.

Тогда, подставляя (5)-(9) в (4) и далее в (3), для доли превратившегося объема ξ получим

$$\xi = 1 - \exp\left[-\frac{\pi^4 d^{12} \Delta g_o RT \gamma}{3^7 h^4} e^{-\frac{W+4U}{RT}} t_{кр.}^4 - \frac{64\pi RT \gamma}{15h} \beta(\xi)^3 D_o^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{W+U+\frac{3}{2}Q}{RT}} (t^{5/2} - t_{кр.}^{5/2})\right]. \quad (10)$$

Обычно кинетика фазового превращения описывается кривыми, изображающими зависимость времени, соответствующего полному протеканию превращения в определенном проценте объема, от температуры [10].

Тогда в общем случае зависимость времени достижения некоторой степени превращения t_ξ от температуры превращения T выразится следующим образом:

$$t_\xi = \left[\frac{15h \ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right) e^{\frac{W+U+\frac{3}{2}Q}{RT}}}{64\pi RT \gamma \beta(\xi)^3 D_o^{3/2}} + \frac{5\pi^3 d^{12} \Delta g^3}{3^6 64h^3 \gamma \beta(\xi)^3 D_o^{3/2} h^3} e^{\frac{\frac{3}{2}Q-3U}{RT}} t_{кр.}^4 + t_{кр.}^{5/2} \right]^{\frac{2}{5}}. \quad (11)$$

Рассмотрим случай, когда $t \geq t_{кр.}$:

$$t_\xi = \left[\frac{15h \ln\left(\frac{1}{1-\xi}\right)}{64\pi RT \gamma \beta(\xi)^3 D_o^{3/2}} \right]^{\frac{2}{5}} e^{\frac{\frac{2}{5}(W+U) + \frac{3}{5}Q}{RT}}. \quad (12)$$

Далее положим U равной ΔH – энтальпии образования гидроксида NdH_2 . Учтем влияние концентрации внедренных атомов на диффузию атомов Fe. Согласно Смирнову [11-13], энергия активации диффузии атомов Fe зависит от концентрации внедренных атомов (в нашем случае – атомов водорода) и может быть записана:

$$Q_{Fe}(c_H) = Q^o_{Fe} - Q'c_H, \quad (13)$$

где Q^o_{Fe} – диффузия атомов Fe в отсутствие атомов водорода; Q' – энергия взаимодействия атомов Fe и водорода; c_H – концентрация атомов водорода.

Полагая, что выполнимо соотношение Сивертса, т.е. $c_H \approx \sqrt{P_H}$ (P_H – давление водорода), получим следующее уравнение, качественно описывающее изотермическую кинетическую диаграмму прямого фазового превращения в сплавах типа

Nd₂Fe₁₄B с учетом влияния давления водорода на кинетику превращения:

$$t_{\xi}(P_H) = \left[\frac{15h \ln[-(1-\xi)]}{64\pi RT \beta^3(\xi) D_o^{\frac{3}{2}}} \right]^{\frac{2}{5}} e^{\frac{\frac{2}{5}(W+\Delta H) + \frac{3}{5}Q(P_H)}{RT}}, \quad (14)$$

где ξ – доля превращения; t_{ξ} – время достижения этой доли; h – постоянная Планка; $R=8.31$ Дж(моль·К)⁻¹; T – температура; $\beta(\xi)$ – параметр, зависящий от концентрации исходной и конечной фаз и степени превращения; D_o – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; W – работа образования критического зародыша α -Fe-фазы; ΔH – энтальпия образования фазы NdH₂, $Q(P_H)=Q_{Fe}-Q'(P_H)^{1/2}$ (Q_{Fe} – энергия активации диффузии атомов Fe; Q' – энергия взаимодействия атомов Fe и водорода; P_H – давление водорода).

Согласно классической теории зарождения работа образования критического зародыша W является постоянной величиной, а, кроме того, энтальпия ΔH образования фазы NdH₂ не зависит от концентрации атомов водорода c_H . Тогда, как следует из уравнения (14), кинетика фазового превращения будет определяться членом $Q(P_H)$, который уменьшается с ростом давления газообразного водорода, что в конечном итоге и должно приводить к *ускорению* процесса развития индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплавах типа Nd₂Fe₁₄B [14,15].

ЛИТЕРАТУРА

1. O.M. Ragg, G. Keegan et. al. The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets //Int. J. Hydrogen Energy. 1997, v.22, N 2-3, p. 333–342.
2. А.Н. Колмогоров. К статистической теории кристаллизации металлов //ДАН СССР. Сер. Мат.1937, № 1, с. 355–359.
3. Б.Я. Любов. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: «Металлургия», 1969, 264 с.
4. Л.Н. Александров. Кинетика образования и структура твердых растворов. Новосибирск: «Наука», 1972, 272 с.
5. Б.Я. Любов. Вычисление скорости роста центра новой фазы при фазовом превращении в однокомпонентной системе //ДАН СССР. Сер. техн. физ. 1952, т. 84, № 2, с. 277–279.
6. Я.И. Френкель, М.И. Сергеев. О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения //ЖЭТФ. 1939, т. 9, вып. 2, с. 189–198.
7. В. Зайт. Диффузия в металлах. М.: ИИЛ, 1958, 384 с.

8. Я.И. Френкель, М.И. Сергеев. О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения //ЖЭТФ. 1939, т. 9, вып. 2, с. 189–198.
9. В. Зайт. Диффузия в металлах. М.: ИИЛ, 1958, 384 с.
10. Л.Е. Попова, А.А. Попов. Диаграммы превращения аустенита в сталях и β -растворах титана: Справочник. М.: «Металлургия», 1991, 502с.
11. А.А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: «Наука», 1966, 276 с.
12. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов //ЖФХ. 1955, т. 29, вып. 8, с. 1532–1534.
13. М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов. О влиянии внедренных атомов на самодиффузию металла //ДАН СССР. Сер. техн. физ. 1951, т. 96, № 3, с.495–498.
14. В.А. Гольцов, С.Б. Рыбалка, А.Ф. Волков, В.В. Субботин, Ю.Г. Путилов. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового распада сплава типа R₂Fe₁₄B //Физика и техника высоких давлений. 1999, т. 9, № 1, с. 76–80.
15. V.A. Goltsov, S.B. Rybalka et all. Effect of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusional phase transformation in an R₂Fe₁₄B alloy //The Physics of Metals and Metallography. 2000, v. 89, N 4, p. 363–366.

ABOUT EFFECT OF INTERSTITIAL ATOMS ON KINETICS OF DIFFUSIVE PHASE TRANSFORMATION IN Nd₂Fe₁₄B ALLOYS AT CHEMICOTHERMAL TREATMENT IN HYDROGEN

Rybalka S.B.

*Donetsk National Technical University,
Donetsk*

Abstract – Effect of hydrogen atoms as the interstitial atoms on kinetics of diffusive phase transformation in Nd₂Fe₁₄B alloys at chemicothermal treatment in hydrogen atmosphere has been investigated. The equation describing phenomenon of acceleration of above-mentioned transformation at increase of hydrogen atoms concentration has been obtained.