



## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. Л. ГУСЕВ**

Руководитель группы компаний «Водород»

А/я 683, 687, Саров, Нижегородская обл., 607183, Россия

Тел.: +7(83130) 94472, 63107, 91846, 90708, +79047884477; факс: +7 (83130) 63107, 90708 E-mail: gusev@hydrogen.ru

## НАУЧНЫЙ СОВЕТ

- С.М. Алдошин**, акад. РАН (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия), зам. главного редактора ISJAEE  
**О.М. Алифанов**, чл.-корр. РАН (МАИ, Москва, Россия)  
**Р.А. Амерханов**, д-р техн. наук, проф. (Кубанский гос. аграрный университет, Краснодар, Россия)  
**В.М. Андреев**, проф. (ФТИ им. Иоффе, С.-Петербург, Россия)  
**В.М. Арутюнян**, акад. НАН Армении (Ереванский государственный университет, Ереван, Армения)  
**А.М. Архаров**, д-р техн. наук (МГТУ им.Баумана, Москва, Россия)  
**Дж. О'М. Бокрис**, проф. (Гейнсвилль, США)  
**В.М. Бузник**, акад. РАН (ИТЦ РАН, Москва, Россия)  
**В.А. Бутузов**, д-р техн.наук («Южгеотепло», Краснодар, Россия)  
**Т.Н. Везироглу**, д-р, проф. (Международная ассоциация водородной энергетики (МАВЭ), Институт чистой энергии (Университет Майами, США), зам. главного редактора ISJAEE)  
**А.Г. Галеев**, проф. (ФКП НИЦ РКП, Сергиев Посад, Россия)  
**А.А. Гарибов**, д-р хим. наук (ИРП НАН Азербайджана)  
**С.А. Григорьев**, канд. техн. наук (РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)  
**Е.А. Гудилин**, член-корр. РАН (Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия), зам. главного редактора ISJAEE  
**Я.Б. Данилевич**, акад. РАН (ОЭЭП РАН, Москва, Россия)  
**Ю.А. Добровольский**, д-р хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
**А.М. Домашенко**, канд. техн. наук (ОАО «Криогенмаш», Москва, Россия)  
**О.Н. Ефимов**, канд. хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
**А.З. Жук**, д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)  
**Г.И. Исаков**, д-р физ.-мат. наук (Институт физики НАН Азербайджана, Азербайджан), зам. главного редактора ISJAEE  
**А.Г. Забродский**, чл.-корр. РАН (ФТИ им. Иоффе, С.-Петербург, Россия)  
**Ю.К. Завалишин**, д-р техн. наук (НИЯУ МИФИ, Саров, Россия)  
**Ю.П. Зайков**, д-р хим наук (УрФУ)  
**М.А. Казарян**, акад. НАН Армении (Ереван, Армения)  
**Я. Клеперис**, д-р физ.-мат наук (Латвийский университет, Рига, Латвия)  
**А.С. Коротеев**, акад. РАН (ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия)  
**Б.Н. Кузык**, член-корр. РАН (НИК НЭП, Москва, Россия)  
**С.О. Кудря**, д-р техн. наук (ИВЭ НАН Украины, Киев)  
**В.И. Куприянов**, канд. техн. наук, проф. (НТЦ «ТАТА», Саров, Россия)  
**В.В. Куршева**, канд. хим. наук (НТЦ «ТАТА», Саров, Россия)  
**А.М. Липанов**, акад. РАН (УДНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия)  
**В.А. Лопота**, член-корр. РАН (РКК «Энергия» им. С.П. Королева, Россия)
- В.В. Лунин**, акад. РАН (МГУ, Москва, Россия)  
**Ч. Марчетти**, проф. (Снеци, Италия)  
**Г.А. Месяц**, акад. РАН (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия)  
**Н.Н. Мхитарян**, чл.-корр. НАН Украины (ИВЭ НАН Украины, Киев)  
**В.Е. Накоряков**, акад. РАН (Институт теплофизики СОРАН, Новосибирск-90, Россия)  
**И.М. Неклюдов**, акад. НАН Украины (Харьковский физико-технический институт, Харьков, Украина)  
**В.Н. Пармон**, акад. РАН (Институт катализа им. Г.К. Борескова СОРАН, Новосибирск, Россия)  
**Н.Н. Пономарев-Степной**, акад. РАН (РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)  
**О.С. Попель**, д-р техн. наук (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия)  
**В.Я. Попкова**, д-р хим. наук (АО «Байер», Москва, Россия)  
**М.А. Прелас**, проф. (У-т Миссури-Коламбия, Коламбия, США)  
**В.С. Рачук**, д-р техн. наук, проф. (ОАО «Конструкторское бюро химавтоматики», Воронеж, Россия)  
**П.Ф. Раев**, д-р техн. наук (ИРП НАН Азербайджана)  
**Ю.А. Рыжов**, акад. РАН (Международный инженерный университет, Москва, Россия)  
**В.Ф. Резцов**, чл.-корр. НАН Украины (ИВЭ НАН Украины, Киев)  
**П. Сан-Грегуйар**, проф. (Университет Тулон-Вара, Франция), зам. главного редактора ISJAEE  
**Е.В. Соломин**, д-р техн. наук (Южно-Уральский гос.университет, Челябинск, Россия)  
**А.Я. Столяревский**, д-р техн. наук (Центр КОРТЭС, Россия), зам. главного редактора ISJAEE  
**А.В. Стрелец**, канд. техн. наук (ФГБНУ «Дирекция научно-техн. программ», Москва, Россия)  
**Б.П. Тарасов**, канд. хим. наук (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
**Ю.А. Трутнев**, акад. РАН (Российский федеральный ядерный центр – ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Россия), зам. главного редактора ISJAEE  
**В.Е. Фортгов**, Президент РАН (ОИВТ РАН, Москва, Россия)  
**М.Д. Хэмpton**, д-р, проф. (Университет Центральной Флориды, США), зам. главного редактора ISJAEE  
**А.Ю. Цивадае**, акад. РАН (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия)  
**А.Р. Щекин**, ведущий сотрудник (ИВЭ НАН Украины, Киев), зам. главного редактора ISJAEE  
**С.Е. Щеклеин**, д-р техн. наук, проф. (УрФУ, Россия)

Журнал зарегистрирован Международным центром ЮНЕСКО в 2000 г. (название: "Al'ternativnaâ énergetika i ècologîâ", краткое название: "Al'tern. énerg. ècol."), ISSN 1608-8298. Тематика журнала одобрена Международной ассоциацией водородной энергетики (МАВЭ) и Международным центром развития водородной энергетики Департамента по вопросам промышленного развития ООН (UNIDO-ICHET). Журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» согласно решению Президиума Высшей аттестационной комиссии.

Награды журнала: Медаль Рентгена (2007 г.), Диплом Фонда им. В.И. Вернадского и Комитета по экологии Государственной Думы ФС РФ (2007 г.), Премия «Российский Энергетический Олимп – 2008». Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ.

Журнал включен в каталоги: «Роспечать» (индекс 20487), Объединенный каталог «Пресса России. Российские и зарубежные газеты и журналы» (индекс 41935), «Интерпочта-2003».

Полные электронные версии статей представлены на сайте Научной электронной библиотеки <http://e-library.ru>, на сайте Международного научного журнала АЭЭ <http://isjaee.hydrogen.ru>, а также на сайте Международного научного и образовательного портала «Водород» <http://www.hydrogen.ru>.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство ПИ № ФС77-21881) от 14 сентября 2005 г.

Показатель Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 9740. Место Международного научного журнала АЭЭ в общем рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 291; по тематике «Охрана окружающей среды. Экология человека» - 7; по тематике «Энергетика» - 1

Журнал с 23 октября 2013 г. заявлен в Scopus Content Selection & Advisory Board (CSAB). Транслитерация списка литературы по ISO 9:1995.



# СОДЕРЖАНИЕ

## Водородная экономика

<i>Минаев А.А.</i> Вступительное слово .....	10
<i>Veziroglu T. Nejat</i> Юбилейное послание Президента МАВЭ .....	13
<i>Гольцов В.А.</i> Водородное материаловедение: исторический экскурс и физические основы (вступительное слово) .....	15
<i>Гольцов В.А.</i> Явление управляемого водородофазового наклепа и зарождение новой парадигмы материаловедения .....	20
<i>Гольцов В.А.</i> Фундаментальные основы водородной обработки материалов .....	42
<i>Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Жиров Г.И.</i> Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология .....	70
<i>Жиров Г.И.</i> Водородофазовый наклеп палладия в результате обратного $\alpha \rightarrow \beta$ гидридного фазового превращения .....	85
<i>Гольцова М.В.</i> Структурные изменения в приповерхностных слоях палладия и сплавах палладий-водород, индуцированные водородом .....	97
<i>Смирнов Л.И., Гольцов В.А.</i> Диффузия и диффузионные явления в водородной подсистеме сплавов металл-водород .....	111
<i>Глухова Ж.Л., Гольцов В.А.</i> Явление водородоупругости в системах металл-водород .....	138
<i>Гольцова М.В., Любименко Е.Н.</i> Экспериментальные закономерности и феноменологическая модель формоизменения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом .....	152
<i>Котельва Р.В., Гольцова М.В.</i> Формоизменение упругонапряженной палладиевой пластины при ее двустороннем насыщении водородом .....	167

Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Васильев А.Г.

Индукцированные водородом диффузионные фазовые превращения  
в интерметаллических сплавах гидридообразующих  
и негидридообразующих металлов . . . . . 175

Гольцова Л.Ф.

Мировое водородное движение:  
научные сообщества по водородной энергетике  
и водородному материаловедению – исторические и современные аспекты (обзор) . . . . . 198

## Информация

Новости науки и техники. . . . . 212

Заметки редколлегии . . . . . 228

**На 1-й стр. обложки:** Виктор Алексеевич Гольцов - учёный с мировым именем, заслуженный работник образования Украины, профессор, д-р техн. наук, заведующий кафедрой физики и научный руководитель Проблемной научно-исследовательской лаборатории взаимодействия водорода с металлами и водородных технологий Донецкого национального технического университета (Донецк), член Совета директоров Международной ассоциации водородной энергетики (МАВЭ, Майами, США), член Почетного редакционного комитета международного журнала "International Journal of Hydrogen Energy" (США).

Журнал с 23 октября 2013 г. заявлен в Scopus Content Selection & Advisory Board (CSAB). Транслитерация списка литературы по ISO 9:1995.

Показатель Международного научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» в рейтинге SCIENCE INDEX за 2010 г. – 3158, за 2011 г. – 5273, за 2012 – 9740.

Место Международного научного журнала АЭЭ в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. по тематике «Охрана окружающей среды. Экология человека» - 7

Место Международного научного журнала АЭЭ в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. по тематике «Энергетика» - 1

Место Международного научного журнала АЭЭ в общем рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. – 291



**Учредитель, издатель и редакция**  
Научно-технический центр «ТАТА»  
Генеральный директор А.Л. Гусев  
E-mail: gusev@hydrogen.ru  
Почтовый адрес:  
607183, Россия, Нижегородская обл.,  
Саров, а/я 687, НТЦ «ТАТА»  
Тел.: 8(83130)63107, 94472, факс: 8(83130)63107  
<http://www.hydrogen.ru>



**Основной партнер**  
Институт водородной экономики  
Генеральный директор А.Л. Гусев  
E-mail: gusev@hydrogen.ru  
Почтовый адрес:  
607183, Россия, Нижегородская обл., Саров, а/я 683  
Тел.: 8(83130)91846, 90708, факс: 8(83130)63107  
<http://www.hydrogen.ru>

Ежемесячный рецензируемый журнал. Все права принадлежат НТЦ «ТАТА». Журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» согласно решению Президиума ВАК. Статьи реферированы в ВИНТИ, в международном научном журнале «Письма в Альтернативную энергетику и экологию», рецензируются, аннотируются и депонируются.

**Заведующий редакцией, гл. редактор**  
сайта <http://isjaee.hydrogen.ru>  
Александр Леонидович Гусев (Россия, Саров)  
E-mail: gusev@hydrogen.ru,  
redactor@hydrogen.ru

**Художественный редактор**  
Виктор Иванович Немышев (Россия, Саров)

**Редактор, корректор**  
Александр Рудольфович Володько  
(Россия, Саров)

**Переводчики**  
Александр Рудольфович Володько (Россия, Саров)  
Татьяна Викторовна Зезюлина (Россия, Саров)

**Научные обозреватели**  
Ольга Борисовна Баклицкая-Каменева  
(Россия, Москва)  
Вера Владимировна Куршева (Россия, Москва)

**Компьютерная верстка**  
Александр Рудольфович Володько (Россия, Саров)

**Контент-менеджер сайта**  
<http://isjaee.hydrogen.ru>  
Наталья Владимировна Фотина  
(Россия, Саров)

**Компьютерная графика**  
Валентин Александрович Гусев  
(Россия, Саров)  
Анна Валерьевна Чернова  
(Россия, Саров)

УДК: 536.42/.86.018: 669.85

# ИНДУЦИРОВАННЫЕ ВОДОРОДОМ ДИФФУЗИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ И НЕГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ

*В.А. Гольцов, С.Б. Рыбалка, А.Г. Васильев*

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, Донецк 283001  
Тел.: +7(980) 3030837; e-mail: sbrybalka@yandex.ru

Заключение совета рецензентов 26.09.13    Заключение совета экспертов 30.09.13    Принято к публикации 03.10.13

Разработаны физические и кинетические основы индуцированных водородом диффузионных фазовых (ИВДФ) превращений в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$ , лежащих в основе новых водородных технологий. Обсуждены физические закономерности этих превращений: их наиболее общие механизмы, типы изотермических кинетических диаграмм, характерных для прямых и обратных ИВДФ-превращений, закономерности влияния температуры и давления водорода на их кинетику. Впервые показано, что водород является не только необходимым термодинамическим условием, но и важнейшим кинетическим фактором, что определяет основные особенности ИВДФ-превращений.

Ключевые слова: фазовые превращения, интерметаллиды, водород.

## HYDROGEN-INDUCED DIFFUSIVE PHASE TRANSFORMATIONS IN INTERMETALLIC ALLOYS OF HYDRIDE-FORMING AND NONHYDRIDE-FORMING METALS

*V.A. Goltsov, S.B. Rybalka, A.G. Vasil'ev*

Donetsk National Technical University  
58, Artyom St., Donetsk 283001  
Tel.: +7(980) 3030837, e-mail: sbrybalka@yandex.ru

Referred 26.09.13    Expertise 30.09.13    Accepted 03.10.13

Physical and kinetic fundamentals of direct and reverse hydrogen-induced diffusive phase (HIDP) transformations in alloys of  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $TbFe_2$  and  $DyFe_2$  type, being the basis of new hydrogen technologies are developed. General regularities of these transformations: their most general mechanism, types of isothermal kinetics diagrams characteristic of both direct and reverse HIDP transformations, mechanism of temperature and hydrogen pressure influence on their kinetics are discussed. For the first time, it is established that hydrogen is not only a necessary thermodynamic condition, but the most important kinetic factor characterizing general features of HIDP transformations.

Keywords: phase transformations, intermetallics, hydrogen.

*Сергей Борисович Рыбалка*

**Сведения об авторе:** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Донецкого национального технического университета.

**Образование:** окончил Донецкий национальный университет.

**Область научных интересов:** взаимодействие водорода с металлами, структурно-фазовые превращения в интерметаллидах.

**Публикации:** более 30 публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах.

*Анатолий Георгиевич Васильев*

**Сведения об авторе:** кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Донецкого национального технического университета.

**Область научных интересов:** взаимодействие водорода с металлами, структурно-фазовые превращения в интерметаллидах.

**Публикации:** более 30 публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах.

## Введение

Водородная обработка материалов [1,2] основана на специфических особенностях водорода и индуцированных водородом фазовых превращениях [3]. Например, недавно разработанный [4-5] HDDR-процесс (Hydrogenation-Disproportionation-Decomposition-Recombination) основан на индуцированных водородом прямых и обратных фазовых превращениях в интерметаллических соединениях типа  $Nd_2Fe_{14}B$ . Интерметаллические соединения этого типа являются высококоэрцитивными ферромагнитными материалами, в настоящее время используемые в производстве мощных компактных магнитов [6-11]. Характерной особенностью этих сплавов является то, что при наводороживании они теряют свою термодинамическую стабильность и при повышенных температурах претерпевают фазовые превращения, а именно, распад на гидрид редкоземельного компонента  $RH_x$ ,  $\alpha$ -фазу Fe и борид железа  $Fe_2B$  [9-11]. Удаление водорода вызывает обратное фазовое превращение с образованием начальной фазы  $R_2Fe_{14}B$ . Эта водородная обработка приводит к существенному измельчению зерен и увеличению коэрцитивной силы интерметаллида. Этот тип водородной обработки, названной HDDR процессом, дает возможность получения высококоэрцитивных материалов с  $H_c$  до 1,3 МА/м [9,11]. Изотропные связанные магниты, произведенные по этой технологии, имеют максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{max}$  около 180 кДж/м<sup>3</sup> [11].

Явления, происходящие под воздействием водорода в интерметаллидах, содержащих редкие земли и переходные металлы, могут изучаться в рамках разных наук: общей химии и химии твердого тела, физики твердого тела, материаловедения и металловедения и т.д.

С химической точки зрения, индуцированные водородом преобразования сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  описываются следующими твердотельными реакциями [11]:



где  $\Delta H$  – энтальпия реакции.

Соответственно, экзотермическая реакция в прямом направлении называется “disproportionation”, что подчеркивает нарушение химической формулы исходного соединения. Эндотермическая реакция в обратном направлении, происходящая при дегазации, названа “recombination (рекомбинация)”,

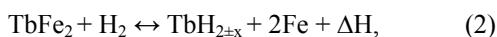
что подчеркивает восстановление исходной формулы соединения. Этот подход сложился исторически [4-8], является продуктивным и позволяет накапливать информацию и анализировать ее методами химии. Ранее, в 70-х и 80-х годах, реакция “disproportionation” классифицировалась как реакция “гидрогенолиз химических соединений”. Этот термин подчеркивает термодинамическую нестабильность интерметаллидов как химических соединений при их взаимодействии с водородом. Очевидно, что именно на основе реакции (1) возможен исходный термодинамический анализ (без учета структурных факторов) с оценкой направленности процессов и конечных продуктов реакции, равновесных в данных условиях ( $T$  и  $P_{H_2}$ ).

В настоящее время большой интерес также вызывают исследования сплавов лантаноидов Tb и Dy с Fe, обладающих гигантской магнитоstriction. Это связано с возможностью широкого применения этих материалов для производства мощных приводов малых перемещений (например, адаптивная оптика крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей. Для успешного применения редкоземельных магнитоstrictionных материалов важно преодолеть два недостатка: большую магнитную анизотропию и плохую податливость механической обработке [12]. Для получения высоких значений магнитоstriction в интерметаллических соединениях при небольших полях и комнатной температуре необходимо минимизировать константу одноионной анизотропии. Этого удается достичь в интерметаллическом соединении  $Tb_{0,33}Dy_{1-0,33}Fe_2$  (терфенол-Д), так как  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$  имеют разные знаки констант анизотропии [13].

Терфенол-Д – хрупкий материал, плохо поддающийся механической обработке. Обычно для изготовления изделий из него используют порошки из-за того, что механический размол сплава непригоден, поскольку материал легко окисляется на воздухе и теряет свои уникальные свойства. Терфенол-Д способен поглощать водород в больших количествах. При этом слитки разрушаются и образуются необходимые для изготовления изделий порошки. Нагрев сплава, насыщенного водородом, сопровождается такими фазовыми превращениями: аморфное превращение; распад сплава на фазы  $RH_2$  и  $\alpha$ -Fe; рекомбинация начального состава сплава [14-15].

Индукцированные водородом превращения в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe описываются обратимыми

твердотельными реакциями следующего типа [14-15]:



где  $\Delta\text{H}$  – энтальпия реакции.

В настоящей работе мы будем рассматривать описанные выше явления с точки зрения физики твердого тела [16] и физического материаловедения [17], в которых разработаны соответствующие теоретические подходы, накоплен большой экспериментальный опыт исследования фазовых превращений и их влияния на структуру и свойства металлов и сплавов. Такой подход является более адекватным для рассмотрения кинетических и структурных аспектов процессов типа HDDR фазовых превращений, лежащих в их основе.

Таким образом, первой целью настоящей работы является обобщение знаний о кинетике индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и  $(\text{Tb},\text{Dy})\text{-Fe}$ , а второй – обсуждение некоторых общих закономерностей этих превращений с точки зрения физики твердого тела и физического материаловедения.

### Методы и объекты исследования

Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  была систематически изучена в работах [18-20] магнитометрическим методом Садикова [21]. Идея этого метода заключается в следующем. В интервале экспериментальных температур (610-760°C) сплавы типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  парамагнитны ( $T_c = 312^\circ\text{C}$ ), однако распавшиеся фазы ( $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{V}$ ) являются ферромагнитными. Образец сплава типа  $\text{Nd-Fe-V}$  помещался в реакционную камеру, охлаждаемую водой, вокруг которой находилась бифилярная измерительная катушка, находящаяся в переменном магнитном поле напряженностью примерно 15 кА/м. Образец помещался в реакционную камеру и подвергался воздействию водорода. Развитие фазового превращения сопровождалось появлением ферромагнитных фаз ( $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Fe}_2\text{V}$ ) в образце, что приводило к появлению в бифилярной измерительной катушке э.д.с., величина которой пропорциональна количеству вышеозначенных ферромагнитных фаз в образце.

Для исследования прямых ИВДФ-превращений в диапазоне температур 610-760°C была использована следующая процедура. Образцы сплавов типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  были помещены в рабочую камеру, которая была вакуумирована до  $10^{-2}$  Торг. Образцы нагревали при непрерывном вакуумировании со средней скоростью 20 К/мин до требуемой температуры,

выбранной из диапазона от 600 до 760°C. После установления изотермических условий в рабочей камере, она наполнялась водородом. Развитие прямых ИВДФ-превращений при изотермической выдержке непрерывно контролировали по увеличению количества ферромагнитных фаз ( $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{V}$ ). Полученные данные затем были использованы для построения кинетических кривых и изотермических диаграмм для прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ . Кинетические данные в парамагнитной области  $\alpha$ -фазы Fe ( $T > T_c = 770^\circ\text{C}$ ) были изучены специальным методом. Этот метод заключался в следующем. Образец подвергали прямому ИВДФ-превращению при температурах выше точки Кюри  $\alpha$ -фазы Fe в течение некоторого времени. Затем его быстро охлаждали до 600°C (температуры, при которой ИВДФ-превращение не развивается, как было установлено экспериментально) через равные промежутки времени (как правило, это 2,5-5 мин). После этого образец быстро нагревали снова до исходной температуры изотермической выдержки (800, 830 и 860°C). Таким образом, кинетические данные для построения кинетических кривых были получены из магнитных измерений в ферромагнитной области  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{V}$  фаз. Во всех случаях степень превращения была подтверждена результатами рентгеновской дифракции и магнитными измерениями точек Кюри  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  и  $\alpha\text{-Fe}$  фаз.

Образцы модельного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  ( $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{V}_8$  ат.%) готовили в лаборатории кристаллографии Гренобльского научно-исследовательского центра (CNRS, Франция). В качестве исходных материалов использовали электролитически очищенное железо Fe (99,9% чистоты), неодим Nd (99,9%) и бор В (99,9%). Компоненты сплавляли в электропечи, после чего материал разливали на холодную подложку. После этого производили дробление слитков сплава посредством помола в шаровой мельнице до размеров частиц от 50 до 600 мкм. Промышленный сплав  $R_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  ( $R_{36,4}\text{Fe}_{62,45}\text{V}_{1,15}$  мас.%) был изготовлен в ГНПП “Цирконий” (г. Днепропетровск, Украина) по специальной технологии путем переработки редкоземельного концентрата. Состав сплава следующий: 36,4 мас.% R, 62,45 мас.% Fe, 1,15 мас.% V ( $R - 33\% \text{Nd}, 2\% \text{Pr}, 0,9\% \text{Ce}$  и 0,5 мас.% Dy). Исходный сплав был в виде слитков. Перед проведением экспериментов сплав  $R_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  дробили до порошка (размер частиц 0,1-1,2 мкм).

Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа  $(\text{Tb},\text{Dy})\text{-Fe}$  была систематически изучена в работах [22-25] аналогичным магнитометрическим методом. Материалы для исследований сплавов типа  $(\text{Tb},\text{Dy})\text{-Fe}$  получали из электролитического железа 99,99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy с 99,9% чистоты. Интерметаллид  $\text{Tb}_{0,33}\text{Dy}_{0,67}\text{Fe}_2$  выплавляли в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученный сплав

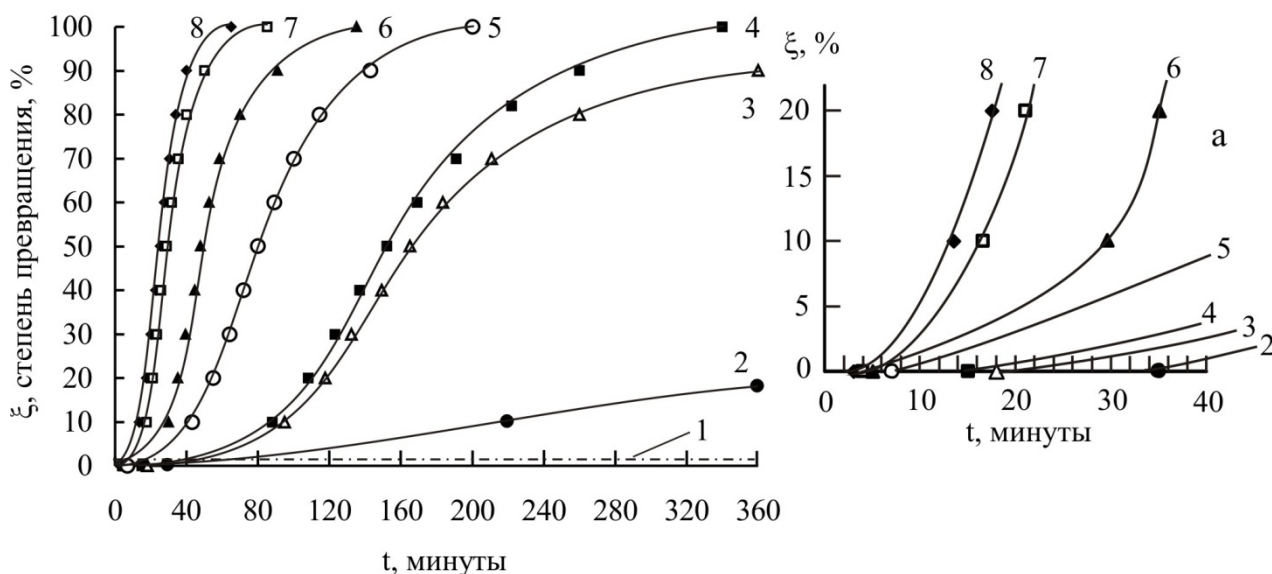


гомогенизировали в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 часов.

### Прямые ИВДФ-превращения Влияние температуры

**Сплавы типа  $Nd_2Fe_{14}B$ .** Прямые ИВДФ-превращения в промышленном сплаве  $R_2Fe_{14}B$  (где  $R$  – Nd, Pr и другие редкоземельные элементы) в диапазоне температур 610–760°C и при давлении водорода 0,15 МПа были изучены в работе [19]. На рис. 1 обобщены изотермические кинетические кривые этого превращения. Как видно из рис. 1, в изотермических условиях при температуре  $T = 610^\circ\text{C}$  прямое ИВДФ-превращение не развивается за 360 минут экспериментального времени. Повышение

изотермической температуры до 640 и 670°C приводит к развитию фазового превращения, которое за экспериментальное время достигает 18 и 59% степени превращения, соответственно. Дальнейшее повышение температуры приводит к сильному ускорению развития превращения. Так, при 690°C фазовое превращение полностью завершается за 340 мин. И наконец, в диапазоне температур 710–760°C превращение развивается с максимальной скоростью. При 760°C фазовое превращение полностью завершается за 65 мин. Как видно из рис. 1а, при всех температурах имеется заметный инкубационный период фазового превращения (от 35 мин при 610°C до 1,25 мин при 760°C).



**Рис. 1.** Кинетика прямых индуцированных водородом диффузионных фазовых (ИВДФ) превращений в сплаве  $R_2Fe_{14}B$  при давлении водорода 0,15 МПа и температурах изотермической выдержки: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C; 8 – 760°C. На вставке (а) – инкубационный период превращения  
**Fig. 1.** Kinetics of direct hydrogen-induced diffusible phase transformations (ИВДФ) in  $R_2Fe_{14}B$  alloy at hydrogen pressure of 0.15 МПа and isothermal temperatures of transformation: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C; 8 – 760°C. In insert (а) – incubation period of transformation

Влияние температуры изотермической выдержки на кинетику прямого ИВДФ-превращения в  $Nd_2Fe_{14}B$  изучалось в [26–28]. На рис. 2 приведены изотермические кинетические кривые для прямого ИВДФ-превращения в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , полученные в диапазоне температур 610–750°C и давлении водорода 0,1 МПа. Как видно из этого рисунка, при 610°C (кривая 1), 640°C (кривая 2) и 670°C (кривая 3) прямое превращение достигает только 28%, 46% и 62%, соответственно. При  $T = 690^\circ\text{C}$  (кривая 4) фазовое превращение завершается за 345 мин. Повышение изотермической температуры до 710°C (кривая 5) вызывает ускорение прямого ИВДФ-превращения. При этой температуре превращение

завершается полностью за 175 мин. При температурах 730 (кривая 6) и 750°C (кривая 7) прямое фазовое превращение завершается за 115 и 85 мин, соответственно. И наконец, при температуре 760°C превращение завершилось за 67,5 минуты (кривая 8). В целом, как видно из рис. 2, с ростом температуры от 610 до 750°C скорость фазового распада сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  быстро возрастает в значительной степени аналогично тому, как это было описано выше для промышленного сплава типа  $R_2Fe_{14}B$  (рис. 1). При всех температурах имеется заметный инкубационный период фазового превращения (рис. 2а), уменьшающийся с ростом температуры превращения.

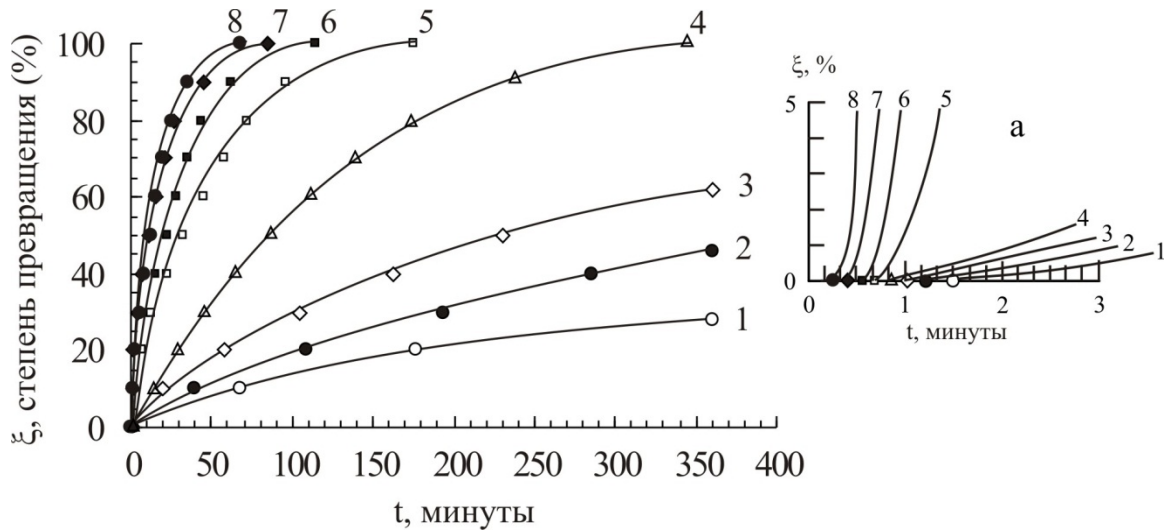


Рис. 2. Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  при давлениях водорода 0,1 МПа и температурах изотермической выдержки: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C; 8 – 760°C.

Fig. 2. Kinetics of direct HIDP-transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloy at hydrogen pressure of 0.1 MPa and isothermal temperatures of transformation: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C; 8 – 760°C. In insert (a) – incubation period of transformation

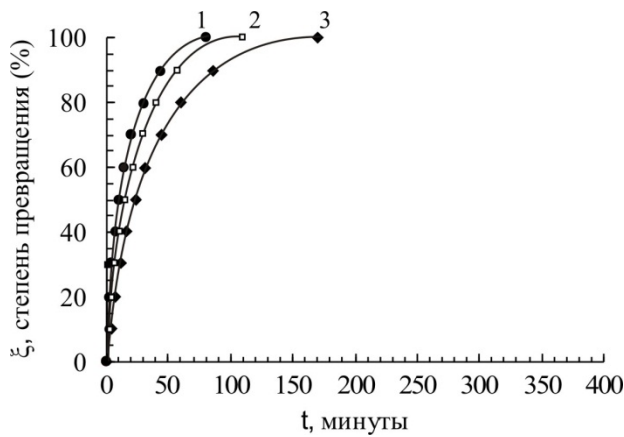


Рис. 3. Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  при давлениях водорода 0,1 МПа и температурах изотермической выдержки: 1 – 800°C; 2 – 830°C; 3 – 860°C  
Fig. 3. Kinetics of direct HIDP-transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloy at hydrogen pressure of 0.1 MPa and isothermal temperatures of transformation: 1 – 800°C; 2 – 830°C; 3 – 860°C

На рис. 3 представлены изотермические кинетические кривые прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , полученные в диапазоне температур 800-860°C и давлении водорода 0,1 МПа. При температуре 800°C (кривая 1) оно полностью завершается уже за 80 мин. При 830°C (кривая 2) и 860°C (кривая 3) превращение завершается за 110 и 170 мин, соответственно.

Эти результаты (рис. 3) согласуются с данными работы [30], где кинетика прямого фазового превращения в сплаве  $Nd_{12,6}Fe_{bal}Co_{11,0}Zr_{0,1}B_{6,0}$  была изучена при температурах 740-860°C методом измерения электросопротивления. Результаты этой работы представлены на рис. 4.

Таким образом, как видно из рис. 1-3, с максимальной скоростью прямые ИВДФ-превращения в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  развиваются в температурном диапазоне 750-800°C и замедляются при температурах выше и ниже этого температурного интервала.

В работе [29] магнитометрическим методом также была исследована кинетика распада сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  при давлении водорода 0,1 МПа. Было установлено, что при повышении температуры от 600 до 720°C прямое превращение ускоряется.

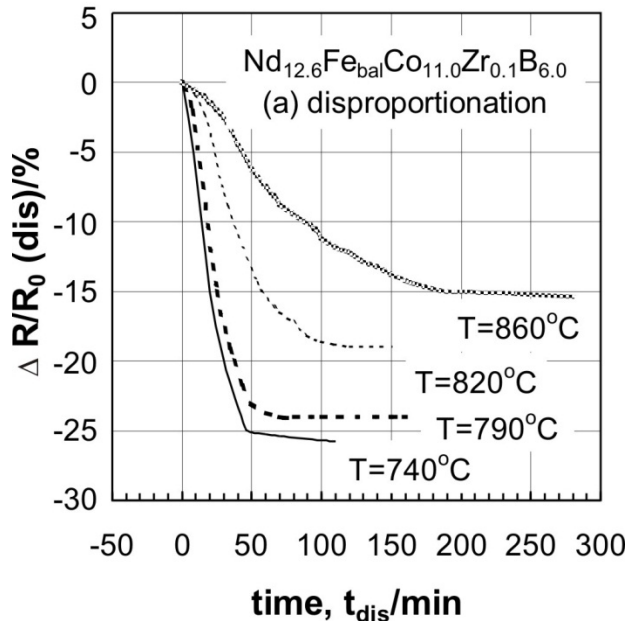


Рис. 4. Изменение относительного электросопротивления сплава  $Nd_{12,6}Fe_{bal}Co_{11,0}Zr_{0,1}B_{6,0}$  при диспропорционировании в температурном интервале 740-860°C [30]

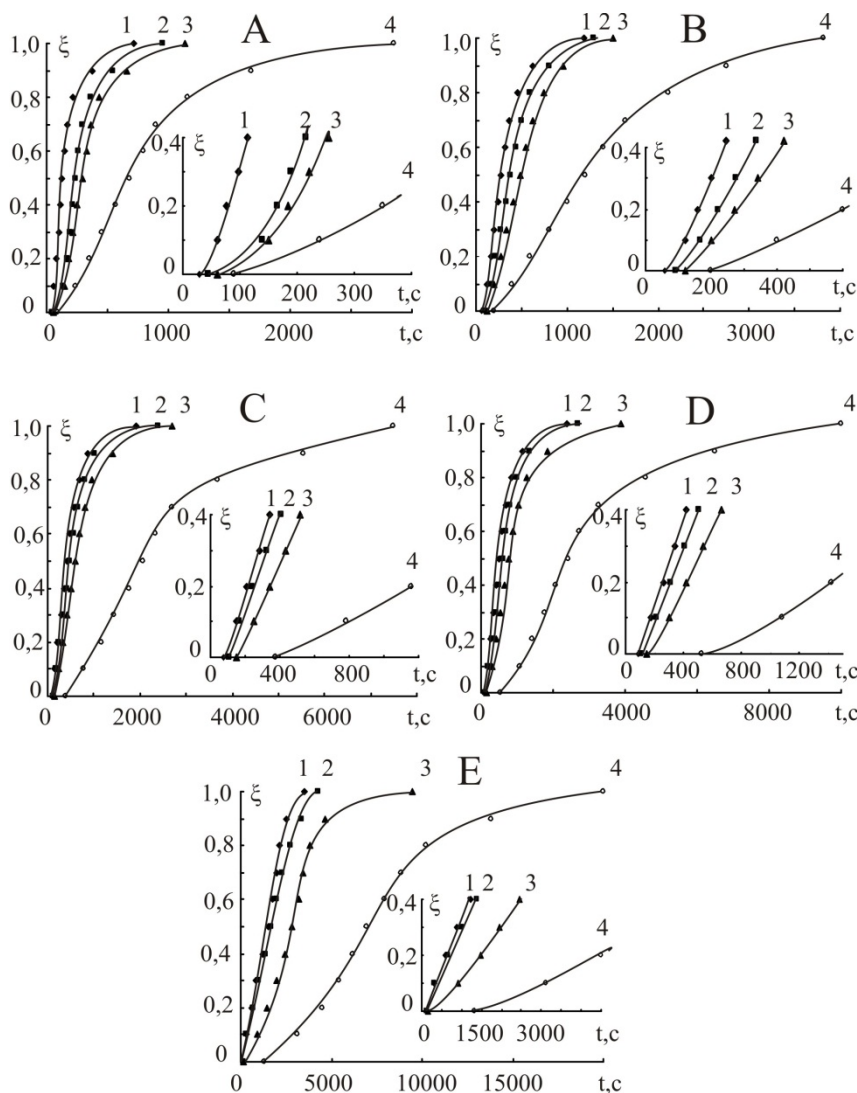
Fig. 4. Relative resistivity changes of  $Nd_{12,6}Fe_{bal}Co_{11,0}Zr_{0,1}B_{6,0}$  alloy during disproportionation in temperature range of 740-860°C [30]



**Сплавы типа TbFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>2</sub>.** Влияние температуры изотермической выдержки на кинетику прямого ИВДФ-превращения в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe изучалась в [23-25,31-35].

На рис. 5 представлены изотермические кинетические кривые для прямого ИВДФ-превращения в сплавах TbFe<sub>2</sub>, Tb<sub>2</sub>DyFe<sub>6</sub>, TbDyFe<sub>4</sub>, TbDy<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub> и DyFe<sub>2</sub>, полученные в диапазоне температур 450-600°C и при давлении водорода 16,2 кПа.

В целом, как видно из рис. 5, с ростом температуры от 450 до 600°C скорость фазового распада в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe быстро возрастает в значительной степени аналогично тому, как это было описано выше для сплавов типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Необходимо подчеркнуть, что при всех температурах превращения имеет место заметный инкубационный период фазового превращения, который уменьшается с ростом температуры превращения аналогично тому, как это описано выше для сплавов типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.



**Рис. 5.** Нормированные кинетические кривые прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe при давлении водорода 16,2 кПа: 1 – T = 600°C; 2 – T = 550°C; 3 – T = 500°C; 4 – T = 450°C.

A – TbFe<sub>2</sub>; B – Tb<sub>2</sub>DyFe<sub>6</sub>; C – TbDyFe<sub>4</sub>; D – TbDy<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>; E – DyFe<sub>2</sub>.

**Fig. 5.** Normalized kinetics curves of direct HIDP-transformations in (Tb,Dy)-Fe type alloys at hydrogen pressure of 16.2 kPa:

1 – T = 600°C; 2 – T = 550°C; 3 – T = 500°C; 4 – T = 450°C.

A – TbFe<sub>2</sub>; B – Tb<sub>2</sub>DyFe<sub>6</sub>; C – TbDyFe<sub>4</sub>; D – TbDy<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>; E – DyFe<sub>2</sub>.

### Влияние давления водорода

**Сплавы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.** Влияние давления водорода на кинетику прямых ИВДФ-превращений в промышленном сплаве типа R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (где R – Nd, Pr и другие редкоземельные элементы) было изучено в [36] и [37]. Эти результаты обобщены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, инкубационный период ИВДФ-превращений зависит от давления водорода и существенно уменьшается с его увеличением. Так, при увеличении давления водорода в два раза (от 0,1 до 0,2 МПа) длительность инкубационного периода уменьшается в ~1,5-2 раза (см. рис. 6a<sup>1</sup>, б<sup>1</sup>, в<sup>1</sup>).

В целом, увеличение давления водорода приводит к существенному ускорению развития ИВДФ-превращений в сплаве  $R_2Fe_{14}B$  (в ~2-3 раза в наших условиях эксперимента (см. рис. 6)).

Аналогичные результаты по влиянию давления водорода на кинетику прямых ИВДФ-превращений были также получены нами в классическом сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  [38]. Эти результаты согласуются с результатами, полученными Д. Буком и Р. Харрисом методом ДТА ИВДФ-превращений в сплаве  $Nd_{15}Fe_{76}B_8$  [39]. Действительно, как видно из рис. 7, с ростом давления водорода от 0,4 до 11,2 бар скорость фазового превращения сильно ускоряется, а интервал температур его наиболее быстрого развития смещается в область более низких температур (715→665°C).

Интересно, что аналогичные данные были получены при исследовании прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $Sm_2Fe_{16}Ga$  [40].

**Сплавы типа  $TbFe_2$ ,  $DyFe_2$ .** Для выявления основных закономерностей влияния давления водорода на кинетику прямых ИВДФ-превращений в

сплавах  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$  и  $DyFe_2$  была проведена серия экспериментов [41]. В частности, эксперименты со сплавом  $TbFe_2$  были проведены при давлениях водорода 16,2; 10,8; 5,4; 2,7 и 1,3 Па. На рис. 8 представлены результаты исследования кинетики прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $TbFe_2$ . Как видно из рис. 8, прямое ИВДФ-превращение в сплаве  $TbFe_2$  при давлении 1,3 кПа и температуре 450°C развивалось очень медленно и за 10 часов достигло степени превращения  $\xi \approx 0,25$ . Учитывая полученный результат, уровень давления 1,3 кПа для экспериментов с другими сплавами повысили до 1,6 кПа. Это позволило расширить диапазон наблюдаемых за 10 часов долей превращения в этих сплавах. Напомним, фазовый распад исследовали в изотермических условиях при температурах 600, 550, 500 и 450°C. В результате этих экспериментов получены кинетические кривые фазового распада, которые были нормированы на 1,0.

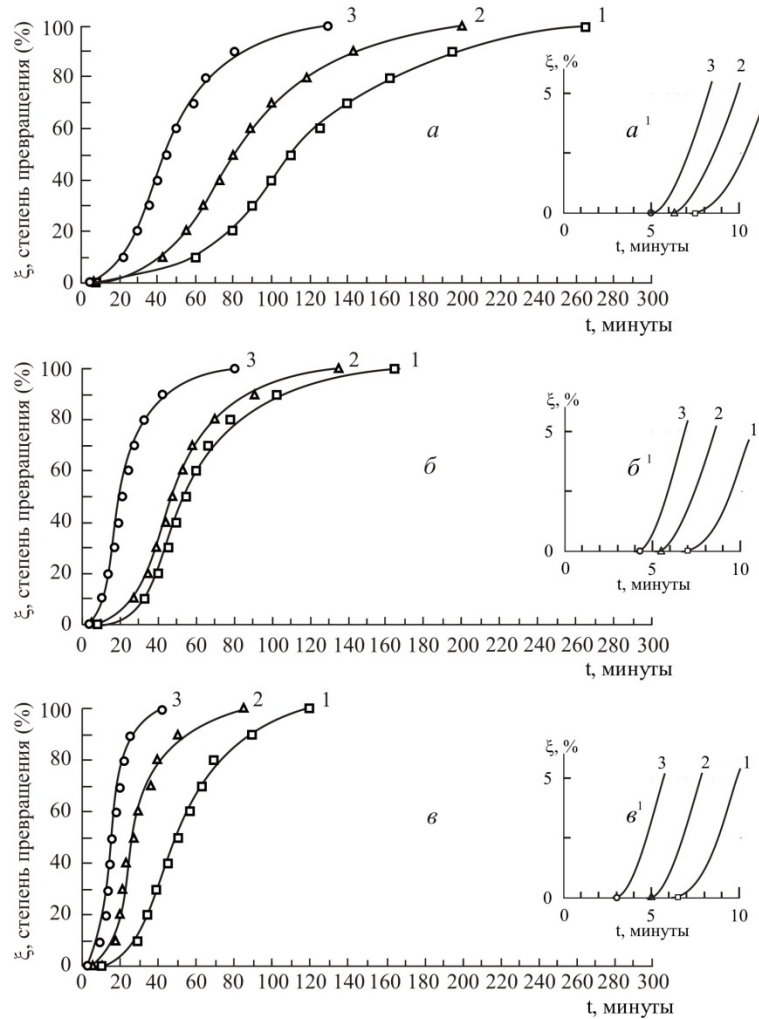


Рис. 6. Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплаве  $R_2Fe_{14}B$  при температурах изотермической выдержки 710 (а), 730 (б) и 750°C (в), и давлениях водорода: 1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,2 МПа

Fig. 6. Kinetics of direct HIDP-transformations in  $R_2Fe_{14}B$  alloy at isothermal temperatures of 710 (a), 730 (б), and 750°C (в), and under hydrogen pressures: 1 – 0.1; 2 – 0.15; 3 – 0.2 MPa

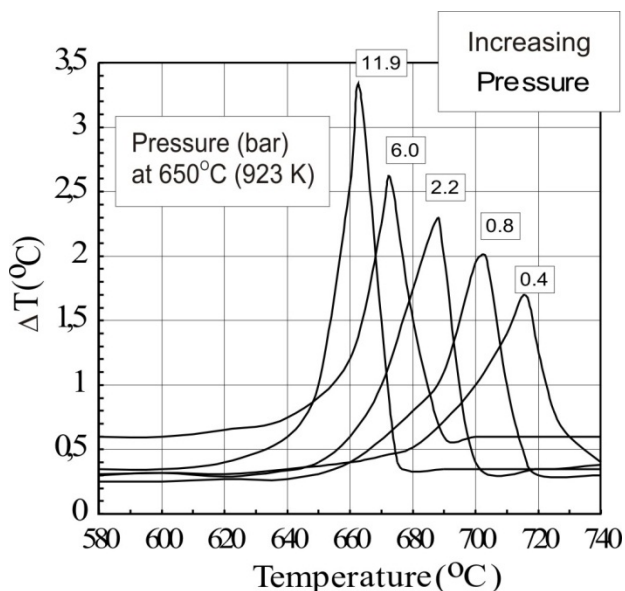


Рис. 7. ДТА-кривые сплава  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ , нагреваемого при увеличении давления  $H_2$  со скоростью  $5^\circ C \text{ min}^{-1}$  [39]  
 Fig. 7. DTA curves of  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  heating under increasing pressures of  $H_2$  at  $5^\circ C \text{ min}^{-1}$  [39]

Из наблюдений за временем инкубационного периода прямого ИВДФ-превращения ( $t_0$  на рис. 8) в сплаве  $TbFe_2$  можно сделать вывод, что увеличение давления водорода с 1,6 до 16,2 кПа приводит к значительному уменьшению времени инкубационного периода превращения.

Описанные выше закономерности влияния давления водорода на кинетику фазового распада также были установлены в сплавах  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$  и  $DyFe_2$  [42]. Главный результат экспериментальных исследований состоит в следующем: экспериментально показано, что в области давлений водорода 1,6-16,2 кПа скорость фазового распада этого класса интерметаллидов возрастает в десятки раз.

Отметим, что обнаруженные кинетические закономерности относительно влияния давления водорода на кинетику прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа  $(Tb,Dy)-Fe$  те же, что и в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$ : увеличение давления водорода приводит к сильному ускорению развития превращения; у превращений имеется заметный инкубационный период фазового превращения, сильно уменьшающийся с ростом давления газообразного водорода.

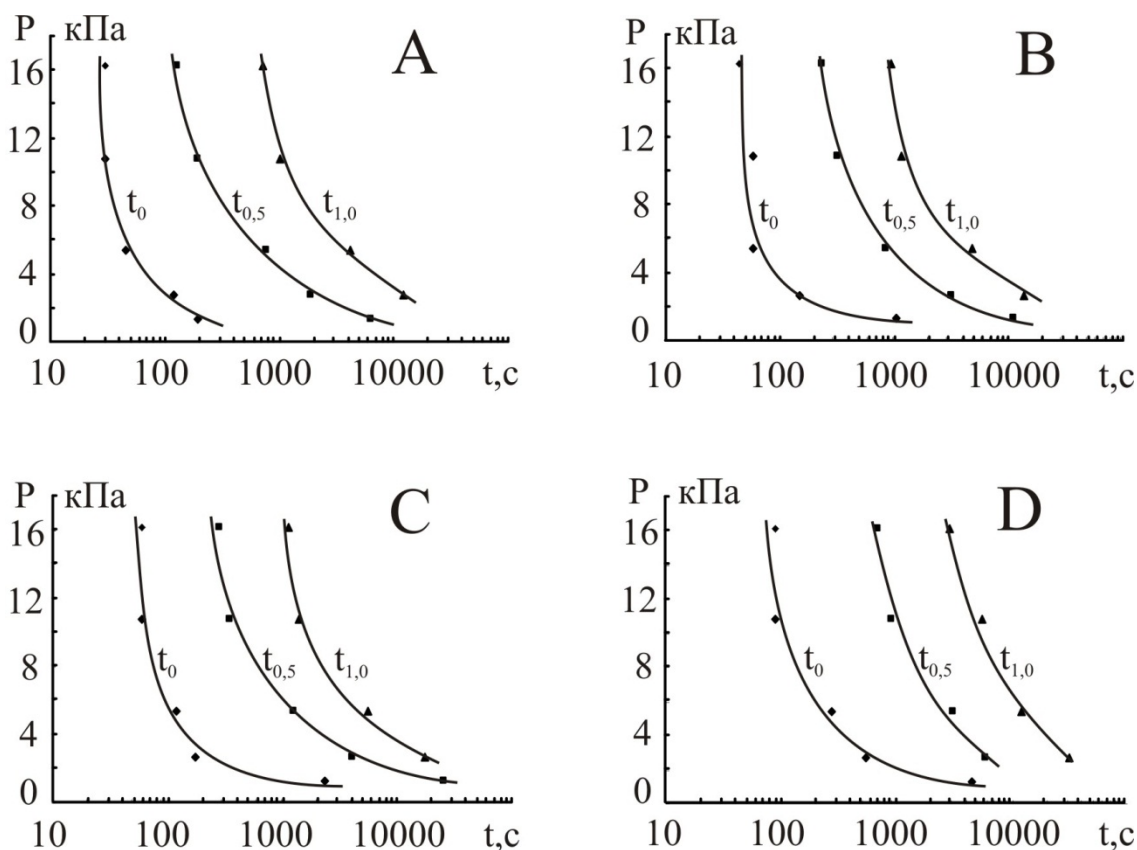
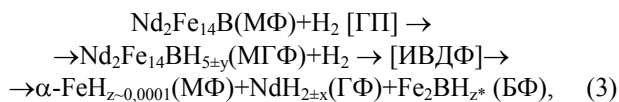


Рис. 8. Изотермические кинетические диаграммы прямого ИВДФ-превращения в сплаве  $TbFe_2$  при температуре: А –  $600^\circ C$ , В –  $550^\circ C$ , С –  $500^\circ C$ , D –  $450^\circ C$

Fig. 8. Isothermal kinetics diagrams of direct HIDP-transformation in  $TbFe_2$  alloy at temperature: А –  $600^\circ C$ , В –  $550^\circ C$ , С –  $500^\circ C$ , D –  $450^\circ C$

## Обсуждение результатов

Индукцированный водородом гидрогенолиз (диспропорционирование) интерметаллидов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  и (Tb,Dy)-Fe с точки зрения физики твердого тела и физического металловедения является не чем иным, как фазовым превращением в твердом теле, в результате которого изменяется структура сплава и его фазовый состав [3]. Стандартная схема диспропорционирования интерметаллидов выглядит следующим образом: вначале, при комнатных температурах, интерметаллид насыщают водородом, и далее происходит его нагрев в атмосфере водорода до высоких температур (~800-950°C), в ходе которого интерметаллид претерпевает ряд последовательных фазовых превращений. Например, для сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  такие фазовые превращения могут быть представлены следующей структурной схемой:



где МФ – матричная фаза; МГФ – матричная гидридная фаза; ГФ – гидридная фаза; БФ – боридная фаза; ГП – гидридное превращение; ИВДФ – индуцированное водородом диффузионное фазовое превращение.

Итак, исходная  $Nd_2Fe_{14}B$ -матричная фаза, будучи насыщенной водородом, становится термодинамически нестабильной фазой, обменивающейся с внешней средой энергией и веществом (водородом). В своем движении к термодинамическому равновесию исходное твердое тело претерпевает цепь внутренних фазовых превращений, которые, согласно схеме (3), делятся на два крупных этапа. 1-й этап – это гидридное превращение при низких температурах с образованием гидрида исходной матричной фазы. 2-й этап – это, согласно [3], индуцированное водородом диффузионное фазовое превращение при повышенных температурах с образованием конечных фаз. Эти фазы сплава находятся в термодинамическом равновесии между собой и с внешней средой. Именно вследствие необходимости общего и локального (по водороду) термодинамического равновесия, все конечные фазы, будучи составными частями единого твердого тела, содержат равновесные количества растворенного водорода в своих подсистемах внедрения так, чтобы термодинамические потенциалы водорода во всех конечных фазах были равными:

$$\mu_H(\alpha-FeH_z) = \mu_H(NdH_{2\pm x}) = \mu_H(Fe_2BH_{z^*}) = \mu_H(H_2\text{-газ}). \quad (4)$$

Отсюда следует очень важное следствие. Как известно, железо является эндотермическим окклюдером водорода. Поэтому содержание

водорода в  $\alpha$ -Fe-матрице гарантированно мало ( $z = 0,0001-0,0003$  вес.%), для  $Fe_2BH_{z^*}$ -фазы можно полагать, что  $z^*$  – тоже малая величина. Однако важно: при рассмотрении термодинамических, кинетических, структурных и других важных аспектов рассматриваемых фазовых превращений нельзя пренебрегать наличием водорода, растворенного в  $\alpha$ -Fe и  $Fe_2B$ , нельзя пренебрегать участием этих фаз ( $\alpha$ -Fe и  $Fe_2B$ ) в сорбции водорода и в водородном межфазном обмене.

Детальный термодинамический анализ исследуемых фазовых преобразований, в соответствии с уравнениями (2 и 3), требует учета тонких структурных изменений, имеющих место в твердом теле при развитии фазовых превращений: возникновение и релаксация концентрационных водородных напряжений и напряжений, обусловленных разностью удельных объемов превращающихся фаз; образование когерентных, полуккогерентных и некогерентных границ раздела фаз, продуцирование дефектов кристаллического строения (дислокации, вакансии и т.д.) и захват ими водорода, других структурных преобразований, хорошо изученных в металловедении и физике твердого тела [43]. Это является одной из важных задач будущих исследований.

С точки зрения кинетики и механизма твердотельных превращений, обсуждаемые фазовые преобразования, индуцируемые водородом, требуют диффузионного транспорта водорода из внешней среды, диффузионного перераспределения водорода между формирующимися новыми фазами и, что самое главное, обязательным условием такого типа преобразований является необходимость диффузии атомов Fe, Nd, B на большие расстояния.

Именно в силу такой диффузионной специфики эти фазовые превращения в работе [3] были классифицированы в ряду классических фазовых превращений, как “Hydrogen Induced Diffusive Phase Transformations” (“Индукцированные Водородом Диффузионные Фазовые Превращения” – ИВДФ-превращения). Согласно [3], эти превращения становятся кинетически осуществимыми при  $T \geq 0,45 T_{пл.}$ , где  $T_{пл.}$  – это температура плавления исходного интерметаллического сплава. Для сплавов  $Nd_2Fe_{14}B$   $T_{пл.} \approx 1180^\circ C$  [9],  $TbFe_2$  –  $T_{пл.} \approx 1187^\circ C$  [44],  $DyFe_2$  –  $T_{пл.} \approx 1270^\circ C$  [44]. Реально ИВДФ-превращения в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  и (Tb,Dy)-Fe значительно тормозятся по кинетическим причинам при  $T \leq (0,4-0,5) T_{пл.}$

Итак, кинетика и механизм ИВДФ-превращений определяется необходимостью диффузии водорода, бора, железа и неодима. Коэффициенты диффузии водорода больше коэффициентов других атомов внедрения (С, В, N и др.) в  $10^{12}$  раз, а коэффициентов самодиффузии и диффузии атомов замещения (Fe, Nd и др. атомов замещения) в  $10^{20}-10^{30}$  раз. Поэтому нет сомнения в том, что скорость развития ИВДФ-превращений полностью контролируется диффузионным транспортом атомов замещения (Fe,

Nd, Sm и др.) на большие расстояния. Можно образно сказать, что диффузия атомов компонентов интерметаллидов полностью и однозначно определяет кинетическое “лицо” ИВДФ-превращений. Соответственно, фиксируемая экспериментально [30] “медленная” сорбция водорода при развитии ИВДФ-превращений не связана со скоростью диффузии водорода (она велика!), а лишь отражает лимитирующую “медленную” скорость диффузионного формирования новых фаз ( $\alpha$ -FeH<sub>z</sub>, NdH<sub>2+x</sub> и Fe<sub>2</sub>BH<sub>z\*</sub>).

Напомним, что известны диффузионные фазовые превращения двух типов: спинодальный распад и превращения по механизму зарождения и роста. Превращения по механизму спинодального распада, когда сплав находится в области термодинамической неустойчивости, осуществляются диффузионным смещением компонентов сплава на весьма малые расстояния и поэтому могут осуществляться при достаточно низких температурах. Протекает спинодальный распад с относительно большими скоростями. Фазовые переходы по механизму зарождения и роста требуют диффузии атомов компонент на большие (по сравнению с атомными) расстояния, протекают при относительно высоких температурах, и для их завершения требуется более длительный период времени. Как видно из рис. 1, 2, ход кинетических кривых с постепенным замедлением скорости превращения со временем, а также наличие инкубационного периода и зависимость его от температуры позволили предположить [18,19], что исследуемые фазовые переходы развиваются по механизму зарождения и роста.

Для дальнейшего анализа в работах [18,19,26-28] была использована феноменологическая теория фазовых превращений Мэла-Джонсона-Аврами [45]. Согласно этой теории, степень превращения  $\xi$  может быть описана следующим выражением:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n), \quad (5)$$

где  $t$  – время,  $k$  и  $n$  – кинетические константы.

Оказалось [18,19,26-28], что во всех случаях экспериментальные кинетические данные в координатах “ $\ln \ln[1/(1-\xi)] - \ln t$ ” хорошо описываются прямыми линиями. В качестве примера на рис. 9 приведены данные (включительно до 90% превращения) о прямых превращениях для сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, где значение  $n = 0,8-1,0$ . Для сплава Nd-Fe-B  $n = 0,7-1,02$  [18] и для сплава R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B  $n = 3-3,9$  [19]. В соответствии с теорией Мэла-Джонсона-Аврами [16,45], такие значения  $n$  соответствуют диффузионно-контролируемым превращениям, осуществляющимся по механизму зарождения и роста.

Превращения по типу зарождения и роста, которые наиболее полно изучены на сталях [46], могут иметь кинетические диаграммы двух типов. С-образные диаграммы имеют место тогда, когда с понижением температуры и с увеличением

переохлаждения от критической точки фазового перехода сначала доминирует увеличение скорости зарождения центров новой фазы, а затем начинает доминировать диффузионное торможение развития превращения.

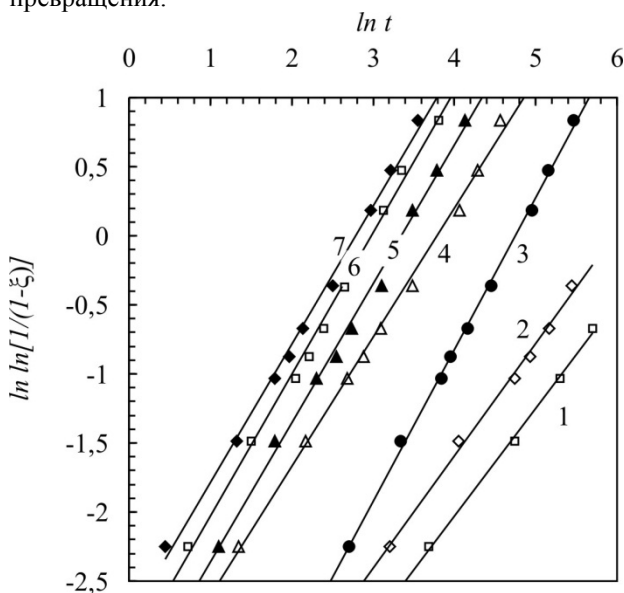


Рис. 9. Зависимости  $\ln \ln[1/(1-\xi)]$  от  $\ln t$  для прямых ИВДФ-превращений в сплаве Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при температурах изотермической выдержки: 1 – 640°C; 2 – 670°C; 3 – 690°C; 4 – 710°C; 5 – 730°C; 6 – 750°C; 7 – 760°C

Fig. 9. Plots of  $\ln \ln[1/(1-\xi)]$  versus  $\ln t$  for direct HIDP-transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy at various isothermal temperatures: 1 – 640°C; 2 – 670°C; 3 – 690°C; 4 – 710°C; 5 – 730°C; 6 – 750°C; 7 – 760°C

Превращения при нагреве стали имеют кинетические диаграммы другого типа. Здесь с ростом температуры оба фактора действуют в одном направлении и с ростом температуры превращение только ускоряется.

Представляет интерес проанализировать, какой тип изотермической диаграммы характерен для индуцированных водородом прямых диффузионных фазовых превращений для сплавов типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B? Такая диаграмма для сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, построенная по экспериментальным данным (рис. 2 и рис. 3), приведена на рис. 10.

Как следует из работ [9,47], сплав Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, находящийся в атмосфере водорода под давлением P<sub>H2</sub> = 0,1 МПа при T > 1000°C, термодинамически стабилен. В связи с этим на рис. 10 отмечена критическая точка для прямого ИВДФ-превращения: T<sub>c</sub> ≈ 1000°C (P<sub>H2</sub> = 0,1 МПа).

Таким образом, сопоставляя результаты работ [18,19,26-28,9,47], приходим к следующему выводу. Вблизи критической точки (T < T<sub>c</sub>) прямое превращение развивается медленно. Оно постепенно ускоряется при понижении температуры (рис. 10, область a). При температурах 700-800°C (рис. 10, область b) превращение имеет максимальные скорости, а затем с понижением температуры быстро замедляется (рис. 10, область c). При температурах меньше 600°C превращение не развивается в связи с



полным кинетическим торможением. Итак, совершенно очевидно, что для прямых превращений в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  характерны изотермические кинетические диаграммы С-типа. В области температур 800-950°C развитие превращений контролируется скоростью зарождения центров новых фаз. С понижением температуры скорость зарождения новых фаз быстро растет и доминирует над уменьшением скорости диффузии. Поэтому с понижением температуры скорость превращения растет (область *a*). В области температур 600-700°C превращение контролируется диффузией атомов компонентов сплава, и поэтому с понижением температуры скорость превращения быстро уменьшается, и ниже 600°C превращение практически не развивается.

Итак, в области температур 700-800°C имеет место оптимальное сочетание скорости зарождения центров новых фаз и скорости диффузии, и поэтому при этих температурах скорость ИВДФ-превращения в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  максимальна.

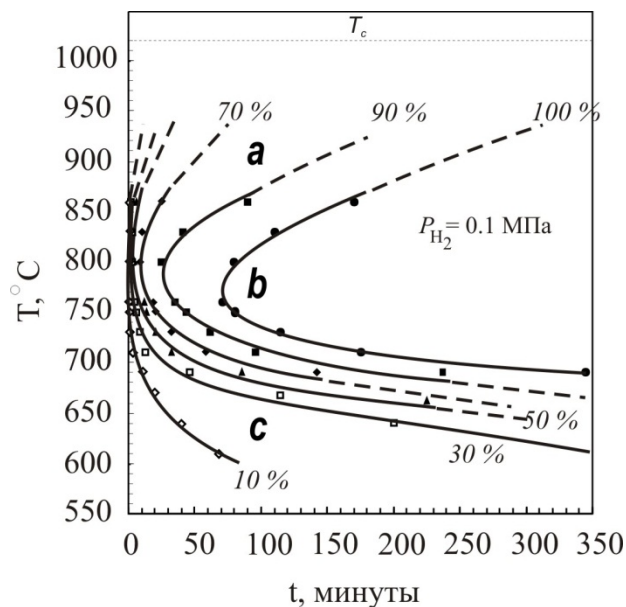


Рис. 10. Изотермическая кинетическая диаграмма прямого ИВДФ-превращения в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  при давлении водорода 0,1 МПа

Fig. 10. Isothermal kinetics diagram of direct HIDF-transformation in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloy at hydrogen pressure of 0.1 MPa

На рис. 11 представлены изотермические кинетические диаграммы ИВДФ-превращений в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe, построенные по данным рис. 5.

Анализ диаграммы фазового распада интерметаллида  $TbFe_2$  (рис. 11А) показывает, что зависимость времени определенной доли превращения от температуры нелинейна. Повышение температуры изотермической выдержки приводит к ускорению превращения на всех его стадиях, следовательно, фазовый распад интерметаллида  $TbFe_2$  – термически активируемый процесс. Время, необходимое для завершения

превращения, уменьшается в четыре раза при повышении температуры от 450 до 600°C.

Диаграмма изотермического фазового распада интерметаллида  $Tb_2DyFe_6$  (рис. 11В) также показывает, что время превращения нелинейно зависит от температуры. Повышение температуры изотермической выдержки также приводит к ускорению превращения на всех его стадиях. Время превращения уменьшается в четыре раза при повышении температуры с 450 до 600°C. Аналогичные диаграммы “время-температура-степень превращения” индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$  и  $DyFe_2$ , показывают, что наблюдаются такие же закономерности, как при распаде  $TbFe_2$  и  $Tb_2DyFe_6$ . Из диаграмм видно, что повышение температуры изотермической выдержки приводит к ускорению процесса фазового распада на всех этапах примерно в 5 раз при увеличении температуры превращения от 450 до 600°C.

Для сплавов  $TbDyFe_4$  и  $TbDy_2Fe_6$  при изменении температуры с 450 до 600°C процесс превращения ускоряется более чем в четыре раза. Анализ, выполненный в рамках кинетической теории фазовых превращений в твердом теле, показал, что индуцированные водородом прямые ИВДФ-превращения в сплавах  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$ ,  $DyFe_2$  и  $DyFe_2$  развиваются по механизму зарождения и роста [22-25].

Итак, обобщаем. Для индуцированных водородом прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  и (Tb,Dy)-Fe характерно, во-первых, наличие инкубационного периода превращения, уменьшающегося с ростом температуры превращения; во-вторых, эти превращения развиваются по механизму зарождения и роста и контролируются диффузией атомов замещения. Соответственно, при температурах  $T \approx (0,3-0,45) T_{пл}$  ИВДФ-превращения развиваются медленно и далее при повышении температуры до  $T \approx (0,5-0,6) T_{пл}$  значительно ускоряются. Наконец, при повышении температуры до  $T > (0,65-0,7) T_{пл}$  ИВДФ-превращения начинают замедляться, как установлено на сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  [27,28] (см. рис. 10).

С точки зрения физики твердого тела и материаловедения, является очень важным, что неизвестные ранее фазовые превращения, вызываемые весьма необычным путем, а именно, путем введения в сплав еще одного химического элемента (водорода), подчиняются тем же общим закономерностям, которые были установлены для превращений в полиморфных материалах (например, в сталях и сплавах на основе железа).

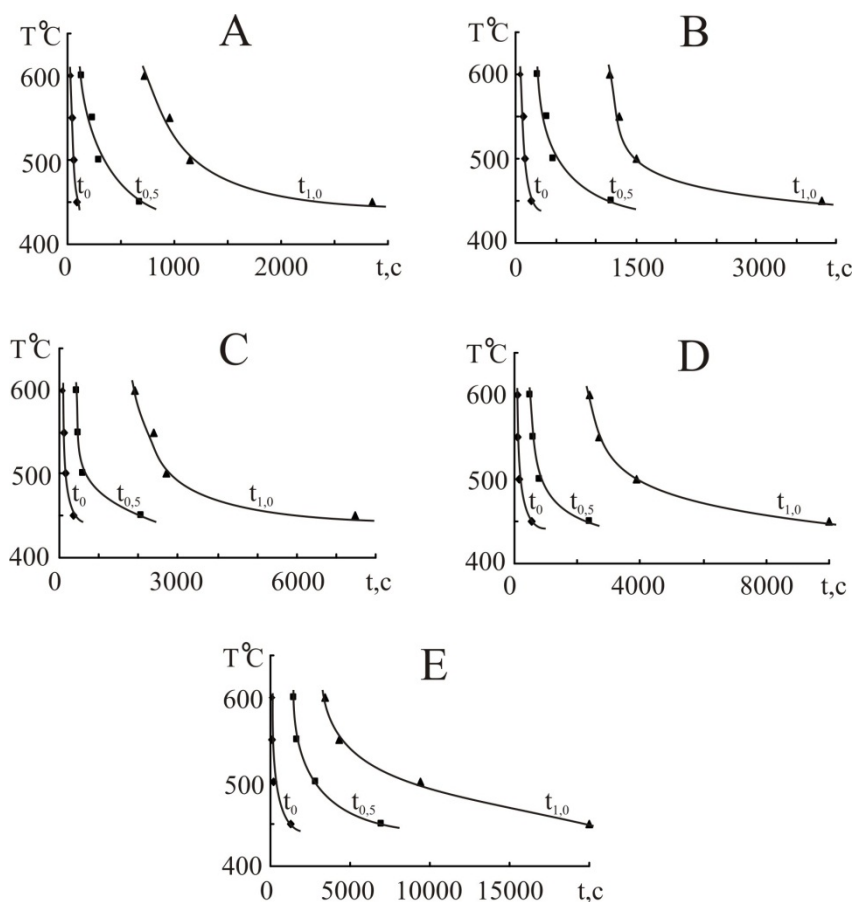
Обсудим теперь влияние давления водорода на кинетику прямых индуцируемых водородом диффузионных фазовых превращений. Как было описано выше, увеличение давления водорода сильно ускоряет прямые ИВДФ-превращения [20,25,36-38,40-42].

Проанализируем возможные факторы, определяющие столь сильное влияние давления



водорода на скорость развития этих превращений. Весьма важным в этом отношении является термодинамический фактор. Он состоит в том, что с ростом давления водорода содержание водорода в гидридной фазе неодима ( $Nd_2H_{2+x}$ ) возрастает. Известно, что при этом теплота образования гидрида

увеличивается (т.е. свободная энергия гидрида неодима становится более отрицательной). Ясно, что по этой причине увеличивается термодинамическая движущая сила превращения и превращение должно ускоряться.



**Рис. 11.** Изотермические кинетические диаграммы прямого ИВДФ-превращения в сплавах типа (Tb,Dy)-Fe при давлении водорода в реакционной камере 16,2 кПа: А – TbFe<sub>2</sub>, В – Tb<sub>2</sub>DyFe<sub>6</sub>, С – TbDyFe<sub>4</sub>, D – TbDy<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>, E – DyFe<sub>2</sub>  
**Fig. 11.** Isothermal kinetics diagrams of direct HIDP-transformation in (Tb,Dy)-Fe type alloys at hydrogen pressure in reaction chamber of 16.2 kPa: A – TbFe<sub>2</sub>, B – Tb<sub>2</sub>DyFe<sub>6</sub>, C – TbDyFe<sub>4</sub>, D – TbDy<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>, E – DyFe<sub>2</sub>

Другой фактор является чисто кинетическим. Так как превращение контролируется диффузией атомов компонентов изучаемых интерметаллидов, то всякое ускорение диффузии должно, соответственно, ускорять развитие ИВДФ-фазового превращения.

Более 60 лет назад академиком Г.В. Курдюмовым и его сотрудниками было экспериментально показано [48], что уже небольшое количество атомов внедрения (углерода), растворенных в  $\gamma$ -железе, приводит к довольно сильному увеличению коэффициентов самодиффузии железа. Затем Кривоглаз и Смирнов [49] теоретически раскрыли механизм этого явления. Он состоит в том, что с увеличением концентрации атомов внедрения в сплаве растет равновесная концентрация вакансий [50,51] и, соответственно, ускоряется диффузия атомов замещения. В 80-е годы ускорение диффузионных явлений в сталях и сплавах под воздействием водорода, как элемента внедрения,

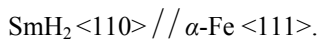
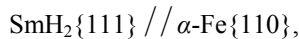
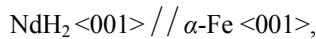
было неоднократно зафиксировано экспериментально и использовалось в соответствующих технологиях [52]. Затем экстрасильное увеличение концентрации вакансий в металлах под воздействием водорода было установлено экспериментально в работе [53] и осмыслено теоретически [54,55].

Таким образом, именно ускорение диффузии атомов компонентов (Nd, Fe) является, по-видимому, наиболее важным фактором, ответственным за ускорение прямого превращения с ростом давления водорода.

Отсюда следует очень важное научное положение: водород является не только необходимым термодинамическим фактором, обуславливающим возможность твердотельных ИВДФ-превращений в сплавах типа  $R_xM_y$  (где R – гидридообразующий редкоземельный и M – негидридообразующий 3d-переходный металлы), но

и важнейшим кинетическим фактором, определяющим скорость развития этих превращений, определяющим нижнюю (кинетическую) температурную границу их возможного практического осуществления.

Коснемся теперь структурных аспектов прямых ИВДФ-превращений. В этой области пока идет накопление экспериментальных данных. Отметим некоторых из них. В соответствии с [30], кристаллографические соотношения между матричной фазой  $\alpha$ -Fe и гидридной фазой в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Sm_2Fe_{17}$  следующие:



В сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  гидридная фаза  $NdH_2$  выделяется в виде цилиндров, а  $Fe_2B$  зерна со средним размером  $\sim 100$  нм хаотически распределены в матричной фазе  $\alpha$ -Fe [56-58]. На сплавах  $Sm_2Fe_{17}$  [40,59] показано, что конечные размеры гидридной цилиндрической или сферической  $Sm_2H_2$  фаз зависят от температуры превращения, например, при  $600^\circ C$  они составляют несколько нанометров, но при  $775^\circ C$  их размеры уже составляют 20-100 нм и при  $850^\circ C$  – это 50-100 нм. Таким образом, здесь выполняется общая закономерность превращений “зарождения и роста”, состоящая в том, что с уменьшением температуры число центров зарождения новой фазы растет и конечная структура получается более мелкодисперсной.

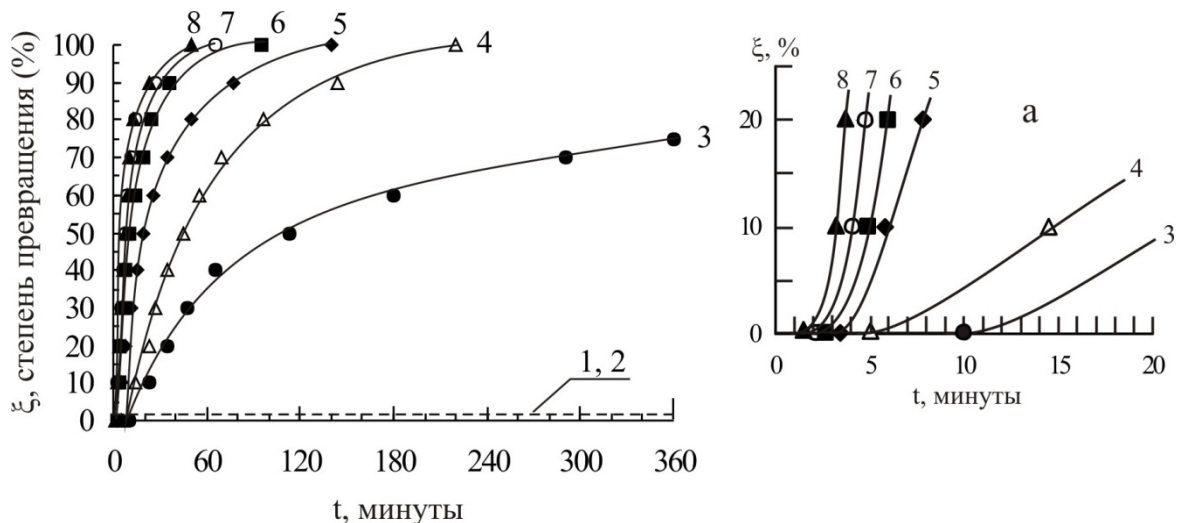
## Обратные ИВДФ-превращения

Экспериментальное исследование обратных ИВДФ-превращений было проведено в сплавах типа  $Nd_2Fe_{14}B$  [26,27,28,60]. Каждый образец вначале подвергали прямому ИВДФ-превращению в атмосфере водорода до полного распада. Затем водород эвакуировали из реакционной камеры. С этого момента уменьшение количества ферромагнитных фаз в образце определяли непрерывно при разных изотермических температурах.

### Влияние температуры

На рис. 12 показаны изотермические кинетические кривые обратного ИВДФ-превращения в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  [26,27]. Как видно из этого рисунка, при температурах изотермической выдержки  $610$  (кривая 1) и  $640^\circ C$  (кривая 2) обратное превращение за экспериментальные времена не развивается. Увеличение температуры до  $670^\circ C$  (кривая 3) приводит к развитию превращения на 75%. При изотермической температуре  $690^\circ C$  (кривая 4) фазовое превращение имеет более высокую скорость и завершается за 220 мин. Дальнейшее повышение температуры до  $710^\circ C$  (кривая 5) и  $730^\circ C$  (кривая 6) вызывает ускорение фазового превращения, которое завершается за 140 и 95 мин, соответственно. И наконец, при  $750$  (кривая 7) и  $760^\circ C$  (кривая 8) обратное превращение завершается за 65 и 50 мин, соответственно.

Отметим, что при всех температурах также имеется заметный инкубационный период фазового превращения (рис. 12а), уменьшающийся с ростом температуры превращения.



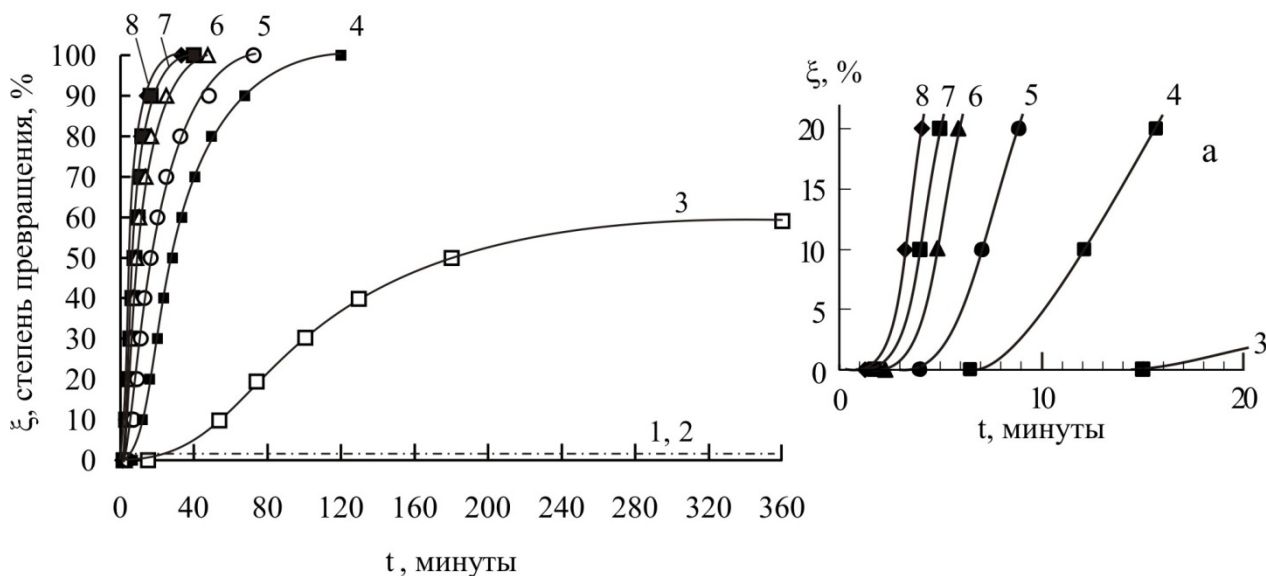
**Рис. 12.** Кинетика обратных ИВДФ-превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  при исходных давлениях водорода 0,1 МПа и вакууме 1 Па и температурах изотермической выдержки: 1 –  $610^\circ C$ ; 2 –  $640^\circ C$ ; 3 –  $670^\circ C$ ; 4 –  $690^\circ C$ ; 5 –  $710^\circ C$ ; 6 –  $730^\circ C$ ; 7 –  $750^\circ C$ ; 8 –  $760^\circ C$

**Fig. 12.** Kinetics of reverse HIDP-transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloy at initial hydrogen pressure of 0.1 MPa and vacuum of 1 Pa, and isothermal temperatures of transformation: 1 –  $610^\circ C$ ; 2 –  $640^\circ C$ ; 3 –  $670^\circ C$ ; 4 –  $690^\circ C$ ; 5 –  $710^\circ C$ ; 6 –  $730^\circ C$ ; 7 –  $750^\circ C$ ; 8 –  $760^\circ C$

Результаты кинетических исследований [61] обратного фазового превращения в промышленном сплаве типа  $R_2Fe_{14}B$  ( $R$  – Nd, Pr и другие редкоземельные элементы) обобщены на рис. 13.

Как можно видеть из рис. 13, при температурах 610 (кривая 1) и 640°C (кривая 2) за время, равное 6 часам, обратный фазовый переход не развивается. Увеличение температуры до 670°C (кривая 3) приводит к развитию превращения только на 59%. При 690°C (кривая 4), требуется 120 минут для завершения обратного превращения. При 710°C (кривая 5) и 730°C (кривая 6) превращение завершается за 72,5 и 45 мин, соответственно.

Дальнейшее увеличение температуры изотермической выдержки вызывает значительное ускорение обратного фазового превращения. Так, при 750°C (кривая 7) и 760°C (кривая 8) обратные фазовые превращения происходят с максимальной скоростью и завершаются за 40 и 33 мин, соответственно. В данном сплаве также при всех температурах имеется заметный инкубационный период фазового превращения (рис. 13а), уменьшающийся с ростом температуры превращения.



**Рис. 13.** Кинетика обратных ИВДФ-превращений в сплаве  $R_2Fe_{14}B$  при исходных давлениях водорода 0,15 МПа и вакууме 1 Па и температурах изотермической выдержки: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C, 8 – 760°C

**Fig. 13.** Kinetics of reverse HIDP-transformations in  $R_2Fe_{14}B$  alloy at initial hydrogen pressure of 0.15 MPa and vacuum of 1 Pa, and isothermal temperatures of transformation: 1 – 610°C; 2 – 640°C; 3 – 670°C; 4 – 690°C; 5 – 710°C; 6 – 730°C; 7 – 750°C, 8 – 760°C

Таким образом, как видно из рис. 12-13, в диапазоне температур от 700-750°C обратное ИВДФ-превращение происходит с большими скоростями и затем с понижением температуры постепенно замедляется, а при температурах, близких к 600°C, вообще не развивается.

Из сравнения кинетики обратного и прямого ИВДФ-превращений (см. рис. 1-2), наглядно видно, что обратные превращения происходят с большими скоростями, чем прямые.

#### Влияние начального давления водорода

Влияние начального давления водорода (т.е. давления водорода, которое было при прямом ИВДФ-превращении) на кинетику последующего обратного превращения в промышленном сплаве типа  $R_2Fe_{14}B$  ( $R$  – Nd, Pr и другие редкоземельные элементы) было изучено в работах [27,60,62]. Эти результаты представлены на рис. 14 (а-в).

На рис. 14а представлены кинетические кривые обратного превращения в промышленном сплаве

типа  $R_2Fe_{14}B$  при температуре 710°C. Как видно из этого рисунка, при начальном давлении водорода 0,1 МПа (кривая 1) и 0,15 МПа (кривая 2) фазовые превращения были завершены за 97,5 и 72,5 мин, соответственно. В случае, когда обратное превращение начинается при исходном давлении водорода 0,2 МПа, оно завершается за 37,5 мин.

Как можно видеть из рис. 14б, при изотермической температуре 750°C и начальном давлении 0,1 МПа (кривая 1) и 0,15 МПа (кривая 2) обратное фазовое превращение завершается за 50 и 40 мин, соответственно. При увеличении начального давления до 0,2 МПа (кривая 3) происходит ускорение развития обратного превращения, которое завершается за 29 мин.

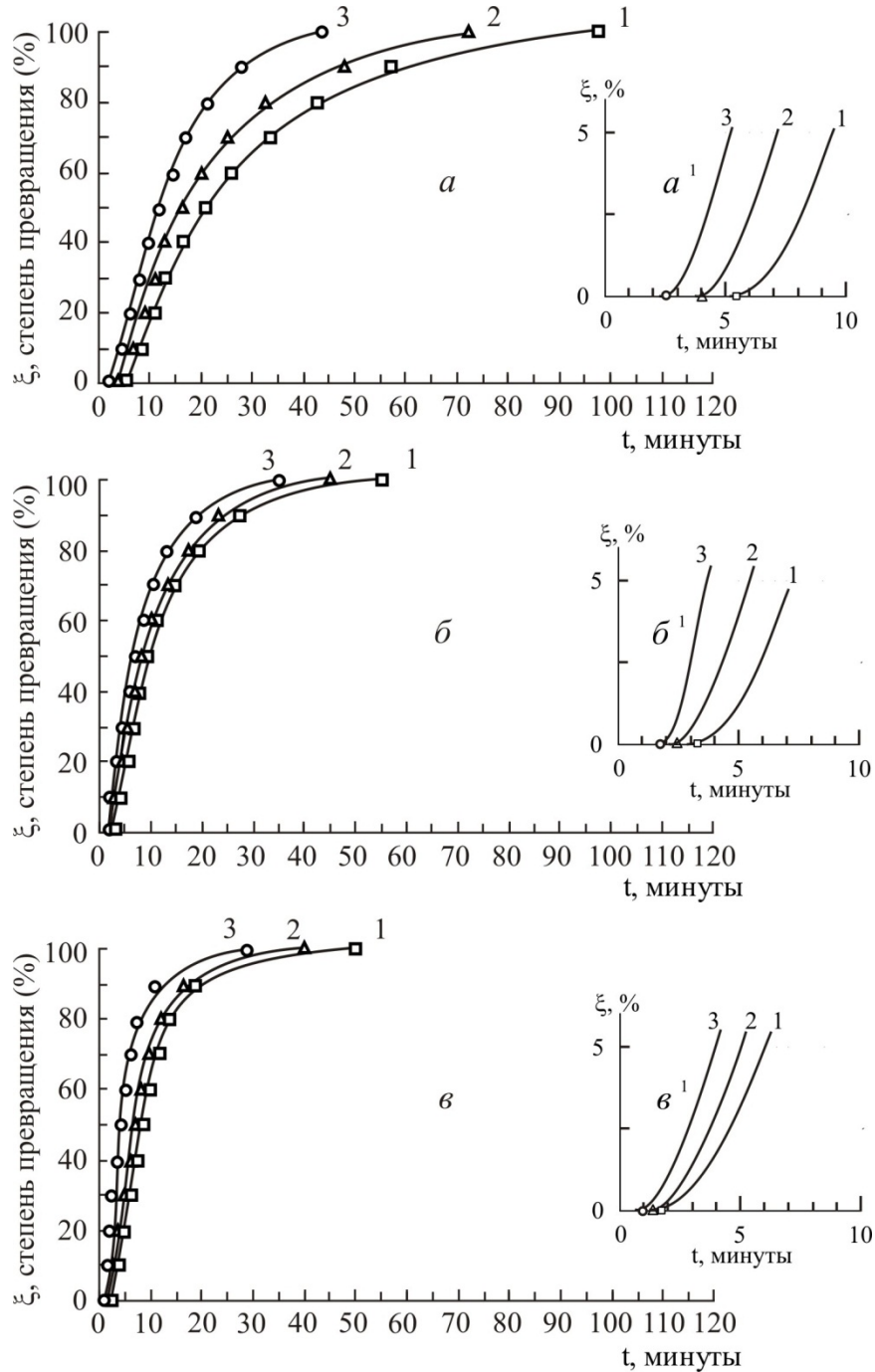
Итак, увеличение начального давления водорода в 2 раза (с 0,1 до 0,2 МПа) приводит к ускорению развития последующего затем обратного фазового превращения в сплаве типа  $R_2Fe_{14}B$  в 1,5-2 раза. При этом во всех случаях имеет место заметный инкубационный период фазового превращения (см. вставки на рис. 14), уменьшающийся с ростом

температуры превращения и увеличения исходного давления водорода.

Таким образом, величина давления водорода при проведении прямых ИВДФ-превращений оказывает сильное влияние на кинетику обратных ИВДФ-превращений. Повышение давления водорода в два раза (от 0,1 до 0,2 МПа) при прямом превращении приводит к примерно пропорциональному (~2-3 раза) ускорению процесса развития обратных фазовых превращений.

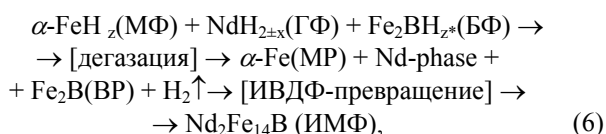
### Обсуждение результатов

Итак, если сплав типа  $Nd_2Fe_{14}B$ , претерпевший прямое ИВДФ-превращение, подвергнуть дегазации путем специальной вакуумной обработки в области температур выше  $600^{\circ}C$ , то в сплаве развивается обратное ИВДФ-превращение, приводящее к восстановлению исходного фазового состава сплава, но с улучшенной, более измельченной структурой.



**Рис. 14.** Кинетика обратных ИВДФ-превращений в сплаве  $R_2Fe_{14}B$  при температурах изотермической выдержки  $710^{\circ}C$  (а),  $730^{\circ}C$  (б) и  $750^{\circ}C$  (в) и исходных давлениях водорода: 1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,2 МПа  
**Fig. 14.** Kinetics of reverse HIDP-transformations in  $R_2Fe_{14}B$  alloy at isothermal temperatures of  $710^{\circ}C$  (a),  $730^{\circ}C$  (б) and  $750^{\circ}C$  (в) and under initial hydrogen pressures: 1 – 0.1; 2 – 0.15; 3 – 0.2 MPa

Фазовые превращения в этом случае могут быть представлены следующей структурной схемой:



где МФ, ГФ, БФ имеют те же значение, что и в схеме (3), ИМФ – измельченная матричная фаза.

В своем движении к термодинамическому равновесию исходный многофазный сплав проходит ряд фазовых и структурных превращений, которые, согласно (6), условно можно разделить на 2 крупных этапа. 1-й этап – это дегазация исходного многофазного сплава и выделение водорода в газовую фазу. 2-й этап – это собственно обратное ИВДФ-превращение с формированием структурно реформированной матричной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В. 1-й и 2-й этапы, в принципе, при определенных условиях могут быть полностью разделены во времени и по температуре. В обычных условиях 2-й этап, как правило, накладывается на первый и обратное ИВДФ-превращение начинается еще до того, как водород полностью эвакуирован из сплава.

Обратное ИВДФ-превращение по своей природе также является диффузионным, и его скорость лимитируется диффузией атомов компонентов сплава (Nd, Fe, В).

Есть, однако, принципиальное различие в структурных механизмах и кинетике прямых и обратных превращений. Действительно, как обсуждалось выше, прямое превращение осуществляется механизмом зарождения и роста. В рамках современного знания в области физики твердого тела и металловедения для этого механизма превращения является обязательным зарождение новых фаз ( $\alpha\text{-FeH}_z$ , NdH<sub>2±x</sub>, Fe<sub>2</sub>BH<sub>z</sub>\*) в виде отдельных зародышей размера больше критического размера. Иначе обстоит дело для обратного ИВДФ-превращения. Здесь, в принципе, возможны 2 структурных механизма превращения.

1-й механизм – это классический механизм зарождения и роста. Этот механизм уже обсуждался выше. Сейчас лишь добавим, что он предполагает флуктуационное, активированное зарождение новой фазы. Например, можно себе представить, что вблизи границ раздела фаз (NdH<sub>2±x</sub> и  $\alpha\text{-FeH}_z$ ) или в стыках трех фаз (NdH<sub>2±x</sub>,  $\alpha\text{-FeH}_z$  и Fe<sub>2</sub>BH<sub>z</sub>\*) при развитии дегазации сплава возникают зародыши типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В. Они отделены межфазной границей от исходных фаз и имеют размеры больше критического. Затем эти зародыши растут благодаря диффузии атомов Nd, Fe и В на дальние расстояния и, соответственно, имеет место “движение” их границ раздела. В пользу этого механизма говорит тот факт, что кинетика обратных ИВДФ-превращений хорошо описывается феноменологической теорией Мэла-Джонсона-Аврами (см. рис. 15). Для сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В значение

$n = 1,18-1,4$ , что соответствует случаю диффузионно-контролируемого превращения, реализующегося по механизму зарождения и роста [16,45]. Условно назовем такой механизм “активационным”.

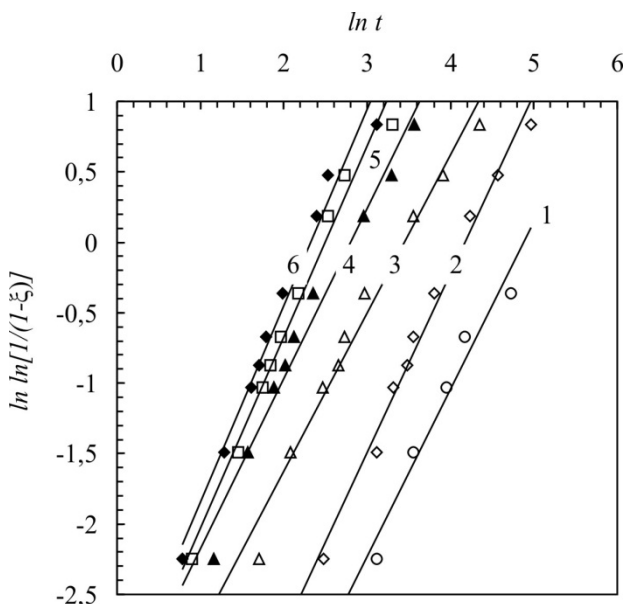


Рис. 15. Зависимости  $\ln \ln[1/(1-\xi)]$  от  $\ln t$  для обратных ИВДФ-превращений в сплаве Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В при температурах изотермической выдержки: 1 – 670°C; 2 – 690°C; 3 – 710°C; 4 – 730°C; 5 – 750°C; 6 – 760°C

Fig. 15. Plots of  $\ln \ln[1/(1-\xi)]$  versus  $\ln t$  for direct HIDF-transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy at various isothermal temperatures: 1 – 670°C; 2 – 690°C; 3 – 710°C; 4 – 730°C; 5 – 750°C; 6 – 760°C

2-й возможный механизм является безактивационным в том смысле, что здесь не имеет место активированное зарождение центров новых фаз. Просто при дегазации многофазного сплава ( $\alpha\text{-FeH}_z$ , NdH<sub>2±x</sub>, Fe<sub>2</sub>BH<sub>z</sub>\*) движение к термодинамическому равновесию реализуется путем простой взаимной диффузии атомов компонентов сплава (Nd, Fe, В) до полной гомогенизации с образованием матричной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>В. Этот механизм был впервые предложен в работе [40] для реализации стадии “recombinaton” HDDR-процесса в Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> сплаве. Этот механизм обратного превращения можно условно назвать “безактивационным” или “гомогенизационным”.

Как было описано выше, обратное ИВДФ-превращение развивается быстрее, чем прямое превращение (сравните рис. 1-2 и рис. 12-13). Поскольку 2-й механизм не связан с необходимостью активационного зарождения, то его скорость будет лимитироваться только скоростью взаимной диффузии атомов (Fe, Nd, В). Таким образом, гомогенизационный механизм дает возможность понять экспериментально установленный факт о том, что обратное превращение в большинстве случаев протекает быстрее, чем прямое.

По поводу влияния начального давления водорода на кинетику обратного фазового



превращения можно высказать следующие соображения. Как известно [63], повышение давления водорода приводит к увеличению его концентрации в металлах. Как показано в [64], диффузионный поток атомов приводит к образованию избыточной концентрации вакансий. В случае обратного превращения при эвакуации водорода возникает диффузионный поток атомов водорода, что, возможно, приводит к увеличению концентрации вакансий. Тогда, чем больше исходное давление водорода, тем возникает больший диффузионный поток атомов водорода и, соответственно, увеличивается избыточная концентрация вакансий. Это, по-видимому, и приводит к ускорению диффузии атомов замещения и ускорению обратных превращений. Возможно также, что при большем давлении водорода на стадии прямого превращения увеличивается число центров зарождения новых фаз ( $\text{NdH}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), что может привести к уменьшению диффузионных путей атомов замещения при обратном превращении. Проверка этих предположений требует дальнейших более детальных исследований.

Кинетически обратное превращение принципиально отличается от прямого по типу характерной для него изотермической кинетической диаграммы. Как установлено для сплавов типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [27-29], в интервале температур от 600 до 760°C обратное превращение сильно ускоряется.

Как мы уже говорили выше, обратное превращение, в принципе, может осуществляться двумя механизмами: активационным и гомогенизационным. В настоящее время предпочтение отдается [59] гомогенизационному механизму. Соответственно, с ростом температуры скорость развития обратных превращений, реализующихся по этому механизму, должна только возрастать. Такого мнения придерживаются авторы [30,39] и авторы настоящей работы.

Таким образом, можно полагать, что изотермическая кинетическая диаграмма для обратных ИВДФ-превращений будет иметь вид, схематически показанный на рис. 16.

Следует обратить внимание, что для обратного превращения (после нагрева выше 600°C и снятия кинетического торможения), вероятно, нет критических температур, выше которых превращение не развивается. Это является прямым следствием того, что фазовая смесь, получаемая при прямом превращении, после десорбции водорода (см. структурную схему (6)) становится термодинамически нестабильной во всем интервале существования сплава вплоть до температуры плавления.

Некоторые экспериментальные данные о формировании структуры при обратном ИВДФ-превращении в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  приведены в работах [9,11,30,47,65-67]. Исследования влияния прямых и обратных ИВДФ-превращений на микроструктуру, выполненные в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , показали, что проведение превращений, в

соответствии с данными кинетики превращений, предотвращает наблюдающийся экспериментально аномальный рост зерен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фазы до десятков-сотен микрометров [68-70] и приводит к формированию мелкодисперсной изотропной микроструктуры сплава с субмикронными размерами основной ферромагнитной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , равными ~0,3 мкм [65,66].

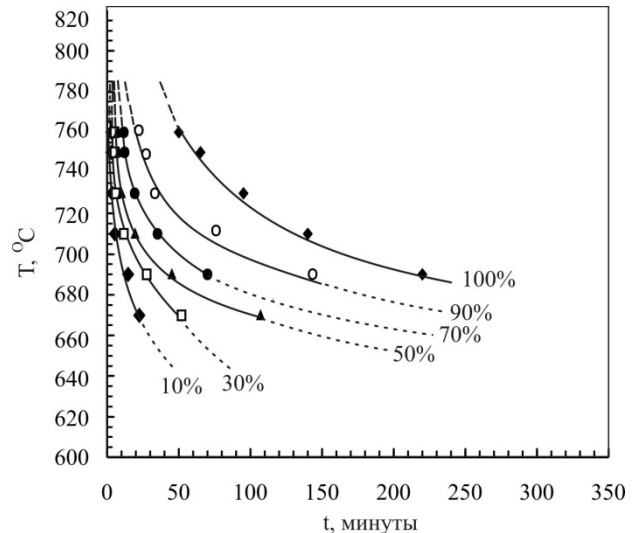


Fig. 16. Isothermal kinetics diagram of reverse HIDP-transformation in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy at initial hydrogen pressure of 0.1 MPa and vacuum of 1 Pa

Fig. 16. Isothermal kinetics diagram of reverse HIDP-transformation in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy at initial hydrogen pressure of 0.1 MPa and vacuum of 1 Pa

## Выводы

Интерметаллические сплавы типа  $\text{R}_x\text{M}_y$  (где R и M – редкоземельный и 3d переходный металл, соответственно) под воздействием водорода становятся термодинамически нестабильными и претерпевают индуцированные водородом диффузионные фазовые (ИВДФ) превращения, приводящие к распаду исходного сплава на гидрид редкоземельного металла и разбавленный твердый раствор водорода в 3-d переходном металле. С химической точки зрения, этот фазово-структурный процесс классифицируется как “гидрогенолиз химического соединения”. Во многих случаях такая реакция вызывает ухудшение или даже полную потерю эксплуатационных свойств интерметаллидов. Например, интерметаллиды типа  $\text{LaNi}_5$ , используемые в качестве накопителей водорода, в результате гидрогенолиза постепенно уменьшают емкость по водороду при их эксплуатации. Однако в случае интерметаллидов типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ИВДФ-превращения позволяют улучшать их структуру и магнитные свойства.

Итак, с физической точки зрения под воздействием водорода при температурах  $0,45T_{\text{пл}} \leq T < T_c$  в сплаве типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  развивается прямое ИВДФ-превращение. В результате однофазный сплав переходит в многофазное



состояние:  $\alpha$ -FeH<sub>z</sub> (матрица), гидридная NdH<sub>2±x</sub> фаза и боридная фаза Fe<sub>2</sub>BH<sub>z\*</sub>. Твердо установлено, что это фазовое превращение развивается по механизму зарождения и роста. Диффузия атомов замещения является необходимым условием развития фазовых превращений этого класса. Поэтому они классифицируются как индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения.

Кинетика прямых ИВДФ-превращений в сплавах типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B описывается С-образной кинетической диаграммой. Несколько ниже критической температуры это фазовое превращение контролируется скоростью зарождения центров новых фаз ( $\alpha$ -FeH<sub>z</sub>, NdH<sub>2±x</sub>, Fe<sub>2</sub>BH<sub>z\*</sub>). При увеличении переохлаждения скорость прямого превращения сначала растет вследствие быстрого роста скорости зарождения центров новых фаз. Затем при оптимальном сочетании скорости зарождения фаз и скорости диффузии скорость прямого превращения достигает максимума. При дальнейшем переохлаждении начинает доминировать замедление диффузии атомов замещения, скорость превращения резко уменьшается. Ниже некоторой температуры ИВДФ-превращения в сплавах типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B полностью тормозятся по кинетическим причинам. Повышение давления водорода вызывает увеличение скорости превращения. Границы и степень этого влияния давления водорода пока детально не изучены.

Распавшийся многофазный сплав ( $\alpha$ -FeH<sub>z</sub>, NdH<sub>2±x</sub>, Fe<sub>2</sub>BH<sub>z\*</sub>), будучи подвержен дегазации, претерпевает при  $T \geq 0,45T_{пл}$  обратное фазовое превращение с образованием однофазного сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, но с улучшенной структурой и магнитными свойствами. Диффузия атомов (Nd, Fe, B) на дальние расстояния (по сравнению с междуатомными) является необходимым условием развития этих превращений.

### Список литературы

1. Goltsov V.A. History, ideology, and prospects of the hydrogen treatment of materials – opening address // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. No. 2-3. P. 115-119.
2. Proceedings of the selected papers of the 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk, Ukraine. 1998 // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 9. P. 791-942.
3. Goltsov V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // J. Alloys & Compd. 1999. Vol. 293-295. P. 844-857.
4. Takeshita T., Nakayma R. Magnetic properties and micro-structure of the Nd-Fe-B magnetic powders produced by hydrogen treatment // Proc. of the 10<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Kyoto, Japan. 1989. P. 551-562.
5. Takeshita T., Nakayma R., Ogawa T. Rare earth permanent magnet powder, method for producing same and bonded magnet, European Patent EP 0304054. 1988.
6. McGuinness P.J., Zhang X.J., Yin X.J., Harris I.R. Hydrogenation, disproportionation and desorption

Поэтому эти превращения также классифицируются как диффузионные превращения. При дегазации превращение термодинамически возможно во всем интервале температур вплоть до температуры плавления. В настоящее время допускается, что обратное ИВДФ-превращение может осуществляться как по механизму зарождения и роста, так и по гомогенизационному механизму. Так же, как и прямые превращения, при низких температурах ( $T \leq 0,45T_{пл}$ ) эти превращения не развиваются по кинетическим причинам (диффузия атомов замещения может быть полностью подавлена).

С ростом температуры диффузия ускоряется. В этом же направлении действуют и другие возможные факторы. Соответственно, кинетические диаграммы для обратных превращений принципиально отличаются от таковых для прямых превращений: с ростом температуры обратные превращения только ускоряются. Удивительным является то, что рост давления водорода, при котором развиваются прямые превращения, оказывает влияние на обратное превращение, ускоряя его.

В целом, нами впервые не только разработана физика индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений в интерметаллических сплавах гидридообразующих и негидридообразующих металлов, но и впервые показано, что водород является не только необходимым термодинамическим фактором, определяющим возможность развития ИВДФ-превращений; водород является также очень сильным кинетическим фактором, определяющим (наряду с температурой) скорость развития этих превращений, тип их кинетических диаграмм и другие специфические особенности фазовых превращений этого класса в твердом теле.

### References

1. Goltsov V.A. History, ideology, and prospects of the hydrogen treatment of materials – opening address // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. No. 2-3. P. 115-119.
2. Proceedings of the selected papers of the 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk, Ukraine. 1998 // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 9. P. 791-942.
3. Goltsov V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // J. Alloys & Compd. 1999. Vol. 293-295. P. 844-857.
4. Takeshita T., Nakayma R. Magnetic properties and micro-structure of the Nd-Fe-B magnetic powders produced by hydrogen treatment // Proc. of the 10<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Kyoto, Japan. 1989. P. 551-562.
5. Takeshita T., Nakayma R., Ogawa T. Rare earth permanent magnet powder, method for producing same and bonded magnet, European Patent EP 0304054. 1988.
6. McGuinness P.J., Zhang X.J., Yin X.J., Harris I.R.

- (HDD): An effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets // *J. Less-Comm. Met.* 1990. Vol. 158. P. 359-365.
7. Harris I.R., McGuinness P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB type magnets and in the characterization of NdFeB type alloys and magnets // *Proc. of the 11<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, Pittsburgh, PA. 1990. P. 29-48.
  8. Fruchart D., Miraglia S. et. al. Hydrogenated hard magnetic alloys from fundamental to applications // *Proc. of the 12<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*. Birmingham, U.K. 1991. P. 511-516.
  9. Takeshita T. Some applications of Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination (HDDR) and Hydrogen-Decreptation (HD) in metals processing // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 231. P. 51-59.
  10. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253-254. P. 121-127.
  11. Ragg O.M., Keegan G. et. al. The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. Vol. 22. No. 2-3. P. 333-342.
  12. Белов К.П. Магнитострикционные явления. Материалы с гигантской магнитострикцией // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. № 3. С. 112-117.
  13. Фридман Ю.А., Клевец Ф.Н., Войтенко А.П. Фазовые переходы по атеримальным константам и температуре в интерметаллических соединениях типа терфенол-Д // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. Вып. 7. С. 1316-1322.
  14. Zaikov N.K., Mushnikov N.V., Gaviko V.S., Yermakov A.Ye. Effect of high-temperature hydrogen treatment on magnetic properties and structure of TbFe<sub>2</sub>-based compounds // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. Vol. 22. No. 2/3. P. 249-253.
  15. Aoki K., Mory K., Onodera H., Masumoto T. Hydrogen induced amorphization of C15 Laves TbFe<sub>2</sub> compounds // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253-254. P. 106-109.
  16. Christian J.W. *The Theory of the Phase Transformations in Metals and Alloys.* Oxford: Pergamon Press. 2002.
  17. *Physical Metallurge.* Ed. Cahn R.W. University of Sussex, England. Chapters VI-XII, XXII. Amsterdam: North-Holland publishing company. 1965.
  18. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F. Kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase decomposition in industrial alloy of the Nd-Fe-B type // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. Vol. 24. P. 913-917.
  19. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Subbotin V.V. Kinetics of the hydrogen-induced direct diffusive phase transformation in industrial alloy of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type // *Metal Physics and Advanced Technologies.* 1999. Vol. 21. P. 22-25.
  20. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Субботин В.В., Путилов Ю.Г. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD): An effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets // *J. Less-Comm. Met.* 1990. Vol. 158. P. 359-365.
  7. Harris I.R., McGuinness P.J. Hydrogen: its use in the processing of NdFeB type magnets and in the characterization of NdFeB type alloys and magnets // *Proc. of the 11<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*, Pittsburgh, PA. 1990. P. 29-48.
  8. Fruchart D., Miraglia S. et. al. Hydrogenated hard magnetic alloys from fundamental to applications // *Proc. of the 12<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications*. Birmingham, U.K. 1991. P. 511-516.
  9. Takeshita T. Some applications of Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination (HDDR) and Hydrogen-Decreptation (HD) in metals processing // *J. Alloys Compd.* 1995. Vol. 231. P. 51-59.
  10. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253-254. P. 121-127.
  11. Ragg O.M., Keegan G. et. al. The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. Vol. 22. No. 2-3. P. 333-342.
  12. Belov K.P. Magnitostrikcionnye âvleniâ. Materialy s gigantskoj magnitostrikciej // *Sorosovskij obrazovatel'nyj žurnal.* 1998. № 3. S. 112-117.
  13. Fridman Ū.A., Klevec F.N., Vojtenko A.P. Fazovye perehody po aterial'nym konstantam i temperature v intermetalliĉeskih soedineniâh tipa terfenol-D // *Fizika tverdogo tela.* 2010. T. 52. Byp. 7. S. 1316-1322.
  14. Zaikov N.K., Mushnikov N.V., Gaviko V.S., Yermakov A.Ye. Effect of high-temperature hydrogen treatment on magnetic properties and structure of TbFe<sub>2</sub>-based compounds // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. Vol. 22. No. 2/3. P. 249-253.
  15. Aoki K., Mory K., Onodera H., Masumoto T. Hydrogen induced amorphization of C15 Laves TbFe<sub>2</sub> compounds // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253-254. P. 106-109.
  16. Christian J.W. *The Theory of the Phase Transformations in Metals and Alloys.* Oxford: Pergamon Press. 2002.
  17. *Physical Metallurge.* Ed. Cahn R.W. University of Sussex, England. Chapters VI-XII, XXII. Amsterdam: North-Holland publishing company. 1965.
  18. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F. Kinetics of the hydrogen-induced diffusive phase decomposition in industrial alloy of the Nd-Fe-B type // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. Vol. 24. P. 913-917.
  19. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Subbotin V.V. Kinetics of the hydrogen-induced direct diffusive phase transformation in industrial alloy of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type // *Metal Physics and Advanced Technologies.* 1999. Vol. 21. P. 22-25.
  20. Gol'cov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Subbotin V.V., Putilov Ū.G. Vliânie davleniâ vodoroda na kинетику индуцированного водородом

диффузионного фазового распада сплава типа  $R_2Fe_{14}B$  // Физика и техника высоких давлений. 1999. Т. 9. № 1. С. 76-80.

21. Лившиц Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. М.:ОНТИ. Глав. ред. лит-ры по черной металлургии. 1937.

22. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $TbFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 7-9. P. 909-912.

23. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound  $TbFe_2$  // Metal Physics and Advanced Technologies. 1999. Vol. 21. P. 87-89.

24. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $TbFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 7-9. P. 909-912.

25. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $DyTb_2Fe_6$  // Functional Materials. 1999. Vol. 6. No. 2. P. 322-325.

26. Rybalka S.B., Goltsov V.A., Fruchart D. Isothermal kinetic diagrams of phase transformations in  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  intermetallic alloy upon hydrogen treatment. Noble and Rare Metals. // Proc. of the 3rd International Conference "NRM-2000". Donetsk-Svyatogorsk, Ukraine. 2000. P. 394-396.

27. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Fruchart D., Didus V.A. Kinetics and some general features of hydrogen- induced diffusive phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya. Ltd. 2001. P. 367-390.

28. Rybalka S.B., Goltsov V.A., Didus V.A., and Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 356-357. P. 390-394.

29. Liesert S. Analyse physico-chimique des parametres du developpement d'une microstructure coercitive et anisotrope dans des poudres pour aimants lies puissants par application du procede H.D.D.R. au neodyme-fer-bore: These de doctorat de physique. 1998. Grenoble.

30. Gutfliesch O., Harris I.R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. Proc. of the 15<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Dresden, Germany. 1998. P. 487-506.

31. Васильев А.Г., Артеменко Ю.А., Гольцов В.А. Индуцированный водородом фазовый распад сплавов  $RFe_2$ : кинетические особенности и модель явления. Труды V международной конференции «VOM-2007». Донецк. 2007. С. 591-596.

32. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen-induced diffusion phase transformation in binary and pseudobinary intermetallic compound  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. No. 7-8. P. 765-767.

33. Власенко Н.Н., Васильев А.Г. Индуцированный водородом фазовый распад

na kinetiku inducirovannogo vodorodom diffuzionnogo fazovogo raspada splava tipa  $R_2Fe_{14}B$  // Fizika i tehnika vysokih davlenij. 1999. Т. 9. № 1. С. 76-80.

21. Livšič B.G. Fizičeskie svojstva černyh metallov i metody ih ispytanij. M.:ONTI. Glav. red. lit-ry po černoju metallurgii. 1937.

22. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $TbFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 7-9. P. 909-912.

23. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound  $TbFe_2$  // Metal Physics and Advanced Technologies. 1999. Vol. 21. P. 87-89.

24. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $TbFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 7-9. P. 909-912.

25. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $DyTb_2Fe_6$  // Functional Materials. 1999. Vol. 6. No. 2. P. 322-325.

26. Rybalka S.B., Goltsov V.A., Fruchart D. Isothermal kinetic diagrams of phase transformations in  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  intermetallic alloy upon hydrogen treatment. Noble and Rare Metals. // Proc. of the 3rd International Conference "NRM-2000". Donetsk-Svyatogorsk, Ukraine. 2000. P. 394-396.

27. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Fruchart D., Didus V.A. Kinetics and some general features of hydrogen- induced diffusive phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya. Ltd. 2001. P. 367-390.

28. Rybalka S.B., Goltsov V.A., Didus V.A., and Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 356-357. P. 390-394.

29. Liesert S. Analyse physico-chimique des parametres du developpement d'une microstructure coercitive et anisotrope dans des poudres pour aimants lies puissants par application du procede H.D.D.R. au neodyme-fer-bore: These de doctorat de physique. 1998. Grenoble.

30. Gutfliesch O., Harris I.R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. Proc. of the 15<sup>th</sup> International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications. Dresden, Germany. 1998. P. 487-506.

31. Vasil'ev A.G., Artemenko Ū.A., Gol'cov V.A. Inducirovannyj vodorodom fazovyyj raspad splavov  $RFe_2$ : kinetičeskie osobennosti i model' āvleniā. Trudy V meždunarodnoj konferencii «VOM-2007». Doneck. 2007. S. 591-596.

32. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen-induced diffusion phase transformation in binary and pseudobinary intermetallic compound  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. No. 7-8. P. 765-767.

33. Vlasenko N.N., Vasil'ev A.G. Inducirovannyj

- интерметаллида TbFe<sub>2</sub> // Физика и техника высоких давлений. 2004. Т. 12. № 2. С. 102-107.
34. Васильев А.Г. Влияние температуры на скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д // Вісник ДонНУ. Сер.А: Природничі науки. 2011. № 2. С. 71-74.
35. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Ed. Goltsov V.A. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya. Ltd. 2001.
36. Rybalka S.B., Didus V.A., Volkov A.F., Goltsov V.A. Effect of hydrogen pressure on kinetics of hydrogen-induced direct and reverse phase transformation in R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloy. Proc. I Int. Conf. "I Uralian school and seminar of young metal scientists". Yekaterinburg, Russia. 1999. P. 42-44.
37. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Putilov Yu.G., Didus V.A. Effect of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusional phase transformation in an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy // The Physics of Metals and Metallography. 2000. Vol. 89. No. 4. P. 363-366.
38. Didus V.A., Rybalka S.B., Dodonova E.V., Goltsov V.A. The effect of hydrogen pressure and temperature on kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> hard magnetic alloy // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 401-406. P. 351-354.
39. Book D., Harris I.R. Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> and Nd<sub>11.8</sub>Fe<sub>82.3</sub>B<sub>5.9</sub> // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 221. P. 187-192.
40. Kubis M., Muller K.-H., Schultz L. Hydrogenation and disproportionation of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ga<sub>x</sub> at high hydrogen pressures // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. No. 11. P. 6905-6907.
41. Васильев А.Г., Власенко Н.Н., Гольцов В.А., Фрушар Д. Влияние давления водорода на кинетику диффузионного фазового распада сплава TbFe<sub>2</sub> // Металлофизика и новейшие технологии. 1999. Т. 21. № 11. С. 87-89.
42. Васильев А.Г. Влияние давления водорода на скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д // Физика и техника высоких давлений. 2011. Т. 21. № 3. С. 119-125.
43. Physical Metallurgy. Eds. Cahn R.W., Haasen P. Amsterdam-New York: North-Holland. 1996.
44. Baker H. et al. ASM Handbook. Vol. 3: Alloy Phase Diagrams. Materials Park, OH: ASM Int., 1992.
45. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир. 1978.
46. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы превращений аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана: Справочник термиста. М.: Металлургия. 1991.
47. Sugimoto S., Nakamura H. et al. Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of the anisotropy in Nd-Fe-B magnets // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 293-295. P. 862-867.
48. Грузин П.Л., Корнев Ю.В., Курдюмов Г.В. Влияние углерода на самодиффузию железа // ДАН vodorodom fazovyj raspad intermetallida TbFe<sub>2</sub> // Fizika i tehnika vysokih davlenij. 2004. Т. 12. № 2. С. 102-107.
34. Vasil'ev A.G. Vliânie temperatury na skorost' fazovogo raspada intermetallida tipa terfenol-D // Visnik DonNU. Ser.A: Prirodniçi nauki. 2011. № 2. S. 71-74.
35. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Ed. Goltsov V.A. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya. Ltd. 2001.
36. Rybalka S.B., Didus V.A., Volkov A.F., Goltsov V.A. Effect of hydrogen pressure on kinetics of hydrogen-induced direct and reverse phase transformation in R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloy. Proc. I Int. Conf. "I Uralian school and seminar of young metal scientists". Yekaterinburg, Russia. 1999. P. 42-44.
37. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Putilov Yu.G., Didus V.A. Effect of hydrogen pressure on the kinetics of the hydrogen-induced diffusional phase transformation in an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy // The Physics of Metals and Metallography. 2000. Vol. 89. No. 4. P. 363-366.
38. Didus V.A., Rybalka S.B., Dodonova E.V., Goltsov V.A. The effect of hydrogen pressure and temperature on kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> hard magnetic alloy // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 401-406. P. 351-354.
39. Book D., Harris I.R. Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> and Nd<sub>11.8</sub>Fe<sub>82.3</sub>B<sub>5.9</sub> // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 221. P. 187-192.
40. Kubis M., Muller K.-H., Schultz L. Hydrogenation and disproportionation of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ga<sub>x</sub> at high hydrogen pressures // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. No. 11. P. 6905-6907.
41. Vasil'ev A.G., Vlasenko N.N., Gol'cov V.A., Frušar D. Vliânie davleniâ vodoroda na kinetiku difuzionnogo fazovogo raspada splava TbFe<sub>2</sub> // Metallofizika i novejšie tehnologii. 1999. T. 21. № 11. S. 87-89.
42. Vasil'ev A.G. Vliânie davleniâ vodoroda na skorost' fazovogo raspada intermetallida tipa terfenol-D // Fizika i tehnika vysokih davlenij. 2011. T. 21. № 3. S. 119-125.
43. Physical Metallurgy. Eds. Cahn R.W., Haasen P. Amsterdam-New York: North-Holland. 1996.
44. Baker H. et al. ASM Handbook. Vol. 3: Alloy Phase Diagrams. Materials Park, OH: ASM Int., 1992.
45. Kristian Dž. Teoriâ prevrašenij v metallah i splavah. Termodinamika i obšââ kinetičeskaâ teoriâ. M.: Mir. 1978.
46. Popova L.E., Popov A.A. Diagrammy prevrašenij austenita v stalâh i beta-rastvora v splavah titana: Spravočnik termista. M.: Metallurgijâ. 1991.
47. Sugimoto S., Nakamura H. et al. Effect of the disproportionation and recombination stages of the HDDR process on the inducement of the anisotropy in Nd-Fe-B magnets // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 293-295. P. 862-867.
48. Gruzin P.L., Kornev Ū.V., Kurdûmov G.V. Vliânie ugleroda na samodifuziû železa // DAN

СССР. 1951. Т. 80. С. 49-51.

49. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. О влиянии внедренных атомов на самодиффузию металла // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 495-498.

50. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов // Журнал физической химии. 1955. Т. 29. С. 1532-1534.

51. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука. 1966.

52. Похмурский В.И., Федоров В.В. Влияние водню на диффузионные процессы в металлах. Львів: ФМІ НАНУ. 1998.

53. Fukai Y. Formation of the superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 231. P. 35-40.

54. Смирнов А.А. Теория вакансий в сплавах внедрения // Украинский физический журнал. 1992. Т. 37. № 8. С. 1188-1212.

55. Bugaev V.M., Tatarenko V.A., Tsynman C.L., Yanchitskii B.Z. et al. Impurity-induced host-lattice vacancies in metals and interstitial alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 2-3. P. 135-140.

56. Thompson P., Gutfleisch O., Chapman J.N., Harris I.R. A comparison of the micromagnetic and microstructural properties of four NdFeB-type materials processed by the HDDR route // J. Magn. Magn. Mat. 1999. Vol. 202. No. 1. P. 53-61.

57. McGuinness P.J., Kobe S., Škulj I. Adapting the HDDR process and NdFeB-based permanent-magnet alloys for factory production // Materiali in Tehnologije. 2001. Vol. 35. No. 5. P. 231-236.

58. Liu M., Han B.P., Han G.B., Gao R.W. Anisotropic HDDR-treated Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type powder // Science China Physics: Mechanics and Astronomy. 2010. Vol. 53. No. 9. P. 1590-1593.

59. Okada M., Saito K., Nakamura H. et al. Microstructural evolutions during HDDR phenomena in Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> compounds // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 231. P. 60-65.

60. Rybalka S.B. Effect of hydrogen pressure on growth kinetics of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase during hydrogen-induced reverse phase transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type hard magnetic alloy // Letters on Materials. 2011. Vol. 1. No. 2. P. 96-101.

61. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Subbotin V.V., Putilov Yu.G. Kinetics of hydrogen-induced forward and reverse diffusional phase transformations in an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B hard magnetic alloy // The Physics of Metals and Metallography. 1999. Vol. 87. No. 3. P. 543-546.

62. Rybalka S.B. Growth kinetics of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase during hydrogen-induced reverse phase transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type nanocrystalline magnetic alloy // Materials Sciences and Applications. 2011. Vol. 2. No. 8. P. 1109-1115.

63. Гельд П.П., Рябов Р.А. Водород в металлах. М.: Металлургия. 1974.

64. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия. 1974.

65. Rybalka S.B., Dodonova E.V., Didus V.A. Some

49. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. O vliánii vnedrennyh atomov na samodiffuziû metalla // DAN SSSR. 1954. Т. 96. С. 495-498.

50. Krivoglaz M.A., Smirnov A.A. Vliánie primesi vnedrennyh atomov na raspad splavov // Žurnal fizičeskoj himii. 1955. Т. 29. С. 1532-1534.

51. Smirnov A.A. Molekulárno-kinetičeskaâ teoriâ metallov. М.: Nauka. 1966.

52. Pohmurskij V.I., Fedorov V.V. Vpliv vodnú na difuzijni procesi v metalah. L'viv: FMI NANU. 1998.

53. Fukai Y. Formation of the superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 231. P. 35-40.

54. Smirnov A.A. Teoriâ vakansij v splavah vnedreniâ // Ukrainskij fizičeskij žurnal. 1992. Т. 37. № 8. С. 1188-1212.

55. Bugaev V.M., Tatarenko V.A., Tsynman C.L., Yanchitskii B.Z. et al. Impurity-induced host-lattice vacancies in metals and interstitial alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. No. 2-3. P. 135-140.

56. Thompson P., Gutfleisch O., Chapman J.N., Harris I.R. A comparison of the micromagnetic and microstructural properties of four NdFeB-type materials processed by the HDDR route // J. Magn. Magn. Mat. 1999. Vol. 202. No. 1. P. 53-61.

57. McGuinness P.J., Kobe S., Škulj I. Adapting the HDDR process and NdFeB-based permanent-magnet alloys for factory production // Materiali in Tehnologije. 2001. Vol. 35. No. 5. P. 231-236.

58. Liu M., Han B.P., Han G.B., Gao R.W. Anisotropic HDDR-treated Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type powder // Science China Physics: Mechanics and Astronomy. 2010. Vol. 53. No. 9. P. 1590-1593.

59. Okada M., Saito K., Nakamura H. et al. Microstructural evolutions during HDDR phenomena in Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> compounds // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 231. P. 60-65.

60. Rybalka S.B. Effect of hydrogen pressure on growth kinetics of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase during hydrogen-induced reverse phase transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type hard magnetic alloy // Letters on Materials. 2011. Vol. 1. No. 2. P. 96-101.

61. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F., Subbotin V.V., Putilov Yu.G. Kinetics of hydrogen-induced forward and reverse diffusional phase transformations in an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B hard magnetic alloy // The Physics of Metals and Metallography. 1999. Vol. 87. No. 3. P. 543-546.

62. Rybalka S.B. Growth kinetics of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase during hydrogen-induced reverse phase transformation in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type nanocrystalline magnetic alloy // Materials Sciences and Applications. 2011. Vol. 2. No. 8. P. 1109-1115.

63. Gel'd P.P., Râbov R.A. Vodorod v metallah. М.: Metallurgija. 1974.

64. Bokšetejn B.S., Bokšetejn S.Z., Žuhovickij A.A. Termodinamika i kinetika diffuzii v tverdyh telah. М.: Metallurgija. 1974.

65. Rybalka S.B., Dodonova E.V., Didus V.A. Some kinetic and microstructural aspects during hydrogen-

- kinetic and microstructural aspects during hydrogen-induced phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 401-406. P. 588-594.
66. Rybalka S.B. Nanocrystalline microstructure formation during hydrogen-induced phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  hard magnetic alloy // *Letters on Materials.* 2012. Vol. 2. No. 1. P. 49-53.
67. Nakayama R., Takeshita T., Itakura M. et al. Microstructure and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. No. 1. P. 412-417.
68. McGuinness P. J., Zhang X. J., Harris I. R. The production of high coercivity cast magnets using the HDD process // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. No. 8. P. 5838-5840.
69. Estevez E., Fidler J., Short C., Harris I.R. Microstructural study of hot pressed HDDR Nd-Fe-B magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 951-956.
70. McGuinness P.J., Zhang X.J., Knoch K.G., Yin X.J., Wyborn M.J., Harris I.R. HDDR hot-pressed magnets: magnetic properties and microstructure // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 104-107. P. 1169-1170.
- induced phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys // *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 401-406. P. 588-594.
66. Rybalka S.B. Nanocrystalline microstructure formation during hydrogen-induced phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  hard magnetic alloy // *Letters on Materials.* 2012. Vol. 2. No. 1. P. 49-53.
67. Nakayama R., Takeshita T., Itakura M. et al. Microstructure and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. No. 1. P. 412-417.
68. McGuinness P. J., Zhang X. J., Harris I. R. The production of high coercivity cast magnets using the HDD process // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. No. 8. P. 5838-5840.
69. Estevez E., Fidler J., Short C., Harris I.R. Microstructural study of hot pressed HDDR Nd-Fe-B magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 951-956.
70. McGuinness P.J., Zhang X.J., Knoch K.G., Yin X.J., Wyborn M.J., Harris I.R. HDDR hot-pressed magnets: magnetic properties and microstructure // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 104-107. P. 1169-1170.

*Транслитерация по ISO 9:1995*

