

КИНЕТИКА РОСТА НОВЫХ ФАЗ В ХОДЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ В СПЛАВЕ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

А. Ф. Волков, С. Б. Рыбалка, Е. В. Додонова, А. А. Волкова

Государственное высшее учебное заведение
«Донецкий национальный технический университет»
rybalka@rambler.ru

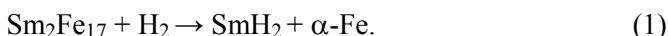
Исследована кинетика роста новых фаз в ходе индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Показано, что развитие прямого фазового превращения замедляется с понижением температуры превращения. Анализ кинетики роста новых фаз в ходе индуцированных водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ позволил установить, что процесс роста новых фаз в исследованном интервале температур контролируется диффузией больших атомов (Fe, Sm) компонентов сплава.

There has been investigated kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced direct phase transformation in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy. It is shown that evolution of direct phase transformation decrease with temperature transformation decreasing. Analysis of kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced direct phase transformations in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy has been established that the process of growth of new phases in investigated temperature interval is controlled by diffusion of big atoms of alloy's components (Fe, Sm).

Введение

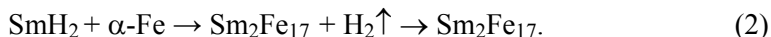
Разработанный в 1989 году Такешиной и Накаямой HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) представляет собой новый путь для улучшения свойств постоянных магнитов, с помощью индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах редкоземельных металлов [1–3]. HDDR-процесс позволяет получить нанокристаллические порошки из сплавов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с размером зерна $\sim 0,1\text{--}0,3$ мкм. Как результат, практическое применение прямых и обратных индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердых сплавах редкоземельных и переходных металлов, таких как $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, позволяет улучшить их структуру и магнитные свойства, а также ведет к миниатюризации новых технических устройств на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ постоянных магнитов, которые используются в DVD-ROM, акустических системах и других устройствах.

На первом этапе, при температуре выше $\sim 300\text{--}400$ °С, в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ развивается прямое индуцированное водородом фазовое превращение по следующей схеме:



В результате формируются частицы фазы SmH_2 с размерами до 50 нм в диаметре расположенные в матрице $\alpha\text{-Fe}$ фазы.

При эвакуации водорода в вакууме сплав претерпевает обратное фазовое превращение, ведущее к рекомбинации распавшихся фаз в исходную фазу $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, по следующей фазовой схеме:



В результате проведения прямого и обратного фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ формируется реформированная микроструктура сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с размерами зерен $\sim 0,1\text{--}0,3$ мкм, приводящая к улучшению магнитных свойств постоянных магнитов, изготовленных из обработанных сплавов [3].

Однако, как правило, условия HDDR-обработки (температура, длительность выдержки, давление) выбираются без учета кинетических особенностей данного рода превращений, что в некоторых случаях приводит к росту зерен основной ферромагнитной фазы и вследствие этого к уменьшению коэрцитивной силы магнитотвердого сплава [4].

Очевидно, что понимание кинетических особенностей индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ позволит контролировать получаемую микроструктуру, а также магнитные свойства данного материала.

В настоящей работе исследовали кинетику роста новых фаз в ходе прямых индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердом сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах $320\text{--}750$ °С и давлении водорода $0,1$ МПа.

Материалы и методика эксперимента

Исследование кинетики роста новых фаз в ходе прямых фазовых превращений проводили на специальной водородно-вакуумной установке, используя магнитометрический метод Садикова [1, 2]. Данная установка позволяет изучать кинетику индуцированных водородом фазовых превращений при температурах до 1000 °С и в интервале рабочих давлений водорода от $0,1$ до $1,4$ МПа, а также в вакууме до ~ 1 Па.

В основе регистрации выделяющихся в ходе фазовых превращений новых фаз лежит тот факт, что в исследуемом температурном интервале ($320\text{--}750$ °С) исходный сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ парамагнитен ($T_c = 254$ °С), а фаза $\alpha\text{-Fe}$ является ферромагнитной. Таким образом, по увеличению или уменьшению количества ферромагнитной фазы регистрировали развитие фазовых превращений данным методом.

Исследуемый сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ был изготовлен в лаборатории кафедры магнетизма физико-технического факультета ТверГУ путем сплавления чистых компонентов в электропечи. После этого производилось дробление слитков сплава в шаровой мельнице до размеров частиц $\sim 50\text{--}600$ мкм.

Порошок исследуемого сплава массой 1,25 г помещали в рабочую камеру, а затем вакуумировали ее до давления ~ 1 Па. Далее сплав нагревали в вакууме со скоростью 80 °C/мин до температур в интервале 320 – 750 °C, после установления изотермических условий в камеру подавали водород под давлением $0,1$ МПа. В процессе изотермической выдержки в водороде исследовали развитие прямого фазового превращения при помощи вышеописанного магнитометрического метода. Данные, полученные в ходе эксперимента, использовали далее для построения кинетических кривых.

Рентгеноструктурный анализ исходного и обработанного в водороде сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в излучении FeK- α .

Результаты и обсуждение

В наших экспериментах исследовалась кинетика роста новых фаз, на первом этапе HDDR-процесса в соответствии с уравнением (1). Напомним, что нагрев сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в атмосфере водорода приводит к развитию прямого фазового превращения, ведущего к распаду сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с образованием новых фаз – фазы гидрида SmH_2 и α -фазы Fe.

Результаты исследования кинетики роста новых фаз в ходе прямого фазового превращения, индуцированного водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, обобщены на рис. 1 в виде изотермической кинетической диаграммы в координатах «Температура – Время – Степень Превращения». Как видно из рис. 1, при температурах 750 , 730 , 710 и 690 °C прямое индуцированное водородом фазовое превращение завершается полностью за время эксперимента. При более низких температурах прямое фазовое превращение не завершается полностью за время эксперимента, достигая при 610 °C 87 % завершенности, постепенно замедляясь до 10 % завершенности при 330 °C. Таким образом, с понижением температуры от 750 до 330 °C исследуемое прямое фазовое превращение сильно замедляется, и при 320 °C оно не развивается за время эксперимента. Необходимо также отметить, что с уменьшением температуры обработки имеет место увеличение продолжительности инкубационного периода превращения. Если для температур 750 , 690 и 650 °C его продолжительность составляла 4 – 8 с, то с понижением температуры до 400 – 330 °C инкубационный период увеличился до 10 – 30 мин.

Рентгенофазовые исследования, выполненные после проведения прямого превращения при 320 °C, подтвердили результаты, полученные магнитометрическим методом, о том, что при данной температуре обработки прямое фазовое превращение не развивается за время эксперимента, и фазовый состав сплава не изменяется по сравнению с исходным.

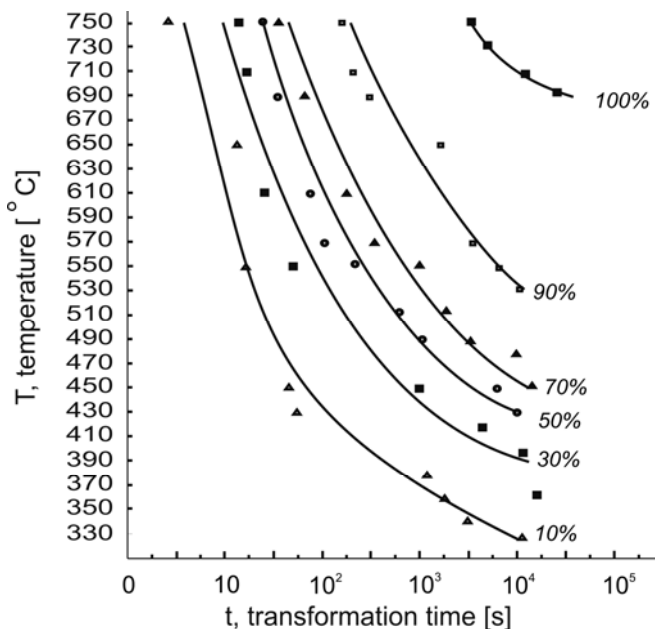


Рис. 1. Кинетика индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Индукцированные водородом фазовые превращения протекают в соответствии со схемой (1) и (2), из которой видно, что для таких фазовых переходов необходима диффузионная транспортировка атомов компонент сплава (Sm, Fe), что подтверждено также при исследованиях процесса фазового распада сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [3], где *in situ* экспериментально было зафиксировано образование центров новых фаз SmH_2 и $\alpha\text{-Fe}$ и их последующий рост путем диффузии атомов-компонентов Sm и Fe к зародышам новых фаз. Известно, что диффузионные фазовые превращения могут быть двух типов: спиновальный распад, а также превращения, протекающие по механизму зарождения и роста. В частности, фазовые превращения, протекающие по механизму зарождения и роста, требуют диффузии на большие (по сравнению с межатомными) расстояния, поэтому они обычно протекают при относительно высоких температурах и требуют более длительного периода времени для их завершения. Для фазовых превращений такого типа характерно также наличие инкубационного периода, предшествующего началу развития превращений. Таким образом, можно высказать предположение, что исследуемые фазовые переходы развиваются по механизму зарождения и роста.

Используем теорию фазовых превращений Джонсона-Мэла-Аврами для дальнейшего анализа механизма превращения [5], согласно которой степень завершенности фазового превращения ξ может описываться следующим выражением:

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

где t – время превращения, а k и n – кинетические коэффициенты.

Известно, что если экспериментальные результаты перестроить в координатах $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$, то можно установить значения кинетической константы n , которые в первом приближении дают некоторую важную качественную информацию о наиболее вероятных механизмах превращения [5]. На рис. 2 представлены такие зависимости для индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

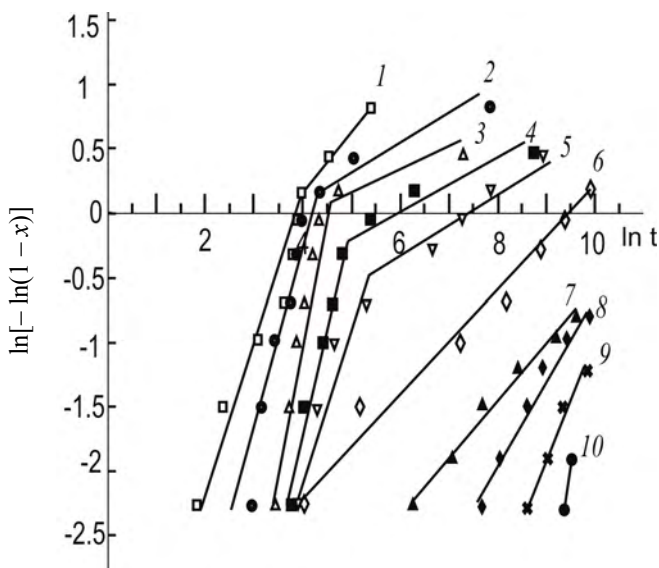


Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$ для индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах превращения: 1 – 750; 2 – 650; 3 – 610; 4 – 570; 5 – 510; 6 – 450; 7 – 400; 8 – 360; 9 – 340; 10 – 330 °C.

Полученные значения n представлены в таблице для различных температур (где n_1 – тангенс угла наклона зависимости, описывающей степени превращения от 10 до 60 % превращения; n_2 – тангенс угла наклона зависимости, описывающей степени превращения от 60 до 90 % превращения). В соответствии с классификацией Дж. Кристьян [5] полученные значения n характерны для превращений с диффузионно-контролируемой скоростью роста центров новой фазы. Таким образом, это подтверждает наше предположение о диффузионно-контролируемом характере изучаемых фазовых превращений. Интересно, что при этом, как видно из рис. 2, для температур 750–510 °C наблюдается излом прямых, обусловленный сменой значений n . В соответствии с теорией Кана [5] наблюдаемое явление связано с исчерпанием мест зарождения. До исчерпания мест зарождения (в нашем случае до 60 % превращения) кинетический коэффициент k в уравнении (1) пропорционален скоростям зарождения и роста, а после исчерпания – только скорости роста. Следовательно, наше высказанное ранее предположение о том, что данного типа превращение реализуются по механизму зарождения и роста, получило еще одно подтвержде-

ние. При температурах 450–330 °С излома прямых не наблюдается, что по-видимому обусловлено тем фактом, что при данных температурах еще не произошло исчерпание мест зарождения.

Таблица

Значения коэффициента n при различных температурах для индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

$T, ^\circ\text{C}$	750	650	610	570	510	450	400	360	340	330
n_1	1,06	1,23	2,02	2,00	2,4	0,77	0,69	0,74	0,89	0,95
n_2	0,39	0,11	0,29	0,11	0,34					

Таким образом, анализ, проведенный в рамках кинетической теории фазовых превращений, показал, что индуцированные водородом прямые фазовые превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ развивается по механизму зарождения и роста.

Для дальнейшего выяснения контролирующей стадии превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ было дополнительно проведено исследование процесса диффузии атомов водорода, как атомов внедрения, в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Как правило, HDDR-процесс используется для обработки порошков из сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ имеющих форму сферы с последующим изготовлением из обработанных порошков прессованных или связанных на полимерной основе постоянных магнитов [3, 6]. Учитывая это, нестационарное уравнение диффузии для атомов водорода в сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ было записано в сферических координатах:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{H}} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (3)$$

где c – концентрация атомов водорода в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, r – радиус, D_{H} – коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Расчет диффузии атомов водорода был проведен для частиц сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, имеющих форму сферы радиусом $R = 1$ мм. Начальные и граничные условия для уравнения (1): концентрация водорода внутри частицы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в начальный момент времени $c(r, 0) = 0$; на поверхности частицы в любой момент времени поддерживается концентрация водорода $c(1, t) = 1$. Коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при расчетах принимался $D_{\text{H}} = 11 \cdot 10^{-3}$ мм/с² при $T = 750$ °С согласно данным работы [7]. Уравнение диффузии атомов водорода (3) в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при заданных выше начальных и граничных условиях решалось численными методами в среде MAPLE 8.0. На рис. 3 показаны концентрационные профили относительной концентрации c/c_0 атомов водорода в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученные для моментов времени $t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 24$ с.

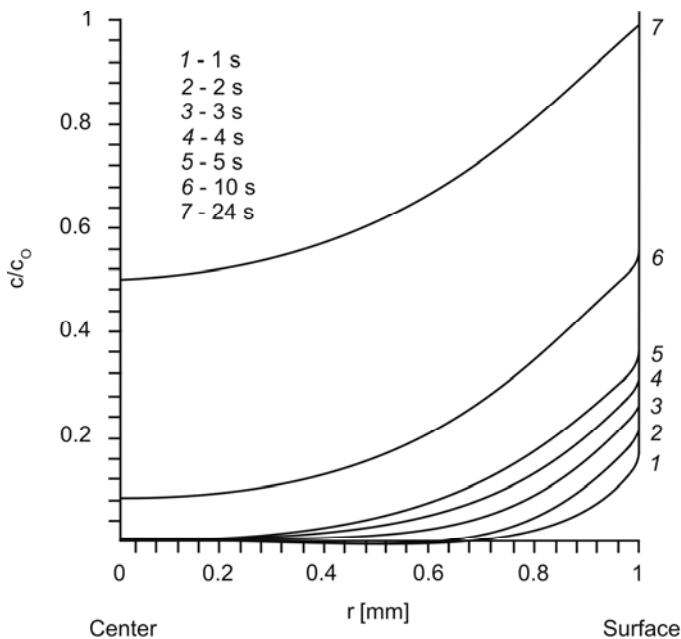


Рис. 3. Концентрационные профили c/c_0 в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, полученные для моментов времени $t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 24$ с ($T = 750$ °C)

Как следует из рис. 3, при температуре 750 °C атомы водорода достигают центра сферической частицы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ через 5 с, а через 24 с относительная концентрация атомов водорода в сплаве достигает $\sim 0,5$. Однако, согласно нашим данным (см. рис. 1) для завершения индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температуре 750 °C требуется $7,2 \cdot 10^3$ с, т. е. приблизительно на три порядка величин больше, чем необходимо для диффузии атомов водорода в сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в соответствии с проведенными расчетами.

Таким образом, анализ и проведенные расчеты показали, что диффузия атомов водорода в сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ является наиболее быстрой стадией, и процесс дальнейшего роста новых фаз в ходе развития индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, контролируется наиболее медленной стадией превращения, т. е. диффузией больших атомов замещения (в нашем случае – атомов Fe и Sm), т. е. как и при аналогичном превращении в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2].

Выводы

1. Экспериментально установлено, что с уменьшением температуры развитие прямого фазового превращения сильно замедляется, а при низких температурах (320 °C) фазовое превращение не развивается за время эксперимента.

2. Проведенный анализ в рамках кинетической теории фазовых превращений показал, что индуцированные водородом прямые фазовые превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ развиваются по механизму зарождения и роста.

3. Показано, что кинетика роста новых фаз в ходе превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ контролируется наиболее медленной стадией превращения, т. е. диффузией больших атомов замещения, т. е. атомов компонентов сплава (атомов Fe и Sm)

Список литературы

1. Progress in hydrogen treatment of materials. Edited by V. A. Goltsov. Donetsk: Coral Gables. 2001. P. 544.
2. Rybalka S. B., Goltsov V. A., Didus V. A., Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type alloys // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 356–357. P. 390–394.
3. Okada M., Saito K., Nakamura H., Sugimoto S., Homma M. Micro structural evolutions during HDDR phenomena in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compounds // *J. Alloys Comp.* 1995. Vol. 231. P. 60–65.
4. Liu N. C., Kim A. S. Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67. P. 4629.
5. Кристиан Дж. Теория фазовых превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. С. 806.
6. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высшая школа, 1991. С. 384.
7. Coey J. M. D., Skomski R., Wirth S. Gas phase interstitial modification of rare-earth intermetallics // *IEEE Trans. Magn.* 1992. Vol. 28, N 5. P. 2332–2337.