

УДК 669.85/86.018:536.42

В. О. ГОЛЬЦОВ, О. В. ДОДОНОВА, С. Б. РИБАЛКА, О. Ф. ВОЛКОВ

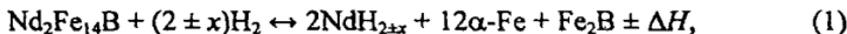
## ІНІЦІЙОВАНІ ВОДНЕМ ДИFUЗИЙНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У МАГНЕТОТВЕРДИХ СПЛАВАХ $Nd_2Fe_{14}B$ ТА $Sm_2Fe_{17}$

Воднева обробка матеріалів є новою галуззю матеріалознавства [1], що заснована на специфічних особливостях водню та ініційованих ним фазових перетвореннях.

У магнетних матеріалах типу  $Nd_2Fe_{14}B$  та  $Sm_2Fe_{17}$  ініційовані воднем дифузійні фазові перетворення виникають внаслідок різної спорідненості водню до окремих атомів – компонентів матеріалу. Сплави складаються з сильно гідридо- і негідридотвірних елементів, тому, насичені воднем, вони втрачають термодинамічну стабільність. При низьких температурах такі матеріали існують у нерівноважному (метастабільному) стані. При підвищених температурах ( $T > (0,20-0,45)T_m$ ,  $T_m$  – температура плавлення), коли стає можливою дифузія великих атомів матеріалу, реалізуються ініційовані воднем дифузійні фазові перетворення. Сплав розкладають на гідрид рідкісноземельного компонента ( $NdH_x$  або  $SmH_x$ ) і  $\alpha$ -фазу заліза. У сплаві  $Nd_2Fe_{14}B$  утворюється також борид заліза  $Fe_2B$ . Евакуація водню зі сплаву після прямого перетворення вимагає термодинамічно зворотного фазового перетворення, в результаті якого формується початкова фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  або  $Sm_2Fe_{17}$ . Після прямого і зворотного фазових перетворень подрібнюється мікроструктура, що поліпшує магнетні властивості постійних магнетів, виготовлених з оброблених так сплавів [2].

Нижче узагальнено результати досліджень кінетики ініційованих воднем прямих і зворотних дифузійних фазових перетворень у сплавах  $Nd_2Fe_{14}B$  і  $Sm_2Fe_{17}$ , а також обговорено природу цих перетворень у межах фізики твердого тіла.

**Прямі і зворотні дифузійні фазові перетворення у магнетотвердому сплаві  $Nd_2Fe_{14}B$ .** В хімії твердого тіла розпад сплавів такого типу розглядають як твердотільну хімічну реакцію [2]:



де  $\Delta H$  – ентальпія реакції.

З позицій фізики твердого тіла розпад сплавів за схемами (1) – це новий тип фазових перетворень, зокрема, ініційовані воднем дифузійні фазові перетворення [1]. При температурах вище  $600^\circ C$  сплав  $Nd-Fe-B$  легко абсорбує водень, і фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  зазнає дифузійного фазового перетворення за схемою (1). Якщо після прямого перетворення евакуувати водень зі сплаву, витримуючи у вакуумі при підвищених температурах, то сплав, що розпався, зазнає зворотного дифузійного фазового перетворення, і початкова матрична фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  відновлюється, проте її структура дуже подрібнена [1].

Кінетика прямих і зворотних фазових перетворень, ініційованих воднем у сплаві  $Nd_2Fe_{14}B$ , систематично вивчена на розробленому і створеному в

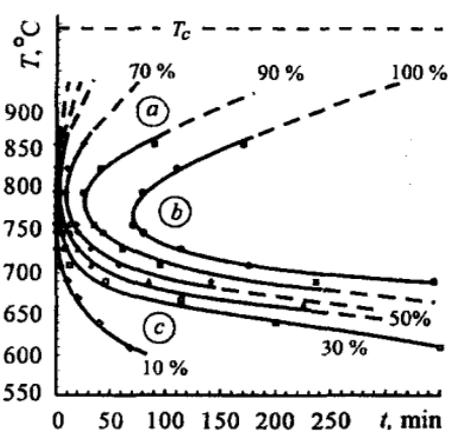


Рис. 1. Ізотермічна кінетична діаграма прямого ініційованого воднем фазового перетворення в сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  під тиском водню 0,1 МПа (а – діапазон температур перетворення від 800 до 900°C; б – від 700 до 800°C; с – від 600 до 700°C).

Fig. 1. Isothermal kinetic diagram of a direct hydrogen induced phase transformation in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy at a hydrogen pressure of 0.1 MPa (a – phase transformation temperature region from 800 up to 900°C; b – from 700 up to 800°C; c – from 600 up to 700°C).

фазових перетворень. Сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  стабільний при  $T > 1000^\circ\text{C}$  і тиску  $P_{\text{H}_2} = 0,1$  МПа [6] і, таким чином, на діаграмі зафіксована також критична точка прямого фазового перетворення  $T_c$ .

Енергію активації процесу розраховали за залежністю  $\ln t_\xi$  від  $1/T$ , де  $t$  – час перетворення;  $\xi$  – ступінь перетворення, а  $T$  – час витримки [7] (рис. 2). Ця залежність побудована за даними рис. 1 і має дві лінійні ділянки. Низькотемпературному інтервалу (зона с на рис. 1) відповідає енергія активації 214÷265 kJ/mol, що добре узгоджується з енергією активації самодифузії атомів заліза в  $\alpha$ -фазі ( $Q_{\alpha\text{-Fe}} = 251,2$  kJ/mol) [8, 9]. У високотемпературному (800°C) (зона а) енергія активації становить від –146 до –215 kJ/mol, що добре узгоджується з теплою утворення рідкісноземельного гідриду  $\text{NdH}_2$  ( $H_{\text{NdH}_2} = -187,7$  kJ/mol) [10]. Отже, в низькотемпературному інтервалі (600...700°C) фазове перетворення контролює дифузія атомів заліза, а у високотемпературному (800...900°C) – процес утворення гідридної фази  $\text{NdH}_2$ . У діапазоні 700...800°C (зона б) оптимально поєднані швидкість росту  $\alpha$ -фази Fe і  $\text{NdH}_2$ , а отже, швидкість фазового перетворення максимальна. Зі зниженням температури перетворення сповільнюється і не розвивається з кінетичних причин. При температурах, вищих, ніж 800°C (зона а), розвиток перетворення сповільнюється, оскільки гідрид  $\text{NdH}_2$  стає термодинамічно нестабільним при температурах, близьких до 900...1000°C. Тому ізотермічні кінетичні діаграми прямого фазового перетворення в сплавах типу  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  С-подібні.

ДонНТУ обладнаний, в основі якого – магнетометричний метод Садікова [3]. Реєструючи нові фази, що виділяються під час перетворень, цей метод використовує той факт, що в досліджуваному температурному інтервалі (310...760°C) початкові сплави  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  та  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  є парамагнетними, а продукт перетворень  $\alpha$ -фаза Fe – феромагнетна. Отже, за зростанням або зменшенням кількості останньої реєстрували розвиток фазових перетворень. Отримані експериментальні дані використовували для побудови кінетичних кривих та ізотермічних кінетичних діаграм ініційованих воднем фазових перетворень. Вивчено [4, 5] кінетику прямих перетворень, які ініціює водень у сплавах цього типу в інтервалі 610...760°C і тиску водню 0,15 МПа. Зокрема, для сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  вперше побудовано (рис. 1) ізотермічну кінетичну діаграму ініційованих воднем прямих

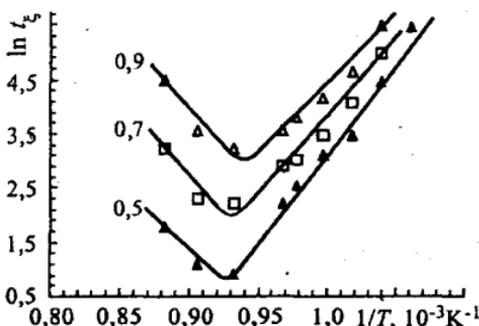
У подальших аналізах [4, 5] використовували феноменологічну кінетичну теорію Джонсона-Мела-Аврамі, згідно з якою ступінь перетворення  $\xi$  описує вираз

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2)$$

де  $t$  – час перетворення, а  $k$  і  $n$  – кінетичні константи.

Рис. 2. Залежність  $\ln t_{\xi} - 1/T$  для ініційованих воднем прямих фазових перетворень у сплаві  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  за різних ступенів перетворення. Тут цифри 0,5; 0,7 та 0,9 – ступені перетворення (0,5...50%; 0,7...70% та 0,9...90%).

Fig. 2.  $\ln t_{\xi}$  versus  $1/T$  for direct hydrogen induced phase transformation in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy for various degrees of transformation. Here numerals 0.5; 0.7 and 0.9 – degrees of transformation (0.5...50%; 0.7...70% and 0.9...90%).



Для сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  величина  $n$  для прямого перетворення становить  $0,8 \pm 1$ , що за цією теорією відповідає дифузійно-контрольованим перетворенням, що протікають за механізмом зародження і зростання [7].

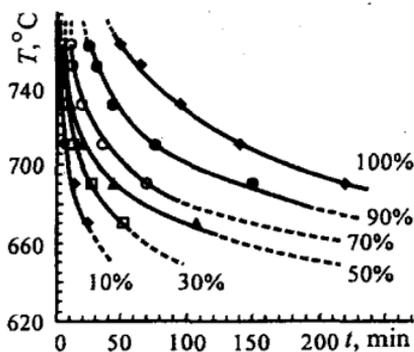


Рис. 3. Fig. 3.

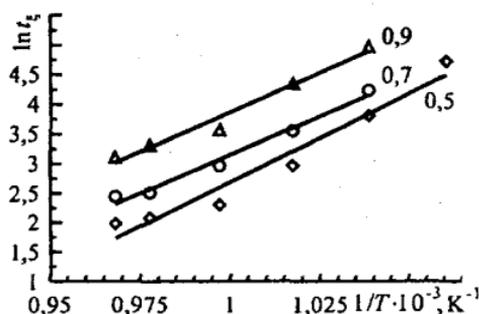


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 3. Ізотермічна кінетична діаграма зворотного фазового перетворення у вакуумі  $\sim 1$  Па для сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  після прямого перетворення за стартового тиску водню 0,1 МПа: цифри на кривих – ступені перетворення.

Fig. 3. Isothermal kinetic diagram of a reverse phase transformation in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy in vacuum  $\sim 1$  Pa after direct transformation at an initial hydrogen pressure of 0.1 MPa: numerals on curves – degrees of transformation.

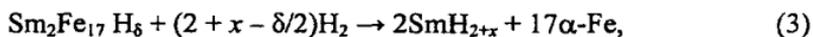
Рис. 4. Залежність  $\ln t_{\xi} - 1/T$  для зворотних фазових перетворень у сплаві  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  за різних ступенів перетворення. Тут цифри 0,5; 0,7 та 0,9 – ступені перетворення (0,5...50%; 0,7...70% та 0,9...90%).

Fig. 4.  $\ln t_{\xi}$  versus  $1/T$  for a reverse phase transformations in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy for various degrees of transformation. Here numerals 0.5; 0.7 and 0.9 – degrees of transformation (0.5...50%; 0.7...70% and 0.9...90%).

Експериментальні дослідження кінетики зворотних фазових перетворень, що ініційовані воднем у сплавах типу  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , описані раніше [4, 5]. У

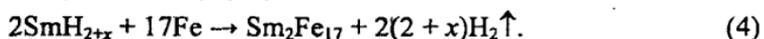
своєю прагненні до термодинамічної рівноваги багатофазний сплав, отриманий після прямого фазового перетворення ( $\text{NdH}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), зазнає зворотного фазового перетворення під час дегазації з нього водню, і  $\text{NdH}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}$  та  $\text{Fe}_2\text{B}$  фази рекомбінують у фазу  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Унаслідок обох перетворень у ньому утворюється  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фаза з дрібними зернами ( $\sim 0,3 \mu\text{m}$  [5]). За своєю природою зворотне перетворення також дифузійне, і його швидкість лімітує дифузія атомів компонентів сплаву ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{B}$ ). Кінетику зворотних фазових перетворень добре описує феноменологічна теорія Джонсона–Мела–Аврамі. Тут  $n = 1,18 \div 1,4$ , що відповідає дифузійно-контрольованим перетворенням за механізмом зародження і зростання [7]. Кінетика зворотних перетворень (рис. 3) відрізняється від кінетики прямих характером ізотермічних кінетичних діаграм [5]. З підвищенням температури перетворення пришвидшується розвиток зворотного фазового перетворення (рис. 3). Побудовано (рис. 4) залежність  $\ln t_x$  від  $1/T$ . Енергія активації процесу становить  $221 \div 248 \text{ kJ/mol}$ , що добре узгоджується з енергією активації дифузії атомів  $\text{Fe}$  в  $\alpha$ -фазі заліза ( $Q_{\alpha\text{-Fe}} = 259,54 \text{ kJ/mol}$ ) [8]. Експериментальні дані про структуру сплаву  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , що формується після прямого і зворотного перетворень, наведено раніше [10].

**Дифузійні фазові перетворення, ініційовані воднем у сплаві  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .** Нагрів сплаву у водні призводить до формування на початковій стадії твердого розчину проникнення  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_\delta$  ( $\delta_{\text{max}} = 5$ ) [11, 12]. Далі при температурах понад  $500^\circ\text{C}$  він зазнає прямого фазового перетворення за схемою [13]



після якого формуються частинки гідриду самарію  $\text{SmH}_{2+x}$  діаметром декілька нанометрів, розподілені в матриці  $\alpha$ -заліза [13].

Під час евакуації водню у вакуумі при підвищених температурах сплав піддається зворотному фазовому перетворенню, що спричиняє рекомбінацію фаз продуктів розпаду у початкову фазу  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ :



У результаті прямого і зворотного перетворень у сплавах формується реформована мікроструктура, що поліпшує магнетні властивості виготовлених з них постійних магнетів.

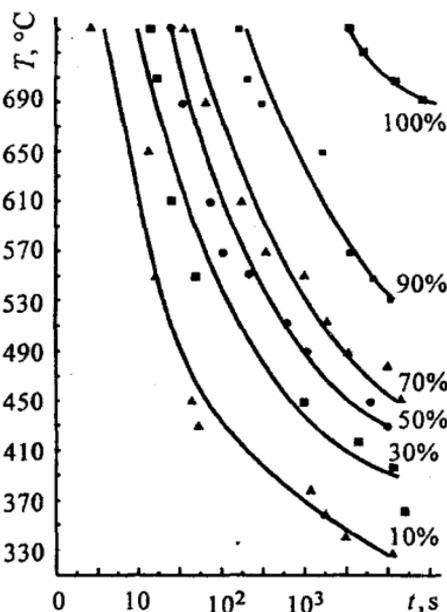


Рис. 5. Ізотермічна кінетична діаграма прямого фазового перетворення в сплаві  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  за тиску водню  $0,1 \text{ MPa}$ : цифри на кривих – ступені перетворення.

Fig. 5. Isothermal kinetic diagram of direct phase transformation in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy at hydrogen pressure of  $0,1 \text{ MPa}$ : numerals on curves – degrees of transformation.

Кінетику прямих і зворотних перетворень у сплаві досліджували, використовуючи ту ж методику, що

і для сплаву  $Nd_2Fe_{14}B$  [3]. Ізотермічні кінетичні діаграми для ініційованого воднем прямого фазового перетворення в сплав  $Sm_2Fe_{17}$  побудовано за експериментальними даними (рис. 5). Як бачимо, з підвищенням температури ізотермічної витримки у водні пряме фазове перетворення значно пришвидшується, що добре узгоджується з даними для сплаву  $Nd_2Fe_{14}B$ . Необхідно особливо підкреслити, що прямі фазові перетворення в сплав  $Sm_2Fe_{17}$  розвиваються також при низьких температурах ( $310^\circ C$ ) (рис. 5), порівняно зі сплавом  $Nd_2Fe_{14}B$ , де вони протікають тільки при температурах, вищих за  $600^\circ C$ .

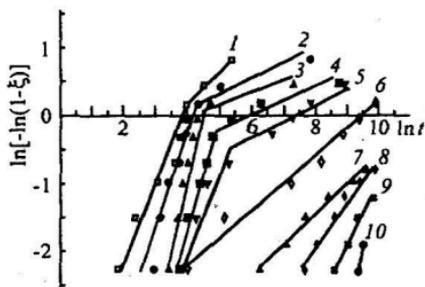
Далі дифузійні фазові перетворення в сплав  $Sm_2Fe_{17}$  протікають відповідно до схем (3) та (4) і вимагають дифузійного транспортування атомів його компонентів (Sm, Fe). Вони можуть бути двох типів: спінодальний розпад, а також перетворення за механізмом зародження і росту. Спінодальний розпад вимагає дифузійного транспортування атомів компонентів на відстані на порядок міжатомних, внаслідок чого вони можуть протікати при відносно низьких температурах і з великими швидкостями. Фазові перетворення зародження і росту відбуваються шляхом дифузії на великі (порівняно з міжатомними) відстані, тому зазвичай розвиваються при відносно високих температурах і триваліше. Для таких перетворень характерний також інкубаційний період, який передре початку їх розвитку. Отже, можна припустити, що фазові переходи в сплав  $Sm_2Fe_{17}$  розвиваються за механізмом зародження і росту.

Для подальшого аналізу механізму перетворення використовували теорію Джонсона-Мела-Аврамі [7]. Оброблені експериментальні результати (від 10 до 90% перетворення) (рис. 6) добре апроксимуються прямими лініями.

Значення кінетичної константи  $n_1$  (тангенс кута нахилу залежності, що описує ступені перетворення від 10 до 60%) коливаються в інтервалі  $0,69 \pm 2,4$ ,  $n_2$  (тангенс кута нахилу залежності, що описує ступені перетворення від 60 до 90%) становить  $0,11 \pm 0,39$ . Згідно з класифікацією Дж. Кристіана [7], отримані значення  $n$  характерні для перетворень з дифузійно-контрольованою швидкістю росту центрів нової фази. Це підтверджує припущення, що досліджувані перетворення – це перетворення зародження і росту. Для температур  $750 \dots 510^\circ C$  (рис. 6) спостерігається злам прямих, якому відповідають нові значення  $n$ . Згідно з теорією Кана, це пов'язано з виникненням центрів зароджування [8]. До припинення зароджування (у нашому випадку до 60% перетворення) кінетичний коефіцієнт  $k$  у рівнянні (2) пропорційний швидкостям зароджування і росту, а після припинення – тільки швидкості росту.

Рис. 6. Залежність  $\ln[-\ln(1-\xi)] - \ln t$  для ініційованих воднем прямих фазових перетворень у сплав  $Sm_2Fe_{17}$  при температурах ( $^\circ C$ ):  
 1 – 750; 2 – 650; 3 – 610; 4 – 570; 5 – 510;  
 6 – 450; 7 – 400; 8 – 360; 9 – 340; 10 – 330.

Fig. 6.  $\ln[-\ln(1-\xi)]$  versus  $\ln t$  for direct hydrogen induced phase transformation in  $Sm_2Fe_{17}$  alloy for temperatures ( $^\circ C$ ):  
 1 – 750; 2 – 650; 3 – 610; 4 – 570; 5 – 510;  
 6 – 450; 7 – 400; 8 – 360; 9 – 340; 10 – 330.



Розраховані значення ефективної енергії активації для різних ступенів перетворення становлять  $120 \dots 160$  kJ/mol, що якісно узгоджується зі значеннями енергії активації дифузії атомів заліза в матриці  $\alpha$ -заліза ( $196 \dots 306$  kJ/mol)

[9]. Таким чином, в досліджуваному інтервалі температур пряме фазове перетворення, очевидно, контролює дифузія атомів заліза.

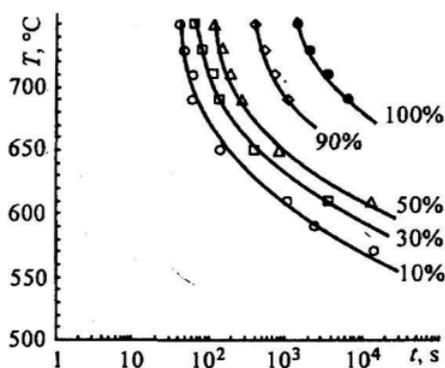


Рис. 7.

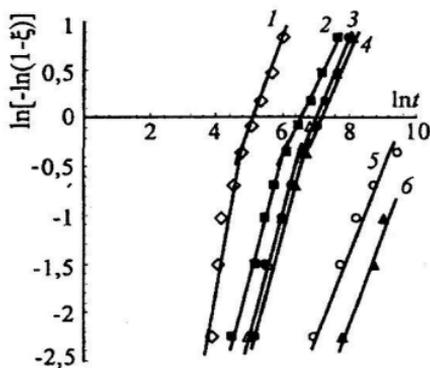


Рис. 8.

Рис. 7. Ізотермічна кінетична діаграма зворотного фазового перетворення у вакуумі  $\sim 1$  Па у сплав  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  після прямого перетворення за стартового тиску водню  $0,1$  МПа: цифри на кривих – ступені перетворення.

Fig. 7. Isothermal kinetic diagram of a reverse hydrogen induced phase transformation in vacuum  $\sim 1$  Pa in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy after direct transformation at an initial hydrogen pressure of  $0.1$  МПа: numerals on curves – degrees of transformation.

Рис. 8. Залежність  $\ln[-\ln(1-\xi)] - \ln t$  для ініційованих воднем зворотних фазових перетворень у сплав  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  при температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 – 750; 2 – 730; 3 – 710; 4 – 650; 5 – 610; 6 – 590.

Fig. 8.  $\ln[-\ln(1-\xi)]$  versus  $\ln t$  for a reverse hydrogen induced phase transformation in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy for temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 – 750; 2 – 730; 3 – 710; 4 – 650; 5 – 610; 6 – 590.

Аналогічно проаналізуємо зворотні фазові перетворення. Результати цього дослідження узагальнені на рис. 7. Як бачимо, з підвищенням температури ізотермічної витримки у водні зворотне перетворення пришвидшується, що узгоджується з даними праць [4, 5].

Побудовано (рис. 8) залежності  $[\ln(1-\xi)] - \ln t$  для ініційованого воднем зворотного фазового перетворення. Зауважимо, що тут  $n_1 = 0,76 \pm 1,89$ ,  $n_2 = 0,78 \pm 0,93$ , що характерно для перетворень з дифузійно-контрольованою швидкістю росту центрів нової фази. При цьому для великих ступенів перетворення центри зароджування не виникатимуть.

Розраховані значення енергії активації становлять  $118 \dots 199$  kJ/mol, що також якісно узгоджується із такими ж дифузії атомів заліза в матриці  $\alpha$ -заліза ( $196 \dots 306$  kJ/mol) [9]. Таким чином, зворотне фазове перетворення, імовірно, також контролює дифузія атомів заліза. Ініційовані воднем фазові перетворення в сплавах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  і  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  є дифузійно-контрольованими, що розвиваються за механізмом зароджування і росту.

## ВИСНОВКИ

Магнетотверді сплави типу  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$  та  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  під впливом водню стають термодинамічно нестабільними і при підвищених температурах зазнають прямих і зворотних фазових перетворень. Вивчена кінетика цих перетворень і встановлено, що вони є дифузійно-контрольованими, що розвиваються за механізмом зароджування і росту.

**РЕЗЮМЕ.** Магнитотвердые сплавы  $Nd_2Fe_{14}B$  и  $Sm_2Fe_{17}$  под воздействием водорода становятся термодинамически нестабильными и при повышенных температурах претерпевают индуцированные водородом прямые и обратные фазовые превращения. Изучена кинетика этих превращений и установлено, что они являются диффузионно-контролируемыми, развивающимися по механизму зарождения и роста.

**SUMMARY.** The hard magnetic alloys  $Nd_2Fe_{14}B$  and  $Sm_2Fe_{17}$  under hydrogen effect lose their thermodynamic stability and at elevated temperatures undergo direct and reverse hydrogen-induced phase transformations. Kinetics of these transformations was studied and it was established that these transformations are of diffusion-controlled nucleation and growth type.

1. *Progress in hydrogen treatment of materials* / Ed. by V. A. Goltsov. – Donetsk: Coral Gables, 2001. – 544 p.
2. *Fundamentals of the HDDR treatment of  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys* / S. B. Rybalka, V. A. Goltsov, V. A. Didus, D. Fruchart // *J. Alloys Comp.* – 2003. – 356–357. – P. 390–394.
3. *Лившиц Б. Г.* Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. – М.; Л.: ОНТИ, 1937. – 253 с.
4. *Goltsov V. A., Rybalka S. B., and 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. – № 24. – P. 913–920.
5. *Kinetics and some general features of the hydrogen induced diffusive phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys* / V. A. Goltsov, S. B. Rybalka, D. Fruchart, V. A. Didus // *Progress in hydrogen treatment of materials*: Ed. by V. A. Goltsov. – Donetsk: Coral Gables, 2001. – P. 367–390.
6. *The HD and HDDR processes in the production of Nd-Fe-B permanent magnets* / O. M. Ragg, G. Keegan et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1997. – № 22. – P. 333–347.
7. *Кристиан Дж.* Теория фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978. – 543 с.
8. *Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я.* Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: ГИФМЛ, 1960. – 564 с.
9. *Антонова М. М.* Свойства гидридов металлов. – К.: Наук. думка, 1975. – 128 с.
10. *Microstructure changes during hydrogen-induced phase transformation in  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alloy* / A. A. Didus, S. B. Rybalka, V. A. Didus, A. F. Volkov // *Visnyk DonGASA.* – 2001. – № 28. – P. 15–23.
11. *Christodoulou C. N., Takeshita T.* Hydrogenation of  $Sm_2Fe_{17}$  // *J. Alloys and Comp.* – 1993. – 194. – P. 113–117.
12. *Hydrogen diffusion in  $Sm_2Fe_{17}$  and  $Sm_2Fe_{14}Ga_3$  compounds* / N. Mommer, van Lier J., M. Hirsher, H. Kronmuller // *Ibid.* – 1998. – 270. – P. 58–62.
13. *Microstructural evolutions during HDDR phenomena in  $Sm_2Fe_{17}N_x$  compounds* / M. Okada, K. Saito, H. Nakamura et al. // *J. Alloys Comp.* – 1995. – 231. – P. 60–65.