

КИНЕТИКА ПРЯМЫХ ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

**Е.В. Додонова (ДонНТУ, Донецк), К.П. Скоков, Ю.Г. Пастушенков
(ТГУ, г. Тверь, Россия)**

В работе изучена кинетика индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Показано, что повышение температуры обработки приводит к значительному ускорению фазового превращения. Установлено, что данное превращение протекает по механизму зарождения и роста.

Водородная обработка материалов – новая область материаловедения, основанная на специфических особенностях водорода и вызываемых им в материалах фазовых превращениях [1].

Практическое применение индуцированных водородом прямых и обратных фазовых превращений, так называемый HDDR-процесс, в магнитотвердых сплавах редкоземельных и переходных металлов типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ позволяет значительно улучшить их структуру и магнитные свойства [2,3].

Характерной чертой данных сплавов является то, что при насыщении водородом они становятся термодинамически нестабильными и при повышенных температурах претерпевают фазовое превращение: распадаются на гидрид редкоземельного компонента и α -фазу железа (а в случае с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ присутствует также борид железа). Эвакуация водорода вызывает обратное фазовое превращение, в результате которого формируется дисперсная первоначальная фаза.

Интерметаллический сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ заслуживает внимания не только вследствие его свойства сорбировать и хранить водород, но также благодаря значительному изменению его магнитных свойств при взаимодействии с водородом. Так, например, водород, растворенный в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, повышает его температуру Кюри на 140 К [4].

Редкоземельные магниты, приготовленные на основе сплава Sm-Fe, обладают хорошими магнитными характеристиками (высокие значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы), термической стабильностью, а также устойчивостью по отношению к процессам коррозии. Они применяются в жестких дисках компьютеров и электрических моторах постоянного тока (в том случае, если стабильность свойств по температуре

имеет большое значение, в частности в изделиях космической и оборонной промышленности)[5].

Нагрев сплава на основе $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ в атмосфере водорода приводит к формированию на начальной стадии твердого раствора внедрения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_\delta$ ($\delta_{\text{max}}=5$) [6,7]. Далее при температурах свыше 500°C сплав претерпевает фазовое превращение по следующей схеме:



В результате прямого фазового превращения, индуцированного водородом, формируются частицы гидроксида самария диаметром несколько нм, распределенные в матрице α -железа [3].

После эвакуации водорода в вакууме при повышенных температурах дисперсный порошок сплава состоит из реформированной основной ферромагнитной фазы и обладает повышенными магнитными свойствами.

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

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики прямых индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердом сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ и давлении водорода $0,1$ МПа.

Исследование кинетики прямых фазовых превращений (ИВФП) проводили на специальной водородно-вакуумной установке, работа которой основана на магнитометрическом методе Садикова [8]. Данная установка позволяет изучать кинетику индуцированных водородом фазовых превращений при температурах до 1000°C и в интервале рабочих давлений водорода от $0,1$ до $1,4$ МПа, а также в вакууме до 3 Па.

В основе регистрации выделяющихся в ходе фазовых превращений новых фаз лежит тот факт, что в исследуемом температурном интервале ($550\text{--}750^\circ\text{C}$) исходный сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ парамагнитен ($T_c=254^\circ\text{C}$), а фаза α -Fe является ферромагнитной. Благодаря этому по росту или уменьшению количества ферромагнитной фазы можно регистрировать развитие фазовых превращений данным методом.

Интерметаллический сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (масс.%) был изготовлен в лаборатории кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского Государственного университета путем сплавления чистых компонентов в электропечи. После этого производилось дробление слитков сплава в шаровой мельнице до размеров частиц $50\text{--}600$ мкм.

На рис. 1 приведены результаты рентгеноструктурного анализа исходного сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, проведенного на дифрактометре ДРОН-3М в излучении FeK- α . Как видно из рис. 1, в исходном состоянии сплав состоит из основной фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с незначительным количеством оксида самария

(Sm_2O_3).

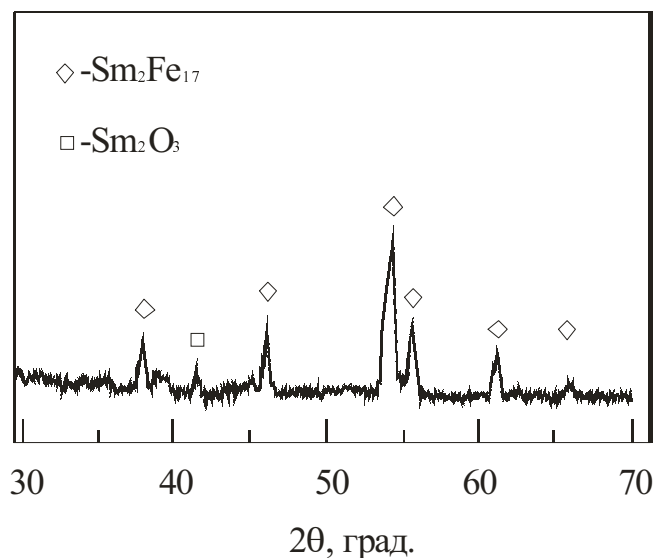


Рисунок 1 – Дифрактограмма исходного сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Порошок исследуемого сплава массой 1,25 г помещали в рабочую камеру, а затем вакуумировали ее до давления ~ 3 Па. Далее сплав нагревался в вакууме со скоростью 80 °C/мин. до температур 550 , 570 , 610 , 650 , 730 и 750 °C, после выдержки в течение 3-5 минут для установления изотермических условий в камеру подавали водород до давления $0,1$ МПа. Охлаждение образцов сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ проводили в вакууме до комнатной температуры.

Данные, полученные в ходе эксперимента, использовали для построения кинетических кривых.

Результаты исследования обобщены на рис. 2 в виде кинетических кривых.

Как видно из рис. 2, при температурах 550 °C и 570 °C (кривые 6 и 5) прямое индуцированное водородом фазовое превращение не завершается за время эксперимента и проходит на 78 % и 80 % соответственно. При температурах 610 °C и 650 °C (кривые 4 и 3) превращение проходит несколько быстрее и за время эксперимента достигает 87 % и 97 % завершенности. Повышение температуры обработки до 730 °C и 750 °C (кривые 2 и 1) приводит к тому, что фазовое превращение в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ полностью завершается за 160 и 120 минут соответственно. Таким образом, с увеличением температуры от 550 °C до 750 °C исследуемое прямое фазовое превращение сильно ускоряется. Соответственно, имеет место уменьшение инкубационного периода превращения с ростом температуры обработки. Если для температур 550 °C и 570 °C его продолжительность составляла 12 - 15 с, то с повышением температуры до 730 - 750 °C инкубационный период сократился до 2 - 4 с.

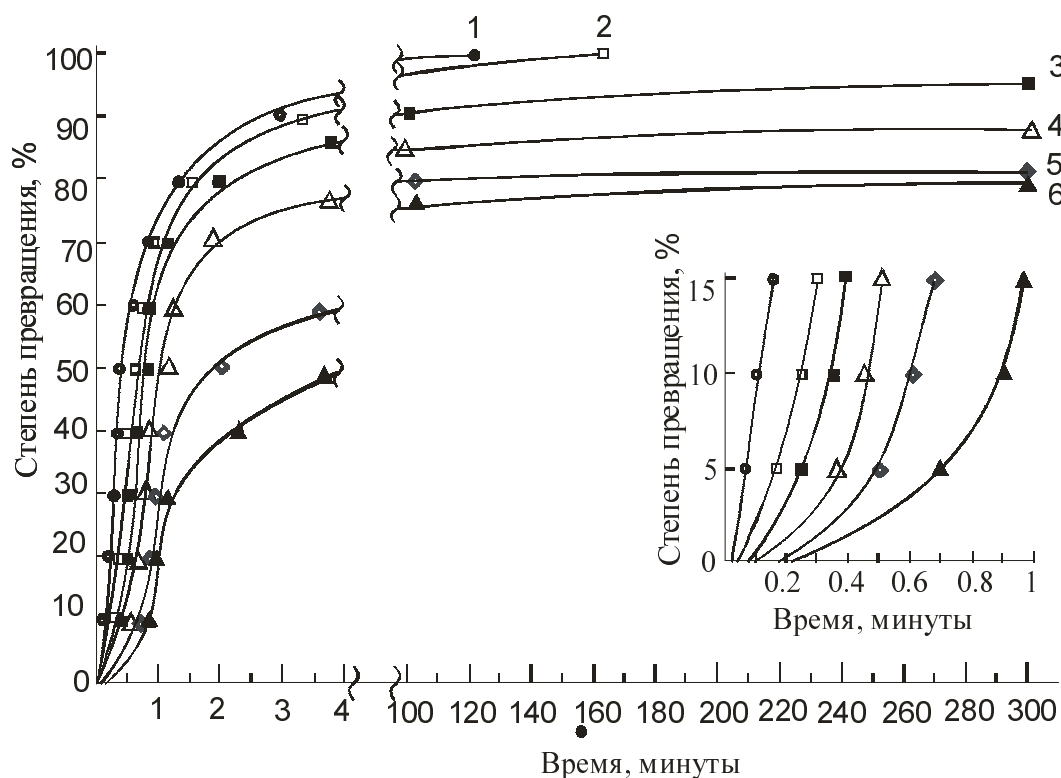


Рисунок 2 – Кинетические кривые индуцированного водородом прямого фазового превращения при температурах изотермической выдержки: 1- 750°С, 2 - 730°С, 3 - 650°С, 4 - 610°С, 5 - 570°С, 6 - 550°С.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными работы [9], где было обнаружено, что при увеличении температур изотермической выдержки в интервале 610-750°С прямые индуцированные водородом фазовые превращения в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ так же сильно ускоряются.

Как показали рентгеноструктурные исследования, после проведения прямого ИВФП распавшийся сплав состоит из двух фаз: α -железа и гидридной фазы SmH_2 (рис. 3). Оксид самария присутствует и в распавшемся сплаве, но количество его уменьшается вследствие частичного восстановления водородом во время обработки, что можно видеть по уменьшению интенсивности дифракционных пиков.

Как известно, диффузионные фазовые превращения могут быть двух типов: спинодальный распад и фазовые превращения по механизму зарождения и роста.

Превращения по механизму спинодального распада требуют диффузионных перемещений компонентов сплава на малые расстояния (порядка межатомных) и могут осуществляться при достаточно низких температу-

рах и с относительно большими скоростями. Фазовые превращения по механизму зарождения и роста требуют диффузии атомов на расстояния, большие межатомных, поэтому они протекают при более высоких температурах и для их завершения требуются более длительные периоды времени.

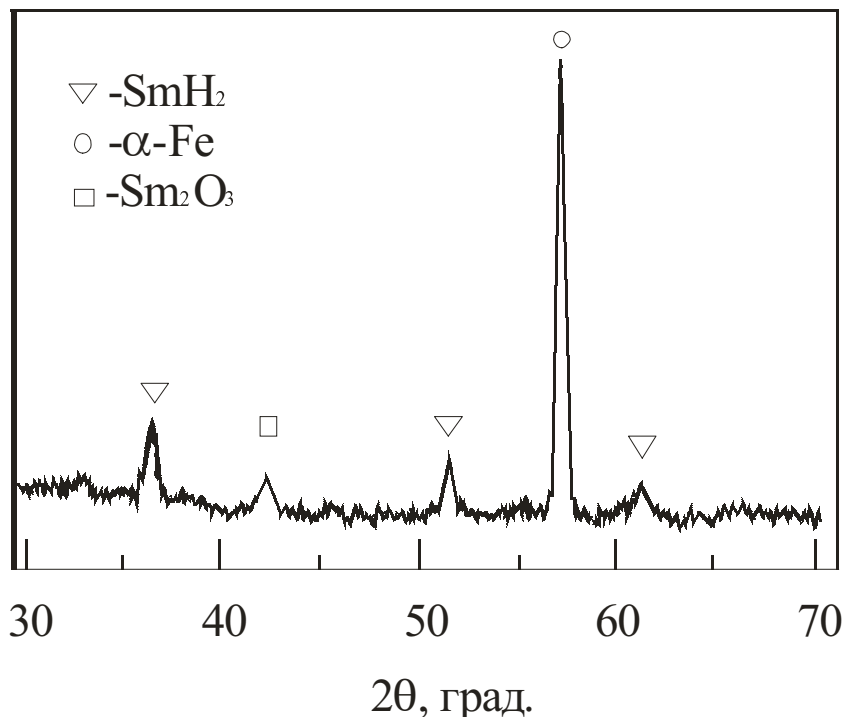


Рисунок 3 – Дифрактограмма сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ после проведения прямого индуцированного водородом фазового превращения.

Как видно из (1), прямое фазовое превращение, индуцированное водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, характеризуется наличием инкубационного периода и имеет место постепенное замедление скорости превращения (рис. 2). Это позволяет высказать предположение, что данное превращение относится к фазовым превращениям зарождения и роста.

Для дальнейшего анализа механизма превращения использовали теорию фазовых превращений Аврами [10], согласно которой степень завершенности фазового превращения описывается следующим выражением:

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

где t – время, а k и n – некоторые константы.

Как видно из рисунка 4, обработанные экспериментальные результаты от 10 до 80% превращения, представленные в координатах $\ln(-\ln(1 - \xi)) - \ln t$, хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Тангенс угла их наклона в среднем составляет $n=1,33$.

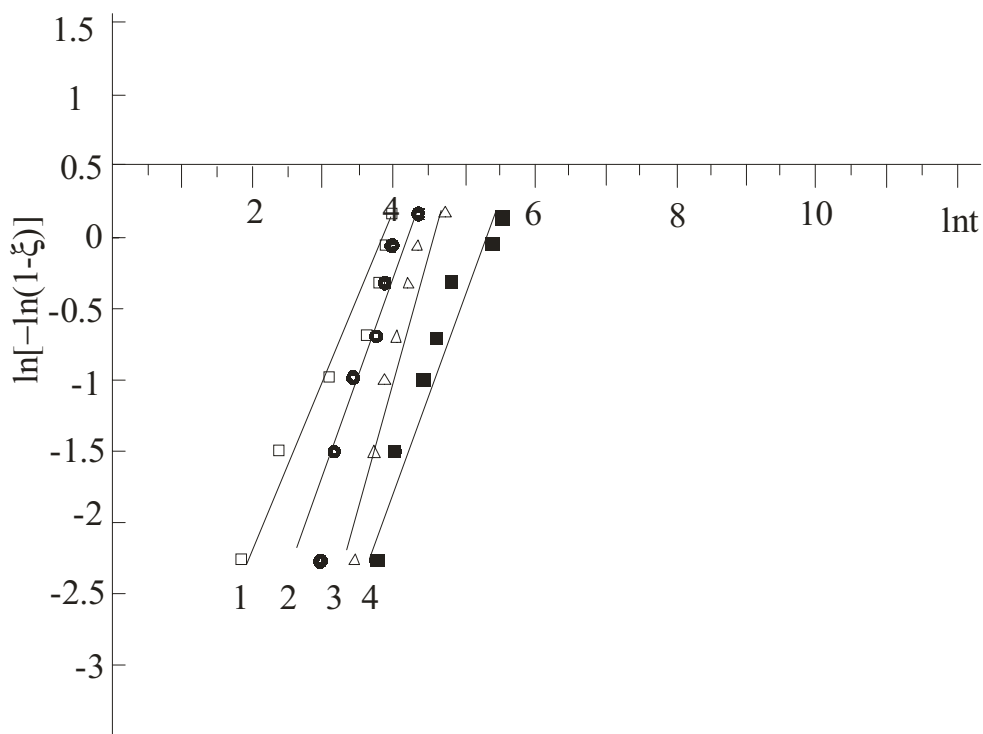


Рисунок 4 – Кривые Джонсона-Мела-Аврами для прямого фазового превращения, индуцированного водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах изотермической выдержки: 1 – 750 °C; 2 – 650 °C; 3 – 610 °C; 4 – 570 °C.

Согласно Аврами [10], если $1 < n < 4,0$, то превращение можно классифицировать как превращение с диффузионно-контролируемой скоростью роста центров новой фазы. Это подтверждает высказанное ранее предположение, что изучаемое превращение развивается по механизму зарождения и роста.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в исходном состоянии исследуемый сплав состоит из основной фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с незначительным количеством оксида самария.

Исследована кинетика индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Установлено, что с увеличением температуры в интервале 550° - 750°С фазовое превращение сильно ускоряется и при температурах 730°С и 750°С полностью завершается за 160 и 120 минут соответственно. Рентгеноструктурными исследованиями подтверждено, что после проведения прямого ИВФП исследуемый сплав состоит из гидрида самария SmH_2 и α -железа.

Установлено, что прямые индуцированные водородом фазовые превращения в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ являются превращениями зарождения и роста.

Перечень ссылок

1. Progress in hydrogen treatment of materials. Edited by V.A. Goltsov.- Donetsk: Coral Gables, 2001.– 544 p.
2. S.B. Rybalka, V.A. Goltsov, V.A. Didus, D. Fruchart. Fundamentals of the HDDR treatment of Nd₂Fe₁₄B type alloys// J. Alloys Comp.– 2003.– V. 356-357.-P. 390 – 394.
3. Okada M., Saito K., Nakamura H., Sugimoto S., Homma M. Microstructural evolutions during HDDR phenomena in Sm₂Fe₁₇N_x compounds // J. Alloys Comp.– 1995.– V. 231.– P. 60 – 65.
4. Y. Fukai. The Metal-Hydrogen System.– Springer, Berlin, 1993.
5. Мишин Д.Д. Магнитные материалы.– М.: Высшая школа, 1991.-384 с.
6. C.N.Christodoulou, T. Takeshita. Hydrogenation of Sm₂Fe₁₇// J. Alloys and Comp.– 1993. V. 194.– P. 113.
7. N. Mommer, J.van Lier, M. Hirsher, H. Kronmuller. Measurement of N and C diffusion in Sm₂Fe₁₇ by magnetic relaxion// J. Alloys and Comp.– 1998.– V. 270.– P. 58.
8. Лившиц Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний.– Москва-Ленинград: ОНТИ, 1937.– 253 с.
9. Goltsov V.A., S.B. Rybalka, A.F. Volkov. Kinetics of the hydrogen –induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy of Nd₂Fe₁₄B type // Functional Materials.– 1999.– V. 6. № 3.– P. 326 – 330.
10. Дж. Кристиан, Теория фазовых превращений в металлах и сплавах.- М.: Мир, 1978.

© Додонова Е.В., Скоков К.П., Пастушенков Ю.Г. 2005