

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

В.А. Гольцов¹, Е.В. Додонова^{1}, С.Б. Рыбалка¹, К.П. Скоков²,
Ю.Г. Пастушенко²*

¹ – Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58, Донецк 83000,
Украина

² – Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33,
Тверь 170000, Россия

Annotation

Kinetics of the hydrogen-induced direct and reverse phase transformations in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy was investigated. It was shown that an decreasing of temperature leads to significant slowing down of the direct and reverse phase transformations evolution. It was determined that these phase transformations proceed by mechanism of nucleation and growth. It was built isothermal kinetic diagrams of both the direct and reverse phase transformations and established the activation energy values for these hydrogen-induced phase transformations.

1. Введение

Водородная обработка материалов – новая область материаловедения, основанная на специфических особенностях водорода и вызываемых им в материалах фазовых превращениях [1–4].

Практическое применение индуцированных водородом прямых и обратных фазовых превращений 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 [3].

Характерной особенностью сплавов такого типа является то, что при насыщении водородом они становятся термодинамически нестабильными. Соответственно, при повышенных температурах они претерпевают фазовые превращения: распавшись на гидрид редкоземельного компонента и α -фазу железа (а в случае сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ образуется также Fe_2B). Эвакуация водорода из распавшегося сплава приводит к развитию обратного фазового превращения. В результате развития прямого и обратного индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах указанного типа формируется дисперсная структура, а их магнитные свойства улучшаются.

В настоящей работе была поставлена задача изучить кинетику индуцированных водородом фазовых превращений (ИВФП) в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, используя методику, ранее разработанную для сплавов типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2,4].

* автор-корреспондент, E-mail: heldon@donapex.net

2. Методика и материалы

Исследование кинетики прямых и обратных фазовых превращений проводили в ДонНТУ на специальной водородно-вакуумной установке [1,2,4,], позволяющей реализовать магнитометрический метод Садикова [5].

В основе регистрации выделяющихся в ходе фазовых превращений новых фаз лежит тот факт, что в исследуемом температурном интервале (320–750°C) исходный сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ парамагнитен ($T_c = 254^\circ\text{C}$), а фаза α -Fe является ферромагнитной. Таким образом, по увеличению или уменьшению количества ферромагнитной фазы регистрировали развитие фазовых превращений в зависимости от времени при различных температурах: $T = \text{const}$.

Сплав $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ был выплавлен в лаборатории кафедры магнетизма физико-технического факультета Тверского государственного университета из чистых компонентов. Дробление слитков выплавленного сплава осуществляли в шаровой мельнице до размеров частиц 50–600 мкм.

В водородо-вакуумную установку загружали порошок исследуемого сплава массой 1,25 г и нагревали его в вакууме (~ 1 Па) со скоростью 80°C/мин до выбранной температуры из интервала 320–750°C. После установления изотермических условий в рабочую камеру установки подавали водород под давлением 0,1 МПа. В процессе изотермической выдержки образца имело место развитие прямого фазового превращения. По завершении прямого ИВФП водород откачивали из рабочей камеры установки, и в образце развивалось обратное ИВФП. Полученные первичные данные использовали далее для построения нормированных кинетических кривых.

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

3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследования кинетики прямого фазового превращения, индуцированного водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, обобщены на рис. 1. Как видно из рис. 1а, с понижением температуры от 750 до 330°C развитие исследуемого прямого фазового превращения сильно замедляется, а при 320°C оно вообще не развивается за время эксперимента.

Рентгенофазовые исследования, выполненные после проведения прямого превращения при 320°C, подтвердили, что при данной температуре прямое фазовое превращение не развивается за время эксперимента, и фазовый состав сплава не изменяется по сравнению с исходным [6]. Необходимо особо отметить, что с уменьшением температуры имеет место закономерное увеличение продолжительности инкубационного периода превращения.

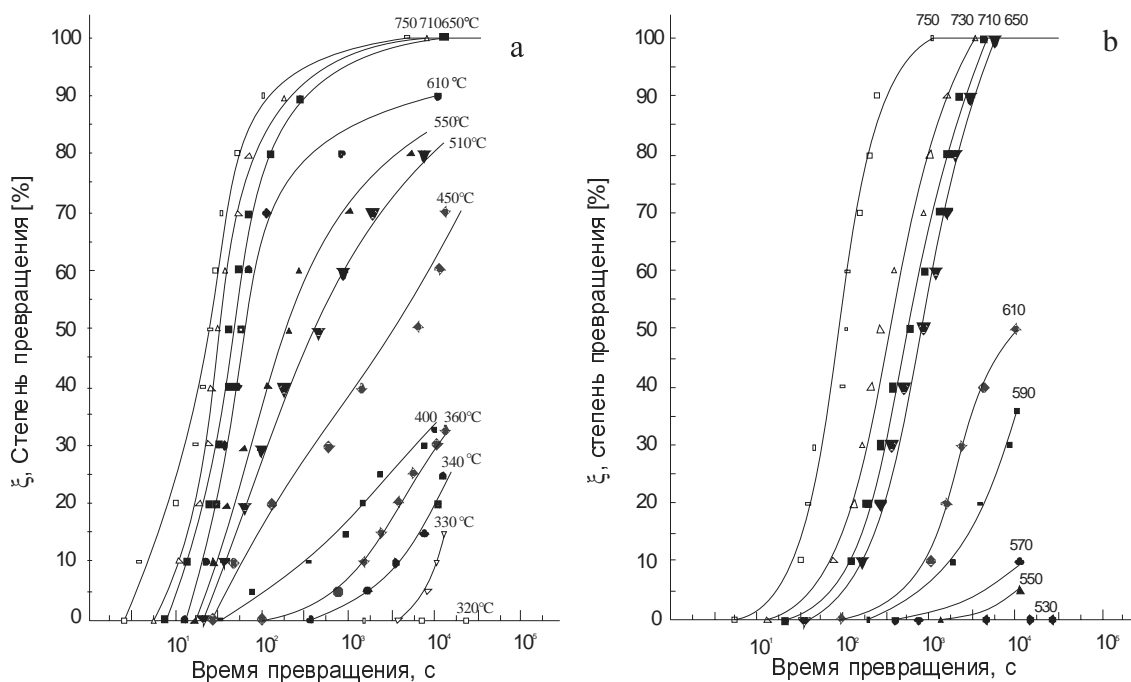


Рис. 1. Кинетические кривые индуцированных водородом прямого (а) и обратного (b) фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах 750–320°C, давлении водорода 0.1 МПа (а) и в вакууме 1 Па (b).

Результаты исследования кинетики обратного фазового превращения, индуцированного водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, обобщены на рис. 1b. Как видно из рис. 1b, с понижением температуры от 750 до 550°C развитие обратного фазового превращения сильно замедляется, и при 530°C оно не развивается за время эксперимента. Необходимо также отметить, что, как и в случае прямого превращения, с уменьшением температуры превращения имеет место закономерное увеличение продолжительности инкубационного периода превращения (рис. 1b).

Рентгенофазовые исследования, выполненные после проведения обратного превращения, подтвердили, что распавшиеся фазы полностью рекомбинируют в исходную фазу $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Важно отметить, что результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными работ [2,4], где было обнаружено, что в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при понижении температуры прямые и обратные индуцированные водородом фазовые превращения также сильно замедляются.

Анализ механизма изучаемых превращений осуществляли в рамках кинетической теории фазовых превращений Джонсона–Мэла–Аврами [7], согласно которой степень развития фазового превращения ξ описывается следующим выражением:

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

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

В соответствии с теорией [7], значения кинетической константы n , найденные из экспериментальных данных, дают возможность качественно оценить наиболее вероятные механизмы превращения.

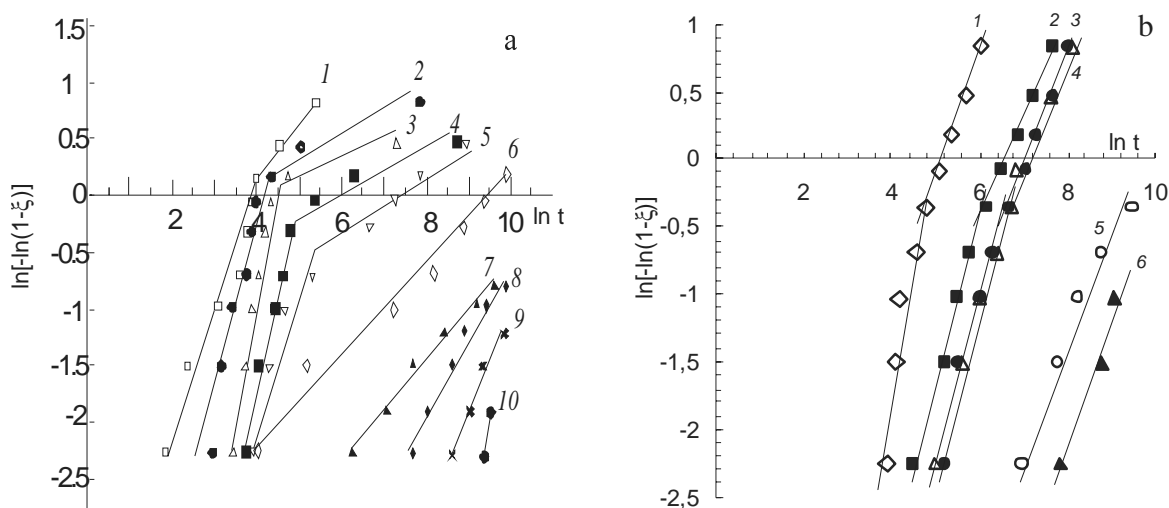
На рис. 2 представлены зависимости $\ln[-\ln(1-\xi)]$ от $\ln t$ для описанных выше индуцированных водородом прямых и обратных фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Как видно из рис. 2, полученные экспериментальные результаты хорошо аппроксимируются прямыми линиями.

Рассчитанные значения n для прямого превращения оказались равными: $n_1 = 0,69-2,02$, а $n_2 = 0,11-0,39$, (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). Для обратного превращения были получены следующие значения коэффициентов: $n_1 = 0,76-1,89$, а $n_2 = 0,78-0,93$.

Согласно классификации Дж. Кристиан [7], такие значения n характерны для превращений с диффузионно-контролируемой скоростью роста центров новой фазы. Таким образом, можно полагать, что исследуемые фазовые превращения развиваются по механизму зарождения и роста.

Далее, построив зависимость $\ln t_\xi$ от $1/T$ [7], рассчитали значения эффективной энергии активации развития исследуемых превращений.

Оказалось, что значения энергии активации прямого и обратного превращения составляют 120–160 кДж/моль и 118–199 кДж/моль, соответственно. Указанные величины энергий активации ИВФП в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ хорошо согласуются с энергией активации самодиффузии атомов железа



В

Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1-\xi)]$ от $\ln t$ для индуцированных водородом прямых (а) и обратных (б) фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ при температурах превращения: (а): 1–750, 2 – 650, 3 – 610, 4 – 570, 5 – 510, 6 – 450, 7 – 400, 8 – 360, 9 – 340, 10 – 330°C; (б): 1 – 750, 2 – 730, 3 – 710, 4 – 650, 5 – 610, 6 – 590°C.

α -фазе железа (196–306 кДж/моль) [8]. Таким образом, можно считать установленным, что исследуемые фазовые превращения, индуцированные водородом в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, контролируются взаимной диффузией компонентов сплава.

4. Выводы

1. Экспериментально установлено, что с уменьшением температуры развитие прямых и обратных индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ сильно замедляется, а при температурах ниже некоторой критической (320°C для прямых и 530°C для обратных превращений) исследуемые фазовые превращения не развиваются.

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

3. Показано, что кинетика фазовых превращений в исследованном интервале температур контролируется взаимной диффузией атомов компонентов сплава.

Литература

1. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Edited by V.A. Goltsov.– Donetsk: Coral Gables, 2001. – 544 p.
2. Fundamentals of the HDDR treatment of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type alloys / S.B. Rybalka, V.A. Goltsov, V.A. Didus, D. Fruchart // J. Alloys & Comp. – 2003. – Vol. 356–357. – P. 390–394.
3. Microstructural evolutions during HDDR phenomena in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compounds / M. Okada, K. Saito, H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Homma // J. Alloys & Comp. – 1995. – Vol. 231. – P. 60–65.
4. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F. Kinetics of the hydrogen-induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type // Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, № 3. – P. 326–330.
5. Лившиц Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. – М.–Л.: ОНТИ, 1937. – 253 с.
6. Додонова Е.В., Скоков К.П., Пастушенков Ю.Г. Кинетика прямых индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ // Сборник научных трудов ДонНТУ, серия “Металлургическая”. 2005. – № 2. – С. 194–200.
7. Кристиан Дж. Теория фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
8. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.:ГИФМЛ, 1960. – 564 с.