

ДИДУСЬ В.А., ГОЛЬЦОВ В.А., РЫБАЛКА С.Б. (ДонНТУ)

КИНЕТИКА ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ПРЯМЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $Nd_{15}Fe_{77}B_8$

Исследована кинетика индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений в интерметаллическом сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ в интервале температур 710–750 °С. Построены участки изотермических кинетических диаграмм. Установлено, что повышение давления водорода до 0,4 и 0,5 МПа приводит к смещению кривых равного процента превращения на кинетических диаграммах в сторону меньших времен.

В настоящее время постоянные магниты с наилучшими магнитными свойствами производят из сплавов типа $Nd_2Fe_{14}B$. Значительно улучшить их магнитные свойства позволяет недавно открытый способ водородной обработки материалов — HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), в основе которого лежат индуцированные водородом прямые и обратные диффузионные фазовые превращения в интерметаллических сплавах [1–3].

Воздействие водорода приводит к тому, что при повышенных (600–900 °С) температурах сплав $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ становится термодинамически нестабильным и претерпевает прямое превращение, т.е. распадается на α -Fe, Fe_2B и NdH_x . При удалении водорода развивается обратное превращение, которое приводит к восстановлению исходного сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$, но уже с измененной структурой. Проведение прямого и обратного превращений приводит к улучшению магнитных характеристик постоянных магнитов, которые изготавливаются из сплавов такого типа [4, 5].

Влияние давления водорода на кинетику индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений в промышленном сплаве типа $R_2Fe_{14}B$ изучено в работах [6, 7] при малых давлениях водорода от 0,1 до 0,2 МПа и температурах от 710 до 750 °С.

В настоящей работе была поставлена задача изучить кинетику индуцированного водородом прямого диффузионного превращения в модельном сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (ат %), стехиометрически соответствующем составу сплава $Nd_2Fe_{14}B$ при тех же температурах, но при более высоких давлениях водорода.

Исследование кинетики прямого фазового превращения проводили на специальной водородо-вакуумной установке, модернизированной для более высоких давлений. Такая установка позволяет проводить обработку сплава в водороде (до 1,1 МПа) и вакууме (~1 Па) при температурах до 900 °С. Методика регистрации новых фаз (α -Fe, Fe_2B), образующихся при распаде, основывается на том, что эти фазы при температурах эксперимента являются ферромагнитными, что позволяет регистрировать появление этих фаз магнитным методом.

Исследования проводили на образцах порошка сплава $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (общий вес 1,23 г), которые помещали в рабочую камеру, а затем вакуумировали до давления ~1 Па. Образцы сплава нагревались в вакууме до температур 710, 730 и 750 °С при непрерывной откачке, выдерживались некоторое время до установления в камере изотермических условий, после чего камеру заполняли водородом до некоторого выбранного давления. Развитие прямого фазового превращения отслеживали непрерывно по увеличению количества содержания ферромагнитных фаз в образце. По полученным данным затем строили кинетические кривые.

На рис. 1 представлены полученные кинетические кривые индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ при давлениях водорода 0,4 МПа (рис.1, а) и 0,5 МПа (рис.1, б) и температурах изотермической выдержки

710⁰С, 730⁰С и 750⁰С. Как видно из рис. 1, а, при давлении водорода 0,4 МПа и температуре 710⁰С превращение завершается за 180 минут. Повышение температуры до 730⁰С и 750⁰С приводит к тому, что превращение завершается за 90 и 45 минут соответственно. Рисунок 1б показывает, что при давлении водорода 0,5 МПа и температурах 710⁰С, 730⁰С и 750⁰С прямое превращение заканчивается за 115, 85 и 37 минут соответственно. Как видно из рисунка 1 во всех случаях повышение температуры с 710⁰С до 750⁰С вызывает ускорение развития превращения приблизительно в 4 раза. Таким образом, можно констатировать, что температура является важным фактором, определяющим кинетику прямого фазового превращения в сплавах типа R₂Fe₁₄B.

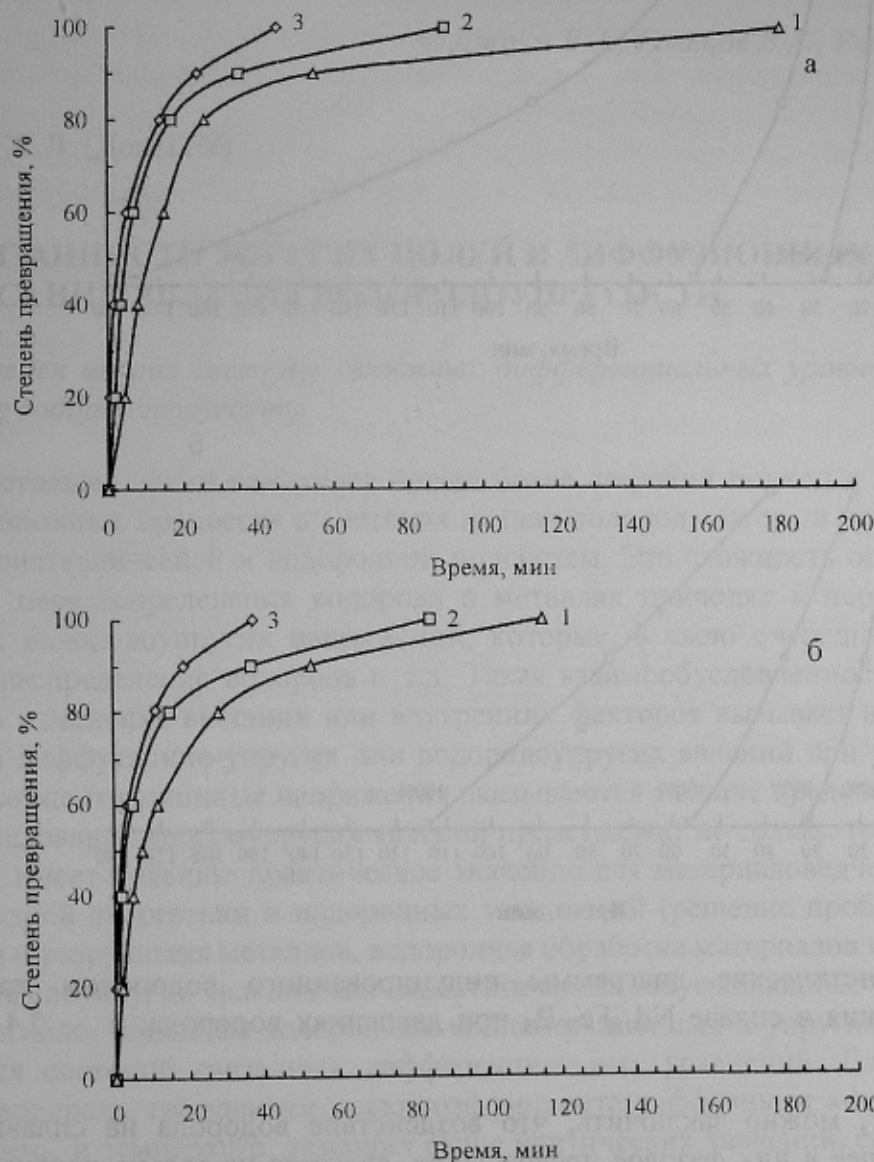


Рис. 1. Степень индуцированного водородом прямого фазового превращения как функция времени изотермической выдержки при давлениях водорода 0,4 МПа (а) и 0,5 МПа (б) и температурах: 1 — 710⁰С; 2 — 730⁰С; 3 — 750⁰С

На рис. 2 представлены участки кинетических диаграмм прямого фазового превращения при давлении водорода 0,4 и 0,5 МПа, построенные по данным рис. 1, а и 1, б. Из рис. 2 видно, что увеличение давления всего на 0,1 МПа приводит к тому, что кинетические кривые равного процента превращения смещаются в сторону меньших времен. Отметим, что сходные результаты были получены для промышленного сплава Nd₂Fe₁₄B [6, 7]. Таким образом, явление ускорения развития прямого фазового превра-

щения при увеличении давления водорода, по-видимому, является общим для сплавов, содержащих в качестве основной ферромагнитной фазы, фазу $Nd_2Fe_{14}B$. Следовательно, можно утверждать, что давление водорода является вторым важным фактором, определяющим кинетику прямого фазового превращения в магнитных сплавах типа $Nd_2Fe_{14}B$.

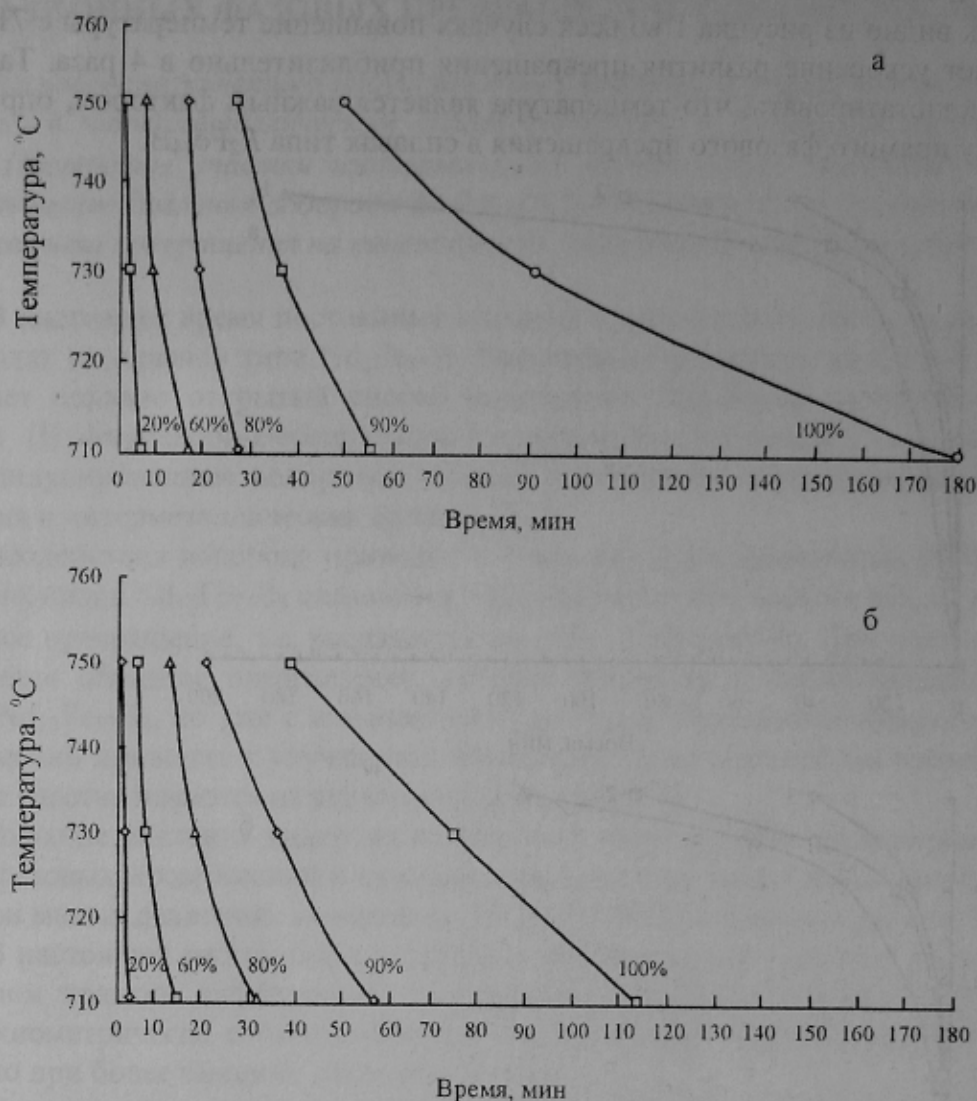


Рис. 2. Кинетические диаграммы индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ при давлениях водорода: *a* — 0,4 МПа; *б* — 0,5 МПа

Подводя итог, можно заключить, что воздействие водорода на сплавы типа $Nd_2Fe_{14}B$, вызывающее в них фазовое превращение, является не только необходимым термодинамическим условием, но и вместе с тем кинетическим фактором, который определяет скорость развития таких превращений.

Список литературы

1. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials and its classification // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997. — Vol. 22 (2/3). — P. 119–124.
2. Takeshita T. Present status of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process as applied to the production of magnets // *J. Alloys and Compounds*, 1993. — Vol. 193. — P. 231–234.
3. Takeshita T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen decipitation (HD) in metals processing // *J. Alloys and Compounds*, 1995. — Vol. 231. — P. 51–59.

4. Fruchart D., Bacmann M. et. al. Hydrogen in hard magnetic materials//J. Alloys and Compounds, 1997. — Vol. 253–254. — P. 121–127.

5. Goltsov V.A., Rybalka S.B., Volkov A.F. Kinetics of the hydrogen induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy $Nd_2Fe_{14}B$ type // Functional materials, 1999. — Vol. 6. — P. 326–330.

6. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Субботин В.В., Путилов Ю.Г. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового распада сплава типа $R_2Fe_{14}B$ // Физика и техника высоких давлений, 1999. — Т. 9. — № 1. — С. 76–80.

7. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Волков А.Ф., Путилов Ю.Г., Дидусь В.А. Влияние давления водорода на кинетику индуцированного водородом диффузионного фазового превращения в сплаве типа $R_2Fe_{14}B$ //Физика металлов и металловедение, 2000. — Т. 89. — № 4. — С. 48–52.

© Дидусь В.А., Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., 2002

ГЛУХОВА Ж.Л. (ДонНТУ)

УЧЕТ СВЯЗАННОСТИ УПРУГИХ ПОЛЕЙ И ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОПИСАНИИ ЯВЛЕНИЯ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ

Проведен анализ системы связанных дифференциальных уравнений, описывающих явление водородоупругости.

В настоящее время наметился новый более широкий подход к изучению сложных диффузионных процессов в системах металл-водород, который учитывает взаимодействие кристаллической и водородной подсистем. Эта сложность определяется тем, что любые перераспределения водорода в металлах приводят к перераспределению внутренних водородоупругих напряжений, которые, в свою очередь, обуславливают новое перераспределение водорода и т.д. Такая взаимообусловленность реагирования системы на изменение внешних или внутренних факторов вызывает в материалах целый спектр диффузионно-упругих или водородоупругих явлений при условии, что водородные концентрационные напряжения оказываются меньше предела упругости матрицы. Исследование водородоупругих явлений представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение для материаловедческого обеспечения водородной энергетики и водородных технологий (решение проблем водородной деградации и разрушения металлов, водородная обработка материалов и т.д.).

Водородоупругие явления как синергетические, обусловленные взаимосвязанностью и взаимным влиянием водородных концентрационных и упругих полей, должны описываться системой связанных дифференциальных уравнений. Для разбавленных растворов водорода, где зависимостью коэффициента диффузии от концентрации можно пренебречь, и температур, лежащих выше критических значений, соответствующих началу гидридных превращений, водородоупругие явления можно описать уравнениями [1, 2], аналогичными уравнениям термоупругости [3]:

$$\nabla^2 c - \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(3\lambda + 2\mu)wB_c c}{D} \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} = 0; \quad (1)$$

$$\mu \nabla^2 \bar{\mathbf{u}} + (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \bar{\mathbf{u}} - w(3\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} c - \rho \ddot{\mathbf{u}} = 0, \quad (2)$$

где c — относительная атомная концентрация водорода; \mathbf{u} -вектор перемещения; ρ — плотность материала; λ и μ — коэффициенты Ляме; w — коэффициент линейного расширения металла, вызванного изменением в нем концентрации водорода; D — коэф-