

Научная статья

УДК 538.9:669.1

Кинетика фазовых превращений индуцированных водородом в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Максим Александрович Торкунов¹, Сергей Борисович Рыбалка²

^{1,2} Брянский государственный технический университет, Брянск, Россия

¹ kineticx@bk.ru

Аннотация. Исследована кинетика индуцированного водородом прямого и обратного фазовых превращений в магнитотвердом сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Анализ кинетики в рамках кинетической модели Колмогорова показал, что скорости зарождения и роста новых фаз для обратного превращения значительно больше, чем для прямого.

Ключевые слова: фазовые переходы, кинетика, магнитные сплавы

Original article

Kinetics of Hydrogen-Induced Phase Transformations in $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Alloy

Maxim A. Torkunov¹, Sergey B. Rybalka²

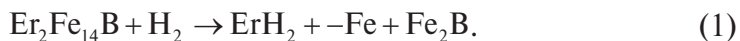
^{1,2} Bryansk State Technical University, Bryansk, Russia

¹ kineticx@bk.ru

Abstract. The kinetics of direct and reverse hydrogen-induced phase transformation in $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hard magnetic alloy has been investigated. On the basis of the kinetic model of Kolmogorov analysis it is shown that the rates of nucleation and growth of a new phases for the reverse transformation are much larger than for the direct one.

Keywords: phase transitions, kinetics, magnetic alloys

Фазовые превращения лежат в основе обработки металлов и сплавов [1]. Например, для повышения магнитных свойств постоянных магнитов, изготовленных из магнитотвердых сплавов типа $R_2Fe_{14}B$ (R — Nd, Pr, Er, Sm и др. редкоземельные металлы), используется технология, известная как HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination), основанная на фазово-структурных превращениях, индуцированных водородом, в сплавах этого типа [2]. Проведение индуцированных водородом прямых и обратных фазовых превращений в магнитотвердых сплавах $R_2Fe_{14}B$ приводит к формированию микроструктуры сплава с размерами основной магнитотвердой фазы $R_2Fe_{14}B$ до 0,1–0,3 мкм, что позволяет существенно улучшить магнитные свойства постоянных магнитов [2]. Прямое фазовое превращение, индуцированное водородом, реализуется при взаимодействии сплава $Er_2Fe_{14}B$ с водородом (в атмосфере водорода при давлении $\sim 0,1$ МПа) при температурах 600–900 °С, когда в результате взаимодействия сплава с водородом сплав $Er_2Fe_{14}B$ претерпевает фазовый распад по схеме:



При последующем удалении водорода из распавшегося сплава в вакууме (~ 1 Па) происходит развитие обратного фазового превращения с рекомбинацией распавшихся фаз в исходную фазу $Er_2Fe_{14}B$ по схеме:



Очевидно, что исследование кинетических закономерностей фазовых превращений, индуцированных водородом, в сплаве $Er_2Fe_{14}B$ позволит контролировать их микроструктуру и магнитные свойства. Эксперименты были выполнены на сплаве $Er_2Fe_{14}B$, полученном сплавлением компонентов сплава 99,9 % чистоты дуговой плавкой в атмосфере высокочистого аргона, измельченного затем в порошкообразное состояние до размера частиц 50–600 мкм.

Исследование развития фазовых превращений было выполнено на специальной водородно-вакуумной установке с использованием магнитометра Садикова [2]. Порошок сплава $Er_2Fe_{14}B$ (масса образца ~ 1 г) сначала нагревался в вакууме (камера вакуумировалась до ~ 1 Па) до температуры 750 °С. Затем, при той же постоянно поддерживаемой температуре реакционная камера заполнялась водородом (при давлении 0,1 МПа) с целью осуществления прямого фазово-

го превращения, индуцированного водородом, т. е. распада исходного сплава $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на ErH_2 , Fe_2B и α -фазу Fe. После завершения прямого превращения водород откачивали из реакционной камеры (вакуум ~ 1 Па), что приводило к развитию обратного фазового превращения, т. е. к рекомбинации распавшихся фаз в исходную фазу $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Завершенность превращений была подтверждена результатами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0 в FeK_α -излучении. Проведенные эксперименты позволили установить время, необходимое для развития прямых и обратных фазовых превращений, и построить кинетические кривые в координатах «степень фазового превращения — время превращения».

На рис. 1, а представлены кинетические кривые прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2) фазовых превращений, индуцированного водородом, полученных при температуре 750°C , в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Как видно из рис. 1, а, прямое фазовое превращение (кривая 1) завершается за 15600 с. Обратное фазовое превращение (кривая 2 на рис. 1, а) развивается значительно быстрее и завершается за 2100 с. Отметим, что подобная тенденция характерна и для сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, где обратное фазовое превращение развивается также заметно быстрее, чем прямое превращение [2].

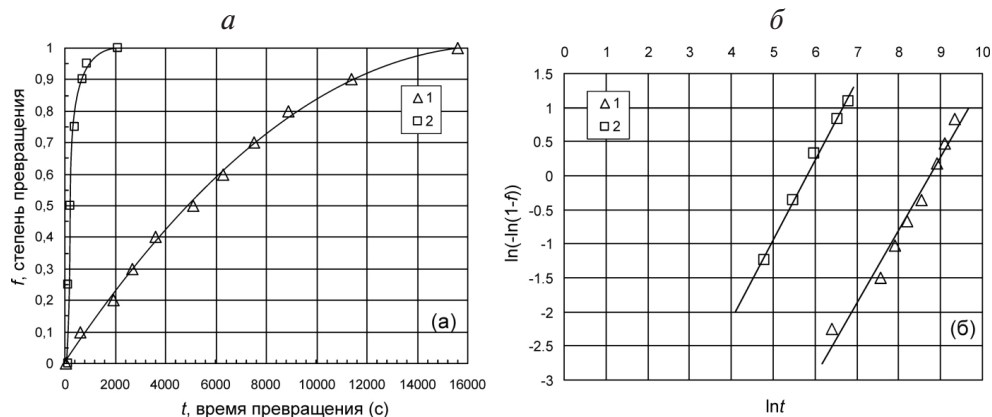


Рис. 1. Кривые кинетики превращения:

а — кинетические кривые прямого (1) при давлении водорода 0,1 МПа и кинетические кривые обратного (2) фазовых превращений в вакууме $\sim 0,1$ Па в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температуре 750°C ; б — зависимость $\ln[-\ln(1-f)]$ от $\ln t$ для прямого (1) и обратного (2) фазовых превращений в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Далее был выполнен анализ кинетики превращений в рамках кинетической теории Колмогорова, согласно которой степень превращения (f) может быть описана следующим выражением:

$$f = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3)$$

где t — время превращения, k и n — кинетические переменные [1].

В соответствии с уравнением (3), если экспериментальные результаты кинетики превращения перестроить в координатах $\ln [-\ln (1 - f)] - \ln t$, то можно определить кинетические переменные n и k , которые дают важную информацию о наиболее вероятных механизмах превращения [1]. На рис. 1, б показаны зависимости $\ln [-\ln (1 - f)]$ от $\ln t$, полученные для прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2) фазовых превращений, индуцированного водородом, в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Из зависимости на рис. 1, б установлено, что для прямого фазового превращения (кривая 1) значение $n = 1,0683$ и $k = 8,714 \times 10^{-5}$. Соответственно, для обратного фазового превращения (рис. 1, б, кривая 2) были получены значения $n = 1,1656$ и $k = 11,154 \times 10^{-3}$. Согласно классификации Дж. Кристиана значения n , лежащие в диапазоне 1–1,5, соответствуют диффузионно-контролируемым превращениям с ростом частиц новой фазы заметного начального объема [1]. В то же время для случая диффузионно-контролируемого роста, где скорость развития превращения контролируется диффузией на большие расстояния, и справедлив параболический закон роста, при условии, что зародыши новой фазы присутствуют в начальный момент времени и имеют заметный объем, решение уравнения Колмогорова дает значение кинетической константы $n = 1,5$ [1]. Ранее было показано, что такого типа фазовые превращения в сплавах типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ являются диффузионно-контролируемыми фазовыми превращениями, реализующимися по механизму зарождения и роста [2]. Таким образом, для аналогичного сплава $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ очевидно также справедлив диффузионно-контролируемый характер превращения, при этом значение кинетической константы n может быть принято равным 1,5. С учетом этого, приняв $n = 1,5$, можно определить значения кинетической константы (k), которая в общем случае пропорциональна скорости зарождения новой фазы и скорости ее роста. Далее, на основе уравнения (3) были определены значения кинетической переменной (k). Оказалось, что значения k составляют $0,223 \times 10^{-5}$ для прямого превращения

и $0,191 \times 10^{-3}$ для обратного превращения (при значении кинетической константы $n = 1,5$). На рис. 2 приведены кинетические кривые прямого и обратного фазовых превращений в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температуре 750°C , построенные при вышеприведенных значениях кинетической переменной k и $n = 1,5$.

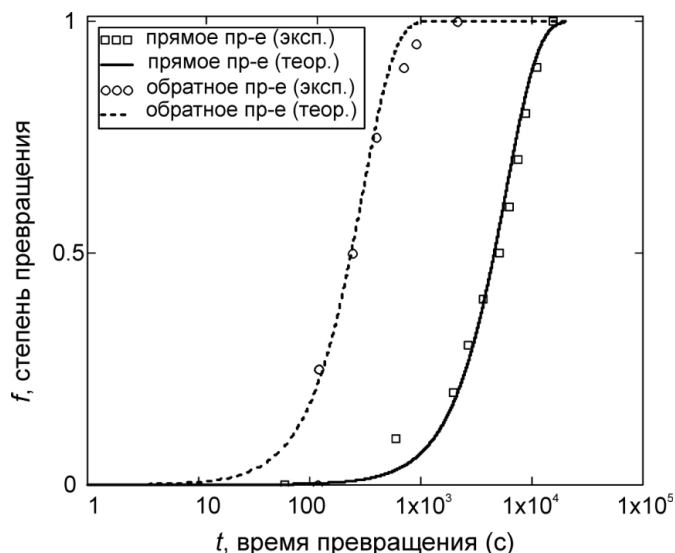


Рис. 2. Кинетические кривые прямого и обратного фазовых превращений в сплаве $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при температуре 750°C (точки — эксперимент, кривые — расчет)

Сравнение значений кинетической переменной (k) показывает, что величина k , пропорциональная скорости зарождения и роста новых фаз, для обратного превращения примерно на два порядка величин выше, чем для прямого превращения.

Список источников / References

1. Christian J. W. The Theory Transformations in Metals and Alloys. Oxford : Pergamon Press, 2002. 1193 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 [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 390–394.