

УДК 669.85/.86.018:536.42

Е.В. Додонова, В.А. Гольцов /д.т.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ, В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ТИПА $R_2Fe_{17}$ ( $R-Sm, Y$ )

*В работе приводятся результаты разработки специальной водородно-вакуумной установки для исследования кинетики индуцированных водородом фазовых превращений в магнито жестких сплавах типа  $R_2Fe_{17}$  ( $R-Sm, Y$ ) в интервале рабочих давлений водорода от 0,1 до 0,2 МПа, в вакууме приблизительно до 1 Па и при температурах до 900 °С.*

**Ключевые слова:** фазовые превращения, индуцированные водородом, HDDR-процесс, интерметаллические сплавы  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Y_2Fe_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ .

### Постановка проблемы

Ферромагнитные материалы на основе соединений редкоземельных и переходных металлов, в частности  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Y_2Fe_{17}$ ,  $Sm_2Co_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ , широко используются для изготовления постоянных магнитов благодаря таким своим свойствам, как высокие температура Кюри, поле анизотропии и остаточная намагниченность [1].

Одним из самых перспективных способов повышения свойств постоянных магнитов является их наноструктурирование. Такая идея возникла на основе экспериментальных и теоретических результатов. В частности, в 1989 г. исследование магнитных свойств быстроохлажденных двухфазных сплавов  $Nd_2Fe_{14}B-Fe_3B$  с высокодисперсной микроструктурой позволило установить существенное повышение их остаточной намагниченности и удельной магнитной энергии [2].

Известно, что для обработки постоянных магнитов на основе соединений железа, кобальта и редкоземельных металлов применяют водород, поскольку он приводит к изменению фазово-структурного состояния материалов и улучшает их свойства [3]. Одним из распространенных методов водородно-вакуумной обработки является HDDR-процесс (Hydrogenation–Decomposition–Desorption–Recombination) [4]. Его применяют при производстве высококоэрцитивных порошков  $Nd_2Fe_{14}B$  [5]. Как известно, метод HDDR подразделяется на два этапа. На первом из них введение водорода в сплав при температурах 600–900 °С индуцирует протекание прямого фазового превращения – распада исходной интерметаллической фазы на гидрид редкоземельного металла и ферромагнитную фазу  $\alpha-Fe$ , а в случае со сплавом  $Nd_2Fe_{14}B$  еще и на борид железа  $Fe_2B$ . На втором этапе – при эвакуации водорода из сплава в вакууме при повышенной температуре – из этих фаз образуется (рекомбинирует) исходная фаза с измененной морфологией, в частности с измельченными приблизительно до 0,3 мкм зернами [6].

Учитывая вышесказанное, принципиально важной задачей является исследование кинетических закономерностей фазовых превращений, индуцированных водородом в магнито жестких сплавах для постоянных магнитов, которое позволило бы построить изотермические кинетические диаграммы и с их помощью определить оптимальные параметры водородно-вакуумной обработки сплавов, а также установить основные факторы, определяющие развитие превращений.

### Анализ последних исследований и публикаций

Водородная обработка материалов (ВОМ) и металлов как новая область физики металлов и физического материаловедения основана на специфических особенностях водорода, дающих возможность сильного и управляемого воздействия на материалы [7].

Водородное воздействие индуцирует в некоторых материалах развитие фазовых превращений, которые были названы индуцированными водородом фазовыми превращениями (ИВФП). Это новое научное направление стало разрабатываться сравнительно недавно и все больше привлекает внимание физиков, химиков и металлургов, целью которых является раскрытие природы превращений такого типа, их классификация в ряду известных превращений в твердом теле, исследование особенностей их кинетики и т.д.

Гидридные (диффузионно-кооперативные) фазовые превращения имеют место в гидридообразующих материалах при температурах:  $T < (0,20-0,45)T_m$  ( $T_m$  – температура плавления). При этих температурах диффузионная подвижность больших атомов металла практически полностью подавлена. Отличительной особенностью этих диффузионно-кооперативных превращений является то, что любое перераспределение водорода в подсистеме внедрения проис-

ходит только путем диффузии. Обзор основных закономерностей гидридных превращений приведен в работе [8]. Данный вид фазовых превращений служит основой ВОМ многих видов: упрочнение материалов водородофазовым наклепом, рекристаллизация, технология производства сплавов с гидридным эффектом памяти формы, технология получения порошков и активации интерметаллических накопителей водорода и магнитных материалов и т.д. [8,9].

В металлах и сплавах, имеющих большую ресурс пластичности, в результате водородного воздействия и гидридного превращения наблюдается явление водородофазового наклепа (ВФН). Механизмы этого явления обеспечивают перманентную, частичную релаксацию внутренних водородных напряжений путем внутренней пластической деформации и генерированием дислокаций. В результате имеет место упрочнение материала и изменение его структуры и свойств [10,11].

Материалы, активно взаимодействующие с водородом, образующие гидриды, но не имеющие ресурса пластичности, например интерметаллиды, разрушаются при взаимодействии с водородом. Такое разрушение обусловлено тем, что параметр кристаллической решетки (удельный объем) гидридов намного больше такового для исходного интерметаллида. Внутренние напряжения, имеющие место при водородном насыщении и диффузионно-кооперативных превращениях, не имеют возможности релаксировать путем водородофазового наклепа. В результате напряжения достигают предела прочности и материал разрушается. До первой половины 80-х разрушение интерметаллидов рассматривалось как неуправляемый процесс, однако позднее на примере сплава  $\text{LaNi}_5$  [12] было показано, что хрупкие по своей природе интерметаллиды могут быть управляемо обработаны водородом. Важным следствием вышеупомянутой обработки является то, что можно получить порошки с заданным средним размером частиц и необходимой дисперсностью [12]. Именно на этом базируется так называемая HD-обработка (Hydrogen Decrepitation), или гидридное диспергирование, используемое для получения порошков из магнито жестких сплавов для постоянных магнитов типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [13]. Таким способом подвергались обработке не только сплавы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , но и другие магнитотвердые сплавы  $\text{PrCo}_5$ ,  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_5$  и ряд других [14]. Особо важно, что такая обработка в отношении сплавов типа  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  позволяет не только получить мелкодисперсный порошок, но и улучшить магнитные характеристики постоянных магнитов, изготов-

ленных из таких порошков. Так, например, HD-обработка сплава  $\text{SmCo}_5$  позволила увеличить максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\text{max}}$  приблизительно на 8 % по сравнению со сплавами, обработанными путем механического измельчения [14].

**Цель (задачи) исследования**

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы разработать и создать специальную водородно-вакуумную установку для исследования кинетики индуцированных водородом фазовых превращений (ИВФП) в магнито жестких сплавах типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , отработать методику исследований прямых и обратных ИВФП в режиме непрерывного контроля их развития. Это позволит, во-первых, экспериментально установить основные закономерности кинетики ИВФП в магнитотвердых сплавах типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ ; во-вторых – исследовать влияние температуры и давления водорода на кинетику изотермических прямых и обратных ИВФП в данных сплавах и обобщить полученные экспериментальные данные в форме изотермических кинетических диаграмм фазовых превращений, принятых для научного анализа и практического использования.

**Основной материал исследования**

Для решения поставленных в работе задач была сконструирована и изготовлена водородно-вакуумная установка, позволяющая изучать кинетику индуцированных водородом фазовых превращений в интервале рабочих давлений водорода от 0,1 до 0,2 МПа, в вакууме приблизительно до 1 Па и при температурах до 900 °С. Принципиальная схема водородно-вакуумной части созданной установки приведена на рис. 1.

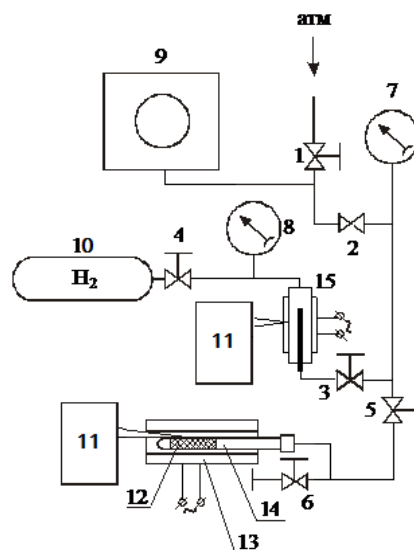


Рис. 1. Водородно-вакуумная часть экспериментальной установки

Установка выполнена в настольном варианте и имеет следующие узлы: баллон для хранения водорода 10; вентили 1-6; два деформационных образцовых манометра типа МО, имеющие разные пределы измерения: 7 – для контроля давления водорода в ходе фазового превращения, 8 – для контроля давления водорода, поступающего в диффузионный фильтр водорода 15; реакционная камера 14, в которую помещается образец 12, выполнена из неферромагнитной нержавеющей стали. Нагрев рабочей камеры осуществляется электропечью 13, питаемой постоянным током. Температура образца, а также температура палладиевой мембраны диффузионного фильтра водорода измеряется хромель-алюмелевой термопарой с помощью цифрового вольтметра В7-21А – 11. Контроль и регулировка температуры осуществляется блоком высокоточной регулировки температуры, созданным на основе блока ВРТ-2 с точностью  $\pm 0,05$  °С, принципиальная электрическая схема которого представлена на рис. 2. Система может вакуумироваться до давления около 1 Па форвакуумным насосом ВН-641М – 9.

В основу поиска методики регистрации количества новых фаз, выделяющихся в ходе фазовых превращений, был положен тот факт, что в исследуемом температурном интервале (610-760 °С) исходные сплавы  $Sm_2Fe_{17}$  и  $Y_2Fe_{17}$  парамагнитны ( $T_c=312$  °С) [15], а фаза  $\alpha$ -Fe является ферромагнитной. Именно этот факт позволил создать экспериментальную установку, в основу которой был положен магнитометрический метод Б.А. Садикова, используемый для исследования фазовых превращений в сталях [16], мо-

дифицированный с учетом специфики поставленных в работе задач, т.е. с необходимостью проведения обработки сплавов типа  $R_2Fe_{17}$  в атмосфере водорода и в вакууме при относительно высоких температурах (до 800-900 °С).

Перед подачей в рабочую камеру водород очищался от примесей с помощью фильтра изотопов водорода с диффузионным фильтрующим элементом трубчатого типа из сплава палладия В-2 [17,18]. Нагрев диффузионного фильтра производился с помощью электропечи, питаемой постоянным током, до температуры 500 °С.

Блок регистрации относительного количества фаз в ходе превращений изображен на рис. 3. Он состоит из намагничивающей катушки 1, создающей переменное магнитное поле и состоящей из 5000 витков медного провода диаметром 0,45 мм; двух идентичных измерительных катушек 2, расположенных вокруг рабочей камеры 3 и имеющих по 4500 витков медного провода сечением 0,18 мм и включенных встречно друг другу; стабилизированного блока питания С-0,5Э намагничивающей катушки 4; цифрового вольтметра Ф-564, используемого как основной измерительный прибор; регистрирующего самописца КСП-4 – 5. Для предотвращения перегрева измерительных катушек 2 было использовано водяное охлаждение.

В условиях проводимого эксперимента цифровым вольтметром Ф-564 регистрировалась дифференциальная ЭДС взаимной индукции  $\Delta E$ , равная разности ЭДС взаимной индукции, индуцируемых намагничивающей катушкой 1 в измерительной катушке без образца (I – рис. 3) и с

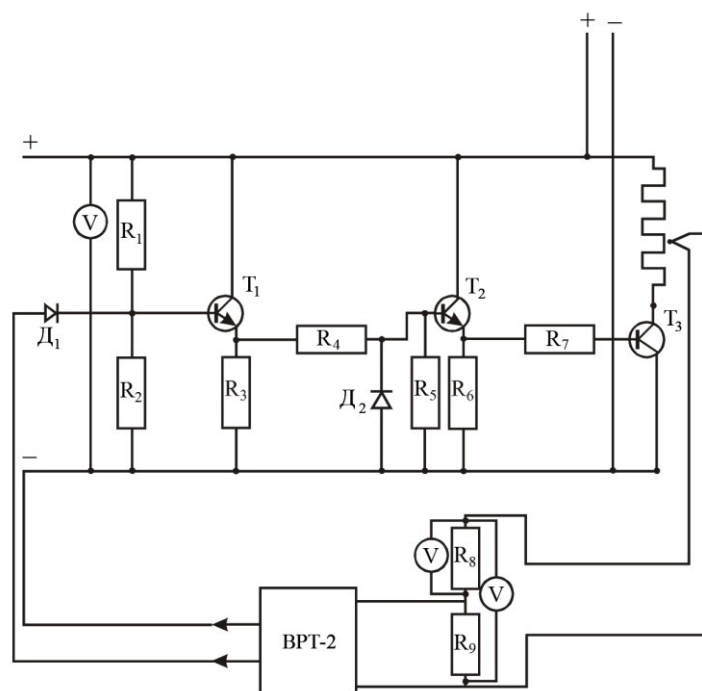


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема блока регулировки температуры

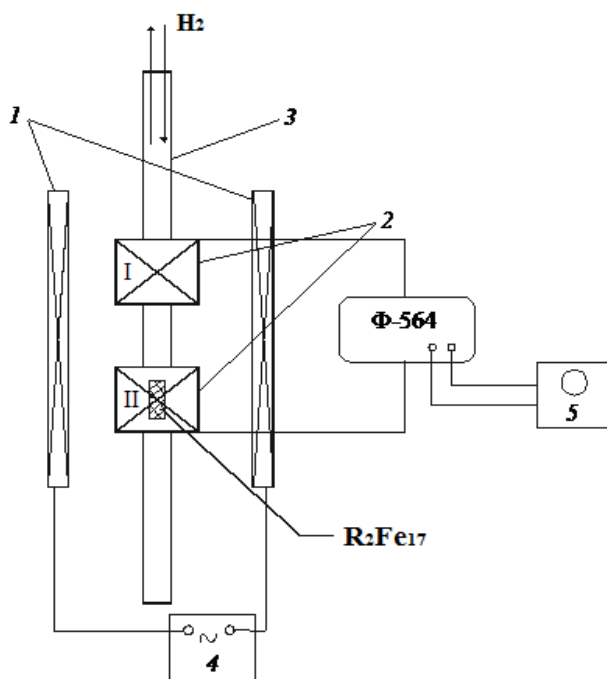


Рис. 3. Измерительная часть водородно-вакуумной установки

образцом  $R_2Fe_{17}$  (II – рис. 3), подвергаемым превращениям. При фазовом превращении в катушке II ЭДС взаимной индукции  $E_{II}$  зависит от количества ферромагнитной составляющей в образце  $R_2Fe_{17}$ .

Для калибровки установки были использованы образцы Fe (99,9 %) и  $Fe_2B$  (99,9 %). Таким образом, вышеописанный метод измерения дифференциальной ЭДС позволил непрерывно определять изменение количества ферромагнитных фаз, содержащихся в объеме образца  $R_2Fe_{17}$ , в ходе изотермических индуцированных водородом фазовых превращений.

**Выводы**

На основе магнитометрического метода Б.А. Садикова [16] была разработана и создана специальная водородно-вакуумная установка для исследования кинетики индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердых сплавах типа  $R_2Fe_{17}$  в интервале рабочих давлений водорода от 0,1 до 0,2 МПа, в вакууме до 1 Па и при температурах до 900 °С. Отлажена методика исследований прямых и обратных ИВФП в режиме непрерывного контроля их развития. Это позволит экспериментально установить основные закономерности кинетики ИВФП в магнитотвердых сплавах типа  $R_2Fe_{17}$ , а также исследовать влияние температуры и давления водорода на кинетику изотермических прямых и обратных ИВФП в данных сплавах, обобщить полученные экспериментальные данные в форме изотермических кинетических диаграмм фазовых превращений.

**Список литературы**

1. Mandal, K. The study of magnetocaloric effect in  $R_2Fe_{17}$  (R=Y, Pr) alloys / K. Mandal [et al.] // Phys. D.: Appl. Phys. – 2004. – Vol. 262. – No.19. – P. 26-28.
2. Coehoorn, R. Meltspun permanent magnet materials containing  $Fe_3B$  as the main phase / R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. –Vol.80. – Issue 1. – P. 101-104.
3. Булык, И.И. Влияние водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава KC37 ( $SmCo_5$  – основа) / И.И. Булык [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – Т.23. – №4. – С. 67-82.
4. Gutfleisch, O. Texture inducement during HDDR-processing of NdFeB / O. Gutfleisch [et al.] // IEEE Trans. Magn. – 2002. – Vol.38. – P. 2958-2967.
5. Honkura, Y. Proc. 18th Int. Workshop on High Performance Magnets and their Applications. – Annecy, France (on CD). – 2004. – P. 559-565.
6. Gutfleisch, O. Characterisation of solid-HDDR processed  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  alloys by means of electron microscopy / O. Gutfleisch [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol.147. – P. 320-330.
7. Goltsov, V.A. Hydrogen treatment (processing) of materials: current status and prospects // J. Alloys Comp. – 1999. – Vol.293-295. – P. 844-857.
8. Гольцов, В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами. – М.: Наука, 1987. – С. 264-292.
9. Goltsov, V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on Metal Science and Engineering // Materials Science and Engineering. – 1981. – Vol.49. – No.2. – P. 109-125.
10. Goltsov, V.A. Hydrogen treatment of niobium: strengthening and structural changes / V.A. Goltsov, V.M. Dekanenko, N.N. Vlasenko // Materials Science and Engineering. – 1990. – Vol.129A. – P. 239-247.
11. Goltsov, V. A. Hydrogen phase "naklep" and hydrogen treatment of niobium / V.A. Goltsov, N.N. Vlasenko // Int. J. Hydrogen Energy. – 1997. – Vol.22. – No.2/3. – P. 151-159.
12. Гольцов, В.А. Разрушение водородом сплава  $LaNi_5$  / В.А. Гольцов, А.Ф. Волков, Л.В. Шевченко // Изв. вузов. Цветн. Metallургия. – 1985. – №2. – С. 80-83.
13. Harris, I.R. The hydrogen decrepitation of an  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  magnetic alloy / I.R. Harris, C. Noble, I. Bailey // J. Less-Common Metals. – 1985. – Vol.106. – No.1. – P. 1-4.
14. Вербецкий, В.Н. Синтез и свойства много-

- компонентных гидридов металлов: автореф. дисс. д-ра хим. наук: 02.00.01 / Вербецкий Виктор Николаевич. – М.: МГУ, 1998. – 73 с.
15. Мишин, Д.Д. Магнитные материалы. – М.: Высшая школа, 1991. – 384 с.
16. Лившиц, Б.Г. Физические свойства черных металлов и методы их испытаний. – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1937. – 253 с.
17. Гольцов, В.А. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водород / В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1977. – №4. – С. 117-120.
18. Гольцов, В.А. Диффузионные фильтры изотопов водорода / В.А. Гольцов, А.Ф. Волков // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: сборник докладов IV международной конференции ИИИМ'10, 5-10 июля 2010 г., г. Воронеж. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. – С. 283-286.

**E.V. Dodonova, V.A. Goltsov /Dr. Sci. (Eng.)/**  
Donetsk National Technical University (Donetsk)

### EXPERIMENTAL EQUIPMENT FOR STUDYING HYDROGEN-INDUCED PHASE TRANSFORMATIONS IN INTERMETALLIC ALLOYS OF THE $R_2Fe_{17}$ TYPE ( $R=Sm, Y$ )

**Background.** Hydrogen treatment of alloys, which is based on rare-earth and transition metals of the  $R_2Fe_{17}$  type ( $R=Sm, Y$ ) is a promising and effective method of increasing the magnetic properties of alloys used for the production of permanent magnets. One of the most common methods of hydrogen treatment is the HDDR-process (Hydrogenation–Decomposition–Desorption–Recombination), which changes the phase-structural state of hard magnetic alloys and improves their properties. The main aim of studying the kinetic features of hydrogen-induced phase transformations in hard magnetic alloys for permanent magnets is an isothermal kinetic diagrams construction and determination of the optimal parameters of hydrogen treatment of alloys with their help, and also detection of the main factors, which determine the development of these transformations.

**Materials and/or methods.** To solve the problem set in the paper, the experimental hydrogen-vacuum equipment designed and manufactured. It provides the opportunity to study the kinetics of hydrogen-induced phase transformations in the working pressure range of hydrogen from 0.1 to 0.2 MPa, in vacuum to  $\approx 1$  Pa and at temperatures up to 900 °C. The method for new phase registration during phase transformations based on the fact that the initial alloys are paramagnetic in the temperature range 610-760 °C and the  $\alpha$ -Fe phase is ferromagnetic. The Sadikov's magnetometric method applied to phase transformations in steels studying modified taking into account the specific nature of the tasks assigned to the paper.

**Results.** Special hydrogen-vacuum experimental equipment developed and created on the basis of the Sadikov's magnetometric method. It makes it possible to study the kinetics of hydrogen-induced phase transformations in magnetically hard alloys of the  $R_2Fe_{17}$  type in the range of hydrogen working pressures from 0.1 to 0.2 MPa, in vacuum to  $\approx 1$  Pa and at temperatures up to 900 °C. In the paper given the basic schemes of the hydrogen-vacuum and measuring part of the experimental equipment, as well as the scheme of the temperature adjustment unit.

**Conclusion.** The importance of studying the hydrogen-induced phase transformations kinetics in  $R_2Fe_{17}$  type hard magnetic alloys substantiated. The experimental hydrogen-vacuum equipment developed, constructed and tested. It will allow establishing regularities of the explored direct and reverse transformations at various temperatures, hydrogen pressures, and also in vacuum.

**Keywords:** phase transformations, hydrogen treatment, HDDR-process, intermetallic alloys  $Sm_2Fe_{17}$ ,  $Y_2Fe_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14B}$ .

#### Сведения об авторах

##### Е.В. Додонова

SPIN-код: 2947-1431  
Author ID: 959006  
ORCID iD: 0000-0002-6772-3815  
Телефон: +380 (71) 334-94-71  
Эл. почта: heldon77@yandex.ru

##### В.А. Гольцов

SPIN-код: 4037-2613  
Author ID: 523497  
ORCID iD: 0000-0001-8192-136X  
Телефон: +380 (62) 312-97-50  
Эл. почта: goltsov@physics.donntu.org

Статья поступила 19.03.2018 г.

© Е.В. Додонова, В.А. Гольцов, 2018  
Рецензент д.т.н., проф. А.Б. Бирюков