

УДК 533.72+669.017.3+669.788

ВПЛИВ СОРБЦІЇ ВОДНЮ НА КІНЕТИКУ ФАЗОВОГО РОЗПАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ RFe_2

А. Г. ВАСИЛЬЄВ

Донецький національний технічний університет

В реальному часі досліджено сорбцію водню інтерметалідом RFe_2 ($R - Dy, Tb$) та викликаний нею фазовий розпад в інтервалі тиску 5,4...16,2 кПа і температури 450...600°C. Виявлено вплив дисперсності зразка на швидкість фазового розпаду та визначено зміну концентрації водню в інтерметаліді під час фазового перетворення. Концентрація водню в частині інтерметаліду, що не розпався на фази RH_2 і α -Fe, змінюється на початку та всередині перетворення і є сталою наприкінці розпаду. Отримані емпіричні енергії активації фазового розпаду інтерметалідів (48...60 кДж/моль).

Ключові слова: водень, інтерметалідна сполука, сорбція, фазовий розпад, кінетика.

Сплави металів тербію і диспрозію із залізом утворюють інтерметалідні сполуки, і одна з них RFe_2 . Інтерметаліди RFe_2 ($R - Tb, Dy$) активно взаємодіють з воднем, поглинаючи його у великій кількості. R-компонент інтерметалідної сполуки здатний утворювати стійкі гідриди, залізо ж погано розчиняє водень. Ця суттєва різниця у взаємодії R і Fe з воднем є причиною фазових перетворень інтерметалідів RFe_2 .

Спосіб водневої обробки істотно впливає на процеси, які відбуваються в інтерметалідах. Так, коли здійснюють нагрів від кімнатної температури RFe_2 у водні, то спочатку спостерігають інтенсивну сорбцію водню. Вона спричиняє механічне руйнування крупних частинок матеріалу та утворення дрібних складу RFe_2H_x . Далі, за вищих температур, спостерігають фазовий перехід кристалічного сплаву RFe_2H_x в аморфний стан. Подальше збільшення температури зумовлює спочатку виділення гідридної фази RH_2 , а потім α -заліза. Отже, в інтерметаліді відбувається дифузійний фазовий розпад. Нові фази зароджуються і зростають в насиченій воднем аморфній фазі RFe_2H_x [1].

Якщо вплив водню на інтерметаліди RFe_2 починається за температури вище 450°C, то вони розпадаються на фази RH_2 і α -залізо. Але індуковане так їх фазове перетворення розвивається за механізмом одночасного зародження та зростання фаз RH_2 і α -заліза з кристалічної матричної фази [2–4]. Коли водневу обробку інтерметаліду RFe_2 здійснюють за аналогічних умов, сорбція водню і фазовий розпад розвиваються паралельно, тому сорбція є ланкою фазового перетворення і може істотно впливати на кінетику розпаду. Мета роботи – дослідити кінетику сорбції водню інтерметалідом RFe_2 у зв'язку з фазовим розпадом.

Матеріали для досліджень і спосіб водневої обробки. Зразки виготовлені з електролітичного заліза 99,99% чистоти та рідкоземельних металів Tb і Dy 99,9% чистоти. Інтерметаліди виплавили в атмосфері аргону, використовуючи індукційну піч. Потім сплави гомогенізували у вакуумі за температури 1000°C впродовж 24 h. Досліджені такі інтерметаліди: $TbFe_2$, Tb_2DyFe_6 , $TbDyFe_4$, $TbDy_2Fe_6$, $DyFe_2$.

Маса зразка 0,1 g. Співвідношення об'єму реакційної камери і маси інтерметаліду гарантувало стабільність тиску водню. Перед обробкою інтерметалід акти-

Контактная особа: А. Г. ВАСИЛЬЄВ, e-mail: vasiliev@dn.farlep.net

ували до сорбції водню. Його у вакуумі (тиск залишкових газів не перевищував 10^{-4} Pa) нагрівали до 600°C і витримували за цієї температури 1 h. Потім температуру знижували до значення, за якого виконували водневу обробку. У реакційну камеру напускали водень впродовж 1...1,5 min безпосередньо через мембрану з паладієвого сплаву. Перетворення відбувалось в ізотермічних умовах.

За температури вище 447°C (точка Кюрі для TbFe_2 , для інших сплавів вона нижча) інтерметалід і гідрид RH_2 – парамагнетики, α -залізо – феромагнетик. В експерименті фіксували появу і зростання α -заліза в зразку, використовуючи його магнетні властивості. Це давало змогу отримувати кінетичні криві, пов'язані з перетворенням в матеріалі [2].

Фазовий аналіз продуктів водневої обробки свідчив про повне завершення фазового розпаду. У всіх сплавах після водневої обробки були присутні фази α -Fe, RH_2 і відсутня вихідна фаза RFe_2 . Це дало змогу нормувати кінетичні криві фазового розпаду.

Дисперсність зразка і швидкість фазового розпаду. Під час проведення експериментів зауважили, що кінетичні криві фазового розпаду зразків, які знаходяться в однакових умовах (температура ізотермічної витримки і тиск водню), можуть значно відрізнятись. Для цих зразків був відсутній контроль дисперсності матеріалу.

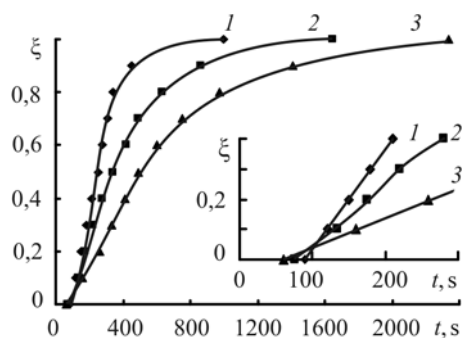
Сплави RFe_2 – крихкі матеріали. Перед водневою обробкою великі частини сплаву механічно руйнували. Потім отриманий матеріал послідовно просіювали через ситечка. Основна маса матеріалу (80...90%) мала фракції з розміром частинок 0,4...0,6 mm, а маса зразка для одного експерименту $0,1 \text{ g} \pm 2 \text{ mg}$.

Для з'ясування впливу дисперсності матеріалу на кінетику фазового розпаду провели низку експериментів зі зразками, розміри частинок яких істотно відрізнялись. Експерименти проводили з інтерметалідом Tb_2DyFe_6 за температури ізотермічної витримки 600°C і тиску водню 16,2 kPa. Перший зразок – матеріал з розміром частинок 0,4...0,6 mm (рис. 1, крива 1). Другий (рис. 1, крива 2) складався з шести частинок неправильної форми, приблизно однакових за масою (16...17 mg) та розмірами (1,2...1,5 mm), а третій (рис. 1, крива 3) – з двох масою 47 і 52 mg та розмірами 2,5...3,0 mm.

Найшвидше фазовий розпад почався в третьому зразку (через 60 s після напуску водню), потім – в другому (75 s) і найпізніше – в першому (90 s). Але вже за 10% перетворення перший зразок (120 s) випереджає на 20 s другий і на 40 s третій. Надалі випередження фазового розпаду в першому зразку збільшувалося. Для 50% його перетворення потрібно 240 s, для другого – 340 s і третього – 480 s. 90% фазового розпаду першого зразка відбулося за 450 s, другого – за 860 s і третього – за 1720 s. ξ – ступінь завершеності перетворення.

Рис. 1. Нормовані кінетичні криві фазового розпаду інтерметаліду Tb_2DyFe_6 для зразків, складених з частинок, різних за розмірами: 1 – 0,4...0,6 mm; 2 – 1,2...1,5 mm; 3 – 2,5...3 mm.

Fig. 1. Normalized kinetic curves of phase transformation of intermetallic compound Tb_2DyFe_6 for patterns with different dispersion: 1 – 0.4...0.6 mm; 2 – 1.2...1.5 mm; 3 – 2.5...3 mm.



Як бачимо, фазовий розпад найповільніше розвивався в зразку, що складався з найбільших частинок. Зменшення їх розмірів призвело до прискорення перетворення. Отже, його швидкість залежить від розмірів частинок зразка. Надалі вирішили використовувати матеріал з розмірами частинок 0,4...0,6 мкм.

Фазовий розпад. Нормовані кінетичні криві фазового розпаду інтерметалідів RFe_2 в інтервалах тиску 5,4...16,2 кПа і температури 450...600°C мають такі загальні риси: перетворення починається після закінчення інкубаційного періоду; під час розпаду від 0 до 10% швидкість перетворення плавно зростає і, досягнувши певного значення, не змінюється до 70%; після 70% швидкість починає спадати і в кінці перетворення прямує до нуля (рис. 2).

Аналіз кінетичних кривих розпаду, проведеного за різних температур, показав, що фазовий розпад інтерметалідів RFe_2 в інтервалі температур 450...600°C – процес, що термічно активувався (рис. 3). Збільшення температури ізотермічної витримки призводить до прискорення перетворення. Швидкість фазового розпаду на всіх етапах нелінійно зростає з підвищенням температури [2]. Збільшення тиску водню в реакційній камері також прискорює фазовий розпад [3].

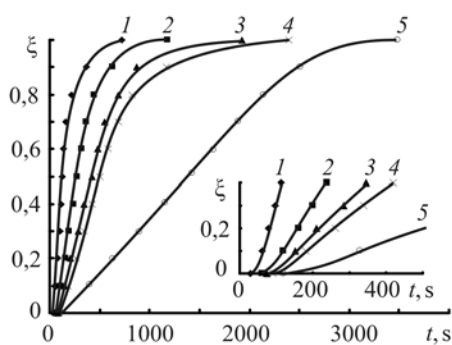


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Нормовані кінетичні криві фазового розпаду інтерметалідів за тиску $P = 16,2$ кПа і температури $T = 600^\circ\text{C}$: 1 – $TbFe_2$; 2 – Tb_2DyFe_6 ; 3 – $TbDyFe_4$; 4 – $TbDy_2Fe_6$; 5 – $DyFe_2$.

Fig. 2. Normalized kinetic curves of phase transformation of intermetallic compounds at pressure $P = 16.2$ kPa and temperature $T = 600^\circ\text{C}$: 1 – $TbFe_2$; 2 – Tb_2DyFe_6 ; 3 – $TbDyFe_4$; 4 – $TbDy_2Fe_6$; 5 – $DyFe_2$.

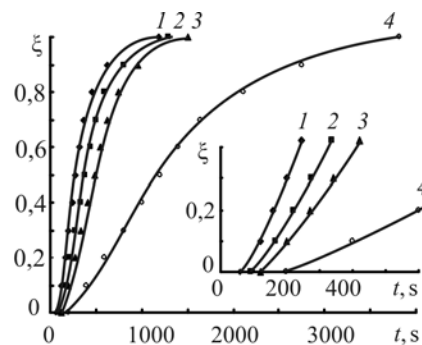


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Нормовані кінетичні криві фазового розпаду інтерметаліду Tb_2DyFe_6 за тиску $P = 16,2$ кПа та температури $T = 600^\circ\text{C}$ (1); 550°C (2); 500°C (3); 450°C (4).

Fig. 3. Normalized kinetic curves of phase transformation of intermetallic compounds Tb_2DyFe_6 at $P = 16.2$ kPa and temperature $T = 600^\circ\text{C}$ (1); 550°C (2); 500°C (3); 450°C (4).

Взаємодію інтерметаліду з воднем можна описати за допомогою рівняння реакції виду



Ліва частина рівняння враховує початкові умови – перед напуском водню в реакційну камеру його концентрація всередині інтерметаліду дорівнює нулю. Права – відображає остаточний результат взаємодії інтерметаліду з газоподібним воднем. Частина водню розчинилася в матеріалі. Це призвело до розпаду інтерметаліду на фази гідриду RH_2 і α -заліза, а водень, що залишився, оточує матеріал. Середина рівняння враховує умови розвитку фазового розпаду. Він протікає в матеріалі, який містить певну кількість розчиненого водню (RFe_2H_x) і оточений ззовні воднем (H_2). Це зовсім не означає, що фазовому розпаду передують утворення твердого розчину RFe_2H_x постійної концентрації. Припускаємо, що концентрація

ція водню у середині частини інтерметаліду, що не розпався, непростійна. Реакція відбувається в ізольованому об'ємі. Отже, кількість реагуючої речовини незмінна і швидкість фазового розпаду можна подати рівнянням

$$V = k(T)C_{\text{RFe}_2}P_{\text{H}_2}C_{\text{H}}, \quad (2)$$

де $k(T)$ – константа швидкості реакції; C_{RFe_2} – відносна частка інтерметаліду, що не розпався; P_{H_2} – тиск водню; C_{H} – середня концентрація водню, який розчинився в частині інтерметаліду, що не розпався на фази. Оскільки тиск водню під час розпаду практично незмінний, то швидкість перетворення залежить від двох величин: відносної частки інтерметаліду, що не розпався, і середньої концентрації водню в ній. Температурна залежність швидкості процесу відображена в константі швидкості реакції. Для термічно активованої реакції ця залежність визначена рівнянням Арреніуса. Враховуючи це, отримуємо співвідношення

$$\ln V = \ln(AC_{\text{RFe}_2}P_{\text{H}_2}C_{\text{H}}) - E_a / RT. \quad (3)$$

Згідно з рівнянням (3), логарифм швидкості перетворення лінійно залежить від зворотної температури. Швидкості перетворень, які одержали з експерименту і співвідношення (3), використали для визначення емпіричних енергій активації E_a фазового розпаду інтерметалідів RFe_2 . Методом найменших квадратів отримані параметри рівняння (3), завдяки яким встановлені емпіричні енергії активації для індукованого воднем фазового розпаду інтерметалідів RFe_2 . Результати розрахунків для TbFe_2 : $P = 16,2$ кПа, $E_a = 59,4$ кДж/моль; $P = 10,8$ кПа, $E_a = 51,0$ кДж/моль; $P = 5,4$ кПа, $E_a = 48,7$ кДж/моль. Для інших інтерметалідів енергії активації такі: Tb_2DyFe_6 – 54,0; 50,7; 59,5 кДж/моль; TbDyFe_4 – 51,6; 56,1; 48,9 кДж/моль; TbDy_2Fe_6 – 48,5; 60,0; 50,7 кДж/моль; DyFe_2 – 55,3; 52,8 і 60,0 кДж/моль.

Значення енергії активації для індукованого воднем фазового розпаду інтерметалідів – в межах 48...60 кДж/моль. Вони можуть відповідати енергіям активації хемосорбції або дифузії водню через гідридну область зразка [5]. Але індукований воднем фазовий розпад інтерметалідів пов'язаний з дифузією R і Fe. Для об'ємної дифузії атомів заліза в залізі енергія активації 200...300 кДж/моль, а на межах зерен приблизно в два рази менша [6] ≈ 100 кДж/моль.

Кінетика сорбції водню інтерметалідом і фазовий розпад. Досліджуючи кінетику сорбції водню інтерметалідами під час фазового розпаду, збільшили масу зразка і змінили схему напуску водню в реакційну камеру. До вакуумно-водневої установки приєднали резервуар, заздалегідь наповнений очищеним воднем. Напуск водню в реакційну камеру здійснювали з цього резервуару впродовж 1...2 с.

Під час експерименту паралельно реєстрували розвиток фазового розпаду та зміну тиску в реакційній камері. Наведено (рис. 4) результати експерименту сорбції водню інтерметалідом Tb_2DyFe_6 у зв'язку з фазовим розпадом. Зміну середньої концентрації атомів водню в матеріалі, що не розпався на фази (рис. 4с), розраховували так. Спочатку визначали зміну тиску в реакційній камері, необхідного для утворення відповідної кількості гідриду RH_2 . Потім цю величину віднімали від показника загального пониження тиску. Залишок давав частку водню, що розчинився в матеріалі, в якому перетворення ще не закінчилось.

Дослідження кінетики сорбції водню показали, що концентрація атомів водню спочатку зростає під час розпаду і досягає максимуму $C = 0,52$ Н/М за ступеня завершеності перетворення $\xi = 0,7$. Потім, коли $\xi = 0,8$, вона знижується до значення 0,48 Н/М і не змінюється до кінця перетворення. Проте цей невеличкий максимум знаходиться в межах похибки експерименту і доцільно стверджувати, що концентрація водню в частині матеріалу, де перетворення ще не закінчилось, на початку зростає, а наприкінці ($\xi > 0,7$) не змінюється. Вочевидь, що фазовий

розпад інтерметаліду на початку ($\xi < 0,7$) відбувається в нестационарних умовах. Кінетика сорбції водню не встигає наситити ним матеріал. Середня концентрація водню в частинах матеріалу, де перетворення не завершено, не встигає досягти рівноважної концентрації, яка можлива за таких значень тиску і температури. За досягнення 70% перетворення області нових фаз зникають, а інтерметалід оточують області α -Fe і RH_2 . Умови сорбції водню погіршуються, і внаслідок цього концентрація його атомів не змінюється, або навіть зменшується.

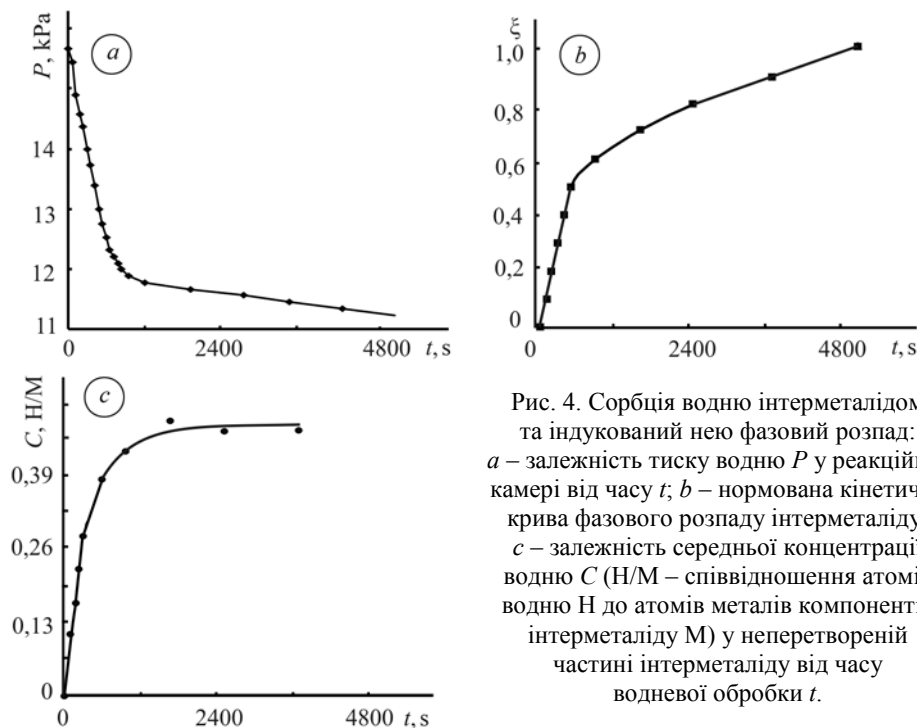


Рис. 4. Сорбція водню інтерметалідом та індукований нею фазовий розпад: *a* – залежність тиску водню P у реакційній камері від часу t ; *b* – нормована кінетична крива фазового розпаду інтерметаліду; *c* – залежність середньої концентрації водню C (H/M – співвідношення атомів водню H до атомів металів компонентів інтерметаліду M) у неперетвореній частині інтерметаліду від часу водневої обробки t .

Fig. 4. Hydrogen sorption by intermetallic compound RFe_2 with the respect to phase transformation: *a* – dependence of hydrogen pressure, P , in a reaction chamber on time, t ; *b* – the normalized kinetic curve of phase disintegration of intermetallic compound; *c* – dependence of average concentration of hydrogen, C , (H/M – ratio of hydrogen H atoms to the atoms of metals of intermetallic compound M components) in not transformed part of the intermetallic compound on time of hydrogen treatment, t .

Дослідження кінетики сорбції водню у зв'язку з фазовим розпадом також пояснюють залежність швидкості розпаду від розмірів частинок матеріалу. Зразки, складені з дрібніших частинок, мають більшу поверхню, що сприяє сорбції водню, а тому фазове перетворення в них розвивається швидше.

Фазовий розпад інтерметалідів RFe_2 для інтервалу $\xi = 0,1 \dots 0,7$ відбувається з постійною швидкістю. Це можливо, згідно з формулою (2), коли під час перетворення залишається сталим добуток відносної частки інтерметаліду, що не розпався, на середню концентрацію водню в ній. Оскільки ця частка під час розпаду зменшується, то середня концентрація атомів водню повинна зростати, що і спостерігали.

Енергія активації фазового розпаду інтерметалідів RFe_2 добре узгоджується з енергією активації сорбції водню [1]. Поведінка концентрації водню в інтерметаліді під час розпаду, максимум якої спостерігали при 70%-му перетворенні, узгоджується з рівнянням (2). Швидкість перетворення зростає із збільшенням поверхні інтерметаліду. Всі перераховані вище чинники дають змогу стверджувати, що сорбція водню контролює кінетику розпаду за цих умов. Проте не слід

забувати, що в експерименті відслідковується зростання кількості заліза в матеріалі. Це збільшення не можливе без дифузії атомів заліза. Отже, спостерігають прискорення дифузії атомів заліза в матеріалі зі зростанням температури. Визначені енергії активації, в першу чергу, відповідають енергії активації дифузії атомів заліза за цих умов, але не параметрам, наведеним в праці [6]. Доведено [7–9], що зростання концентрації атомів водню повинно призводити до збільшення концентрації вакансій на вузлах кристалічної решітки і, як наслідок, безумовно прискорити дифузію атомів заліза.

Сорбція водню і фазовий розпад інтерметаліду – взаємопов'язані процеси. Розвиток сорбції прискорює фазовий розпад.

ВИСНОВКИ

В реальному часі досліджено сорбцію водню і пов'язаний з нею фазовий розпад інтерметалідів RFe_2 . Встановлено: емпіричні енергії активації фазового розпаду (48...60 kJ/mol); фазовий розпад розвивається швидше в зразках, що складаються з менших частинок; сорбція водню відбувається впродовж всього фазового розпаду; концентрація водню в частині матеріалу, що не розпався на фази RH_2 і α -Fe, збільшується на початку і всередині перетворення (до $\xi = 0,7$) і не змінюється наприкінці.

РЕЗЮМЕ. В реальном времени исследована сорбция водорода интерметаллидом RFe_2 ($R - Dy, Tb$) и вызванный ею фазовый распад в интервале давлений 5,4...16,2 kPa и температур 450...600°C. Выявлено влияние дисперсности образца на скорость фазового распада. Определено изменение концентрации водорода в интерметаллиде в процессе фазового превращения. Концентрация водорода в не распавшейся части интерметаллида изменяется в начале и середине превращения и неизменна в конце развития распада. Получены эмпирические энергии активации фазового распада интерметаллидов (48...60 kJ/mol).

SUMMARY. Hydrogen sorbtion by intermetallic compaund RFe_2 ($R - Dy, Tb$) was studied in real-time. Hydrogen induced phase decomposition was investigated at pressures 5.4...16.2 kPa and temperatures 450...600°C. The influence of specimen dispersion on kinetics of phase decomposition is established. The change of hydrogen concentration in intermetallic compaund is determined in the phase transformation process. Concentration of hydrogen in the non-decomposed part of intermetallic compaund changes at the beginning and in process of decomposition and is the constant at the final stage. The empiric values of the phase decomposition activation energies of intermetallic compaund were obtained (48...60 kJ/mol range).

1. *Aoki K.* Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. V.A. Goltsov. – Donetsk; Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – P. 353–365.
2. *Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound $TbFe_2$* / V. A. Goltsov, A. G. Vasiljev, N. N. Vlasenko, D. Fruchart // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – **24**, № 7–9. – P. 909–912.
3. *Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound $TbFe_2$* / A. G. Vasiljev, N. N. Vlasenko, V. A. Goltsov, D. Fruchart // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 1999. – **21**, № 11. – P. 87–89.
4. *Власенко Н. Н., Васильев А. Г.* Индуцированный водородом фазовый распад интерметаллида $TbFe_2$ // ФТВД. – 2004. – **12**, № 2. – С. 102–107.
5. *Гельд П. В., Рябов Р. А.* Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
6. *Ларионов Л. Н., Исайчев В. И.* Диффузия в металлах и сплавах: Справ. – К.: Наук. думка, 1987. – 512 с.
7. *Смирнов А. А.* Теория вакансий в сплавах внедрения // Укр. фіз. журн. – 1992. – **37**, № 8. – С. 1188–1212.
8. *Impurity-induced host-lattice vacancies in metals and interstitial alloys* / V. M. Bugaev, V. A. Tarenko, C. L. Tsynman et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – **24**, № 2. – P. 135–140.
9. *Fukai Y.* Formation of the superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // J. of Alloys and Compounds. – 1995. – **221**. – P. 35–42.

Одержано 15.07.2010