

PACS: 64.80.-v, 64.75.+g, 81.40.-z

А.Г. Васильев

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА ТЕРФЕНОЛ-Д

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина
E-mail: vasiliev@dn.farlep.net

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2011 года

Экспериментально исследовано влияние давления водорода на скорость процесса фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д ($Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$) при температуре 600 °С. Установлено, что при понижении давления с 16.2 до 1.6 кПа скорость фазового распада монотонно уменьшается на всех этапах превращения. Наиболее существенно скорость падает при понижении давления с 10.8 до 5.4 кПа. В целом в интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада уменьшается в 50 раз.

Ключевые слова: терфенол-Д, фазовый распад, скорость, давление водорода, водородная обработка

Введение

В настоящее время большой интерес вызывают исследования сплавов, обладающих гигантской магнитострикцией. Это связано с возможностью широкого применения таких материалов для производства мощных приводов малых перемещений (например, адаптивной оптики крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей и т.п. К данным материалам относятся сплавы лантаноидов тербия и диспрозия с железом [1].

Чтобы успешно применять редкоземельные магнитострикционные материалы, важно устранить вредное влияние очень большой магнитной анизотропии. Для получения высоких значений магнитострикции в интерметаллических соединениях при небольших полях и комнатной температуре необходимо минимизировать константу одноионной анизотропии. Этого удастся достичь в интерметаллическом соединении $Tb_{0.33}Dy_{1-0.33}Fe_2$ (терфенол-Д), так как $TbFe_2$ и $DyFe_2$ имеют разные знаки констант анизотропии [1].

Терфенол-Д – хрупкий материал, плохо поддающийся механической обработке. Для изготовления изделий используют порошки этого материала.

Но механический размол сплава не пригоден, поскольку материал легко окисляется в воздухе и теряет свои уникальные свойства.

Терфенол-Д способен поглощать водород в больших количествах. При этом слитки разрушаются, и образуются порошки, необходимые для изготовления изделий. Однако, попав внутрь сплава, водород покидает его при более высокой температуре. Нагрев сплава, насыщенного водородом, сопровождается фазовыми превращениями: аморфным; распадом сплава на фазы RH_2 и $\alpha\text{-Fe}$; рекомбинацией начального состава сплава [2,3]. Такую водородную обработку принято называть HDDR-процессом. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры [4].

Фазовый распад интерметаллида является центральной частью HDDR-процесса. Ранее изучено влияние температуры и давления водорода на фазовый распад интерметаллида TbFe_2 [5,6]. В данной работе исследовано влияние давления водорода на скорость фазового распада $\text{Tb}_{0.33}\text{Dy}_{0.67}\text{Fe}_2$. Полученные результаты представляют несомненный интерес для развития технологии водородной обработки, для построения и развития моделей диффузионных фазовых превращений в конденсированном состоянии.

Материал для исследований и способ водородной обработки

Материалы для исследований получили из электролитического железа 99.99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy с 99.9% чистоты. Интерметаллид выплавляли в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученные сплавы гомогенизировали в вакууме при температуре 1000°C в течение 24 h.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0.1 g. Соотношение объема реакционной камеры и массы образца гарантировало стабильность давления водорода при фазовом распаде.

Перед обработкой образец активировали к сорбции водорода. Его помещали в вакуум (давление остаточных газов не превышало 10^{-6} torr), нагревали до 600°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 h. Затем в реакционную камеру напускали водород непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. Водородную обработку проводили при таких давлениях водорода в реакционной камере: 16.2, 10.8, 5.4, 2.7, 1.6 kPa. Время напуска водорода составляло 1–2 min. Превращение протекало в изотермических условиях.

Для наблюдения фазового распада в реальном времени изготовили специальную установку, основным элементом которой является узел датчика. Он состоит из модулирующей катушки, создающей слабое переменное магнитное поле, и индуктивного датчика. Датчик состоит из двух одинаковых катушек, включенных встречно. В одну половину датчика помещали ампулу с образцом. При температуре, превышающей 450°C, терфенол-Д и гидрид редкоземельного металла являются парамагнетиками, α -железо – ферромаг-

нетиком, поэтому перед водородной обработкой в индуктивном датчике наводили эдс низкого уровня.

После напуска водорода в образце начинался фазовый распад. В процессе фазового распада в образце появлялось α -железо, баланс эдс различных половин датчика нарушался. Эдс индуктивного датчика увеличивалась с ростом ферромагнитной фазы в образце. Индуктивный датчик выполнен так, что величина эдс прямо пропорциональна количеству ферромагнитной фазы.

Кинетическую кривую изменения эдс индуктивного датчика нормировали на 1.0. Для этого полученный рост эдс индуктивного датчика полностью завершеного фазового распада принимали за 1.0 завершенности фазового распада. Началу фазового распада соответствовал минимальный уровень эдс, а определенной доле изменения эдс – доля завершенности процесса. Для незавершеного фазового распада за 1.0 завершенности процесса фазового распада принимали максимальное изменение эдс, которое наблюдалось в эксперименте завершеного распада при более высоком давлении водорода.

Фазовый анализ продуктов водородной обработки

Перед водородной обработкой проводили фазовый контроль сплавов, после водородной обработки – фазовый контроль полученных продуктов. Для этого выполняли рентгеноструктурный анализ проб на дифрактометре ДРОН-3. Если фазовый распад полностью завершился, на дифрактограмме присутствовали дифракционные максимумы только двух фаз – TbH_2 и α -Fe. Когда фазовый распад не завершился, на дифрактограмме продуктов водородной обработки присутствовали максимумы, соответствующие трем фазам: $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2H_x$, TbH_2 и α -Fe.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлены нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при различных давлениях. Для всех кривых характерно, что превращение начинается через некоторое время после начала напуска водорода в реакционную камеру. При $P = 16.2$ кПа начало превращения регистрируется через 90 s после напуска водорода, при $P = 10.8$ кПа – через 90 s, при $P = 5.4$ кПа – 120 s, при $P = 2.7$ кПа – 560 s, при $P = 1.6$ кПа – 2900 s. Как видим, процессы, происходящие в начале превращения, замедлились при давлениях ниже 5.4 кПа. Отсутствие такой закономерности при давлении 10.8 кПа связано с тем, что начальные стадии фазового распада происходили примерно в одинаковых условиях. В начале водородной обработки из-за способа напуска водорода в реакционную камеру давление водорода в ней одинаково возрастало в обоих экспериментах. В целом следует вывод: изменение давления водорода с 16.2 до 1.6 кПа привело к увеличению времени начала превращения в десятки раз.

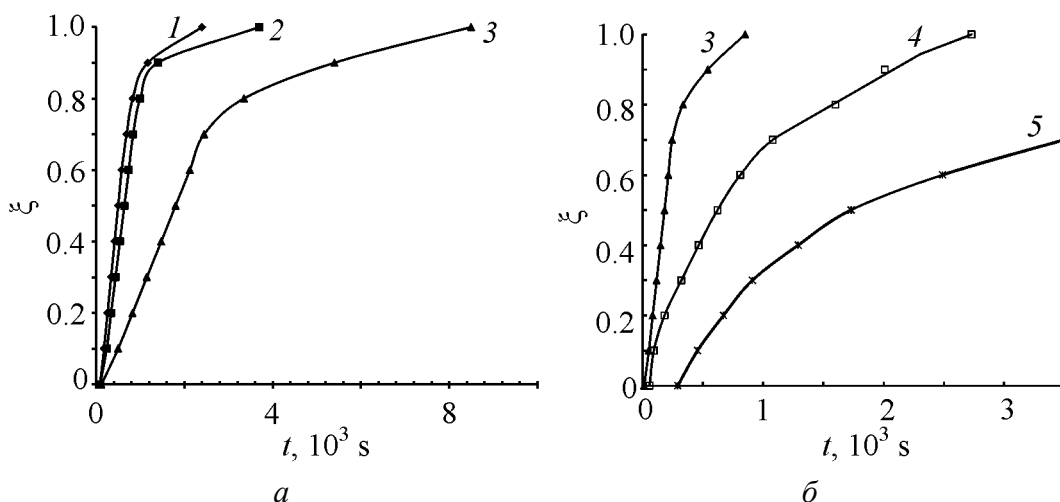


Рис. 1. Нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при температуре изотермической выдержки 600°C и давлениях водорода, кПа: 1 – 16.2, 2 – 10.8, 3 – 5.4, 4 – 2.7, 5 – 1.6

При $P = 16.2$ кПа половина превращения наблюдалась через 500 s, при $P = 10.8$ кПа – через 640 s, при $P = 5.4$ кПа – 1800 s, при $P = 2.7$ кПа – 6200 s, при $P = 1.6$ кПа – 17300 s. Как видим, время, необходимое для совершения половины превращения, монотонно возрастает при понижении давления водорода, следовательно, скорость фазового распада монотонно уменьшается при понижении давления водорода. Увеличение времени носит нелинейный характер. Это хорошо демонстрируют зависимости, представленные на рис. 2. Время, необходимое для совершения половины превращения, наиболее значительно увеличивается при понижении давления водорода с 2.7 до 1.6 кПа. Изменение давления водорода с 16.2 до 1.6 кПа замедлило процесс на данном этапе в десятки раз.

Рассмотрим, как изменяется время, необходимое для завершения превращения интерметаллида типа терфенол-Д. При давлении водорода $P = 16.2$ кПа превращение завершилось через 2400 s, при $P = 10.8$ кПа – через 3700 s, при $P = 5.4$ кПа – 8500 s, при $P = 2.7$ кПа – 27300 s. При $P = 1.6$ кПа за 10 h наблюдения фазовый распад не завершился ($\xi \approx 0.7$). Как видим, время завершения превращения монотонно возрастает при понижении давления водорода, следовательно, скорость фазового распада на данном этапе монотонно уменьшается при понижении давления водорода.

По результатам экспериментов были рассчитаны скорости фазового распада для различных этапов превращения. На рис. 3 представлены зависимости скорости от давления водорода для середины превращения ($\xi = 0.5$) и на последнем этапе ($\xi = 0.9$). Для долей превращения от 0.1 до 0.7 скорость развития фазового распада практически постоянна, поэтому зависимость скорости распада для $\xi = 0.5$ отражает картину изменений скорости в этом диапазоне долей превращения. На данном этапе превращения скорость мало меняется при изменении давления с 16.2 до 10.8 кПа (с $117 \cdot 10^{-5}$ до $100 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

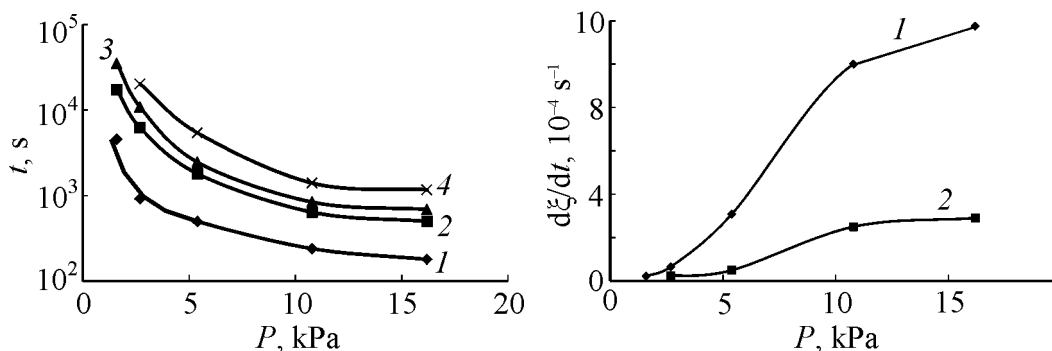


Рис. 2. Зависимости времени превращения t от давления P для различных стадий ξ : \blacklozenge – 0.1, \blacksquare – 0.5, \blacktriangle – 0.7, \times – 0.9

Рис. 3. Зависимость скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от давления водорода в реакционной камере для стадий превращения ξ : \blacklozenge – 0.5, \blacksquare – 0.9

При понижении давления до 5.4 кПа скорость распада существенно снижается и составляет $30.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. При более низких давлениях скорость фазового распада оказалась такой: при $P = 2.7 \text{ kPa}$ – $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, при $P = 1.6 \text{ kPa}$ – $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. В интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада уменьшается почти в 50 раз. На завершающем этапе превращения ($\xi = 0.9$) скорость при различных давлениях такова: при $P = 16.2 \text{ kPa}$ – $29 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $P = 10.8 \text{ kPa}$ – $25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $P = 5.4 \text{ kPa}$ – $4.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $P = 2.7 \text{ kPa}$ – $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Из этих величин следует, что в конце превращения скорость также существенно уменьшается при снижении давления с 10.8 до 2.7 кПа. Зависимость скорости от этапа превращения демонстрирует рис. 3. На заключительной стадии развития фазового распада скорость уменьшается в 4–5 раз по сравнению со скоростью в середине превращения.

Возникает вопрос: в чем заключается влияние давления водорода на кинетику превращения? В исследованном интервале давлений водорода интерметаллид не образует гидридных фаз, поэтому концентрация растворившегося водорода монотонно возрастает при повышении давления [7].

В работе [8] показано, что увеличение концентрации атомов внедрения приводит к росту концентрации вакансий на узлах кристаллической решетки, который нелинейно зависит от концентрации атомов внедрения. В результате внедрения в междоузлия атомов водорода концентрация вакансий в десятки, и даже сотни раз может превосходить равновесную концентрацию вакансий [8]. Механизм диффузии по вакансиям является главным механизмом диффузии в твердом теле. Таким образом, увеличение давления водорода способствует ускорению процесса диффузии [9].

Выводы

Экспериментально установлено, что в интервале давлений 16.2–1.6 кПа скорость фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д изменяется почти в 50 раз. Безусловно, это важно учитывать при развитии технологии

водородной обработки данного класса материалов. Физическое обоснование явления и построение его моделей требует дальнейшего развития исследований.

1. Ю.А. Фридман, Ф.Н. Клевец, А.П. Войтенко, ФТТ **52**, 1316 (2010).
2. N.K. Zaikov, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.Ye. Yermakov, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 249 (1997).
3. K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto, J. Alloys Comp. **253–254**, 106 (1997).
4. T. Takeshita, J. Alloys Comp. **193**, 231 (1993).
5. V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 909 (1999).
6. А.Г. Васильев, Н.Н. Власенко, В.А. Гольцов, Д. Фрухарт, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **21**, № 11, 87 (1999).
7. Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский, Гидридные системы, Металлургия, Москва (1992).
8. V.M. Bugaev, V.A. Tatarenko, C.L. Tsynman, B.Z. Yanchitskiy, I.M. Maksimchuk, V.G. Tkachenko, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 135 (1999).
9. Y. Fukai, J. Alloys Comp. **221**, 35 (1995).

A.G. Vasiljev

ВПЛИВ ТИСКУ ВОДНЮ НА ШВИДКІСТЬ ФАЗОВОГО РОЗПАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДА ТИПУ ТЕРФЕНОЛ-Д

Експериментально досліджено вплив тиску водню на швидкість процесу фазового розпаду інтерметаліда типу терфенол-Д ($Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$) при температурі 600°C. Встановлено, що при зниженні тиску з 16.2 до 1.6 кПа швидкість фазового розпаду монотонно зменшується на всіх стадіях перетворення. Найбільш суттєво швидкість зменшується при зниженні тиску водню з 10.8 до 5.4 кПа. На всьому дослідженому інтервалі тиску водню (16.2–1.6 кПа) швидкість фазового розпаду зменшується майже в 50 разів.

Ключові слова: терфенол-Д, фазовий розпад, швидкість, тиск водню, воднева обробка

A.G. Vasiljev

HYDROGEN PRESSURE EFFECT ON THE PHASE DECOMPOSITION RATE IN THE TERFENOL-D TYPE INTERMETALLIC COMPOUND

Hydrogen pressure effect on the phase decomposition rate in the terfenol-D type intermetallic compound $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ was studied experimentally at the temperature of 600°C. It was established that the phase decomposition rate steadily decreases at all conversion stages with pressure reduction from 16.2 to 1.6 kPa. The strongest reduction rate was observed at the pressure drop from 10.8 to 5.4 kPa. The total decomposition rate decrease over the whole pressure range (16.2 to 1.6 kPa) is about 50 times.

Keywords: terfenol-D, phase decomposition, rate, hydrogen pressure, hydrogen treatment

Fig. 1. Normalized kinetic curves of the terfenol-D type intermetallic compound phase decomposition during isothermal exposure at 600°C and hydrogen pressures, kPa: 1 – 16.2, 2 – 10.8, 3 – 5.4, 4 – 2.7, 5 – 1.6

Fig. 2. Conversion degree as a function of pressure and time: \blacklozenge – $\xi = 0.1$, \blacksquare – 0.5, \blacktriangle – 0.7, \times – 0.9

Fig. 3. Hydrogen pressure effect on the phase decomposition rate in the terfenol-D type intermetallic compound for different stages of conversion ξ : \blacklozenge – 0.5, \blacksquare – 0.9