

# ИНДУЦИРОВАННЫЙ ВОДОРОДОМ ФАЗОВЫЙ РАСПАД СПЛАВОВ RFe<sub>2</sub>: КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МОДЕЛЬ ЯВЛЕНИЯ

*А.Г. Васильев, Ю.А. Артеменко, В.А. Гольцов*

Донецкий национальный технический университет, ул. Артема, 58, Донецк 83000,  
Украина; E-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

## Annotation

Hydrogen-induced phase decomposition (HIPD) of RFe<sub>2</sub> type alloys has been studied. It is established that phase transformation of this type is to be realizing by mechanism of nucleation and growth in accordance with the scheme: RFe<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→RFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>+H<sub>2</sub>→RH<sub>2</sub>+α-FeH<sub>0,0001</sub>+H<sub>2</sub> (without amorphization of the products). At the second step of realization of this scheme there is a good correlation between additional hydrogen sorption and decomposition of RFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> (crystal). A structural mechanism of HIPD realization in a crystal particle of RFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> alloy is proposed.

## 1. Введение

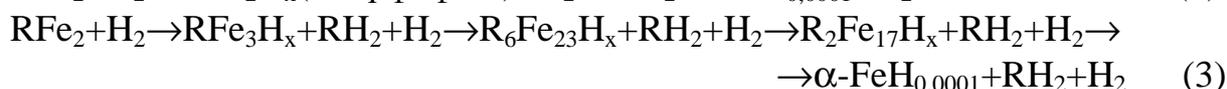
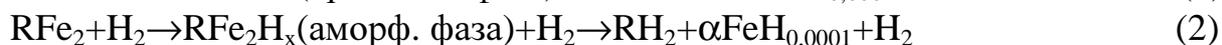
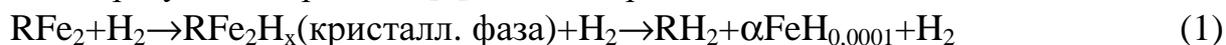
В работах [1–3] изучено влияние давления и температуры на кинетику индуцированного водородом фазового распада (ИВФР) интерметаллидов RFe<sub>2</sub>. Анализ результатов исследования кинетики ИВФР показал, что превращение развивается по механизму зарождения и роста, что предполагает диффузию атомов R и Fe, однако энергия активации превращения оказалась много меньше энергии активации самодиффузии этих атомов. Для разрешения этого противоречия были проведены дополнительные эксперименты и построена адекватная феноменологическая модель развития превращения в индивидуальной частице RFe<sub>2</sub>.

## 2. Результаты экспериментов и их анализ

Для проведения экспериментов использовали установку, описанную в работах [1–3]. Слитки сплавов RFe<sub>2</sub> подвергали механическому дроблению. Полученный после дробления материал анализировали и сортировали. Основная масса материала состояла из частиц размерами 400–600 мкм. Перед водородной обработкой образцы активировали к сорбции водорода при температуре 600°C. Затем температуру понижали до температуры эксперимента и в реакционную камеру напускали водород.

### 2.1. Структурный механизм ИВФР сплавов типа RFe<sub>2</sub>

Исходя из диаграмм состояния сплавов Tb–Fe и Dy–Fe, а так же учитывая результаты работы [4], можно предположить такие схемы ИВФР:



Исследования кинетики фазового распада в изотермических условиях, проведенные ранее [1–3], не дали полной информации о механизмах превращения. В частности, можно поставить вопрос: имеет ли место аморфное превращение интерметаллида во время фазового распада? Идет ли превращение в соответствии со схемой (1) или схемой (3)? Для ответа на эти вопросы провели исследование фазового распада  $TbFe_2$  при охлаждении.

Идея эксперимента заключается в следующем. Температуры Кюри интерметаллидов и продуктов распада (за исключением  $\alpha$ -Fe) различны и не превышают  $450^\circ\text{C}$ . Установка позволяет регистрировать температуры Кюри и, таким образом, идентифицировать все образующиеся промежуточные фазы. Охлаждая образцы в водороде от разных начальных температур и достигая одинаковой температуры, получаем фазовый распад в образцах в разной стадии превращения. При этом можно обнаружить наличие соответствующих фаз в образце. Таким образом, будет исследован фазовый состав образца на различных стадиях распада.

В нагретую реакционную камеру с образцом напускали водород и отключали нагрев. Температура в процессе эксперимента изменялась от начальной до комнатной. В образце происходил фазовый распад интерметаллида при охлаждении. Самописец фиксировал изменение ЭДС датчика установки. Амплитуда изменения ЭДС датчика установки представлена на рис. 1 в условных единицах (масштаб самописца принят за 2 единицы).

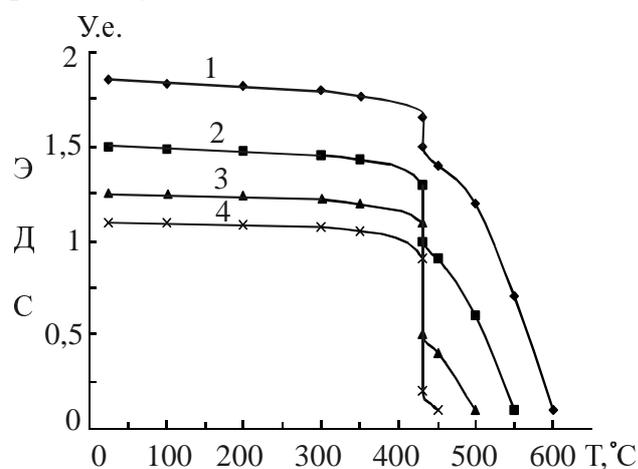


Рис. 1. Исследование фазового распада интерметаллида  $TbFe_2$  при охлаждении от начальных температур: 1 –  $600^\circ\text{C}$ ; 2 –  $550^\circ\text{C}$ ; 3 –  $500^\circ\text{C}$ ; 4 –  $450^\circ\text{C}$ .

Охлаждение интерметаллида (кривая 1) в атмосфере водорода от начальной температуры  $600^\circ\text{C}$  вызвало вначале плавный рост ЭДС в индуктивном датчике установки. При температуре близкой к  $430^\circ\text{C}$  наблюдался скачок ЭДС. Эта температура соответствует точке Кюри сплава  $TbFe_2H_x$ . Дальнейшее понижение температуры, вплоть до комнатной, привело лишь к незначительному плавному росту ЭДС. Подобный вид имеют кривые 2, 3, 4.

Совершенно очевидно, что начальный рост ЭДС датчика во всех случаях свидетельствует о появлении и росте областей  $\alpha$ -железа. При температуре близкой к  $430^\circ\text{C}$  в матричной фазе наблюдается магнитное упорядочение. Иные скачки ЭДС отсутствуют. Следовательно, во всех случаях, несмотря на разную степень распада, в сплавах не фиксировались другие магнитные фазы, отличные от исходной кристаллической фазы  $TbFe_2H_x$  и

$\alpha$ -Fe. ИВФР развивался по механизму схемы (1) одновременного зарождения и роста фаз  $TbH_2$  и  $\alpha$ -Fe из кристаллической матричной фазы.

## 2.2. Исследование корреляции между ИВФР и поглощением водорода $RFe_2$ -частицами

В качестве образца для одного эксперимента использовали навески массой 0,5 г, состоящие из частиц размером 400–600 мкм. Напуск водорода в малую реакционную камеру осуществляли из резервной емкости за 1–2 секунды. Самописец установки записывал кривую ИВФР. Одновременно ежеминутно табулировали показания манометра. Были получены взаимосвязанные кривые кинетики фазового распада и сорбции водорода интерметаллидом в процессе превращения, а также построена кривая изменения средней концентрации водорода в матричной фазе образца.

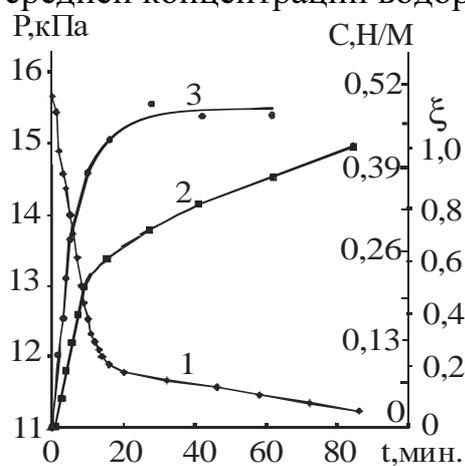


Рис. 2. Сорбция водорода интерметаллидом  $TbDy_2Fe_6$  в процессе ИВФР. 1 – давление водорода; 2 – кинетика ИВФР; 3 – концентрация водорода в матрице.

Анализ кинетических кривых фазового распада и понижения давления водорода в реакционной камере показывает, что кинетика фазового распада хорошо коррелирует с кинетикой сорбции водорода, что хорошо видно из рис. 2. Средняя концентрация водорода в матричной фазе изменяется на всех этапах превращения за исключением завершающих этапов ( $\xi > 0,7$ ). Весьма важным является то, что ИВФР начинает развиваться при весьма малых количествах ( $C = 0,014 \text{ Н/Ме}$ ) водорода поглощенных частицами  $RFe_2$ .

Сорбция водорода интерметаллидом в процессе фазового распада длится продолжительное время и оканчивается одновременно с завершением фазового распада. Предположение о том, что процесс сорбции лимитирует хемосорбция или фиковская диффузия, не объясняет столь длительный процесс сорбции. Оценки времени насыщения образца водородом не превышают 10 с, а наблюдаемое на эксперименте время порядка 80 мин. Что же управляет процессом, лимитирует процесс сорбции водорода?

Попробуем описать процесс фазового распада в пределах одной частицы. Возможны два механизма:

1. Сплав  $RFe_2$  становится не стабильным при поглощении очень малых количеств водорода, при этом появляются зародыши  $\alpha$ -Fe и  $RH_2$ , распределенные равномерно по объему частиц. Затем наблюдается рост новых фаз.
2. В начальные интервалы времени, из-за наличия градиента концентрации водорода в частице, новые фазы  $\alpha$ -Fe и  $RH_2$  образуются в приповерхностном слое (рис. 3).

Второй механизм является более предпочтительным по следующим причинам. Концентрация водорода в приповерхностном слое наибольшая и значительно превосходит концентрацию внутри частицы. Подвижность металлических атомов в этом слое существенно возрастает из-за больших концентраций водорода в нем, и оказывается достаточной для образования и роста фаз  $RH_2$  и  $\alpha$ -Fe. Простая диффузия водорода вглубь образца нарушается, поскольку водород устремляется к растущим гидридным областям. Одновременно растущие новые фазы создают водородофазовые и водородно-концентрационные напряжения и затрудняют процесс сорбции [5]. Верхний слой частицы как бы блокирует диффузию водорода во внутреннюю область. Развитие ИВФР ( $\xi=0,1-0,7$ ) связано с расширением блокирующего слоя. На завершающем этапе превращения ( $\xi=0,7-1,0$ ) частица состоит из областей новых фаз и матричной фазы насыщенной водородом до равновесной концентрации 0,5 Н/Ме, однако сорбция продолжается, из-за недостатка водорода для растущего гидрида.

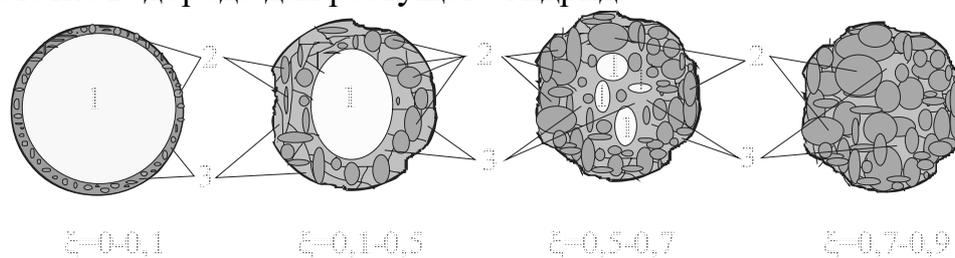


Рис. 3. Схема развития ИВФР по второму механизму. 1 – блокируемый слой; 2 – новые фазы; 3 – слой интерметаллида, насыщенный водородом до равновесной концентрации.

Выделим два важнейших момента, свидетельствующих в пользу второго механизма. (1) Уже в начальный временной интервал формируется приповерхностный сложнапряженный слой. Здесь работают водородофазовые и водородно-концентрационные напряжения [5]. В целом доставка водорода внутрь частицы осложняется, что объясняет длительную сорбцию. (2) При малой концентрации водорода 0,014 Н/М, за 50 с (время начала ИВФР) образуются области  $\alpha$ -Fe, размер которых  $\geq 0,04$  мкм. Диффузией атомов железа в интерметаллиде это объяснить невозможно.

### 2.3. Экспериментальное исследование влияния размеров частиц на кинетику ИВФР

Если вторая модель развития превращения в масштабе отдельной частицы верна, то изменение площади поверхности образца должно существенно повлиять на скорость фазового распада. В образцах, удельная площадь поверхности которых больше, превращение должно развиваться быстрее. Следовательно, в мелкодисперсных образцах процесс должен протекать быстрее, чем в образцах, состоящих из крупных частиц. Проверку этого утверждения проводили с интерметаллидом  $Tb_2DyFe_6$ . Образцы для исследований представляли собой три навески интерметаллида, состоящие из частиц разного размера. Образец 1 – навеска массой 0,1 г, состоящая из

частиц размером 400–600 мкм. Образец 2 состоял из шести частиц примерно одинаковой массы 16–17 мг. Образец 3 состоял из двух кусков, массы которых 47 и 52 мг. Эксперименты по изучению кинетики ИВФР проводили при температуре 600°C и давлении водорода 16,2 кПа.

Из рис. 4 видно, что процесс фазового распада наиболее медленно развивался в образце, состоящем из наиболее крупных частиц. Уменьшение размеров частиц привело к ускорению процесса превращения. Эти исследования свидетельствуют в пользу второго структурного механизма развития ИВФР.

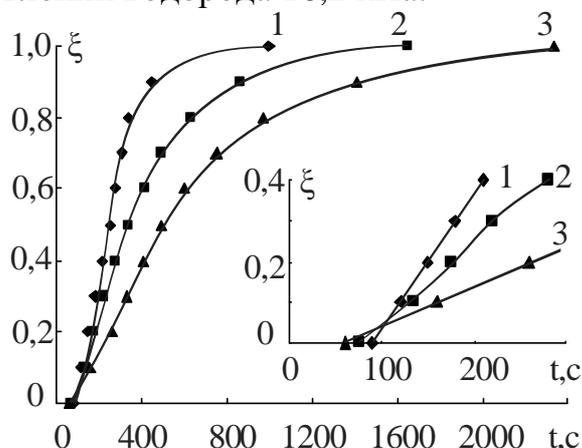


Рис. 4. Нормированные кинетические кривые ИВФР образцов: 1 – первый образец; 2 – второй образец; 3 – третий образец.

### 3. Выводы

ИВФР развивается по механизму одновременного зарождения и роста фаз TbH<sub>2</sub> и α-Fe из кристаллической матричной фазы. В пределах отдельной частицы реализуется структурный механизм, при котором в начальные интервалы времени образуются в приповерхностном слое новые фазы. Возникает сложно-напряженный верхний слой частицы, как бы блокирующий диффузию водорода во внутреннюю область. Развитие ИВФР связано с расширением блокирующего слоя, который на завершающем этапе распространяется на всю частицу.

### Литература

1. Kinetics of hydrogen-induced diffusion phase transformation in intermetallic compound TbFe<sub>2</sub> / V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, D. Fruchart // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1999. – Vol. 24, No. 7-9. – P. 909–912.
2. Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound TbFe<sub>2</sub> / A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, V.A. Goltsov, D. Fruchart // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 1999. – Vol. 21, No. 11. – P. 87–89.
3. Kinetics of hydrogen-induced diffusion phase transformation in binary and pseudobinary intermetallic compound Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> / V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, D. Fruchart // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2002. – Vol. 27, No. 7-8. – P. 765–767.
4. Aoki K. Hydrogen induced amorphization of intermetallics // *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* / Edited by V.A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya, 2001. – P. 353–365.
5. *Progress in Hydrogen Treatment of Materials* / V.A. Goltsov, Editor. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya, 2001. – 543 pp.