

ФГУП  
РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР -  
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

Сборник докладов Третьей международной конференции и  
Третьей международной  
Школы молодых ученых и специалистов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА  
С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

(IHISM-07)



г. Санкт-Петербург, 02-07 июля 2007 г.

Под редакцией А. А. Юхимчука, А. А. Курдюмова, И. Л. Малкова

Саров, 2008

ББК 24.121  
В-40  
УДК 564.11

**Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-07.** Сборник докладов Третьей международной конференции и Третьей международной Школы молодых ученых и специалистов. Под ред. А. А. Юхимчука, А. А. Курдюмова, И. Л. Малкова – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008.

ISBN 978-5-9515-0107-3

Сборник содержит доклады, представленные на Третью международную конференцию и Третью международную Школу молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-07». В докладах представлены результаты исследований по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия, гидриды и гидридные превращения, структурные превращения и механические свойства, аппаратура и методы исследования.

Печатается с оригинальных текстов авторов

Составители:

А. А. Юхимчук, А. А. Курдюмов, И. Л. Малков, Н. Ю. Туманова, И. Ю. Мишустина

<i>Фурсиков П. В., Борисов Д. Н., Тарасов Б. П., Яртысь В. А.</i> Особенности сорбции водорода сплавами на основе Mg, обладающих улучшенными характеристиками .....	199
<i>Дёмина С. В., Глаголев М. В., Веденев А. И.</i> Равновесные давления дейтерида над сплавами $Zr_{1-x}Ce_xMn_2$ ( $x = 0, 1-0,3$ ) .....	206
<i>Лесюк Е. А.</i> Физико-математическая модель гидридного аккумулятора холода ...	212
<i>Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П.</i> Влияние электролитического гидрирования на фазовые превращения в сплавах палладия с редкоземельными элементами .....	216
<i>Рыбалка С. Б., Волков А. Ф., Волкова А. А.</i> Кинетика фазовых превращений, индуцированных водородом в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ .....	225
<i>Кареев Ю. А., Гендель Ю. Г., Глушков И. С., Новиков В. П.</i> Удельное сопротивление дейтерида титана ( $TiD_x$ ) при температурах до 1000 °C и $x < 1$ .....	230
<i>Кареев Ю. А., Гендель Ю. Г., Глушков И. С., Новиков В. П.</i> Скорость генерации дейтерия из дейтерида титана .....	235
<i>Добротворский М. А., Игнатъева А. А., Евард Е. А., Войт А. П., Габис И. Е.</i> О возможных механизмах лимитирования скорости выделения водорода из гидрида эрбия .....	240
<i>Бучирин А. В., Голубков А. Н.</i> Исследование поведения палладиевого сорбента в течение жизненного цикла .....	246
<i>Голубев А. В.</i> О механизме реакции гидрирования переходных, редкоземельных металлов и актиноидов .....	250
<b>Секция 3. Структурные превращения и механические свойства</b>	
<i>Арчаков Ю. И.</i> Феноменологическая теория легирования водородоустойчивых сталей .....	258
<i>Бондаренко Т. В., Рачук В. С., Холодный В. И.</i> Некоторые аспекты выбора и работоспособности конструкционных материалов, работающих в среде водорода в широком диапазоне температур и нагрузок .....	266
<i>Ткачев В. И., Витвицкий В. И., Гребенюк С. А.</i> Особенности деформирования аустенитной стали в водороде высокого давления .....	272
<i>Касаткин Г.Н.</i> Дефекты водородного происхождения в конструкционных сталях .....	276
<i>Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Glugla M., Канащенко С. Л., Causey R., Hassanein A., Юхимчук А. А.</i> Влияние радиогенного $^3He$ и водорода на механические свойства и структуру стали 12X18H10T .....	283

## КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ В СПЛАВЕ $Nd_2Fe_{14}B$

С. Б. Рыбалка, А. Ф. Волков, А. А. Волкова

Государственное высшее учебное заведение  
«Донецкий национальный технический университет», Украина  
[afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua](mailto:afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua)

*Исследована кинетика индуцированных водородом прямого и обратного фазовых превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ . Показано, что прямое фазовое превращение развивается с максимальными скоростями в интервале температур 700–800 °С. Для обратного фазового превращения установлено, что увеличение температуры приводит к существенному ускорению развития обратного фазового превращения.*

### Введение

В современной технике широко используются магнитные материалы. Во многих случаях гораздо выгоднее использовать не электромагниты постоянного тока, а постоянные магниты из магнитотвердых материалов с коэрцитивной силой  $H_c = 5 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^6$  А/м и максимальным магнитным произведением  $BH_{\max} = 1,0 \div 400$  кДж/м<sup>3</sup>.

В 1984 году были синтезированы постоянные магниты типа  $Nd_2Fe_{14}B$ , которые значительно превосходили по своим магнитным характеристикам Sm-Co магниты. Максимальное энергетическое произведение на постоянных магнитах из сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  достигает 400 кДж/м<sup>3</sup>, что приблизительно в два раза больше, чем было получено ранее на Sm-Co магнитах.

В последнее время широкое распространение получил специальный метод водородно-вакуумной обработки материалов, так называемый HDDR-процесс. Суть метода состоит в следующем. Введение водорода в сплав  $Nd_2Fe_{14}B$  при температурах 600÷900 °С индуцирует протекание прямого фазового превращения, т. е. распад исходного сплава по реакции:



Последующее удаление водорода индуцирует протекание обратного фазового превращения, т. е. рекомбинацию распавшихся фаз в исходную фазу. Такого рода обработка позволяет получить сплав с субмикронными зернами основной магнитотвердой фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ , размеры которых близки к размерам магнитного домена в этих материалах (~ 0,3 мкм) [1]. Постоянные магниты, изготовленные из порошков сплавов, прошедших HDDR-обработку, обладают повышенными значениями коэрцитивной силы. Однако, как правило, HDDR-обработка проводится эмпирически, без учета кинетических особенностей фазовых превращений такого рода. В некоторых случаях это приводит к процессам укрупнения зерен магнитотвердой фазы, что приводит к снижению коэрцитивной силы порошковых постоянных магнитов изготовленных из обработанных таким способом порошков  $Nd_2Fe_{14}B$ .

В данной работе была поставлена задача: исследовать кинетические закономерности индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердом сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Исследования проводили в диапазоне температур  $600\div 900^\circ\text{C}$  при давлении водорода  $0,1\text{ МПа}$  и в вакууме до  $\sim 1\text{ Па}$ .

### Материалы и методика эксперимента

Кинетику развития фазовых превращений изучали магнитометрическим методом. В исследуемом температурном интервале ( $610\div 760^\circ\text{C}$ ) исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  парамагнитен ( $T_c = 312^\circ\text{C}$ ), а фазы  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$  (железо-бор) являются ферромагнитными. Именно это дает возможность регистрировать развитие фазовых превращений такого типа магнитным методом [2].

Образцы сплава массой  $\sim 1\text{ г}$  помещали в рабочую камеру установки и нагревали со средней скоростью  $\sim 50^\circ\text{C}/\text{мин}$  до необходимой температуры изотермической выдержки при непрерывном вакуумировании до давления  $\sim 1\text{ Па}$ . После установления в рабочей камере изотермических условий напускали водород. С этого момента непрерывно отслеживали развитие прямого фазового превращения по увеличению содержания количества ферромагнитных фаз в образце ( $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ ). После завершения прямого фазового превращения из камеры начинали эвакуировать водород и отслеживали развитие обратного фазового превращения по уменьшению содержания ферромагнитных фаз в образце.

### Результаты исследований и их обсуждение

Исследования влияния температуры на кинетику индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [3] позволили установить следующие закономерности кинетики (рис. 1). При температурах  $610$ ,  $640$  и  $670^\circ\text{C}$  прямое фазовое превращение не завершается полностью за время эксперимента, и достигает лишь  $28$ ,  $46$  и  $62\%$  завершенности, соответственно. При температурах  $690$  и  $710^\circ\text{C}$  превращение завершается за  $345$  и  $175$  минут, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры до  $730$  и  $750^\circ\text{C}$  приводит к ускорению развития превращения, которое завершается за  $115$  и  $85$  минут, соответственно. Таким образом, в интервале температур  $610^\circ\text{C} < T < 750^\circ\text{C}$ , повышение температуры приводит к ускорению развития прямого фазового превращения.

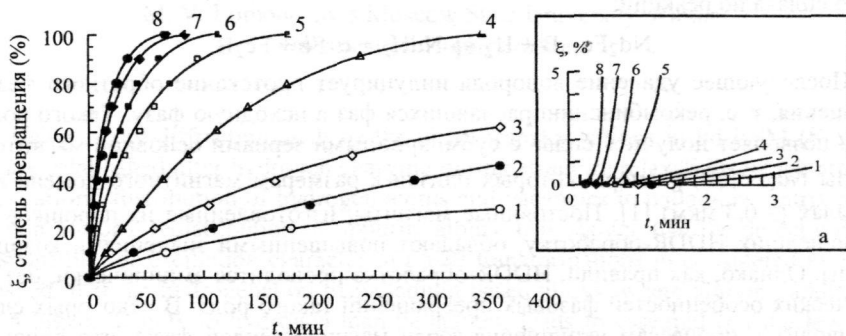


Рис. 1. Кинетика индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при давлении водорода  $0,1\text{ МПа}$  и температурах изотермической выдержки: 1 –  $610^\circ\text{C}$ ; 2 –  $640^\circ\text{C}$ ; 3 –  $670^\circ\text{C}$ ; 4 –  $690^\circ\text{C}$ ; 5 –  $710^\circ\text{C}$ ; 6 –  $730^\circ\text{C}$ ; 7 –  $750^\circ\text{C}$ ; 8 –  $760^\circ\text{C}$

При этом установлено, что превращение характеризуется некоторым инкубационным периодом (рис. 1, вставка а), длительность которого сильно уменьшается с ростом температуры (в  $\sim 6$  раз при увеличении температуры от 610 до 760 °С).

Дальнейшее увеличение температуры вызывает замедление развития прямого фазового превращения (рис. 2). Так при температуре 760 °С превращение завершается за 67,5 минуты. Но уже при 800 °С превращение завершается за 80 минут. Увеличение температуры до 830 и 860 °С вызывает замедление фазового превращения, которое завершается за 110 и 170 минут, соответственно.

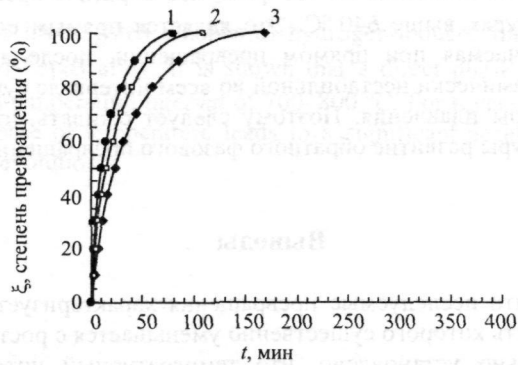


Рис. 2. Кинетика индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при давлении водорода 0,1 МПа и температурах изотермической выдержки: 1 – 800 °С; 2 – 830 °С; 3 – 860 °С

После завершения прямого фазового превращения в исследуемом сплаве из камеры начинали эвакуировать водород. При этом отслеживали развитие обратного фазового превращения по уменьшению содержания ферромагнитных фаз в образце.

Исследования влияния температуры на кинетику индуцированного водородом обратного фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [3] позволили установить следующие основные кинетические закономерности (рис.3).

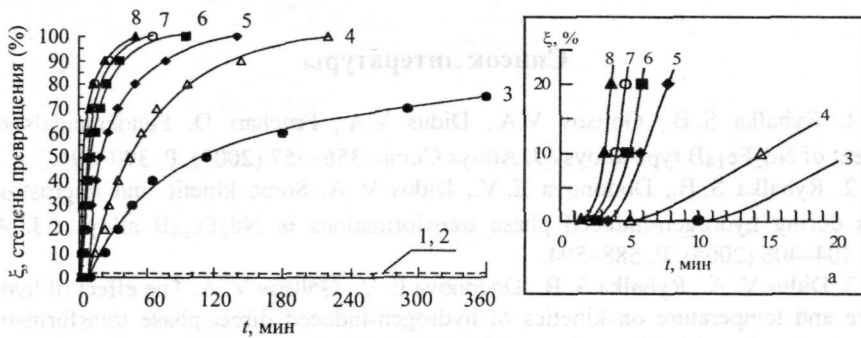


Рис. 3. Кинетические кривые индуцированного водородом обратного фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при исходном давлении водорода 0,1 МПа и в вакууме до 1 Па: 1 – 610 °С; 2 – 640 °С; 3 – 670 °С; 4 – 690 °С; 5 – 710 °С; 6 – 730 °С; 7 – 750 °С; 8 – 760 °С

При температурах изотермической выдержки 610 и 640 °С обратное фазовое превращение за время эксперимента не развивается. Увеличение температуры до 670 °С приводит к некоторому развитию фазового превращения, завершившемуся за время эксперимента только на 62 %.

При температуре 690 °С фазовое превращение уже завершается за время эксперимента, т. е. за 220 минут. Дальнейшее увеличение температуры изотермической выдержки до 710 и 730 °С инициирует ускорение развития фазового превращения, которое завершается за 140 и 95 минут, соответственно. И, наконец, при 750 и 760 °С обратное фазовое превращение завершается за 65 и 50 минут, соответственно. При этом установлено, что и обратное фазовое превращение также характеризуется инкубационным периодом (рис. 3, вставка а), длительность которого заметно уменьшается с ростом температуры превращения.

Следует обратить внимание на тот факт, что обратное превращение протекает при любых температурах выше 640 °С. Это является прямым следствием того, что фазовая смесь, получаемая при прямом превращении, после десорбции водорода становится термодинамически нестабильной во всем интервале существования сплава вплоть до температуры плавления. Поэтому следует ожидать, что при дальнейшем повышении температуры развитие обратного фазового превращения будет ускоряться.

### Выводы

Установлено, что исследуемые превращения характеризуется инкубационным периодом, длительность которого существенно уменьшается с ростом температуры.

Экспериментально установлено, что температурный интервал максимально быстрого развития индуцированного водородом при давлении 0,1 МПа прямого фазового превращения в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  составляет ~ 700–800 °С, а при повышении температуры изотермической выдержки до 860 °С и понижении до 610–620 °С происходит значительное замедление развития превращения.

Для индуцированного водородом при исходном давлении водорода 0,1 МПа и в вакууме до 1 Па обратного фазового превращения в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  установлено, что при температурах 610 и 640 °С превращение не развивается за время эксперимента, а дальнейшее увеличение температуры до 760 °С инициирует ускорение развития превращения.

### Список литературы

1. Rybalka S. B., Goltsov V. A., Didus V. A., Fruchart D. Fundamentals of the treatment of  $Nd_2Fe_{14}B$  type alloys / *J. Alloys Comp.* 356–357 (2003). P. 390–394.
2. Rybalka S. B., Dodonova E. V., Didus V. A. Some kinetic and microstructural aspects during hydrogen-induced phase transformations in  $Nd_2Fe_{14}B$  alloys / *J. Alloys Comp.* 404–406 (2005). P. 588–594.
3. Didus V. A., Rybalka S. B., Dodonova E. V., Goltsov V. A. The effect of hydrogen pressure and temperature on kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in hard magnetic alloys / *J. Alloys Comp.* 404–406 (2005). P. 351–354.

## KINETICS OF THE HYDROGEN-INDUCED PHASE TRANSFORMATIONS IN Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ALLOY

*S. B. Rybalka, A. F. Volkov, A. A. Volkova*

Donetsk National Technical Universit, Ukraine  
[afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua](mailto:afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua)

There has been investigated kinetics of hydrogen-induced direct and reverse phase transformations in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy. It is shown that a direct phase transformation occurs with maximal rates in temperature interval of 700–800 °C. For reverse phase transformation it is shown that increase of temperature leads to a significant acceleration of the reverse phase transformation evolution.