

УДК 533.72+669.017.3+669.78

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА ТЕРФЕНОЛ-Д*А. Г. Васильев**Донецкий национальный технический университет, г. Донецк*

Экспериментально исследовано влияние температуры на скорость процесса фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д ($Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$). Установлено, что в интервале давлений водорода 5,4-16,2 кПа при понижении температуры с 873 К до 723 К скорость фазового распада монотонно уменьшается на всех этапах превращения. На этом интервале температур скорость превращения уменьшается в 4 раза. Получены эмпирические энергии активации процесса превращения. В середине фазового распада энергия активации близка к 55 kJ/mol, в конце превращения к 100 kJ/mol.

Ключевые слова: интерметаллид, водород, фазовый распад, скорость процесса, температура, энергия активации.

Введение. В настоящее время большой интерес вызывают исследования сплавов лантаноидов тербия и диспрозия с железом, обладающих гигантской магнитострикцией. Это связано с возможностью широкого применения этих материалов для производства мощных приводов малых перемещений (например, адаптивная оптика крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей. Для успешного применения редкоземельных магнитострикционных материалов важно преодолеть два недостатка: большую магнитную анизотропию; плохую податливость механической обработке [1].

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 [2].

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 необходимые для изготовления изделий порошки. Но, попав внутрь сплава, водород покидает его при более высокой температуре. Нагрев сплава насыщенного водородом сопровождается такими фазовыми превращениями: аморфное превращение; распад сплава на фазы RH_2 и $\alpha - Fe$; рекомбинация начального состава сплава [3-4]. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры. Такую водородную обработку принято называть HDDR-процесс [5].

Фазовый распад интерметаллида является центральной частью HDDR-процесса. Ранее исследовано влияние температуры и давления водорода на фазовый распад интерметаллида $TbFe_2$ [6-7]. В данной работе исследовано влияние температуры изотермической выдержки на скорость фазового распада $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$. Материал работы представляет несомненный интерес для развития технологии водородной обработки, а также окажется интересным 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 $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$ выплавляли в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученный сплав гомогенизировали в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 часов.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0,1 г. 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} Тор), нагревали до 873 К и выдерживали при этой температуре 60 min. Затем температуру понижали до необходимого уровня, устраняли колебания температуры и в реакционную камеру напускали водород до давлений 16,2 кПа, 10,8 кПа и 5,4 кПа непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. Водородную обработку проводили в изотермических условиях при таких температурах: 723; 773; 823; 873 К. Время напуска водорода составляло 1-2 min.

Для наблюдения фазового распада в реальном времени была создана специальная установка, 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 помещалась ампула с образцом. При температуре превышающей 723 К терфенол-Д и гидрид редкоземельного металла парамагнетики, α -железо ферромагнетик, поэтому перед водородной обработкой в индуктивном датчике наводилась 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 ферро магнитной 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. Минимальный уровень ЭДС соответствовал началу фазового распада, а определенной доле изменения ЭДС – доля завершенности процесса.

Фазовый анализ продуктов водородной обработки. Перед водородной обработкой проводили фазовый контроль сплавов, после обработки фазовый контроль полученных продуктов. Для этого выполняли рентгеноструктурный анализ проб на дифрактометре ДРОН-3. На дифрактограммах продуктов водородной обработки присутствовали дифракционные максимумы двух фаз TbH₂ и α -Fe. Следовательно, фазовый распад полностью завершился.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рис. 1 представлены нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при различных температурах изотермической выдержки. Для всех кривых характерно, что превращение начинается через некоторое время после начала напуска водорода в реакционную камеру. Таким образом, фазовому распаду предшествует инкубационный период. В начале скорость превращения монотонно возрастает. Затем (для $\xi = 0,1 - 0,7$ долей) скорость почти постоянна. В конце превращения ($\xi = 0,7 - 1,0$) фазовый распад замедляется.

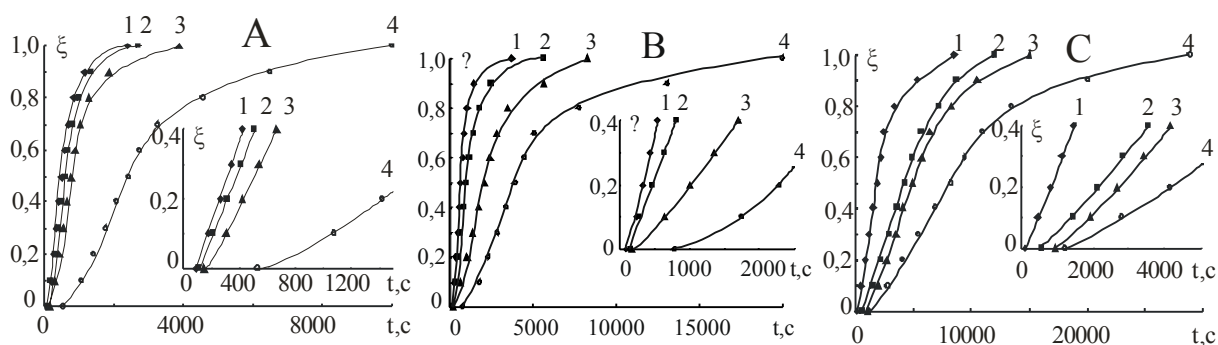


Рис. 1. Нормированные кинетические кривые фазового распада: 6,2 kPa(A); 10,8 kPa(B); 5,4 kPa(C); 873K(1); 823K(2); 773K(3); 723K(4)

Рассмотрим подробнее развитие фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при давлении водорода в реакционной камере 16,2 kPa (рис. 1, А). Фазовый распад при температуре 873К начался через 90 s после напуска водорода, при температуре 823К начало превращения зарегистрировано через 105 s, при 773 К через 150 s, а при температуре 723 К через 525 s. Из этих величин следует, что инкубационный период индуцированного водородом фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д зависит от температуры. Увеличение температуры изотермической выдержки приводит к сокращению времени инкубационного периода превращения. Наиболее существенно время сократилось при повышении температуры с 723 К до 773 К. Следовательно, зависимость времени инкубационного периода от температуры нелинейная.

Для развития фазового распада в интервале $\xi = 0,1 - 0,7$ на каждую десятую долю превращения при температуре 873 К требовалось около 85 s, при температуре 823 К примерно 100 s, при температуре 773 К около 120 s, а при температуре 723 К на каждую десятую долю потребовалось около 360 s. Как видим, время необходимое для развития превращения на десятую долю возрастало нелинейно при уменьшении температуры изотермической выдержки. Наиболее существенно время возрастало при изменении температуры с 773 К до 723 К.

После достижения доли превращения $\xi = 0,7$ процесс фазового распада плавно замедлился, а в конце превращения скорость асимптотически приближалась к нулю. Завершилось превращение в интерметаллиде типа терфенол-Д при температуре 873К через 2400 s, при температуре 823 К через 2700 s, при температуре 773 К через 3900 s, при температуре 723 К через 10000 s. Из этих величин следует, что скорость фазового распада в конце превращения нелинейно зависит от температуры. Наиболее существенно

скорость развития распада возрастает при повышении температуры с 723 К до 773 К. Время развития фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при температуре 873 К более чем в четыре раза меньше времени развития при температуре 723 К.

Кинетические кривые индуцированного водородом фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при давлениях водорода в реакционной камере 10,8 и 5,4 кПа представлены на рис. 1, В и рис. 1, С соответственно. Из рисунка видно, что при всех давлениях нормированные кинетические кривые превращений при понижении температуры изотермической выдержки смещаются вправо. Это свидетельствует о более медленном протекании процесса фазового распада при более низкой температуре изотермической выдержки. Расстояние между нормированными кинетическими кривыми увеличивается при понижении температуры. Это свидетельствует о том, что скорость фазового распада зависит от температуры нелинейно. Наиболее существенно процесс замедляется при понижении температуры от 773 К до 723 К. Понижение температуры изотермической выдержки приводит к замедлению процесса на всех стадиях превращения. Изменение температуры изотермической выдержки с 873 К до 723 К приводит к увеличению времени необходимого для превращения более чем в четыре раза.

Из нормированных кривых были рассчитаны скорости фазового распада в середине и конце превращения. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что скорость фазового распада интерметаллида при давлении водорода в реакционной камере 10,8 кПа в середине превращения ($\xi = 0,5$) при изменении температуры возрастает с $18,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $100 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а в конце превращения ($\xi = 0,9$) с $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $25 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Скорость фазового распада монотонно и нелинейно возрастает при увеличении температуры. Следовательно, фазовый распад интерметаллида типа терфенол-Д термически активируемый процесс.

Фазовый распад, по сути, – химическая реакция в конденсированном состоянии. Скорость подобных превращений можно описать уравнением Аррениуса [8], логарифмирование которого дает уравнение

$$\ln(d\xi/dt) = \ln A - E_a / RT.$$

В этом уравнении A – константа, зависящая от концентрации реагирующих компонентов, E_a – энергия активации превращения. График зависимости логарифма скорости превращения от обратной температуры должен представлять прямую, по тангенсу угла наклона которой определяют величину эмпирической энергии активации процесса превращения.

Зависимости логарифма скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от обратной температуры для середины превращения ($\xi = 0,5$) представлены на рис. 2. Коэффициенты наклона прямых находили методом наименьших квадратов. Неточность значений коэффициентов составляет 10%. Выполнив необходимые вычисления, получили такие величины энергии активации: 16,2 кПа – 54,8 кДж/моль; 10,8 кПа – 58,4 кДж/моль; 5,4 кПа – 45,4 кДж/моль.

Индуцированный водородом фазовый распад интерметаллида типа терфенол-Д диффузионный процесс. Нормированные кинетические кривые показывают как быстро растет α -железо в процессе фазового распада. Полученные значения энергии активации должны соответствовать энергии активации атомов железа в процессе превращения. Но такие величины энергии активации не соответствуют широко известным значениям [9]. В работе [10] показано, что увеличение концентрации атомов внедрения приводит к увеличению концентрации вакансий на узлах кристаллической решетки. Рост концентрации вакансий 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 [11]. Механизм диффузии по вакансиям является главным механизмом диффузии в твердом теле. Возможно, каким-то образом увеличение вакансий не только ускоряет процесс диффузии, но и снижает энергию активации.

Зависимости логарифма скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от обратной температуры для завершающей стадии превращения ($\xi = 0,9$) имеют больший угол наклона. Это наглядно демонстрирует рис. 3. Величины энергии активации процесса фазового распада близки к

Таблица

	T, K	723	773	823	873	P, kPa
$\xi=0,5$	$d\xi/t, \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$	27,7	83,3	100	117	16,2
		18,2	28,6	54,8	100	10,8
		7,4	13,3	14,1	30,8	5,4
$\xi=0,9$	$d\xi/t, \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$	5,1	16,4	27	29,4	16,2
		1,9	3,8	13,3	25	10,8
		1,3	2,2	3	4,9	5,4

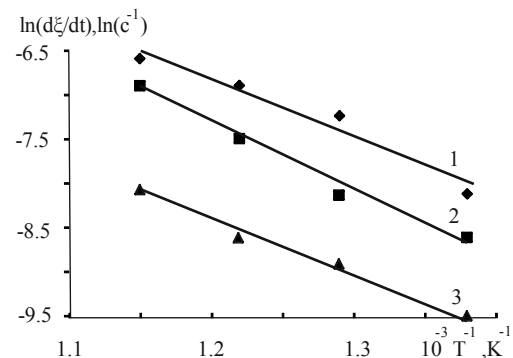


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости фазового распада ($\xi=0,5$) от обратной температуры: 16,2 кПа(1); 10,8 кПа(2); 5,4 кПа(3)

100 kJ/mol. Такое значение энергии активации процесса фазового распада соответствует энергии активации атомов металлов по границам зерен [9]. Изменение величины энергии активации в процессе развития возможно связано с изменением механизма диффузии атомов железа. В середине превращения превалирует диффузия по вакансиям и диффузионные пути относительно короткие. В конце превращения остатки не распавшегося интерметаллида окружены областями новых фаз (α -железа и гидрида) диффузионные пути удлинились. Как следствие, диффузия по границам наиболее выгодна.

Выводы. Экспериментально установлено, что в интервале давлений 16,2-5,4 кПа увеличение температуры с 723 К до 873 К приводит к увеличению скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д в 4 раза. Безусловно, это важно учитывать при развитии технологии водородной обработки этого класса материалов. Получены эмпирические энергии активации процесса превращения. В середине фазового распада энергия активации близка к 55 kJ/mol, в конце превращения к 100 kJ/mol. Это указывает на изменение условий диффузии атомов металлов распадающегося интерметаллида.

РЕЗЮМЕ

Експериментально досліджено вплив температури на швидкість фазового розпаду інтерметаліда типу тер фенол-Д ($Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$). Встановлено, що в інтервалі тиску водню 5,4-16,2 кПа при зниженні температури з 873 К до 723 К швидкість фазового розпаду монотонно зменшується на всіх стадіях перетворення. На цьому інтервалі температур швидкість розпаду зменшується у 4 рази. Отримані емпіричні енергії процесу перетворення. В середині фазового розпаду енергія активації становить 55 kJ/mol, а наприкінці перетворення 100 kJ/mol.

Ключові слова: інтерметалід, водень, фазовий розпад, швидкість перетворення, температура, енергія активації.

SUMMARY

Temperature effect on phase decomposition $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$ was studied experimentally. It was established that the phase decomposition rate steadily decreases at all conversion stages with the temperature lowering from 873 K to 723 K. Whole decomposition rate decrease over this temperature range is about 4 times. Empirical activation energy values for the conversion process are determined. In the middle of phase decomposition the activation energy is close to 55 kJ/mol while in the final stage it reaches 100 kJ/mol.

Keywords: intermetallic compound, hydrogen, phase decomposition, temperature, decomposition rate, activation energy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Белов К. П. Магнестрикционные явления. Материолы с гигантской магнестрикцией / К. П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 112-117.
2. Фридман Ю. А. Фазовые переходы по атериальным константам и температуре в интерметаллических соединениях типа терфенол-Д / Ю. А. Фридман, Ф. Н. Клевцев, А. П. Войтенко // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 7. – С.1316-1322.
3. Zaikov N. K. Effect of high-temperature hydrogen treatment on magnetic properties and structure of $TbFe_2$ -based compounds / N. K. Zaikov, N. V. Mushnikov, V. S. Gaviko, A. Ye. Yermakov // Int. Journal Hydrogen Energy. – 1997. – Vol. 22, No 2/3. – P. 249 - 253.
4. Hydrogen induced amorphization of C15 Laves $TbFe_2$ compounds / K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 253-254. – P. 106-109.
5. Takeshita T. Present status of the hydrogenation - decomposition - desorption process as applied it the production of magnets / T. Takeshita // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 193. – P. 231-234.
6. 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. – Vol. 24, No 7-9. – P. 909-912.
7. 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. – Vol. 21, No 11. – P. 87-89.
8. Фром Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард – М.: Металлургия. – 1980. – 711 с.
9. Лариков Л. Н. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник / Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев – К.: Наук. думка. – 1987. – 512 с.
10. Impurity-induced host-lattice vacancies in metals and interstitial alloys / V. M. Bugaev, V. A. Tatarenko, C. L. Tsynman, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, No 2. – P. 135-140.
11. Fukai Y. Formation of the superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures / Y. Fukai // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 221. – P. 35-42.

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

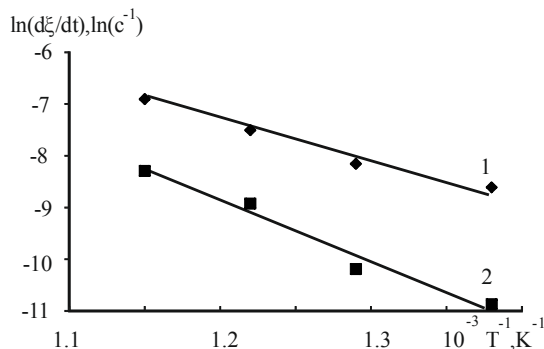


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости фазового распада от обратной температуры ($P=10,8$ кПа): $\xi=0,5$ (1); $\xi=0,9$ (2)