

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

А.Г. Васильев

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА $RFe_2$ НА СОРБЦИЮ ВОДОРОДА

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2011 года

*Экспериментально установлено, что развивающийся в интерметаллиде  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$  фазовый распад существенно замедляет процессы сорбции. Время, необходимое для насыщения интерметаллида водородом при отсутствии превращений, в 9 раз меньше, чем при развитии фазового распада.*

**Ключевые слова:** интерметаллид, водород, сорбция, фазовый распад, кинетика

### Введение

Исследования взаимодействия водорода со сплавами лантаноидов тербия и диспрозия с железом в настоящее время вызывают большой интерес. Это связано, во-первых, с тем, что гидриды указанных материалов перспективны для аккумулирования водорода [1,2]. Во-вторых, эти материалы обладают гигантской магнитострикцией, что позволяет широко использовать их для производства мощных приводов малых перемещений (например, для адаптивной оптики крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей. Для успешного применения редкоземельных магнитострикционных материалов важно преодолеть недостаток – плохую податливость механической обработке [3,4].

Для изготовления изделий используют порошки  $RFe_2$ . Интерметаллиды  $RFe_2$  – хрупкие материалы. Но механический размол сплава не пригоден для получения порошков, поскольку материал легко окисляется в воздухе и теряет свои уникальные свойства. При поглощении водорода в больших количествах слитки разрушаются и образуются необходимые для изготовления изделий порошки. Но, попадая внутрь сплава, водород ухудшает его уникальные магнитные свойства, поэтому водород необходимо удалить из сплава. Для десорбции водорода требуется произвести нагрев сплава, который сопровождается такими фазовыми превращениями: аморфное превращение; распад сплава на фазы  $RH_2$  и  $\alpha$ -Fe; рекомбинация начального состава

сплава [5–7]. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры. Такую водородную обработку называют HDDR-процессом [7].

Данная работа посвящена исследованию влияния фазового распада на кинетику сорбции  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ . Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидом важно для развития технологий аккумулирования водорода и водородной обработки этого класса материалов. Результаты работы также могут быть интересны для построения и развития моделей индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений.

### Материал для исследований и способ водородной обработки

Материалы для исследований получали из электролитического железа 99.99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy 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 ч.

Перед обработкой образец активировали к сорбции водорода. Его помещали в вакуум (давление остаточных газов не превышало  $10^{-6}$  torr), нагревали до 873 К и выдерживали при этой температуре 60 min. Затем температуру понижали до необходимого уровня. В реакционную камеру напускали водород из резервной емкости до давлений порядка 16.2 кПа. Накануне эксперимента резервную емкость в течение 1 с предварительно заполняли водородом непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. После этого вентиль, соединяющий реакционную камеру и резервную емкость, перекрывали, и в дальнейшем количество водорода в реакционной камере не изменяли.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0.4 г. Соотношение объема реакционной камеры и массы образца позволило регистрировать изменение давления в реакционной камере. Манометрическое устройство установки способно регистрировать изменение давления с точностью до 54 Па.

### Результаты экспериментов

Исследование кинетики сорбции водорода интерметаллидом  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$  проводили при 448 и 873 К. Эти значения температуры выбраны по следующим соображениям. Из экспериментов группы японских [5] и российских [6] исследователей известно, что при температуре, близкой к 425 К, интерметаллиды данного класса активно сорбируют водород. В этих условиях отсутствуют индуцированные водородом фазовые превращения, такие как аморфизация сплава или фазовый распад. Из работ [8,9] известно также, что при температуре 873 К в интерметаллиде активно развивается индуцированный водородом фазовый распад.

В экспериментах была использована установка, регистрирующая изменение магнитного состояния материала в реальном времени и благодаря этому

фиксирующая процесс фазового распада в образце [8]. 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 при температуре 448 К присутствовали дифракционные максимумы, соответствующие насыщенному водородом интерметаллиду, а при температуре 873 К – максимумы, соответствующие фазам  $TbH_2$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Следовательно, фазовый распад при этой температуре полностью завершился. Таким образом, было подтверждено, что сорбция водорода при температуре 448 К не сопровождалась каким-либо фазовым превращением, а при температуре 873 К наблюдался фазовый распад интерметаллида.

После напуска водорода в реакционную камеру ежеминутно табулировали показания манометрического устройства установки при температурах 448 и 873 К (таблица). Это позволило построить кривые изменения давления водорода в реакционной камере (рис. 1).

Таблица

Ежеминутные показания манометрического устройства установки при температурах 448 и 873 К

T, К	Величина давления (кПа), измеренная через интервал времени (min)											
	$t_0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
448	16.2	14.55	13.69	13.26	13.15	13.09	медленное понижение			13.04		
873	15.7	15.44	15.01	14.69	14.36	14.04	13.72	13.39	13.07	12.74	12.53	12.31
		12	13	14	15	16	17	20	34	47	60	81
		12.2	12.1	12.0	11.93	11.88	11.83	11.77	11.66	11.56	11.45	11.34*

Примечание.  $t_0$  – начальный момент времени; \* – в дальнейшем давление не изменялось.

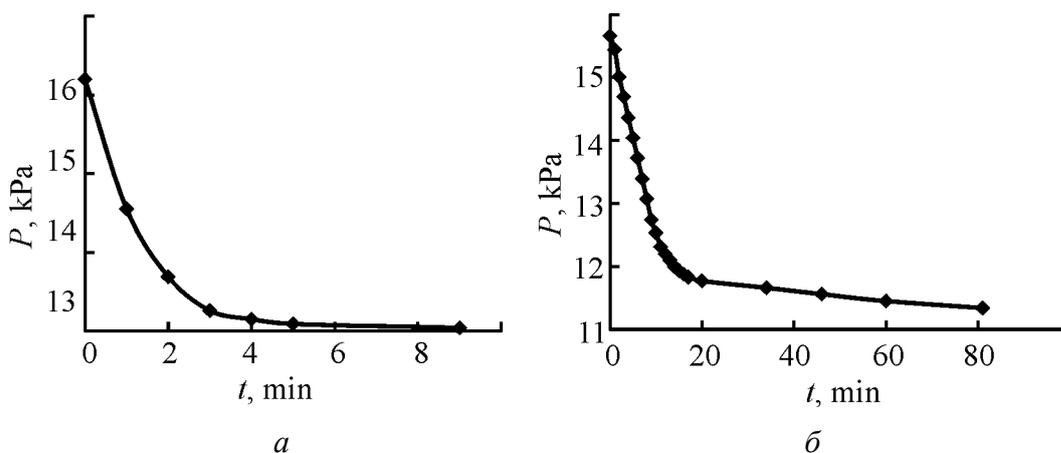


Рис. 1. Зависимость изменения давления в реакционной камере от времени: а –  $T = 448$  К, б –  $T = 873$  К

Первичные результаты экспериментов показывают, что развивающийся в интерметаллиде фазовый распад существенно влияет на процессы сорбции водорода. Из-за фазового распада сорбция существенно замедляется. Время, необходимое для насыщения материала водородом, возрастает в девять раз.

Для сравнения процессов сорбции при различной температуре, построены нормированные кинетические кривые (рис. 2). За единицу завершенности процесса сорбции принято максимальное понижение давления водорода в эксперименте. Отношение величины понижения давления в определенный момент времени к его максимальной величине дает долю завершенности процесса сорбции  $\xi$ . На рис. 2 также представлена нормированная кинетическая кривая фазового распада интерметаллида.

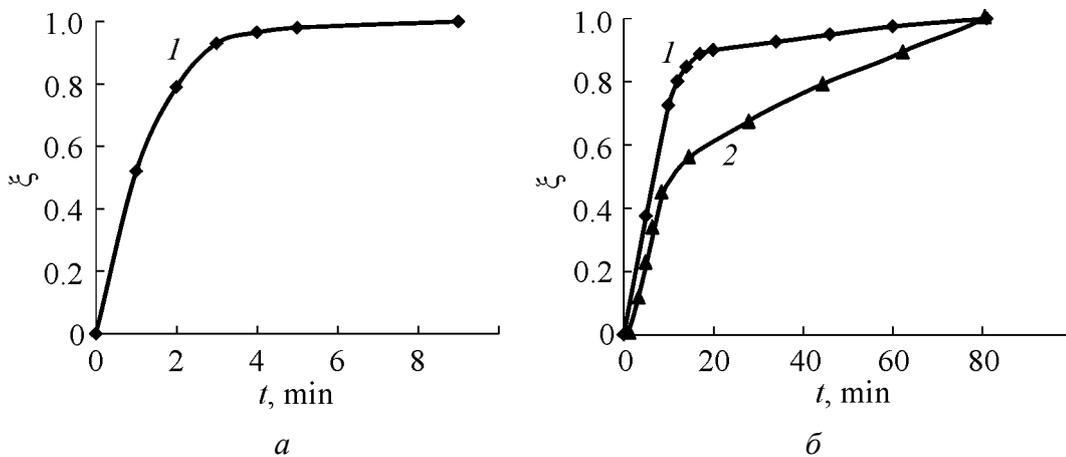


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые: а –  $T = 448$  К, б –  $873$  К; 1 – сорбция, 2 – фазовый распад

Нормированная кинетическая кривая сорбции при температуре  $448$  К хорошо описывается уравнением вида

$$\xi = 1 - \exp(-\alpha t). \tag{1}$$

Это хорошо подтверждает зависимость  $\ln(1/(1-\xi))$  от времени, представленная на рис. 3,1. Нормированная кинетическая кривая сорбции при температуре  $873$  К не описывается уравнением (1). Уравнение вида (1) получается при решении задачи диффузионного заполнения частицы материала водородом для начальных и граничных условий, соответствующих данному эксперименту [10]. Таким образом, кинетика сорбции водорода интерметаллидом при отсутствии в материале фазовых превращений контролируется диффузией водорода. Развивающийся фазовый распад существенно влияет на процесс сорбции.

Для выявления главного контролирующего процесса часто анализируют зависимость скорости сорбции от времени [1,11]. Такие зависимости пред-

ставлены на рис. 3,II. Для температуры 448 К изменению скорости сорбции со временем вполне соответствует процесс, когда диффузия водорода является наиболее медленной. Для температуры 873 К скорость сорбции вначале практически не меняется. Такое возможно, когда процесс сорбции контролируется на границе раздела фаз газ–твердое тело [1,11].

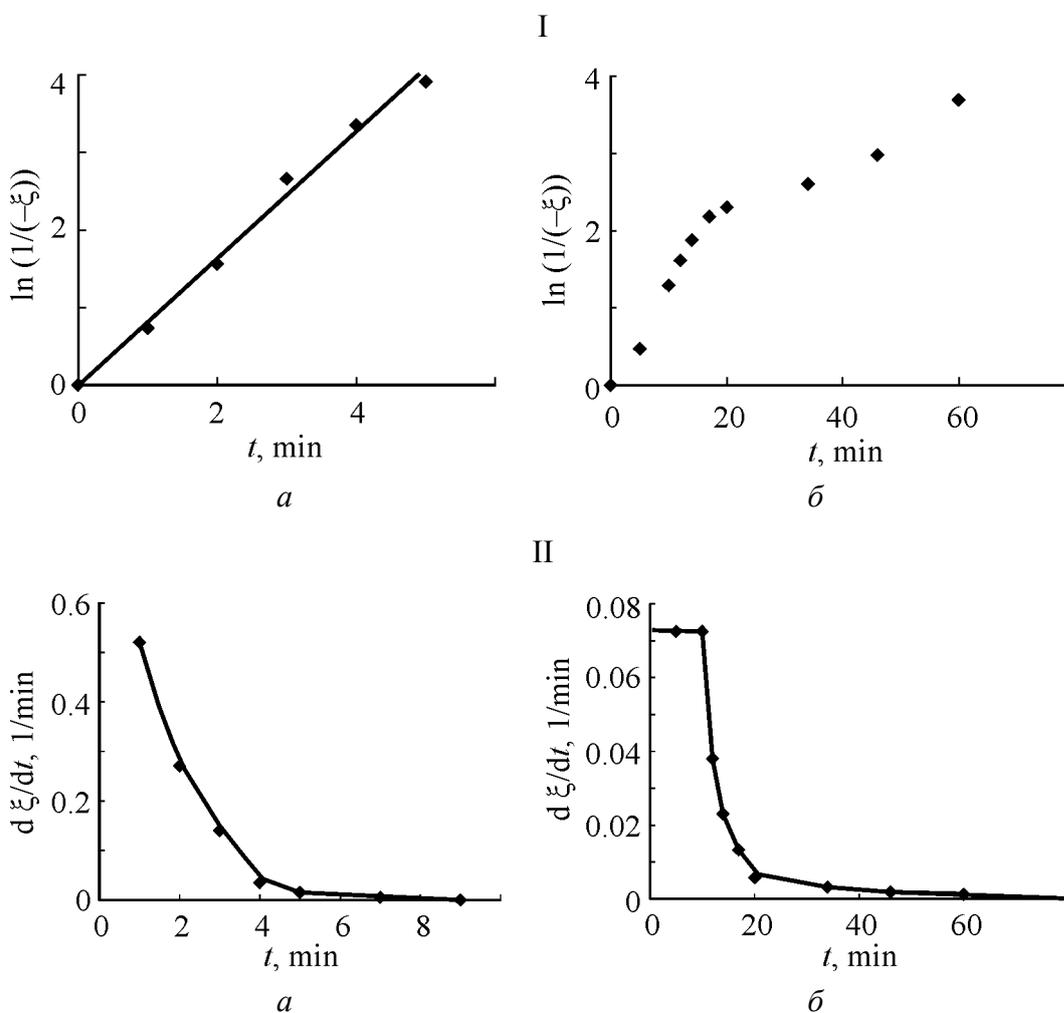


Рис. 3. Зависимости  $\ln(1/(1 - \xi))$  (I) и скорости сорбции  $d\xi/dt$  (II) от времени: а –  $T = 448$  К, б –  $873$  К

Таким образом, можно предположить, что развивающийся фазовый распад существенно изменяет условия на границе раздела фаз газ–твердое тело. При этом в таких условиях проходит 75% всей сорбции. По виду зависимости скорости сорбции от времени можно предположить [11], что на последнем этапе процесса сорбция контролируется диффузией водорода. Влияние фазового распада на сорбцию водорода этим не ограничивается. Сопоставление величин скорости сорбции при указанных температурах свидетельствует, что фазовый распад замедляет сорбцию даже в самом начале превращения.

### Выводы

Экспериментально исследована кинетика сорбции водорода интерметаллидом  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$  в изотермических условиях при температурах 448 и 873 К. При первой температуре сорбция водорода не вызывает каких-либо фазовых превращений в интерметаллиде, при второй – развивается его фазовый распад на фазы  $RH_2$  и  $\alpha$ -Fe. Установлено, что в случае развития фазового распада сорбция водорода протекает значительно медленнее – процесс замедляется в 9 раз. Получены эмпирические скорости процесса сорбции. Установлено, что при температуре 448 К процесс сорбции контролируется диффузией водорода. При температуре 873 К для 75% процесса сорбции ее скорость постоянна, затем она монотонно убывает до нуля. При температуре 873 К сорбция водорода и фазовый распад завершаются одновременно.

1. *Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь*, Российский химический журнал **50**, № 6, 34 (2006).
2. *Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин*, Сплавы накопители водорода, Металлургия, Москва (1995).
3. *К.П. Белов*, Соросовский образовательный журнал № 3, 112 (1998).
4. *Ю.А. Фридман, Ф.Н. Клевец, А.П. Войтенко*, ФТТ **52**, 1316 (2010).
5. *N.K. Zaikov, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, A.Ye. Yermakov*, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 249 (1997).
6. *K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto*, J. Alloys Comp. **253–254**, 106 (1997).
7. *T. Takeshita*, J. Alloys Comp. **193**, 231 (1993).
8. *V.A. Goltsov, A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, D. Fruchart*, Int. J. Hydrogen Energy **24**, 909 (1999).
9. *A.G. Vasiljev, N.N. Vlasenko, V.A. Goltsov, D. Fruchart*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **21**, № 11, 87 (1999).
10. *Е. Фром, Е. Гебхард*, Газы и углерод в металлах, Металлургия, Москва (1980).
11. *Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский*, Гидридные системы, Металлургия, Москва (1992).

*А.Г. Васильев*

### ВПЛИВ ФАЗОВОГО РОЗПАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДА ТИПУ $RFe_2$ НА СОРБЦІЮ ВОДНЮ

Експериментально встановлено, що фазовий розпад, який розвивається в інтерметаліді  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$ , суттєво уповільнює процеси сорбції. Час, необхідний для насичення інтерметаліда воднем під час відсутності перетворень, у 9 разів менший, ніж під час розвитку фазового розпаду.

**Ключові слова:** інтерметалід, водень, сорбція, фазовий розпад, кінетика

*A.G. Vasiljev*

## EFFECT OF PHASE DECOMPOSITION OF THE $RFe_2$ INTERMETALLIC ON HYDROGEN SORPTION

It was experimentally established that phase decomposition progressing in the  $Tb_{0.33}Dy_{0.67}Fe_2$  intermetallic decelerates sorption processes substantially. The time required for hydrogen saturation of an intermetallic without transformations is 9 times shorter that of progressing phase decomposition.

**Keywords:** intermetallic, hydrogen, sorption, phase decomposition, kinetics

**Fig. 1.** Time dependence of the pressure in the reaction chamber:  $a - T = 448$  K,  $b - 873$  K

**Fig. 2.** Normalized kinetic curves:  $a - T = 448$  K,  $b - 873$  K; 1 – sorption, 2 – phase decomposition

**Fig. 3.** Time dependences of  $\ln(1/(1 - \xi))$  (I) and sorption rate  $d\xi/dt$  (II):  $a - T = 448$  K,  $b - 873$  K