

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.О. ГАЛКІНА

**ВАСИЛЬЄВ АНАТОЛІЙ ГЕОРГІЙОВИЧ**



УДК 533.72+669.017.3+669.788

**КІНЕТИКА ІНДУЦІЙОВАНИХ ВОДНЕМ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ  
В ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ ТИПУ TbFe<sub>2</sub>**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ДОНЕЦЬК – 2008

Дисертацію є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики  
Донецького національного технічного університету  
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**Гольцов Віктор Олексійович**,  
Донецький національний технічний університет,  
завідувач кафедри фізики, професор.

Офіційні опоненти доктор фізико-математичних наук, професор  
**Милославський Олександр Григорович**,  
Донецький національний університет  
Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри фізики твердого тіла  
та фізичного матеріалознавства

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Глазунов Геннадій Петрович**,  
Інститут фізики плазми Національного наукового  
центра «Харківський Фізико-технічний інститут»  
НАН України,  
старший науковий співробітник відділу стелараторів

Захист відбудеться «26» лютого 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 11.184.01 Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна  
НАН України (83114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 72).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Донецького фізико-технічного ін-  
ституту ім. О.О. Галкіна НАН України (83114, г. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 72).

Автореферат розісланий «17» січня 2008 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 11.184.01,  
кандидат фізико-математичних наук



Т.М. Тарасенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність.** Розвиток науково-технічного прогресу залежить від пошуку й дослідження матеріалів із заданими фізичними властивостями, а також від створення й розвитку технологій одержання таких матеріалів. Одним зі способів досягнення таких цілей є воднева обробка матеріалів. Взаємодія водню з металами і їхніми сплавами за певних умов викликає різні фазові перетворення. Дослідження цих перетворень, деталізація їхніх закономірностей, виявлення найбільш загальних, фундаментальних властивостей представляє важливе завдання фізики твердого тіла. Можливості водневої обробки матеріалів з використанням фазових перетворень різноманітні. Це технології, що дозволяють одержувати: матеріали з рекордними магнітними характеристиками, аморфні матеріали, наноструктурні матеріали та інші. Матеріали  $RFe_2$  складаються з рідкісноземельного елемента  $R$ , що утворює гідрид, і  $Fe$ , що гідриду не утворює. Якщо інтерметалід  $TbFe_2$  помістити в атмосферу водню тиском  $10^5$  Па й нагрівати від кімнатної температури, то він спочатку поглинає водень. Сорбція водню призводить до механічного руйнування великих часток матеріалу, утворюються дрібнодисперсні порошки сполуки  $TbFe_2H_x$ . При більш високих температурах спостерігається проміжний фазовий перехід кристалічного сплаву  $TbFe_2H_x$  в аморфний стан. Подальше збільшення температури призводить до дифузійного перетворення – фазового розпаду. Якщо при температурі  $750-800^\circ C$  видалити атмосферу водню, що оточує матеріал, то починається зворотний процес. Водень десорбує, і відновлюється інтерметалід вихідної сполуки. Така воднева обробка інтерметалідів одержала назву HDDR-процесу. Ця назва походить від перших букв англійських слів hydrogen (гідрування), decrepitation (руйнування), decomposition (розпад), recombination (відновлення). HDDR-процес використовують для обробки інтерметалічних матеріалів, що мають добрі магнітні властивості. Результатом HDDR-обробки є поліпшення магнітних властивостей  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Sm_2Fe_{17}N$ ,  $TbFe_2$  й інших сплавів. У теперішній час проводяться інтенсивні дослідження процесів взаємодії водню з інтерметалідами даного класу, розробляються нові методики водневої обробки, удосконалюються вже відомі. Над рішенням таких проблем працюють великі наукові центри Європи, США і Японії.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до основних напрямків наукової діяльності Проблемної науково-дослідної лабораторії взаємодії водню з металами і водневих технологій кафедри фізики ДонНТУ в рамках державної програми роботи Міністерства освіти і науки України, координаційного плану НДР головного управління науки – держбюджетні теми: Г-І-98 “Розробка кінетичних основ водневої обробки матеріалів”; Г-9-01 “Закономірності індукційованих воднем фазово-структурних перетворень і формозміни металевих матеріалів”; Д-7-01 “Закономірності впливу водню на структуру й властивості функціональних металевих й інтерметалічних матеріалів”. Автор був виконавцем перерахованих робіт.

**Мета й завдання дослідження.** Ціль роботи – експериментально встановити кінетичні закономірності індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$ . Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Розробити методику для безперервного спостереження кінетики індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  і виготовити установку для реалізації цієї методики.

2. Експериментально дослідити вплив температури й тиску водневої атмосфери, а також складу інтерметаліда на кінетику фазового розпаду.

3. Виконати аналіз експериментальних результатів, використовуючи існуючі теорії й фізичні уявлення.

**Об'єкт дослідження:** інтерметаліди  $RFe_2$ .

**Предмет дослідження:** кінетика індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$ .

**Методи дослідження.**

1. Для експериментального дослідження кінетики фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  застосована спеціально розроблена методика. Вона заснована на спостереженні в режимі реального часу безперервної зміни магнітної проникності матеріалу.

2. Кінетика сорбції водню інтерметалідами у процесі фазового розпаду досліджена методом вакуумного екстрагування.

3. Фазовий аналіз продуктів фазового розпаду заснований на рентгеноструктурному аналізі проб зразків до і після водневої обробки.

**Наукова новизна.**

1. Розроблено методику й виготовлена установка, що дозволяє вивчати в режимі реального часу індукційований воднем фазовий розпад інтерметалідів  $RFe_2$ .

2. Уперше систематично досліджена кінетика індукційованого воднем фазового розпаду (ІВФР) інтерметалідів  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$ ,  $DyFe_2$  в ізотермічних умовах для інтервалу температур 450-600°C і тисків 1,6-16,2кПа та експериментально встановлені наступні закономірності:

- підвищення температури ізотермічної витримки від 450 до 600°C прискорює процес фазового розпаду в 4-5 разів;

- підвищення тиску водню з 1,6 до 16,2 кПа прискорює процес фазового розпаду в десятки разів;

- збільшення кількості Dy у сплаві приводить до зниження швидкості фазового розпаду для всіх температур і тисків водню дослідженого діапазону.

3. Експериментально показано, що швидкість ІВФР зростає зі збільшенням питомої поверхні матеріалу.

4. Встановлено механізм ІВФР й енергія активації процесу.

**Обґрунтованість і вірогідність наукових положень і висновків** підтверджується відповідністю прийнятих припущень характеру розв'язуваних завдань; достатнім об'ємом вибірки результатів експериментальних досліджень; коректним об-

ліком всіх стадій процесу індукційованого воднем фазового розпаду; адекватністю побудованої моделі фазового перетворення, підтвердженої в ході експериментальних досліджень; позитивними результатами апробації на наукових конференціях і семінарах.

**Практичне значення отриманих результатів.** 1. Результати досліджень кінетики індукційованого воднем фазового розпаду є науковою основою для створення технологій водневої обробки з метою одержання магнітних матеріалів, що мають задану структуру й фізичні властивості.

2. Відпрацьовано методику й створена установка, що дозволяє реєструвати зміну магнітного стану матеріалу при інших фазових перетвореннях. Наприклад, вона може бути застосована для досліджень зворотного процесу перетворення, коли в результаті перетворення магнітна фаза буде меншати. Установка також дозволяє визначати температури Кюрі різних матеріалів, вивчати вплив водню, азоту й інших газів на температуру Кюрі.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація являє собою узагальнення результатів досліджень, які були проведені самим автором. Особистий внесок автора в основних статтях по темі дисертації, які опубліковані в співавторстві, полягає в: підготовці зразків; розробці методики; модернізації вакуумної системи та виготовленні вимірювальної системи установки; проведенні всіх експериментальних досліджень; обробці експериментальних результатів. Обговорення мети й завдань роботи, аналіз її результатів здійснювалися разом з науковим керівником.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи були повідомлені, обговорені й одержали позитивну оцінку на наступних наукових конференціях: Другій міжнародній конференції “Благородные и редкие металлы” (м. Донецьк, Україна, 23-26 вересня 1997р.); Другій міжнародній конференції “Водородная обработка материалов” (м. Донецьк, Україна, 2-4 червня 1998р.); Міжнародному семінарі “Процессы переноса массы в реальных кристаллах и на их поверхности; процессы роста кристаллов”, пам'яті професора Я.Е. Гегузина. (м. Харків, 5-7 жовтня 1998р.); Міжнародному меморіальному симпозиумі на честь академіка А.А. Смирнова (м. Київ, 16-19 листопада 1998р.); Науковій конференції, присвяченій 80-річчю Національної академії наук України. (м. Донецьк, Україна, 17-19 листопада 1998р.); Третій міжнародній конференції “Благородные и редкие металлы” (м. Донецьк, Україна, 19-22 вересня 2000р.); Третій міжнародній конференції “Водородная обработка материалов” (м. Донецьк, Україна, 14-18 травня 2001р.); Четвертій міжнародній конференції “Благородные и редкие металлы” (м. Донецьк, Україна, 22-26 вересня 2003г); Четвертій міжнародній конференції “Водородная обработка материалов” (м. Донецьк, Україна, 17-21 травня 2004р.); П'ятій міжнародній конференції “Водородная обработка материалов” (м. Донецьк, Україна, 21-25 травня 2007р.).

**Публікації.** Представлені в дисертації матеріали опубліковані в 13 друкованих працях: 6 [1-6] статті – в журналах, що реферуються та відповідають вимогам ВАК України до наукових кваліфікаційних статей; 7 [7-13] – матеріали конференцій.

**Структура й об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 139 найменувань (на 14с.) і додатка (на 5с.). Повний об'єм дисертації складається з 160с., робота містить 38 малюнків, 5 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

**У вступі** обґрунтована актуальність обраної теми, сформульовані мета й завдання роботи, визначені наукова новизна й практичне значення отриманих результатів, а також представлені дані про апробацію результатів і публікації за темою досліджень.

**У першому розділі** дана докладна характеристика HDDR процесу й розібрані його складові – фазові перетворення, що відбуваються у твердому тілі. Виділено фазовий розпад, як складову HDDR процесу. Всебічно розглянуто процес взаємодії водню із твердим тілом. Особлива увага приділена швидкості обміну воднем із твердим тілом. У розділі також наведено аналіз сучасних досягнень науки в області HDDR обробки металів й інтерметалідів і показані шляхи розвитку цієї водневої технології.

ІВФР (індуційований воднем фазовий розпад) інтерметалідів – дифузійне фазове перетворення. Тому в розділі докладно викладений класичний підхід до опису перетворень у твердому тілі. Описані фактори, що впливають на швидкість зародження й росту нових фаз. Визначено напрямки аналізу експериментальних результатів. ІВФР формально можливо також трактувати як хімічну реакцію, що відбувається у твердому тілі під впливом водню, тому розглянуто можливості аналізу експериментальних результатів з позицій реакційної кінетики. На підставі узагальнень наявних у літературі відомостей про фазові перетворення в інтерметалідах у процесі HDDR обробки й аналізу розвитку теоретичних уявлень про взаємодію водню з твердими тілами, а також про зародження й ріст нових фаз у конденсованому стані сформульовані мета й завдання даної роботи.

**У другому розділі** описана експериментальна установка для проведення досліджень кінетики ІВФР інтерметалідів, яка створена при участі автора. Вона дозволяє проводити експерименти в умовах глибокого вакууму й робити водневу обробку інтерметалідів воднем, який очистили дифузією, а також реєструвати появу та ріст феромагнітної фази в матеріалі і фазові магнітні переходи.

Матеріали для досліджень надані доктором Д. Фрушаром (Fruchart D., CNRS, Laboratoire de Cristallographie, BP 166., 38042 Grenoble, Cedex 9, FRANCE). Інтерметаліди  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$ ,  $DyFe_2$  виплавили з чистого електролітичного заліза (99,99%) і рідкісноземельних металів Tb й Dy (99,9%) в атмосфері аргону, використовуюючи індукційну піч. Отримані сплави гомогенізували у вакуумі при

температурі 1000°C протягом 24 годин. Автором виконано рентгеноструктурний аналіз проб сплавів, який показав високий ступінь їх гомогенності.

Перед водневою обробкою злитки механічно дробили. Отриманий після дроблення матеріал піддавали ситовому аналізу. Основна маса матеріалу складалась з частинок розмірами 400-600 мкм. Для одного експерименту використовували навішення масою 0,1 г, що складаються з часток розміром 400-600 мкм.

Водневу обробку інтерметалідів проводили за такою схемою. Нагрівали зразки у вакуумі (залишковий тиск газів у реакційній камері не перевищував  $10^{-6}$  Тор.), потім активували до сорбції водню. Водень в реакційну камеру напускали безпосередньо через мембрану з сплаву паладію В2. ІВФР проводили в ізотермічних умовах при постійному тиску водню в реакційній камері. Для збереження фазового складу продуктів водневої обробки спочатку знижували температуру до 450°C, після чого видаляли водень. Потім підтримували вакуум ( $10^{-6}$  Тор.) і охолоджували матеріал до кімнатної температури.

Кінетика ІВФР  $RFe_2$  досліджена в режимі реального часу. Одним з основних елементів установки є вузол датчика. Він складається з модулюючої котушки й індуктивного датчика. Модулююча котушка є джерелом слабкого змінного магнітного поля. Датчик установки – дві однакові індуктивності, з'єднані диференціально. У верхню половину датчика поміщали зразок. Методика заснована на спостереженні зміни магнітних властивостей інтерметалідів  $RFe_2$ . Інтерметаліди й всі можливі продукти розпаду за винятком  $\alpha$ -заліза в інтервалі температур 450-600°C перебували в парамагнітному стані (ЕРС – електрорушійна сила близька до нуля). У процесі фазового розпаду в зразку з'являлося  $\alpha$ -залізо. У датчику виникала ЕРС, що лінійно залежить від кількості феромагнітної фази в зразку. ЕРС підсилювали й реєстрували за допомогою самозаписувача на паперову стрічку. Приклад апаратної кінетичної кривої, наведений на рис. 1.

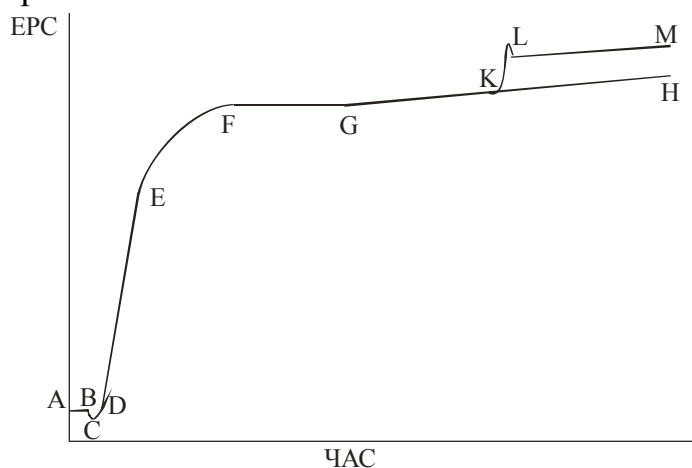


Рис.1. Апаратна кінетична крива.

Перед напуском водню магнітні властивості інтерметаліда не змінюються (ділянка АВ на кривій рис. 1). У реакційну камеру подано водень (В на кривій), зразок починає поглинати його, що приводить до зниження магнітної проникності зразка (ВС). Починається фазовий розпад – зароджуються й зростають області  $\alpha$ -заліза

(CD). Досягши певної швидкості, процес фазового розпаду активно розвивається (DE). На кінцевих стадіях перетворення швидкість процесу плавно знижується (EF). При спостереженні за апаратною кінетичною кривою одержували ділянку (FG) постійного рівня ЕРС і припускали, що ІВФР завершено. Якщо ІВФР повністю завершувався, зразок складався з областей  $RH_2$  й  $\alpha$ -заліза. При охолодженні в цьому випадку на апаратній кінетичній кривій (рис. 1) спостерігався плавний ріст ЕРС (GH). Якщо ІВФР у зразку не закінчений, у процесі охолодження перехід через температуру Кюрі викликав стрибок ЕРС (KL). Таким чином, при завершенні водневої обробки, завжди виконували початковий фазовий аналіз продуктів розпаду.

Перед водневою обробкою проводили фазовий контроль сплавів, після обробки – фазовий контроль продуктів розпаду. Для цього виконували рентгеноструктурний аналіз проб на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $Co K_{\alpha}$  випромінювання. Проби зразків у перші хвилини після розгерметизації реакційної камери наклеювали на пластикову основу клеєм БФ-2. Рентгеноструктурний аналіз наклеєних проб робили багаторазово. Спочатку робили аналіз верхнього шару зразка, потім верхній шар шліфували й повторювали аналіз. Для всіх проб сплавів перед обробкою на дифрактограмах були присутні тільки максимуми, відповідні інтерметаліду  $RFe_2$ . Приклад дифрактограм для зразка  $TbFe_2$  наведений на рис. 2.

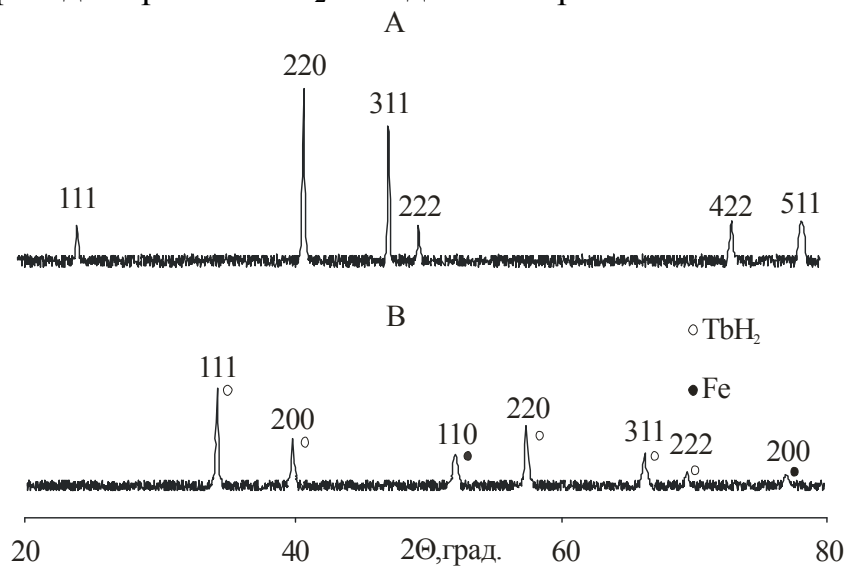


Рис. 2. Дифрактограми для зразка  $TbFe_2$ .

А – до водневої обробки. В – після водневої обробки.

Якщо при охолодженні зразка в ньому були відсутні фазові переходи магнітного впорядкування, рентгеноструктурний аналіз також не виявляв вихідної фази  $RFe_2$ . Такий ІВФР вважали завершеним повністю. Експериментальну кінетичну криву повністю завершеного ІВФР нормували на 1,0. Для цього зростання ЕРС датчика, від С до F (рис. 1), приймали за 1,0. За початок відліку часу був узятий час початку напуску водню в реакційну камеру (В). При охолодженні продуктів водневої обробки незавершеного перетворення в датчику установки спостерігався стрибок ЕРС, а на дифрактограмах продуктів розпаду були присутні дифракційні максимуми, що відповідають фазам:  $RH_2$ ,  $\alpha$ -Fe й  $RFe_2H_x$ . Нормування апаратної кінетичної кривої, у



такому випадку, виконували по кривій завершеного перетворення при тій же температурі, але більш високому (найближчому) тиску водню.

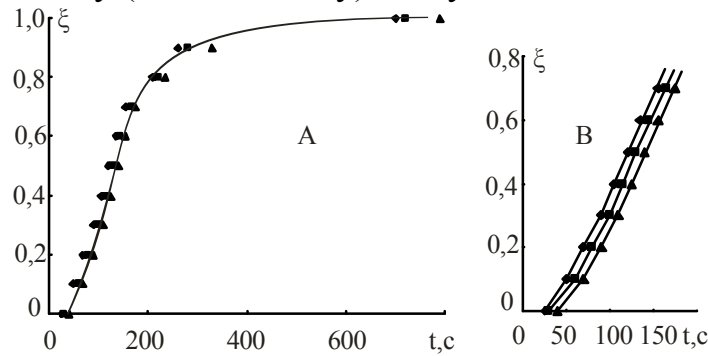


Рис.3. Дослідження повторюваності при температурі 600°C.

Позначками показані експериментальні значення.

Для визначення повторюваності результатів в однакових умовах були проведені експерименти з інтерметалідом  $TbFe_2$ . Виконали три експерименти при тиску 16,2 кПа і температурі 600°C та одержали майже паралельні нормовані кінетичні криві (рис. 3 А, В). Відмінність часу для першого, другого й третього експериментів пояснюється різними швидкостями напуску водню в реакційну камеру. Коли швидкість напуску була вище, процес перетворення починався раніше. Контролювати швидкість напуску майже неможливо, оскільки вона залежить від чистоти технічного водню на вході мембрани. Експерименти при температурах 580 і 550°C підтвердили результати повторюваності, отримані при температурі 600°C.

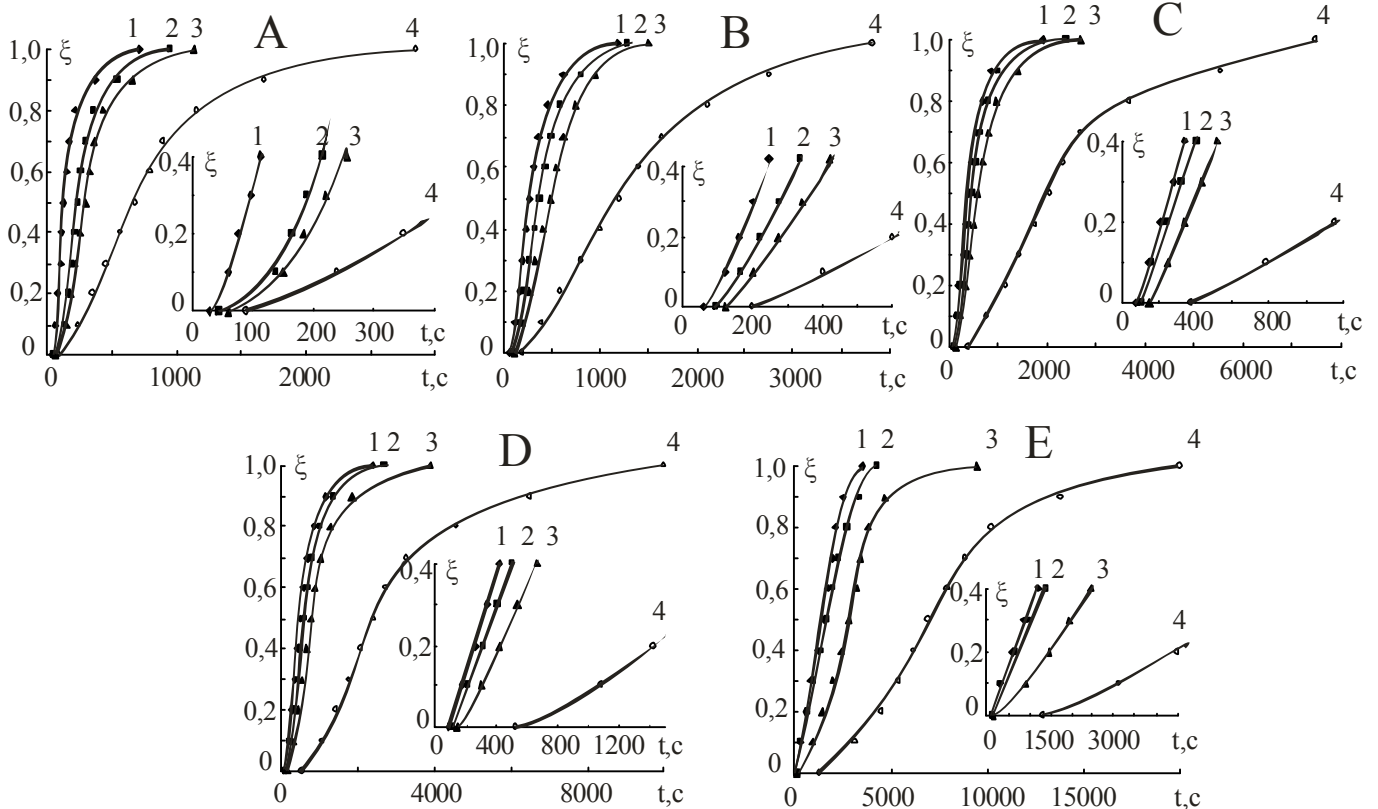


Рис. 4. Нормовані кінетичні криві ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$  при тиску водню 16,2 кПа. 1 –  $T=600^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T=550^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T=500^\circ\text{C}$ ; 4 –  $T=450^\circ\text{C}$ . А –  $TbFe_2$ ; В –  $Tb_2DyFe_6$ ; С –  $TbDyFe_4$ ; D –  $TbDy_2Fe_6$ ; E –  $DyFe_2$ .

У третьому розділі представлені результати експериментального дослідження взаємодії водню з інтерметалідами  $RFe_2$ . Дослідження проводилися в ізотермічних умовах при температурах 450, 500, 550, 600°C. Результати досліджень для всіх сплавів представлені в п'ятьох таблицях додатка. Кожна таблиця відповідає дослідженням при одному з перерахованих тисків водню: 16,2; 10,8; 5,4; 2,7; 1,6 кПа (для інтерметаліда  $TbFe_2$  1,3 кПа).

Розглянемо вплив температури на кінетику ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$ . З рис. 4 видно, що ІВФР починається після закінчення певного часу, що тим більший, чим нижча температура. Після початку реєстрації ІВФР швидкість монотонно зростає. Досягши частки перетворення приблизно  $\xi=0,1$ , вона майже не змінюється до  $\xi=0,7$ . Після досягнення частки перетворення  $\xi=0,7$  процес ІВФР плавно сповільнюється, а наприкінці перетворення швидкість асимптотично наближається до нуля. Це характерно для всіх досліджених температур. Дослідження кінетики ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$  при тисках водню в реакційній камері 10,8 кПа й 5,4 кПа підтвердили спостережувані при тиску 16,2 кПа кінетичні закономірності.

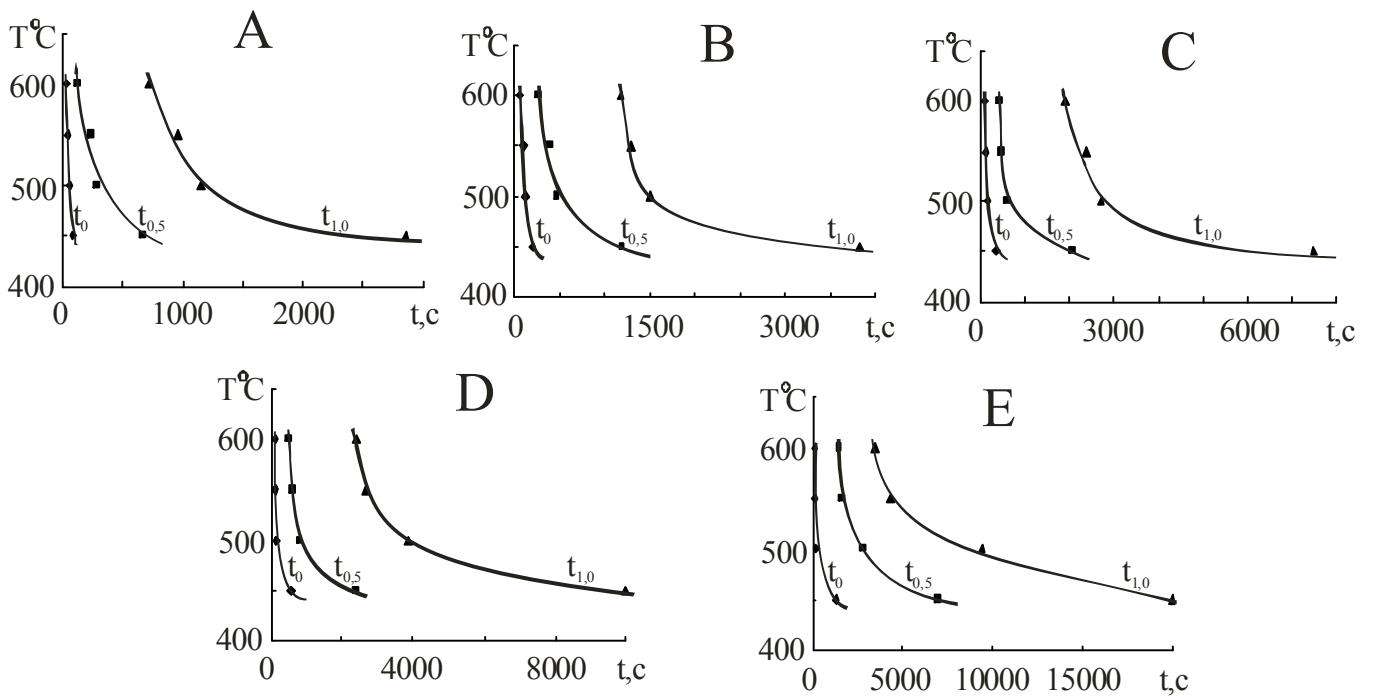


Рис. 5. Діаграми ізотермічних перетворень інтерметалідів при тиску водню 16,2 кПа.

А –  $TbFe_2$ , В –  $Tb_2DyFe_6$ , С –  $TbDyFe_4$ , D –  $TbDy_2Fe_6$ , E –  $DyFe_2$ .

Дослідження кінетики ІВФР при різних температурах дозволило побудувати діаграми час–температура–ступінь перетворення. Вони дають зв'язок температури  $T$  і часу  $t_\xi$  необхідного для досягнення певної частки перетворення  $\xi$  і використовуються при визначенні режимів водневої обробки матеріалу. Діаграми ізотермічного ІВФР  $RFe_2$  при тиску водню в реакційній камері 16,2 кПа представлені на рис. 5. Аналіз діаграм показує, що час певної частки перетворення нелінійно залежить від температури. Підвищення температури призводить до прискорення ІВФР на всіх стадіях. Швидкість перетворення нелінійно залежить від температури. Зміна темпе-

ратури з 450 до 600°C зменшує час перетворення в 4-5 разів. Фазовий розпад інтерметалідів  $RFe_2$  – термічно активований процес.

Звернемося до впливу тиску водню на кінетику ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$ . Діаграми тиск–час–ступінь перетворення наочно демонструють основні закономірності впливу тиску водню на кінетику фазового розпаду інтерметаліда й можуть бути використані при розробці технології водневої обробки. Приклад таких діаграм для фазового розпаду  $TbFe_2$  представлений на рис. 6. Оскільки час розвитку всього перетворення при тиску 1,6 кПа в десятки разів перевершує час перетворення при тиску водню в реакційній камері 16,2 кПа, для осі часу застосована логарифмічна шкала. Аналогічно виглядають діаграми для всіх сплавів. Закономірності впливу тиску водню на кінетику фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  (де  $R$  – Tb, Dy) уперше встановлені в поданій роботі. Головний результат експериментальних досліджень полягає в наступному: експериментально показано, що в області тисків водню 16,2-1,6 кПа швидкість фазового розпаду цього класу інтерметалідів змінюється в десятки разів; зміна швидкості перетворення монотонна й нелінійна.

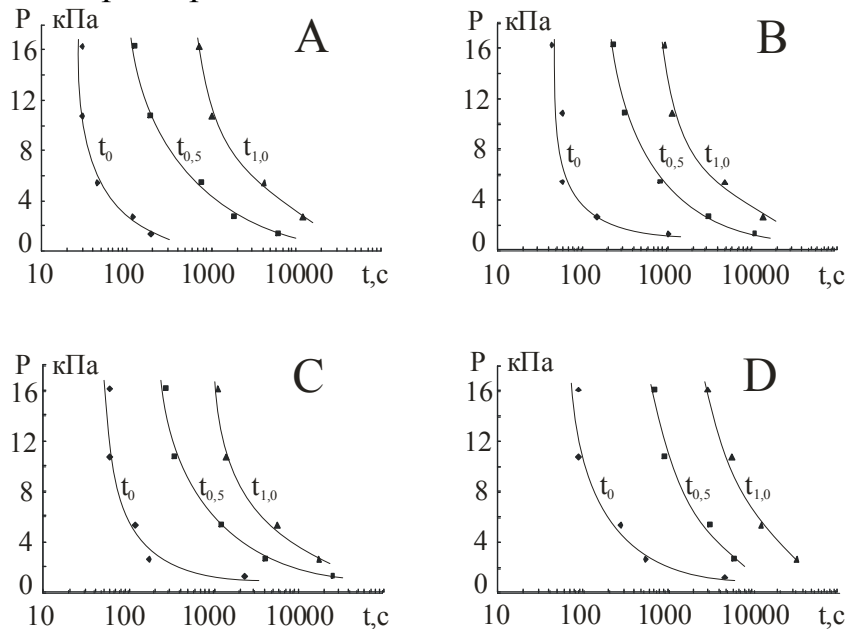


Рис. 6. Діаграми тиск-час-ступінь перетворення фазового розпаду сплаву  $TbFe_2$  при температурі: А – 600°C, В – 550°C, С – 500°C, D – 450°C.

У всіх сплавах  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$ ,  $DyFe_2$  на два атоми заліза доводиться один атом рідкісноземельного елемента. Умовно всі розглянуті сплави можна описати формулою  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ . У цій формулі  $x$  змінюється від 0 до 1 і для перерахованих сплавів приймає значення: 0; 1/3; 1/2; 2/3; 1. Розглянемо вплив сполуки інтерметаліда на кінетику фазового розпаду.

Зіставлення нормованих кінетичних кривих фазового розпаду інтерметалідів при тиску 16,2 кПа й температурі 600°C (рис. 7) дозволяє стверджувати, що збільшення вмісту диспрозію в сплаві призводить до вповільнення процесу перетворення. Фазовий розпад інтерметаліда  $DyFe_2$  протікає в п'ять разів повільніше фазового розпаду  $TbFe_2$ . Це підтверджує діаграма фазового розпаду інтерметаліда

$Tb_{1-x}Dy_xFe_2$  сполука–час–ступінь перетворення (рис. 8). Вона так само показує, що час перетворення нелінійно зростає на всіх етапах зі збільшенням вмісту диспрозію в сплаві. Закономірності впливу сполуки інтерметаліда на кінетику фазового розпаду, спостережувані при тиску 16,2 кПа й температурі 600°C, характерні для всіх досліджених тисків і температур.

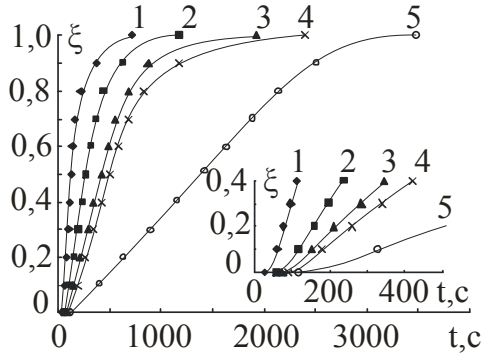


Рис. 7. Нормовані кінетичні криві ІВФР при  $T=600^\circ\text{C}$  та  $P=16,2$  кПа: 1 –  $TbFe_2$ , 2 –  $Tb_2DyFe_6$ , 3 –  $TbDyFe_4$ , 4 –  $TbDy_2Fe_6$ , 5 –  $DyFe_2$ .

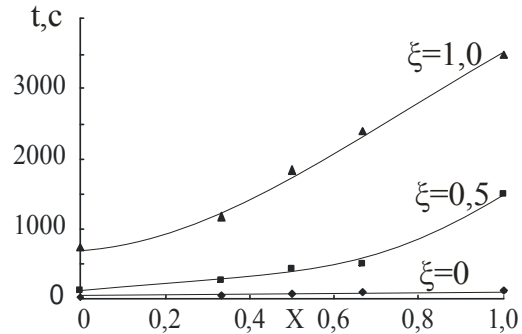


Рис. 8. Діаграма ІВФР інтерметаліда  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$  сполука–час–ступінь перетворення для тиску 16,2 кПа й температури 600°C.

У розділі обговорені можливі причини експериментально виявлених закономірностей. При дослідженні кінетики фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  виявлено, що в першій частині перетворення швидкість розвитку процесу постійна. ІВФР – дифузійний процес. Відомо, що швидкість дифузійного росту не залежить від часу в тих випадках, коли найбільш повільними є процеси поблизу границі розділу зростаючої фази. У поданій роботі досліджено зростання фази  $\alpha\text{-Fe}$ , тому розглянуто можливість її зародження й росту на мікрорівні. Виходячи з кристалічної структури (атоми Fe у фазі Лавеса C-15 зібрані в тетраедри) і різної спорідненості до водню компонентів інтерметаліда, зроблені наступні припущення. При проникненні водню усередину кристалічної решітки інтерметаліда атоми водню займають міжвузловини, утворені переважно атомами рідкісноземельного металу. Водень, що перебуває в міжвузловинах, сприяє утворенню вакансій на вузлах кристалічної решітки. Таким чином, утворюються нові вакансії, які сприяють дифузії атомів рідкісноземельного металу і утворенню зародків фази  $RH_2$ . Коли стрибок у найближчу вакансію робить атом рідкісноземельного металу, розташований у кристалічній решітці між тетраедрами, що складаються з атомів Fe, виникають передумови для зсуву тетраедра як цілого й об'єднання його з таким же тетраедром або групою тетраедрів. Якщо комплекс тетраедрів стає значним, відбувається погоджений зсув атомів й утворюється кристалічна решітка, характерна для фази  $\alpha\text{-Fe}$ . З'являється зародок  $\alpha\text{-Fe}$ . У роботі виконана оцінка розміру критичного зародка (5-10 нм). Подальший ріст зародків триває приєднанням нових тетраедрів або об'єднанням з іншим зародком. Дифузія окремих атомів заліза не дає помітного внеску в утворення й ріст фази  $\alpha\text{-Fe}$ . Коли умови на межі поділу фаз дозволяють «приєднати тетраедр», така подія відбувається

й спостерігається ріст фази  $\alpha$ -Fe. Отже ріст фази  $\alpha$ -заліза визначається умовами на границі зростаючої фази, й на експерименті ми спостерігаємо характерний для такого процесу лінійний ріст.

Обговорено вплив температури на швидкість росту, у рамках класичної теорії зародження й росту. Відповідно до цієї теорії, швидкість росту нової фази залежить від енергії активації росту і рушійної сили перетворення. З огляду на температурний інтервал, у якому досліджується кінетика фазового розпаду, і можливу величину рушійної сили виявлено, що рушійна сила перетворення мало впливає на швидкість протікання процесу перетворення. Швидкість перетворення в основному залежить від енергії активації росту. З огляду на вище викладене дійдемо висновку, що енергія активації росту визначається величиною потенціального бар'єра процесу на межі поділу фаз, що контролює процес росту. Подібні явища відносять до кінетичних причин процесу перетворення. Отже у досліджуваних умовах, швидкість розвитку ІВФР інтерметалідів визначається кінетичними причинами. Збільшення температури прискорює процеси на межі поділу фаз.

В роботі показано, що збільшення тиску водню прискорює перетворення. У дослідженому інтервалі тисків водню інтерметаліди не утворюють гідридних фаз, тому концентрація водню, що розчинився, монотонно зростає при збільшенні тиску. Відомо, що збільшення концентрації атомів проникнення призводить до нелінійного (в десятки, навіть, сотні раз) збільшення концентрації вакансій на вузлах кристалічної решітки. Механізм дифузії по вакансіях є головним механізмом дифузії у твердому тілі. Тому можна припустити, що збільшення тиску водню прискорює дифузії компонентів інтерметаліда і в десятки разів прискорює ІВФР.

Особливий інтерес завжди представляє пошук критичного тиску водню – мінімального тиску, при якому перетворення не розвивається. У процесі обговорення експериментальних результатів виконана оцінка величини ( $P \approx 1$ кПа) критичного тиску водню для ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$ .

Спостережувану на експерименті залежність швидкості ІВФР від складу сплаву  $RFe_2$  можна пояснити, виходячи з наступного. Оскільки диспрозій утворює найбільш стійкий гідрид, при ІВФР у сплавах з більшим вмістом диспрозійу легше утворюються зародки гідридної фази. Крім зародків, у цьому сплаві частіше, ніж у сплаві з меншим вмістом диспрозійу, утворюються комплекси  $RH_2$ , подібні до молекул, і гідридні кластери розміром менше зародка. Ці утворення перебувають у нестійкому стані, живуть недовго та розпадаються. Але своєю присутністю вони стримують рух атомів R до гідридної області і в такий спосіб перешкоджають росту гідридної фази. Коли диспрозійу в сплаві менше, то і таких утворень менше, а отож швидше видаляються атоми R від місць зародження й росту фази  $\alpha$ -заліза. На експерименті, у зв'язку з подібними явищами, ми бачимо більш швидкий розвиток ІВФР у матеріалах з меншим вмістом диспрозійу.

У четвертому розділі виконано аналіз кінетики ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$  з позицій класичної теорії. Відповідно до класичних уявлень про розвиток перетворень у твердому стані, на ранніх стадіях розвитку швидкість визначається двома енергіями активації, одна з яких – це енергія утворення критичного зародка  $\Delta G_c$ , а інша  $\Delta g_a$  – енергія, необхідна для їхнього подальшого росту. Час досягнення деякої частки перетворення  $t_\xi$  буде визначатися співвідношенням виду:

$$\ln t_\xi = c + \frac{\Delta G_c}{kT} + \frac{\Delta g_a}{kT} \quad (1)$$

Були побудовані залежності  $\ln t_{0,5} = f(1/T)$  для ІВФР всіх досліджених інтерметалідів. Використовуючи метод найменших квадратів, одержали значення коефіцієнтів нахилу прямих (похибка не перевищує 10%) і оцінили емпіричну енергію активації ІВФР, величина якої знаходиться у межах 45-60 кДж/моль. Не встановлена залежність енергії активації процесу від складу інтерметаліда або тиску водню.

У розділі також виконаний аналіз нормованих кінетичних кривих з позицій реакційної кінетики. Припускається, що швидкість ІВФР описується рівнянням:

$$V = k(T) \cdot C_{RFe_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_H, \quad (2)$$

де  $k(T)$  – константа швидкості реакції,  $C_{RFe_2}$  – частка залишків інтерметаліда,  $C_{H_2}$  – величина, пропорційна тиску водню,  $C_H$  – середня концентрація водню в залишках інтерметаліда. Для термічно активованої реакції залежність  $k(T)$  визначається рівнянням Арреніуса. Логарифмуючи співвідношення (2), одержуємо:

$$\ln V = \ln(AC_{RFe_2}C_{H_2}C_H) - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Співвідношення (3) було використано для визначення емпіричної енергії активації процесу ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$ . Похибка обчислень не перевищувала 10%. Встановлено, що значення енергії активації знаходяться у межах 48-60 кДж/моль й (з урахуванням похибки) збігаються зі значеннями (45-60 кДж/моль), отриманими при аналізі з позицій класичної теорії зародження й росту.

Такі величини цілком можуть відповідати енергії активації хемосорбції водню або енергії активації дифузії водню через гідридну область зразка й збігаються з енергією активації сорбції водню при HDDR обробці. Тому для кращого розуміння процесу перетворення виникла необхідність дослідити кінетику сорбції водню інтерметалідом у процесі ІВФР. Для дослідження сорбції була збільшена маса навішення до 0,5г, а також був прискорений процес напуску водню в реакційну камеру. Самозаписувач установки записував криву ІВФР, водночас занотовували значення тиску водню в реакційній камері.

Для визначення середньої концентрації водню в інтерметаліді при ІВФР потрібні знання про фазовий склад матеріалу в процесі перетворення. З діаграм стану R-Fe видно, що ними можуть бути інтерметаліди  $RFe_2$ ,  $RFe_3$ ,  $R_6Fe_{23}$ ,  $R_2Fe_{17}$ , а з HDDR процесу – аморфний сплав. Температури Кюрі можливих продуктів розпаду різні. Установка дозволяє реєструвати температури Кюрі й, таким чином, ідентифі-

кувати всі проміжні фази, що утворюються. У нагріту реакційну камеру зі зразком напускали водень і відключали нагрівання. Температура знижувалася, а самозаписувач фіксував зміну ЕРС датчика установки (рис. 9). Охолоджуючи зразки у водні від різних початкових температур і досягаючи однакової температури, одержували ІВФР у зразках у різній стадії перетворення. Охолодження інтерметаліда в атмосфері водню від початкової температури 600°C (крива 1) викликало спочатку плавний ріст ЕРС в датчику установки. При температурі близькій до 430°C спостерігався стрибок ЕРС. Подальше зниження температури, аж до кімнатної, призвело лише до незначного плавного росту ЕРС. Подібний вид мають криві 2, 3, 4. Очевидно, що початковий ріст ЕРС датчика у всіх випадках свідчить про появу й ріст  $\alpha$ -заліза, а при температурі близькій до 430°C спостерігається магнітне впорядкування. Ця температура відповідає точці Кюрі сплаву  $TbFe_2H_x$ . Інші стрибки ЕРС відсутні. Отже, незважаючи на різний ступінь розвитку ІВФР, у сплавах не фіксувалися інші магнітні фази, відмінні від кристалічної фази  $TbFe_2H_x$  й  $\alpha$ -Fe. Були проведені експерименти по охолодженню від 600°C у атмосфері водню інших інтерметалідів. Завжди спостерігалось подібне поведіння ЕРС. Отже, ІВФР інтерметалідів  $RFe_2$  розвивається за механізмом зародження й росту фаз  $RH_2$  й  $\alpha$ -Fe з кристалічної фази  $RFe_2H_x$ .

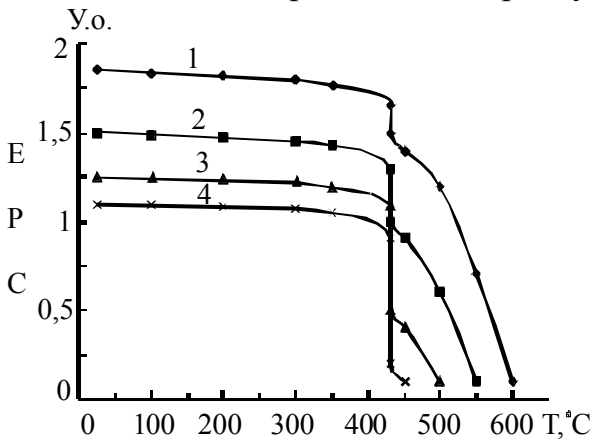


Рис. 9. Дослідження фазового розпаду інтерметаліда  $TbFe_2$  при охолодженні від початкових температур: 1 – 600°C; 2 – 550°C; 3 – 500°C; 4 – 450°C.

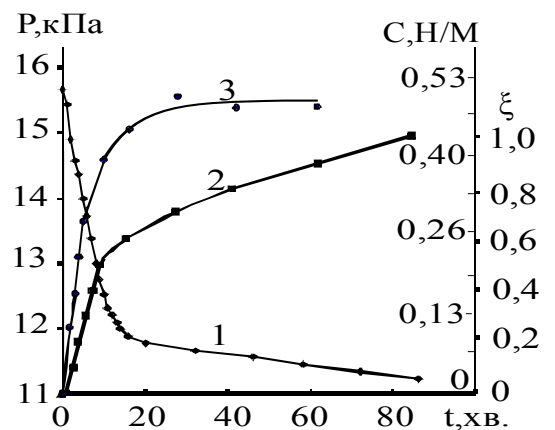


Рис. 10. Сорбція водню інтерметалідом  $TbDy_2Fe_6$  у процесі перетворення. 1 - тиск водню; 2 - кінетика фазового розпаду; 3 - середня концентрація водню в інтерметаліді.

Повернемося до досліджень сорбції водню в процесі ІВФР. На рис. 10 представлені результати експерименту для інтерметаліда  $TbDy_2Fe_6$ . Аналіз кінетичних кривих ІВФР (2) і зниження тиску водню в реакційній камері (1) дозволили побудувати криву зміни в матричній фазі (3). Середня концентрація водню змінюється на всіх етапах перетворення за винятком завершальних етапів ( $\xi > 0,7$ ). Досить важливим є те, що ІВФР починає розвиватися при досить малих кількостях ( $c = 0,014H/Me$ ) водню, поглинутих частками  $RFe_2$ . Сорбція водню інтерметалідом продовжується тривалий час і закінчується одночасно із завершенням ІВФР. Припущення про те, що процес сорбції лімітує хемосорбція або фіковська дифузія, не пояснює настільки

тривалий процес сорбції. Оцінки часу насичення зразка воднем не перевищують 10 с, а на експерименті спостерігався час порядку 80 хв. Що ж лімітує процес сорбції водню? Опишемо процес ІВФР у межах однієї частки. Можливі два механізми:

1. Сплав  $RFe_2$  стає нестабільним при поглинанні дуже малих кількостей водню, при цьому з'являються зародки  $\alpha$ -Fe й  $RH_2$ , розподілені рівномірно по об'єму часток. Потім спостерігається ріст нових фаз.

2. У початкові інтервали часу, через наявність градієнта концентрації водню в частці, нові фази  $\alpha$ -Fe й  $RH_2$  утворюються в приповерхньому шарі (рис. 11).

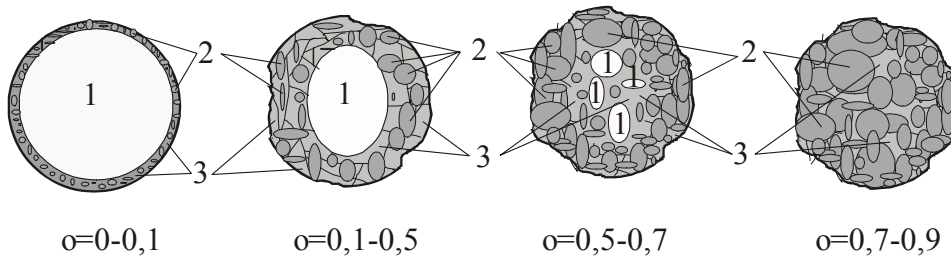


Рис. 11. Схема розвитку ІВФР за механізмом 2. 1 – шар, до якого блокується сорбція водню; 2 – нові фази; 3 – шар інтерметаліда, насичений воднем до рівноважної концентрації.

Другий механізм є більш ймовірним з наступних причин. На початку перетворення концентрація водню в приповерхньому шарі найбільша й значно перевершує концентрацію усередині частки. Рухливість металевих атомів у цьому шарі істотно зростає і виявляється достатньою для утворення й росту фаз  $RH_2$  й  $\alpha$ -Fe. Утворення нових фаз порушує дифузію водню вглиб зразка, оскільки водень спрямовується до зростаючих гідридних областей. Одночасно зростаючі нові фази створюють водневофазові і воднево-концентраційні напруги й утрудняють процес сорбції. Верхній шар частки немов блокує дифузію водню у внутрішню область. Подальший розвиток ІВФР ( $\xi=0,1-0,7$ ) пов'язаний з розширенням шару, що блокує. На завершальному етапі перетворення ( $\xi=0,7-1,0$ ) частка складається з областей нових фаз і матричної фази, насиченої воднем до  $(0,5 \text{ Н/Ме})$  рівноважної концентрації, однак сорбція триває через нестачу водню для зростаючого гідриду. Якщо другий механізм розвитку перетворення в масштабі окремої частки вірний, то зміна площі поверхні зразка повинна істотно вплинути на швидкість ІВФР. У зразках, питома площа поверхні яких більша, перетворення повинне розвиватися швидше. Отже, у дрібнодисперсних зразках процес повинен протікати швидше, ніж у зразках, що складаються з великих часток. Перевірку цього твердження проводили з інтерметалідом  $Tb_2DyFe_6$ . Зразки для досліджень являли собою три навішення інтерметаліда, що складаються із часток різного розміру. Зразок 1 – навішення масою 0,1 г, що складається із часток розміром 400–600 мкм. Зразок 2 складався із шести часток приблизно однакової маси 16–17 мг. Зразок 3 складався із двох шматків, маси яких 47 й 52 мг. Експерименти проводили при температурі  $600^\circ\text{C}$  і тиску водню 16,2 кПа. З рис. 12 видно, що процес ІВФР найповільніше розвивався в зразку, що складається з найбільш великих часток. Зменшення розмірів часток привело до прискорення процесу перетворення.



Ці дослідження свідчать на користь другого структурного механізму розвитку перетворення.

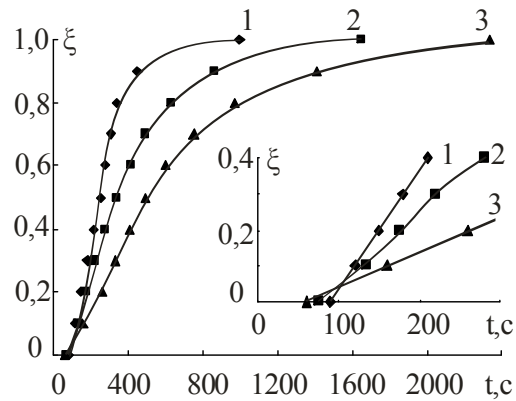


Рис. 12. Нормовані кінетичні криві фазового розпаду зразків: 1 - перший зразок; 2 - другий зразок; 3 - третій зразок.

### ВИСНОВКИ.

1. Розроблено високочутливу методику, що дозволяє безупинно контролювати ступінь перетворення, в процесі якого виділяються феромагнітні фази. Коректність одержуваних результатів підтверджується даними рентгенофазового аналізу.

2. Встановлено, що кінетика індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  відбувається в два етапи. На першому етапі процес розвивається з постійною швидкістю. На другому – швидкість процесу безупинно зменшується.

3. Індукційований воднем фазовий розпад інтерметалідів  $RFe_2$  – термічно активований процес з енергією активації 48–60 кДж/моль. Швидкість процесу зростає при збільшенні концентрації (тиску) водню і питомої поверхні розподілу твердої й газової фаз.

4. Кінетика індукційованого воднем фазового розпаду змішаних  $Tb_nDy_mFe_{2(m+n)}$  визначається металом, що має меншу спорідненість до водню.

5. Механізм індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  полягає в зародженні й рості доменів фаз  $RH_2$  й  $\alpha$ -Fe за рахунок зменшення доменів  $RFe_2$ . Проміжних й аморфних фаз не утворюється.

### ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ

1. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $TbFe_2$ //Int. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – Vol.24, No 2/3. – P. 909-912.
2. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound  $DyTb_2Fe_6$ //Functional Materials. – 1999. –Т.6, № 2. – С. 322-325.
3. Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Goltsov V.A., Fruchart D. Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound  $TbFe_2$ // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 1999. – Vol.21, No 11. – P. 87-89.

4. Goltsov V.A., Vasiljev A.G., Vlasenko N.N., Fruchart D. Kinetics of hydrogen-induced diffusion phase transformation in binary and pseudobinary intermetallic compound  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2002. – Vol.27, No 24. – P. 765-767.
5. Орел С.М., Васильев А.Г., Власенко Н.Н., Гольцов В.А., Фрушар Д. Температурная зависимость энергий активации фазового распада интерметаллида  $TbFe_2$  в атмосфере водорода// *ФТВД*. –1999. – Т. 9, № 2. – С. 92-95.
6. Власенко Н.Н., Васильев А.Г. Индуцированный водородом фазовый распад интерметаллида  $TbFe_2$ // *ФТВД*. –2004. – Т. 12, № 2. – С. 102-107.
7. Гольцов В.А., Васильев А.Г., Власенко Н.Н., Пархоменко К.Л., Фрушар Д. Кинетика индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ // *Сб. трудов Третьей Международной Конференции WOM-2001.*– Донецк-Мариуполь (Украина). – 2001. – Ч. 1. – С. 153-155.
8. Гольцов В.А., Васильев А.Г., Власенко Н.Н., Фрушар Д. Кинетика индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $TbFe_2$ // *Сб. информационных материалов Второй Международной Конференции WOM-98.*– Донецк (Украина). – 1998. – Ч. 1. – С. 142.
9. Гольцов В.А., Васильев А.Г., Власенко Н.Н. Фазовый распад интерметаллидов  $RFe_2$  в атмосфере водорода// *Сб. информационных материалов Третьей Международной Конференции БРМ-2000.* – Донецк-Святогорск (Украина). –2000. – С. 396.
10. Гольцов В.А., Васильев А.Г., Власенко Н.Н., Пархоменко К.Л., Фрушар Д. Кинетика сорбции водорода интерметаллидом  $TbDy_2Fe_6$ // *Сб. трудов Третьей Международной Конференции WOM-2001.* –Донецк-Святогорск (Украина). – 2003. – Ч. 1. – С. 175-177.
11. Васильев А.Г. Сорбция водорода интерметаллидами  $RFe_2$  в связи с фазовым распадом. *Труды Четвертой Международной Конференции БРМ-2003.* – Донецк (Украина). – 2003. – С. 528-530.
12. Васильев А.Г. Фазовый распад интерметаллидов  $RFe_2$  и сорбция водорода в интервале давлений 5,4-16,2 кПа и температур 450-600°C.//*Труды Четвертой Международной Конференции WOM-2004.* – Донецк (Украина). – 2004. – С. 165- 169.
13. Васильев А.Г., Артеменко Ю.А., Гольцов В.А. Индуцированный водородом фазовый распад сплавов  $RFe_2$ : кинетические особенности и модель явления.//*Труды Пятой Международной Конференции WOM-2007.* – Донецк (Украина). – 2007. – Ч. 2. – С. 591-595.

#### АНОТАЦІЯ

Васильев А. Г. Кінетика індукційованих воднем фазових перетворень в інтерметалічних маіеріалах типу  $TbFe_2$ . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла. –Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Донецьк, 2008.

Дисертацію присвячено дослідженню індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  (де  $R$  – Tb та Dy) на гідрид  $RH_2$  та залізо. Розроблено високочутливу методику, що дозволяє безупинно контролювати ступінь перетворення, в процесі якого виділяються ферромагнітні фази. Коректність одержуваних результатів підтверджується даними рентгенофазового аналізу. Досліджено кінетику ІВФР в інтервалі тиску водню від 1,6 до 16,2 кПа і температур 450 – 600°C, встановлено, що:

1. Кінетика індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  відбувається в два етапи. На першому етапі процес розвивається з постійною швидкістю. На другому – швидкість процесу безупинно зменшується.
2. Індукційований воднем фазовий розпад інтерметалідів  $RFe_2$  – термічно активований процес з енергією активації 48–60 кДж/моль. Швидкість процесу зростає при збільшенні концентрації (тиску) водню і питомої поверхні розподілу твердої й газової фаз.
3. Кінетика індукційованого воднем фазового розпаду змішаних  $Tb_nDy_mFe_{2(m+n)}$  визначається металом, що має меншу спорідненість до водню.
4. Механізм індукційованого воднем фазового розпаду інтерметалідів  $RFe_2$  полягає в зародженні й рості доменів фаз  $RH_2$  й  $\alpha$ -Fe за рахунок зменшення доменів  $RFe_2$ . Проміжних й аморфних фаз не утворюється.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що встановлені кінетичні закономірності перетворень в інтерметалідах  $RFe_2$  можливо використовувати при проектуванні та розвитку технологій водневої обробки матеріалів.

Ключові слова: водень, інтерметалід, розпад, фаза, гідрид, швидкість, кінетика, перетворення,  $TbFe_2$ ,  $DyFe_2$ .

## АННОТАЦИЯ

Васильев А.Г. Кинетика индуцированных водородом фазовых превращений в интерметаллических материалах типа  $TbFe_2$ . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, 2008.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию кинетики индуцированного водородом фазового распада (ИВФР) интерметаллида  $RFe_2$  на гидрид  $RH_2$  и  $\alpha$ -железо (исследованы такие интерметаллиды:  $TbFe_2$ ,  $Tb_2DyFe_6$ ,  $TbDyFe_4$ ,  $TbDy_2Fe_6$ ,  $DyFe_2$ ). Разработана высокочувствительная методика, позволяющая непрерывно контролировать степень превращения, в котором выделяются ферромагнитные фазы. Корректность получаемых результатов подтверждена данными рентгенофазового анализа. Исследована кинетика ИВФР в интервале температур 450–600°C и давлений 1,6–16,2 кПа и экспериментально установлены следующие закономерности:

- повышение температуры изотермической выдержки от 450 до 600°C ускоряет процесс фазового распада в 4–5 раз;
- повышение давления водорода с 1,6 до 16,2 кПа ускоряет процесс фазового распада более чем в тридцать раз;

- рост содержания Dy в сплаве приводит к снижению скорости фазового распада для всех температур и давлений водорода исследованного диапазона.

Выполнен анализ экспериментальных результатов с позиций классической теории зарождения и роста новых фаз в твердом теле. В результате анализа установлено, что движущая сила превращения вносит незначительный вклад в ускорение процесса при увеличении температуры. Из этого анализа следует, что основное влияние на рост скорости развития распада оказывают процессы, происходящие на границе растущих фаз. ИВФР интерметаллидов – термически активируемый процесс.

В работе выполнен прогноз величины граничного давления водорода, давления при котором ИВФР не будет развиваться. Согласно прогноза для интервала температур 450–600°C величина граничного давления находится в пределах 0,5–1,0 кПа.

Исследован фазовый состав образцов на всех стадиях превращения. Установлено, что в процессе ИВФР в образце присутствуют фазы кристаллического интерметаллида,  $\alpha$ -железа,  $RH_2$  и отсутствуют иные фазы.

Исследована кинетика сорбции водорода интерметаллидом в процессе ИВФР. Установлено, что для исследованного диапазона температур и давлений водорода кинетика сорбции коррелирует с кинетикой ИВФР. Фазовый распад развивается в нестационарных условиях. Средняя концентрация водорода в интерметаллиде изменяется в процессе развития превращения. Сорбция водорода протекает продолжительное время. Предложена модель развития процесса ИВФР в пределах отдельной частицы материала, позволяющая объяснить особенности кинетики фазового распада и сорбции водорода. В работе приведены результаты экспериментов, подтверждающие правильность предложенной модели.

Общие выводы диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Кинетика индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $RFe_2$  носит двухстадийный характер. На первой стадии процесс развивается с постоянной скоростью. На второй стадии скорость процесса непрерывно уменьшается.

2. Процесс индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $RFe_2$  термически активируемый с энергией активации 48–60 кДж/моль. Скорость процесса возрастает при увеличении концентрации (давления) водорода и удельной поверхности раздела твердой и газообразной фаз.

3. Кинетика индуцированного водородом фазового распада смешанных интерметаллидов  $Tb_nDy_mFe_{2(m+n)}$  определяется металлом, имеющим меньшее сродство к водороду.

4. Механизм индуцированного водородом фазового распада интерметаллидов  $RFe_2$  заключается в зарождении и росте доменов фаз  $RH_2$  и  $\alpha$ -Fe за счет уменьшения доменов  $RFe_2$ . Промежуточных и аморфных фаз не образуется.

Практическое значение полученных результатов заключается в том, что установленные кинетические закономерности индуцированных водородом фазовых пре-

вращений в интерметаллидах  $RFe_2$  возможно использовать при создании и развитии технологий водородной обработки материалов.

Ключевые слова: водород, интерметаллид, фаза, распад, гидрид, скорость, кинетика, превращение,  $TbFe_2$ ,  $DyFe_2$ .

## SUMMARY

Vasiljev A.G., Kinetics of hydrogen-induced phase transformation in intermetallic compounds  $RFe_2$  ( $R=Tb, Dy$ ). – Manuscript.

Thesis submitted for a candidate of science in physics and mathematics degree in the field 01.04.07. – Solid State Physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O.Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 2008.

The work is devoted to studying kinetics of the hydrogen induced phase decomposition (HIPD) of an intermetallic compound  $RFe_2$  ( $R=Tb, Dy$ ) onto  $RH_2$  and Fe. Highly sensitive measuring technique was developed enabling permanent control the decomposition degree using the ferromagnetic phase response. Experimental data validated using X-ray diffraction analysis. HIPD kinetics was studied in the hydrogen pressure range from 1.6 to 16.2 kPa and temperature range from 450°C to 600°C. It was established that:

1. Intermetallic compounds  $RFe_2$  reveal two-stage HIPD kinetics. The first stage is characterized by a constant decomposition rate. The second stage is characterized by the steadily decreasing decomposition rate.
2. HIPD is thermally activated process with the activation energy within 48 to 60 kJ/mol. The process rate grows with hydrogen concentration (pressure) increase as well as specific phase interface area increase.
3. HIPD kinetics for hybrid intermetallic compounds  $Tb_nDy_mFe_{2(m+n)}$  is determined by the metal with lowest affinity to hydrogen.
4. HIPD mechanism consists in direct nucleation and growth of  $RH_2$  and Fe phase domains due to contraction of  $RFe_2$  domains without any intermediate or amorphous phases.

Practical importance of above results is in the development of hydrogen processing technologies based on established HIPD kinetics.

Key words: hydrogen, intermetallic compounds, phase decomposition, hydrides, process rate, kinetics, phase transformation,  $TbFe_2$ ,  $DyFe_2$ .

Підписано до друку 15.01.2008. Формат 29,7х30 1/4.  
Ум. друк. арк. 0,9. Друк лазерний. Зам. № 47. Тираж 120 прим.

Віддруковано в типографії ТОВ «Норд Комп'ютер»  
Україна, м. Донецьк, 83003, вул. Разенкова, 6.  
Тел.: (062) 389-73-82, 389-73-80