

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ—ЖЕЛЕЗО

*В. Е. Антонов, И. Т. Белаши, В. Ф. Дегтярева, Б. К. Пономарев,  
Е. Г. Понятовский, В. Г. Тиссен*

У растворов водорода с атомным отношением  $H/Me \geq 1$  на базе ряда ГЦК сплавов Ni—Fe изучено поведение спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  при ОК и параметра ГЦК подрешетки металла при 83 К. У инвара с 67.5 ат.% Fe исследована зависимость точки Кюри  $T_c = T_c(P_{H_2})$  при  $P_{H_2} \leq 50$  кбар. Образцы Me—H получали закалкой после выдержки фольги изучаемых сплавов при давлении водорода до 70 кбар.

При высоком давлении водорода в никеле происходит изоморфное превращение  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — обедненный и обогащенный водородом растворы внедрения на базе ГЦК кристаллической решетки никеля [1]. Линия этого превращения на  $T-P_{H_2}$  фазовой диаграмме системы Ni—H оканчивается в критической точке. Легирование никеля железом приводит к понижению критической температуры [2, 3]. При содержании железа более 20–40 ат.% растворимость водорода при  $P_{H_2} \leq 50\div 70$  кбар и температуре выше комнатной становится непрерывной функцией давления [2, 4, 5].

Ранее нами было изучено влияние давления водорода до 20 кбар на точки Кюри  $T_c$  никеля [6, 7], сплавов Ni—Fe, содержащих 5, 10, 15 ат.% Fe [2], и двух инварных сплавов Ni—Fe с 64 и 67.5 ат.% Fe [4]. В работе [5] исследовано влияние растворенного водорода на спонтанную намагниченность при атмосферном давлении у сплавов системы  $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ .

В данной работе изучено поведение намагниченности растворов водорода в неупорядоченных ГЦК сплавах Ni—Fe, содержащих 10, 20, 40, 60, 66.1 и 67.5 ат.% Fe. Образцы Ni—Fe—H получали закалкой до  $T < 273$  К после насыщения водородом путем выдержки в течение нескольких часов при  $T=523$  К и давлениях водорода до 70 кбар. Для сплава с 67.5 ат.% Fe построена зависимость точки Кюри от давления водорода при  $P_{H_2} \leq 50$  кбар. Кроме того, для растворов водорода в сплавах с 20 и 67.5 ат.% Fe при  $P=1$  атм и  $T=83$  К определена зависимость параметра ГЦК подрешетки металла от содержания водорода.

### 1. П р и г о т о в л е н и е о б р а з ц о в и м е т о д и к а э к с п е р и м е н т о в

Сплавы выплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона из никеля HO и карбонильного железа. Слитки подвергли гомогенизационному отжигу при  $T=1400$  К в течение 10 час с последующей закалкой в воде. После прокатки в холодном состоянии в фольгу  $\sim 0.2$  мм образцы отожгли для снятия механических напряжений при  $T=1400$  К в течение 15 мин и вновь закалили в воде. Для изготовления образцов, содержащих 66.1 и 67.5 ат.% Fe, использовалась та же фольга, что и в работах [4, 5].

Образцы для измерения намагниченности массой  $20\div 30$  мг набирали

из полосок фольги размерами  $10 \times 1.5$  мм. Намагниченность измеряли в импульсном магнитном поле длительностью  $\sim 0.01$  с индукционным методом [8] при температурах от 80 до 220 К. Проведению измерений при более высоких температурах препятствует разложение образцов Ni—Fe—H на металл и молекулярный водород, скорость которого становится заметной начиная с  $\sim 240$  К [4, 5].

Точки Кюри  $T_c$  сплава с 67.5 ат.% Fe измеряли методом дифференциального трансформатора по аномалиям на изобарах температурной зависимости начальной магнитной проницаемости  $\mu_0$  [9]. Сердечником трансформатора служило колечко с внешним диаметром  $\sim 4$  мм, вырубленное из фольги этого сплава. Температуру измеряли термопарой хромель-алюминий, изолированной от воздействия водорода. Точность определения давления составляла  $\pm 4$  кбар, температуры  $\pm 15$  К. Поправки к показаниям термопары из-за воздействия высокого давления мы не учитывали.

Способы получения метастабильных при  $P=1$  ат растворов Ni—Fe—H, путем закалки образцов после насыщения водородом при высоком давлении (до 70 кбар), их химического анализа (с точностью  $\sim 3\%$  при  $n \geq 0.02$ ) и рентгеновских съемок при атмосферном давлении (использовалось  $\text{Co}K_\alpha$  излучение) описаны в [4].

## 2. Экспериментальные результаты

Зависимость объема от содержания водорода для сплавов с 20 и 67.5 ат.% Fe. На рис. 1 приведены результаты измерения при атмосферном давлении и  $T=83$  К зависимости  $\Delta V_0 = V(n) - V(0)$ , где  $V(n)$  и  $V(0)$  — объемы элементарных ячеек сплавов Ni—Fe с содержанием водорода  $n$  и без водорода. Штрихпунктиром изображена зависимость  $\Delta V_0(n)$  при  $T=293$  К, хорошо выполняющаяся для целого ряда растворов Me—H с ГЦК подрешеткой переходного ме-

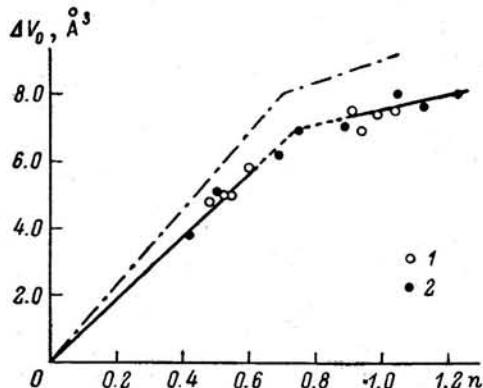


Рис. 1. Зависимости  $\Delta V_0 = V(n) - V(0)$  при  $T=83$  К для сплавов.

Ат.% Fe: 1 — 20, 2 — 67.5.

талла палладия и его сплавов с Ir, Au, Ag, Pt, Cu, сплавов Ni—Cu [10]. Видно, что зависимость  $\Delta V_0(n)$  для сплавов Ni—Fe заметно отклоняется от изображенной штрихпунктиром, но характер ее остается прежним: при  $n < 0.8$  наклон  $\beta = \frac{\partial}{\partial n} \Delta V_0(n)$  почти постоянен (и составляет  $\beta \approx 9.5 \text{ Å}^3$ ), а при  $n > 0.8$  сильно уменьшается (до  $\beta \sim 2.5 \text{ Å}^3$ ). Отметим, что отклонение полученной в данной работе зависимости  $\Delta V_0(n)$  от полученной в [10] не связано с различием температур (83 и 293 К), при кото-

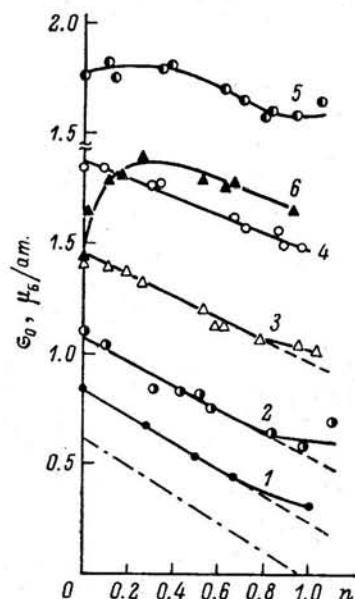


Рис. 2. Зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  при ОК и атмосферном давлении от содержания водорода в сплавах Ni—Fe с различной концентрацией железа.

Ат.% Fe: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 66.1, 6 — 67.5. Штрихпунктир — та же зависимость для Ni (расчет).

рых производились измерения: величины  $\Delta V_0$  для сплава с 20 ат.% Fe и  $n=0.89$ , измеренные при температурах 83 и 220 К, совпадают в пределах ошибки эксперимента  $\delta(\Delta V_0) \sim 0.5 \text{ \AA}^3$ , которая определяется в основном шириной дифракционных линий сплавов Ni—Fe и растворов водорода на их основе.

Зависимость  $\sigma_0(n)$ . Температурная зависимость спонтанной намагниченности никеля содержит как спин-волновой, так и стонеровский члены [11]. Можно предположить, что это имеет место и для исследованных нами образцов Ni—Fe—Н. Значения спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  при  $T=0$  К, полученные экстраполяцией экспериментальных значений спонтанной намагниченности по законам  $T^2$  и  $T^{3/2}$ , совпадают в пределах погрешности, которая составляет 5%.

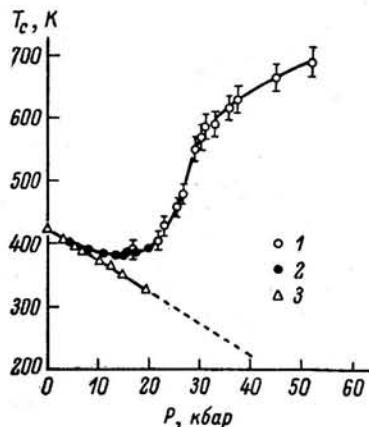


Рис. 3. Зависимости точек Кюри сплава с 67.5 ат.% Fe от давления в атмосфере водорода (1 — данные настоящей работы, 2 — данные [4]) и в инертной среде (3 — данные [4]).

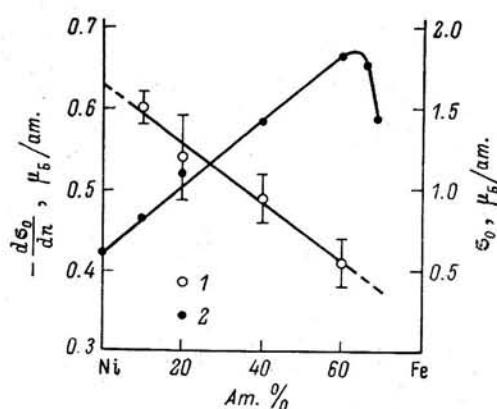


Рис. 4.

1 — наклоны  $d\sigma_0/dn$  при  $n < 0.8$  для сплавов, содержащих  $\leq 60$  ат.% Fe (см. рис. 2); 2 — зависимость  $\sigma_0$  сплавов Ni—Fe от содержания железа. Размерность величин  $d\sigma_0/dn$  и  $\sigma_0$ :  $\mu_B/\text{ат.}$  сплава Ni—Fe,  $n$  — величина безразмерная.

Как видно из рис. 2, у сплавов с 10, 20 и 40 ат.% Fe  $\sigma_0$  уменьшается с увеличением  $n$ , причем при  $n \leq 0.8$  зависимость  $\sigma_0(n)$  близка к линейной, а при  $n > 0.8$  начинается небольшое, но систематическое отклонение  $\sigma_0$  в сторону более высоких значений. Зависимость  $\sigma_0(n)$  для сплава с 60 ат.% Fe близка к линейной вплоть до  $n=1$ . Поведение  $\sigma_0$  сплавов с 66.1 и 67.5 ат.% Fe более сложное. У сплава с 66.1 ат.% Fe  $\sigma_0$  слабо зависит от концентрации водорода до  $n \sim 0.5$ , а затем начинает уменьшаться. У сплава с 67.5 ат.% Fe  $\sigma_0$  при малых  $n$  растет с концентрацией водорода, достигает максимального значения  $\sim 1.85 \mu_B/\text{ат.}$  при  $n \sim 0.3$ , а затем монотонно уменьшается.

Зависимость  $T_c(P_{H_2})$  сплава с 67.5 ат.%. Результаты по определению зависимости точки Кюри этого сплава от давления в инертной среде и в водороде приведены на рис. 3. Видно, что в инертной среде  $T_c$  сплава при давлениях до 20 кбар понижается по линейному закону с наклоном  $(dT_c/dP)_{in} = -5.05 \pm 0.1 \text{ K} \cdot \text{кбар}^{-1}$  [4]. В ряде работ (см., например, [12]) показано, что для инваров Ni—Fe зависимость  $T_c(P)$  в инертной среде близка к линейной (штриховая линия на рис. 3) и при более высоких давлениях.

Рост концентрации водорода в сплаве по мере увеличения давления приводит к отклонению зависимости  $T_c(P_{H_2})$  от таковой в инертной среде в сторону более высоких  $T_c$ . При  $P_{H_2} > 15$  кбар точки Кюри растворов  $Ni_{0.325}Fe_{0.675}$ —Н начинают повышаться, достигая  $\sim 700$  К при  $P_{H_2}=50$  кбар. Во втором столбце таблицы приведены значения концентрации водорода  $n$  на линии точек Кюри в сплаве с 67.5 ат.% Fe при  $P_{H_2}=20, 35$  и  $51$  кбар. Состав по водороду определялся на образцах, полученных закалкой после выдержки при  $T=T_c(P_{H_2})$  в течение 2 час, что

Параметры исследованного материала

$x_{\text{Fe}}$	$n$	$P$ , кбар	$-E_n$	$T_c^n$ , К	$T^P$ , К	$T_c^n + T_c^P$ , К	$T_c^{\text{эксп}}$ , К	$T_c^V$ , К
0.675	0.041	20	0.018	58	2	60	71	55
0.675	0.735	35	0.136	285	90	375	365	—
0.675	0.99	51	0.183	365	160	525	520	—
0.1	0.395	21.5	0.1	-115	-5	-120	-145	-75

П р и м е ч а н и е. Во втором столбце указаны значения  $n$  при  $P_{\text{H}_2} = P$  из третьего столбца  $T = T_c(P_{\text{H}_2})$ .

значительно превышает время насыщения сплава водородом до равновесной концентрации, которое мы оценивали по прекращению временного дрейфа точки Кюри сплава после создания нужного давления [4]. Отметим, что в интервале давлений, где растворимость водорода в сплаве растет наиболее быстро ( $\sim 25 \div 35$  кбар), наблюдается и самая крутая зависимость  $T_c(P_{\text{H}_2})$  раствора  $\text{Ni}_{0.325}\text{Fe}_{0.675}-\text{H}$ .

### 3. О б с у ж д е н и е

С п о н т а н н а я на магн ич ен и о сть  $\sigma_0(n)$ . Как видно из рис. 2,  $\sigma_0$  сплавов, содержащих  $\leq 60$  ат. % Fe, приблизительно линейно уменьшается с  $n$  при  $n < 0.8$ . Напомним, что состав  $n \sim 0.8$  является особым для всех изученных к настоящему моменту растворов внедрения водорода на базе ГЦК подрешетки переходного металла: при  $n > 0.8$  изменяется характер зависимости  $\Delta V_0(n)$ . Природа этого эффекта пока не ясна. Например, существует предположение, что при  $n > 0.8$  водород начинает занимать в этих металлах не только окта-, но и тетраэдрические междоузлия [7].

На рис. 4 приведены наклоны  $\partial\sigma_0/\partial n$ , полученные методом наименьших квадратов при линейной аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\sigma_0(n)$  при  $n < 0.8$  для сплавов, содержащих  $\leq 60$  ат. % Fe. Из рисунка видно, что величины  $|\partial\sigma_0/\partial n|$  монотонно и приблизительно линейно возрастают при уменьшении содержания железа в сплавах. Экстраполяция на никель дает  $\partial\sigma_0/\partial n = -0.63 \mu_B/\text{ат.}$  Зависимость  $\sigma_0(n)$  с этим наклоном изображена для никеля штрихпунктиром на рис. 2. Согласно нейтронографическим данным работы [13], состав гидрида никеля  $\gamma_2$ , существующего с фазой  $\gamma_1$  при атмосферном давлении и комнатной температуре,  $n_{\gamma_2}^{\min} = 0.6 \pm 0.1$ . Как видно из рис. 2, этот состав близок к предельному, при котором еще может существовать ферромагнитное упорядочение. Изученные нами  $\gamma_2$ -образцы Ni—H при  $n \geq 0.8$  и  $T \geq 83$  К являются парамагнетиками. Таким образом, для решения вопроса, может ли гидрид никеля быть ферромагнетиком, необходимы измерения при более низких температурах.

Никель хорошо описывается моделью зонного ферромагнетизма [14]. Вблизи  $T=0$  К его можно рассматривать как сильный зонный ферромагнетик. Концентрационная зависимость  $\sigma_0$  сплавов Ni—Fe, содержащих до 60 ат. % Fe, близка к линейной, согласуется с кривой Слэттера—Полинга и имеет наклон  $\partial\sigma_0/\partial x_{\text{Fe}} \approx 2.1 \mu_B/\text{ат.} = 1.05 \mu_B/\text{электрон}$  ([15]; см. также наши данные на рис. 4;  $x_{\text{Fe}}$  — атомная доля железа в сплаве Ni—Fe), т. е. хорошо описывается моделью жесткой зоны для сильных ферромагнетиков.

Водород, внедряясь в металлы конца  $d$ -периодов таблицы Менделеева, и в частности в сплавы Ni—Fe, не должен образовывать связанных состояний ниже уровня Ферми и отдает свой  $s$ -электрон в зону проводимости металла [16]. Поскольку, как указывалось выше, сплавы Ni—Fe, содержащие  $\leq 60$  ат. % Fe, можно считать сильными зонными ферромагнетиками, при внедрении в них водорода в приближении жесткой зоны

будем иметь  $\partial\sigma_0^*/\partial n = -1 \mu_B$  /ат. Как видно из рис. 4, экспериментальные величины  $\partial\sigma_0/\partial n$  лежат в пределах от  $-0.6$  для сплава с  $10$  ат. % Fe до  $-0.4 \mu_B$  /ат. для сплава с  $60$  ат. % Fe.

Следовательно, водород существенным образом деформирует зонную структуру сплавов Ni—Fe, что и следовало ожидать исходя из расчетов зонных структур гидридов ряда переходных металлов, в частности никеля и его ближайшего аналога — палладия [17, 18]. Согласно этим расчетам, увеличение числа протонов в междоузлиях данных металлов деформирует энергетический спектр таким образом, что возрастает число состояний ниже уровня Ферми и, следовательно, лишь часть электронов ( $\sim 0.4 \pm 0.1$  электрона/протон для Pd и Ni [17]), поставляемых атомами водорода в зону проводимости, заполняет состояния выше уровня Ферми, а часть уходит на эти дополнительные уровни ниже него. Как видно, знак и порядок величин  $\partial\sigma_0/\partial n$  в изученных нами сплавах согласуется с этими расчетами.

Растягиваясь в металлах, водород сильно растягивает их кристаллическую решетку. Поскольку  $\sigma_0$  сплавов Ni—Fe, особенно инварного диапазона концентраций, заметно зависит от объема [19], представляет интерес оценить роль объемных эффектов в изменении  $\sigma_0$  при внедрении в сплавы водорода. Напомним также, что при  $P \leq 20$  кбар отклонение зависимости точек Юри инваров Ni—Fe с  $64$  и  $67.5$  ат. % Fe в атмосфере водорода от зависимости в инертной среде оказалось обусловленным в основном именно объемными эффектами [4]. Итак, допустим, что по крайней мере при  $n \ll 1$  из общего эффекта изменения  $\sigma_0$  с концентрацией водорода можно выделить слагаемое, связанное с объемом. Тогда вклад объемных изменений в начальный наклон зависимостей  $\sigma_0(n)$  составит

$$\frac{\partial\sigma_0}{\partial n} \Big|_{n=0} \approx \left( \frac{\partial\sigma_0}{\partial V} \right)_{\text{ин}} \beta \approx - \left( \frac{\partial\sigma_0}{\partial P} \right)_{\text{ин}} \frac{\beta}{kV},$$

где  $k$  — сжимаемость,  $V$  — объем элементарной ячейки сплава Ni—Fe при  $T=0$  К; ин — инертная среда.

Используя величины  $\sigma_0$  и  $\beta$ , полученные в данной работе,  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{\partial\sigma_0}{\partial P} \right)_{\text{ин}}$  из работ [20, 21],  $k$  — при  $T=288$  К — из [22],  $V$  — также при  $288$  К — из [23] (пересчитанные на  $T=0$  К с учетом коэффициентов теплового расширения, взятых из работы [24]), для образцов, содержащих  $0$ ,  $40$  и  $60$  ат. % Fe, получим соответственно  $\partial\sigma_0/V/\partial n|_{n=0} \approx 0.1, 0.3$  и  $2 \mu_B$  /ат. Как видим, вклад объемных изменений в  $\partial\sigma_0/\partial n|_{n=0}$  заметен и для никеля, а у сплава с  $40$  ат. % Fe способен даже по порядку величины обусловить отклонение наблюдаемого значения  $\partial\sigma_0/\partial n$  от  $\partial\sigma_0^*/\partial n = -1 \mu_B$  /ат. Однако уже для сплава с  $60$  ат. % Fe величина  $\partial\sigma_0/V/\partial n$  оказывается столь велика, что разность между нею и экспериментальным значением  $\partial\sigma_0/\partial n$  в принципе невозможно скомпенсировать, даже полагая, что увеличение электронной концентрации приводит к изменению намагниченности, как в модели жесткой зоны

$$\Delta \frac{\partial\sigma_0}{\partial n} \Big|_{n=0} = \frac{\partial\sigma_0^*}{\partial n} + \frac{\partial\sigma_0^V}{\partial n} \Big|_{n=0} - \frac{\partial\sigma_0}{\partial n} \approx -1 + 2 + 0.4 = 1.4 \mu_B/\text{ат.}$$

Более того, нет никаких оснований предполагать, что по мере легирования образца водородом величина  $\partial\sigma_0^V/\partial n$  будет сохранять постоянное значение, а между тем зависимость  $\sigma_0(n)$  для сплава с  $60$  ат. % Fe близка к линейной (рис. 2).

Таким образом, следует, по-видимому, констатировать, что даже при  $n \ll 1$  эффект влияния водорода на  $\sigma_0$  железо-никелевых сплавов нельзя описать как сумму двух слагаемых, связанных с изменением электронной концентрации и объема.

Тем не менее оказывается возможным внести некоторые элементы порядка и даже полуколичественного описания в порождаемый таким заключением хаос экспериментальных данных.

Концентрационные зависимости спонтанной намагниченности сплавов с 66.1 и 67.5 ат. % Fe при замещении железа никелем (рис. 4) и введении в сплавы водорода (рис. 2) качественно подобны: при некоторой концентрации  $\sigma_0$  достигает максимального значения  $\sigma_{\max} \approx 1.86 - 1.9 \text{ мкБ/ат.}$ , а затем начинает убывать. У сплавов с  $x_{\text{Fe}} \leq 0.6$  намагниченность линейно убывает как при замене Fe на Ni, так и при увеличении  $n$ . Введем коэффициент «пересчета»  $\xi$ , связывающий для каждого конкретного сплава Ni—Fe с  $x_{\text{Fe}} \leq 0.6$  величины  $n$  и  $\Delta x_{\text{Fe}}$ ,

$$\Delta x_{\text{Fe}} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial n}\right)}{\left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial x_{\text{Fe}}}\right)} n = -\xi n. \quad (1)$$

Формула (1) просто отражает тот экспериментальный факт, что зависимость  $\sigma_0(n)$  для этих сплавов можно приближенно получить из  $\sigma_0(x_{\text{Fe}})$  путем соответствующего изменения масштаба на оси концентраций. Экстраполяция зависимости (1) на сплавы с  $x_{\text{Fe}} = 0.661$  и 0.675 дает  $\xi \approx 0.185$  (рис. 4). Используя это значение  $\xi$  и принимая, что кривая  $\sigma_0(x_{\text{Fe}})$  достигает максимума в точке  $x_{\text{Fe}}^{\max} = 0.62$  (рис. 4), для положения максимумов на зависимостях  $\sigma_0(n)$  сплавов с  $x_{\text{Fe}} = 0.661$  и 0.675 получаем соответственно  $n_{0.661}^{\max} \sim 0.1$  и  $n_{0.675}^{\max} \sim 0.3$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментом (рис. 2).

Зависимость  $T_c(P_{\text{H}_2})$ . Допустив, что соответствие, устанавливаемое формулой (1) между  $\sigma_0$  сплавов с водородом и без него, справедливо также для  $T_c$  и  $(dT_c/dP)_{\text{ин}}$ , можно описать зависимость  $\Delta T_c^{\text{эксп}}$  — разности между значениями  $T_c$  в водороде и в инертной среде при одном и том же давлении (рис. 3). При таком подходе  $\Delta T_c(P)$  будет складываться из

$$\Delta T_c^n = T_c(x_{\text{Fe}} - \xi n) - T_c(x_{\text{Fe}}),$$

связанного с изменением  $T_c$  без давления вследствие введения водорода в сплав, и

$$\Delta T_c^P = \left\{ \left( \frac{dT_c(x_{\text{Fe}} - \xi n)}{dP} \right)_{\text{ин}} - \left( \frac{dT_c(x_{\text{Fe}})}{dP} \right)_{\text{ин}} \right\} P,$$

обусловленного различной зависимостью от давления точек Кюри сплавов с водородом и без него. Результаты этого расчета приведены в таблице. Величины  $T_c$  сплавов Ni—Fe взяты из работы [25],  $(dT_c/dP)_{\text{ин}}$  — из [26].

Как видно из таблицы, расчетные значения  $\Delta T_c^n + \Delta T_c^P$  удовлетворительно согласуются с  $\Delta T_c^{\text{эксп}}$ . Отметим, что при больших давлениях вклад  $\Delta T_c^P$  в  $\Delta T_c^n + \Delta T_c^P$  немал и, таким образом, согласие последней величины с  $\Delta T_c^{\text{эксп}}$  указывает на справедливость (1) для описания зависимостей как  $T_c$ , так и  $(dT_c/dP)_{\text{ин}}$  инваров Ni—Fe от содержания в них водорода. Следовательно, наличие соответствия (1) позволяет оценить тенденцию изменения  $(dT_c(n)/dP)_{\text{ин}}$ , что было бы весьма сложно сделать экспериментально.

В последней строке таблицы приведены результаты аналогичного расчета для неинварного сплава с 10 ат. %Fe, зависимость  $T_c(P_{\text{H}_2})$  которого была определена в [2]. При вычислении  $\Delta T_c^P$  и  $\Delta T_c^{\text{эксп}}$  использованы величины  $(dT_c/dP)_{\text{ин}}$ , взятые из [12]. Из таблицы видно, что формула (1) удовлетворительно описывает поведение  $T_c(P_{\text{H}_2})$  и у этого сплава.

В заключение еще раз отметим интересный факт, что при  $n \ll 1$  поведение зависимости  $T_c(n)$  для инваров оказывается возможным описать в предположении, что основным эффектом при внедрении водорода является растяжение кристаллической решетки [4]. В этом случае вклад объемных изменений в  $\Delta T_c$  составит [4]

$$\Delta T_c^V \approx - \frac{\left( \frac{dT_c}{dP} \right)_{\text{ин}} \frac{\beta n}{kV}}{1 + (dT_c/dP)_{\text{ин}} \frac{\beta \alpha}{k}}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент линейного расширения сплава при  $T \sim T_c$ . Как видно из таблицы, рассчитанная по этой формуле величина  $\Delta T_c^V$  хорошо согласуется с  $\Delta T_c^n$  у сплава с 67.5 ат.% Fe. По знаку и порядку величины  $\Delta T_c^V$  согласуется с  $\Delta T_c^n$  и у сплава с 10 ат.% Fe (в этом случае  $n$  не мало, но, поскольку величины, входящие в правую часть (2), у данного сплава слабо изменяются в интервале  $\xi n \sim 0.1$ , мы сочли возможным привести эту оценку, использовав при вычислениях  $(dT_c/dP)_{\text{пп}}$  и  $k$  для сплава с 5 ат.% Fe).

Итак, при малых  $n$  определяющую роль в поведении точек Кюри  $\gamma$ -растворов Ni—Fe—H, содержащих  $\geq 10$  ат.% Fe, играют, по-видимому, объемные эффекты. Поведение точек Кюри этих сплавов при большом содержании водорода, как и поведение  $\sigma_0$ , оказывается более сложным. Однако зависимости  $\sigma_0(n)$ ,  $T_c(n)$  и  $dT_c(n)/dP$  удается полуколичественно описать, используя соотношение (1) и соответствующие зависимости этих величин от состава в сплавах Ni—Fe. Причины возможности такого описания пока не ясны. Для внесения большей ясности в этот вопрос представляет интерес изучение магнитных свойств растворов водорода в иных сплавах на основе никеля.

Авторы благодарят И. А. Потапову и А. И. Амелина за помощь в подготовке экспериментов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] B. Bagrowski, R. Wiśniewski. Bull. Acad. Polon. Sci., **14**, 273, 1966.
- [2] E. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш. ДАН СССР, **230**, 649, 1976.
- [3] B. Bagrowski, S. Filiperek. Roczniki Chem., **47**, 2165, 1973.
- [4] E. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш. ФТТ, **18**, 3661, 1976.
- [5] B. Е. Антонов, И. Т. Белаш, Б. К. Пономарев, Е. Г. Понятовский, В. Г. Тиссен. ФТТ, **20**, 418, 1978.
- [6] E. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш. ДАН СССР, **229**, 391, 1976.
- [7] B. Е. Антонов, И. Т. Белаш, Е. Г. Понятовский. ДАН СССР, **233**, 1114, 1977.
- [8] L. Jacobs, P. Lawrence. Rev. Sci. Instr., **28**, 713, 1958.
- [9] Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский. ФММ, **33**, 540, 1972.
- [10] B. Bagrowski, S. Majchrzak, T. B. Flanagan. J. Phys. I.: Metal Phys., **1**, 259, 1971.
- [11] М. С. Легкоступов. ЖЭТФ, **61**, 262, 1971.
- [12] J. M. Leger, C. Loriers-Susse, B. Vodar. Phys. Rev. B., **6**, 4250, 1972.
- [13] J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler. J. de Phys., **25**, 460, 1964.
- [14] B. K. Пономарев, В. Г. Тиссен. ЖЭТФ, **73**, 332, 1977.
- [15] С. В. Вонсовский. Магнетизм, с. 622. «Наука», М., 1971.
- [16] J. Friedel. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **76**, 838, 1972.
- [17] A. C. Switendick. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **76**, 536, 1972.
- [18] N. Kulikov, A. Zvonkov, O. Mal'yuchkov. Proc. Second Intern. Congress on Hydrogen in Metals, 6–11 June 1977, Paris.
- [19] E. И. Кондорский, В. Л. Седов. ЖЭТФ, **37**, 845, 1958.
- [20] D. Bloch. Ann. de Phys., **1**, 93, 1966.
- [21] B. Е. Антонов, Г. Т. Дубовка. ФММ, **40**, 645, 1975.
- [22] Y. Tanji, Y. Shirakawa, H. Moriya. J. Japan Inst. Metals, **34**, 417, 1970.
- [23] E. A. Owen, A. H. Sully. Phil. Mag., **31**, 314, 1941.
- [24] Y. Tanji, Y. Shirakawa. J. Japan Inst. Metals, **34**, 228, 1970.
- [25] G. T. Dubovka. Phys. Stat. Sol. (a), **24**, 375, 1974.
- [26] Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский. ДАН СССР, **206**, 83, 1972.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
14 апреля 1978 г.