

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВОДОРОДА В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ—МЕДЬ

В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, В. Ф. Дегтярева,
Е. Г. Понятовский, В. Г. Тиссен

Для растворов водорода в сплавах Ni—Cu с ГЦК решеткой, содержащих 20 и 40 ат. % Cu, изучены фазовые равновесия и поведение намагниченности в полях до 50 кЭ при $4,2 \leq T \leq 200$ К и атмосферном давлении. Сплавы насыщали водородом при $p_{H_2} \leq 65$ кбар.

Развитие методов сжатия водорода до давлений в десятки килобар позволило получать гомогенные растворы с атомным отношением водород/металл до $n \sim 1$ на базе никеля и его сплавов. Специфическим свойством этих металлов, отличающим их от переходных металлов IV—V групп, гидриды которых получают при низких давлениях водорода, является существование магнитного порядка. Предпринятое в данной работе исследование влияния водорода на магнитные свойства сплавов Ni—Cu завершает цикл работ по магнитным свойствам растворов водорода с ГЦК подрешеткой переходного металла (γ -растворов).

Зависимости спонтанной намагниченности σ_0 при $T=0$ К и атмосферном давлении от средней концентрации N^e электронов $3d+4s$ для ГЦК сплавов Ni—Fe, содержащих $\lesssim 60$ ат. % Fe, Ni—Co и Ni—Cu ложатся на единую прямую с наклоном $\frac{d\sigma_0}{dN^e} \approx -1 \mu_B/\text{эл}$ (μ_B — магнетон Бора) и, таким образом, хорошо описываются моделью жесткой зоны для сильных коллективизированных ферромагнетиков [1]. Изучение γ -растворов водорода в сплавах Ni—Fe [2], $\text{Fe}_{65}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{35}$ [3, 4], Ni—Co [5] и Ni—Mn [6] показало, что у таких растворов зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_0(n)$ и точек Кюри $T_c(n)$ можно объяснить в рамках зонной теории ферромагнетизма, если считать, что водород поставляет в зону проводимости металла дробное число электронов $\eta < 1$ эл/протон [6]. Поскольку как у исходных сплавов, так и у исследованных растворов водорода на их основе магнитные свойства оказываются обусловленными в основном электронной концентрацией, разумно предположить, что в ряду сплавов никеля с железом, кобальтом и медью характер зависимостей $\sigma_0(n)$ и $T_c(n)$ должен закономерно изменяться с N^e .

У сплавов Ni—Fe и Ni—Co концентрация $N^e < N_{\text{Ni}}^e = 10$ эл/атом. Изучение растворов водорода в сплавах Ni—Cu, у которых $N^e > N_{\text{Ni}}^e$, представляется тем более интересным, что влияние водорода на магнитные свойства сплавов Ni—Fe и Ni—Co возрастает по мере увеличения N^e , а для никеля оказывается даже более сильным, чем это следует из экстраполяции данных, полученных на сплавах Ni—Fe [2] и Ni—Co [5]. Например, при $n < 0,8$ насыщение водородом сплавов Ni—Fe с атомной долей железа $0,1 \leq x_{\text{Fe}} \leq 0,6$ приводит к приблизительно линейному понижению σ_0 , и экстраполяция зависимости $\frac{d\sigma_0}{dn}$ от содержания железа на чистый никель дает $(\frac{d\sigma_0}{dn})_{\text{экстр}} \approx -0,63 \mu_B/\text{атом}$ [2]. Исследовать зависимость $\sigma_0(n)$ в системе Ni—H непосредственно нельзя из-за расслоения твердого раствора на изоморфные фазы γ_1 и γ_2 [7]; при этом равновесные составы фаз, сосуществующих при $p=1$ атм и $T < 250$ К, суть $n_{\gamma_1}^{\text{max}} < 0,02$ и $n_{\gamma_2}^{\text{min}} = 0,7 \pm 0,05$, а фаза γ_2 с $n > n_{\gamma_2}^{\text{min}}$ парамагнитна при $T \geq 4,2$ К [8]. Можно лишь оценить средний наклон зависимости $\sigma_0(n)$ снизу: $|(\frac{d\sigma_0}{dn})_{\text{cp}}| \geq \sigma_0^{\text{Ni}}/n_{\gamma_2}^{\text{min}} \approx 0,87 \mu_B/\text{атом}$ (никель обладает $\sigma_0^{\text{Ni}} \approx 0,606 \mu_B/\text{атом}$ [9]). Как видим, величина $|(\frac{d\sigma_0}{dn})_{\text{cp}}|$ заметно превышает $|(\frac{d\sigma_0}{dn})_{\text{экстр}}|$.

Данная работа посвящена изучению влияния водорода на магнитные свойства неупорядоченных сплавов Ni—Cu, содержащих 20 и 40 ат. % Cu. Построены фазовые T — p_{H_2} диаграммы при $p_{H_2} \lesssim 20$ кбар и $T \leq 623$ К, а при атмосферном давлении исследованы поведение намагниченности в полях до 50 кЭ при $4,2 \leq T \leq 200$ К и зависимости параметра ГЦК решетки металла при $T = 83$ К от содержания водорода для образцов, насыщенных водородом при $p_{H_2} \leq 65$ кбар. Ранее для сплавов Ni—Cu при давлениях водорода до 10 кбар и двух температурах 298 и 318 К были сняты изотермы термоэ.д.с. [10]. При атмосферном давлении на образцах Ni—Cu—H, полученных методом электролитического насыщения водородом, показано, что водород подавляет ферромагнитное упорядочение [11, 12], а при $T = 293$ К изучено поведение параметров ГЦК металлических подрешеток фаз γ_1 и γ_2 в процессе распада образцов на металл и молекулярный водород [11].

Сплавы выплавлены в индукционной печи в вакууме из электролитических никеля и меди. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу при $T = 1250$ К в течение 24 ч с последующей закалкой в воде. После прокатки при комнатной температуре в фольгу $\approx 0,2$ мм сплавы вновь отжигали при $T = 1250$ К в течение 15 мин для снятия механических напряжений и вновь закалывали в воде. Образцы изготовляли из этой фольги.

Гидрирование сплавов проводили путем выдержки в течение нескольких часов при $T = 520$ К и $p_{H_2} \leq 65$ кбар, после чего камеру высокого давления охлаждали до 220 К, давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и помещали в жидкий азот для предотвращения потерь водорода (при атмосферном давлении изучаемые растворы Ni—Cu—H оказались кинетически неустойчивыми относительно распада на металл и молекулярный водород при $T \gtrsim 250$ К). Содержание водорода в образцах определяли с точностью 3%, собирая выделявшийся при комнатной температуре и атмосферном давлении водород в стеклянную емкость с мерными делениями, из которой при этом вытеснялся силикон.

Для измерения намагниченности использовали образцы массой ~ 50 мг, набранные из полосок фольги размерами $6 \times 0,8$ мм. Намагниченность измеряли с погрешностью 5% индукционным методом [13] в импульсных магнитных полях до 50 кЭ длительностью $\sim 0,01$ с в интервале температур от 4,2 до 200 К. Значения σ_0 и T_c образцов при атмосферном давлении определяли с помощью уравнений теории очень слабого ферромагнетизма коллективизированных электронов [14]. Рентгеновские съемки проводили на дифрактометре ДРОН-1 при $T = 83$ К с использованием излучения $Cu K\alpha$.

При высоком давлении водорода измеряли электросопротивление сплавов (четырёхконтактным методом), а у сплава, содержащего 20 ат. % Cu, было также исследовано поведение точки Кюри (методом дифференциального трансформатора [15], точность ± 5 К). Погрешность определения давления водорода не превышала $\pm 0,5$ кбар, температуры ± 3 К. Манганиновый манометр сопротивления и термопара (хромель—алюмель) были изолированы от воздействия водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые T — p_{H_2} диаграммы систем $Ni_{80}Cu_{20}$ —H и $Ni_{60}Cu_{40}$ —H. Линия изоморфного превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ в системе Ni—H (пунктир на рис. 1) заканчивается на T — p_{H_2} диаграмме в критической точке с координатами $620 < T_{кр} < 700$ К, $16 < (p_{H_2})_{кр} < 19$ кбар [16, 17]. Изучение термоэ.д.с. сплавов Ni—Cu при давлениях водорода до 10 кбар показало [10], что легирование никеля медью слабо смещает давление превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ при комнатной температуре, но уменьшает его гистерезис, который достигает ~ 3 кбар для никеля, $\sim 0,5$ кбар для сплава с 38 ат. % Cu и отсутствует для сплава с 55 ат. % Cu. По мере увеличения содержания меди в сплавах становятся все более пологими и аномалии термоэ.д.с., соответствующие превращениям $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$. Такое поведение термоэ.д.с. позволяет заключить, что легирование никеля медью приводит к понижению $T_{кр}$ до комнатной температуры при $0,38 < x_{Cu} < 0,55$.

На рис. 2 приведены изотермы электросопротивления сплавов Ni—Cu, содержащих 20 и 40 ат. % Cu, в атмосфере водорода, полученные в процессе ступенчатого повышения и понижения давления при $T = 523$ К. В каждой точке образцы выдерживали в течение времени $\Delta\tau$ до прекращения дрейфа сопротивления $R(\tau)$, обусловленного диффузионным ха-

рактором образования твердых растворов Ni—Cu—H, и на график наносили конечное значение R . Кривые $R(p_{H_2})$ для сплава с 20 ат. % Cu аналогичны наблюдавшимся для никеля [18]: по мере повышения давления сопротивление возрастает вследствие увеличения концентрации водорода в γ_1 -фазе, достигает максимума, резко падает при переходе $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$, а затем продолжает монотонно понижаться из-за увеличения содержания водорода в фазе γ_2 . Близка и кинетика процессов в системах Ni₈₀Cu₂₀—H и Ni—H: при $T \approx 520$ К насыщение зависимостей $R(\tau)$ при постоянных T и p_{H_2} происходило в однофазных областях за $\Delta\tau \approx 10$ мин, в интервалах превращений $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ за $\Delta\tau \approx 30$ мин.

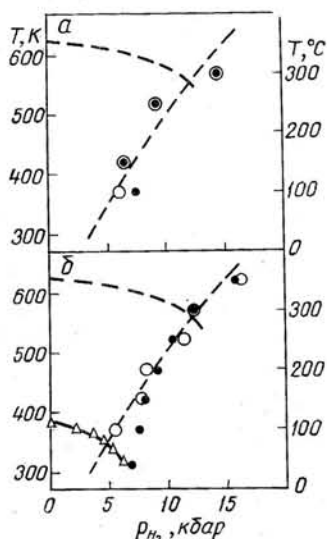


Рис. 1. Фазовые T — p_{H_2} диаграммы систем Ni₆₀Cu₄₀—H (а) и Ni₈₀Cu₂₀—H (б): ● — давления превращений $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$; ○ — $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$; △ — точки Кюри. Пунктиром показаны кривые точек Кюри и превращений $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ в системе Ni—H [17].

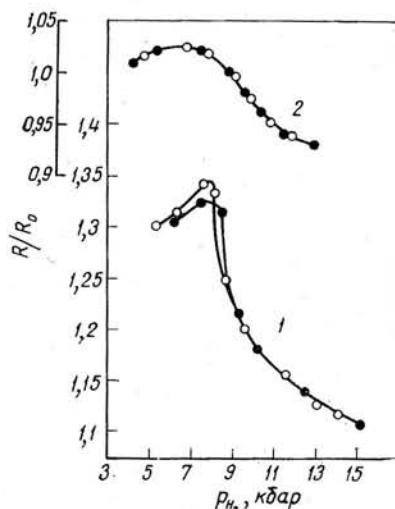


Рис. 2. Изотермы электросопротивления сплавов Ni₈₀Cu₂₀ (1) и Ni₆₀Cu₄₀ (2) в атмосфере водорода при $T = 523$ К:

● — точки, полученные при ступенчатом повышении давления; ○ — при понижении; R_0 — сопротивление образцов при $p = 1$ атм; $T = 290$ К.

По мере приближения к комнатной температуре Δt растягивались на многие часы.

У сплава с 40 ат. % Cu кинетика более вялая, а аномалии на кривых $R(p_{H_2})$ более пологие. В исследованном интервале температур форма кривых $R(p_{H_2})$ слабо меняется как для сплава с 20, так и с 40 ат. % Cu. Положения максимумов на зависимостях $R(p_{H_2})$ для этих сплавов нанесены на T — p_{H_2} фазовую диаграмму (см. рис. 1). Видно, что точки, полученные на сплавах Ni—Cu при понижении давления, хорошо согласуются с кривой превращения $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ для никеля [17, 18], изображенной на рис. 1 пунктиром (отметим, что в системах Me—H кривая термодинамического равновесия, по-видимому, всегда ближе к кривой разложения гидроксида, чем к кривой образования [19]). Таким образом, легирование никеля медью приводит к понижению критической точки расслоения растворов Ni—Cu—H на фазы γ_1 и γ_2 приблизительно вдоль линии превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ в растворе Ni—H. У сплавов Ni—Cu при повышении температуры не происходит отчетливого рассасывания аномалий на зависимостях $R(p_{H_2})$, соответствующих превращениям $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$, в достаточно узком температурном интервале, что не позволяет локализовать критические точки в системах Ni₈₀Cu₂₀—H и Ni₆₀Cu₄₀—H исходя из данных по электросопротивлению (как это было сделано для

сплавов Ni—Fe [16] и Ni—Mn [6]). Можно лишь утверждать, что в системе Ni₈₀Cu₂₀—H $T_{\text{кр}} > 473$ К, а в системе Ni₆₀Cu₄₀—H $T_{\text{кр}} > 373$ К, так как при более низких температурах превращения $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ в этих системах обладают гистерезисом (см. рис. 1), то есть заведомо являются переходами I рода.

Для сплава с 20 ат. % Cu на T — p_{H_2} диаграмму (рис. 1б) нанесена также линия точек Кюри фазы γ_1 . При каждом фиксированном давлении образец выдерживали до прекращения временного дрейфа $T_c(\tau)$, появившегося вследствие диффузионного характера образования твердых растворов Ni₈₀Cu₂₀—H, и на диаграмму наносили конечное значение T_c . Как и в случае никеля (пунктир на рис. 1а), увеличение концентрации водорода в γ_1 -фазе по мере повышения давления приводит к монотонному понижению T_c (в инертной среде точки Кюри никеля и сплава Ni₈₀Cu₂₀ приблизительно линейно повышаются в зависимости от давления с наклонами $(dT_c/dp)_{\text{ин}} = 0,32 \pm 0,02$ и $0,14 \pm 0,02$ К·кбар⁻¹ соответственно [20]). Фаза γ_2 раствора Ni₈₀Cu₂₀—H парамагнитна при $T > 300$ К.

У сплава с 40 ат. % Cu $T_c \approx 162$ К. Как γ_1 -, так и γ_2 -фаза раствора Ni₆₀Cu₄₀—H парамагнитна при $T > 300$ К.

Рентгеновские измерения. На рис. 3 приведены результаты исследования 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—Cu с содержанием водорода n и без водорода. Сплошной линией изображена зависимость $\Delta V_0(n)$ при $T = 83$ К для γ -растворов водорода в сплавах Ni—Fe [2] и Fe₆₅(Ni_{1-x}Mn_x)₃₅ [4], штрих-пунктиром — аналогичная зависимость при $T = 293$ К, хорошо описывающая экспериментальные данные для целого ряда сплавов на основе палладия [21]. В работе [2] показано, что у растворов Ni—Fe—H величина ΔV_0 в пределах точности эксперимента не зависит от температуры при $83 \leq T \leq 220$ К, то есть различие зависимостей $\Delta V_0(n)$ для сплавов на базе никеля и палладия не обусловлено различием температур (83 и 293 К), при которых производились измерения. Возможные причины изменения наклона этих зависимостей при $n \gtrsim 0,8$ обсуждены в работах [17, 5].

Расслоения твердых растворов Ni₆₀Cu₄₀—H на фазы γ_1 и γ_2 не обнаружено во всем исследованном интервале концентраций водорода. Из рис. 3 видно, что зависимость $\Delta V_0(n)$ для этих растворов нелинейна. При $n \lesssim 0,15$ она согласуется с зависимостью $\Delta V_0(n)$ для палладиевых сплавов и имеет наклон $\beta = (\partial/\partial n)\Delta V_0 \sim 11,5 \text{ \AA}^3$, затем отклоняется в сторону меньших значений ΔV_0 , а при $n \sim 0,3$ имеет перегиб. Причины такого поведения объема образцов при внедрении водорода пока не ясны. Аналогичное поведение зависимости $\Delta V_0(n)$ при малых n наблюдалось ранее на твердых растворах Ni—Mn—H [22].

Образцы Ni₈₀Cu₂₀—H при $n \geq 0,58$ однофазны, а значения $\Delta V_0(n)$ согласуются с зависимостью для сплавов с 40 ат. % Cu. Образцы с меньшим содержанием водорода состоят из смеси фаз γ_1 и γ_2 составов $n_{\gamma_1}^{\text{max}}$ и $n_{\gamma_2}^{\text{min}}$ соответственно (величины ΔV_0 для этих фаз помечены треугольниками на рис. 3). Объем элементарной ячейки фазы γ_2 у двухфазных образцов соответствует $n_{\gamma_2}^{\text{min}} \approx 0,6$ а для фазы γ_1 величина $\Delta V_0(n_{\gamma_1}^{\text{max}}) = 0$ в пределах точности эксперимента $\delta V_0 \sim 0,3 \text{ \AA}^3$. В предположении, что при малых n , как и при больших, зависимость $\Delta V_0(n)$ для сплава с 20 ат. % Cu приблизительно та же, что и для сплава с 40 ат. % Cu, это дает $n_{\gamma_1}^{\text{max}} \lesssim \delta V_0/\beta \approx 0,3/11,5 \approx 0,03$.

Магнитичность твердых растворов Ni₈₀Cu₂₀—H. Зависимость $\sigma_0(n)$ для сплава с 20 ат. % Cu приведена на рис. 4. При $n_{\gamma_1}^{\text{max}} < 0,045 \leq n \leq 0,475 < n_{\gamma_2}^{\text{min}}$, то есть заведомо в области сосуществования фаз γ_1 и γ_2 , величина σ_0 приблизительно линейно понижается по мере уве-

личения содержания водорода в образцах. Наличие линейного участка на зависимости $\sigma_0(n)$ в двухфазной области показывает, что фазовый состав образцов был близок к равновесному. Здесь следует отметить, что в системах Me—H необходимо различать два типа равновесий. Физические свойства образцов, измеренные при высоком давлении водорода и температурах, обеспечивающих подвижность водорода в металле, достаточную для достижения термодинамического равновесия между твердым раствором и молекулярным водородом, соответствуют равновесным для систем твердый раствор — избыточный водород при данных T и p_{H_2} . Свойства же образцов, насыщенных водородом при высоком давлении, но исследованных при атмосферном давлении и темпера-

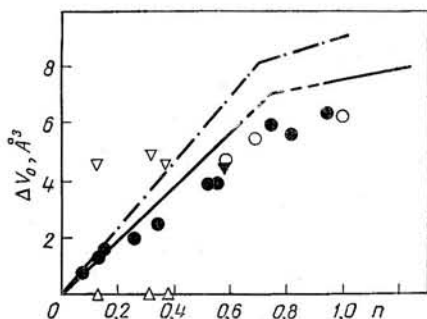


Рис. 3. Зависимости $\Delta V_0 = V(n) - V(0)$ (см. текст):

● — для сплава $Ni_{80}Cu_{20}$; ○ — $Ni_{80}Cu_{20}$; △, ▽ — значения ΔV_0 для γ_1 - и γ_2 -фаз двухфазных образцов $Ni_{80}Cu_{20}-H$; ▾ — значение $\Delta V^{ст}$ для двухфазных образцов $Ni_{80}Cu_{20}-H$ [11], отнесенное к $n = n_{\gamma_2}^{min}$ (см. текст); сплошная кривая — зависимость $\Delta V_0(n)$ для сплавов Ni—Fe [2] и $Fe_{65}(Ni_{1-x}Mn_x)_{35}$ [4], штрих-пунктирная — для сплавов на базе палладия [21].

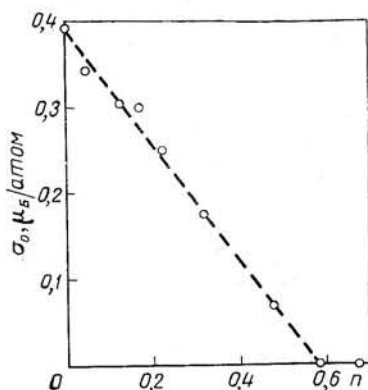


Рис. 4. Зависимость спонтанной намагниченности σ_0 при $T=0$ К от содержания водорода в образцах $Ni_{80}Cu_{20}-H$.

турах, достаточно низких, чтобы затормозить выделение водорода из твердого раствора, но достаточно высоких, чтобы обеспечить диффузионное перераспределение водорода внутри образца, соответствуют метастабильным равновесиям в системе Me—H при фиксированном количестве водорода в твердом образце. Как уже отмечалось в работе [6], в результате изменения условий равновесия границы купола расслоения на фазы γ_1 и γ_2 могут значительно смещаться. Например, в системе Ni—H $n_{\gamma_2}^{min} \approx 0,7$ при $p=1$ атм и $T < 250$ К [8], в то время как при комнатной температуре и давлении водорода, близком к равновесному, $n_{\gamma_2}^{min} \approx 1$ [17, 23]. Напомним, что при атмосферном давлении наши образцы Ni—Cu—H ни разу не были нагреты выше 220 К. Следовательно, наличие участка линейной зависимости $\sigma_0(n)$ для двухфазных образцов $Ni_{80}Cu_{20}-H$ показывает, что даже при $T < 220$ К подвижность водорода в них достаточно велика, чтобы фазовый состав смеси $\gamma_1 + \gamma_2$ был близок к равновесному именно при $p=1$ атм и фиксированном содержании водорода в образце.

Растворы $Ni_{80}Cu_{20}-H$ при $n \geq 0,58$ ($\approx n_{\gamma_2}^{min} \approx 0,6$ согласно рентгеновским данным), то есть в области гомогенности фазы γ_2 , не обладают спонтанной намагниченностью при $T \geq 4,2$ К. Аппроксимация экспериментальной зависимости $\sigma_0(n)$ при $0,045 \leq n \leq 0,475$ прямой линией методом наименьших квадратов (пунктир на рис. 4) дает как раз

$n_0 = 0,58 \pm 0,02$ для $\sigma_0 = 0$. Дополнительным свидетельством парамагнетизма фазы γ_2 в этой системе при $T \geq 4,2$ К и составах по водороду вплоть до $n_{\gamma_2}^{\min}$ служит отсутствие аномалий при $4,2 \leq T \leq 200$ К на температурных зависимостях спонтанной намагниченности двухфазных образцов $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$ (в том числе и образца с $n = 0,475$, содержащего $n/n_{\gamma_2}^{\min} \approx 80\%$ фазы γ_2), которые можно было бы приписать точкам Кюри γ_2 -фазы. Следовательно, σ_0 двухфазных образцов $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$ пропорциональна содержанию фазы γ_1 , и состав, при котором $\sigma_0 = 0$, есть $n_{\gamma_2}^{\min} = n_0 = 0,58 \pm 0,02$, что хорошо согласуется с оценкой, сделанной на основе рентгеновских данных.

Завершая обсуждение рис. 4, отметим, что значение $\sigma_0(0)$ исходного сплава $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ хорошо ложится на изображенную пунктиром зависи-

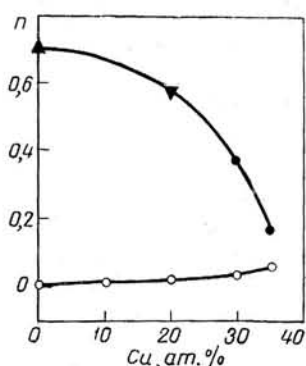


Рис. 5. T - c сечение фазовой диаграммы системы Ni—Cu—H при $T = 293$ К и $p = 1$ атм:

▲ — величина $n_{\gamma_2}^{\min}$ для растворов Ni—H [8]; ▼ — для $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$; ●, ○ — оценки $n_{\gamma_2}^{\min}$ и $n_{\gamma_1}^{\max}$, сделанные на основе рентгеновских данных работы [11] (см. текст).

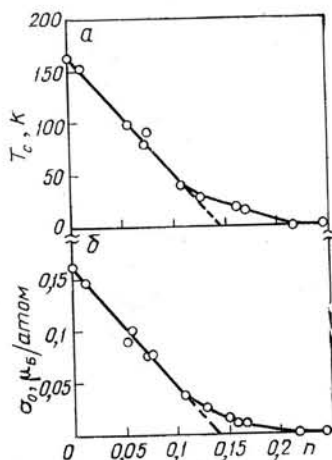


Рис. 6. Зависимости точек Кюри $T_c(n)$ и спонтанной намагниченности $\sigma_0(n)$ для твердых растворов сплава $[\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{40}\text{—H}]$.

мость $\sigma_0(n)$ для двухфазных образцов $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$. Это также согласуется с рентгеновскими данными о малой ($n_{\gamma_1}^{\max} < 0,03$) растворимости водорода в фазе γ_1 раствора $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$ при $T < 220$ К, так как в области гомогенности фазы γ_1 зависимость $\sigma_0(n)$ не обязана следовать пунктирной линии и, по-видимому, является более резкой (см. введение к данной работе).

Накопленный экспериментальный материал позволяет построить T - c сечение фазовой диаграммы системы Ni—Cu—H при атмосферном давлении (рис. 5). Значения $n_{\gamma_2}^{\min}$ для растворов Ni—H при $T < 250$ К [8] и $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}\text{—H}$ при $T < 220$ К получены с помощью магнитных измерений. Остальные точки на рис. 5 мы рассчитали, используя зависимость $\Delta V_0(n)$ для твердых растворов $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}\text{—H}$ (см. рис. 3) на основании определенных в работе [11] параметров ГЦК подрешеток металла γ_1 - и γ_2 -фаз образцов, полученных методами электрохимии, в процессе их распада на металл и молекулярный водород при $T = 293$ К. Здесь следует сделать несколько замечаний. Из данных [11] видно, что распад растворов Ni—Cu—H при комнатной температуре происходит как путем перехода отдельных областей γ_2 -фазы в фазу γ_1 , так и путем понижения

концентрации водорода в фазах γ_2 и γ_1 . В процессе распада объем элементарной ячейки фазы γ_2 достигал минимального значения и далее практически не изменялся. Именно эти стационарные значения $\Delta V^{\text{ст}}$ и были использованы нами для оценок $n_{\gamma_2}^{\text{min}}$. Вообще говоря, обеднение фазы γ_2 водородом может происходить вплоть до концентрации, при которой происходит потеря термодинамической устойчивости $n_{\gamma_2}^{\text{неуст}} < n_{\gamma_2}^{\text{min}}$, однако хорошее совпадение $\Delta V^{\text{ст}}$ (зачерненный треугольник на рис. 3) с $\Delta V_0(n_{\gamma_2}^{\text{min}})$ для растворов Ni₈₀Cu₂₀—H позволяет надеяться, что и для растворов водорода на базе сплавов Ni₇₀Cu₃₀ и Ni₆₅Cu₃₅: $\Delta V_0^{\text{ст}} \approx \Delta V_0(n_{\gamma_2}^{\text{min}})$ и соответственно приведенные на рис. 5 для этих сплавов значения $n_{\gamma_2}^{\text{ст}} \approx n_{\gamma_2}^{\text{min}}$. Что же касается приведенных на том же рисунке величин n_{γ_1} , то можно лишь утверждать, что $n_{\gamma_1}^{\text{max}} \approx n_{\gamma_1}$. Следует отметить, что поскольку для растворов Ni—H и Ni₈₀Cu₂₀—H $T_{\text{кр}} \gg 293$ К, значения $n_{\gamma_2}^{\text{min}}$ для этих растворов должны слабо изменяться при $T \leq 293$ К, и, таким образом, изображенное на рис. 5 T — c сечение фазовой диаграммы системы Ni—Cu—H можно целиком отнести к комнатной температуре.

Из рис. 5 видно, что в системе Ni—Cu—H при атмосферном давлении $T_{\text{кр}}$ опускается до 293 К, когда содержание меди в сплавах достигает ≈ 37 ат.%, при этом $n_{\text{кр}} \lesssim 0,1$. В то же время при высоком давлении водорода для сплава, содержащего 40 ат.% Cu, $T_{\text{кр}} > 373$ К (см. предыдущий раздел). Значительное изменение $T_{\text{кр}}$ в системе Ni₆₀—Cu₄₀—H наряду с изменением $n_{\gamma_2}^{\text{min}}$ в системе Ni—H [6] является вторым примером сильной деформации купола расслоения на фазы γ_1 и γ_2 в системах Me—H при изменении условий равновесия (см. выше).

Магнитные свойства твердых растворов Ni₆₀Cu₄₀—H. Зависимости $T_c(n)$ и $\sigma_0(n)$ для этих растворов приведены на рис. 6. При $n \lesssim 0,12$ обе величины приблизительно линейно понижаются с концентрацией водорода, а затем зависимости становятся более пологими. При $n \geq 0,216$ образцы Ni₆₀Cu₄₀—H не обладают спонтанной намагниченностью вплоть до $T = 4,2$ К.

Поведение зависимости $T_c(n)$ показывает, что как и в случае рентгеновских измерений (см. рис. 3), у изученных образцов Ni₆₀Cu₄₀—H расслоение на фазы γ_1 и γ_2 при атмосферном давлении отсутствует. Действительно, из рис. 5 видно, что увеличение содержания меди в сплавах Ni—Cu приводит к понижению критической концентрации водорода в растворах Ni—Cu—H, и уже для сплава с $x_{\text{Cu}} = 0,37$ $n_{\text{кр}} \lesssim 0,1$. Следовательно, если бы в растворе Ni₆₀Cu₄₀—H происходило расслоение на фазы γ_1 и γ_2 , то оно должно было бы наблюдаться при $n < 0,1$. В частности, при $n_{\gamma_1}^{\text{max}} \leq n < n_{\gamma_2}^{\text{min}}$, то есть у γ_1 -образца с $n = n_{\gamma_1}^{\text{max}}$ и у образцов, состоящих из смеси фаз $\gamma_1 + \gamma_2$, спонтанная намагниченность должна была бы исчезать при $T = T_c(n_{\gamma_1}^{\text{max}}) = \text{const}$. В то же время из рис. 6 видно, что при $n \lesssim 0,12$ точка Кюри раствора Ni₆₀Cu₄₀—H монотонно понижается по мере увеличения концентрации водорода. Что же касается выполаживания зависимости $T_c(n)$ при $n > 0,12$, то оно, по-видимому, вызвано образованием ферромагнитных кластеров, к чему склонны и исходные сплавы Ni—Cu [24].

Линейный участок зависимости $\sigma_0(n)$ для растворов Ni₆₀Cu₄₀—H (см. рис. 6б) имеет наклон $d\sigma_0/dn = (-1,16 \pm 0,06) \mu_B/\text{атом}$. Эта величина, а также величины $d\sigma_0/dn$ для сплавов Ni—Fe и Ni—Co приведены на рис. 7 в зависимости от средней электронной концентрации N^e исходных сплавов. Напомним, что у этих сплавов как зависимости $\sigma_0(x_{\text{Ni}})$ [1], так и $\sigma_0(n)$ [6] можно описать в предположении, что они обусловлены в основном изменением электронной концентрации, причем водо-

род следует считать донором дробного числа электронов $\eta < 1$ эл./протон. Уже отмечалось [5, 6], что основанием для такого описания зависимостей $\sigma_0(n)$ могут в определенной степени служить результаты расчетов зонных структур γ -гидридов ряда переходных металлов [25—28]. Эти расчеты показывают, что хотя для описания растворов Me—H модель жесткой зоны и неприменима, изменения состояний d -симметрии исходного металла при внедрении водорода существенно слабее, чем sp -состояний. При $n \leq 1$ образования новой (водородной) электронной

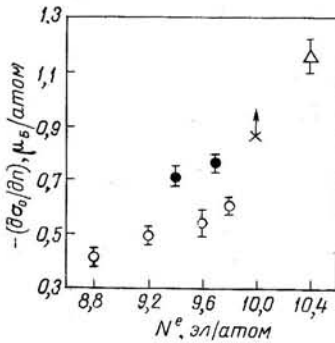


Рис. 7. Зависимости величин $d\sigma_0/dn$ от среднего числа электронов ($3d+4s$) на атом у исходных металлов:

○ — для сплавов Ni—Fe [2]; ● — Ni—Co [5]; △ — Ni—Cu; × — для Ni (стрелка означает, что значение $|d\sigma_0/dn|$ не ниже величины, показанной крестиком).

зоны ниже уровня Ферми не происходит, а увеличение числа протонов в междоузлиях металла лишь понижает энергию состояний sp -симметрии, что приводит к возрастанию числа состояний ниже энергии Ферми. Таким образом, часть электронов ($\sim 0,4 \div 0,1$ эл./протон для Pd и Ni [25]), поставляемых атомами водорода в зону проводимости, заполняет состояния выше уровня Ферми, а часть уходит на эти дополнительные уровни ниже него. Для сильных коллективизированных ферромагнетиков, у которых при $T=0$ К одна половина d -зоны ($d\uparrow$ со спинами вверх) заполнена целиком, а вторая ($d\downarrow$ со спинами вниз) частично, увеличение концентрации водорода должно в этом случае приводить к снижению T_c и приблизительно линейному понижению σ_0 с наклоном $|d\sigma_0/dn| \approx g\eta\mu_B/2 \lesssim 1,1\mu_B/\text{атом} \approx |d\sigma_0/dn|_{\max}$ вследствие заполнения $d\downarrow$ -подзоны (фактор спектроскопического расщепления $g \approx 2,2$

для никеля и его сплавов [9]). Такая ситуация реализуется, по-видимому, для растворов водорода в сплавах Ni—Fe с $x_{\text{Fe}} \leq 0,6$ и Ni—Co (см. рис. 7).

Как видно из рис. 7, наклоны зависимостей $\sigma_0(n)$ в ряду сплавов никеля с железом, кобальтом и медью возрастают по мере увеличения N^e , и для сплава $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{40}$ $|d\sigma_0/dn| = 1,16 \pm 0,06\mu_B/\text{атом} \approx |d\sigma_0/dn|_{\max}$. Большие отрицательные наклоны зависимости $\sigma_0(n)$ (в том числе и $|d\sigma_0/dn| > |d\sigma_0/dn|_{\max}$) при $\eta < 1$ эл./протон возможны и в случае «жесткой d -зоны», если ферромагнетик не является сильным (то есть при $T=0$ К имеются дырки как в $d\downarrow$ -, так и в $d\uparrow$ -подзонах), ибо в этом случае увеличение электронной концентрации будет приводить не только к заполнению $d\downarrow$ -подзоны, но и к увеличению числа дырок в $d\uparrow$ -подзоне (такая ситуация наблюдается, по-видимому, при гидрировании сплава $\text{Ni}_{90}\text{Mn}_{10}$ [6]). Возможно, увеличение $|d\sigma_0/dn|$ для образцов с $N^e \gtrsim N_{\text{Ni}}^e$ (см. рис. 7) обусловлено появлением заметного числа дырок в $d\uparrow$ -подзонах растворов водорода на базе этих металлов. Так, например, растворение водорода в никеле, по-видимому, уменьшает параметр обменного взаимодействия I [28] и соответственно энергию расщепления $d\uparrow$ - и $d\downarrow$ -подзон $\Delta_0 = I \cdot \sigma_0$. Оценки показывают, что такое уменьшение I для никеля может быть вызвано увеличением объема образца при гидрировании. Действительно, используя приближение Канамори [29], Матон получил для зависимости I от ширины d -зоны W выражение $d \ln I / d \ln W = (1 - I/I_0)$, где I_0 — «внутриатомный» параметр обменного взаимодействия, не зависящий от объема [30]. Полагая, что $d \ln W / d \ln V = -5/3$ [31], для изменения объема от V_{H} до V_{K} получаем

$$\frac{I_{\text{H}}(1 - I_{\text{K}}/I_0)}{I_{\text{K}}(1 - I_{\text{H}}/I_0)} = (V_{\text{K}}/V_{\text{H}})^{5/3},$$

что при $V_K/V_H = V(n_{\gamma 2}^{\min})/V(0) \approx 1,18$ [17] и $I_H/I_0 \approx 0,4$ [30] приводит к $I_K/I_H \sim 0,84$ (следует отметить, что грубость использованных приближений позволяет рассматривать этот результат лишь как качественный).

Итак, растворение водорода в сильных коллективизированных ферромагнетиках Ni—Fe, Ni—Co и Ni—Cu приводит к понижению σ_0 с наклонами, возрастающими по мере увеличения электронной концентрации исходных сплавов (см. рис. 7) вплоть до величины $|\partial\sigma_0/\partial n| \approx \approx 1,16 \mu_B/\text{атом}$ для сплава Ni₆₀Cu₄₀, что превышает максимально допустимое значение $|\partial\sigma_0/\partial n|^{\max}$ для растворов водорода, являющихся сильными коллективизированными ферромагнетиками, если считать, что влияние водорода на σ_0 в основном связано с увеличением степени заполнения d -зоны с коэффициентом $\approx \eta < 1$ эл/протон (плотность d -состояний на уровне Ферми значительно выше, чем плотность sp -состояний, и электроны, поставляемые водородом в зону проводимости выше уровня Ферми, в основном попадают именно в d -состояния). Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены появлением дырок в обеих d -подзонах этих сплавов при гидрировании вследствие уменьшения эффективного обменного взаимодействия. Следует отметить, что чем больше степень заполнения d -зоны у наших сплавов (то есть чем больше N^e), тем выше чувствительность перехода сильного ферромагнетизма в слабый к величине I , так как магнитное упорядочение исчезает при конечной плотности состояний на уровне Ферми (когда перестает выполняться критерий Стонера $IN(\epsilon_F) > 1$, где $N(\epsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми ϵ_F в отсутствие упорядочения), и, следовательно, необходимой ступенью превращения образцов из сильных зонных ферромагнетиков в парамагнетики является появление дырок в обеих d -подзонах при некоторой электронной концентрации.

Авторы благодарят Б. К. Пономарева за предоставленную аппаратуру для магнитных измерений, К. А. Пересаду, А. И. Амелина и А. Н. Грачева за помощь в подготовке и проведении экспериментов, а также В. Г. Глебовского, в группе которого были выплавлены сплавы Ni—Cu.

Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
29 февраля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crangle J., Hallam G. C. The magnetization of face-centered cubic and body-centered cubic iron+nickel alloys. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, 272, № 1348, p. 119—132.
2. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф. и др. Магнитные свойства растворов водорода в сплавах никель—железо. — ФТТ, 1978, 20, № 9, с. 2680—2686.
3. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Пономарев Б. К. и др. Ферромагнетизм в гидридах неферромагнитных сплавов железо—никель—марганец. — ФТТ, 1978, 20, № 2, с. 418—421.
4. Antonov V. E., Belash I. T., Ponomarev B. K. a. o. Magnetic properties of hydrogen solid solutions in Fe—Ni—Mn alloys. — Phys. stat. sol. (a), 1979, 52, № 2, p. 703—710.
5. Antonov V. E., Belash I. T., Ponomarev B. K. a. o. The magnetic properties of Ni—Co—H solid solutions. — Phys. stat. sol. (a), 1980, 57, № 1, p. 75—80.
6. Antonov V. E., Belash I. T., Thiessen V. G. The magnetic properties of Ni—Mn—H solid solutions. — Phys. stat. sol. (a), 1980, 59, № 2, p. 673—684.
7. Baranowski B., Wisniewski R. Formation of nickel hydride from nickel and gaseous hydrogen. — Bull. Acad. Polon. Sci., 1966, 14, № 4, p. 273—276.
8. Тиссен В. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. и др. Намагниченность твердых растворов Ni—H. — ДАН СССР, 1978, 242, № 6, с. 1390—1392.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971, 1032 с.
10. Baranowski B., Tkacz M. Thermopower of nickel-copper alloys in high pressure of gaseous hydrogen. — Europhys. Conf. Abstracts, 1975, 1A, p. 108—110.

11. Bauer H. J., Berninger C., Zimmermann G. Nachweis interstitieller Wasserstoffeinlagerung in Ni—Cu—Legierungen auf magnetischem und röntgenographischem Wege. — Zs. Naturforsch., 1968, **23a**, S. 2023—2029.
12. Bauer H. J. Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung von Ni—Cu₃₀ bei interstitieller Einlagerung von Wasserstoff. — Zs. angew. Phys., 1968, **26**, № 1, S. 87—90.
13. Jacobs I. S., Lawrence P. E. Measurement of magnetization curves in high pulsed magnetic fields. — Rev. Sci. Instrum., 1958, **29**, № 8, p. 713—714.
14. Edwards D. M., Wohlfarth E. P. Magnetic isotherms in the band model of ferromagnetism. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1968, **303**, № 1472, p. 127—137.
15. Дубовка Г. Т., Понятовский Е. Г. О смещении точек Кюри в сплавах Fe—Ni под действием давления. — ФММ, 1972, **33**, вып. 3, с. 640—642.
16. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. О критических явлениях в системе Ni—Fe—H при высоких давлениях водорода. — ДАН СССР, 1976, **230**, № 3, с. 649—651.
17. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. Фазовые T — P диаграммы систем Ni—D и Ni—H при температурах до 375°С и давлениях до 20 кбар. — ДАН СССР, 1977, **233**, № 6, с. 1114—1117.
18. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. Фазовая T — P диаграмма системы Ni—H при температурах до 630 К и давлениях до 18 кбар. — ДАН СССР, 1976, **229**, № 2, с. 391—393.
19. Baranowski B., Bochenska K. The free energy and entropy of formation of nickel hydride. — Zs. phys. Chem. N. F., 1965, **45**, № 1/2, S. 140—152.
20. Bloch D. Contribution a l'étude des propriétés magnétiques des solides sous pression hydrostatique. — Ann. phys., 1966, **1**, № 1/2, p. 93—125.
21. Baranowski B., Majchrzak S., Flanagan T. B. The volume increase of fcc metals and alloys due to interstitial hydrogen over a wide range of hydrogen contents. — J. Phys. F: Metal Phys., 1971, **1**, № 3, p. 258—261.
22. Krukowski M., Baranowski B. Absorption and desorption of hydrogen in manganese and manganese-nickel alloys in high pressure conditions. Formation of manganese hydride. — J. Less-Common Metals, 1976, **49**, p. 385—389.
23. Baranowski B. Metal-hydrogen systems at high hydrogen pressures. — Topics Appl. Phys., 1978, **29**, p. 157—200.
24. Vogt E. The origin of ferromagnetism and antiferromagnetism in alloys of transition metals. — Phys. stat. sol. (a), 1975, **28**, № 1, p. 11—38.
25. Switendick A. C. The change in electronic properties on hydrogen alloying and hydride formation. — Topics Appl. Phys., 1978, **28**, p. 101—129.
26. Switendick A. C. Electronic energy bands of metal hydrides—palladium and nickel hydride. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, **76**, № 6, S. 535—542.
27. Kulikov N. I., Borzunov V. N., Zvonkov A. D. The electronic band structure and interatomic bond in nickel and titanium hydrides. — Phys. stat. sol. (b), 1978, **86**, № 1, p. 83—91.
28. Kulikov N. I. Band structure and electronic properties of transition metal hydrides. — Phys. stat. sol. (b), 1979, **91**, № 2, p. 753—762.
29. Kanamori J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals. — Progr. Theor. Phys., 1963, **30**, № 3, p. 275—289.
30. Mathon J. Pressure dependence of the magnetization in the itinerant electron model of ferromagnetism. — J. Phys. F: Metal Phys., 1972, **2**, p. 159—168.
31. Heine V. s — d interaction in transition metals. — Phys. Rev., 1967, **153**, № 3, p. 673—682.