

Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ, В. Е. АНТОНОВ, И. Т. БЕЛАШ

**О КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В СИСТЕМЕ Ni—Fe—H  
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 V 1976)

При комнатной температуре под давлением водорода  $\sim 6$  кбар в никеле наблюдается превращение  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — фазы обедненного и обогащенного водородом раствора внедрения на базе г.ц.к. решетки никеля (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Обратное превращение  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  происходит при  $P = 3,4$  кбар (<sup>3</sup>). По мере повышения температуры гистерезис превращения уменьшается и при  $\approx 300^\circ \text{C}$  и  $P \approx 16$  кбар становится равным нулю; с повышением температуры уменьшается и скачок электросопротивления при переходе (<sup>4</sup>). Изоморфизм обеих фаз по решетке металла, исчезновение гистерезиса и уменьшение скачка электросопротивления при превращении дали основание предположить (<sup>4</sup>), что фазовая  $T$ — $C$ -диаграмма системы Ni—H аналогична диаграмме системы Pd—H (<sup>5</sup>): имеется купол распада на обогащенную и обедненную водородом фазы. В этом случае кривая равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  в системе Ni—H в координатах  $T$ — $P$  должна кончаться в критической точке при  $\geq 350^\circ$ .

Анализ результатов работы (<sup>6</sup>) об особенностях поведения электросопротивления сплавов Ni—Fe—H при комнатной температуре и высоких давлениях водорода привел нас к предположению, что в результате легирования никеля железом критическая температура расслоения  $T_{\text{кр}}$  должна понижаться и при содержании Fe  $\sim 40$  ат. % достигать комнатной температуры.

Для проверки этого предположения в данной работе изучены  $T$ — $P$ -диаграммы трех сплавов Ni—Fe—H (состава 5, 10 и 15 ат. % Fe) при температурах до  $520^\circ \text{C}$  и давлении водорода до 23 кбар. Давления превращений  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  определяли по изотермам зависимости электросопротивления образцов  $R = R(P)$ , точки Кюри — по изобарам температурной зависимости начальной магнитной проницаемости  $\mu_0$ , полученным методом дифференциального трансформатора (<sup>7</sup>).

Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере аргона из электролитического Ni и карбонильного Fe. Слитки подвергали гомогенизационному отжигу при  $1100^\circ$  в течение 24 час. с последующей закалкой в воде. Образцы изготовляли из фольги толщиной 0,05 мм. Температуру измеряли термопарой хромель — алюмель с точностью  $\pm 5^\circ$ , давление — манганиновым манометром с точностью от  $\pm 0,5$  кбар при  $T \leq 350^\circ$  до  $\pm 1,0$  кбар при  $T \sim 500^\circ$ .

На рис. 1 приведены изотермические кривые зависимости электросопротивления сплава с 10 ат. % Fe от давления водорода. Кривые получены следующим образом. Давление при постоянной температуре изменялось ступенями через 1—1,5 кбар. Образец в каждой точке при постоянных  $T$  и  $P$  выдерживали до насыщения временной зависимости электросопротивления  $R = R(\tau)$  и на график наносили конечное значение  $R$ . Кинетика превращения аналогична наблюдавшейся ранее в системе Ni—H (<sup>4</sup>). Из рис. 1 видно, что превращение становится безгистерезисным начиная с  $T \sim 200^\circ$ . С повышением температуры скачок сопротивления при переходе уменьшается. При  $250^\circ$  переход начинает заметно размываться, а при

300 и 350° скачок электросопротивления исчезает и кривые  $R=R(P)$  приобретают вид, типичный для изотерм электросопротивления в закритической области, наблюдавшихся в металлическом цери (<sup>8</sup>). Из изотерм электросопротивления, приведенных на рис. 1, следует, что кривая превращения I рода  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  сплава с 10 ат. % Fe на  $T-P$ -диаграмме кончается в критической точке с координатами  $250 < T_{кр} < 300^\circ$ ;  $16 < P_{кр} < 19$  кбар.

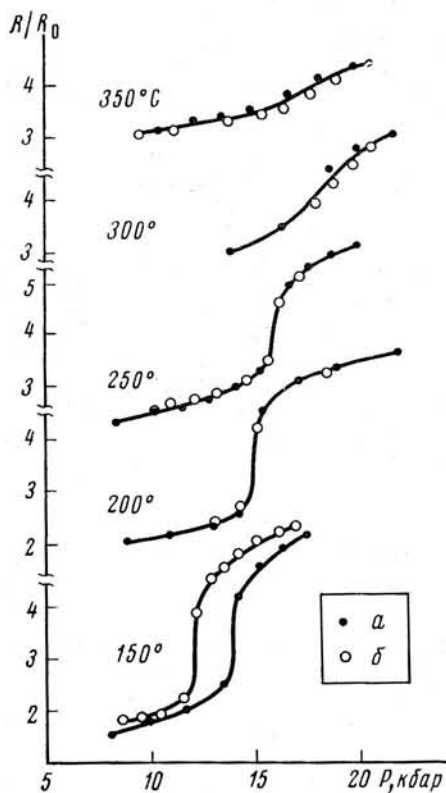


Рис. 1

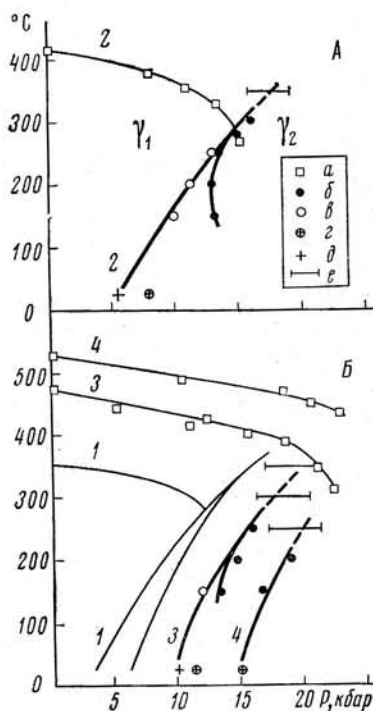


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы электросопротивления сплава с 10 ат. % Fe. *a* — точки, снятые при повышении давления; *b* — при понижении,  $R_0$  — сопротивление образца при 25° и  $P=1$  бар

Рис. 2.  $T-P$ -диаграммы сплавов системы Ni-Fe-Ni. 1 — Ni (<sup>4</sup>); 2 — сплав с 5 ат. % Fe; 3 — с 10 ат. % Fe; 4 — с 15 ат. % Fe (*a* — точки Кюри; *b* — давления переходов  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ; *c* —  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ ; *d*, *e* — давления тех же переходов при 25°, полученные интерполяцией данных (<sup>6</sup>); *e* — области закритических аномалий электросопротивления)

Более точное определение координат  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  при высоких давлениях водорода требует разработки и применения специальных физических методов исследования и является сложной задачей, выходящей за рамки данной работы. Поведение кривых  $R=R(P)$  сплавов с 5 и 15 ат. % Fe аналогично таковому у сплава с 10 ат. % Fe. Локализация критических точек на  $T-P$ -диаграммах этих сплавов проводилась тем же методом.

По результатам измерения электросопротивления и  $\mu_0$  построены  $T-P$ -диаграммы изученных сплавов, изображенные на рис. 2. Обратим внимание на следующую интересную особенность этих диаграмм. На  $T-P$ -диаграмме сплава с содержанием 5 ат. % Fe, как и в случае Ni (<sup>4</sup>), кривая точек Кюри оканчивается на кривой фазового перехода I рода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , а фаза  $\gamma_2$  в исследованном интервале температур неферромагнитна. Кривая же точек Кюри сплава с 10 ат. % Fe расположена выше критической точки и переходит в  $\gamma_2$ -область, плавно пересекая продолжение линии равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  в закритической области. То же относится и к

фазовой диаграмме сплава с 15 ат. % Fe. Следовательно, насыщенные водородом  $\gamma_2$ -фазы в этих сплавах являются ферромагнетиками. Это, насколько нам известно, первый случай ферромагнитного упорядочения в 3d-металлах с высоким содержанием водорода. Изучение кривых точек Кюри дало дополнительную возможность уточнить положение критических точек расслоения на  $T$ - $P$ -диаграммах наших сплавов, так как эти кривые должны иметь разрыв при пересечении линии переходов I рода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ , ибо температура Кюри раствора является функцией его концентрации, а концентрация меняется скачком при переходах  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ . Кривая точек Кюри сплава с 5 ат. % Fe обрывается на линии перехода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  при  $\sim 270^\circ$ , следовательно,  $T_{кр}$  выше этой температуры (рис. 2А). Отсутствие аномалий на кривых точек Кюри сплавов с 10 и 15 ат. % Fe указывает на то, что эти кривые лежат значительно выше областей критических явлений (рис. 2Б).

Полученные значения  $T_{кр}$  как функция содержания железа в сплавах приведены на рис. 3. На

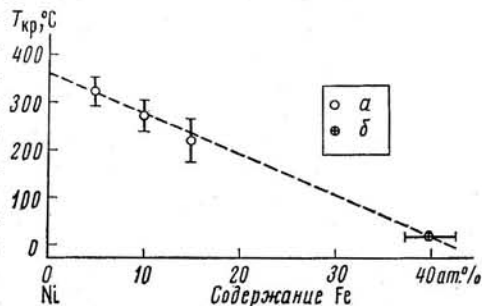


Рис. 3. Критические температуры  $T_{кр}$  системы Ni-Fe-H в зависимости от концентрации сплавов Ni-Fe. а — наши данные; б — точка, полученная по данным (6)

этом же рисунке нанесена точка, соответствующая исчезновению скачка сопротивления на кривой  $R=R(P)$ , снятой при комнатной температуре (6). Экстраполяция данных на чистый никель показывает, что в системе Ni-H критическая температура должна быть расположена в интервале  $350 < T_{кр} < 430^\circ$ .

Если отвлечься от возможных процессов упорядочения водорода в сплавах Ni-Fe-H при низких температурах и допустить, что свойства сплавов Ni-Fe-H на базе г.д.к. решетки металла можно экстраполировать на область сплавов, богатых железом, то, учитывая обнаруженные явления критического расслоения в этой системе, следует ожидать такого поведения богатых железом сплавов Fe-Ni (имеющих о.д.к. структуру при нормальных условиях) по мере повышения давления водорода: сначала будет наблюдаться мартенситный переход  $\alpha$ -фазы с о.д.к. решеткой металла, в которой растворимость водорода низка (6), в  $\gamma$ -фазу с г.д.к. металлической решеткой, растворимость водорода в которой существенно выше. При дальнейшем повышении давления водорода будет происходить плавное увеличение его содержания в образовавшемся твердом растворе на базе  $\gamma$ -фазы вплоть до составов, близких к стехиометрическому. Скачки сопротивления, обнаруженные в работе (6) при комнатной температуре на сплавах, содержащих 71,0; 75,7 и 80,7 ат. % Fe при давлениях водорода  $\sim 24$ – $28$  кбар, по-видимому, и соответствуют именно мартенситному переходу  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

Авторы благодарят К. А. Пересаду, А. Н. Грачева и А. И. Амелина, В. Г. Глебовского за помощь в подготовке и проведении эксперимента.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
5 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Skośkiewicz, Phys. Stat. Solidi (a), v. 6, 29 (1971). <sup>2</sup> A. Janko, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., v. 8, 131 (1960). <sup>3</sup> B. Baranowski, K. Bocheńska, Roczniki Chem., v. 38, 1419 (1964). <sup>4</sup> Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, № 2 (1976). <sup>5</sup> A. J. Maeland, T. R. P. Gibb, J. Phys. Chem., v. 65, 1270 (1961). <sup>6</sup> B. Baranowski, S. Filipek, Roczniki Chem., v. 47, 2165 (1973). <sup>7</sup> Г. Т. Дубовка, Е. Г. Полятовский, ФММ, т. 33, 640 (1972). <sup>8</sup> A. Yagatan, Phys. Rev., v. 137, № 1A, 179 (1965).