

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА ДО 20 КБАР НА ТОЧКИ КЮРИ СПЛАВОВ Fe—Ni ИНВАРНОГО ДИАПАЗОНА

Е. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш

Исследовано поведение электросопротивления и точек Кюри  $T_c$  двух сплавов, содержащих 32.5 и 36 ат. % Ni, в инертной среде и в атмосфере водорода при давлениях до 20 кбар. Обнаружено, что при повышении давления водорода величина  $dT_c/dP$ , не зависящая от давления в инертной среде, увеличивается, становясь положительной при  $P \sim 15$  кбар. Показано, что данный эффект обусловлен растяжением кристаллической решетки инваров при внедрении в них водорода.

В [1] показано, что кривые равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — фазы обедненного и обогащенного водородом раствора внедрения на базе ГЦК решетки металла, на  $T$ — $P$ -диаграммах сплавов системы Ni—Fe—H при содержании Fe  $\leq 40$  ат. % оканчиваются в критических точках, причем по мере увеличения содержания железа критическая температура понижается с  $\sim 325^\circ \text{C}$  для сплава с 5 ат. % Fe [1, 2] до комнатной для сплава с 40 ат. % Fe [1, 3].

В данной работе представлены результаты дальнейшего изучения системы Ni—Fe—H. Исследовано поведение электросопротивления и точек Кюри двух сплавов, содержащих 32.5 и 36 ат. % Ni в инертной среде (силикон) и в атмосфере водорода при давлениях до 20 кбар. Сплавы этих составов выбраны из следующих соображений:

а) Согласно результатам [1], при условиях эксперимента значения концентрации водорода в образующихся на их основе под давлением водорода растворах Fe—Ni—H должны соответствовать на  $T$ — $C$ -диаграммах областям, далеким от куполов распада на фазы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Концентрация водорода в растворе должна медленно и плавно возрастать с повышением давления, что, в частности, приводит к монотонной и слабой (по сравнению с изменениями при переходах  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ) зависимости электросопротивления от давления. Проверка последнего утверждения оказалась тем более актуальной, что в [3] на сплавах близких составов при комнатной температуре и давлении водорода 15 кбар были обнаружены значительные ( $\sim 30\%$ ) аномалии сопротивления.

б) При атмосферном давлении область существования растворов с ГЦК решеткой ( $\gamma$ -область) на  $T$ — $C$ -диаграмме системы Fe—Ni ограничена со стороны малых концентраций Ni мартенситным переходом в  $\alpha$ -фазу (с ОЦК решеткой). Температура  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода поднимается до комнатной уже при уменьшении содержания никеля до  $\sim 28$  ат. % [4]. Таким образом, сплавы, исследованные в данной работе, совместно с изученными в [1, 2] фактически перекрывают всю область устойчивых при нормальных условиях  $\gamma$ -растворов Fe—Ni.

в) Наконец, сплавы составов 32.5 и 36 ат. % Ni относятся к инварам, интересным аномально сильной зависимостью многих физических свойств, в частности магнитных, от давления (см., например, [5, 6]).

Сплавы выплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона из электролитического Ni и карбонильного Fe. Слитки были подвергнуты гомо-

генизационному отжигу при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в течение 100 час. с последующей закалкой в воде. Образцы изготовляли из фольги толщиной 0.05 мм. Давление измеряли манганиновым манометром, температуру — термометром хромель-алюмель с точностью  $\pm 0.2$  и  $\pm 0.4$  кбар;  $\pm 1$  и  $\pm 3^{\circ}\text{K}$  в инертной среде и в атмосфере водорода соответственно. Точки Кюри  $T_c$  определяли методом дифференциального трансформатора по кривым температурной зависимости начальной магнитной проницаемости [7] с точностью  $\pm 3^{\circ}\text{K}$ .

На рис. 1 приведены изотермы зависимости электросопротивления от давления в инертной среде (кривая 1) и в водороде (кривая 2) для сплава с 32.5 ат. % Ni, снятые при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ , превышающей температуру Кюри этого сплава при атмосферном давлении на  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ . Кривые получены следующим образом: давление изменяли ступенями  $1\div 3$  кбар и при фиксированном значении давления измеряли электросопротивление. В инертной среде величина сопротивления устанавливается сразу после фиксации давления и не меняется со временем. В среде водорода после

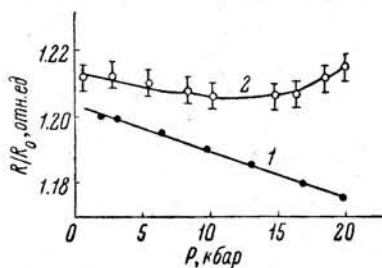


Рис. 1. Зависимости электросопротивления образца, содержащего 32.5 ат. % Ni, от давления при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ .

1 — в инертной среде, 2 — в атмосфере водорода.  $R_0$  — сопротивление образца при  $P=1$  бар,  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

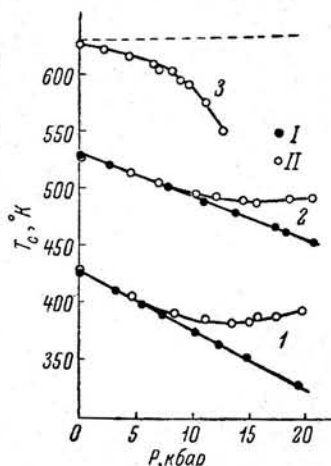


Рис. 2. Кривые  $T_c = T_c(P)$ .

Концентрация Ni, ат. %: 1 — 32.5, 2 — 36, 3 — 100. I — инертная среда, II — атмосфера водорода. Пунктиром изображена зависимость  $T_c = T_c(P)$  в инертной среде для Ni [8].

изменения давления появляется временная зависимость сопротивления  $R=R(\tau)$ , что является следствием диффузионного характера образования твердого раствора Fe—Ni—H. При температуре измерения ( $250^{\circ}\text{C}$ ) эта зависимость достигала насыщения за  $\Delta\tau \sim 10$  мин., поэтому образец выдерживали при постоянном давлении в течение 30 мин. и на график наносили конечное значение сопротивления, соответствующее равновесной концентрации водорода при этих условиях.

Безусловно, вследствие малой растворимости водорода в инварах [3] значения сопротивления в инертной среде и в водороде должны совпадать при атмосферном давлении. Несовпадение начальных величин сопротивления на рис. 1 обусловлено необратимостью изменения сопротивления в атмосфере водорода (кривая 2 снята при понижении давления). Кривую  $R=R(P)$ , снятую при повышении давления в атмосфере водорода и начинающуюся из той же точки, что и кривая 1, мы не привели, чтобы не загромождать рисунок.

Отметим, что в целом изменение электросопротивления с давлением водорода у исследованных нами инваров на один-два порядка меньше, чем при переходах  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  у сплавов Ni—Fe с меньшим содержанием Fe [1, 3], что указывает на отсутствие фазового перехода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  первого рода в исследуемой  $T$ — $P$ -области у сплавов, содержащих более 40 ат. % Fe [1]. Аномалии электросопротивления, обнаруженные в [3] на инварных сплавах при комнатной температуре, связаны, по-видимому, с двухфазностью исследованных в [3] образцов в исходном состоянии: это были пленки толщиной  $5\div 10$  мкм, а при такой толщине пленки у спла-

вов инварного состава при недостаточно быстрой закалке с высокой температуры вполне возможно образование заметного количества  $\alpha$ -фазы, так как, хотя температура мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения и лежит у них ниже комнатной, при комнатной температуре эти составы соответствуют двухфазной области ( $\alpha + \gamma$ ) на равновесной  $T-C$ -диаграмме [4].

Зависимости  $T_c = T_c(P)$  в инертной среде и в водороде изученных в данной работе инваров приведены на рис. 2 (для удобства сравнения с литературными данными температура дана в градусах Кельвина). Сплавы, содержащие 32.5 и 36 ат. % Ni, имели при атмосферном давлении точки Кюри, равные 426.5 и 530° K, которые в инертной среде понижались с давлением линейно с наклонами  $(dT_c/dP)_{ин}$  соответственно  $-5.05 \pm 0.10$  и  $-3.7 \pm 0.1$  K·кбар<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с данными [6]. Как и при измерении электросопротивления, в атмосфере водорода появляются временные зависимости точек Кюри после фиксации давления, достигающие насыщения за  $\Delta \tau \sim 30$  и 10 мин. для составов 32.5 и 36 ат. % Ni (такое различие во времени насыщения в основном связано с различием температур, при которых происходит образование растворов Fe—Ni—H, близких к соответствующим температурам Кюри). На график наносили значения  $T_c$  после выдержки образцов при фиксированном давлении водорода в течение 90 и 30 мин. соответственно.

Из рис. 2 видно, что начиная с  $P \sim 10$  кбар кривая  $T_c = T_c(P)$  в атмосфере водорода все сильнее отклоняется от аналогичной кривой, снятой в инертной среде, так что к  $P \sim 20$  кбар точки Кюри начинают даже возрастать с повышением давления водорода.

Отметим, что точки Кюри исследованных ранее Ni (рис. 2) и сплавов Ni—Fe при содержании Fe  $\leq 15$  ат. % [1] понижаются с давлением водорода. Противоположный эффект на сплавах, исследованных в данной работе, связан, по-видимому, с инварными аномалиями, а именно с аномально сильной зависимостью точек Кюри от объема: водород, образуя раствор внедрения Fe—Ni—H, растягивает кристаллическую решетку сплава. Оценим величину данного эффекта. Для этого припишем различие в величинах  $T_c$  инваров в атмосфере водорода и в инертной среде при данном давлении  $\Delta T_c(P)$  возрастанию  $T_c$  вследствие увеличения элементарной ячейки сплава Fe—Ni при внедрении в него водорода. Тогда

$$\Delta V(P) \approx \frac{\Delta T_c(P)}{\left(\frac{dT_c}{dV}\right)_P} \approx - \frac{kV}{\left(\frac{dT_c}{dP}\right)_{ин}} \Delta T_c(P), \quad (1)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки сплава Fe—Ni,  $\Delta V(P)$  — разница объемов элементарных ячеек в водороде и в инертной среде,  $k$  — сжимаемость сплава.

Возможность приближения (1) подтверждается результатами [8], где на основании исследования тройных сплавов Fe—Ni—Cu и Fe—Ni—Mn показано, что величина  $(dT_c/dP)_{ин}$  инваров на базе Fe—Ni определяется в основном содержанием железа.

Вычисленные по формуле (1) значения  $\Delta V_{расч}$  для  $P=20$  кбар приведены в таблице. Величины  $V$  и  $k$  взяты из работ [9, 10]. Фигурирующее в формуле (1) изменение объема элементарной ячейки  $\Delta V(P)$  можно оценить и другим путем. Пусть  $\Delta V_0(P)$  — разница объемов элементарных ячеек при атмосферном давлении и комнатной температуре у сплавов, концентрация водорода в одном из которых та же, что и при давлении  $P$  и  $T \sim T_c(P)$ , а во втором водорода нет. Тогда, пренебрегая различием сжимаемостей и коэффициентов линейного расширения (КЛР) образцов с водородом и без него, получим

$$\Delta V(P) \approx \Delta V_0(P) + 3\alpha_T V \Delta T_c(P), \quad (2)$$

где  $\alpha_T$  — КЛР сплава при  $T \sim T_c$ .

Величина  $\Delta V_0$  (20 кбар) была определена нами экспериментально. Образцы выдерживали в водороде при  $P=20$  кбар и  $T=250^\circ$  C в течение

Состав, ат. % Ni	$\Delta T_c, ^\circ\text{K}$ ( $P=20$ кбар)	$\Delta V_{\text{расч}} (\text{\AA})^3$ ( $P=20$ кбар)	$\Delta V_0 (\text{\AA})^3$	$\Delta V_{\text{эксп}} (\text{\AA})^3$	$n_{\text{эксп}} \cdot 10^2$	$n_{\text{расч}} \cdot 10^2$
36	41	0.5	$0.75 \pm 0.20$	$0.8 \pm 0.2$	$5.1 \pm 0.2$	6.6
32.5	71	0.6	$0.65 \pm 0.20$	$0.8 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.2$	5.7

2 час., затем вместе с камерой высокого давления охлаждали до  $T = -30^\circ\text{C}$ , при этой температуре давление снижали до атмосферного, извлекали образцы из камеры и помещали в жидкий азот [3]. Изменение параметра решетки образцов при внедрении в них водорода изучали по смещению линии (200) на дифрактометре УРС-50ИМ с диаметром пучка  $\sim 4$  мм на излучении  $\text{FeK}_\alpha$  при  $T = 30^\circ\text{C}$ . На рис. 3 представлены дифрактограммы образца, содержащего 32.5 ат. % Ni. Отметим интересную особенность разложения твердого раствора Fe—Ni—H при  $P = 1$  бар: линия (200) на дифрактограмме не сдвигается со временем как единое целое (что соответствовало бы однородному по объему обеднению сплава водородом), а расщепляется на две, одна из которых соответствует параметру

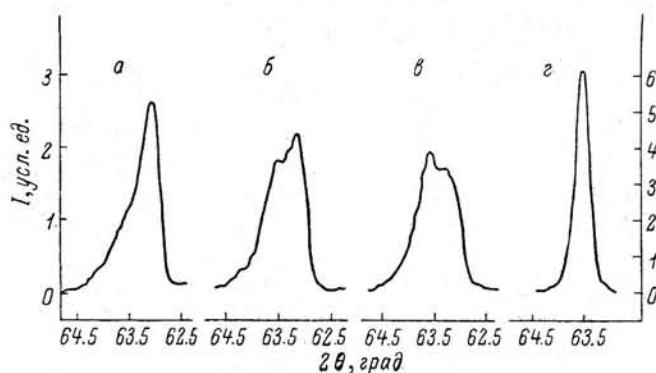


Рис. 3. Дифрактограммы линии (200) образца с 32.5 ат. % Ni, насыщенного водородом, при  $P = 20$  кбар,  $T = 250^\circ\text{C}$  (а—в) и образца без водорода (г).

а — через 20 мин. после извлечения образца из жидкого азота, б — 35 мин., в — 50 мин. Дифрактограммы сняты на излучении  $\text{FeK}_\alpha$  при  $T \approx 30^\circ\text{C}$ .

решетки насыщенного водородом раствора (рис. 3, а), а вторая — сплава без водорода (рис. 3, г). Следовательно, выделение водорода происходит путем двухфазного распада твердого раствора: образец разбивается на микрообъемы, выход водорода из которых, по-видимому, контролируется состоянием их поверхности (см. также [11]).

Полученные из рентгенографических измерений значения  $\Delta V_0$  ( $P = 20$  кбар) и вычисленные по формуле (2) значения  $\Delta V_{\text{эксп}}$  ( $P = 20$  кбар) приведены в таблице. Значения  $\alpha_T$  взяты из [12]. Из таблицы видно, что величины  $\Delta V_{\text{расч}}$  составляют основную часть  $\Delta V_{\text{эксп}}$ . Следовательно, в отличие от Ni и сплавов Ni—Fe с малым содержанием железа, у которых точка Кюри слабо зависит от объема  $\{(dT_c/dP)_{\text{ни}} \sim 0.1^\circ\text{K} \cdot \text{кбар}^{-1}$  [6]) и основной эффект при растворении водорода связан, очевидно, с увеличением концентрации электронов в  $3d$ -зоне (что приводит к уменьшению  $T_c$  [13]), у инваров главную роль играет увеличение параметра кристаллической решетки при внедрении в нее водорода, приводящее к  $\Delta T_c(P) > 0$ .

На части насыщенных водородом образцов, полученных при подготовке экспериментов по определению  $\Delta V_0$  ( $P = 20$  кбар), было исследовано содержание водорода методом, описанным в [14]: водород, выделяющийся при разложении твердого раствора Fe—Ni—H, при атмосферном давлении вытеснял силикон из сосуда с мерными делениями. Кинетика этого процесса при комнатной температуре довольно вялая — водород продолжал

выделяться около 3 суток. Результаты представлены в таблице в единицах  $n$  — атомного отношения водород/металл. Там же приведены величины  $n_{\text{расч}}$ , вычисленные по эмпирической формуле

$$\frac{\Delta V_0}{n} = 11.4, \quad (3)$$

где  $\Delta V_0$  выражено в  $(\text{Å})^3$ , для полученных нами значений  $\Delta V_0$  ( $P=20$  кбар). В [15] показано, что эта формула удовлетворительно описывает экспериментальные данные по всем исследованным к моменту выхода [15] ГЦК металлам и сплавам при  $n < 0.7$ .

Из таблицы видно, что существенных отклонений от (3) нет и у инваров, хотя инвары, как известно, обладают аномалиями  $P-V-T$  соотношений, выделяющими их среди других ГЦК сплавов. Выполнение (3) и для них является, таким образом, дополнительным подтверждением, что величина  $\Delta V_0/n$  в первом приближении определяется лишь симметрией решетки  $d$ -металла. Это связано, по-видимому, с тем, что водород во всех исследованных  $d$ -металлах с ГЦК решеткой находится при малых концентрациях в одинаковом состоянии, в частности занимает междоузлия одного и того же типа (на ряде систем Pd—H [16, 17], Au—Pd—H [18] и Ni—H [19] показано, что это октапоры) и имеет один и тот же эффективный радиус.

Авторы благодарят А. Н. Грачева и К. А. Пересаду за помощь в подготовке экспериментов, а также Е. И. Авитесян за проведение рентгеновских измерений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Е. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш. ДАН СССР, 230, 469, 1976.
- [2] Е. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш. ДАН СССР, 229, 391, 1976.
- [3] В. Вагановски, С. Филирек. Roczniki Chem., 47, 2165, 1973.
- [4] M. Hansen, K. Anderko. Constitution of binary alloys. McGraw—Hill Book Company Inc., N. Y., 1958 (перев.: М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов, 2, 722. Металлургиздат, М., 1962).
- [5] J. S. Kouyell, R. H. Wilson. J. Appl. Phys., 32, 435, 1961.
- [6] Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский. ДАН СССР, 206, 83, 1972.
- [7] Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский. ФММ, 33, 640, 1972.
- [8] В. Е. Антонов, Г. Т. Дубовка, Е. Г. Понятовский. Phys. Stat. Sol. (a), 27, K21, 1975.
- [9] E. A. Owen, A. H. Sully. Phil. Mag., 31, 314, 1941.
- [10] Y. Tanji, Y. Shirakawa, H. J. Morija. J. Japan Inst. Metals, 34, 417, 1970.
- [11] A. Stroka. Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. chim., 16, 65, 1968.
- [12] Y. Tanji, Y. Shirakawa. J. Japan Inst. Metals, 34, 328, 1970.
- [13] R. Wiśniewski, A. J. Rostocki. Phys. Stat. Sol. (b), 51, K15, 1972.
- [14] Е. Г. Понятовский, И. Т. Белаш. ДАН СССР, 229, 1171, 1976.
- [15] В. Вагановски, С. Мајчрзак, Т. В. Фланеган. J. Phys. F: Metal Phys., 1, 258, 1971.
- [16] J. Worsham, M. Wilkinson, C. Shull. J. Phys. Chem. Sol., 3, 303, 1957.
- [17] W. Kleu, J. Peretty, R. Rubin, G. Verson. Symmetric inelastic scattering of neutrons by condensed phases, 1965.
- [18] A. J. Maeland. Can. J. Phys., 46, 121, 1968.
- [19] E. Wollan, J. Cable, W. Koehler. J. Phys. Chem. Sol., 24, 1141, 1963.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка

Поступило в Редакцию  
5 июля 1976 г.