

УДК 539.219.3:669.788

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. И. БАРМИН, член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД, В. П. ЛЕВЧЕНКО,
С. И. МАШАРОВ, Р. А. РЯБОВ, Н. И. ШВЕЦОВ

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ
ВОДОРОДА В СПЛАВАХ Fe — Ni**

В работах ⁽¹⁻³⁾ при исследовании диффузии водорода в никеле было обнаружено изменение параметров диффузии при переходе через точку Кюри; аналогичный эффект наблюдался в сплаве железа с никелем и кобальтом 29НК ⁽⁴⁾. С другой стороны, в работах ⁽⁵⁻⁷⁾ при изучении диффузии водорода в никеле не наблюдалось влияния магнитного упорядочения на характер процесса диффузии.

Нами было предпринято исследование коэффициента диффузии водорода в чистом никеле (99,985% Ni) и его сплавах с железом (Fe+50 ат.% Ni, Fe+60 ат.% Ni). Для приготовления сплавов использовалось железо класса В-3 (99,98% Fe).

Измерения проводились по методу установления стационарного потока ⁽⁸⁾. Образцы в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2—3 мм предварительно отжигались в вакууме при 950° С в течение 2 час., а затем монтировались в диффузионном блоке, описанном в работе ⁽⁹⁾. Коэффициент диффузии водорода определялся как при ступенчатом нагреве, так и в режиме охлаждения в интервале температур 250—850° С; при этом данные обоих циклов хорошо совпадали между собой. Контрольные опыты, проведенные на образцах, покрытых — с целью исключения поверхностных эффектов — тонким слоем палладия (50 мкм), привели к тем же результатам, что и для образцов без покрытия.

Результаты измерений приведены на рис. 1. Обращает внимание наличие — как для никеля, так и для его сплавов с железом — излома в зависимости $\ln D(1/T)$ в точке Кюри, определявшейся магнитометрическим методом. Как видно из рис. 1, переход в ферромагнитное состояние во всех случаях сопровождается положительным отклонением $\ln D$ от линейной зависимости, наблюдающейся в парамагнитной фазе. Этот факт может быть объяснен в рамках обычной теории диффузии внедренных атомов ⁽¹⁰⁾, дополненной учетом обменного взаимодействия, обусловленного наличием спонтанного намагничения.

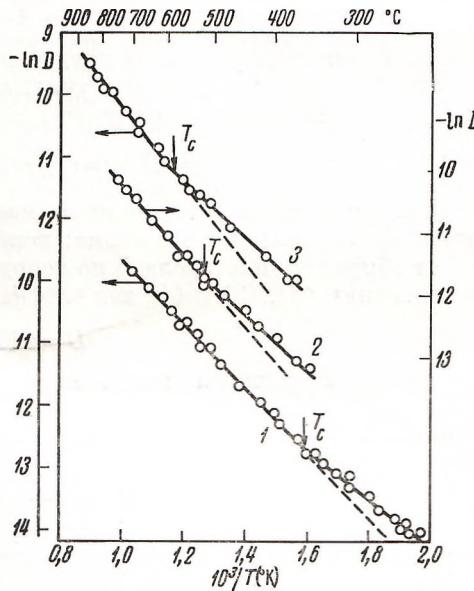


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии D ($\text{см}^2/\text{сек}$) водорода в железо-никелевых сплавах: 1 — никель, 2 — Fe — 50% Ni, 3 — Fe — 60% Ni

В приближении молекулярного поля энергия обменного взаимодействия диффундирующего атома с основными

$$E_i(S_z) = -z_i I_i S \mu S_z, \quad (1)$$

где $i=0, 1$ соответствует устойчивому и перевальному положениям диффундирующего атома, I_i — обменный интеграл, z_i — число ближайших соседей для этих положений, μ — намагниченность, S — полный спин основного атома, S_z — компонента спина диффундирующего атома ($S_z = \pm \frac{1}{2}$). Отсюда для вероятности перехода за единицу времени атома водорода из одного устойчивого положения в соседнее получаем:

$$\mathfrak{M} = \sum_{S_z, S_z'} \frac{1}{\tau_0(S_z)} W_0(S_z) \cdot W_1(S_z') \cdot \exp \left\{ -\frac{\Delta U + S \mu (z_0 I_0 S_z - z_1 I_1 S_z')}{kT} \right\}, \quad (2)$$

где $\tau_0(S_z)$ — время, порядка периода колебаний диффундирующего атома со спином S_z в устойчивом состоянии, ΔU — высота не зависящего от спина потенциального барьера диффузии, k — постоянная Больцмана, $W_i(S_z)$ — вероятность значения спина S_z в i -м положении

$$W_i(S_z) = \frac{\exp[z_i I_i S \mu / (kT) S_z]}{2 \operatorname{ch}[z_i I_i S \mu / (2kT)]}. \quad (3)$$

Колебания легких атомов внедрения сосредоточены в основном на локальной частоте $(^{11})$, поэтому, учитывая, что $\tau_0(S_z) \sim v^{-1}(S_z)$ ($v(S_z)$ — частота колебания внедренного атома), имеем

$$v_0^{-1}(S_z) = v(S_z) = (\gamma/m)^{1/2} = v_0(1 + \alpha \mu S_z)^{1/2}, \quad (4)$$

где γ , m и v_0 — силовая постоянная, масса и частота колебаний (в парамагнитной фазе) внедренного атома; константа α включает в себя производные от обменного интеграла I_0 по координатам, а также величины m , v_0 и S . На основании (2), (3) и (4) для коэффициента диффузии

$$D = a^2 \mathfrak{M} \quad (5)$$

(a — константа решетки) получаем

$$D = \frac{a^2 v_0}{2} \left\{ (1 + \frac{1}{2} \alpha \mu)^{1/2} + (1 - \frac{1}{2} \alpha \mu)^{1/2} \right\} \frac{\operatorname{ch}[z_1 I_1 S \mu / (kT)]}{\operatorname{ch}[z_0 I_0 S \mu / (kT)] \operatorname{ch}[z_1 I_1 S \mu / (2kT)]} \times \operatorname{exp}[-\Delta U / (kT)]. \quad (6)$$

При малых значениях намагниченности формула (6) может быть записана в виде

$$D = D_0 \exp[-Q / (kT)], \quad (7)$$

$$D_0 = a^2 v_0 (1 - \frac{1}{3} \alpha^2 \mu^2), \quad Q = \Delta U - \frac{3(z_1 I_1)^2 - (z_0 I_0)^2}{8kT} S^2 \mu^2. \quad (8)$$

Вычисление обменных интегралов с водородными функциями показывает $(^{12})$, что $I \sim \exp(-2r/r_b)$, r_b — боровский радиус. Отсюда следует, что при $z_1 \approx \frac{1}{2} z_0$ для изменений межатомных расстояний, соответствующих основному и перевальному положениям, и составляющих около $0,2a$, $3I_1/4 > I_0$, т. е. согласно (8) при переходе в ферромагнитное состояние эффективная энергия активации диффузии Q и предэкспоненциальный множитель D_0 в выражении для коэффициента диффузии должен уменьшаться.

Оценим величину ожидаемого эффекта. Полагая $z_0 = 8$, $S = 1$, $T = 500^\circ K$, $I_0 \approx 5 \cdot 10^{-14}$ эрг, $I_1 \approx 2I_0$, $\mu \approx 0,6$, получаем изменение энергии активации, равное $0,2 \cdot 10^{-12}$ эрг; обычно энергия активации диффузии атомов водорода составляет величину порядка 10^{-12} эрг $(^{5-8})$; таким образом, эффект от намагничения может составлять около 20 %.

Обработка экспериментальных данных ниже T_c показывает, что в широком температурном интервале (в пренебрежении нелинейной зависимости $\ln D$ от $1/T$) они могут быть представлены формулой (7) с соответственно подобранными параметрами D_0 и Q ; результаты приводятся в табл. 1 вместе с характеристиками для парамагнитной фазы.

Таблица 1

Предэкспоненциальные множители и энергии активации диффузии водорода в железо-никелевых сплавах

Состав	T_C	$D_0 \cdot 10^3$, см ² /сек		Q , кал/г-ат	
		ферро	пара	ферро	пара
100% Ni	630	0,9	5,2	7100	9500
Fe + 50% Ni	790	2,1	9,7	8200	11200
Fe + 60% Ni	840	2,2	21,2	8800	12100

Построенная теория качественно правильно описывает влияние спонтанного намагничения на диффузию внедренных атомов, однако она не может дать объяснения столь сильному (на порядок величины уменьшению D_0 при переходе в ферромагнитную фазу). В то же время следует заметить, что значения предэкспоненциального множителя, определяемые в разных условиях для одних и тех же веществ, оказываются весьма различными.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
20 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. L. Glagley, H. S. Coleman, J. Appl. Phys., v. 15, 125 (1944). ² C. B. Post, W. R. Ham, J. Chem. Phys., v. 26, 598 (1938). ³ Ю. И. Беляков, Н. И. Ионов, ИКФ, Т. 31, 204 (1961). ⁴ Г. В. Гуськов, Б. И. Мартюшов, Электронная техника, сер. 14, 1, 52 (1970). ⁵ W. Eichenauer, Zs. Naturforsch., B. 22a, 2115 (1967). ⁶ W. Fischer, Zs. Naturforsch., B. 22a, 1581 (1967). ⁷ Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, M. O'Keeffe, J. Chem. Phys., v. 46, 1378 (1967). ⁸ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948. ⁹ Р. А. Рябов, В. И. Салий, Тр. Уральского политехнич. инст., № 186, 173 (1970). ¹⁰ А. А. Смирнов, Молекулярно-кинетическая теория металлов, «Наука», 1966. ¹¹ И. А. Муртазин, Физ. мет. и металловед., т. 29, 229 (1970). ¹² Д. И. Блохинцев, Квантовая механика, М., 1961.