

УДК. 620.181; 537.311

Я. П. Замора*Тернопільський національний педагогічний університет ім. В.Гнатюка***ВПЛИВ АТОМНОГО ТА МАГНІТНОГО ВПОРЯДКУВАННЯ НА КОЕФІЦІЄНТ ДИФУЗІЇ ТА РОЗЧИННІСТЬ ВОДНЮ У ФЕРОМАГНІТНИХ СПЛАВАХ**

В роботі приведено результати теоретичного та експериментального дослідження впливу атомного і магнітного впорядкування на температурну зміну коефіцієнта дифузії та розчинності водню у нікелі (модельний об'єкт) та ферромагнітних сплавах систем Fe–Ni (N36, N50, Ni₃Fe), Ni – Mo (75NM, 79NM) і екіатомному сплаву FeCo. На основі отриманих результатів визначено критичні температури і механізм фазових перетворень у сплавах та їх зв'язок з теплою розчинення водню. Встановлено, що зміна енергії активації процесу проникання водню в точці Кюрі за втрати сплавом магнітних властивостей $\Delta E = E_{\text{фер.}} - E_{\text{нар.}}$ залежить від ефективної обмінної енергії ферромагнетика ($A_{\text{эф.}} = k \cdot T_c$, де T_c - температура Кюрі) і може бути використана для оптимізації умов наводнювання ферромагнітних сплавів.

Ключові слова: ферромагнетик, коефіцієнт дифузії, розчинність, атомне і магнітне впорядкування.

Форм. 5. Рис. 4. Табл. 1. Літ. 7.

Я. П. Замора**ВЛИЯНИЕ АТОМНОГО И МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ**

В работе приведены результаты теоретического и экспериментального исследования влияния атомного и магнитного упорядочения на температурное изменение коэффициента диффузии и растворимости водорода в никеле (модельный объект) и ферромагнитных сплавах систем Fe–Ni (N36, N50, Ni₃Fe), Ni – Mo (75NM, 79NM) и экиатомном сплаве FeCo. На основании полученных результатов определены критические температуры и механизм фазовых превращений в сплавах и их связь с теплотой растворения водорода. Установлено, что изменение энергии активации процесса проникания водорода в точке Кюри с потерей сплавом магнитных свойств $\Delta E = E_{\text{фер.}} - E_{\text{нар.}}$ зависит от эффективной обменной энергии ферромагнетика ($A_{\text{эф.}} = k \cdot T_c$, где T_c - температура Кюри) и может быть использована для оптимизации условий наводороживания ферромагнитных сплавов.

Ключевые слова: ферромагнетик, водородопроницаемость, коэффициент диффузии, растворимость, атомное и магнитное упорядочение.

Y. P. Zamora**ATOMIC AND MAGNETIC ORDERING EFFECT ON DIFFUSION COEFFICIENT AND HYDROGEN SOLUBILITY IN FERROMAGNETIC ALLOYS**

In the present work dependence of atomic and magnetic ordering on the temperature changing of the diffusion coefficient and hydrogen solubility in pure nickel, ferromagnetic alloys from the {Fe, Mo}-Ni systems (N36, N50, Ni₃Fe, 75NM, 79NM), and equiatomic FeCo phase was theoretically and experimentally studied. It was shown that diffusion parameters of hydrogen are structurally sensitive to the properties of the metal. Analyzing those parameters it is possible to determine critical temperatures and phase transformation order – disorder mechanism of the atoms within the vertexes of crystal lattice, and their relationship with the heat of hydrogen diffusion. The changing of the activation energy of hydrogen penetration $\Delta E = E_f - E_p$ can be calculated by using Curie temperature (a singular point on the polythermal diffusion curves). Mathematical calculation of the obtained data showed that ΔE depends on the efficient exchange energy of ferromagnetic ($A_{\text{ef}} \cdot k = T_c$, where T_c - Curie temperature) and can be used to optimize the conditions of hydrogen heat treatment in order to improve the performance of ferromagnetic alloys.

Keywords: ferromagnetic alloy, diffusion coefficient, hydrogen solubility, atomic and magnetic ordering.

Постановка проблеми. Для розробки і створення водневих технологій керування фізико-механічними властивостями конструкційних матеріалів необхідно встановити не тільки вплив водню на їх електронну структуру і фазово-структурний стан, але й оптимізувати умови наводнювання, враховуючи вплив формування атомного та магнітного порядку в процесі термічної обробки на дифузійні параметри водню – коефіцієнт дифузії та його розчинність в металі. Рівняння дифузії водню у металевих системах описуються рівняннями [1]:

$$P = P_0 \cdot \exp(E_p/RT), \quad D = D_0 \cdot \exp(E_D/RT), \quad S = S_0 \cdot \exp(H_S/RT), \quad (1)$$

де P – воднева проникність, D – коефіцієнт дифузії, S – розчинність водню, P_0 , D_0 , S_0 – передекспоненційні множники, E_p і E_D – енергія активації відповідних процесів, H_S – теплота розчинення водню, R – стала Рідберга. При цьому, визначивши експериментально два з вказаних параметрів, можна розрахувати третій за формулою $P = S \cdot D$. На основі проведення таких досліджень можна встановити енергію активації відповідного процесу, а поява аномалій на політермах дифузійних параметрів дозволяє робити висновок про фазові перетворення, які відбуваються у досліджуваних матеріалах і зумовлені зміною типу структури, атомним або магнітним впорядкуванням, виділенням вторинних фаз і т.п. [2].

З метою визначення закономірностей впливу водню на формування атомного порядку досліджували сплави систем Fe–Ni, Fe–Co, Ni–Mo, які є основою для створення багатьох конструкційних і функціональних матеріалів та широко використовуються у сучасній техніці. Це дозволяє, по-перше, вивчити взаємодію водню з найтипівішими впорядкованими структурами, по-друге, в'яснити можливості керування їх фазово-структурним станом. Вибір сплавів Fe–Ni та Fe–Co був зумовлений також тим, що атоми компонентів розміщені в одній групі періодичної системи елементів, що через малу різницю в їх розмірах та розподілі електронної густини дозволяє дослідити тонку кристалічну структуру та вплив на неї водню. З іншого боку, спільним для цих сплавів є наявність обмінної електронної взаємодії, збереження класу симетрії під час фазового переходу (ізоструктурне перетворення) і визначальний вклад енергії електронної обмінної взаємодії в сумарну енергію впорядкування [3] при різних фізичних механізмах процесу (1-го роду в системі Fe–Ni і 2-го в еквіатомному сплаві FeCo) [4]. Такі дослідження є актуальними, оскільки на їх основі можна оптимізувати умови наводнювання сплавів у процесі водневої термообробки, що має важливе значення для покращення їх експлуатаційних властивостей.

Мета дослідження – визначити закономірності впливу атомного і магнітного впорядкування на коефіцієнт дифузії і розчинність водню у феромагнітних сплавах на основі Ni, Fe, Co і Mo та встановити взаємозв'язок між критичними параметрами впорядкування та дифузійною рухливістю і теплою розчинення водню для його ефективного застосування як технологічного середовища в процесі водневої термообробки.

Методика експерименту. Вимірювання дифузійних параметрів водню проводили на об'ємометричній установці за допомогою автоматизованого манометра Мак-Леода, що дозволяє в одному експерименті за кінетикою зміни потоку водню крізь зразки, виготовлені у вигляді мембран діаметром 30–35 мм та товщиною 1,5–2,0 мм, визначити проникність P та коефіцієнт дифузії D і на їх основі розрахувати розчинність водню за співвідношенням $S = P/D$ [1]. Параметри розчинності визначали за формулами $S_0 = P_0 / D_0$ і $H_S = E_p - E_D$, отриманими з рівнянь (1). Статистична обробка отриманих результатів показала, що точність визначення водневої проникності складає 4%, коефіцієнта дифузії 12% і розчинності водню 26%. Слід відзначити, що така точність вимірювань є задовільною, враховуючи те, що розкид даних, отриманих різними авторами для одного і того ж матеріалу може знаходитися у межах одного порядку [1]. У всіх експериментах тиск водню на вході зразка складав 0,1 МПа.

Об'єктом дослідження впливу атомного і магнітного впорядкування на дифузійні параметри водню вибрали сплави систем Fe–Ni (H36, H50, Ni₃Fe), Ni – Mo (75НМ, 79НМ) і, як модельні матеріали, електролітичний нікель та еквіатомний сплав FeCo.

Результати дослідження та їх обговорення. Теоретичні дослідження впливу атомного впорядкування у сплавах заміщення на дифузійну рухливість і розчинність втілених атомів показали [4], що у впорядкованому сплаві навіть геометрично однотипні міжвузля (окта- або тетрапори) можуть бути нееквівалентними для дифундуючих атомів водню внаслідок оточення їх атомами різного сорту. Це призводить до зміни енергії взаємодії втілених атомів з атомами на вузлах і відбивається на їх рухливості та розподілі у кристалічній ґратці. При цьому зміна коефіцієнта дифузії водню в ОЦК-сплавах (наприклад, FeCo описується виразом [4]:

$$D_{ВП} = D_{НВП}(1 - M \cdot \eta^2), \quad (2)$$

де $D_{НВП}$ – коефіцієнт дифузії водню у неупорядкованому сплаві, η – ступінь дальнього атомного порядку, а M – коефіцієнт, який залежить від концентрації компонентів, температури і енергетичних констант взаємодії атомів. Розраховано, що для сплаву стехіометричного складу АВ ($C_A=C_B=1/2$) величина M може приймати значення, які лежать в межах $-5/3 < M < 17$, тобто ймовірніша залежність $\ln D$ від $1/T$ (рис. 1а, крива II). Для ОЦК-сплавів із надструктурою типу Fe₃Al складу $C_A=3/4$ (або $C_A=1/2$) величина M змінюється від -2 до $+1$, тому злом на політермах $\ln D = f(1/T)$ матиме протилежний знак.

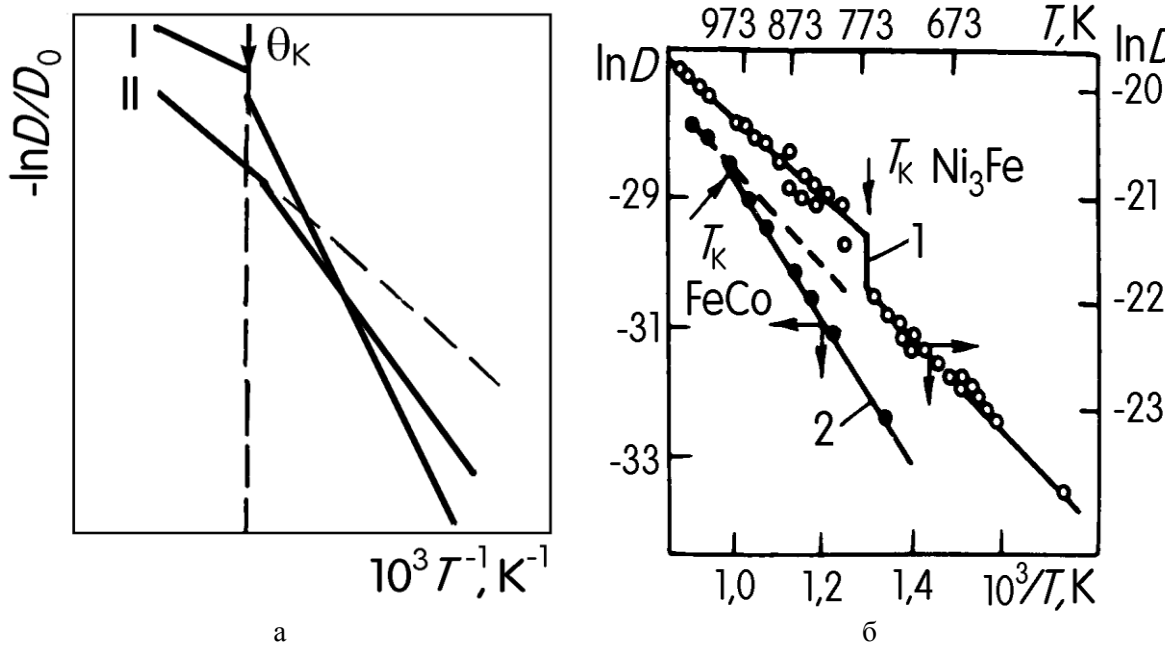


Рис. 1. Розрахункові [4] (а) та експериментальні (б) політерми коефіцієнта дифузії водню під час фазових переходів 1-го (сплав Ni_3Fe [1]) та 2-го (сплав FeCo) роду

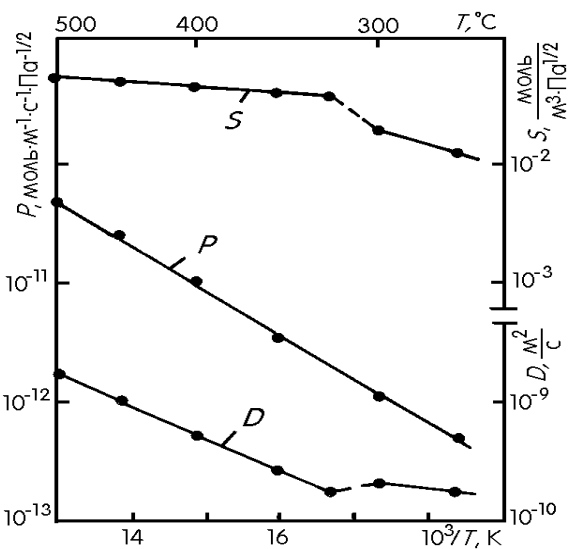


Рис. 2. Політерми водневої проникності (P), коефіцієнту дифузії (D) і розчинності (S) водню у сплаві H36.

Проведені дослідження систем “впорядкований сплав – водень” підтвердили правомірність залежностей приведених на рис.1а. Так, при фазовому переході 2-го роду ступінь атомного порядку з пониженням температури нижче точки Курнакова T_K неперервно зростає, що супроводжується появою зламу на політермі коефіцієнта дифузії водню у сплаві FeCo (рис.1б). У випадку фазового переходу 1-го роду ступінь дальнього атомного порядку у сплаві Ni_3Fe при T_K змінюється стрибком, що викликає таку ж зміну D [1]. У випадку сплаву H36, склад якого не відповідає стехіометричному для впорядкованої структури FeNi , на температурній залежності водневої проникності P не спостерігається ніяких аномалій (рис.2). Тому розчинність і коефіцієнт дифузії водню при температурах нижче 673 К вимірювали на зразках, попередньо приведених у стан структурної рівноваги відпалом у водні при 573 К на протязі 30 год. При цьому на політермах розчинності і коефіцієнта дифузії водню спостерігаються стрибкоподібні зміни, які вказують на протікання фазового перетворення 1-го роду, зумовленого атомним впорядкуванням. При цьому перехід з впорядкованого у невпорядкований стан супроводжується зростанням і передекспоненційного множника в рівнянні коефіцієнта дифузії, і енергії активації дифузії водню E_D (табл. 1). Крім того, впорядкування зменшує розчинність водню S у сплаві H36 в 4–6 разів. Розмитість стрибка коефіцієнта дифузії в точці фазового переходу (пунктир на рис. 2), яка за своїм температурним положенням відповідає T_K для надструктури FeNi , вказує, що вище 573 К у сплаві H36 зберігається ближній атомний порядок, який руйнується при 610 К.

Дифузійні параметри водню в сплаві НЗ6

Температура, К	P_0 , МОЛЬ м·с·Па ^{1/2}	E_p , кДж МОЛЬ	D_0 , м ² с	E_D , кДж МОЛЬ	S_0 , МОЛЬ м ³ ·Па ^{1/2}	H_s , кДж МОЛЬ
1173...673	$5,48 \cdot 10^{-7}$	62,5	$4,8 \cdot 10^{-6}$	55,9	32,2	6,0
673...503	$5,48 \cdot 10^{-7}$	62,5	$6,7 \cdot 10^{-8}$	30,3	1,1	8,0

Оскільки процеси магнітного впорядкування (перехід з парамагнітного у феромагнітний стан) відбуваються за механізмом фазового перетворення 2-го роду, то на політермах коефіцієнта дифузії та розчинності водню у Ni за температури точки Кюрі T_c спостерігається злам (рис. 3), за якого D зростає, а S зменшується. Для пояснення отриманих результатів у праці [5] запропоновано записати зміну розчинності у наступному вигляді

$$S = S_0 \cdot \exp [-(\Delta G + \Delta G_\phi) / RT], \quad (3)$$

де ΔG – різниця молярних парціальних вільних енергій водню у газовій фазі, а ΔG_ϕ – додатковий вклад, зумовлений впливом феромагнетизму.

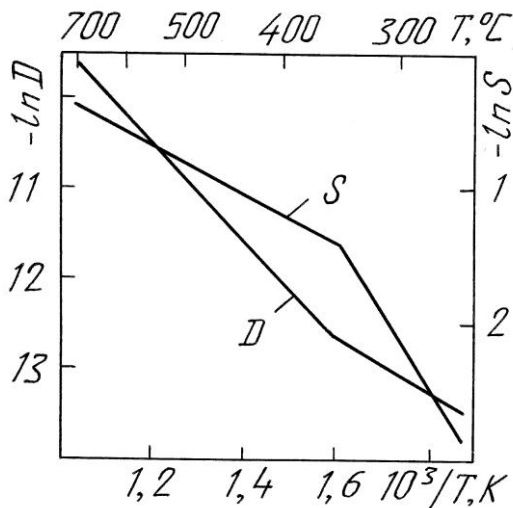


Рис. 3. Політерми коефіцієнта дифузії (D) і розчинності (S) водню у нікелі [5].

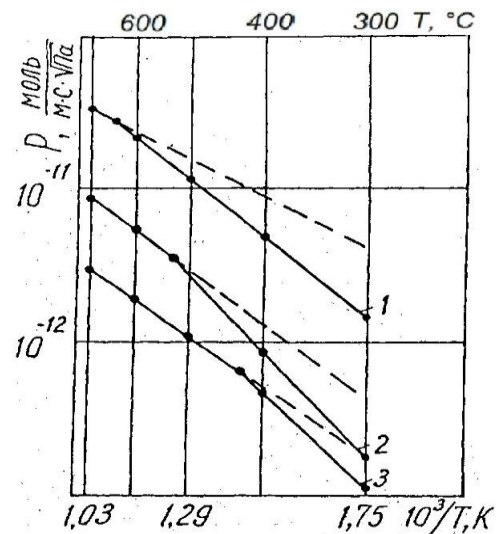


Рис. 4. Вплив магнітного впорядкування на водневу проникність сплавів Н50 (1), 75NM (2) і 79NM (3).

Враховуючи, що зміна немагнітних характеристик феромагнетика пропорційна квадрату намагніченості J [6], автори [5] розраховали, що з довірчою ймовірністю 0,93 справджується співвідношення:

$$\ln (S_\Pi / S_\phi) = a \cdot J^2, \quad (4)$$

де S_ϕ – розчинність водню в Ni за певної температури $T = T_c$, коли його намагніченість рівна J ; S_Π – значення розчинності при тих же T і J , отримане екстраполяцією з парамагнітної області, а – експериментально визначена постійна. Таким чином, рівняння розчинності водню (див. ф-лу 1) матиме вигляд:

$$S = S_0 \cdot \exp [-(H_s + a \cdot J^2) / RT], \quad (5)$$

Тобто феромагнітне перетворення призводить до зростання теплоти розчинення водню, внаслідок чого зменшується енергія активації його дифузії (див. рис.3).

Аналогічний фазовий перехід нами отримано за вимірювання водневої проникності феромагнітних сплавів. На відміну від атомного впорядкування (див. політерму P сплаву НЗ6 на рис.2), на залежностях $P = f(1/T)$ сплавів на основі Fe, Ni і Mo (Н50, 75NM і 79NM) при температурі точки Кюрі з'являється злам (рис.4), на основі якого визначали зміну енергії активації процесу проникання $\Delta E = E_\phi - E_\Pi$ за кутом нахилу політерм (суцільна та штрихова лінії). Математична обробка літературних і отриманих нами даних показала, що параметр ΔE є важливою характеристикою феромагнітного металу і може бути використаний при вивченні його вихідної електронної структури, оскільки величина відношення ефективної обмінної енергії ($A_{\text{еф.}} =$

$k \cdot T_c$ [6], де k - стала Больцмана, T_c - температура точки Кюрі) до різниці ΔE відповідного процесу (проникність, дифузія, розчинність) для феромагнітних матеріалів є однаковою. При цьому такий підхід до визначення взаємозв'язку між критичними параметрами впорядкування та дифузійними параметрами водню є більш перспективним і вимагає менших затрат, ніж запропонований у [5], оскільки не потрібно визначати намагніченість досліджуваних матеріалів.

Висновки. Встановлено, що коефіцієнт дифузії і розчинність водню є структурно-чутливими характеристиками металу, вимірювання яких дозволило визначити критичні температури і механізм фазових перетворень у сплавах FeCo, H36, H50, 75HM і 79HM та їх зв'язок з енергією активації дифузії та зміною теплоти розчинення водню. Показано, що в температурному інтервалі існування феромагнетизму зростає теплота розчинення водню. Встановлено, що зміна енергії активації процесу проникання водню в точці Кюрі за втрати сплавом магнітних властивостей ($\Delta E = E_\phi - E_n$) залежить від ефективної обмінної енергії феромагнетика і може бути використана для оптимізації умов наводнювання феромагнітних сплавів.

1. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах. / Гельд П. В., Рябов Р. А. – М.: Металлургия, 1974. – 274 с.
2. Федоров В. В. Застосування водню в термічній обробці металів і сплавів / Федоров В. В. //Фізико-хімічна механіка матеріалів. Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: НАН України, ФМІ ім. Г. В. Карпенка, 2010. – С. 372–392.
3. Кривоглаз М. А. Теория упорядочивающихся сплавов. / Кривоглаз М. А., Смирнов А. А – М.: Физматгиз, 1968. – 359 с.
4. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. / Смирнов А. А. – М.: Наука, 1979. – 365 с.
5. Гольцов В. А. Влияние магнитного упорядочения на проницаемость, диффузию и растворимость механика в сплавах механика с железом / Гольцов В. А., Латышев В. В. – Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 5. – С. 28–32.
6. Вонсовский С. В. Магнетизм. / Вонсовский С. В. – М.: Наука, 1971. – 1024 с.

Стаття надійшла до редакції 08.09.2015.