

УДК 539.219.3

МАГНИТОДИФФУЗИОННЫЙ ЭФФЕКТ В СИСТЕМЕ Fe–Sn В МАГНИТНОМ ПОЛЕ ПРИ 730°C

© 2019 г. А. В. Покоев^{1, *}, А. А. Федотов¹, С. В. Дивинский^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Самарский национальный исследовательский университет имени акад. С.П. Королева”, Самара, Россия

²Университет Мюнстера, Институт физики материалов, Мюнстер, Германия

*E-mail: a.v.pokoev46@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Экспериментально исследовано влияние импульсного и постоянного магнитных полей на коэффициент диффузии Sn в α -Fe в интервале амплитуд напряженности магнитного поля 39,8–557,2 кА·м⁻¹ и частотном диапазоне 1–21 Гц при температуре 730°C. Установлено, что включение как импульсного, так и постоянного магнитных полей существенно влияет на величину коэффициента диффузии Sn в α -Fe. При амплитудах импульсного магнитного поля от 238,8 кА·м⁻¹ и более наблюдается резонансное поведение коэффициента диффузии. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемого эффекта.

DOI: 10.1134/S0367676519120238

ВВЕДЕНИЕ

Как показывают эксперименты [1], магнитные поля (МП) оказывают существенное влияние на гетеродиффузию в ферромагнитных материалах, а величина наблюдаемого эффекта зависит от структурного состояния ферромагнетика-растворителя и его намагниченности (степени магнитного упорядочения), определяемой, прежде всего, температурой и напряженностью МП. Наименее изученной областью этого эффекта является влияние импульсного магнитного поля (ИМП) на диффузные свойства ферромагнетиков, экспериментальные исследования этого явления крайне ограничены и за редким исключением [2, 3] не проводились. В работе [2] показано, что ИМП оказывает существенное влияние на диффузную подвижность атомов Al в бинарных твердых растворах на основе ферромагнитного α -Fe и обосновано предположение, что наибольший вклад в массоперенос в условиях описанного эксперимента обусловлен магнитоупругим взаимодействием полей упругих напряжений примесных атомов и дислокаций с упругими полями движущихся под действием ИМП доменных стенок α -Fe. В работе [3] обсуждается гипотеза о релаксационном характере поведения коэффициентов гетеродиффузии Sn в α -Fe, обусловленном диффузной переориентацией дефектных атомных комплексов по механизму Зинера под воздействием магнитоэстроционных колебаний кристаллической решетки α -Fe в ИМП. Проверка гипотезы о релаксационной

природе влияния ИМП на диффузионную подвижность немагнитной примеси в ферромагнитной матрице требует проведения более широких экспериментальных исследований магнитодиффузионного эффекта в различных системах ферромагнитных материалов и в системе Fe–Sn, в частности. В этой связи цель настоящей работы – измерение частотных и амплитудных зависимостей КД Sn в α -Fe в ИМП и постоянном магнитных полях (ПМП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве растворителя использовано поликристаллическое железо следующего состава (вес. %): С – 0.008, Si – 0.130, Mn – 0.250, S – 0.020, P – 0.010, Cu – 0.160, остальное – Fe.

Выбор диффузанта Sn обусловлен также существенно большим его атомным радиусом по сравнению с атомным радиусом Fe и оптимальным соответствием условиям применимости рентгеновского метода [4] измерения коэффициента диффузии (КД): достаточной растворимостью в α -Fe (~7 ат. %), заметной и известной диффузионной подвижностью в растворах α -Fe [5]. С целью исключения влияния вклада зернограничной диффузии на результаты измерений коэффициента объемной диффузии рентгенографическим методом, образцы были подвергнуты рекристаллизационному отжигу в вакууме при температуре 1400°C в течение двух часов. После отжига сред-

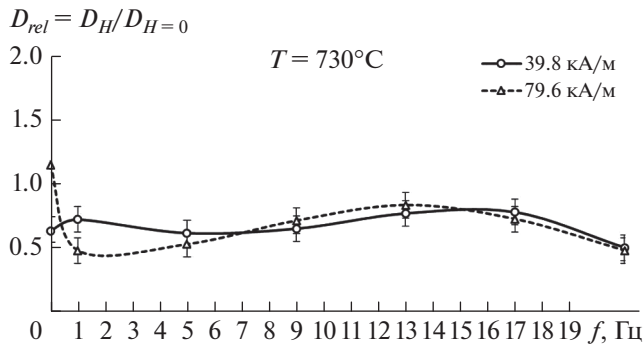


Рис. 1. Частотные зависимости относительного КД Sn в α -Fe при амплитудах напряженности ИМП 39.8 и 79.6 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

ний размер зерна составил ~ 350 мкм, что соответствует требованиям, предъявляемым к размеру зерна d при измерениях коэффициента объемной диффузии $d \geq 4.3(Dt)^{1/2}$ рентгеновским методом [4]. Образцы из α -Fe изготавливали в виде цилиндров диаметром 11 мм и высотой 11 мм. Одну из торцевых поверхностей образцов шлифовали и полировали механическим способом и промывали высокочистым ацетоном марки ОСЧ. Тонкие пленки Sn наносили на полированные рабочие поверхности методом термического испарения в вакууме при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре образцов $\sim 270^\circ\text{C}$. Диапазон полученных толщин пленок составил от 0.035 до 0.050 мкм. Для отжига в МП образцы попарно помещали в вакуумную печь с прижатыми друг к другу рабочими поверхностями. Диффузионные отжиги проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 730°C и длительностях отжига 8–16 ч. ИМП создавали электромагнитом ФЛ-1 (производства МГУ) и контролировали осциллографом С1-83 (производства России). Форма сигнала ИМП описывается следующим выражением:

$$H(t) = \begin{cases} H_1 \sin(2\pi ft), & 0 < t < t_1; \\ 0, & t_1 < t < t_1 + t_2, \end{cases}$$

где H_1 – амплитуда импульсной гармонической составляющей МП, f – частота ИМП, t_1 – длительность импульса, t_2 – время паузы между импульсами, $t_1/t_2 \cong 0.5 \pm 0.1$. Эффективный коэффициент объемной диффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{1}{\pi t} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 \frac{h^2}{c_1^2},$$

где t – время диффузионного отжига, V_1 и V_2 – атомные объемы Sn и Fe соответственно, h – толщина тонкой пленки Sn, c_1 – поверхностная концентрация Sn.

Поверхностную концентрацию рассчитывали по смещению дифракционной линии $\text{Co } K_{\alpha 1}$ (311) твердого раствора Sn в α -Fe относительно положения линии чистого α -Fe в соответствии с выражением:

$$c_1 = \frac{a_0 \cos^2(\pi - 2\vartheta)}{2bg \operatorname{tg} \vartheta} \Delta l,$$

где $a_0 = 2.8664 \text{ \AA}$ – параметр решетки α -Fe, Δl – смещение дифракционной линии, $\vartheta = 80^\circ 57'$ – угол Вульфа–Брэгга, $g = 190 \text{ мм}$ – расстояние от образца до рентгеновской пленки.

Наблюдаемые смещения дифракционной рентгеновской линии твердого раствора Sn–Fe в поверхностных слоях образца относительно линии исходного чистого растворителя составляли 2.5–6.9 мм, что соответствовало рассчитанным значениям поверхностной концентрации Sn от 0.4 до 1.1 ат. %. Перечисленные условия проведения эксперимента обеспечивали выполнение измерений коэффициента объемной диффузии рентгенографическим методом [4] с ошибкой $\sim 10\%$.

Степень влияния МП на КД Sn в α -Fe характеризовали относительным КД $D_{rel}(f, H) = D_H(f, H)/D_{H=0}$, где $D_H(f, H)$ и $D_{H=0}$ – КД Sn в α -Fe в ИМП с амплитудой напряженности H на частоте следования импульсов МП f и без поля соответственно; при этом измеренный КД без МП составлял $D_{H=0} = 6.9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Зависимости КД Sn в α -Fe от частоты импульсов $D_{rel}(f)$ и от амплитуды напряженности ИМП $D_{rel}(H)$ при температуре 730°C (далее частотная и полевая зависимости соответственно) измерены в интервале частот 1–21 Гц с дискретностью 4 Гц при амплитудах 39.8 (0.5 кЭ), 79.6 (1.0 кЭ), 238.8 (3.0 кЭ), 398.0 (5.0 кЭ) и 557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (7.0 кЭ). Зависимость КД Sn в α -Fe от амплитуды напряженности постоянного магнитного поля (ПМП) $D_{rel}(H)$ при температуре 730°C измерена при 39.8 (0.5 кЭ), 79.6 (1.0 кЭ), 238.8 (3.0 кЭ), 398.0 (5.0 кЭ) и 557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (7.0 кЭ).

На рис. 1 представлены графики частотной зависимости относительного КД Sn в α -Fe при амплитудах ИМП 39.8 и 79.6 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$. При указанных значениях амплитуд напряженности поля эффект влияния ИМП проявляется в общем уменьшении значения КД Sn в α -Fe относительно соответствующего значения без МП, при этом величина КД изменяется практически незначительно при $f > 1$ Гц в исследованном диапазоне частот. При повышении амплитуды напряженности поля наблюдается резонансное поведение величины КД: минимальное значение изменения относительного КД Sn в α -Fe наблюдается на частоте ~ 9 Гц в диапазоне амплитуд 238.8–557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$, а максимальное значение изменения КД наблюдается при амплитуде 398 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ на частоте 13 Гц (рис. 2).

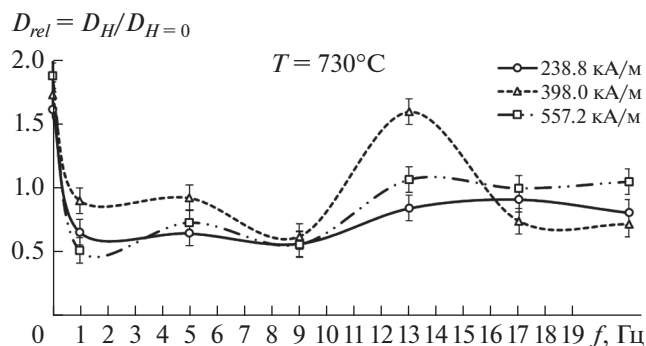


Рис. 2. Частотные зависимости относительного КД Sn в α -Fe при амплитудах напряженности ИМП 238.8, 398.0 и 557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

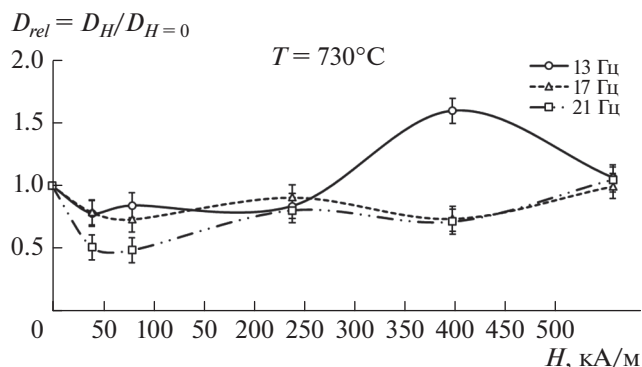


Рис. 4. Полевые зависимости относительного КД Sn в α -Fe при частотах ИМП 13–21 Гц.

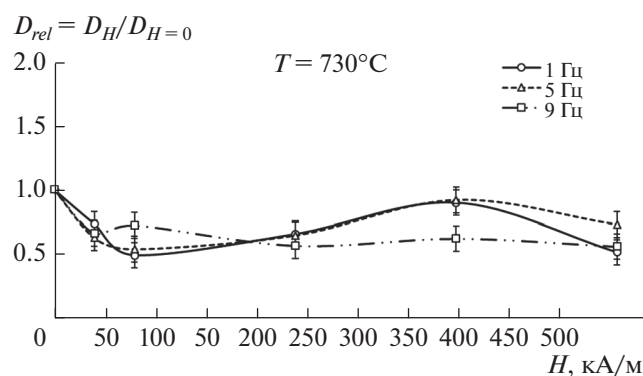


Рис. 3. Полевые зависимости относительного КД Sn в α -Fe при частотах ИМП 1–9 Гц.

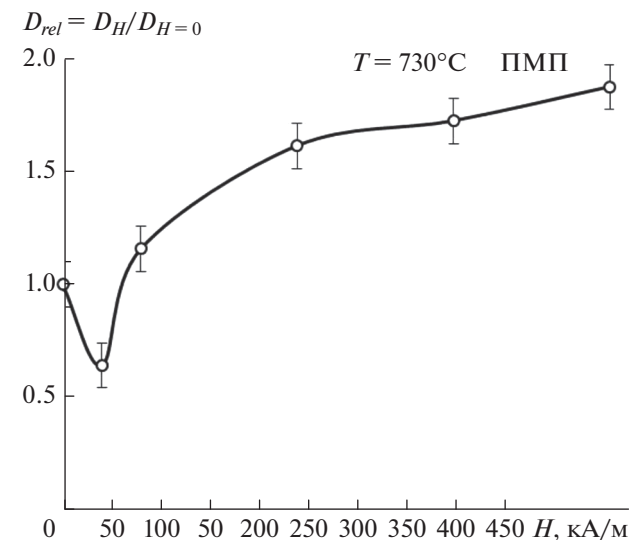


Рис. 5. Полевая зависимость относительного КД Sn в α -Fe в диапазоне амплитуд напряженности ПМП 39.8–557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

На рис. 3 и 4 представлены графики полевой зависимости относительного КД Sn в α -Fe в диапазоне амплитуд 39.8–557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ на частотах 1, 5, 9 Гц и 13, 17, 21 Гц соответственно.

Как уже было отмечено, существенное увеличение значения относительного КД Sn в α -Fe зарегистрировано на частоте 13 Гц при амплитуде напряженности ИМП 398 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Можно также отметить, что по сравнению с малыми амплитудами 39.8–79.6 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ при амплитудах 238.8–557.2 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ частотная зависимость КД Sn в α -Fe имеет несколько незначительных экстремумов и носит в той или иной степени резонансный характер.

Изменение значения относительного КД Sn в α -Fe на частоте 9 Гц незначительно и находится в пределах погрешности измерений, а его величина во всем диапазоне амплитуд имеет значение порядка ~ 0.6 . При одновременном действии малых амплитуд 39.8–79.6 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ и низких частот 1–5 Гц ИМП наблюдается уменьшение значений относительного КД до 0.5–0.6, а с увеличением амплитуды либо частоты величина относительного

КД растет и, за исключением частоты 13 Гц, приближается к значению КД Sn в α -Fe без поля.

Уменьшение КД Sn в α -Fe при амплитуде ИМП 39.8 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ также наблюдается на графике полевой зависимости при включении ПМП, на котором хорошо заметно значение насыщения намагненности Fe, достигаемое при амплитуде $\sim 238.3 \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженный эффект влияния МП на КД Sn в α -Fe при температуре 730°C, лежащей в ферромагнитной области состояний α -Fe, согласуется с весьма ограниченными данными о магнитоstrictionных напряжениях кристаллической решетки ферромагнитных металлов [6]. Действие внешних

МП вызывает взаимодействие упругих напряжений как комплексов дефектов, так и одиночных примесных атомов с полями упругих напряжений кристаллической решетки α -Fe. При малых амплитудах напряженности, порядка $39.8 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, включение постоянного и импульсного МП оказывает одинаковое воздействие на диффузионную подвижность атомов Sn в матрице α -Fe, что выражается в существенном уменьшении КД. На основании этого можно утверждать о преимущественном влиянии эффекта статических магнитострикционных напряжений кристаллической решетки матрицы, взаимодействующих с упругими полями напряжений комплексов дефектов, образованных атомами примеси. С другой стороны, при амплитудах напряженности ИМП порядка $238.8\text{--}557.2 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ наблюдается резонансное поведение КД Sn в α -Fe, что косвенно подтверждает релаксационный характер наблюдаемого эффекта. Немаловажным фактором в совокупности с нагревом до температуры 730°C , близкой к температуре Кюри, является введение немагнитной примеси, которое уменьшает магнитную восприимчивость и снижает температуру магнитного превращения образующегося сплава Fe–Sn [6, 7]. Это обстоятельство объясняет влияние ИМП на КД при больших амплитудах напряженности $238.8\text{--}557.2 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$. В работе [3] показано, что резонансный характер поведения КД Sn в α -Fe при воздействии ИМП сохраняется и при температуре 790°C , превышающей значение температуры точки Кюри для α -Fe. Данный эффект хорошо согласуется с результатами исследований магнитострикции Fe, выполненными К. Хонда и С. Шимизу [8]. На основании полученных данных можно заключить, что резонансное поведение КД Sn в α -Fe при воздействии ИМП вызвано магнитострикционными напряжениями кристаллической решетки α -Fe, что позволяет выделить круг наиболее вероятных механизмов наблюдаемого резонансного эффекта:

1) в начальный момент времени, когда концентрация Sn в поверхностном диффузионном слое образцов α -Fe достаточно велика, $>5 \text{ ат. } \%$, сохраняется высокая вероятность переориентации пар примесных атомов по механизму Зинера [9], что несомненно вносит дополнительный вклад в КД Sn в α -Fe при включении ИМП;

2) при уменьшении концентрации Sn до $\sim 1\text{--}3 \text{ ат. } \%$ вероятность реализации зинеровской релаксации резко уменьшается. Соответственно должен существовать другой механизм, ответственный за дополнительный вклад в массоперенос Sn в α -Fe. В случае малых концентраций немагнитной при-

меси действие магнитострикционных напряжений в направлении осей легкого намагничивания α -Fe максимально, что способствуют изменению потенциального барьера при перескоке примесного атома Sn и в конечном итоге влияет на частоту атомных перескоков и величину КД Sn в α -Fe.

Дополнительно следует упомянуть об упругом взаимодействии движущихся при перемагничивании образцов, доменных стенок с захватываемыми ими дислокациями. Перемещаемая таким образом дислокация является транспортом для примесных атомов, что приводит к увеличению КД при включении ИМП [2].

ВЫВОДЫ

В результате экспериментального исследования установлено, что импульсные и постоянные магнитные поля оказывают значительное влияние на диффузию Sn в α -Fe при температуре 730°C . Величина КД Sn в α -Fe зависит от частоты и амплитуды напряженности приложенного МП и при больших амплитудах ИМП имеет выраженный резонансный характер. Эффект резонансного поведения КД Sn в α -Fe обусловлен взаимодействием магнитострикционных напряжений кристаллической решетки α -Fe с упругими полями напряжений комплексов атомных дефектов. Полученные экспериментальные данные подтверждают гипотезу о релаксационном механизме влияния МП на диффузию немагнитных примесей в твердых растворах на основе α -Fe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokoev A.V., Fedotov A.A. // Defect Diffus. Forum. 2015. V. 363. P. 190.
2. Вержаковская М.А., Петров С.С., Покоев А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 12. С. 1717; Verzhakovskaya M.A., Petrov S.S., Pokoev A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. № 12. P. 1674.
3. Fedotov A.A., Pokoev A.V., Divinsky S.V. // Defect Diffus. Forum. 2018. V. 383. P. 185.
4. Fogelson R.L., Ugai Y.A., Pokoev A.V., Akimova I.A. // Sov. Phys. Sol. St. 1971. V. 13. P. 856.
5. Neumann G., Tuijn C. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals. Amsterdam: Pergamon, 2009. 349 p.
6. Бозорт М. Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956. 784 с.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1023 с.
8. Honda K., Shimizu S. // Phil. Mag. 1903. V. 6. P. 392.
9. Zener C.M., Elasticity and anelasticity of metals. Chicago: University of Chicago Press, 1948. 170 p.