

УДК 539.219.3

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГЕТЕРОДИФФУЗИЮ ОЛОВА В АЛЬФА-ЖЕЛЕЗЕ В ПАРАМАГНИТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. А. А. Федотов^а, *, С. В. Воронин^а, **, А. В. Покоев^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

*e-mail: andrew.f.box@mail.ru

**e-mail: voronin.sv@ssau.ru

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Экспериментально исследовано влияние импульсного магнитного поля на коэффициент объемной диффузии Sn в α -Fe в диапазоне амплитуд напряженности поля 79.6–398.0 кА·м⁻¹, в интервале частот 1–21 Гц при температуре 790 и 830°C. Рентгенографическим методом установлено существенное влияние магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C. Наблюдаемое поведение частотной зависимости коэффициента диффузии носит выраженный “резонансный” характер. Обсуждается степень влияния константы магнитострикции α -Fe в парамагнитной области на дополнительный массоперенос при воздействии магнитного поля. Дается теоретическое обоснование предположения о связи “резонансного” поведения коэффициента диффузии и явления торможения дислокаций атмосферой Коттрелла в условиях воздействия импульсного магнитного поля. Отмечена значительная роль взаимодействия упругих полей комплексов дефектов с полями магнитострикционных напряжений α -Fe.

Ключевые слова: гетеродиффузия, дефекты кристаллической решетки, дислокации, коэффициент диффузии, магнитное поле, магнитное упорядочение, магнитострикция, магнитодиффузионный эффект.

DOI: 10.31857/S1028096023100047, **EDN:** GWEVDX

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования воздействия магнитного поля на диффузионные процессы в ферромагнетиках [1–9] однозначно доказали существенное влияние внешних магнитных полей на подвижность атомов в твердых металлических растворах. В недавней серии работ [10–12] показано, что наложение импульсного магнитного поля заметно изменяет коэффициент диффузии примеси в Co, Fe и Ni в ферромагнитной области температур. В частности, немонотонное поведение частотной и полевой зависимости коэффициента диффузии диффузионных пар Fe–Al и Fe–Sn позволило выдвинуть ряд гипотез, объясняющих это явление взаимодействием упругих напряжений полей дефектов кристаллической структуры и полей магнитострикционных напряжений решетки матрицы, а также релаксацией атомных пар по механизму Зинера [13]. Однако до настоящего момента остается невыясненной величина вклада каждого из наиболее вероятных механизмов, ответственных за дополнительный

массоперенос в условиях воздействия внешних магнитных полей, также нет однозначного мнения по вопросу влияния магнитного упорядочения на гетеродиффузию в твердых бинарных ферромагнитных растворах. Разъяснение этих вопросов в первую очередь будет способствовать пониманию природы магнитодиффузионного эффекта, а изучение влияния магнитного поля на диффузионные свойства ферромагнетиков за пределами ферромагнитной области температур позволит уточнить степень воздействия процесса намагничивания на величину коэффициента диффузии. В этой связи предпринято экспериментальное исследование влияния внешнего импульсного магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe при температуре 790 и 830°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диффузионная пара Fe–Sn выбрана в соответствии с условиями применимости рентгеновского метода измерения коэффициента объемной диф-

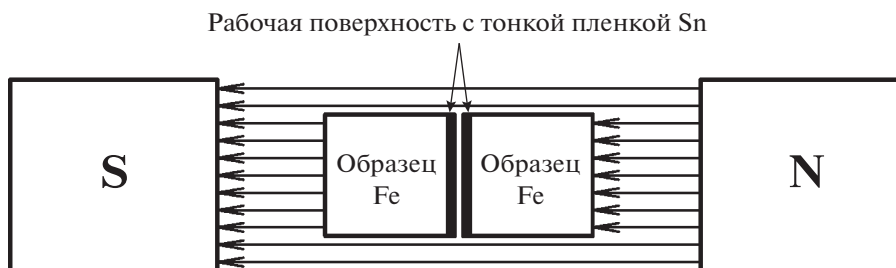


Рис. 1. Расположение образцов по отношению к направлению вектора магнитной индукции поля.

фузии [14]: растворимостью в α -Fe (~ 7 ат. %) [15], известной диффузионной подвижностью, значением константы Вегарда (более $1 \text{ \AA}/\text{ат. \%}$) [16] и наибольшей разностью атомных радиусов. Химический состав поликристаллического железа приближен к АРМКО-Fe: C – 0.008, Si – 0.130, Mn – 0.250, S – 0.020, P – 0.010, Cu – 0.160 мас. %, остальное – Fe. Олово соответствует марке ОВЧ-000 с содержанием Sn не менее 99.9995 мас. %. С целью уменьшения размагничивающего фактора образцы растворителя (Fe) изготавливали в виде цилиндров диаметром 11 и высотой 11 мм. Для максимального уменьшения вклада зернограницной диффузии в результат измерения коэффициента диффузии образцы подвергались рекристаллизационному отжигу в течение 2 ч при температуре 1400°C в вакууме 5×10^{-3} Па. Средний размер зерна d после отжига составил ~ 350 мкм, что достаточно при измерениях коэффициента диффузии D рентгеновским методом: $d \geq 4.3(Dt)^{1/2}$ (t – время) [14]. Тонкие пленки диффузанта Sn наносили методом термического испарения в вакууме на одну из торцевых поверхностей (рабочую) образцов Fe. Перед нанесением тонких пленок рабочую поверхность шлифовали механическим способом. Полученная толщина тонких пленок находилась в пределах 0.04–0.05 мкм. Термомагнитному отжигу подвергались одновременно два образца, которые помещали в вакуумную печь ПМП-2 (производство СамГУ) обращенными друг к другу напыленными поверхностями, расположенными перпендикулярно направлению вектора магнитной индукции (рис. 1). Отжиг проводили в вакууме $P = 5 \times 10^{-3}$ Па при температуре 790 и 830°C , длительность 3 ч. Импульсное магнитное поле создавали электромагнитом ФЛ-1 (производство МГУ), значение амплитуды поля контролировали микроверберметром Ф191.

Форму сигнала импульсного магнитного поля можно описать 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 магнитного поля, f – частота поля,

t_1 – длительность импульса, t_2 – время паузы между импульсами, $t_1/t_2 \cong 0.5 \pm 0.1$. Коэффициент диффузии рассчитывали в соответствии с выражением:

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

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.

Остаточную поверхностную концентрацию Sn рассчитывали по смещению отражения 310 ($\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение) твердого раствора Sn в α -Fe относительно положения рефлекса чистого α -Fe в соответствии с инструкцией по эксплуатации рентгеновской камеры для экспрессной съемки поликристаллов:

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

где $a_0 = 2.8664 \text{ \AA}$ – параметр решетки α -Fe, Δl – смещение дифракционной линии, $\vartheta = 80^\circ 57'$ – угол Вульфа–Брэгга, $g = 190$ мм – расстояние от образца до рентгеновской пленки. Рассчитанные значения остаточной поверхностной концентрации Sn составляли $c_1 = 0.44$ –0.75 ат. %, что соответствовало наблюдаемому смещению рефлексов $\Delta l = 2.8$ –4.7 мм. Полученный результат позволил измерить коэффициент объемной диффузии Sn в α -Fe с погрешностью $\sim 15\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве характеристики степени влияния магнитного поля на коэффициент диффузии Sn в α -Fe использовали относительный коэффициент диффузии $D_{\text{rel}}(f, H) = D_H(f, H)/D_{H=0}$, где $D_H(f, H)$ – коэффициент диффузии Sn в α -Fe в импульсном магнитном поле с амплитудой напряженности поля H при частоте импульсов f , $D_{H=0}$ – коэффициент диффузии без наложения поля соответственно. В рамках выполненной серии экспериментов измерена частотная зависимость $D_{\text{rel}}(f)$

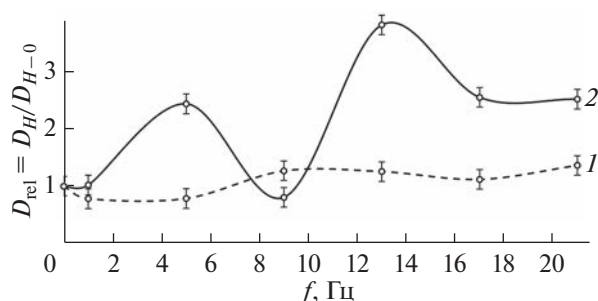


Рис. 2. Частотные зависимости относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C и напряженности импульсного магнитного поля 79.6 (1) и 398.0 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (2).

в интервале 1–21 Гц с дискретностью 4 Гц при двух значениях амплитуды напряженности импульсного магнитного поля 79.6 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (1.0 кЭ) и 398.0 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (5.0 кЭ) при температуре 790 и 830°C. Графики частотных зависимостей относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790 и 830°C представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Частотную зависимость коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 790°C и напряженности поля 79.6 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$, несмотря на некоторое монотонное возрастание, с учетом погрешности измерений следует рассматривать как постоянную величину во всем диапазоне частот.

В импульсном магнитном поле напряженностью 398.0 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ ситуация изменяется кардинальным образом: большая часть значений относительного коэффициента диффузии в два раза и более превышает значения без поля, а на частоте $f = 13 \text{ Гц}$ относительный коэффициент диффузии достигает ~3.6, частотная зависимость приобретает выраженный “резонансный” характер. При температуре 830°C (рис. 3) относительный коэффициент диффузии Sn в α -Fe изменяется незначительно как при $H = 79.6 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, так и при $H = 398.0 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, здесь заслуживают внимания две точки – 13 и 17 Гц, при которых относительный коэффициент диффузии ~1.6. Данный результат позволяет предположить, что при температурах, близких к 830°C, влияние импульсного магнитного поля на диффузионные процессы в α -Fe еще заметно, однако очевидно, что с повышением температуры магнитодиффузионный эффект становится исчезающе мал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные о влиянии импульсного магнитного поля на гетеродиффузию Sn в α -Fe при температурах выше точки Кюри впервые позволили зарегистрировать магнитодиффузионный эффект в твердом рас-

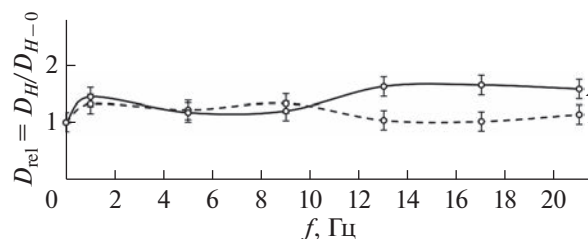


Рис. 3. Частотные зависимости относительного коэффициента диффузии Sn в α -Fe при температуре 830°C и напряженности импульсного магнитного поля 79.6 (1) и 398.0 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (2).

творе α -Fe в парамагнитной области. Аномальное изменение коэффициента диффузии в условиях наложения внешних магнитных полей при температурах 770–830°C хорошо согласуется с данными о магнитострикционных напряжениях кристаллической решетки α -Fe и сплавов на основе железа [17, 18]. Ранее в монографии [19] проводили оценку возможности реализации магнитострикционного механизма диффузии и его вклада в дополнительный массоперенос в бинарных растворах на основе α -Fe. Несмотря на низкое значение константы магнитострикции $\lambda_{\text{Fe}} \approx 5 \times 10^{-6}$, авторы показали, что величины диффузионных потоков при напряженности магнитного поля 79.6 (1.0 кЭ) и 398.0 $\text{кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (5.0 кЭ) могут различаться в пять раз. Дополнительно необходимо отметить, что согласно [18] даже в парамагнитной области температур α -Fe $T > 850^\circ\text{C}$ константа магнитострикции монотонно возрастает с увеличением напряженности внешнего магнитного поля. Вышеперечисленные факторы подтверждают возможность реализации магнитострикционного механизма в области парамагнитного состояния α -Fe, однако до настоящего момента не сформировалось однозначного мнения, объясняющего “резонансный” характер поведения частотных зависимостей коэффициента диффузии в Fe, Ni и других ферромагнетиках при воздействии магнитного поля. В серии экспериментальных работ [1, 20] по изучению влияния импульсного магнитного поля на гетеродиффузию Sn в α -Fe в ферромагнитной области температур показано, что с изменением температуры основные резонансные максимумы частотной зависимости коэффициента диффузии регистрируются на неизменных частотах при различных температурах. Следовательно, такое поведение коэффициента диффузии является следствием действия не термоактивируемого релаксационного механизма. Стоит отметить, что основной вклад в массоперенос в бинарных растворах на основе Fe вносит вакансионный механизм, а он является термоактивируемым процессом и, соответственно, не может быть причиной “резонансного” поведения

частотных зависимостей коэффициента диффузии. Второй по значимости механизм массопереноса — это дислокационный. По своей природе дислокации обладают упругим полем, магнитными свойствами, не полностью скомпенсированным зарядом и находятся в постоянном взаимодействии с дефектами кристаллической решетки, в частности с примесными атомами [21]. Одно из наиболее распространенных таких взаимодействий — торможение дислокаций атмосферой Коттрелла, состоящей из атомов диффузанта, в условиях проводимого эксперимента. При возникновении внешней движущей силы дислокация может отрываться от закрепляющей ее атмосферы примесных атомов и смещаться на некоторое расстояние [22]. При торможении дислокация неизбежно сообщит часть своей кинетической энергии атомам диффузанта, выполняющим роль стопоров, увеличивая таким образом их подвижность и, как следствие, общий массоперенос. В более широком представлении взаимодействие полей периодических магнитострикционных напряжений кристаллической решетки матрицы с упругими полями комплексов дефектов способствует возникновению дополнительной движущей силы и, как следствие, “резонансному” поведению коэффициента диффузии Sn в α -Fe. Опираясь на имеющиеся экспериментальные данные, можно представить магнитострикционную модель наиболее вероятным механизмом, объясняющим “резонансный” характер коэффициента диффузии Sn в α -Fe при наложении импульсного магнитного поля, однако очевидно, что она требует более глубокого теоретического и экспериментального исследования.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что внешние импульсные магнитные поля оказывают значительное влияние на гетеродиффузию Sn в α -Fe в при температуре 790°C и напряженности поля 398.0 кА · м⁻¹ (5.0 кЭ), что хорошо согласуется с литературными данными о магнитострикции α -Fe в парамагнитной области. “Резонансный” характер частотной зависимости коэффициента диффузии Sn в α -Fe при наложении импульсного магнитного поля обусловлен процессами взаимодействия упругих полей комплексов дефектов и магнитострикционных напряжений кристаллической решетки матрицы (α -Fe). Высказано предположение о существенном вкладе в массоперенос механизма магнитострикционного влияния импульсного магнитного поля на процесс взаимодействия дислокаций с атмосферой примесных атомов. Полученные данные о воздействии магнитного поля на диффузию в твердых металлических растворах позволяют усовершенствовать процессы нанесения диффузионных по-

крытий на металлические сплавы на основе Fe, применяемые в авиакосмической, автомобильной отраслях и судостроении, при разработке новых типов электронных компонентов, позволят применить новые технологические решения и улучшить эксплуатационные характеристики радиоэлектронных приборов в условиях воздействия магнитного поля.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedotov A.A., Pokoev A.V., Divinski S.V. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 185.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.185>
2. Fujii H., Tsurekawa S. // Phys. Rev. 2011. B. 83. P. 054412.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.054412>
3. Wang S., Wu Y., Zhao X., Zuo L. // Mater. Trans. JIM. 2011. V. 52. № 12. P. 139.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010327>
4. Вержасовская М.А., Петров С.С., Покоев А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 12. С. 1717.
5. Nakamichi S., Tsurekawa S. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 3191.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-2683-3>
6. Iijima Y. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. P. 290.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02104-3](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02104-3)
7. Nakajima H., Maekawa S., Aoki Y., Koiwa M. // Trans. Jpn. Inst. Met. 1985. V. 26. P. 1.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26>
8. Wang K., Yan C., Yuan Ch. et al. // J. Iron Steel Res. Int. 2022. V. 29. P. 707. Doi:
<https://doi.org/10.1007/s42243-021-00732-w>
9. Gervaseva I.V., Milyutin V.A., Beaunon E., Kazantsev V.A., Khlebnikova Yu.V., Rodionov D.P. // Tech. Phys. 2016. V. 61. Iss. 11. P. 1668.
<https://doi.org/10.1134/S1063784216110098>
10. Pokoev A.V., Fedotov A.A. // Defect and Diffusion Forum. 2015. V. 363. P. 190.
<https://doi.org/10.4028/w.w.w.scientific.net/DDF.363.190>
11. Pokoev A.V., Stepanov D.I. // Defect and Diffusion Forum. 1997. V. 143. P. 419.
Doi: 10.4028/w.w.w.scientific.net/DDF.143-147.419
12. Миронов Д.В., Мазанко В.Ф., Прокопенко Г.И., Мордюк Б.Н., Герцикен Д.С., Богданов С.Е., Храновская Е.Н., Миронова Т.В. // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 74.
13. Zener C. // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 230.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.230>
14. Fogelson R.L., Ugai Y.A., Pokoev A.V., Akimova I.A. // Sov. Phys. Sol. State. 1971. V. 13. P. 856.
15. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

16. *Pierson W.B.* Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. London, New York, Paris, Los Angeles: Pergamon Press, 1958. V. 4. 1044 p.
17. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 784 с.
18. *Honda K., Shimizu S.* // *Phil. Mag.* 1903. V. 6. P. 392. <https://doi.org/10.1080/14786440309463035>
19. *Мазанко В.Ф., Покоев А.В., Миронов В.М. и др.* Диффузионные процессы в металлах под действи-
ем магнитных полей и импульсных деформаций. Т. 2. М.: Машиностроение, 2006. 320 с.
20. *Покоев А.В., Федотов А.А., Дивинский С.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 12. С. 1689.
21. *Харт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
22. *Постников В.С.* Внутренне трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.

Effect of a Pulsed Magnetic Field on Heterodiffusion of Sn in α -Fe in the Paramagnetic Temperature Range

A. A. Fedotov¹, *, S. V. Voronin¹, **, A. V. Pokoev¹

¹*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

**e-mail: andrew.f.box@mail.ru*

***e-mail: voronin.sv@ssau.ru*

The effect of a pulsed magnetic field on the bulk diffusion coefficient of Sn in α -Fe was experimentally studied in the range of magnetic field strengths 79.6–398.0 kA · m⁻¹, in the frequency range 1–21 Hz at temperatures of 790 and 830°C. Using X-ray diffraction analysis, the pulsed magnetic field was found to have a considerable effect on the diffusion coefficient of Sn in α -Fe at 790°C. The observed behavior of the frequency dependence of the diffusion coefficient had a pronounced “resonance” character. The degree of influence of the magnetostriction constant of α -Fe in the paramagnetic region on the additional mass transfer under the influence of a magnetic field is discussed. A theoretical justification is given for the assumption that the “resonant” behavior of the diffusion coefficient is related to the phenomenon of dislocation retarding by the Cottrell atmosphere under the action of a pulsed magnetic field. The significant role of the interaction of elastic fields of defect complexes with the fields of magnetostrictive stresses α -Fe is noted.

Keywords: heterodiffusion, crystal lattice defect, dislocations, diffusion coefficient, magnetic field, magnetic ordering, magnetostriction, magnetodiffusion effect.