

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ и Е. П. СВИРИНА

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРИ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЯХ

§ 1. Вопрос о диффузии атомов в твердых телах имеет существенное значение при определении скоростей изменения различных структур, в частности при определении скорости сверхструктурных превращений.

Механизм диффузии определяется при этом наличием двух возможных процессов: 1) атомы типа А и В могут непосредственно меняться местами; 2) диффузия атомов различного типа обусловлена „диффузией пустот“ в решетке, т. е. узлов решетки, свободных от атомов.

Квантово-механические расчеты, проведенные для ряда металлов<sup>(1)</sup>, показали, что второй процесс значительно более вероятен по сравнению с первым. Скорость диффузии атомов при этом существенно зависит от величины энергетического барьера, который проходят два соседних атома при обмене их местами или при перемещении атома из положения устойчивого равновесия в соседнюю „вакуоль“.

Что касается скорости изменения степени порядка, то обычно принимается, что она пропорциональна разности между имеющимся и равновесным упорядочением, т. е.

$$\frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\sigma_0 - \sigma). \quad (1)$$

Решение уравнения (1) приводит к соотношению:

$$\delta = \delta_0 e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где

$$\delta_0 = \sigma_0 - \sigma_{t=0}, \quad \delta = \sigma_0 - \sigma_t, \quad \tau = \text{const}. \quad (3)$$

Время релаксации  $\tau$  связано с энергией активации  $E$  уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT}, \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная. Величина  $\sigma$  определяется при этом обычно рентгеновским методом, а также методом нейтронного рассеивания. Однако для ряда сплавов определение степени порядка представляет значительные экспериментальные трудности.

Разработанная в последнее время теория сверхструктурных сплавов<sup>(2)</sup> показывает, однако, что изменение магнитного момента сплава при упорядочении является линейной функцией ближнего порядка  $\sigma$ .

Применяя эту теорию к бинарным сплавам, получаем два основных соотношения:

$$I_s = N(\mu_{11}c_1 + \mu_{12}c_2) + Nz(a_{12} + a_{21})c_1c_2, \quad (5)$$

$$I_s = \frac{1}{4} N(3\mu_{11} + \mu_{22}) + \frac{3}{4} N(a_{12} + a_{21})(3 + \sigma), \quad (6)$$

где  $z$  — координационное число;  $N$  — число Авогадро;  $\mu_{11}$  и  $\mu_{22}$  — магнитные моменты атомов чистых компонентов, составляющих сплав;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации компонент сплава;  $a_{12}$  и  $a_{21}$  — приращения магнитных моментов атомов при замене одного из ближайших соседей на атом другого сорта;  $\sigma$  — степень ближнего порядка.

Из уравнений (5) и (6) следует, что магнитное насыщение квадратично зависит от концентрации и линейно от степени порядка.

Таким образом, мы получаем возможность изучать магнитными методами кинетику сверхструктурных превращений, а вместе с тем и определять энергию активации  $E$ ,

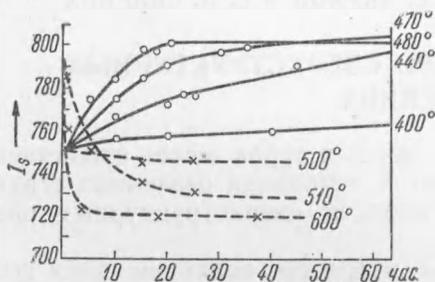


Рис. 1

которая является одной из важнейших характеристик сверхструктурных сплавов.

§ 2. В качестве объекта исследования был взят образец тороидальной формы из молибденового пермаллоя (77,5% Ni, 19,5% Fe и ~3% Mo). С целью получения определенного исходного состояния образцу давался отжиг при 1000°C в течение часа. Частичный порядок атомов в кристаллической решетке фиксировался закалкой на воздухе. Изучение кинетики сверхструктурных превращений проводилось при температурах 400, 440, 470 и 480°C. Магнитное насыщение определялось по кривой намагничивания.

На рис. 1 приведены кривые зависимости магнитного насыщения от времени выдержки для выбранных нами температур.

На рис. 2 представлена зависимость равновесных значений  $I_s$  от температуры. Эта кривая построена по экспериментальным точкам, полученным непосредственно на рис. 1. Точки, соответствующие температурам 400 и 440°C, время релаксации для которых велико, рассчитаны по кривым рис. 1 с помощью формулы (2).

Так как приращение магнитного насыщения  $\Delta I_s$  пропорционально первой степени порядка  $\sigma$ , то кривая рис. 2 характеризует зависимость  $\sigma$  от температуры. Из кривой рис. 2 видно, что максимальная величина изменения магнитного насыщения в процессе упорядочения достигает 14%.

По формуле (2) находятся экспериментальные значения времени релаксации  $\tau$  для каждой из исследуемых температур. Данные расчета приведены в табл. 1.

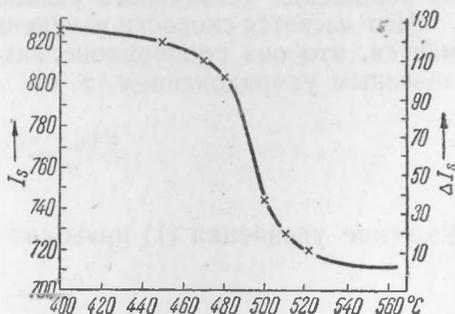


Рис. 2

Таблица I

$T$ в °K	$t_1$ час	$t_2$ час	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_{ср}$
753	5	10	53	30	18	8,8	9,2	9
743	15	20	60	26	20	17,9	18,1	18
713	15	20	70	50	45	45,5	45,5	45,5
673	15	20	75	69	68	187	222	205

Энергия активации определяется с помощью уравнения (4). Рис. 3 подтверждает наличие прямолинейной зависимости  $\ln \tau$  от  $1/T$ .

Рассчитанное таким образом значение энергии активации для молибденового пермаллоя при переходе от беспорядка к порядку составляет 37 ккал/моль.

По экспериментальным данным, полученным рентгеновским методом <sup>(3)</sup>, энергия активации пермаллоя  $E = 1,7$  эв, что составляет 39 ккал/моль. Возможно, некоторое понижение энергии активации вызвано влиянием Mo ( $\sim 3\%$ ).

Следует отметить, что аналогичным образом можно изучать кинетику разупорядочения. Соответствующие кривые кинетики даны на рис. 1 пунктиром. При этом для температур 510 и 600° С начальные состояния соответствуют упорядочению с  $I_s = 790$ . Опыт показывает, что энергия активации при разупорядочении несколько меньше, чем при упорядочении.

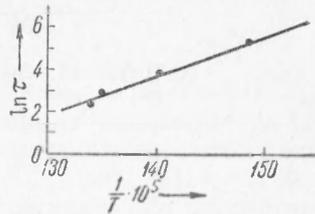


Рис. 3

Поступило  
17 XII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Huntington and F. Seitz, Phys. Rev., 61, 315 (1942). <sup>2</sup> Н. С. Акулов, ДАН, 66, № 3 (1949). <sup>3</sup> Ч. С. Барретт, Структура металлов, 1948, стр. 317.