

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ и Я. И. ФЕЛЬДШТЕЙН

О КИНЕТИКЕ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Разработанная в последнее время теория сверхструктурных сплавов⁽¹⁾ показывает, что изменение магнитного момента сплава при упорядочении является линейной функцией ближнего порядка σ . Применяя эту теорию к бинарным сплавам, получаем два соотношения:

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

$$I_S = \frac{1}{2} N(\mu_{11} + \mu_{22}) + \frac{1}{4} Nz(a_{12} + a_{21})(1 + \sigma), \quad (2)$$

для грани- и объемноцентрированных решеток, соответственно. Здесь z — координационное число; N — число Авогадро; μ_{11} и μ_{22} — магнитные моменты атомов чистых компонентов, составляющих сплав; a_{12} и a_{21} — приращения магнитных моментов атомов при замене одного из ближайших соседей на атом другого сорта; σ — степень ближнего порядка. Этот результат получается в предположении, что магнитный момент атома типа i в соответствующей собственной решетке при замене соседнего с ним атома на «чужеродный» атом типа j изменяется на некоторую величину $\Delta\mu_{ij}$ (эффект первого рода). Заметим, что величина $\Delta\mu_{ij}$ в общем случае является функцией расстояния между исходным атомом типа i и чужеродным атомом типа j . В некоторых случаях эти расстояния меняются на величину Δa . Таким образом, разлагая $\Delta\mu_{ij}$ в ряд по степеням Δa , будем иметь (см. (1), стр. 362):

$$\Delta\mu_{ij} = (\Delta\mu_{ij})_0 + \left(\frac{\partial\Delta\mu_{ij}}{\partial a}\right)_0 \Delta a. \quad (3)$$

Совершенно аналогично для величины обменного интеграла как функции расстояния имеем:

$$\Delta A_{ij} = (\Delta A_{ij})_0 + \left(\frac{\partial\Delta A_{ij}}{\partial a}\right)_0 \Delta a. \quad (4)$$

Учет этих формул дает возможность найти изменения основных магнитных характеристик сплавов при процессах упорядочения, сопровождающихся некоторыми изменениями параметра решетки.

Соответственно, эти формулы дают возможность учесть влияние всестороннего давления на магнитные характеристики упорядоченных твердых растворов (в частности, насыщение и точку Кюри).

Изменения величины μ при замене соседнего атома чужеродным обусловлено в значительной мере характером взаимодействия между s - и d -электронами^(2, 3).

Следует отметить, что внедрение чужеродного атома в решетку в общем случае влияет не только на его соседей, но и на магнитные

свойства всей совокупности атомов. В соответствии с этим можно говорить об эффектах I и II рода. Эффект I рода обращается в нуль, когда j -атом удаляется на большое расстояние от i -атома, а эффект II рода не зависит от положения j -атома. Эффект II рода обусловлен при этом изменением общего числа электронов проводимости и не зависит от относительного положения атомов i и j . Таким образом, изменение магнитного момента и соответственно обменного взаимодействия можно представить как сумму изменений, вызванных эффектами I и II рода. Наличие взаимодействия I рода и определяет зависимость

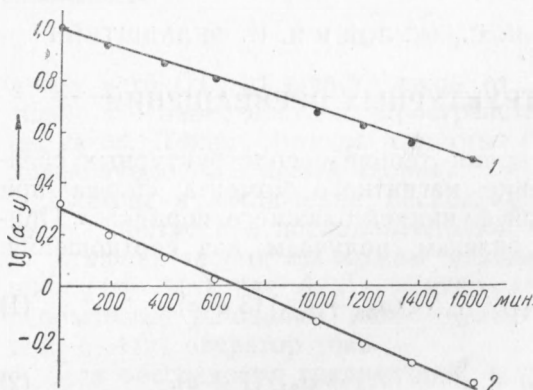


Рис. 1. Зависимость $\lg(\alpha - y)$ от времени сплава СоМп при 300° . 1 — $n = 1$, 2 — $n = 2$

магнитных свойств от степени ближнего порядка. Указанная теория применима и к анализу кривых кинетики изменения физических параметров парамагнитных металлов. При взаимодействии между магнитными моментами имеем квадратичную зависимость парамагнитной восприимчивости от величины магнитного момента. Учитывая зависимость магнитного момента от степени порядка, получаем в общем случае для зависимости парамагнитной восприимчивости от степени порядка

$$\chi = \chi_0(1 + b\sigma)^n, \quad \text{где } n = 2. \quad (5)$$

Следует отметить, что этот тип зависимости применим к сплавам, восприимчивость которых подчиняется закону Кюри. В случае справедливости закона Кюри — Вейсса характер зависимости χ от σ может быть несколько иной, так как точка Кюри зависит от σ . Действительно, согласно закону Кюри — Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (6)$$

Учитывая квадратичный характер зависимости C от σ и линейный характер θ от σ , будем иметь:

$$\chi = \chi_0(1 + b\sigma)^2(1 + f\sigma)^{-1}. \quad (7)$$

При $f \rightarrow 0$ (7) переходит в (5) (закон Кюри — Вейсса переходит в закон Кюри). При $f \rightarrow b$ восприимчивость будет зависеть от степени порядка не квадратично, а линейно.

Что касается экспериментальных данных зависимости восприимчивости от степени порядка, то в настоящее время были опубликованы (4) данные измерений Т. М. Перекалиной. К сожалению, эти данные были недостаточно полно обработаны Ф. М. Гальпериным, что дало ему повод без достаточных оснований утверждать, будто бы из этих опытов однозначно следует линейная зависимость χ от σ и что это не согласуется с развитой ранее (1) теорией. Вследствие этого, для проверки теории, представляет значительный интерес достаточно надежно определить величину n . С этой целью преобразуем выражение (5)

$$y = \sqrt[n]{\frac{\chi}{\chi_0}} = 1 + b\sigma = \alpha - \beta e^{-t/\tau}, \quad (8)$$

где $\sigma = \sigma_0(1 - e^{-t/\tau})$; $\alpha = 1 + b\sigma_0$; $\beta = b\sigma_0$; $\ln(\alpha - y) = \ln \beta - \frac{t}{\tau}$.

Таким образом, $1/\tau$ можно определить как угловой коэффициент прямой, проходящей через все экспериментальные точки.

Существенным недостатком опубликованных материалов является то, что в них не приведена температурная зависимость парамагнитной восприимчивости сплава CoMn и поэтому величина f неизвестна. Чтобы обойти возникающие вследствие этого трудности точного сопоставления теории с опытом, рассмотрим результаты для двух предельных случаев: 1) когда величиной f можно пренебречь, т. е. $1 \gg f$, и 2) когда f достаточно велико и приближается по своей величине к b . Первому случаю соответствует $n = 2$, а второму $n = 1$.

На рис. 1 приведена экспериментальная кривая $\ln(\alpha - y) = f(t)$ сплава CoMn при 300° . Аналогичные графики получаются при обработке экспериментальных кривых для других температур. Из этих кривых найдено τ для $n = 1$ и $n = 2$. Данная здесь обработка измерений Т. М. Перекальной показывает, что полученные ею результаты достаточно хорошо укладываются на теоретические кривые как с $n = 1$, так и с $n = 2$. Это объясняется тем, что точность измерения все еще недостаточна, чтобы по кривым кинетики точно определить величину n . Указанный здесь метод при дальнейшем уточнении экспериментов дает возможность точно определить n и таким образом найти зависимость магнитного момента от степени порядка.

Энергия активации определялась из соотношения:

$$\tau = \tau_0 e^{W/RT}.$$

Проведенные вычисления показывают, что при $n = 1$ $W = 16,7$ ккал/моль, а при $n = 2$ $W = 15,4$ ккал/моль.

Таким образом, мы видим, что зависимость θ от σ сравнительно мало сказывается на величине энергии активации, которая является наиболее важной атомной характеристикой процессов кинетики в твердых растворах.

Поступило
2 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Акулов, ДАН, 66, № 3 (1949). ² С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 981 (1946). ³ Т. Н. Какушадзе, Докторская диссертация, 1951. ⁴ Ф. Гальперин, ДАН, 77, № 6 (1951).

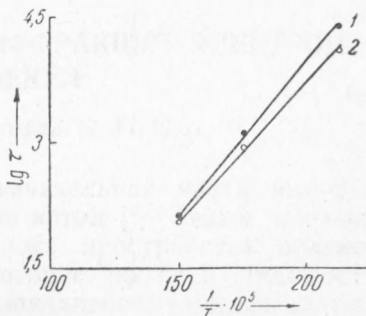


Рис. 2. Зависимость времени релаксации сплава от абсолютной температуры. 1 — $n = 1$, 2 — $n = 2$