

Дніпропетровський державний університет

На правах рукопису

СКЛЯР ОЛЕКСАНДРА ВОЛОДИМИРІВНА

"РОЗЧИННІСТЬ, МАГНЕТИЗМ ТА ДИФУЗІЯ У ВПОРЯДКОВАНИХ СИЛАХ"

01.07.04

01.04.13

Автореферат на здобуття наукового ступеня кандидата

фізики - математичних наук

м. Дніпропетровськ

1997 р.

№. 38.141

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00751072 (M)

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Дніпропетровському державному університеті.
Науковий керівник - доктор фізико - математичних наук, професор
Катюшина Зінаїда Альфредівна.

Офіційні опоненти:

1. Овруцький Анатолій Петрович, доктор фізико - математичних наук, професор кафедри металофізики фізичного факультета Дніпропетровського університета.
2. Тетяринко Валентин Андрійович, кандидат фізико - математичних наук, співпрацівник Інститута Металофізики АН України м.Київ.

Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства АН України м. Київ.

Захист відбудеться " 4 " листопада 1997 р.
на засіданні спеціалізованої вченої ради 03.01.06. Дніпропетровського державного університета,

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпропетровського державного університета,

Автореферат розісланий 4 червня 1997р

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Спиридонова І.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Багатокомпонентні тверді розчини на основі бінарних упорядкованих сплавів є основними складовими багатьох конструкційних матеріалів. Це визначає практичну важливість вивчення багатокомпонентних сплавів і протікаючих в них процесів, таких як дифузія, розчинність і атомне та магнітне впорядкування. Багато властивостей цих визначаються розподілом атомів на вузлах і міжвузловинах кристалічних ґрат, наявністю атомів легувального елемента, У сплавах, які мають атоми перехідних елементів, поруч з упорядкуванням атомів можливо і формування магнітоупорядкованої структури, що може привести до змін магнітних властивостей цих сплавів. Тому вивчення багатокомпонентних сплавів цікаво не тільки з пізнавальної точки зору, але і набуває значної ваги при створенні матеріалів з певними фізичними характеристиками.

Мета роботи. 1. Вивчення взаємного впливу розчинності двох домішок, проникнення в бінарному упорядкованому сплаві заміщення з ГЦК ґратами LI_0 , LI_2 , Al .

2. Дослідження розчинності домішки заміщення в сплавах АВ із структурою B_2 , в квазіхімічному і безкорреляційному наближенні. Визначення характеру розподілу атомів домішки на вузлах різного типу в залежності від складу сплаву, ступеня його упорядкованості і температури.

3. Побудова теорії розчинності домішок проникнення в бінарних атомноупорядкованих сплавах, дослідження впливу домішки на магнетизм сплавів. Вивчення взаємозалежності намагнічування кристала і розчинності в ньому домішки впровадження.

4. Вивчення процесів поверхневої сегрегації компонентів, атомного впорядкування і намагнічування сплавів з урахуванням

об'ємних ефектів. Встановлення взаємозв'язку між розглянутими явищами.

5. Вивчення процесів дифузії на поверхні і в об'ємі сплаву при наявності в них атомів впровадження. Встановлення температурної і концентраційної залежності коефіцієнта дифузії для різних магнітних станів сплава.

Наукова новина. 1. Вивчена розчинність впровадження, розподіл і термічно активний перерозподіл атомів впровадження по міжвузловинах різного типу в упорядкованих сплавах AB_3 з ГЦК структурою Li_0 , Li_2 , Al . Вперше розглянута можливість розподілу атомів впровадження в триангулярних міжвузловинах. Виконано порівняння з експериментальними даними для водню.

2. Виконано дослідження взаємного впливу розчинності двох домішок впровадження в бінарному упорядкованому сплаві заміщення з ГЦК ґратами Li_0 . Врахована можливість упорядкування компонентів впровадження. Встановлено критерія екстремальності концентраційної залежності розчинності однієї з домішок впровадження. Проведено порівняння з експериментальними даними по розчинності водню в залежності від наявності вуглею, азоту, кисню.

3. Розроблена теорія ферро- і антиферромагнетизму атомноупорядкованих сплавів ОЦК структури із вільною поверхнею грані (110).

4. Виконаний теоретичний розрахунок розчинності домішки впровадження в перехідних металах і сплавах поблизу температури Кюрі, виявлена її залежність від ступеня намагніченості і температури. Проведено порівняння з експериментальними даними для Co , Fe , N , при впровадженні атомів H .

5. Вперше розроблена теорія впливу гіббсівського збагачення на рівновагу числа вакансій у ферромагнітних сплавах. Дослід-

жені частні випадки.

Практична цінність. 1. Можливість розподілу атомів впровадження в триангулярних міжвузловинах може дозволити пояснити велику розчинність водню, наприклад, в палладії, цирконії, ніобії та інших кристалах-нагромаджувачах. Дослідження кінетики перерозподілу атомів упровадження із зміною температури сплаву дозволяє оцінити час релаксації цього процесу.

2. Розвинута теорія дозволяє визначити характер концентраційної залежності домішки впровадження, її температурну залежність, з'ясувати рівноважну концентрацію домішки впровадження при наявності в сплаві інших домішок.

3. Теорія поверхневої сегрегації компонентів бінарних атомнопорядкованих магнітних сплавів може бути використана для якісної інтерпретації фізичних сплавів перехідних металів.

4. При допомозі розробленої теорії рівноважних вакансій в поверхневому моношарі можна визначити для кожного конкретного сплаву можливість прояву сегрегації компонентів, встановити температурну залежність коефіцієнта дифузії для різних магнітних станів сплаву.

5. В цілому розроблена теорія може дозволити визначити рецепти отримання матеріалів з потрібними фізичними властивостями.

На захист виносяться. Розробка теорії фізичних властивостей (розчинність, дифузійна магнетизм) упорядкованих сплавів з врахуванням ефектів, які в наявній теорії не враховувались.

1. Взаємний вплив розчинності домішок різної хімічної природи.

2. Врахування кореляції в теорії розчинності домішки в сплавах структури $R\bar{B}_2$.

3. Урахування можливої поверхневої сегрегації сплавів в процесі атомного впорядкування і намагнічення.

4. Дослідження поверхневої дифузії, поряд з об'ємною, атомів впровадження в упорядкованих магнітних сплавах.

Достовірність результатів роботи. Вірогідність результатів роботи перевірялась порівнянням функціональних залежностей із розрахункових формул з наявними в літературі експериментальними даними, а також у відповідності з принципом погодженості при одержанні більш простих уже відомих результатів із формул, які розроблені теорією. Так, наприклад:

а) теоретичні формули залежностей розчинності від температури, концентрації атомів матриці, ступеня дальнього порядку знаходяться в хорошій відповідності з експериментальними даними для сплавів Pd-Pt, Fe-V, Pd-Ni, Ni-Fe. б) теоретичні результати за взаємним впливом розчинності двох домішок впровадження в металах і сплавах погоджуються з експериментальними даними для пар впровадження H-C, H-N, H-O у Ti. в) одержана теоретична формула розчинності компоненту впровадження чи заміщення при розгляді випадків чистого металу чи сплаву з малою домішкою другого компоненту дає вже відомі формули, що говорить про правильність наших розрахунків. г) теоретичний розрахунок розчинності домішки в перехідних металах поблизу температури Кюрі добре погоджується з експериментальними даними для розчинності водню у ферромагнітних металах Fe, Ni, Co. д) теорія поверхневої сегрегації компонентів дає якісну інтерпретацію відомих експериментальних результатів фізичних властивостей пливков упорядкованих сплавів перехідних металів.

Особистий вклад автора. Основні результати та висновки дисертації отримані особисто автором. Постановка задачі, ви-

значення напрямків дослідження та обговорення результатів виконані разом з науковим керівником доктором фіз.-мат. наук професором Матисіною З.А. Співавтори публікації приймали участь в обговоренні результатів роботи та отриманні об'єктів дослідження.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з передмови, чотирьох розділів, висновку, списку цитованої літератури і викладена на 181 сторінках, з яких 139 стор. займає текст, 24 стор. малюнок, 18 стор. список цитованої літератури, яка має 225 назв.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на наступних семінарах і конференціях: I. Всесоюзна наукова конференція з фізики твердого тіла (Томськ, 1990 Р.); 2. I Міжнародна конференція "Благородні і рідкісні метали" (Донецьк, 1994 р.). 3. Міжнародна конференція "Хімія гідридів металів" (Кацивелі, 1995 р.). 4. I Міжнародна конференція "Воднева обробка металів" (Донецьк, 1995 р.). 5. III Всеукраїнський семінар "Фазові діаграми станів" (Київ, 1995). 6. Підсумкові наукові конференції ДДУ (Дніпропетровськ, 1989-1993 р.). 7. XI Міжнародна конференція "Воднева енергетика" (Німеччина, Штутгарт, 1986 р.). 8. Міжнародний симпозіум "Гідриди металів" (Швейцарія, Фрідбург, 1996 р.). 9. Міжнародна школа "Діаграми станів в металознавстві" (Київ-Кацивелі, 1996 р.). 10. Международная конференция "Металлургия и металловедение" (Казань, Болгария, 1996г.). 11. 6th International Metallurgical Fair and Symposium (Ostrava, Czech Republic, 1997).

Публікації. На тему дисертації опубліковано 13 робіт, з них 4 статті в центральних журналах.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В передмові обумовлена актуальність вибраної теми і мета роботи. вказана наукова новизна і практична цінність одержаних результатів, сформульовані положення, які виносяться на захист, дані відомості про структуру роботи і її апробації.

У першій главі подано огляд наукової літератури на тему дисертації, розглядаються існуючі способи вивчення дифузії, атомного і магнітного видрядкування і магнетизму в сплавах. В 1.1 поданий огляд видів сплавів. В розділі 1.2 розглядається вакансійний метод дифузії і самодифузії. Приводяться методи визначення коефіцієнтів дифузії і рівноважної концентрації вакансії. В розділі 1.3 розглядається розчинність домішок проникнення і заміщення в сплавах. Подана оцінка впливу внутрішніх і зовнішніх факторів на процес розчинності. Розділ 1.4 присвячений питанню атомного порядку в сплавах. Детально розглядаються статистичні методи дослідження впорядкування, основані на уявленні про дальній порядок (метод Г-Б-В), метод диференціованої геометрії, квазіхімічний метод, метод Кирквуда і метод Бете). Також в цьому розділі описані фізичні властивості, вплив на які може виявляти впорядкування (електричні, магнітні, теплові і механічні). В розділі 1.5 запропонований огляд теоретичних досліджень магнітних перетворень в сплавах в моделі молекулярного поля Гайзенберга. В останньому розділі 1.6 глави розглядається взаємозв'язок процесів розчинності, впорядкування і намагнічення.

У другій главі розглядається питання про розчинність домішок в сплавах. §1 присвячений питанню домішки проникнення на основі сплаву АВ з ГЦК ґратами Li_2 . З умов мінімуму

вільної енергії сплаву знайдені числа атомів у проникнення в різного типу міжвузловинах

$$N_{O_1} = \frac{3}{4} N \frac{D \exp \frac{U_{O_1}}{KT}}{1 + D \exp \frac{U_{O_1}}{KT}}, \quad N_{O_2} = \frac{1}{4} N \frac{D \exp \frac{U_{O_2}}{KT}}{1 + D \exp \frac{U_{O_2}}{KT}},$$

$$N_{\circ} = 2 N \frac{D \exp \frac{U_{\circ}}{KT}}{1 + D \exp \frac{U_{\circ}}{KT}}, \quad (1)$$

$$N_{a_1} = 6 N \frac{D \exp \frac{U_{a_1}}{KT}}{1 + D \exp \frac{U_{a_1}}{KT}}, \quad N_{a_2} = 2 N \frac{D \exp \frac{U_{a_2}}{KT}}{1 + D \exp \frac{U_{a_2}}{KT}},$$

а також залежність розчинності від температури, складу сплаву, ступеня дальнього порядку і енергетичних параметрів.

$$S = D \left[3 \exp \frac{U_{O_1}}{KT} + \exp \frac{U_{O_2}}{KT} + 8 \exp \frac{U_{\circ}}{KT} + 24 \exp \frac{U_{a_1}}{KT} + 8 \exp \frac{U_{a_2}}{KT} \right] \quad (2)$$

для впорядкованого сплаву і

$$S^* = 4D \left[\exp \frac{U_{O_1}}{KT} + 2 \exp \frac{U_{\circ}}{KT} + 8 \exp \frac{U_{a_1}}{KT} \right]. \quad (3)$$

для невпорядкованого, де D - константа, N_{O_1}, N_{O_2} - кількість атомів домішки в октаедричних міжвузловинах, N_{\circ} - кількість атомів в тетраедричних міжвузловинах, N_{a_1}, N_{a_2} - кількість атомів домішки в триангулярних міжвузловинах, U_i - енергії атомів домішки, k - стала Больцмана, T - абсолютна температура, N - кількість усіх вузлів сплаву, S - розчинність домішки.

Побудовані теоретичні графіки температурної залежності розчинності і співставлені з експериментальними.

В параграфі 2, виконані теоретичні дослідження взаємного впливу розчинності двох домішок проникнення в бікарданому впорядкованому сплаві заміщення з ПдГ ґратами Li_2O (типу $CuAu$). Використовуючи мінімізацію вільної енергії сплаву, отримані

рівняння взаємної залежності розчинності $q = q(d)$ і $d = d(q)$

$$q = A_{\alpha} \exp \frac{\beta(aU_{\alpha\alpha} + bU_{\beta\alpha}) + 12(qU_{\alpha\alpha} + dU_{\alpha\beta})}{kT},$$

$$d = A_{\beta} \exp \frac{\beta(aU_{\alpha\beta} + bU_{\beta\beta}) + 12(dU_{\beta\beta} + qU_{\alpha\beta})}{kT} \quad (4)$$

для неупорядкованого і

$$q = \frac{1}{2} A_{\alpha} \exp \frac{\beta(aU_{\alpha\alpha} + bU_{\beta\alpha}) - \eta_m (U_{\alpha\alpha} - U_{\beta\alpha}) + 8(qU_{\alpha\alpha} + 2dU_{\alpha\beta})}{kT},$$

$$d = \frac{1}{2} A_{\beta} \exp \frac{\beta(aU_{\alpha\beta} + bU_{\beta\beta}) + \eta_m (U_{\alpha\beta} - U_{\beta\beta}) + 8(dU_{\beta\beta} + 2qU_{\alpha\beta})}{kT}.$$

для максимально впорядкованого сплаву, де q, d - максимальна розчинність компонентів G, D в сплаві, $U_{\alpha\beta}, U_{\beta\beta}$ - енергії взаємодії атомних пар, узятих з протилежним знаком ($\alpha=A, \beta=G, D$), A_{α} - активність атомів G, D , η - параметр дальнього порядку на вузлах ґратки.

Побудовані графіки залежностей розчинності однієї домішки від введення від концентрації атомів другої домішки для обох випадків. Розглядаються випадки розчинності домішок при різних температурах сплаву.

§3, 4 і 5 присвячені розчинності домішки заміщення, де розрахунки приведені без урахування кореляції - §3, з урахуванням кореляції - §4, а співставлені результати примінення цих двох методів в §5. Для дослідження розчинності використувався бінарний упорядкований сплав AB структури B_2 . Мінімізуючи конфігураційну частину вільної енергії сплаву і використовуючи метод невизначених множників Лагранжа, одержані вирази для визначення рівноважного дальнього впорядкування в сплаві.

$$kT \ln \frac{P_A^{(1)} P_B^{(2)}}{P_A^{(2)} P_B^{(1)}} = 2[(P_A^{(1)} - P_A^{(2)})(U_{AB} - U_{AA} - U'_{AB} + U'_{AA}) + (P_B^{(2)} - P_B^{(1)})(U_{AB} - U_{BB} - U'_{AB} + U'_{BB})] + \quad (6)$$

$$+ (P_C^{(2)} - P_C^{(1)})(U_{AC} - U_{BC} - U'_{AC} - U'_{BC})],$$

з якого можна знайти апіорні вірогідності заміщення вузлів атомами домішки.

$$P_C^{(1)} = \lambda \nu \left(a + \frac{1}{2}\eta \right) \left(b - \frac{1}{2}\eta \right) / \left(a - \frac{1}{2}\eta \right) \left(b + \frac{1}{2}\eta \right)^{1/4} E G D_1 D_2, \quad (7)$$

$$P_C^{(2)} = \lambda \nu \left(a - \frac{1}{2}\eta \right) \left(b + \frac{1}{2}\eta \right) / \left(a + \frac{1}{2}\eta \right) \left(b - \frac{1}{2}\eta \right)^{1/4} E (G D_1 D_2)^{-1},$$

в безкореляційному наближенні і

$$P_C^{(1)} = \lambda \nu \left[\frac{P_A^{(2)} P_B^{(2)}}{P_A^{(1)} P_B^{(1)}} \right]^{2z-1} \left[\frac{P_{AA}^{(11)} P_{BB}^{(11)}}{P_{AB}^{(12)2} P_{BA}^{(12)2} P_{AA}^{(22)} P_{BB}^{(22)}} \right]^{z/8} \cdot \left[\left[P_{BA}^{(12)} P_{AA}^{(12)} \right]^{1/2} \exp \frac{-J_A}{kT} + \left[P_{AB}^{(12)} P_{BB}^{(12)} \right]^{1/2} \exp \frac{-J_B}{kT} \right]^z \cdot \left[P_{AA}^{(11)1/2} \exp \frac{-U'_A}{kT} + P_{BB}^{(11)1/2} \exp \frac{-U'_B}{kT} \right]^z, \quad (8)$$

$$P_C^{(2)} = \lambda \nu \left[\frac{P_A^{(1)} P_B^{(1)}}{P_A^{(2)} P_B^{(2)}} \right]^{2z-1} \left[\frac{P_{AA}^{(22)} P_{BB}^{(22)}}{P_{AB}^{(12)2} P_{BA}^{(12)2} P_{AA}^{(11)} P_{BB}^{(11)}} \right]^{z/8} \cdot \left[\left[P_{AB}^{(12)} P_{AA}^{(12)} \right]^{1/2} \exp \frac{-J_A}{kT} + \left[P_{BA}^{(12)} P_{BB}^{(12)} \right]^{1/2} \exp \frac{-J_B}{kT} \right]^z \cdot \left[P_{AA}^{(22)1/2} \exp \frac{-U'_A}{kT} + P_{BB}^{(22)1/2} \exp \frac{-U'_B}{kT} \right]^z,$$

з урахуванням кореляції, де $P_\alpha^{(i)}$ - апіорні вірогідності заміщення вузлів типу (i) атомами сорта α , λ і ν - абсолютна і теплова активності атомів домішки, z - координаційне число данної структури, $P_{\alpha\beta}^{(ij)}$ - апостеріорні вірогідності заміщення пари найближчих вузлів i, j атомами α , β , U_α, U'_α - теплоти розчинення домішки С у чистих металах, E, G, D_1, D_2 - константи.

Розглядаються випадки впорядкованого і неупорядкованого сплаву. Побудовані графіки температурної і концентраційної залежностей і співставлені з експериментальними даними.

Глава 3 присвячена магнітним властивостям атомовпо, цуконних сплавів. У §1 розглядаються магнітні властивості сплавів з атомами проникнення. Дослідження проводилось на осно-

ві молекулярно-кінетичних уявлень для магнітних сплавів з ОЦК структурою. З допомогою мінімізації вільної енергії одержані вирази для температури Кюрі. Розглядаються фазові перетворення в області низьких і високих температур, побудовані графіки концентраційної залежності температури магнітних перетворень.

У §2 проведено теоретичне дослідження поверхневої сегрегації компонентів, атомного впорядкування і намагнічення сплаву з урахуванням об'ємних і поверхневих ефектів. Одержані формули для розрахунку температур Кюрі чи Нееля

$$T_{sm} = \pm \frac{zJ_s C_{sA}^2}{2kT} \quad (9)$$

і Курнакова

$$T_{s0} = \frac{zW_s C_{sA} C_{sB}}{2k} \quad (10)$$

де W_s , J_s - енергії електрохімічної і обмінної взаємодії пар атомів в поверхневому моношарі і в об'ємі.

Дослідження проводились для ферро- та антиферромагнітних атомновпорядкованих сплавів ОЦК структури з вільною поверхністю грані (110). Побудовані графіки залежності поверхневої концентрації одного компонента од вихідної об'ємної концентрації цього компонента, від ступеня дальнього порядку від параметра намагніченості, температурні залежності параметрів порядку, а також фазові діаграми, які визначають температури переходів типу парамагнетик-ферромагнетик, парамагнетик-антиферромагнетик і атомний порядок-безпорядок. В §3 продовжено теоретичне дослідження поверхневої сегрегації компонентів сплавів. Вивчені окремі випадки: а) мала домішка немагнітного металу в перехідному елементі; б) взаємозв'язок поверхневої сегрегації і намагнічення; в) взаємозв'язок поверхневої сегрегації і атомного впорядкування.

Четверта глава присвячена вивченню поверхневої і об'ємної дифузії в сплавах. У §1 розглядаються дифузія атомів проникнення в упорядкованих сплавах заміщення. Атомне впорядкування розглядається в наближенні Г-Б-В, магнетизм - в квазікласичному наближенні за Гаузенбергом. Враховані два механізми впливу намагнічення сплаву на дифузію прониклих атомів механізм впливу через атомне впорядкування і стрічаний механізм. Формула для коефіцієнта дифузії визначає його залежність від складу сплаву, температури, тиску, параметра порядку і енергетичних констант ...

$$D = D_0 \exp \frac{-u'}{kT} / \operatorname{ch} \frac{u' \cdot x_1}{kT} \quad (II)$$

де D_0 - константа, x_1 - параметр дальнього порядку, u' і u'' - сума добутків відносних атомних концентрацій прониклих атомів і енергією обмінної взаємодії. Досліджені окремі випадки: а) атомнонеупорядкований немагнітний сплав у відсутності зовнішнього тиску б) атомнонеупорядкований ферромагнітний сплав. Побудовані графіки температурної і концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. У §2 проводиться теоретичне дослідження рівноважних вакансій на поверхні і в об'ємі кристалу. Дослідження проводиться на прикладі упорядкованих ферромагнітних ОПК сплавів із вільною поверхнею кристалографічної грані (110) в рамках моделі Горського-Брега Вільямса. Одержані формули для рівноважних чисел вакансії в об'ємі сплаву.

$$N_{vv}^{(1)} = \frac{1}{2} n_v \left[\frac{C_A + X_2}{C_A - X_2} \right]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{z}{2kT} \left[U_v + \omega_v X_2 + W_v X_2^2 + \frac{1}{2} X_2^2 (R_v + \mu_v X_2 + J_v X_2^2) \right] \right\} \quad (I2)$$

$$N_{vv}^{(2)} = \frac{1}{2} n_v \left[\frac{C_A - X_2}{C_A + X_2} \right]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{z}{2kT} \left[U_v - \omega_v X_2 + W_v X_2^2 + \frac{1}{2} X_2^2 (R_v - \mu_v X_2 + J_v X_2^2) \right] \right\}$$

для ферромагнетиків і

$$N_{\nu\nu}^{(1)} = \frac{1}{2} n_{\nu} \left[\frac{c_A + x_2}{c_A - x_2} \right]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{z}{2kT} \left[U_{\nu} + \omega_{\nu} x_2 + W_{\nu} x_2^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} x_2^2 (R_{\nu} + \mu_{\nu} x_2 + J_{\nu} x_2^2) \right] \right\}, \quad (13)$$

$$N_{\nu\nu}^{(2)} = \frac{1}{2} n_{\nu} \left[\frac{c_A - x_2}{c_A + x_2} \right]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{z}{2kT} \left[U_{\nu} - \omega_{\nu} x_2 + W_{\nu} x_2^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} x_2^2 (R_{\nu} - \mu_{\nu} x_2 + J_{\nu} x_2^2) \right] \right\} -$$

для антиферромагнетиків, n_{ν} - одиничні магнітні моменти атомів, c_A - відносна концентрація атомів сорта А, x_2 - ступень упорядкування атомів в об'ємі, x_3 - відносна спонтанна намагніченість в об'ємі, R_{ν} - обмінний параметр між атомами в об'ємі, U_{ν} - електростатичний параметр між атомами в об'ємі, W_{ν} - енергія упорядкування в об'ємі, μ , ω - константи, J_{ν} - енергія обмінних взаємодій в об'ємі.

У §3 розглядається самодифузія в об'ємі і на поверхні сплаву на основі моделі, вказаної в §2.

Знайдено рівняння самодифузії

$$J_{\nu}^{\mu} = \frac{a^2}{2\tau} c_{\nu\nu} \left[(1 + \sigma_{\nu}) \exp \frac{-\Delta U_{\Gamma}}{kT} + (1 - \sigma_{\nu}) \exp \frac{-\Delta U_{\Gamma}}{kT} \right] \frac{\partial n_{\nu}^{\mu}}{\partial x}. \quad (14)$$

і коефіцієнта самодифузіїх

$$D_{\nu\nu}^{\mu} = D_0 \left[\frac{c_{\nu A} c_{\nu B}}{c_A c_B} \cdot \frac{1 - \sigma_{\nu}^2}{1 - \sigma_{\nu}^2} \right] \cdot \\ \cdot \left\{ \operatorname{ch} \left[\frac{J_{\nu AB}^{(1)} + (J_{\nu AA}^{(1)} - J_{\nu AB}^{(1)}) c_{\nu A}}{2kT} \sigma_{\nu} \right] - \sigma_{\nu} \operatorname{sh} \left[\frac{J_{\nu AB}^{(1)} + (J_{\nu AA}^{(1)} - J_{\nu AB}^{(1)}) c_{\nu A}}{2kT} \sigma_{\nu} \right] \right\} \cdot \\ \cdot \exp \left\{ - \frac{z}{4kT} \left[\left[\frac{3}{2} U_{\nu AB}^{(1)} + U_{\nu BB}^{(1)} + \frac{1}{2} (U_{\nu AB} + U_{\nu BB}) - 2U_{\nu AB} \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + \left[\frac{3}{2} (U_{\nu AA}^{(1)} - U_{\nu BB}^{(1)} - \frac{1}{2} U_{\nu AB}^{(1)}) \right] c_{\nu A} + \left[\frac{1}{2} (U_{\nu AA} - U_{\nu BB}) + 2W_{\nu} \right] c_A - 2W_{\nu} c_A^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left[\frac{1}{2} (J_{\nu AB}^{(1)} - J_{\nu BB}^{(1)}) + 2(J_{\nu BB}^{(1)} - J_{\nu AB}^{(1)}) c_{\nu A} + 2J_{\nu} c_{\nu A}^2 \right] \sigma_{\nu}^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4} \left[(J_{\nu AB} - J_{\nu BB}) - J_{\nu} c_A + 2(J_{\nu BB} - J_{\nu AB}) c_A + 2J_{\nu} c_A c_A \right] \sigma_{\nu} \sigma_{\nu} \right\}$$

$$-(J_{AB} - J_{\nu} c_A c_B) \sigma_{\nu}^2 \} \}, \text{ де } D_0 = \alpha^2 / \tau \quad (15)$$

на поверхні і

$$D_{A\nu}^M = D_0 \left\{ \operatorname{ch} \left[\frac{J_{AB} + (J_{AA} - J_{AB}) c_{\Sigma A}}{2KT} \sigma_{\Sigma} \right] - \sigma_{\nu} \operatorname{sh} \left[\frac{J_{AB} + (J_{AA} - J_{AB}) c_{\Sigma A}}{2KT} \sigma_{\nu} \right] \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{1}{KT} \left[4(U_{AA} c_A^2 + U_{BB} c_B^2 + 2U_{AB} c_A c_B) + U_{AA} c_A + U_{BB} c_B + 2(J_{AA} c_A^2 + J_{BB} c_B^2 + 2J_{AB} c_A c_B) \sigma_{\nu}^2 \right] \right\}. \quad (16)$$

в об'ємі, де σ_{Σ} - відносна спонтанна намагніченість на поверхні, σ_{ν} - відносна спонтанна намагніченість в об'ємі. А також зроблено кількісний розрахунок діаграми стану, сегрегації і поверхневої самодифузії атомного впорядкованого ферромагнітного сплаву. Побудовані фазові діаграми переходів парамагнетик-ферромагнетик в поверхневому моношарі і в об'ємі кристалу, а також графік залежності коефіцієнта поверхневої самодифузії від температури.

На закінчення висладені основні висновки і результати роботи:

I. Досліджено взаємний вплив розчинності двох домішок проникнення в бінарному упорядкованому сплаві заміщення з ЦЦ структурою типу Li_2O , Li_2 , Al . Врахована можливість упорядкування компонентів. З'ясована залежність розчинності однієї з домішок проникнення від концентрації іншої, температури і атомного порядку, побудовані графіки цих залежностей. Встановлений критерій екстремальності концентраційної залежності розчинності однієї із домішок впровадження. Результати теоретичних розрахунків співставлені з експериментальними даними по концентраційній залежності розчинності водню в сплавах $Ni-O$, $Wl-Si$, $Al-Si$ і т.д. Результати дослідження сприяють можливості підбору домішок впровадження з метою формування в сплаві необхідних фізичних властивостей.

2. Вивчена розчинність домішки заміщення в сплаві АВ із структурою ВВ₂ двома методами: квазіхімічними і безкореляційним. Співставлені результати дослідження двома цими методами. З'ясовано розподілення атомів домішки на вузлах двох типів в залежності від складу сплава, ступеня його впорядкованості і температури. Одержані теоретичні висновки добре узгоджуються з експериментальними даними по розчинності Al в кадмієвій матриці, Ag, Be, Nd, Sn, Li, Zn, Y в магнієвій матриці, Al, Cu, Fe, Mo, в титановій матриці. З'ясовано, що дальній порядок збільшує розчинність, а ближній зменшує її.

3. Побудована теорія розчинності домішки проникнення в бінарних атомно впорядкованих сплавах і її вплив на магнітні властивості цих сплавів. Виконаний розрахунок розчинності домішки в перехідних металах і сплавах поблизу температури Кюрі. З'ясована її залежність від ступеня намагніченості і температури. Результати розрахунків співставлені з експериментальними даними з розчинності H у Fe, Co, Ni. Теоретично обумовлені пропорції про зміну характеру міжатомної взаємодії в міру збільшення параметра магнітного порядку підтверджено експериментальними ізотермами розчинності H у Fe, Co, Ni, побудованими для температури вище і нижче точки Кюрі.

4. Теоретично досліджені процеси поверхневої сегрегації компонентів. Вивчені окремі випадки: мала домішка немагнітного металу в перехідному елементі, взаємозв'язок поверхневої сегрегації і намагнічення, взаємозв'язок поверхневої сегрегації і атомного впорядкування. Побудовані графіки залежності поверхневої концентрації одного компонента від вихідної об'ємної концентрації цього компонента, від ступеня дальнього порядку, від параметру намагніченості, температурної залежності параметра в порядку, а також фазові діаграми, які визнача-

ють температури переходів в поверхневому моношарі сплаву типу парамагнетик-ферромагнетик, пара-антферро- і атомний порядок-безпорядок. Цю теорію можна використовувати для сплавів, поверхневий шар яких складається із декількох приповерхневих моношарів, а також для якісної інтерпретації фізичних властивостей плівки упорядкованих сплавів, перехідних металів, товщина яких така, що об'ємну частину можна вважати "резервуаром концентрації" для приповерхневих моношарів.

5. Вивчення вплив гіббсівського збагачення на самодифузію у ферромагнітних сплавах на прикладі впорядкованих ферро- і антиферромагнітних ОЦК сплавів із вільною поверхнею кристалграфічної грані (110). З'ясована залежність поверхневої концентрації компонента від параметра магнітного порядку і температури. Показано, що із збільшенням в сплаві концентрації того компонента, який дає поверхневу сегрегацію, перехід у ферромагнітні стани і на поверхні, і в об'ємі проходить при більш високих температурах, поверхнева сегрегація сприяє переходу парамагнетик-ферромагнетик. Знайдена температурна залежність коефіцієнта самодифузії для пара- і ферромагнітного стану поверхні сплаву. Показано, що магнітний порядок зменшує коефіцієнт самодифузії компонента тим більше, чим нижче температура. Запропонована теорія може дозволити визначити для кожного конкретного сплаву можливість прояву сегрегації компонентів, зміни коефіцієнта поверхневої дифузії, встановити температурну залежність коефіцієнта дифузії для різних магнітних станів сплаву.

Основні результати дисертації надруковані у роботах:

Г. Матусина З.А., Скляр А.В. К теории растворимости примеси в сплавах // *Металлофизика и новейшие технологии* //, 1996.

2.18 с 54

2. Матисина З.А., Риздвянецкий Д.Р., Скляр А.В. Поверхностная сегрегация компонентов бинарных атомноупорядочивающихся магнитных сплавов. // Поверхность. Физика, химия, механика // 1996. - №9. - с. 50-59.
3. Matysina Z.A., Zaqinaichenko S.Yu., Sklyar A.V. The hydrogen effect on magnetic phase transformations in alloys. Proc. 11th World Hydrogen Energy Conf. Germany. Stuttgart. 1996. - f.3. - p. 128
4. Матисина З.А., Скляр А.В., Лимина И.Б. Температурная и концентрационная зависимости растворимости примесей внедрения-замещения сплавов. // Научно-техн. конф. с междунар. участием "Металловедение, металлолите и термическая обработка". - Болгария. - Казанлык. - 1996. - сб. трудов конф. том I с. 24
5. Matysina Z. A., Lmina I. B., Sklyar A. V. Heat capacity of iron-nickel alloys with impurities in region of phase transformation. Proc. 6th International Metallurgical Fair and Symposium (Ostrava, Czech Republic, 1997, f.4, p.115-118).
6. Matysina Z. A., Lmina I. B., Sklyar A. V., Lnyanov V. N. Volumetric and surface distribution of interstices in crystals surface segregation. Proc. 6th International Metallurgical Fair and Symposium (Ostrava, Czech Republic, 1997, f.4, p.119-121).
7. Розчинність домішки впровадження в сплавах. (Всесоюзна наукова студентська конференція з фізики твердого тіла. - Томськ, 1990 р. - с. 57.)
8. Матисина З.А., Скляр О.В. Магнітні властивості металів і упорядкованих сплавів з домішкою проникнення. (Міжнародна конференція "Благородні і рідкісні метали") - Донецьк, 1994, сб. конф. "БРМ 94" частина 3, с. 59-60.
9. Матисина З.А., Скляр О.В. Розчинність водню в магнітних металах і левпорядкованих сплавах в галузі фазового перетво-

рення парамагнетик-ферромагнетик (Перша міжнародна конференція "Воднева обробка матеріалів.") - Донецьк, 1995 р.- сб.

конф. ч. I. с. 71-72.

10. Матусина З.А., Скляр А.В. Влияние намагниченности на растворимость водорода. // Сб. 4. Междунар. конф. "ICHMS". Казивели. ИРМ НАНУ. 1995. с. 126-127.

11. Загинайченко С.Ю., Матусина З.А., Скляр А.В. Влияние примесей в металлах и сплавах на растворимость водорода. // Сб. I Междунар. конф. "Водородная обработка материалов". Донецк. 1995. ч. I. с. 87-88.

12. Загинайченко С.Ю., Матусина З.А., Скляр А.В., Шур Д.В., Пищук В.К. Поверхностная фазовая диаграмма магнитных упорядочивающихся сплавов. Поверхностная сегрегация. // Сб. 5 Междунар. школы "Диаграммы состояния в материаловедении". Киев-Казивели. ИРМ НАНУ 1996. с.

13. Matysina Z.A., Zaginatchenko S.Yu., Sklyar A.V. Diffusion of interstitial atoms in ordered magnetic alloys under pressure action. // Proc. Int. Simposium on Metal Hydrogen System. Switzerland, Les Diablerets. 1996. f4. p. 41.

AB 38.141