

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. А. ЛЕБЕДЕВ и В. М. ГУТЕРМАН

**О ВЕЛИЧИНЕ ЗАРЯДА ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА, РАСТВОРЕННЫХ
В γ -ЖЕЛЕЗЕ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 30 III 1948)

В современной теории сплавов распространен взгляд, что в металлическом агрегате растворяются, диффундируют и участвуют во многих фазовых превращениях те неизменные по форме частицы, размер которых выведен из их элементарных кристаллических решеток. Так например, атом углерода, растворенный в γ -Fe, считается по своим размерам идентичным атому С, находящемуся в решетке алмаза ($r = 0,77 \text{ \AA}$). С подобным взглядом трудно согласиться, так как поведение той или иной частицы, ее форма и размер должны находиться в зависимости от среды, с которой эта частица взаимодействует.

В 1934 г. Т. А. Лебедев (1), анализируя процесс диффузии углерода в γ -Fe, высказал предположение, что углерод растворяется в аустените

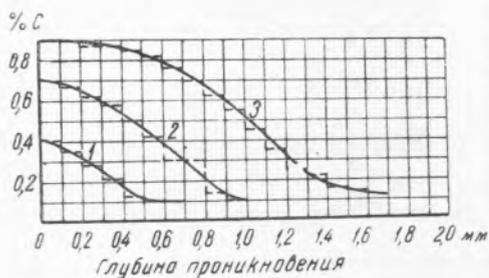


Рис. 1. Изменение концентрации углерода с глубиной проникновения его. Температура образца 950°C . Продолжительность опыта 16 час. 1 — анодный участок, 2 — переменный ток, 3 — катодный участок

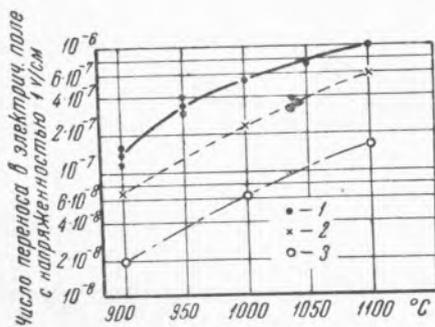


Рис. 2. Изменение чисел переноса одновалентного катиона углерода с температурой. 1 — эксперимент, 2 — по формуле Вагнера, 3 — по формуле Шварца при $Z_1 = 1$

в форме катиона C^{4+} . Это предположение с качественной стороны было вскоре экспериментально подтверждено различными исследованиями (2-5). Было установлено, что растворенные в γ -Fe частицы С смещаются под действием постоянного тока к катоду. Однако проведенные эксперименты почти ничего не говорили о величине заряда растворенных частиц С.

Для установления этого заряда нами были взяты образцы железа армо ($d = 1 \text{ мм}$, $l = 40 \text{ мм}$), средняя часть которых цементовалась до содержания С 1,2 — 1,25%. Границы цементованного слоя отме-

чались с помощью прибора Викакса. Нагревание образцов постоянным током производилось в вакууме до различных температур (900; 950; 1000; 1050 и 1100°); выдержка при этих температурах длилась от 8 до 20 час. Результаты экспериментов (величина сдвига науглероженной зоны к катоду и аноду) оценивались металлографически.

На рис. 1 в виде примера представлена глубина проникновения углерода из цементованной зоны в сторону катода и анода после нагрева образца постоянным током до 950° в течение 16 час. Нагрев образца переменным током давал одинаковое смещение углерода в обе стороны от цементованного участка.

В качестве количественной характеристики процесса „электролиза“ было принято так называемое число переноса, равное:

$$n = mF / A, \quad (1)$$

где m — число грамм-атомов углерода, переместившегося под действием электрического поля; F — число Фарадея (96 500 кулонов); A — количество электричества, прошедшее через образец.

Значение m высчитывалось, исходя из соображения, что количество углерода, переместившегося к катоду, есть сумма двух потоков:

1) диффузионного потока, обусловленного температурой образца и разностью концентраций углерода;

2) принудительного перемещения катионов С под влиянием приложенного электрического поля.

Количество углерода, переместившегося к аноду, соответствовало разности этих же потоков.

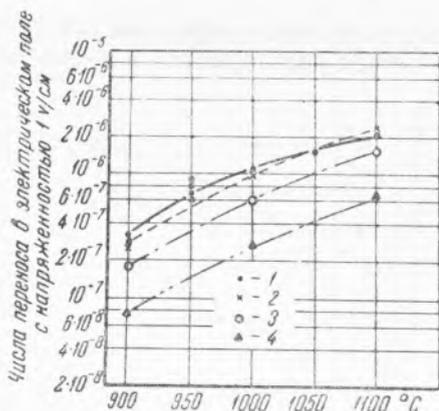


Рис. 3. Изменение чисел переноса двухвалентного катиона углерода с температурой. 1 — эксперимент, 2 — по формуле Вагнера, 3 — по формуле Шварца при $Z_1 = 1$, 4 — по формуле Шварца при $Z_1 = 2$

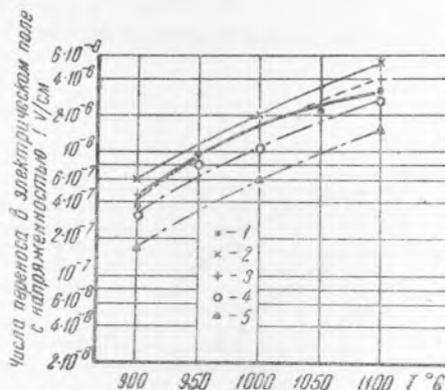


Рис. 4. Изменение чисел переноса трехвалентного катиона углерода с температурой. 1 — эксперимент, 2 — по формуле Вагнера, 3 — по формуле Шварца при $Z_1 = 1$, 4 — по формуле Шварца при $Z_1 = 2$, 5 — по формуле Шварца при $Z_1 = 3$

Подстановка экспериментальных данных в формулу (1) дает возможность определить числа переноса углерода для всех температур, принятых в настоящем исследовании. Теоретическая зависимость между числом переноса и коэффициентами диффузии в решетке была выведена Вагнером (6), а затем Шварцем (7). Сопоставляя теоретические данные с экспериментальными, можно по совпадению результатов сделать приблизительное заключение о величине заряда растворенных в γ -железе частиц углерода.

Формула Шварца:

$$n = \frac{96500 e N c_2 D_2}{300 RT_x} \left(Z_2 - Z_1 \frac{v_2}{v_1} \right),$$

в которой учитываются объемы ионов v_2 и v_1 , повидимому, является более точной, чем формула Вагнера.

На рис. 2—4 сопоставлены экспериментальные данные с теоретическими, полученными путем расчета чисел переноса по формулам Вагнера и Шварца. Ввиду несовпадения опытных данных с теоретическими (см. рис. 2) можно заключить, что в аустените нельзя ожидать присутствия одновалентных катионов С.

На рис. 3 экспериментальная и теоретическая (по Вагнеру) кривые, построенные для двухвалентного катиона С, довольно близко совпадают друг с другом. Кривые, рассчитанные по формуле Шварца (особенно для случая, где валентность железа Z_1 принята равной 2), мало согласуются с экспериментальной кривой.

На рис. 4 даны кривые в предположении функционирования в аустените трехвалентного катиона С. В данном случае с экспериментальной кривой хорошо совпадает кривая, рассчитанная по формуле Шварца для $Z_1 = 1$. Для четырехвалентного катиона С экспериментальная кривая располагается между двумя кривыми Шварца, рассчитанными для $Z_1 = 2$ и $Z_1 = 3$.

Таким образом, из сопоставления экспериментальных данных с теоретическими в настоящее время нельзя сделать однозначного вывода. Это объясняется тем, что фактически приходится решать одно уравнение с двумя неизвестными (задаваясь валентностью растворителя Z_1 , определять валентность растворимого Z_2).

Конечные результаты работы сводятся к следующему:

1. Частицы углерода, растворенного в γ -Fe, функционируют там в виде катионов.

2. Наиболее вероятное значение заряда этих частиц, повидимому, приближается к 3 или 4 единицам.

Поступило
29 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Лебедев, *Металлург*, № 5 (1934). ² W. Seith u. A. Kubashevsky, *Z. Elektr. u. angew. physik. Chem.*, 41, 76, 551 (1935). ³ В. И. Просви́рин, *Вестн. машиностроения*, № 12 (1937). ⁴ Т. А. Лебедев, *Металлург*, № 11—12 (1940). ⁵ Т. А. Лебедев и В. М. Гутерман, *Тр. ЦНИИТМАШ*, Сб. по металлургии, 1948. ⁶ С. Вагнер, *Z. phys. Chem.*, 15, 347 (1932). ⁷ N. Schwarz, *Z. Elektrochem.*, 43, 585 (1937).