

Ю. В. КОРНЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В РЕШЕТКЕ АУСТЕНИТА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 22 IX 1953)

В предыдущем сообщении (1) указывалось на значительное понижение энергии активации самодиффузии γ -железа с увеличением содержания в нем углерода. Принимая, что между энергией активации самодиффузии и энергией связи решетки имеется определенное соотношение, мы сделали вывод, что добавление углерода в железо заметно снижает энергию связи решетки аустенита. Основанием для нашего вывода являлось сопоставление литературных данных (2) для чистых металлов по энергии активации самодиффузии и теплоте сублимации, которая является мерой энергии связи атомов в решетке. В связи с этим возник вопрос о непосредственном определении энергии связи в решетке аустенита.

Выбирая методику, мы остановились на диффузионном методе истечения (3, 4), который позволяет находить не только теплоту сублимации и испарения для чистых металлов, но и для компонентов сплавов. Кроме того, этим методом можно определить абсолютное значение упругости пара компоненты над сплавом, что имеет самостоятельное значение (5). Для определения количества собранного конденсата использовался радиоактивный изотоп железа Fe^{59} . Это позволило сократить время собирания конденсата.

Кинетическая теория позволяет связать вес пара g , имеющего молекулярный вес M , выходящего из «идеального» сопла с площадью a в единицу времени, с его упругостью p . Эта связь выражается уравнением:

$$g = \frac{V \sqrt{M a p}}{V \sqrt{2 \pi} R T_{\text{абс}}}$$

Если поместить между соплом и мишенью круглый коллиматор и выполнить условия, требуемые техникой атомарного пучка (6), то для нахождения величины p в формуле (1) достаточно собирать все атомы, проходящие через коллиматор.

Для измерения теплоты сублимации твердого железа методом истечения пара через малое сопло с тонкими стенками с применением техники атомарного пучка, нами выполнен высоковакуумный прибор, показанный на рис. 1. При индукционном нагреве молибденового тигля b атомы железа, испаряясь с поверхности королька железа $7a$, насыщают объем молибденового тигля. Малое отверстие с очень тонкими стенками в центре крышки молибденового тигля позволяет атомам железа проходить в кварцевый сосуд 9 без изменения их скоростей. В кварцевом сосуде поддерживается вакуум не ниже 10^{-5} мм рт. ст. Его стенки и шлиф 1 с медным стаканом $3a$ интенсивно охлаждаются проточной водой. Круглый коллиматор, направляющая для передвижения мишеней 3 , заслонка 4 для перекрытия атомарного пучка выполнены из красной меди и конструктивно связаны со стаканом $3a$, что обеспечивает их хорошее охлаждение и полную конденсацию атомов железа на них.

Мишени 2 , предназначенные для собирания конденсата железа из атомарного пучка, представляют собой круглые танталовые диски в алюминевой обойме, позволяющей интенсивный отвод тепла через медную направляющую 3 . Мишени перемещаются при помощи магнита. Магнитоуправляемая заслонка 4 позволяет выдерживать мишень строго

определенное время при установившемся тепловом режиме после полного обезгаживания королька и всех горячих частей прибора при нужном для проведения опыта вакууме. После экспозиции мишень сбрасывается в приемник 12.

Регулировка температуры при высокочастотном нагреве молибденового тигля осуществлялась автоматически при помощи электронного терморегулятора, датчиком для которого служила боковая термопара 5а прибора. Терморегулятор включался в цепь накала генераторной лампы высокочастотного генератора мощностью в 3 квт. Температура королька измерялась при помощи другой термопары 8 потенциометром с зеркальным гальванометром чувствительностью $4 \cdot 10^{-9}$ мм/а. Точность регулировки температуры была $\pm 1,5^\circ$.

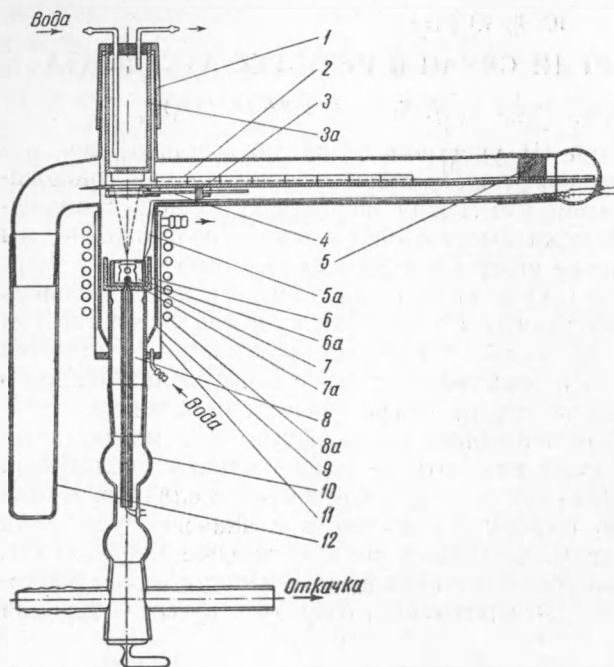


Рис. 1. Вакуумный прибор для измерения теплоты сублимации и упругости пара. 1—шлиф с медным стаканом (3а), охлаждаемый водой; 2—мишени; 3—медная направляющая для мишеней; 4—заслонка; 5—толкатель для передвижения мишеней; 5а—термопара Pt—Pt-Rh для регулировки температуры; 6—молибденовый тигель с соплом; 7—магнетитовый тигель; 7а—корольек металла; 8—термопара Pt—Pt-Rh для измерения температуры; 8а—индуктор высокой частоты генератора; 9—кварцевый сосуд; 10—шлиф стекло—кварц; 11—охлаждающая водяная рубашка; 12—приемник для мишеней

ролек из стали У-13. Для этого губчатое железо, содержащее радиоактивный изотоп Fe^{59} , сплавлялось в вакууме с чугуном, имеющим малое количество примесей.

В случае стали методика измерений была подобна той, которая применялась для железа. После напыления 5—10 мишеней при различных температурах они извлекались из приемника прибора и измерялись на радиоактивность при помощи счетчика β -частиц. Так как радиоактивность измерялась по фиксированию β -частиц, то время напыления подбиралось таким образом, чтобы количество собираемого при различных температурах конденсата было приблизительно одним и тем же.

Принимая радиоактивность C_T мишени пропорциональной весу конденсата железа на ней и используя выражение (1), получаем формулу

$$\frac{p}{k} = \frac{C_T \sqrt{T_{абс}}}{t a}, \quad (2)$$

где C_T — радиоактивность мишени в имп/мин; t — время экспозиции

мишени в секундах; $T_{\text{абс}}$ — температура королька по абсолютной шкале; a — площадь сопла в кв. сантиметрах с учетом теплового расширения; k — коэффициент, в который входят физические константы, — фактор, учитывающий геометрию атомарного пучка и закон распределения конденсата, коэффициент пропорциональности, связывающий вес конденсата g с его радиоактивностью и все другие коэффициенты; p/k — величина, пропорциональная упругости пара.

В табл. 1 представлены опытные данные, полученные при сублимации твердого чистого железа и железа из аустенита с содержанием 5,8 ат. % углерода.

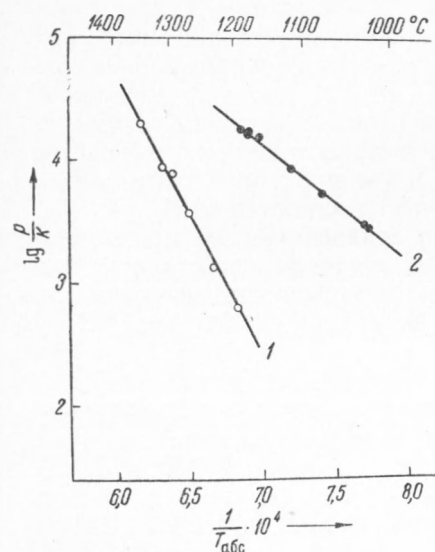
Учитывая, что величина p/k пропорциональна $\exp(-E/RT_{\text{абс}})$ (E — теплота сублимации или энергия связи), и используя данные табл. 1, были построены графики зависимости $\lg \frac{p}{k}$ от $1/T_{\text{абс}}$ (см. рис. 2) и определена теплота сублимации для γ -железа и для аустенита методом наименьших квадратов. По нашим дан-

ными, теплота сублимации E оказалась равной для чистого железа $103,5 \pm 0,6$ ккал/г·ат и для аустенита $43,5 \pm 0,3$ ккал/г·ат.

Вычисления энергии активации самодиффузии Q для чистого γ -железа и для аустенита с 5,8 ат. % углерода по формуле, приведенной в предыдущей статье ⁽¹⁾, дали значения 69 и 28,5 ккал/г·ат, соответственно. Отношение Q/E равно 0,67 для железа и 0,66 для аустенита с 5,8 ат. % углерода. Известно, что для частых цветных металлов, кристаллизующихся в системы с координационным числом 12, это соотношение равно приблизительно 0,66 ⁽²⁾. Совпадение наших результатов с литературными данными подтверждает, что $Q/E = \text{const}$ не только для чистых металлов, но и для твердых растворов.

Наши данные, таким образом, дают возможность сделать предположение о том, что энергия активации самодиффузии может служить мерой сил связи кристаллических решеток чистых металлов, а также и твердых растворов.

Рис 2. Графики в координатах $\lg \frac{p}{k}$ и $1/T_{\text{абс}}$ для γ -железа (1) и аустенита с содержанием 5,8 ат. % углерода (2). Значения коэффициента k для γ -железа и аустенита различны



43,5 ккал/г·ат. Полученные в настоящей работе результаты опытов по влиянию углерода на разрыхление решетки γ -железа, подтверждая вывод,

Таблица 1

№ мишени	$T_{\text{абс.}}$ °	t , сек.	C_T имп/сек	p/k
Твердое чистое железо				
23а	1464	7730	789	667
8а	1510	3977	755	1292
22а	1536	1500	656	3831
26а	1566	689	800	7847
28а	1584	635	828	8344
11а	1623	251	748	20346
Железо из аустенита с содержанием 5,8 ат. % углерода				
16	1293	3600	713	2998
26	1298	3600	744	3132
36	1348	2100	782	5588
46	1388	1260	713	8723
56	1439	900	935	15880
116	1446	900	997	16780
306	1446	910	1039	17770
226	1459	600	701	18220

сделанный в предыдущей статье (1), полностью согласуются с данными рентгеновского исследования (6), в котором было показано, что внедрение углерода в решетку α -железа приводит к ослаблению межатомных связей в решетке мартенсита.

Найденная нами величина теплоты сублимации чистого железа подтверждается работой С. Д. Герцрикена, А. Г. Лесника и Н. П. Плотниковой (8). Полученное ими значение теплоты сублимации в 96 ккал/г·ат для технического железа в свете наших данных по влиянию углерода на эту величину указывает на более высокое значение теплоты сублимации в случае чистого железа, примененного нами. Кроме того, вычисляя теплоты сублимации E , вышеуказанные авторы предположили, что количество железа, испаряющегося в единицу времени с единицы площади, приблизительно пропорционально $\exp(-E/RT_{\text{абс}})$, в то время как в действительности эта величина пропорциональна $\frac{\exp(-E/RT_{\text{абс}})}{\sqrt{T_{\text{абс}}}}$, что также

несколько занизило их результат.

Автор выражает благодарность академику Г. В. Курдюмову за руководство работой.

Центральный научно-исследовательский
институт черной металлургии

Поступило
8 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, № 1, 49 (1951). ² И. Я. Дехтяр, ЖТФ, 20, 1005 (1950). ³ Н. М. Schadel, C. E. Birchenall, J. of Metals, 9, 188 (1950). ⁴ T. E. Phipps, G. W. Sears, R. L. Seifert, O. C. Simpson, J. of Chem. Phys., 18, No. 5, 713 (1950). ⁵ Б. Н. Финкельштейн, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, 3-й сборн. Тр. Ин-та металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ, 1952. ⁶ В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, там же. ⁷ I. Estermann, Rev. Mod. Phys., 18, No. 3, 300 (1946). ⁸ С. Д. Герцрикен, А. Г. Лесник, Н. П. Плотникова, Сборн. Вопросы физики металлов и металловедения, Лаборатория металлофизики, № 3, Киев, 1952.