

### POLITECHNIKA ŠLĄSKA

WYDZIAŁ METALURGICZNY

mgr Michał ŻELECHOWER

BADANIE ZMIAN ENERGII WIĄZANIA SUBSTYTUCYJNEGO ROZTWORU CHROMU W CEMENTYCIE EUTEKTYCZNYM METODĄ POMIARU ENERGETYCZNYCH PRZESUNIĘĆ EMISYJNYCH LINII SPEKTRALNYCH.

Rozprawa doktorska

Promotor: prof.dr hab.inż. Adam GIEREK

KATOWICE, 1976

669, MA. 31 1669,13] (043)



R-1469

RD192/76

Interferences \*

Niniejszym chciałbym serdecznie podziękować

Promotorowi - prof. dr hab.inż. A. Gierkowi za umożliwienie wykonania pracy i wszelką okazaną pomoc przy merytorycznym i formalnym opracowaniu tematu;

dr inż. F. Binczykowi za udostępnienie próbek oraz wyników własnych badań;

pp. J. Matuszkowi, C. Spyrze, mgr inż. J. Łaskawcowi za dużą pomoc przy wykonaniu eksperymentu i opracowaniu wyników badań;

mgr B. Wilczakowi za wiele krytycznych uwag i cennych wskazówek;

mgr P. Matyi za okazaną pomoc w wyborze metodyki badań i udostępnienie własnych, niepublikowanych wyników;

pp. J. Cofale, B, Strukowskiemu za przygotowanie maszynopisu i jego staranne graficzne opracowanie;

wszystkim Pracownikom I.I.M., którzy okazali życzliwą pomoc przy wykonywaniu pracy.

invenie volant snevel statenits /st.es/.0

Michał Żelechower

	SPIS TREŚCI	str.
1.	UWAGI WSTEPNE	1
2.	CEL PRACY	3
3.	OMÓWIENIE LITERATURY	4
4.	ANALIZA TEORETYCZNA ZAGADNIENIA	7
	4.1.Teoria ciepła właściwego wg Debye'a	7
	4.2.Związek energii wiązania z energią drgań sieci	8
	krystalicznej i energetyczną strukturą pasmową	1. 10
	4.3.Wpływ zmiany energii wiązania na emisyjne	15
	widma rentgenowskie /elektronowe/	
	4.4.Podstawy pomiaru przesunięć chemicznych	16
	4.5.Cykl kołowy Borna - Habera	18
	4.6.Model zjednoczonego atomu	19
	4.7. Procedura obliczeń zmiany energii wiązania	22
	/Fe,Cr/ <sub>3</sub> C w porównaniu z energią wiązania Fe <sub>3</sub> C	
5.	CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	25
	5.1.Metodyka pomiaru przesunięć emisyjnych linii	25
	rentgenowskich	
	5.2.Omówienie wyników badań przesunięć emisyjnych	32
	linii rentgenowskich	
	5.3.Obliczenia zmiany energii wiązania /Fe,Cr/3C	36
	w stosunku do czystego Fe <sub>3</sub> C	
	5.4.Analiza porównawcza wyników przesunięć linii	40
	emisyjnych z wynikami otrzymanymi na podstawie	
	cyklu Borna - Habera	

	5.5. Uszacowanie	błędu w	zględengo	zmiany	energii	43
	wiązania.					
	WNIOSKI					46
•	UWAGI KONCOWE					50
	LITERATURA		1			51

COMPANY AND DESCRIPTION OF A DESCRIPTION

## 1. UWAGI\_WSTEPNE

Generalnym kierunkiem rozwoju inżynierii materisłowej jest dążenie do otrzymania materiałów o z góry zadanych własnościach fizyko-chemicznych. Na ogół projektowanie takiego materiału jest próbą teoretycznego określenia jego własności, na podstawie własności fizycznych składników oraz sposobu łączenia tych składników. Jednakże zwykle stosowane metody interpolacji i ekstrapolacji często zawodzą w tego typu zagadnieniach, głównie z powodu nie dających się przewidzieć zmian jakościowych.

Niemniej jednak nie dyskwalifikuje to samej zasady stosowania interpolacji i ekstrapolacji własności, jeżeli uwzględni się konkretne warunki i rodzaj własności.

Jednym z parametrów, określejących szereg istotnych własności materiału, jest jego energia wiązania. Określa ona między innymi twardość materiału, jego ściśliwość, temperatury przemian fazowych itp. Energia wiązania danego materiału może się zmienić np. na skutek domieszkowania; przy czym w pewnym zakresie można przewidzieć kierunek, a nawet wielkość zmiany energii wiązania. Należy się tutaj posłużyć aparatem mechaniki kwantowej, jak również określonymi technikami eksperymentalnymi. Tak więc wydaje się, że największe nadzieje rokuje połączenie metod interpolacji i ekstrapolacji własności oraz próby teoretycznego przewidywania zmian jakościowych. Praca niniejsza wydaje się stanowić przyczynek do takiego właśnie podejścia, przy czym rozpatrywany jest cementyt domieszkowany chromem, jako element strukturalny sferoidalnego żeliwa o osnowie ferrytycznej.

#### 2. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest teoretyczne określenie wpływu koncentracji chromu na stabilność cementytu eutektycznego w żeliwie sferoidalnym o osnowie ferrytycznej.

Za podstawę tych rozważań przyjęto fakt [1], że zawartość chromu w cementycie eutektycznym w istotny sposób wpływa na jego stabilizację. Takie empiryczne dane mogą być wyjaśnione, jeżeli przyjąć, że wraz ze wzrostem zawartości chromu energia wiązania cementytu rośnie, czyli maleje jego pojemność cieplna.

Wzrost energii wiązania można zmierzyć ilościowo metodą pośrednią, przez pomiar przesunięć emisyjnych linii rentgenowskich poszczególnych pierwiastków w badanej strukturze. Ilościowego potwierdzenia otrzymanych wyników można oczekiwać badając tzw. cykl Borna - Habera [11].

interesting research as dramatics with the synthesis in the second second

File in 17, 18, 14, 20, 21, 22] . Te shown in else we were the to the

### 3. OMÓWIENIE LITERATURY

W literaturze można napotkać szereg prac, dotyczących wpływu dodatków stopowych na własności żeliwa, przy czym omawiają one między innymi wpływ tych dodatków na tworzenie się i stabilizację cementytu eutektycznego /m. in.[1, 6, 9, 15, 16] /. Jednakże w pracach tych przedstawiono na ogół wyniki przeprowadzonych eksperymentów i budowane na tych wynikach zależności empiryczne.

Autor pracy [15] rozpatrywał wpływ atomów chromu i krzemu na widmo częstości drgań sieci cementytu, jednak dokonał szeregu uproszczeń i ekstrapolacji, co pozwoliło mu zasugerować kierunek wpływu tych pierwiastków stopowych na stabilność cementytu. Niemniej przyjęcie tak uproszczonego modelu nie pozwalało na otrzymanie wyników ilościowych.

W pracy [1] określono pewne empiryczne zależności między składem chemicznym cementytu, a jego stabilnością, jak również wpływ składu cementytu na dynamikę przemiany eutektycznej.

Jeżeli chodzi o wpływ energii wiązenia ne widma emisyjne pierwiastków, to problemem tym zajmowało się wielu autorów [4,5,8,17,18,19,20,21,22]. Zajmowano się głównie zmianą energii linii odpowiadających przejściom elektronowym między zewnętrznymi orbitalami /efekt hipso - i batochromowy/, a także widmom rotacyjnym i oscylacyjnym. Jednak takie badania można prowadzić tylko w gazach i cieczach, gdzie nie pojawiła się

4 -

jeszcze struktura pasmowa. W ciele stałym zmiany energii można obserwować tylko dla tych poziomów /pasm/, gdzie zmiana ta jest porównywalna z szerokością poziomu /pasma/ [20].

5

Poza tym należy pamiętać [19], że mierzona jest różnica dwóch poziomów energetycznych, a oba zmieniają swoją energię na skutek oddziaływania z sąsiednimi atomami. W związku z tym można przeoczyć istotne zmiany energii poziomu /tzn. jej wartości bezwzględnej/.

Jak stwierdzili autorzy prac [4, 5], pewne wskazówki, dotyczące związków pomiędzy zmianami energii różnych orbitali można otrzymać badając tzw. diagramy korelacyjne Mullikena i Hunda, jednak brak w literaturze rozwiązań uogólniających ten problem.

Metody określenia położenia linii spektralnej /dyfrakcyjnej/ zostały wyczerpująco omówione w pracach [10, 12, 13, 14] . Omówiono, tam zarówno metodę maksimów z wszelkiego rodzaju modyfikacjami, jak: metoda cięciw [10], metoda parabol [12] oraz metodę środka ciężkości /CENTROID/ [13, 14]. Wszyscy ci autorzy zgodnie podkreślają wyższość metody CENTROID, która jest mało wrażliwa na fluktuacje statystyczne natężenia promieniowania oraz jej stosowalność dla profilów asymetrycznych.

Związek między strukturą pasmową, energią wiązania i energią drgań sieci krystalicznej został omówiony w szeregu pracach [2, 3, 4, 5, 9, 11]. Jak dotychczas, nie znaleziono jednak praw ogólnych, wiążących te wielkości dla sieci krystalicznych o dowolnej symetrii. Należy jednak podkreślić osiągnięcie cennych wyników dla sieci regularnej i heksagonalnej, wiążących strukturę pasmową z własnościami sprężystymi i energią drgań sieci krystalicznej [2, 3].

Porparticula protional states and according to water the according

antagentar a tetalenter there have a construction areas and a construct

6 -

7

### 4.1. Energia sieci krystalicznej ciał stałych wg Debye'a

Debye [2] rozpatrywał sieć krystaliczną ciał stałych, jako zbiór oscylatorów harmonicznych. Jako energię takiego oscylatora przyjął on wyrażenie znane z mechaniki kwantowej

$$\mathcal{E}_n = \overline{h}\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{1}$$

ω - częstość; π - stała Plancka; n - 0, 1, 2, Przyjął on, że rozkład energii tych oscylatorów podlega statystyce Boltzmana, tzn. prawdopodobieństwo znalezienia oscylatora o energii  $ε_n$  jest równe.

$$P_n = C \exp\left\{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa \tau}\right\}$$
(2)

Po pewnych przekształceniach otrzymał on wzór na energię oscylatora w postaci

$$\overline{\mathcal{E}} = \frac{\pi \omega}{2} + \frac{\pi \omega}{e^{\pi \omega / \kappa \tau} - 1}$$
(3)

Energia drgań atomów /jonów/ w sieci krystalicznej jest sumą energii poszczególnych oscylatorów

$$E = E_0 + \sum_{j} \sum_{\bar{g}} \frac{\pi \omega_{\bar{g}j}}{e^{\pi \omega_{\bar{g}j}/\kappa\tau} - 1}$$
(4)

Najistotniejszym elementem teorii Debye'a jest przyjęcie założenia o istnieniu maksymalnej częstości drgań. Z istnieniem takiej częstości związane jest pojęcie temperatury charakterystycznej ciała stałego - tzw. temperatury Debye'a, oznaczonej dalej przez  $T_c$ . Temperatura charakterystyczna  $T_c$  i maksymalna częstość drgań są związane zależnością

$$\hbar\omega_{mox} = kT_c \tag{5}$$

Po szeregu dalszych przekształceniach, których nie będziemy przytaczać, energia drgań sieci krystalicznej została opisana

[11] wzorem

$$\mathcal{E} = E_o + NkT \left\{ 3D\left(\frac{T_c}{T}\right) \right\}$$
<sup>(6)</sup>

gdzie  $D(\frac{T_c}{T})$  jest tzw. funkcją Debye'a i równą

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \int_{0}^{1} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$
(7)

W granicznym przypadku wysokich temperatur, wynik ten jest zgodny z prawem Dulonga-Petita [11]

$$C_{\rm v} = 3Nk \tag{8}$$

Natomiast dla przypadku niskich temperatur  $\frac{7c}{7} \gg 1$  otrzymuje się również zgodną z eksperymentem zależność ciepła właściwego od temperatury [2]

$$\Gamma_{\rm V} = \frac{12 \, \pi^4 \, kN}{5} \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^3 \tag{9}$$

4.2.Związek energii wiązania z energią drgań sieci krystalicznej

i z energetyczną strukturą pasmową.

W kolejnym rozdziale będzie sprecyzowany związek pomiędzy energią drgań sieci krystalicznej a energią wiązania atomów /jonów/ sieci.

Jak wiadomo, w swobodnym atomie jądro jest otoczone chmurą elektronów o ostrych, skwantowanych poziomach energetycznych.

Przy zbliżaniu do siebie grupy atomów, pojawia się między nimi oddziaływanie, wynikiem którego jest przekształcenie się ostrych poziomów energetycznych elektronów w pasma energetyczne o skończonej szerokości, oddzielone od siebie strefami energii wzbronionych. Do takiego modelu prowadzi zarówno teoria prawie swobodnych elektronów Blocha, jak i teoria elektronów zlokalizowanych Heitlera-Londona. Stwierdzono przy tym, że szerokość pasma energetycznego elektronów z głębokich poziomów /bliskich jądra/ jest mała i rośnie w miarę oddalania się od jądra. Przykładowo dla elektronów powłoki K sodu, szerokość pasma wynosi 3x10<sup>-19</sup>eV[4]. co praktycznie oznacza, że poziom jest ostry. Prawidłowością w modelu ciała stałego jest fakt, że im silniejsze jest oddziaływanie elektronów z sąsiednimi atomami /im płytszy poziom/, tym szersze jest odpowiadające tym elektronom pasmo energetyczne. Na strukturę i energię wiązania między atomami /jonami/ sieci krystalicznej decydujący wpływ wywiera struktura elektronowa atomów /jonów/.

Z pewnym przybliżeniem można uważać [3], że energia wiązania jest równa różnicy energii elektronów orbitali zewnętrznych /walencyjnych/ atomu swobodnego i atomu związanego w sieci krystalicznej.

Energię elektronów zewnętrznych w atomie swobodnym można obliczyć stosunkowo łatwo na podstawie publikowanych danych spektroskopowych. Sprawa komplikuje się jednak mocno przy obliczeniach energii tych elektronów dla atomu/jonu/ związanego

- 9 -

w sieci krystalicznej. Należało by w tym celu określić funkcję gęstości stanów w paśmie walencyjnym i paśmie przewodnictwa kryształu, a następnie obliczyć sumę wyrażeń postaci

(10)

 $\epsilon_{4} \frac{\int Eg(E) dE}{\int g(E) dE} = \overline{E}$ 

q(E) - funkcja gęstości stanów

Zrealizowanie takiej procedury nastręcza duże trudności i zostało wykonane tylko dla sieci o wysokiej symetrii. Wydaje się, że w tej sytuacji można posłużyć się szeregiem aproksymacji. Po pierwsze /założenie I/ można przyjąć, że średnia energia elektronów w paśmie odpowiada energii modelowego- ostrego poziomu energetycznego i traktować strukture pasmową danej sieci, jako układ modelowych, ostrych poziomów energetycznych. Układ tych poziomów będzie się różnił od odpowiedniego układu dla stanu swobodnego. Należało by dokładniej rozpatrzyć problem zmiany energii wiązania przy wprowadzeniu do sieci obcego atomu substytucyjnego. Przyjmuje się, że atom taki zdeformuje strukturę elektronową najbliższych sąsiadów w stosunku do ich struktury elektronowej w sieci niezaburzonej. Przy niewielkich ilościach atomów domieszkowych przyjmuje się, że wprowadzają one do struktury pasmowej dodatkowy poziom energetyczny, tzw. poziom domieszkowy /donorowy lub akceptorowy/, który umiejscowiony

jest w przerwie energetycznej między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa. Innymi słowy atomy domieszkowe nie deformują struktury energetycznej pasm walencyjnego i przewodnictwa. Dotyczy to szczególnie półprzewodników typu n i metali, gdzie elektrony z wyższych pasm są skolektywizowane. Z drugiej strony, jeżeli rozpatrywać elektrony wyższych pasm, jako skolektywizowane, to pojawiają się kłopoty przy wyjaśnieniu ferromagnetyzmu. Moment magnetyczny atomów metali przejściowych można wyjaśnić tylko wtedy, gdy część elektronów otwartych powłok/górnych pasm/ jest zlokalizowana. W rzeczywistości mamy zatem w ferromagnetykach i ich związkach stan pośredni pomiędzy kolektywizacją i lokalizacją elektronów górnych pasm. Poza tym pasma domieszkowe otrzymuje się tylko przy niewielkich koncentracjach obcych atomów, kiedy to można przyjąć w pierwszym przybliżeniu, że elektrony matrycy nie oddziaływują z elektronami domieszek. Dlatego też w dalszych rozważaniach przy obliczeniach zmiany energii wiązania zostaną uwzględnione powyższe uwagi. Obliczenia zmiany energii wiązania sprowadzają się więc do obliczenia różnicy energii grupy elektronów z wyższych pasm dla sieci niezaburzonej i dla sieci z obcym atomem substytucyjnym, przy czym w jednym wariancie uwzględnimy przypadek silnej lokalizacji elektronów, a w drugim wariancie - przypadek lokalizacji tylko takiej ilości elektronów, która zapewnia pojawienie się własnego momentu magnetycznego /np.2 elektrony 3d dla żelaza [3] /.

11 -

Przy rozpatrywaniu drgań sieci wieloskładnikowych wygodnie jest posługiwać się pojęciem "pseudoatomów", tzn. zbiór atomów sieci różniących się między sobą traktuje się [2] jako zbiór jednakowych atomów. Posłużymy się również tym modelem /założenie II/. Mianowicie Fe<sub>3</sub>C będziemy traktowali jako zbiór pseudoatomów typu A, /Fe,Cr/<sub>3</sub>C - jako zbiór pseudoatomów typu B, a różnicę energii wiązania tych związków można przeliczyć na jeden pseudoatom.

Drgania sieci rozpatrujemy w przybliżeniu anharmonicznym[11] , a więc energia potencjalna wyraża się wzorem

$$\mathcal{L}(x) = \alpha \chi^2 - \beta \chi^3 \tag{11}$$

W wysokich temperaturach energia potencjalna związana z wychyleniem x od położenia równowagi ma rozkład Boltzmanna, zatem gęstość prawdopodobieństwa znalezienia atomu odchylonego  $\rho$  x od położenia równowagi jest równa faktorowi Boltzmanna  $exp/-\frac{U(x)}{kT}/.$ 

Z kolei interesuje nas prawdopodobieństwo znalezienia stomu odchylonego od położenia równowagi o wielkość równą pewnemu parametrowi R<sub>o</sub>. Przy tej granicznej wartości odchylenia nastąpi przemiana fazowa. Parametr R<sub>o</sub> nie ma odpowiednika fizycznego i jest pewnym wskaźnikiem. Przyjmujemy mianowicie, że jeśli wartości amplitudy drgań pseudoatomu przekroczy R<sub>o</sub>, to nastąpi przemiana fazowa. Parametr ten jest rzędu połowy stałej sieci. Ponadto posłużymy się pewnym przybliżeniem. Przyjmiemy mianowicie [9]

$$e^{\left(-\frac{\alpha X^{2}}{kT}+\frac{BX^{2}}{kT}\right)} \approx e^{-\frac{\alpha X^{2}}{kT}} \left[1+\frac{BX^{3}}{kT}\right]$$
(12)

Prawdopodobieństwo znalezienia atomu o dowolnej wartości odchylenia od położenia równowagi wynosi

$$M \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-\alpha X^2}{kT}} \left[ 1 + \frac{\beta X^2}{kT} \right] dX = M \overline{\int_{-\infty}^{\frac{\pi KT}{\alpha}}}$$
(13)

Wykorzystano tu fakt, że iloczyn funkcji symetrycznej i antysymetrycznej scałkowany w granicach od  $-\infty$  do  $+\infty$ jest równy zeru.

Ponieważ powyższe prawdopodobieństwo musi być równe jedności, czynnik normujący

$$M = \int_{\overline{\pi\kappa\tau}}^{\infty}$$
(14)

1 . . 1

A więc prawdopodobieństwo znalezienia atomu odchylonego od położenia równowagi o parametr R wynosi

$$P\left\{x > R_{o}\right\} = \int \frac{\alpha}{\pi \kappa T} \int \int \frac{e^{-\alpha x^{2}}}{e^{-\alpha x^{2}}} \left[1 + \frac{\beta x^{3}}{\kappa T}\right] dx - (15)$$
$$-\int e^{-\frac{\alpha x^{2}}{\kappa T}} \left[1 + \frac{\beta x^{3}}{\kappa T}\right] dx \int \frac{1}{\kappa T}$$

Po pewnych przekształ ceniach wzór ten przechodzi w

$$P\left\{x > R_{0}\right\} = 1 - \frac{2}{1\pi} \int_{0}^{\sqrt{R_{0}^{2}}} e^{-t^{2}} dt \qquad (16)$$

Następnie przyjmiemy, że graniczna energia potencjalna  $\alpha R_{2}^{2}$  jest proporcjonalna do energii wiązania.

$$\alpha R_o^2 = \alpha \cdot E \tag{17}$$

Obecnie porównajmy dwie sieci krystaliczne o różnych energiach wiązania, a więc i o różnych stałych sprężystych. Jeżeli przemiana fazowa sieci 1 następuje w temperaturze  $T_1$ , a przemiana fazowa sieci 2 w temperaturze  $T_2$ , a ponadto obie sieci charakteryzują się taką samą wartością parametru  $R_0$ , to odpowiednie prawdopodobieństwa przemiany fazowej są równe.

$$P_{4}\{x > R_{o}\} = 1 - \left(\frac{\pi}{4}\right)^{-\frac{4}{2}} \int_{0}^{\frac{\alpha_{4}R_{o}^{*}}{kT_{4}}} e^{-t^{*}} dt = 1 - \left(\frac{\pi}{4}\right)^{-\frac{4}{2}} \int_{0}^{\frac{\alpha_{4}R_{o}^{*}}{kT_{2}}} e^{-t^{*}} dt = 1 - \left(\frac{\pi}{4}\right)^{-\frac{4}{$$

8)

(20)

Aby równość powyższa była spełniona, granice całkowania muszą być równe

$$\frac{\left[\frac{\alpha_{1}R_{o}^{2}}{kT_{1}}\right]}{kT_{1}} = \left[\frac{\alpha_{2}R_{o}^{2}}{kT_{2}}\right]$$
(19)

Ponieważ, jak stwierdzono poprzednio, graniczna energia potencjalna jest proporcjonalna do energii wiązania, na podstawie tej zależności można określić związek temperatury przemiany fazowej z jej energią wiązania. Tak więc znając temperaturę przemiany fazowej sieci 1 oraz odpowiednie energie wiązania, można obliczyć temperaturę przemiany fazowej sieci 2

$$\frac{\alpha_{*}R_{o}^{2}}{kT_{1}} = \frac{\alpha E_{1}}{kT_{1}} = \frac{\alpha E_{2}}{kT_{2}} = \frac{\alpha E_{2}}{kT_{2}}$$

$$T_2 = \frac{E_2}{E_1} T_1 \tag{2}$$

1)

15

Należy jednak pamiętać, że są to oszacowania przybliżone, gdyż traktowaliśmy naszą sieć pseudoatomów, jako izotropową, tzn. rozpatrywaliśmy uśrednioną wartość parametru R<sub>o</sub> oraz uśrednioną wartość stałej sprężysteja. Ponieważ w praktyce mamy do czynienia z materiałem polikrystalicznym bez tekstury, nasz wyidealizowany obraz nie odbiega zbyt daleko od rzeczywistości /w skali makro/.

## 4.3. Wpływ zmiany energii wiązania na emisyjne widma rentgenowskie /elektronowe/.

Zmiany energii wiązania wywierają określony wpływ na emisyjne widma rentgenowskie pierwiastków. Ten sam pierwiastek wykazuje pewne różnice w swoim widmie charakterystycznym, jeśli znajduje się w różnych związkach. Charakter tych zmian omówiono między innymi w pracy [8].

Rozpatrzmy atom A w określonym węźle sieci krystalicznej /układ ortorombowy/. Jeżeli teraz zamiast atomu A umieścimy w tym węźle atom B, struktura elektronowa najbliższych sześciu sąsiadów zamieni się. Zmieni się również struktura elektronowa atomu B w porównaniu z jego strukturą w czystym pierwiastku B. Jeśli energia wiązania atomu B w rozpatrywanej sieci jest większa, niż energia wiązania atomu A w tejże sieci, to powinniśmy zaobserwować przesunięcie charakterystycznych linii emisyjnych w stronę fal długich. Związane to jest ze zmniej-

szeniem się energii potencjalnej elektronów względem jądra i wzrostem energii oddziaływania tych elektronów z sąsiadami, co jest równoznaczne ze wzrostem energii wiązania. Przeciwnie, spadek energii wiązania spowoduje przesunięcie charakterystycznych linii emisyjnych w stronę fal krótkich. Jeśli w badanej strukturze znajduje się pewna, ilość kompleksów z atomem domieszkowym B i duża ilość kompleksów z atomem A, to widma sąsiadów atomu B będą przesunięte w stosunku do widm sąsiadów atomu A. W związku z powyższym zaobserwowane linie emisyjne będą wynikiem nałożenia się linii sąsiadów atomu B i sąsiadów atomu A. Aby obliczyć długość feli linii przesuniętych, należy rozseparować zaobserwowane linie na linie pochodzące od sąsiadów atomu B i od sąsiadów atomu A. Strukturą porównawczą będzie rozpatrywana sieć, nie zawierająca atomów domieszkowych B. Zestawienie obserwacji z wynikami otrzymanymi ze struktury porównawczej umożliwi rozseparowanie nakładających się na siebie linii.

### 4.4. Podstawy pomiaru przesunięć chemicznych.

Podczas przeprowadzania pomiarów zostaną uwzględnione następujące linie emisyjne.

Linia K<sub>A1</sub> żelaza odpowiadająca przejściom elektronowym 3p - 1sLinia K $\alpha_{1,2}$  chromu odpowiadająca przejściom elektronowym 2p - 1sLinia K $\alpha_{1,2}$  węgla odpowiadająca przejściom elektronowym  $2sp^3 - 1s$ Wybór tych linii wynika z ograniczeń aparaturowych, a także z samej struktury badanego związku. Np.ze względu na stosunkowo

niewielką koncentrację chromu, pomiar wykonany dla linii  $K_{\rho_1}$  chromu mógłby prowadzić do dużych błędów ze względu na zbyt małe natężenie linii.

Należy następnie dokonać pewnego uproszczenia.

17

#### Założenie III

Pr<sup>z</sup>yjmujemy mianowicie, że przesunięcie danej linii rentgenowskiej jest proporcjonalne do energii linii. Uzasadnieniem tego założenia jest fakt, że przesunięcie linii jest wywołane siłami fizycznymi tego samego typu, co siły powodujące ustalenie się energii tej linii. Jest to założenie dyskusyjne, jednak brak przesłanek do przyjęcia innego modelu.

Pomiaru zmian energii linii rentgenowskich można dokonać przy pomocy spektrometru promieniowania rentgenowskiego, gdzie układem dyspersyjnym zapewniającym dostatecznie wysoką zdolność rozdzielczą jest monokryształ. Jeśli dysponuje się przy tym precyzyjnym mechanizmem pozwalającym na quasi-ciągłą zmianę kąta nachylenia kryształu w stosunku do padającej na niego wiązki promieni X, można z dostateczną dokładnością określić wielkość przesunięć chemicznych poszczególnych linii emisyjnych. Przykładowo, gdy energia linii emisyjnej zmierzona dle danego atomu w sieci I wynosi

$$E_{1} = \frac{2\pi\pi c}{\lambda_{1}}$$
(22)

a energia tej samej linii atomu w sieci II wynosi

$$\frac{2}{\lambda_2} = \frac{2}{\lambda_2} \frac{17\pi c}{32\pi c}$$

22 a)

to odpowiadająca zmianie energii wiązania , zmiana energii tej linii jest równa

 $\Delta E = E_1 - E_2 = 2\pi \hbar c \left[ \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right]$ (22b) Do metodyki obliczenia  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  powrócimy nieco później.

#### 4.5. Cykl kołowy Borna-Habera.

Zmianę energii wiązania /Fe,Cr/ $_{3}$ C w porównaniu z energią wiązania Fe $_{3}$ C można oszacować również na podstawie tzw. cyklu kołowego Borna-Habera [11]. Przed omówieniem tego cyklu kilka uwag istotnych dla dalszych rozważań. Jak stwierdzono [6], węgiel wchodzi do związków nie w stanie podstawowym  $2s^{2}2p^{2}$ , lecz w stanie wzbudzonym  $2s^{1}2p^{3}$ , gdzie spiny elektronów sp są skierowane zgodnie. Dlatego atom węgla może utörzyć 4 wiązania homéopolarne /kowalentne/. Z kolei w stomach żelaza za wiązanie metaliczne są odpowiedzialne elektrony 3d, zatem wiązanie kowalentne Fe-C utorzą prawdopodobnie elektrony 4s metalu. Dlatego wydaje się, że atomy Fe wchodzą do Fe $_{3}$ C nie w stanie podstawowym  $3d^{6}4s^{2}$ , a w stanie  $3d^{7}4s^{1}$  [3].

Cykl Borna-Habera nie daje się urzeczywistnić w praktyce i jest tylko procesem modelowym, pozwalającym na obliczenie energii wiązania kryształu. I tak:

 Pierwszym etapem cyklu jest rozdzielenie kryształu na atomy. Zużyta przyztym zostaje energia wiązania-U.

- 2. Ponieważ w krysztale atomy nie zanjdowały się w stanach podstawowych /patrz wyżej/, to następnym krokiem jest powrót do stanu podstawowego. Odpowiednie energie na atom Fe i C oznaczymy przez  $\mathcal{E}_{f_e}$  i  $\mathcal{E}_c$ .
- 3. Następny etap to umowna kondensacja pary metalu w stan stały, w trakcie której winna się wydzielić energia sublimacji-W<sup>Fe</sup><sub>s</sub>. Podobnie dla węgla-W<sup>C</sup><sub>s</sub>.
- 4. Przeprowadzamy teraz reakcję 3Fe+C=Fe<sub>3</sub>C, w trakcie której <sup>3</sup>Fe<sub>3</sub>C winno się wydzielać ciepło tworzenia-Q<sub>t</sub>.

Ponieważ stan końcowy w tym modelowym procesie jest identyczny z początkowym, suma energii w tym procesie jest równa zero. Zatem energia wiązenia

$$U_o = N_{Fe} \cdot \mathcal{E}_{Fe} + N_c \cdot \mathcal{E}_c + N_{Fe} \cdot W_s^{Fe} + N_c W_s^c + Q_t^{Fe_sc} \qquad (23)$$

 $N_{Fe}$ ,  $N_c$  — koncentracja Fe i C Wszystkie te energie można oddzielnie mierzyć, co pozwala na oszacowanie energii wiązania [6,7,9].

### 4.6. Model zjednoczonego atomu.

W rozważaniach o energii stanów elektronowych molekuł rozpowszechniony jest sosób rozumowania oparty na modelu zjednoczonego atomu.<sup>[5]</sup> Model ten utożsamia molekułę ze zbiorem jej atomów zespolonych ze sobą tak, że odległości międzyjądrowe są równe zeru. W zjednoczonym atomie można ustalić energetyczną kolejność stanów elektronowych opierając się na rzeczywistym atomie o tej samej liczbie elektronów. Np. zjednoczonemu atomowi H<sub>2</sub>O odpowiada atom Ne. W zjednoczonym atomie elektrony znajdują się w polu o symetrii sferycznej. Jeżeli jądra zjednoczonego atomu nieznacznie rozsuniemy, pojawi się pole elektryczne o symetrii różnej od sferycznej. Nastąpi zróżnicowanie /rozszczepienie/ stanów elektronowych tak, jak w zjawisku Starka. Na drugim krańcu tego modelowego rozumowania rozpatruje się poziomy elektronowe oddziel-nych atomów wchodzących w skład molekuły, zakładając odległości międzyjądrowe równe nieskończoności. Kiedy rozdzielone atomy zaczynają zbliżać się do siebie, pojawia się między nimi oddziaływanie, które zmienia poziomy energetyczne. Zmiany te, w miarę zbliżenia jąder, zmierzają w sposób ciągły do osiągnięcia stanów elektronowych zdeformowanego zjednoczonego atomu. Łącząc ze sobą odpowiednie poziomy liniami ciągłymi otrzymuje się diagramy korelacyjne wprowadzone po raz pierwszy przez Hunda i Mullikena [5]. Przykładowy diagram korelacyjny przedstawiono na rys. 1. Na tym rysunku odległość między jądrami rośnie od zera do nieskończoności /z lewej ku prawej/, przy czym skala osi odciętych jest nieliniowa i zagęszcza się w stronę dużych odległości międzyjądrowych. Odpowiada to nieliniowej zmianie energii wraz ze wzrostem r. Wówczas odpowiednie poziomy można łączyć liniami prostymi. Dla odległości odpowiadających konkretnym molekułom można na podstawie diagramów korelacyjnych określić kolejność orbitali molekularnych, zidentyfikować stany elektronowe i przypisać im odpowiednie funkcje falowe. Diagram wskazuje także, które stany elektronowe są trwałe, a które nietrwałe. Jeżeli w miarę zbliżania atomów następuje

20 -



Układ orbitali dwuatomowej molekuły o jednakowych ładunkach jąder. Zaznaczono przypadki molekuł H2, Li2 i N2. (Według: G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Diatomic Molecules, przekład rosyjski, IIL, Moskwa 1949, Fig. 139)

#### R45 1.

obniżanie energii, to odpowiedni órbitel jest wiążący. Jeżeli natomiast przy zbliżaniu atomów energia ulega podwyższeniu, odpowiedni orbitel jest antywiążący. Nie wdając się w szczegóły, można stwierdzić, że metoda ta pozwala na przeprowadzenie klasyfikacji orbitali na

21 -

wiążące, antywiążące i niewiążące, Posługując się tym modelem stwierdzono [5], że średnio 0,25 elektronów 2p znajduje się na orbitalach wiążących; dla elektronów 3d współczynnik ten wynosi 0.5, podobnie dla elektronów 4s. Oczywiście konkluzja ta dotyczy tylko elektronów zewnętrznych orbitali.

4.7. Procedura obliczeń zmiany energii wiązania /Fe.Cr/3C\_

w stosunku do energii wiązania Fe3C.

22

Ażeby prowadzić dalsze rozważania, należy skonkretyzować obiekt brany pod uwagę. Rozpatrujemy zmiany energii wiązania roztworu substytucyjnego Cr w cementycie eutektycznym Fe<sub>3</sub>C. Fakt, że jest to roztwór różnowęzłowy, potwierdziły wyniki dyfrakcji promieni X. Substancją porównawczą jest czysty cementyt. Obliczenia zostaną wykonane dla elementu sieci przedstawionego na rysunku poniżej. Cementyt krystalizuje w układzie ortorombowym, a odpowiednie stałe sieciowe wynoszą:

8 = 4.524 A

b. = 5.088 Å

C. = 6.742 A

RUS. 2 Fe.Cr)2C

Schemat /procedura/ jest następujący:

- Obliczamy zmianę energii linii K<sub>s</sub>; Fe w /Fe,Cr/3<sup>C</sup> w porównaniu z energią tej linii w czystym Fe<sub>3</sub><sup>C</sup>. Zmiana energii stanów 3p,
- 2. Obliczamy zmianę energii linii  $K_{\alpha_{12}}C \approx /Fe_{3}Cr/_{3}C \approx po-$ równaniu z energią tej linii w czystym Fe<sub>3</sub>C. Zmiana energii stanu 2sp<sup>3</sup>.
- 3. Obliczamy zmianę energii linii K<sub>x.</sub>Cr w /Fe,Cr/<sub>3</sub>C w porównaniu z energią tej linii w czystym spektralnie wzorcu Cr. Zmiana energii stanu 2p.
- 4. Obliczamy energie stanów 3d Fe, 4s Fe; 3d i 4s Cr na podstawie założenia o proporcjonalności przesunięcia linii do energii poziomu, z którego nastąpiło przejście.
- 5a.Ze wszystkich stanów 3d i 4s żelaza i chromu wybieramy stany, którym odpowiadają orbitale wiążące zjednoczonego atomu. Podobnie postępujemy w stosunku do stanu 2sp<sup>3</sup> węgla.
- 5b.Ze wszystkich stanów 3d żelaza i chromu wybieramy po dwa elektrony na atom, które są wg [3] zlokalizowane na węzłach atomowych i zapewniają pojawienie się własnego momentu magnetycznego. Resztę elektronów 3d i 4s żelaza i chromu traktujemy,jako skolektywizowane. Dla węgla powtarzamy wariant 5a.
- 6. Obliczamy energię wybranych w ten sposób stanów dla elementu sieci przedstawionego na rysunku 2, czyli dla czystego Fe<sub>3</sub>C taki kompleks będzie zawierał 5 atomów

Fe i 2 atomy C. Dla /Fe,Cr/3<sup>C</sup> kompleks ten będzie zawierał 4 atomy Fe, 2 atomy C i 1 atom Cr.

7. Obliczamy różnicę energii powyższych kompleksów.

- 8. Znając koncentrację chromu w /Fe,Cr/<sub>3</sub>C /z pomiarów natężenia promieniowania charakterystycznego/, można obliczyć ilość takich kompleksów w jednym molu /Fe,Cr/<sub>3</sub>C.
- 9. Mnożąc obliczoną różnicę energii przez ilość kompleksów w molu badanej substancji otrzymymy zmianę energii wiązania na mol /Fe,Cr/<sub>3</sub>C w porównaniu z energią wiązania na mol Fe<sub>3</sub>C.

W ten sposób otrzymujemy dwa warianty obliczeń, które będą uwzględniały dwa punkty widzenia na strukturę elektronową Fe<sub>3</sub>C. W wariancie 5b, gdzie przyjmuje się silną kolektywizację elektronów, cementyt powinien wykazywać własności metaliczne, w szczególności przewodnictwo typu n. Natomiast w wariancie 5a cementyt jest traktowany jako zbiór molekuł o niewielkiej ilości skolektywizowanych elektronów, a przewodnictwo ma charakter mieszany elektronowo-dziurowy. Jest wielce prawdopodobne, że żaden z tych modeli nie jest w pełni adekwatny do rzeczywistości, a stanem faktycznym jest stan pośredni między tymi biegunowymi modelami.

### 5. CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### 5.1. Metodyka pomiaru przesunięć linii rentgenowskich.

Do badań użyto czterech próbek. oznaczonych kolejnymi numerami 1,2,3,4. Pierwsze trzy były otrzymane z wytopu w piecu indukcyjnym /patrz [1] /, a czwarta została otrzymana z wytopu w piecu próżniowym i nie zawierała chromu. Parametry krzepnięcia tych próbek zaczerpnięto z danych pracy [1] . Wszystkie próbki posiadały strukturę sferoidalnego żeliwa o osnowie ferrytycznej, z pozostałościami cementytu pierwotnego.

Analizę ilościową cementytu pierwotnego we wszystkich próbkach przeprowadzono przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-50A.

Otrzymano następujące wyniki:

próbka .nr 1

Fe - 91.15%; C - 6.7%; Cr - 2.15% /procent wagowy/ Fe - 73.15%; C - 25%; Cr - 1.85% /procent atomowy/ próbka nr 2

Fe - 91.8%; C - 6.7%; Cr - 1.5% /procent wagowy/ Fe - 73.7%; C - 25%; Cr - 1.3% /procent atomowy/ próbka nr 3

Fe - 92.5%; C - 6.7%; Cr - 0.8% /procent wagowy/ Fe - 74.3%; C - 25%; Cr - 0.7% /procent atomowy/ próbka nr 4

Fe	-	93.3%;	C - 6.7%	/procent	wagowy/
Fe	-	75 %;	C - 25 %	/procent	atomowy/

26

Należy omówić metodę wyznaczania położenia linii spektralnej, zastosowaną w niniejszej pracy.

W literaturze można spotkać kilka sposobów wyznaczania położeń linii i to zarówno dyfrakcyjnych jak i spektralnych [10, 12, 13, 14]. Opierają się one na wyznaczeniu: Wandlandetn

a/ położenia maskimum linii,

b/ położenia środka ciężkości

Ze względu na fluktuacje statystyczne natężenia promieniowania, metoda maksimów [10, 12] jest metodą subiektywną i mimo stosowania jej ulepszonych wariantów /metoda cięciw, metoda parabol/ nie daje ona dostatecznie pewnych wyników. Dużo lepsze i pewniejsze rezultaty daje metoda środka ciężkości /CENTROID/ [13, 14].

Środek ciężkości linii spektralnej /także dubletu/ definiujemy, jako:

gdzie 0 - kąt nachylenia wiązki do płaszczyzny odbijającej monochromatora.

/24/

a/ pozwala częściowo wyeliminować błędy systematyczne,

27

- b/ położenie środka ciężkości posiada małą wrażliwość
   na fluktuacje statystyczne natężenia promieniowania,
- c/ asymetria linii /także dubletu/ nie wpływa na dokładność pomiaru.

Ma ona również pewne wady, a mianowicie:

- a/ trudno uwzględnić pewne błędy systematyczne, wynikające
   z niedokładności ustawienia źródła promieniowania na kole
   Rowlanda. Błędy te zależą od wprawy eksperymentatora [14],
- b/ ze względów praktycznych pomiar ograniczony jest do niewielkiego zakresu kątowego wokół maksimum linii, wobec czego środek ciężkości obliczamy całkując w przedziale skończonym

 $\Theta_{c} = \frac{\int_{\Theta_{P}} I(\theta) \cdot \theta \cdot d\theta}{\int_{\Theta_{P}} I(\theta) \cdot d(\theta)}$ 

/25/

Powoduje to pojawienie się specyficznego błędu, tzw. błędu odcięcia [13].

Zasadnicze problemy przy wykonaniu pomiaru, to:

- dokładne ustawienie próbki na okręgu Rowlanda,

- wybranie punktu rozpoczęcia i zakończenia pomiaru. W niniejszej pracy początek i koniec pomiaru wybrano w ten sposób [13], aby linie pozioma łącząca początkowy i końcowy punkt na profilu linii leżała na wysokości 0.05 maksimum natężenia linii, licząc od linii tła ogólnego. Wybór odcięcia ilustruje rysunek 3. Ażeby sprawdzić dokładność ustawienia próbki na okręgu Rowlanda, przeprowadzono serię pomiarów profilów linii  $K_{\beta_4}$  Fe /monochromator - LIF/ oraz linii  $K_{\alpha_{4,2}}C$ /monochromator - STE/, dla spektralnie czystych wzorców żelaza i węgla. Ponieważ ognisko układu optyki świetlnej leży na okręgu Rowlanda, stosowano wielokrotne rozogniskowanie i ogniskowanie układu optycznego, a następnie zdejmowano profil przy poprawnej /subiektywnie/ ostrości obrazu optycznego. Na podstawie wykonanych w ten sposób pomiarów obliczono środki ciężkości otrzymanych profilów, a następnie średnią grupy pomiarów oraz błąd standardowy średniej. Jakkolwiek wyniki pomiarów przesunięć linii będą podene nieco dalej, można stwierdzić w tym miejscu, że błąd standardowy był przynajmniej o rząd mniejszy, niż zmierzone przesunięcia linii. Pomiary, obrazujące dokładność metody, podano w tebeli poniżej.

· Garage

1

a

Nr pomiaru	$X_{c}[K_{\beta}, Fe, LIF][mm]$	$X_{c}[K_{a_{1,2}}C, STE][mm]$		
	122.115962	125.737391		
2	122.116358	125.739205		
3	122.116874	125.739856		
4	122.117784	125.741361		
5	122.118951	125.741712 .		
6	122.121853	125.743443		
7	122.122967	125.744171		
8	122.123381	125.745309		
9	122.123698	1257745309		
10	122.124152	125.749799		
x <sub>c</sub>	122.120198	125.743110		
S <sub>Xc</sub>	0.001049	0.001278		

R.

X. - położenie środka ciężkości linii

S<sub>xc</sub>- odchylenie standardowe

n - ilość pomiarów

paweyob solar like /1.

Pomiary środków ciężkości profilów badanych linii wykonano przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego IXA - 50 A produkcji firmy JEOL. Monochromatorami były fluorek litu /LIF/ dla linii  $K_{\beta_1}$  Fe i  $K_{\alpha_{4,2}}$  Cr oraz stearynian baru /STE/ dla linii  $K_{\alpha_{4,2}}$ C. Spektrometr działał na zasadzie ogniskowania liniowego /stały kąt odbioru/ z monochromatorem typu Johanna.

Profile linii zdejmowano metodą "step-scanning", tzn. zmieniano krokowo kąt nachylenia płaszczyzny odbijającej monochromatora w stosunku do padającej wiązki promieniowania oraz mierząc natężenie promieniowania w każdym kroku w stałym czasie 10 sekund. Ponieważ mierzony jest nie kąt, a odległość próbka – monochromator, wyniki podawane są w milimetrach. Dzieje się tak dlatego, że przy takiej konstrukcji spektrometru /stały promień okręgu Rowlanda/ w każdej chwili spełniony jest warunek [7].

$$x = 2R\sin\Theta = \frac{R}{d} \cdot n\lambda$$

gdzie: X - odległość próbka - monochromator

R - promień okręgu Rowlanda

- \varTheta kąt Bragga
- d odległość międzypłaszczyznowa monochromatora
- $\lambda$  długość fali

Jakkolwiek generalnie zasada pomiaru była taka sama dla wszystkich linii, zmienne charakterystyki linii wymagały pewnych modyfikacji.

## Linia $K_{\beta_4}$ Fe i $K_{\alpha_{4,2}}$ Cr - kryształ LIF

31

Obie te linie mają stosunkowo niewielką szerokość połówkową, wobec tego wybrano mały krok przy zdejmowaniu profilu-0.01 mm  $/\Delta\lambda = 0.000144$ A/. Pomiar powtarzano trzykrotnie dla ustalonego punktu próbki, a środek ciężkości obliczeno, jako średnią trzech pomiarów. Profile były odcinane w punktach, wynikających z poprzednio omówionej metody CENTROID. Jako punkty stałe otrzymanych diagramów wybrano środki ciężkości odpowiednich linii zmierzonych dla spektralnie czystych wzorców Fe i Cr.

Linia  $K_{\alpha_{4,2}}$  C - kryształ STE

Ponieważ linia ta ma dużą szerokość połówkową, czas potrzebny do otrzymania profilu jest stosunkowo długi. To z kolei powoduje, że wyniki mogą być obarczone błędem, wynikającym z efektu kontaminacji, co dla tych pomiarów może mieć zasadnicze znaczenie. Dlatego też stosowano większy, niż dla linii K<sub>A</sub>, Fe i K<sub>d</sub>, Cr, krok przy zdejmowaniu profilu - 0.1 mm / $\Delta\lambda$  = 0.035A/ oraz dodatkowo chłodzono próbkę ciekłym azotem. Pomiar powtarzano trzykrotnie dla ustalonego punktu próbki, a jako punkt stały otrzymanych diagramów wybrano środek ciężkości linii, zmierzony dla grafitu, każdorazowo obecnego w strukturze próbek. Oczywiście w praktyce całkowanie zastąpiono sumowaniem, a środki ciężkości obliczano na komputerze HEWLETT-PACKARD wg wzoru:

 $X_{c} = \frac{\sum_{k=1}^{N} I_{k} \cdot X_{k}}{\sum_{k=1}^{N} I_{k}}$ 



Rys. 3. Stosowana metoda zdejmowania profilu, polegająca na zachowaniu warunku  $I_p - I_t = 0.05 / I_m - I_t / = I_k - I_t$  $x_c - środek ciężkości profilu$ 

# 5.2. <u>Omówienie wyników badań przesunięć emisyjnych</u> <u>linii rentgenowskich.</u>

W strukturze cementytu Fe<sub>3</sub>C domieszkowanego chromem rozpatrujemy element struktury składający się z czterech atomów Fe, dwóch atomów C i jednego atomu Cr /patrz rys.2/. Strukturą porównawczą jest czysty cementyt. Ponieważ wprowadzony atom Cr deformuje strukturę elektronową swoich najbliższych sąsiadów, w jednostce objętości 4  $N_{Cr}$  atomów Fe będzie . miało zdeformowaną strukturę elektronową. Dlatego też linia K<sub>A</sub>, dla Fe otrzymana z próbki cementytu z rozpuszczonym w nim chromem jest wynikiem nałożenia się linii przesuniętej, pochodzącej od 4  $N_{Cr}$  atomów Fe oraz linii pochodzącej od pozostałych atomów Fe. Energia tej ostatniej powinna być identyczna z energią linii K<sub>A</sub>, dla Fe, zmierzoną dla czystego cementytu. Podobnie linia Ka., dla C będzie wynikiem nałożenia się linii pochodzącej od 2  $N_{Cr}$ atomów C i linii pochodzącej od pozostałych atomów C. Energia tej ostatniej powinna być równa energii linii K $a_{4,2}$ dla C zmierzonej dla czystego cementytu.

Wprowadźmy następujące oznaczenia:

- X<sup>Fe</sup> współrzędna środka ciężkości linii K≉, dla atomów ci Fe w i-tym cementycie
- X<sub>o</sub><sup>Fe</sup> współrzędna środka ciężkości linii K<sub>@</sub>, dla atomów Fę w czystym cementycie

$$J_{1}^{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{Fe}} - 4 N_{\text{Cr}}}{N_{\text{Fe}}}; \qquad J_{2}^{\text{Fe}} = \frac{4 N_{\text{Cr}}}{N_{\text{Fe}}} \qquad (28)$$

- $X_{ci}^{C}$  współrzędna środka ciężkości linii K<sub> $\alpha_{1,2}$ </sub>dla atomów C w i-tym cementycie
- $X_0^C$  współrzędna środka ciężkości linii  $K_{\alpha_{1,2}}$ dla atomów C w czystym cementycie

$$J_{1}^{C} = \frac{N_{C} - 2 N_{Cr}}{N_{C}}; \qquad J_{2}^{C} = \frac{2 N_{Cr}}{N_{C}}$$
 (29)

34

Wówczas dla linii KA dla Fe współrzędna środka ciężkości profilu pochodzącego od 4N<sub>Cr</sub> atomów Fe będzie równa

$$\chi_{ri}^{Fe} = \frac{\chi_{ci}^{Fe} - \overline{J}_{qi}^{Fe} \cdot \chi_{o}^{Fe}}{\overline{J}_{2i}^{Fe}}$$
(30)

i - numer próbki

Podobnie dla linii Ka,2 dla C współrzędna środka ciężkości profilu pochodzącego od 2NCr atomów C będzie równa

$$X_{ri}^{c} = \frac{X_{ci}^{c} - J_{ii}^{c} \cdot X_{o}^{c}}{J_{2i}^{c}}$$
(31)

Wykonując powyższe obliczenia dla wszystkich próbek otrzymano następujące schematy /x-kąt nachylenia kryształu -monochromatora w stosunku do wiązki promieniowania rentgenowskiego/.

Linia K<sub>131</sub> dla Fe /kryształ - LIF/.



126.2133

 $X^{C}$  - współrzędna środka ciężkości linii K<sub> $\alpha_{1,2}$ </sub> dla C dla grafitu

Linia Ka., Cr /kryształ LiF/

	Xcr		. X.				1.	
	159.2476	er ve al love a s	159.28					
x <sup>Cr</sup> -	- współrzędna	środka	ciężkości	linii	K	dla	Cr	dla

Na podstawie tablic [7] określono długości fali odpowiadające mierzonym kątom, a następnie na podstawie wzoru (22b) obliczono odpowiednie przesunięcia energetyczne wybranych poziomów elektronowych. Schematy te przedstawiają się następująco:



Linia Ko4,2 dla C



Należy zaznaczyć, że wartości energii linii dla poszczególnych próbek nie powinny się różnić pomiędzy sobą, gdyż w każdej z nich mamy do czynienia z podobną sytuacją jakościową - 4N<sub>Cr</sub> atomów Fe ze zdeformowaną strukturą elektronową i 2N<sub>Cr</sub> atomów C ze zdeformowaną strukturą elektronową, a wielkość tej deformacji nie zależy od składu chemicznego.

W rzeczywistości energie te różniły się między sobą, ale były to różnice tak niewielkie, że jako wartość rzeczywistą przyjęto średnią energię trzech badanych próbek.

## 5.3. <u>Obliczenia zmiany energii wiązania /Fe.Cr/3</u> <u>w stosunku do czystego Fe<sub>2</sub>C.</u>

36 -

Na podstawie przyjętego wcześniej zełożenia o proporcjonalności przesunięcia linii emisyjnej do energii poziomu, z którego nastąpiło przejście, określono przesunięcia energetyczne zewnętrznych poziomów elektronowych dla atomów Fe i C ze zdeformowaną strukturą elektronową. Zmiany energii elektronów 3d i 4s dla atomów Fe, 2sp dla atomów C oraz 3d i 4s dla atomów Cr ilustruje schemat na rys.4. Do jego sporządzenia wykorzystano także wyniki prac [7] i [8].

Fe

Cr

С



Z lewej strony każdego ze schematów na rys. 4 zaznaczono symbol orbitalu, przy czym wskaźnik prim odnosi się do atomów ze zdeformowaną strukturą elektronową. Po prawej stronie każdego ze schematów zaznaczono wartości energii orbitalu /w elektronowoltach/, mierzonej od najwyższego orbitalu. Liniami ciągłymi zaznaczono energie orbitali niezdeformowanych, a linią przerywaną-energie orbitali atomów ze zdeformowaną strukturą elektronową.

Wariant zjednoczonego atomu.

Ponieważ nie wszystkie elektrony powłok 3d i 4s dla atomów Fe i Crbiorą udział w wiązaniu, uwzględnimy tylko tę ich część, która odpowiada orbitalom wiążącym zjednoczonego atomu [5]. Odpowiednie mnożniki wynoszą, jak stwierdzono poprzednio:

dla orbitali 4s - 0.5 dla orbitali 3d - 0.5 dla orbitali 2p - 0.25 dla orbitali 2s - 0.5 Tak więc dla struktury

Tak więc dla struktury czystego cementytu energia kompleksu złożonego z pięciu atomów Fe i dwóch atomów C będzie równa

$$E_{o} = 5 \cdot [7 \cdot 0.5 \cdot (-2)eY] + 2[1 \cdot 0.5 \cdot (-2)eY] = (-35)eV + (-2)eY = -37eV$$
(32)

Natomiast dla struktury /Fe,Cr/3<sup>C</sup> energia kompleksu złożonego z czterech atomów Fe, atomu Cr i dwóch atomów C będzie równa

- 37

 $E_{o} = 4 \cdot \left[ 1 \cdot 0.5 \left( -0.444 \right) eV + 7 \cdot 05 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ 3 \cdot 0.25 \cdot \left( -0.91 \right) eV + 1 \cdot 05 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -0.91 \right) eV + 1 \cdot 05 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \cdot 0.25 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \cdot 0.25 \cdot 0.25 \cdot 0.25 \cdot 0.25 \cdot 0.25 \right) eV \right] + 2 \left[ -2.443 \cdot 0.25 \cdot \left( -2.443 \cdot 0.25 \cdot$ 

$$+ 1 \cdot 0.5 \cdot (-2.9) eV] + [1 \cdot 0.5 \cdot 0.365 eV + 5 \cdot 0.5 \cdot (-1.635) eV] =$$

= - 43,263 eV

(33)

Wobec powyższego równica energii zewnętrznych elektronów rozpatrywanego kompleksu wynosi

$$E_0 - E = -37 eV - (-43; 263) eV = 6.263 eV$$
 (34)

Obecnie obliczmy zmiany energii wiązania na jeden mol cementytu z chromem /w stosunku do energii wiązania na 1 mol czystego cementytu /w zeleżności od koncentracji chromu w rozpatrywanych próbkach /tylko w cementycie/. I tak w jednym molu /Fe,Cr/<sub>3</sub>C, przy koncentracji chromu równej N<sub>Cr</sub> ilość kompleksów siedmioatomowych wspomnianych wyżej jest równa koncentracji chromu. Wobec tego dla próbek o koncentracji chromų w cementycie:

próbka nr 1 - 1.85 % /procent atomowy/ próbka nr 2 - 1.3 % /procent atomowy/ próbka nr 3 - 0.7 % /procent atomowy/ zmiany energii wiązania będą równe dla próbki nr 1

 $\Delta E_1 = 4.45702 \times 10^{22} \times 6.263 eV = 2.792 \times 10^{23} eV/mol = 10.608Kcal/mol (35) dla próbki nr 2$ 

 $\Delta E_{2}=3.13196 \times 10^{22} \times 6.263 \text{ eV}=1.962 \times 10^{23} \text{ eV/mol}=7.454 \text{Kcal/mol}$ (36)

dla próbki nr 3

 $\Delta E_3 = 1.92736 \times 10^{22} \times 6.263 \text{ eV} = 1.207 \times 10^{23} \text{ eV/mol} = 4.587 \text{Kcal/mol}$  (37)

### Wariant lokalizacji 2 elektronów 3d chromu i żelaza

W obliczenia poniższych zostaną uwzględnione tylko po 2 elektrony 3d żelaza i chromu /patrz punkt 4.7/ natomiast dla węgla obliczenia będą powtórzeniem wariantu zjednoczonego atomu.

Uwzględniając powyższe uwagi, energia kompleksu złożonego z pięciu atomów żelaza i dwóch atomów węgla będzie równa

$$E_{2}=5 [2x(-2)eV] + 2[1x0.5(-2)eV] = -22eV$$
 (30)

Natomiast dla struktury/Fe,Cr/<sub>3</sub>C energia kompleksu złożonego z czterech atomów żelaza, dwóch atomów węgla i atomu chromu będzie wynosiła

$$E = 4 [2x (-2.443) eV] + 2 [3x0.25x (-0.91) eV + 1x0.5x (-2.9) eV] + [2x (-1.635) eV] = -27.08 eV$$
(39)

Wobec tego różnica energii wybranej grupy elektronów dla rozpatrywanego kompleksu wynosi

$$E_0 - E = -22eV - (-27.08)eV = 5.08eV$$
 (40)

Przeliczając tą energię na 1 mol cementytu domieszkowanego chromem otrzymamy następujące wyniki: dla próbki nr 1 /1.85% atomowego Cr/  $\Delta E_1^*=4.45702 \times 10^{22} \times 5.08 \text{ eV}=2.264 \times 10^{23} \text{ eV/mol}=8.603 \text{ Kcal/mol}$  (41) dla próbki nr 2 /1.3% atomowego Cr/  $\Delta E_2^*=3.13196 \times 10^{22} \times 5.08 \text{ eV}=1.591 \times 10^{23} \text{ eV/mol}=6.045 \text{ Kcal/mol}$  (42) dla próbki nr 3 /0.7% atomowego Cr/  $\Delta E_3^*=1.92736 \times 10^{22} \times 5.08 \text{ eV}=9.791 \times 10^{23} \text{ eV/mol}=3.721 \text{ Kcal/mol}$  (43)

## 5.4. <u>Analiza porównawcza wyników przesunięć linii emisyjnych</u> z wynikami otrzymanymi na podstawie cyklu Borna-Habera.

Strukturę /Fe,Cr/ $_3$ C można potraktować jsko zbiór N<sub>Cr</sub> molekuł CrC<sub>2</sub> i  $\frac{1}{3}$ N<sub>Fe</sub> molekuł Fe $_3$ C. Rozpatrzymy cykl Borna -Habera dla takiego układu oraz dla czystego Fe $_3$ C.

Dane do obliczeń zaczerpnięto z prac/[6, 7, 9]. Są one następujące: energia sublimacji Fe  $W_{g}^{Fe} = 3.53 \text{ eV/atom}$ energia sublimacji C/grafit/  $W_{g}^{C} = 7.41 \text{ eV/atom}$ 

energia sublimacji Cr  $W_s^{Cr} = 3.74 \text{ eV/atom}$ ciepło tworzenia Fe<sub>3</sub>C  $Q^{Fe_3C} = 6 \text{ Kcal/mol=}0.262 \text{ eV/cząsteczkę}$ t ciepło tworzenia CrC<sub>2</sub>  $Q^{CrC}_2 = 94 \text{ Kcal/mol=}4.107 \text{ eV/cząsteczkę}$ t  $\mathcal{E}_c = 2 \text{ eV/atom}; \mathcal{E}_{Fe} = -2 \text{ eV/atom}$ Zgodnie ze wzorem(23): energia wiązania U<sub>0</sub> dla jednego mola Fe<sub>3</sub>C

- 40 -

$$\mathbf{U}_{o} = \mathbf{N}_{Fe}^{o} \mathbf{x} \boldsymbol{\xi}_{Fe} + \mathbf{N}_{C}^{o} \mathbf{x} \boldsymbol{\xi}_{C} + \mathbf{N}_{Fe}^{o} \mathbf{x} \mathbf{W}_{B}^{Fe} + \mathbf{N}_{C}^{o} \mathbf{W}_{B}^{c} + \mathbf{Q}_{t}^{Fe} \mathbf{3}^{C} \mathbf{x} \mathbf{N}_{A}$$
(44)

 $N_A$  - liczba Avogardo

Natomiast dla /Fe,Cr/3<sup>C</sup> cykl Borna-Habera prowadzi do wyrażenia

$$U_{0}^{1} = N_{Fe}^{1} \times \mathcal{E}_{Fe} + N_{C}^{1} \times \mathcal{E}_{C} + N_{Fe}^{1} \times W_{g}^{Fe} + N_{C}^{1} \times W_{g}^{C} + N_{Cr}^{r} \times W_{g}^{Cr} + N_{Cr}^{r} \times Q_{t}^{CrC} + \frac{1}{3} N_{Fe}^{1} \times Q_{t}^{Fe} + N_{Cr}^{r} \times Q_{t}^{Fe} + \frac{1}{3} N_{Fe}^{1} \times Q_{t}^{Fe} + \frac{1}{3} N_{Fe}^{1}$$

Obliczona w ten sposób energia wiązania jednego mola Fe<sub>3</sub>C wynosi

$$U_0 = 326.42 \text{ Kcal/mol}$$
 (46)

Dla próbki nr 1 energia wiązania jednego mola obliczona ze wzoru (45) wynosi

$$U_{01} = 336.971 \text{ Kcal/mol}$$
 (47)

Dla próbki nr 2 energia wiązania jednego mola wynosi

$$U_{02} = 333.834 \text{ Kcal/mol}$$
 (46)

Dla próbki nr 3 energia wiązania jednego mola wynosi

$$U_{03} = 330.412 \text{ Kcal/mol}$$
 (49)

server mint is the

A więc różnice energii wiązania wynoszą odpowiednio:

dla próbki nr 1  $U_{o1} - U_{o} = 336.971 - 326.42 = 10.551$ Kcal/mol (50 dla próbki nr 2  $U_{o2} - U_{o} = 333.834 - 326.42 = 7.414$  Kcal/mol (50 dla próbki nr 3  $U_{o3} - U_{o} = 330.412 - 326.42 = 3.992$  Kcal/mol (52)

Wyniki obliczeń zmiany energii wiązania domiesz kowanego chromem cementytu w stosunku do czystego cementytu zestawiono w tabeli poniżej.

Nr próbki	Koncentracja Cr %atomowy	∆E Kcal/mol Metoda zjednoczo- nego atomu	∆ E Kcal/mol Metoda zlokalizow. elektronów 3d	∆ E Kcal/mol Metoda cyklu Borna-Habera	
1	1.85	10.608	8.603	10.551	
2	1.3	7.454	6.045	7.414	
3	0.7	4.587	3.721	3.992	

Powyższe zestawienie sugeruje, że w rzeczywistości w węgliku Fe<sub>3</sub>C, a także w domieszkowanym chromem węgliku /Fe,Cr/<sub>3</sub>C część elektronów wyższych pasm należy uważać za zlokalizowane na węzłach sieci. Przy tym liczba tych zlokalizowanych elektronów jest większa, niż wynikało by to z wielkości własnego momentu magnetycznego atomów żelaza i chromu. Jednakże nie można traktować badanej struktury, jako luźnego zbioru molekuł, jak sugeruje to model zjednoczonego atomu.

42 -

Wydaje się, że najbliższy rzeczywistości jest pewien stan pośredni, a w związku występują różne typy wiązań-zarówno wiązanie metaliczne, jak i wiązanie kowalentne.

## 5.5. Oszacowanie błędu względnego zmiany energii wiazania.

Jak stwierdzono poprzednio, wstępne oszacowanie błędu położenia środka ciężkości linii spektralnej, dało wartości tego błędu rzędu 10<sup>-4</sup> cm; natomiast przesunięcia środka ciężkości wynikające z badanych efektów fizycznych były przynajmniej o rząd wyższe. Zmiana energii wiązania jest obliczana na podstawie wartości wyrażenia:

$$\Delta E = E_c - E_o = hc \left[ \frac{1}{\lambda_c} - \frac{1}{\lambda_o} \right]$$

Ale mierzona była nie długość fali  $\lambda$  , a odległość próbka -monochrmator, proporcjonelna do  $\lambda$  .

$$x = 2R\sin\Theta = \frac{R}{d} \cdot \lambda$$

Ponadto zgodnie ze wzorami /226,28,30/ można napisać

$$\Delta E = \frac{hcR}{d} \frac{No(x_0 - x_p)}{No x_0 [x_p - x_0(1 - 4 \frac{N_4}{N_0})]}$$

gdzie:

h - stała Plancka

c - prędkość światła w próżni

R - promień koła Rowlanda

d - odległość międzypłaszczyznowa monochromatora

1531

N<sub>o</sub>- koncentracja Fe

 $N_1$  - koncentracja Cr

Tak więc wartość ∠E jest funkcją położeń środków ciężkości linii spektralnych oraz koncentracji.

$$\Delta E = F(N_o, N_1, x_o, x_p) \qquad (54)$$

Posługując się metodą różniczki zupełnej można obliczyć błąd bezwzględny ∆E

$$d(\Delta E) = \left|\frac{\partial F}{\partial N_0}\right| dN_0 + \left|\frac{\partial F}{\partial N_1}\right| dN_1 + \left|\frac{\partial F}{\partial X_0}\right| dX_0 + \left|\frac{\partial F}{\partial X_p}\right| dX_p \quad (55)$$

lub przechodząc do różnic skończonych

$$\Delta \left(\Delta E\right) = \left|\frac{\partial F}{\partial N_0}\right| \Delta N_0 + \left|\frac{\partial F}{\partial N_4}\right| \Delta N_4 + \left|\frac{\partial F}{\partial X_0}\right| \Delta X_0 + \left|\frac{\partial F}{\partial X_p}\right| \Delta X_p \quad /56/$$

Błąd względny wynosi /po obliczeniu odpowiednich pochodnych cząstkowych/:

$$\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E} = 0.134$$
 [57]

Przy obliczeniu wartości liczbowej tego błędu użyto następujących danych:

 $\Delta N_{0} = 0.005$   $\Delta N_{1} = 0.0005$   $\Delta x_{0} = 0.0001 \text{ cm}$  $\Delta x_{p} = 0.0001 \text{ cm}$ 

$$N_{0} = 0.7315$$
  
 $N_{1} = 0.0185$   
 $x_{0} = 12.214 \text{ cm}$   
 $x_{p} = 12.215 \div 12.216 \text{ cm}$ 

Podobne obliczenia wykonano dla energetycznych przesunięć linii Kazz C i Kazz Cr. Błędy względne wynosiły odpowiednio

$$\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E} \Big|_{\kappa_{\alpha_{4,2}}C} = 0.174 \qquad (58)$$

$$\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E} \Big|_{\kappa_{\alpha_{4,2}}Cr} = 0.029$$

)

Ponieważ obliczone przesunięcia energetyczne wchodzą do dalszych rachunków z różnymi współczynnikami, oszacowano błąd względny zmiany energii wiązania, wprowadzając wspomniane współczynniki i otrzymano dla zmiany energii kompleksu siedmioatomowego wynik:

Personal states with a set of the set of the

A Martin

$$\left[\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E}\right] = 0.13 \qquad (59)$$

### 6. WNIOSKI

W związku z otrzymanymi w niniejszej pracy wynikami można sformułować następujące wnioski:

46 -

- Atomy chromu, podstawiając atomy żelaza w węgliku Fe<sub>3</sub>C, deformują strukturę elektronową swoich sąsiadów.
- Wielkość tej deformacji jest miarą zmiany energii wiązania na pseudoatom /lub jednostkę objętości/.
- 3. W przypadku domieszkowanego chromem węglika /Fe,Cr/3<sup>C</sup>, zmiana energii wiązania jest dodatnia, co powoduje jego większą stabilność.
- ~4. Przesunięcia linii spektralnych można mierzyć z dość dobrą dokładnością przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego z licznikiem proporcjonalnym, jako detektorem promieniowania oraz monochromatorem typu Johanna.
  - Wzrost energii wiązania /Fe,Cr/3<sup>C</sup>, w porównaniu z energią wiązania Fe<sub>3</sub><sup>C</sup>, powoduje określone zmiany w dynamice przemiany eutektycznej.

Ten wniosek wymaga szerszego omówienia.

Poprzednio /patrz (21) / stwierdzono, że między temperaturami przemiany eutektycznej i energiami wiązania istnieje określony związek

$$\frac{\mathbf{E}_1}{\mathbf{T}_1} = \frac{\mathbf{E}_2}{\mathbf{T}_2}$$

Nazywanie temperatur powyżej zdefiniowanych temperaturami przemiany eutektycznej może wprowadzać pewne nieporozumienia. Jak wiadmomo, przemiana ta nie zachodzi równocześnie w całej objętości materiału, wobec czego będziemy mieli do czynienia z zakresem temperatur, w którym zachodzi przemiana. Jednakże zmiana temperatury powyżej zdefiniowanej, stanowi dobrą charakterystykę dla zakresu temperatur, w którym zachodzi przemiana eutektyczna.

47

Można sugerować, że przesunięcie powyższej temperatury, wynikające ze zmiany energii wiązania, będzie również charakteryzowało przesunięcie zakresu temperatur eutektycznych w układzie metastabilnym. Tak więc stosując wzór /21/, można obliczyć temperatury charakteryzujące przemianę eutektyczną dla poszczególnych próbek. Do obliczeń użyto wartości energii wiązania, otrzymanych na podstawie cyklu Borna-Habera oraz temperatury eutektycznej metastabilnego układu Fe-C, która wynosi  $T_{\rm E}^{\rm MST} = 1383^{\rm O}K.$ 

Wobec powyższego, można uważać, że temperatury charakteryzujące przemianę eutektyczną wynoszą: dla próbki nr 1

$$T_{E1} = 1433.4^{\circ}K$$

dla próbki nr 2

$$T_{E2} = 1418.3^{\circ} K$$

dla próbki nr 3

$$T_{E3} = 1404.7^{\circ} K$$

Wydaje się, że na obecność, lub brak cementytu pierwotnego w końcowej strukturze, decydujący wpływ wywierają warunki krzepnięcia badanych żeliw powyżej zakresu temperatur eutektycznych. Tak więc otrzymane wyniki sugerują, że im wyższa jest energia wiązania, tym wyższy jest zakres temperatur eutektycznych. Otrzymane wyniki zgodne są z przewidywanymi. Tok rozumowania jest następujący: ponieważ decydujący wpływ na stabilizację cementytu pierwotnego ma dynamika procesu krzepnięcia, najkorzystniejszym czynnikiem zapewniającym stabilizację cementytu pierwotnego byłoby przesunięcie zakresu temperatur eutektycznych w stronę wyższych temperatur. Wiadomo, że prędkość odprowadzania ciepła jest rosnącą funkcją temperatury

$$\frac{dQ}{dt} = F(T)$$

Wobec powyższego wzrost energii wiązania cementytu spowoduje właśnie wzrost temperatury eutektycznej i w rezultacie wzrost prędkości odprowadzenia ciepła. To z kolei zapewni obecność cementytu pierwotnego w strukturze końcowej. Potwierdzeniem powyższych rozważań mogą być wyniki pracy [1], gdzie mierzone temperatury początku przemiany eutektycznej wynosiły:

dla	próbki	nr 1	v	T <sub>Ep1</sub>	=	1353 <sup>°</sup> K
dla	próbki	nr 2		T <sub>Ep2</sub>	=	1333 <sup>0</sup> K
dla	próbki	nr 3		T <sub>Ep3</sub>	=	1338 <sup>0</sup> K

Można było oczekiwać, że im wyższa jest koncentracja chromu w cementycie, tym wyższa powinna być temperatura przemiany eutektycznej. Odchylenie od tej prawidłowości, obserwowana dla próbki nr 3 może być spowodowane zarówno błędem pomiaru temperatury /patrz [1] /, jak również błędem przy pomiarze koncentracji chromu przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego.

we should be the second of the second of the second s

celtore en la la la regen regent presentation a antorry estation

aners de l'antra de la construction de la construction de la construction de la construction de la construction

### 7. UWAGI KOŃCOWE

£

Praca niniejsza jest próbą wyjaśnienia pewnych wybranych rezultatów stosowanego w skali przemysłowej procesu metalurgicznego, przy czym próba ta bazuje na elementarnych mechanizmach fizycznych. Parametrem, który można związać z tymi ogólnymi wynikami, jest energia wiązania jednego lub kilku składników strukturalnych. Jakkolwiek metodami, omówionymi w tej pracy można mierzyć /pośrednio/ tylko zmiany energii wiązania, niemniej kierunek i wielkość tych zmian może dostarczyć wielu cennych informacji /także ilościowych/ o własnościach badanych materiałów.

Wydaje się, że metodyka zastosowana w tej pracy może być wykorzystana przy badaniach porównawczych, dotyczących zmian energii wiązania, spowodowanych wprowadzaniem domieszek do czystych materiałów.

Można sugerować, że zastosowanie znanych metod mechaniki kwantowej /rachunek zaburzeń/ wraz z metodą pomiaru przesunięć linii emisyjnych, jako testem kontrolnym, powinno dostarczyć informacji niezbędnych przy projektowaniu materiałów o specjalnych własnościach /stopy łożyskowe, materiały żaroodporne i żarowytrzymałe/.

Wydaje się przeto, że praca niniejsza mogła by stać się odskocznią do dalszych badań, prowadzonych z wykorzystaniem proponowanej metodyki.

50 .

#### LITERATURA

- [1] Binczyk F. Rozprawa doktorska, 1975 Pol. Śląska.
- [2] Fedorov F.I. Theory of elstic waves in crystals,

New York 1968.

51

- [3] Callaway J. Energy band theory, New York 1964.
- [4] Kęcki Z. Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN Warszawa 1975.
- [5] Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure,

I. Diatomic molecules. Przekład rosyjski, Moskwa 1949.

- [6] Bołgar A.S., Turczanin A.G., Fiesjenko W.W. Tiermodinamiczeskije swojstwa karbidow. Izdatielstwo "Naukowa Dumka", Kijew 1973.
- [7] Bojarski Z. Mikroanalizator rentgenowski. Wyd. Śląsk, Katowice 1971.
- [8] Baun W.L. Changes in X-ray emission spectra .....

z książki "Electron Probe Microanalysis". Academic Press. New York 1969.

[9] Schulze G.E.R. Metallphysik, Akademie-Verlag, Berlin 1967.

[10] Bearden I.A., Phys. Rev., 43 /1933/.

- [11] Anselm I., Wstęp do teorii półprzewodników, PWN Warszawa 1969.
- [12] Wilson A.J.C., Brit.J. Appl, Phys. vol 16 /1965/.
- [13] Pike J.C., Wilson A.J.C. Brit J. Appl. Phys. 10, 57 /1959/.
- [14] Matyja P., Prywatny komunikat /niepublikowany/.
- [15] Kosowski A. "Przegląd odlewnictwa" 5, 164, 1966.

 [16] Darken L.S., Gurry R.W., Journal of Metals, 11,1015, 1951
 [17] Tomboulian D.H., The experimental methods of soft X-ray, in "Encyclopedia of X-ray", vol XXX p.246

Springer, Berlin 1957.

[18] Materiały konferencji "Röntgenspectren und Chemische Bindung", Karl Marx Univ.,

Leipzig, 1966

The state of the state

[19] Fahlman A. et al. Nature, 210,4 /1966/.

[20] Sanner V.H., Dysertacja, Uppsala Univ., /1941/.

[21] Fischer D.W., Baun W.L., J. Appl. Phys. 37,768 /1966/.

[22] Fischer D.W., Baun W.L., J. Chem. Phys. 43,2075/1965/



