

ХИМИЯ

К. П. БУНИН и Н. М. ДАНИЛЬЧЕНКО

О МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 14 IV 1950)

Стабильной высокоуглеродистой фазой железо-углеродистых сплавов является графит. Часто, однако, образование графита задерживается и вместо него кристаллизуется метастабильная высокоуглеродистая фаза — карбид железа. Особенно легко задерживается графитизация при низких температурах в сталях, благодаря чему они способны длительно существовать в метастабильном аустенито-карбидном или феррито-карбидном состоянии.

Н. Н. Сиротой <sup>(1)</sup> недавно был поставлен вопрос о причинах существования метастабильной системы железо — карбид железа. Задержка процесса графитизации часто связывается с трудностями растворения карбида, с медленностью диффузии углерода в твердом растворе и с малой вероятностью образования флуктуаций концентрации углерода. Рассмотрение этого вопроса показывает, однако, что узким местом графитизации является, как правило, самодиффузия атомов железа, до сих пор не принимавшаяся во внимание.

Аустенит, феррит и карбид железо-углеродистых сплавов характеризуются плотной упаковкой атомов железа и размещением атомов углерода в междоузлиях. В противоположность этим фазам, графит состоит, в основном, из атомов углерода. По этой причине для образования графита в аустените, феррите и карбиде, как внутри этих фаз, так и на межфазовых поверхностях, кроме подвода атомов углерода к месту, где формируется графит, требуется еще и отвод отсюда атомов железа, осуществляющийся, очевидно, путем самодиффузии. Скорости же самодиффузии атомов железа гораздо меньше, чем скорость диффузии углерода в железе. Например, при 960° первая меньше второй в 70 000 раз. Это обусловлено большей энергией активации, которая для самодиффузии в  $\gamma$ -железе равна  $\sim 74\ 000$  кал/моль, а для диффузии углерода в  $\gamma$ -железе только 32 000 кал/моль. Из этого следует, что процессом, контролирующим скорость графитизации железо-углеродистых сплавов, является процесс образования в металлической матрице полостей, заполняемых по мере образования углеродом.

Трудности зарождения и роста включений графита будут обусловлены, главным образом, образованием в сплаве зародышевых полостей критического размера и их ростом, поскольку это связано с существенной передвижкой атомов железа, повидимому, с помощью «дырочного» механизма, являющегося основным для самодиффузии в кристаллах с плотной упаковкой атомов <sup>(2)</sup>. Образование же в аустените и феррите карбида, не требующее существенной передвижки атомов железа, происходит с большой скоростью, определяющейся, в основном, скоростью диффузии атомов углерода по междоузлиям.

Изложенная точка зрения на причину метастабильности железоуглеродистых сплавов подтверждается следующими фактами.

1. При определении энергии активации процесса графитизации по результатам тщательного дилатометрического изучения скорости графитизации сплавов при температурах выше эвтектоидной получаются значения, близкие к 90 000 кал/моль. Если учесть, что энергия активации углерода в аустените равна  $\sim$  32 000 кал/моль, то роль самодиффузии атомов железа представляется очень существенной.

2. Очень большое влияние на скорость графитизации сплавов оказывает предварительная закалка, увеличивающая в сотни и тысячи раз число зародышей графита и резко ускоряющая их рост. Зародыши графита возникают, как правило, в аустените, испытавшем при закалке мартенситное превращение. Это влияние предварительной закалки легко объясняется, если учесть, что узким местом графитизации является зарождение и рост полостей в металлической матрице и что закалка, сопровождающаяся мартенситным превращением, приводит к образованию многочисленных микроскопических закалочных трещинок. Создающиеся таким образом нарушения сплошности и являются теми участками, где начинается выделение графита. Это подтверждается внешним видом включений графита в начальный момент графитизации — подавляющее большинство их имеет форму тонких мелких трещин.

3. Известно также влияние предварительной пластической деформации сплавов на скорость графитизации. Число зародышей графита, возникающих при нагреве деформированных сплавов, возрастает в сотни раз. Установлено, что холодная деформация создает в сплаве искажения в форме дислокаций и местных нарушений сплошности, в какой-то степени сохраняющихся некоторое время при нагреве и поэтому способных играть роль зародышевых полостей при кристаллизации графита. Об этой роли деформации говорят также факты образования «черного излома» в заэвтектоидных сталях, подвергавшихся ковке при пониженных температурах.

4. При изучении графитизации сплавов, при затвердевании которых была создана большая рассредоточенная междендритная усадка, обнаруживается резкое ускорение графитизации. Создающиеся в матрице микропоры усадочного происхождения существенно развязывали графитизацию в твердом состоянии, поскольку для прохождения ее в таких условиях самодиффузии атомов железа не требовалось и было достаточно одной лишь диффузии атомов углерода, происходящей с гораздо большей скоростью.

5. Рассмотрение влияния на графитизацию одного из сильнейших графитизаторов — кремния показало, что его эффект проявляется не только путем влияния на устойчивость карбида и скорость диффузии углерода, сколько путем искажения упаковки атомов железа в аустенитах и феррите, вследствие чего ускоряется самодиффузия атомов железа в этих фазах и облегчается образование полостей критического размера и их рост.

В заключение выражаем благодарность Я. В. Гречному за ценную дискуссию.

Поступило  
14 IV 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Сирота, ДАН, 64, № 5 (1949). <sup>2</sup> Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1947.