

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 ⁽¹⁾ 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 γ -железе равна $\sim 74\,000$ кал/моль, а для диффузии углерода в γ -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 их 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 ⁽²⁾. 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 железо-углеродистых сплавов подтверждается следующими фактами.

1. При определении энергии активации процесса графитизации по результатам тщательного dilatометрического изучения скорости графитизации сплавов при температурах выше эвтектической 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, испытывавшем 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 заэвтектических 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 микрополости 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 столько 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

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