

П. Л. ГРУЗИН и Е. В. КУЗНЕЦОВ

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА САМОДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ
ЖЕЛЕЗО — НИКЕЛЬ**

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

Данные о влиянии легирующих элементов на самодиффузию позволяют оценивать связи атомов в решетке твердых растворов и более подробно выяснить сущность механизма самодиффузии и диффузии.

В работе (1) исследовано влияние углерода на самодиффузию железа в аустените; было сделано заключение, что с увеличением содержания углерода в железе связь атомов в кристаллической решетке аустенита уменьшается. В связи с этим представляло интерес выяснить вопрос о том, какое действие будет оказывать углерод на самодиффузию в двойных сплавах на основе железа.

При выборе материала исследования мы руководствовались следующими требованиями: во-первых, необходимо было взять сплавы, которые образовывали бы с углеродом твердые растворы; во-вторых, второй элемент желательнее было взять таким, чтобы он расширял концентрационную область существования γ -фазы, что необходимо для уменьшения влияния фазовых превращений на результаты измерения.

Для исследования была взята двойная система железо — никель. Сплавы железо — никель сохраняют аустенитную структуру вплоть до комнатной температуры при содержании никеля 25—30%. Добавки углерода к сплавам значительно понижают температуру мартенситного превращения. Указанные сплавы удобны и в отношении изучения влияния фазовых превращений на процесс самодиффузии. Изменяя содержание никеля и углерода и применяя соответствующую температурную обработку, можно при комнатных температурах получить в этих сплавах как аустенитную, так и мартенситную структуру. Состав сплавов дан в табл. 1. Из таблицы мы видим, что в сплавах 1—4 имелось повышенное содержание марганца. Содержание других примесей в сплавах не превышало 0,04—0,05%.

Таблица 1

№ сплава	Сплав	Содержание в вес. %			
		Ni	C	Si	Mn
1	Железо — никель	19,65	0,02	0,04	0,19
2	Железо—никель—углерод	19,8	0,18	0,04	0,19
3	То же	19,85	0,4	0,1	0,12
4	То же	19,85	0,95	0,1	0,14
5	Железо—никель	25,0	0,02	следы	Следы
6	Железо—никель—углерод	24	0,53	"	0,06
7	То же	24,6	0,69	"	0,06
8	" "	24	0,9	"	0,06

Все сплавы после выплавки гомогенизировались при 1200° в течение 20—25 час. в атмосфере водорода. После этого они проковывались в полосы. Из полос изготавливались образцы в виде брусков размерами 30 × 10 × 7 мм.

Микроструктурные и рентгеновские исследования образцов показали, что сплавы 1, 2, 3, 5, 6 имели мартенситную структуру, а сплавы 4, 7, 8 относятся к аустенитному классу. При закалке в воде образцы сплавов 5 и 6 всегда имели большое количество остаточного аустенита.

Чтобы исключить возможное влияние величины зерна на процесс диффузии, образцы всех сплавов перед диффузионным отжигом выдерживались при температуре 1330° в течение 5 час. Благодаря этому все образцы данного сплава имели примерно одинаковую величину зерна, которая, как показали микроструктурные исследования, не менялась в процессе диффузионного отжига.

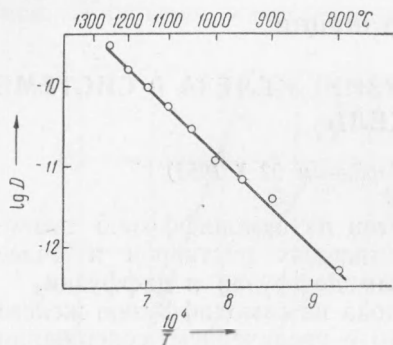


Рис. 1. График температурной зависимости коэффициента самодиффузии железа для сплава железо — никель (20%) — углерод (0,9%)

Измерение коэффициентов самодиффузии проводилось методом интегрального остатка (2) с применением радиоактивного изотопа Fe⁵⁹. Проверка периода полураспада радиоактивного изотопа показала, что он близок к табличным значениям и равен 47 дням. Радиоактивный изотоп железа наносился на образцы электролитически. Перед покрытием поверхность образцов шлифовалась. Толщина покрытия

не превышала 0,01 мм. Большинство образцов покрывалось слоем радиоактивного изотопа толщиной от 0,001 до 0,005 мм.

Покрытые радиоактивным изотопом образцы при отжиге попарно складывались активными сторонами. Отжиг проводился в кварцевых ампулах или в кварцевых трубках, из которых откачивался воздух примерно до 10⁻³ мм рт. ст. Окисления образцов в процессе диффузионного отжига не наблюдалось.

Величина коэффициентов диффузии железа определялась в интервале температур 800—1300° для сплавов с 20% никеля и в интервале 1050—1330° для сплавов с 25% никеля. В этой области температур во всех исследованных сплавах диффузия проходила в кристаллической решетке γ-твердого раствора. Время диффузионного отжига выбиралось так, чтобы толщина диффузионного слоя была в 40—50 раз больше толщины покрытия. Это условие не соблюдалось только для некоторых образцов, толщина покрытия которых была около 0,01 мм. В этом случае

Таблица 2

№ сплава	Температура в °C						
	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1330
	Коэффициент диффузии D в см ² /сек·10 ²¹						
1	1,79	2,03	7,52	17,8	47,5	118	—
2	0,74	2,19	4,13	11,6	23,5	64,0	—
3	1,03	2,85	5,3	15,0	38,2	37,0	—
4	2,90	5,44	9,48	15,8	31,5	—	—
5	3,92	5,65	6,35	18,2	37,4	83,0	160
6	5,20	7,08	10,4	20,9	45,5	96,5	—
7	4,92	6,30	14,1	34,0	—	140	—
8	5,96	8,92	18,0	37,3	78,0	—	—

отношение толщины покрытия к толщине диффузионного слоя было около 0,2.

При каждой температуре коэффициент диффузии определялся как среднее из 4 независимых измерений. Найденные коэффициенты диффузии железа приведены в табл. 2.

Анализ зависимости коэффициентов диффузии от температуры при графическом представлении в координатах $\lg D - 1/T$ показал, что экспоненциальная зависимость коэффициентов диффузии от температуры наблюдается во всей исследованной температурной области только для сплавов аустенитного класса (см. рис. 1). На прямых температурной

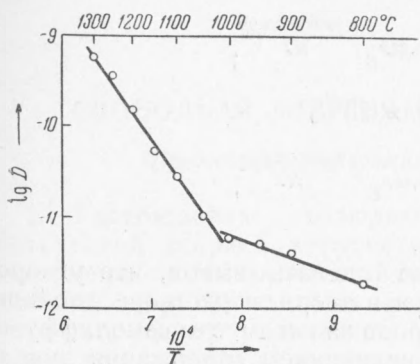


Рис. 2. График температурной зависимости коэффициента самодиффузии железа для сплава железо — никель (20%)

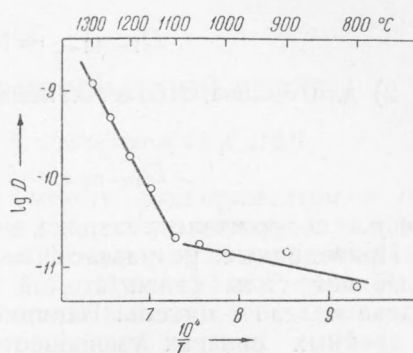


Рис. 3. График температурной зависимости коэффициента самодиффузии железа для сплава железо — никель (20%) — углерод (0,2%);

зависимости коэффициентов диффузии для сплавов, в которых при охлаждении до комнатной температуры имеет место мартенситное превращение, в области температур от 1000 до 1100° наблюдается перелом (см. рис. 2 для сплава 1 и рис. 3 для сплава 2).

Обнаруженное нами отклонение температурного хода коэффициентов диффузии от экспоненциальной зависимости для ряда сплавов, как показало последующее исследование, обусловлено особенностью структурных превращений. Дело в том, что при охлаждении этих сплавов от температур нормализации до комнатной температуры в них происходит мартенситное превращение. В результате этого внутри аустенитного зерна образуется большое число кристаллов мартенсита, каждый из которых в свою очередь состоит из когерентных областей размером порядка 10^{-5} см. Таким образом, в образцах указанных сплавов при термической обработке, предшествующей диффузионному отжигу, внутри объема зерен аустенита образуются границы раздела, ускоряющие протекание диффузии.

В связи с изложенным, при рассмотрении влияния углерода на самодиффузию железа в сплавах железо — никель были взяты коэффициенты диффузии для всех сплавов только в интервале температур 1000°, т. е. выше точки перелома на прямой температурной зависимости, где структурный фактор не оказывает заметного влияния на протекание диффузии.

Таблица 3

№ сплава	С в %	Энергия активации в ккал/г-ат	D_0 в см ² /се
1	0,02	75	20
2	0,18	69	2
3	0,40	64	0,4
4	0,95	47	$2 \cdot 10^{-3}$
5	0,02	79	70
6	0,53	67	1
7	0,69	65	1
8	0,90	58	0,1

Найденные таким способом значения параметров самодиффузии железа в сплавах железо — никель — углерод приведены в табл. 3. Анализ этих данных показывает, что добавки углерода к двойным сплавам железо — никель уменьшают энергию активации самодиффузии железа и предэкспоненциальный множитель. Подобный характер влияния углерода установлен и при диффузии никеля и марганца в аустените (3).

Зависимость коэффициентов самодиффузии железа от содержания углерода в сплавах железо — никель, по нашим данным, может быть описана соотношениями:

1) для сплава с содержанием никеля 20 %

$$D_{\text{Fe-Ni-C}} = 18 \cdot 10^{-0,92p} e^{-\frac{75000-6000p}{RT}};$$

2) для сплава с содержанием никеля 25 %

$$D_{\text{Fe-Ni-C}} = 71 \cdot 10^{-0,65p} e^{-\frac{79000-5000p}{RT}},$$

где p — содержание углерода в ат. %.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что углерод ослабляет силы связи атомов также и в твердом растворе двойного сплава железо — никель. Влияние углерода на параметры самодиффузии в двойных сплавах уменьшается с увеличением содержания никеля в сплаве.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
21 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, № 1, 49 (1951).
² П. Л. Грузин, ДАН, 86, № 2, 289 (1952); Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 383 (1953).
⁴ С. Wells, R. Mehl, Trans. AIME, 145, 315, 329 (1941).