

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. П. БУНИН

**О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЯ НА ГРАФИТИЗАЦИЮ
ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 31 XII 1953)

Известно, что получение стали и чугуна в стабильном состоянии затруднено и вместо графита они часто содержат метастабильную высокоуглеродистую фазу — карбид железа.

Как было показано раньше (1, 2), графитизация железо-углеродистых сплавов затруднена потому, что она связана с удалением относительно малоподвижных атомов железа из тех мест металлической матрицы, где зарождаются и растут графитные включения. Образование же карбида железа связано не с удалением атомов железа, а в основном лишь с диффузионным переносом углерода в металлической матрице к поверхности карбида, и происходит сравнительно легко. Кристаллы карбида зарождаются и растут в пересыщенном углеродом твердом растворе с большой скоростью.

Предварительное создание в металлической матрице полостей резко ускоряет графитизацию, поскольку скорость роста графитных включений в полостях определяется уже диффузией относительно подвижных атомов углерода.

Ускоренная графитизация обнаружена в пористых металло-керамических железо-углеродистых композициях (3), а также при отжиге белых чугунов с закалочными трещинами (4), с усадочными порами (5) и на поверхности образцов (6).

Очень большое влияние на графитизацию чугуна и стали оказывает кремний. Увеличение концентрации кремния резко ускоряет образование зародышей графита и их рост (7). Ускорение зарождения обычно объясняется тем, что кремний, входя в состав карбида, увеличивает его неустойчивость, что и облегчает «распад» карбида. Ускорение же роста объясняется тем, что кремний облегчает диффузионный перенос углерода в матрице (8).

Эти объяснения, однако, плохо увязываются с экспериментальными данными. Надежно установлено, что с повышением содержания кремния коэффициент диффузии углерода в аустените уменьшается (9) и что крем-

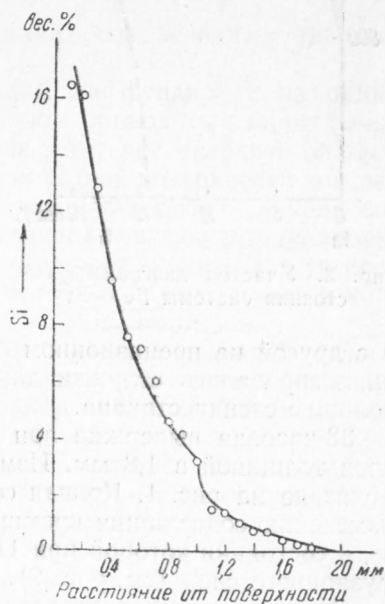


Рис. 1. Распределение кремния по толщине диффузного образца

ний, распределяясь между фазами, концентрируется в твердом растворе, а не в карбиде (10).

Кроме того, из приведенных раньше данных (1, 2) следует, что поскольку узким звеном процесса зарождения графита и его роста является удаление металлических атомов, постольку влияние кремния на графитизацию должно быть связано, прежде всего с его влиянием на передвижку атомов железа в матрице.

В настоящей работе делается попытка вскрыть механизм этого влияния.

При исследовании интерметаллической диффузии в нескольких двойных системах (медь — никель, серебро — золото, медь — латунь) было обнаружено явление образования мелких пор (11-13). Поры создаются в диффузионной зоне со стороны более легкоплавкого металла.

Образование пор обусловлено тем, что при взаимной диффузии переход атомов через исходную границу некомпенсирован. Более подвижные при данной температуре атомы легкоплавкого компонента чаще переходят через исходную границу, чем атомы более тугоплавкого компонента. В результате этого в диффузионной зоне со стороны легкоплавкого компонента кристаллы «пересыщаются» вакансиями. В результате чего в диффузионной зоне зарождаются и растут поры.

Можно было ожидать, что и в железных сплавах образуются такие поры.

В настоящей работе для исследования образования диффузионных микропор была выбрана система Fe—Si. Были взяты кальбаумский кремний и армко-железо с 0,03% С, 0,13% Мп, 0,021% S, 0,008% Р и следами кремния.

В цилиндрический стакан из армко-железа запрессовывался кремний в виде пудры. Стакан закрывался пробкой с нарезкой и затем выдерживался 38 час. при 1100° в трубчатой силитовой печи в токе водорода. После охлаждения образец разрезался: одна часть после шлифовки и полировки исследовалась под микроскопом,

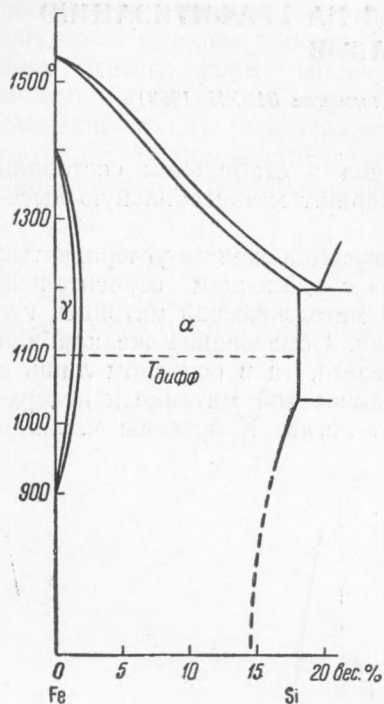


Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы Fe—Si

а с другой на прецизионном станке последовательно снималась и затем анализировалась стружка для установления распределения кремния по толщине стенки стакана.

38-часовая выдержка при 1100° привела к созданию диффузионного слоя толщиной в 1,8 мм. Изменение концентрации кремния в этом слое показано на рис. 1. Кривая состоит из двух ветвей: левая соответствует изменению содержания кремния в кристаллах α -фазы, а правая — в γ -фазе, в состоянии которой при 1100° находится низкокремнистая часть диффузионного слоя (см. рис. 2).

Микроскопическое исследование показало, что диффузионный слой состоит из столбчатых кристаллов кремнистого феррита, причем высококремнистая часть этого феррита содержит поры, в большинстве своем имеющие округанку (см. рис. 3).

Из полученных данных следует, что при диффузии кремния в химически неоднородном твердом растворе кремния в железе в высококремнистой зоне зарождаются и растут микропоры. Как и в указывавшихся выше системах, в системе Fe—Si образуются твердые растворы замещения с

плотной атомной упаковкой, в которых передвижка атомов осуществляется, главным образом, за счет вакансий. Диффузия кремния в железе происходит быстрее, чем самодиффузия атомов железа. Высококремнистая зона диффузионного слоя теряет при длительной выдержке больше атомов кремния, чем приобретает атомов железа, и таким образом пересыщается вакансиями. В результате в ней зарождаются и растут поры.

Таким образом, экспериментально показано, что перераспределение концентрации кремния в твердом растворе в железе может привести к образованию микропор в твердом растворе.

На основании этих данных механизм влияния кремния на зарождение графита в железных сплавах, содержащих карбидную фазу, представляется следующим.

При нагревании сплава происходит частичное растворение карбида в твердом растворе, а следовательно, происходит перекристаллизация части карбидной фазы в твердый раствор (аустенит или феррит). В сплавах с кремнием твердый раствор становится химически неоднородным: та его часть, которая образовалась из карбида, содержит значительно меньше кремния, чем исходный твердый раствор.

Вследствие этой неоднородности кремний диффундирует из одних участков твердого раствора в другие, что должно приводить к зарождению диффузионных микропор. Зарождаются они там, где твердый раствор обедняется кремнием, т. е. прежде всего на исходной поверхности контакта карбида с твердым раствором, где в начале растворения карбида создается наибольший перепад концентрации кремния в твердом растворе.

В процессе зарождения и роста микропоры могут заполняться углеродом, поступающим из пересыщенного углеродом твердого раствора и карбида, и таким образом зарождаются включения графита.

Микроскопическое исследование начавших графитизироваться образцов чугуна и стали показывает, что большинство зарождающихся графитных включений, действительно, располагается на исходной межфазовой (А/К или Ф/К) поверхности.

Механизм ускоряющего влияния кремния на дальнейший рост графитных включений был рассмотрен раньше⁽¹⁴⁾ и связан с ускорением отвода атомов металлической матрицы от фронта графитизации.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
22 XII 1953

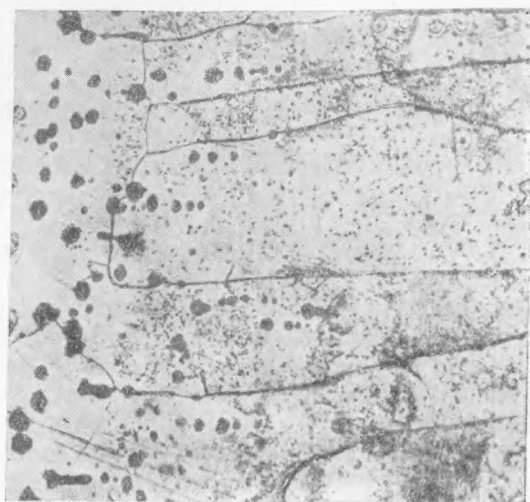


Рис. 3. Структура высококремнистой части диффузионного слоя. $\times 100$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, ДАН, 72, № 5 (1950). ² К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, И. Г. Хейфец, Литейное производство, 1 (1952). ³ В. И. Лихтман, И. Н. Смирнова, ДАН, 86, № 6 (1952). ⁴ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, ДАН, 82, № 3 (1952). ⁵ К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, Литейное производство, 7 (1952). ⁶ К. П. Бунин, И. В. Салли, ДАН, 83, № 6 (1952). ⁷ Г. Н. Троицкий, Свойства чугуна, 1941. ⁸ М. М. Заклад-

ный, С. А. Салтыков, Новейшие работы по ковкому чугуну, 1934. ⁹ L. Darken, *Metals Technology*, **15**, 6 (1948). ¹⁰ W. Owen, *J. Iron Steel Inst.*, Febr. (1951). ¹¹ R. Barnes, *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 7, 391 B (1952). ¹² R. Balluffi, B. Alexander, *J. Appl. Phys.*, **23**, 11 (1952). ¹³ R. Balluffi, B. Alexander, *J. Metals*, **4**, 2 (1952). ¹⁴ К. П. Бунин, М. А. Кристал, Докл. АН УССР, **3** (1950).