

В. Ю. Данільченко, В. Ф. Мазанко, В. В. Тарасов, О. В. Філатов,  
В. Є. Яковлев

## Дифузійні характеристики вуглецю у фазонаклепаному залізомарганцевому сплаві

(Представлено академіком НАН України А. П. Шпаком)

*Значне прискорення дифузійної рухливості вуглецю циклічними  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -мартенситними перетвореннями в залізомарганцевому сплаві визначалося одно- і двовимірними дефектами кристалічної ГЦУ  $\varepsilon$ -мартенситу, що формувалися в процесі цих перетворень (дислокації, малокутові дислокаційні субмежі, дефекти пакування). Максимальний приріст коефіцієнта дифузії вуглецю спостерігався при умовах термоциклування, коли фіксували основний приріст кількості дефектів кристалічної будови.*

Мартенситні перетворення, реалізовані за зсувним бездифузійним механізмом, істотно прискорюють дифузію атомів заміщення і втілення в ревертованій вихідній фазі [1–5]. Інтенсифікація дифузійних процесів пов'язана з тим, що в процесі прямих і зворотних мартенситних перетворень формувалася значна кількість дислокацій та виникали додаткові субмежі фрагментів і деформаційних двійників, в області яких мав місце прискорений перенос атомів. За низьких температур (нижче  $0,5T_{пл}$ ) надлишкові дефекти кристалічної будови, внесені мартенситними перетвореннями, здатні підвищити дифузійну рухливість атомів на кілька порядків.

В залізомарганцевих сплавах протікають  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -(ГЦК-ГЦУ-ГЦК) мартенситні перетворення, в результаті яких густина дислокацій в аустенітній фазі підвищується на порядок [6]. Різниця в підвищенні густини дислокацій порівняно з  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ -перетвореннями викликана різною величиною об'ємного ефекту  $\gamma$ - $\alpha$ - і  $\gamma$ - $\varepsilon$ -перетворень (3–4% і 1,75% відповідно). У залізомарганцевому ревертованому аустеніті з низькою енергією дефектів пакування багаторазові  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворення викликали накопичення хаотичних дефектів пакування, але не приводили до фрагментації структури і формування додаткових субмеж. Значна різниця структурного стану і ступеня дефектності кристалічної ґратки фазових складових, сформованих в результаті  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ - і  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень, веде до необхідності додаткового дослідження впливу мартенситних  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень на закономірності дифузії в сплавах з низькою енергією дефектів пакування. Метою цієї роботи є дослідження методом радіоактивних ізотопів впливу циклічних  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -мартенситних перетворень на дифузійні характеристики атомів вуглецю у залізомарганцевому сплаві.

Дослідження проведено на сплаві Г18С2, в якому в результаті термоциклування при участі  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень утворювалося більше 90% мартенситної  $\varepsilon$ -фази. Це дозволило досягти високого ступеня фазового наклепу від  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень. Радіоактивний ізотоп вуглецю  $^{14}\text{C}$  наносили на поліровану поверхню зразка розміром  $10 \times 10 \times 5$  мм у процесі цементації при температурі  $800^\circ\text{C}$  з використанням карбюризатора, що містив сполуку  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ . Циклічні прямі  $\gamma$ - $\varepsilon$ - і зворотні  $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворення в сплаві з покриттям  $^{14}\text{C}$  реалізували в процесі періодичних охолоджень у рідкому азоті та наступних нагрівань у соляній ванні при температурі  $350^\circ\text{C}$ . Об'ємну долю  $\varepsilon$ -фази вимірювали рентгенівським методом

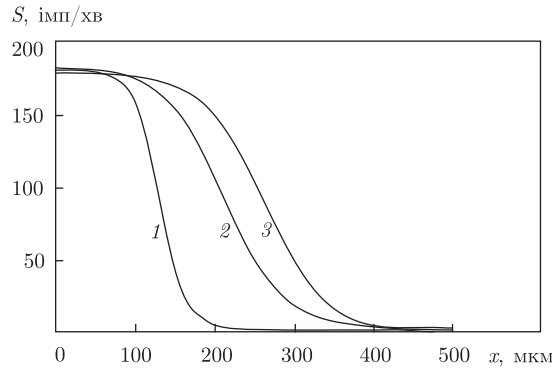


Рис. 1. Концентраційний розподіл радіоізоотопу  $^{14}\text{C}$  за глибиною в фазонаклепаному сплаві: 1, 2, 3 — після 10, 100 і 500  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -перетворень, відповідно

на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 при відношенні інтегральної інтенсивності дифракційних рефлексів  $(111)_\gamma$  і  $(002)_\varepsilon$  і при врахуванні кристалографічних факторів повторюваності зазначених площин. Після  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень проводили тривалий дифузійний відпал фазонаклепаних сплавів при 100 і 200 °С. Після термоцикування сплав при кімнатній температурі перебував у двофазному  $\gamma + \varepsilon$ -стані. Це означало, що дифузійне проникнення вуглецю в процесі відпалів відбувалося переважно по ГЦУ кристалічній ґратці (80–90%  $\varepsilon$ -фази). З цієї причини слід вважати, що дифузійні характеристики вуглецю відносилися, в основному, до  $\varepsilon$ -мартенситу. Розподіл атомів вуглецю за глибиною визначали методом зняття шарів з вимірюванням  $\beta$ -активності радіоізоотопу  $^{14}\text{C}$ . Коефіцієнт дифузії вуглецю  $D$  обчислювали за формулою:

$$D = -\frac{1}{4\tau \operatorname{tg} \alpha},$$

де  $\alpha$  — кут нахилу прямої до осі абсцис у графіках залежностей  $\ln(S/x)$  від  $x^2$ ;  $\tau$  — час дифузійного відпалу;  $S$  — інтенсивність радіоізоотопу  $^{14}\text{C}$ ;  $x$  — глибина проникнення атомів вуглецю.

Глибина проникнення атомів вуглецю після дифузійних відпалів помітно зростала зі збільшенням кількості попередніх циклів перетворення, тобто зі збільшенням ступеня фазового наклепу (рис. 1). Розрахунки показали, що після першого циклу  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -перетворень коефіцієнт дифузії вуглецю при температурах 100 і 200 °С дорівнював, відповідно,  $1,7 \cdot 10^{-11}$  і  $2,3 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Збільшення кількості  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -циклів ( $N$ ) до ста викликало підвищення коефіцієнта дифузії в 2,5–3,2 рази. Подальше збільшення кількості циклів до 200 викликало додаткове, менш значне, підвищення величини  $D$  і відхилення залежності  $D(N)$  від лінійної. В результаті 500  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -циклів коефіцієнт дифузії при температурах 100 і 200 °С збільшився, відповідно, у 3,2 і 4 рази (рис. 2).

Для порівняння слід відзначити, що для титану приріст коефіцієнта самодифузії  $\Delta D$  як у низькотемпературній  $\alpha$ -модифікації, так і у високотемпературній  $\beta$ -модифікації, приблизно лінійно залежав від кількості циклів мартенситних  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворень [7]. Зазначена різниця у величині  $\Delta D$  для випадків  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ - та  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворень відповідно у залізо-марганцевих сплавах і титані пов'язана із природою дефектів структури, що генеруються перетвореннями різного типу.

Різниця між величиною коефіцієнта дифузії при 100 і 200 °С виявилася достатньою для визначення енергії активації дифузії  $E$ . Величина  $E$  монотонно зменшувалася при збільшен-

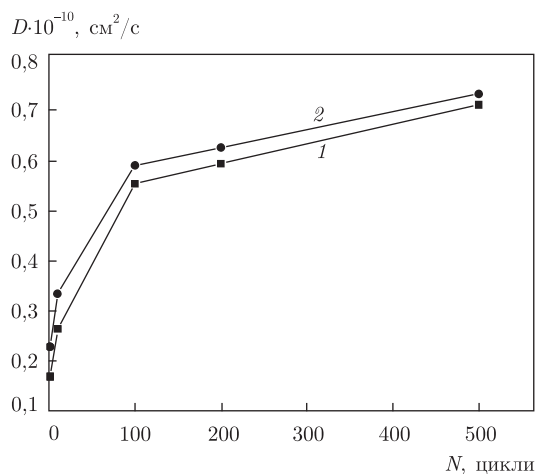


Рис. 2. Залежність коефіцієнта дифузії вуглецю від кількості  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -перетворень: 1, 2 — при температурах дифузійного відпалу 100 і 200 °С, відповідно

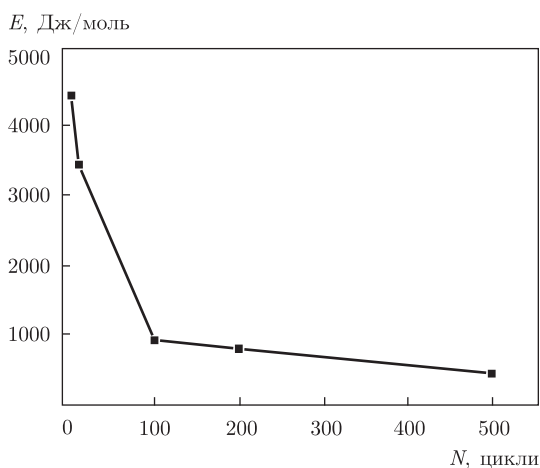


Рис. 3. Залежність енергії активації дифузії вуглецю від кількості  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -перетворень

ні кількості  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -перетворень (рис. 3). Основна зміна  $E$  (приблизно в 4 рази) відбувалася при збільшенні кількості циклів до ста.

При аналізі причин інтенсифікації дифузійної рухливості вуглецю у фазонаклепаному сплаві Г18С2 необхідно враховувати можливість реалізації двох різних механізмів дифузії вуглецю. Перший механізм пов'язаний із власне структурною перебудовою і супутнім поширенням напружень розтягу і стиснення внаслідок об'ємного ефекту мартенситного перетворення. Про реалізацію цього механізму свідчать результати таких дослідів. Вимірювали глибину проникнення ізотопу  $^{14}\text{C}$  після цементації і циклів  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень без наступного дифузійного відпалу. Виявилось, що після 10 і 50 циклів перетворень глибина проникнення вуглецю збільшилася відповідно на 6 і 30 мкм. Ріст глибини проникнення при умові повторення циклів перетворень вказує на можливість акумуляції внутрішніх напружень, які індукували додаткову дифузію вуглецю. Це означало, що саме наявність мартенситного перетворення підвищувала рухливість атомів вуглецю. Цей механізм є переважно атермічним.

Інший механізм дифузії вуглецю був реалізований в результаті дифузійних відпалів, наступних після циклів мартенситних перетворень. Він визначався особливостями структурного стану, зокрема сформованими в результаті циклічних  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень додатковими дефектами кристалічної будови, які виявилися шляхами прискореної дифузії.

Відомо, що в результаті зворотного  $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворення в залізомарганцевих сплавах густина дислокацій в ревертованому аустеніті підвищувалася приблизно на порядок [6]. Для порівняння відзначимо, що зворотне  $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення в залізонікелевих сплавах призводило до більш значного підвищення густини дислокацій у вихідній фазі (на три порядки) [8]. Така значна різниця в густині дислокацій була пов'язана з різною величиною об'ємного ефекту  $\gamma$ - $\epsilon$ - і  $\gamma$ - $\alpha$ -мартенситних перетворень у залізомарганцевих і залізонікелевих сплавах відповідно. Ці перетворення супроводжувалися збільшенням питомого об'єму відповідно на 3–4 і 1,75%. Акомодатійні процеси, викликані зміною форми і питомого об'єму кристалів, що перетворюються, визначили появу надлишкових дислокацій у вихідній фазонаклепаній фазі. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що подальше збільшення кількості  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень до сотень циклів не викликало помітного підвищення густини дислокацій [11].

Експериментально встановлено [7], що нижче за температуру  $0,5 T_{пл}$  дифузія як атомів заміщення, так і атомів втілення в об'ємі кристалічної ґратки відбувалася в основному по дислокаціях, межах зерен, субмежах фрагментів та інших дефектах кристалічної будови. Це означає, що інтенсифікація дифузії вуглецю після першого цикла  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень повністю визначалася зростанням густини дислокацій у вихідній  $\gamma$ -фазі. Внаслідок зсувного характеру прямого  $\gamma$ - $\epsilon$ - і зворотного  $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень і наслідування дислокацій ревертованого аустеніту мартенситною фазою можна спостерігати збільшення коефіцієнта дифузії в ревертованому аустеніті, а також в  $\epsilon$ -мартенситі, який утворювався при наступному охолодженні. В подальшому ріст величини  $D$  в результаті багаторазового термоцикування вже є незначним у відповідності з незначним приростом густини дислокацій. При цьому в залізомарганцевих сплавах у результаті  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень не спостерігали формування висококутових меж аустенітних зерен, як це мало місце в залізонікелевих сплавах в результаті  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ -перетворень [8, 9]. Проте в результаті багаторазових  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень у дослідженному сплаві виникали малокутові дислокаційні межі, які можна характеризувати величиною розорієнтації кристалічної ґратки. Розорієнтацію ґратки  $\epsilon$ -мартенситу фазонаклепаного сплаву Г18С2 вимірювали за величиною азимутального розмиття рефлексу  $(101)_\epsilon$   $\epsilon$ -фази на дифракційній картині від монокристалічних зразків. Виявилося, що кут максимальної розорієнтації ґратки монотонно зростає при збільшенні кількості  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень і досягав величини  $(13\text{--}15)^\circ$  в результаті 80–100 таких термоциклів. Подальше термоцикування внаслідок високої структурної зворотності  $\epsilon$ - $\gamma$ -переходів не призводило до росту кута розорієнтації. Слід зазначити, що кут розорієнтації не перевищував величину  $15^\circ$ , яка приписується великокутовим межах зерен. Очевидно, що межі розорієнтованих ділянок кристалічної ґратки, як і інших структурних дефектів, можна вважати шляхами прискореної дифузії.

Рентгенівські дослідження, проведені в цій роботі та раніше в роботах [10, 11], а також електронно-мікроскопічні дослідження [12] показали, що в результаті циклічних  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -перетворень у ревертованому аустеніті і  $\epsilon$ -мартенситі залізомарганцевих сплавів із низькою енергією дефектів пакування формувалися хаотичні дефекти пакування (ХДП) по кристаліграфічній площині  $\{001\}_\epsilon$ . В результаті багаторазових  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\gamma$ -циклів ХДП мали здатність до накопичення.

Дифракційний експеримент показав, що після першого циклу перетворень у  $\varepsilon$ -мартенситі кількість ХДП ( $\alpha$ ) становила 0,07. Величина  $\alpha$  зростала при збільшенні кількості циклів перетворень. Після 100 таких циклів величина  $\alpha$  досягала значення 0,014 і в результаті подальшого збільшення кількості циклів до 500 зростала неістотно. Така зміна ймовірності ХДП корелювала із ростом коефіцієнта дифузії вуглецю при низьких температурах у результаті збільшення кількості циклічних мартенситних перетворень (див. рис. 2). Основне посилення дифузійної рухливості вуглецю в результаті термоцикування спостерігали в інтервалі збільшення кількості  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень до ста, в якому ймовірність ХДП помітно зростала. Накопичення ХДП до величини 0,02 призвело до підвищення коефіцієнта дифузії вуглецю при температурі (100–200) °С приблизно у 4 рази. Очевидно, що вплив інших дефектних елементів структури в цьому інтервалі (дислокацій, меж розорієнтованих ділянок кристалічної ГЩУ гратки) був меншим. Цими експериментами вперше показано, що фазовий наклеп від  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворень, в результаті яких відбувалися генерація і подальше накопичення ХДП, здатний значно прискорювати дифузію атомів втілення.

Крім описаних дефектних елементів структури, важливим чинником інтенсифікації дифузійних процесів є також зміна фазового складу фазонаклепаного сплаву у процесі термоцикування. Фазовий аналіз дослідженого сплаву показав, що охолодження в рідкому азоті після першого  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворення призвело до утворення 56% мартенситної  $\varepsilon$ -фази. При збільшенні кількості термоциклів об'ємна частка  $\varepsilon$ -мартенситу зростала і досягала 90% в результаті 100  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -перетворень. Підвищення об'ємної частки  $\varepsilon$ -мартенситу на 40% і більше можна розглядати як чинник підвищення дифузійної рухливості атомів заміщення і втілення, позаяк дифузійні процеси в об'ємі  $\varepsilon$ -мартенситу із ГЩУ кристалічною граткою протікають інтенсивніше порівняно із аустенітом, що має кристалічну ГЦК гратку із більшою щільністю атомної упаковки. Внаслідок цього вклад дифузії вуглецю по кристалічній ГЦК гратці залишкового аустеніту в інтегральний дифузійний потік при збільшенні кількості  $\gamma$ - $\varepsilon$ - $\gamma$ -циклів зменшувався у відповідності із зменшенням його об'ємної частки. Відомо, що ХДП утворюються одночасно із утворенням  $\varepsilon$ -мартенситу. Зникають вони при температурі зворотного  $\varepsilon$ - $\gamma$ -мартенситного перетворення. Через це дифузія атомів сплаву після закінчення  $\varepsilon$ - $\gamma$ -перетворення буде прискорюватися значно менше, ніж в  $\varepsilon$ -мартенситі, що завжди містить певну кількість ХДП.

Таким чином, значне прискорення дифузійної рухливості вуглецю циклічними  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -мартенситними перетвореннями в залізомарганцевому сплаві характеризувалося двома різними механізмами — атермічним, що визначався самим мартенситним перетворенням, та механізмом термічно активованої дифузії одно- і двовимірними дефектами кристалічної будови ГЩУ  $\varepsilon$ -мартенситу, що формувалися в процесі цих перетворень (дислокації, малокутові дислокаційні субмежі, хаотичні дефекти пакування). Останній механізм реалізувався при дифузійному відпалі фазонаклепаного сплаву. Максимальний приріст коефіцієнта дифузії вуглецю спостерігали при умові термоцикування, коли фіксували основний приріст густини дефектів кристалічної будови.

Істотне прискорення дифузійної рухливості вуглецю при низьких температурах циклічними мартенситними  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -перетвореннями можна використовувати для інтенсифікації процесів цементації залізомарганцевих сплавів.

1. Брик В. Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. – Киев: Наук. думка, 1985. – 232 с.
2. Баранов А. А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов. – Киев: Наук. думка, 1974. – 230 с.

3. Bose S. K., Grabke H. I. Diffusion coefficient of carbon in Fe-Ni austenite in the temperature range 950–1100 °C // Z. Metallk. – 1978. – **69**, No 1. – P. 8–15.
4. Мазанко В. Ф., Лариков Л. Н., Фальченко В. М., Коблова Э. А. Термодинамические свойства таллия // Укр. физ. журн. – 1966. – **11**, № 2. – С. 212–216.
5. Брик В. Б., Кумок А. М., Николин Б. И., Фальченко В. М. Влияние фазовых превращений на диффузионную подвижность атомов в железомарганцевых и кобальтовых сплавах // Металлы. – 1981. – **5**, № 4. – С. 131–135.
6. Лысак Л. И., Николин Б. И. Физические основы термической обработки стали. – Киев: Техніка, 1975. – 304 с.
7. Герцирикен Д. С., Малышев К. А., Сагарадзе В. В. и др. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе. – Москва: Наука, 1982. – 260 с.
8. Sagaradze V. V., Danilchenko V. E., L'Heritier Ph., Shabashov V. A. The structure and properties of Fe-Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of gamma-alpha-gamma transformations // Materials. Science and Engineering. – 2002. – **A337**. – P. 146–159.
9. Богачев И. Н., Еголаев В. Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. – Москва: Металлургия, 1973. – 295 с.
10. Вишняков Я. Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. – Москва: Металлургия, 1970. – 295 с.
11. Петров Ю. Н. Дефекты и бездиффузионное превращение в стали. – Киев: Наук. думка, 1978. – 262 с.

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 15.07.2010

**V. E. Danilchenko, V. F. Mazanko, V. V. Tarasov, A. V. Filatov, V. E. Iakovlev**

### **Carbon diffusion characteristics of phase-hardened iron-manganese alloy**

*A significant carbon diffusion mobility acceleration as a result of cyclic  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -martensitic transformations in iron-manganese alloy is determined by one- and two-dimensional structure defects of  $\varepsilon$ -martensite with face-centered close-packed lattice. Such defects (dislocations, low angle sub-boundaries of dislocations, chaotic stacking faults) were formed during cyclic  $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -martensitic transformations. A maximum carbon diffusion coefficient increase was observed under thermocycling, when the maximum increase of lattice defects was fixed.*