

В.Ю. Данільченко, В.Ф. Мазанко, В.Є. Яковлев

ДИФУЗІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГЛЕЦЮ У ФАЗОНАГАРТОВАНОМУ СПЛАВІ H32

За допомогою рентгенівського методу з використанням гострофокусного пучка та методу радіоактивних ізотопів ^{14}C показано, що в нанофрагментованій структурі сплаву H32, сформованій $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -мартенситними перетвореннями, дифузійна рухливість атомів вуглецю суттєво підвищувалася. Використання рентгенівського методу для визначення коефіцієнта дифузії дозволило виділити складові дифузії по кристалічній ґратці аустенітної і мартенситної фаз.

Ключові слова: дифузія, дефекти кристалічної будови, мартенситне перетворення, дифракція, концентрація, метод радіоактивних ізотопів, рентгенівський метод.

Вступ

Дефекти кристалічної будови в металах і сплавах здатні суттєво підвищити (на порядки) дифузійну рухливість атомів за температур, нижчих $0,5T_{\text{пл}}$ [1]. У Fe-Ni сплавах реалізуються γ - α - γ -мартенситні перетворення, що супроводжуються структурною перебудовою кристалічних ґраток ГЦК-ОЦК-ГЦК і призводять до формування складної системи дефектів будови. В результаті циклічних γ - α - γ -перетворень густина дислокацій у ревертованому аустеніті підвищувалася на три порядки. Внаслідок цього дифузійна рухливість атомів нікелю і заліза в ревертованому аустеніті Fe-Ni сплавів суттєво зростала [2]. При цьому коефіцієнти дифузії збільшувалися і за температури 400°C відповідали коефіцієнтам стаціонарної дифузії за температури 900°C . На прискорення дифузії впливали два чинники – висока густина дислокацій та додаткові малокутові субмежі розорієнтованих нанофрагментів разом з субмежами деформаційних двійників, що сформувалися в результаті γ - α - γ -циклів. Низькотемпературна аномалія дифузії у залізонікелевому сплаві після циклічних γ - α - γ -перетворень виявилася аналогічною до описаної в літературі аномалії дифузії в нанокристалічних матеріалах, отриманих методами газоконденсації, електроосадження та інтенсивної пластичної деформації [3-6].

Зазначені результати щодо дифузійних характеристик як атомів заміщення, так і атомів впровадження (вуглецю) були отримані методом радіоактивних ізотопів і відносилися до дифузії в області дефектів кристалічної будови [7-14].

Постановка задачі

В цій роботі рентгенівським методом та методом радіоактивних ізотопів проведено дослідження дифузійних характеристик атомів вуглецю у Fe – 32 мас.% Ni сплаві, в якому за допомогою циклічних γ - α - γ -мартенситних перетворень було створено фрагментовану структуру наномасштабного рівня з високою густиною дислокацій.

Експеримент та результати

Дослідження проводили на Fe – 32 мас.% Ni сплаві, який мав аустенітну структуру за кімнатної температури. Пряме γ - α -перетворення в сплаві відбувалося в результаті охолодження в рідкому азоті, а зворотне α - γ - в результаті наступного нагрівання в соляній ванні за температури 420°C . Температурні інтервали протікання

прямого і зворотного мартенситних перетворень визначали диференційним магнітометричним методом. Металографічні спостереження проводили на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-200CX1.

Для нанесення на відполіровану поверхню сплаву вуглецю (цементації) виготовляли порошкову суміш, до якої входив стандартний карбюризатор, що містив BaCO_3 . Зразки сплаву поміщали у спеціальну ампулу, яку заповнювали сумішшю. Ампулу витримували за 900°C 30 хвилин.

У сплаві з нанесеним шаром вуглецю реалізували циклічні γ - α - γ -перетворення. Після цього проводили ізотермічні дифузійні відпали за 100°C . Кількість вуглецю в аустенітній фазі за глибиною вимірювали рентгенівським методом за величиною параметру кристалічної ґратки. Для підвищення локальності рентгенівського методу використовували рентгенівську трубку із гострим фокусом діаметром 30 мкм (рентгенівський апарат УРС-002). Дифракційну картину реєстрували фотометодом. Профіль рефлексів записували на автоматизованому мікрофотометрі. Для підвищення точності вимірювання a_γ на циліндричний зразок наносили тонкий шар порошку молібдену.

Після охолодження в рідкому азоті сплав містив 85% мартенситної фази. Багаторазові γ - α - γ -перетворення не призводили до значної стабілізації ревертованого аустеніту по відношенню до наступного γ - α -перетворення. Після десяти циклів γ - α - γ -перетворень кількість мартенситної фази при охолодженні в рідкому азоті зменшилася на (5-7)%, а після 100 циклів – на (10-13)%. Незначне зменшення кількості мартенситної фази за умов багаторазового термоциклування дозволило досягти високого ступеню фазового нагартування ревертованого аустеніту від γ - α - γ -перетворень і сформуванню високодисперсних розорієнтованих фрагментів γ -фази.

Електронномікроскопічні дослідження показали, що після першого γ - α - γ -переходу густина дислокацій в ревертованому аустеніті збільшилася від 10^8 до 10^{11} cm^{-2} , що відповідає [15]. Повторення γ - α - γ -переходів несуттєво підвищувало густину дислокацій, досягнуту після першого циклу. При цьому в ревертованому аустеніті виникали фрагменти, розміри яких зменшувалися за збільшення кількості γ - α - γ -переходів, тобто при підвищенні ступеню фазового наклепу. Раніше [16] було показано, що на початковій стадії термоциклування (3-5 циклів) спостерігали збільшення азимутального розмиття аустенітних рефлексів і наступне розбиття рефлексів на кілька складових уже після 5-8 термоциклів. Азимутальне розмиття свідчило про утворення додаткових субмеж з наступним формуванням фрагментів. У результаті багаторазових термоциклів розмір фрагментів досягав наномасштабного рівня – значна об'ємна частка фрагментів мала розмір у межах 80–150 нм. Це означало, що в процесі термоциклування формувалася деяка кількість великокутових меж фрагментів, які таким чином перетворювалися уже в дисперсні зерна γ -фази. Важливо зазначити, що формування зерен із великокутовими межами відбувалося уже на перших 3-10 циклах γ - α - γ -перетворень. Наявність субструктурних елементів із прямими межами свідчила про утворення деформаційних двійників фазонаклепаного аустеніту, кількість яких росла із збільшенням ступеню фазового наклепу внаслідок накопичення внутрішніх напружень у ревертованій γ -фазі. Таким чином, в результаті багаторазових циклів γ - α - γ -перетворень у ревертованому аустеніті значно підвищувалася густина дислокацій, формувалися фрагменти наномасштабного рівня (нанофрагментація) із додатковими малокутовими субмежами, дисперсні зерна із великокутовими межами та деформаційні двійники.

Рентгенівські дослідження показали, що після цементації параметр a_γ кристалічної ґратки аустеніту був збільшений. За величиною параметру a_γ зробили висновок, що

кількість вуглецю в γ -твердому розчині приповерхневого шару сплаву досягала 0,8 мас. %. В результаті зняття шарів було виявлено, що кількість розчиненого вуглецю монотонно спадала за глибиною. На глибині 800 мкм в γ -твердому розчині було розчинено не більше 0,05 мас.%. Розчинення вуглецю в аустеніті давало можливість реалізувати його дифузійне проникнення в процесі наступного відпалу за механізмом як об'ємної дифузії, так і дифузії дефектами кристалічної будови.

Для підсилення впливу мартенситних перетворень на дифузійні процеси у сплав з цементованим шаром здійснювали сто циклів γ - α - γ -переходів. Після цього проводили дифузійний ізотермічний відпал протягом 1000 годин за 100°C в γ - і γ + α -станах.

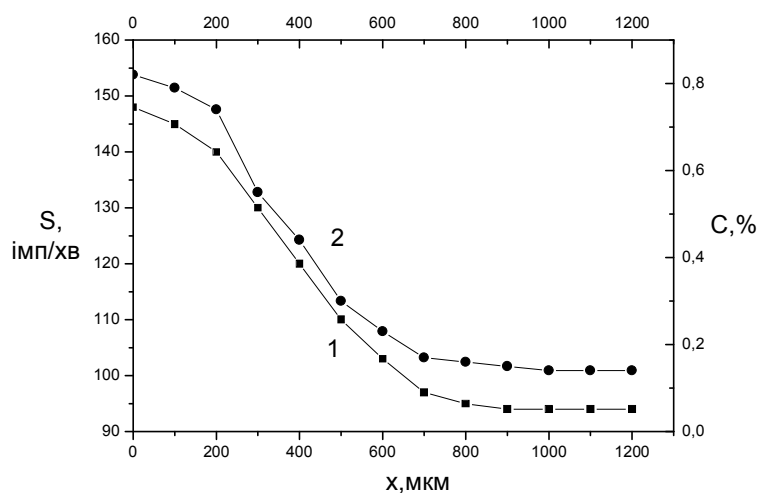


Рис. 1. Концентраційний розподіл вуглецю за глибиною проникнення в γ -стані: 1, 2 – криві, отримані методом радіоактивних ізотопів і рентгенівським методом відповідно. Шкала C, % відноситься до кривих 2.

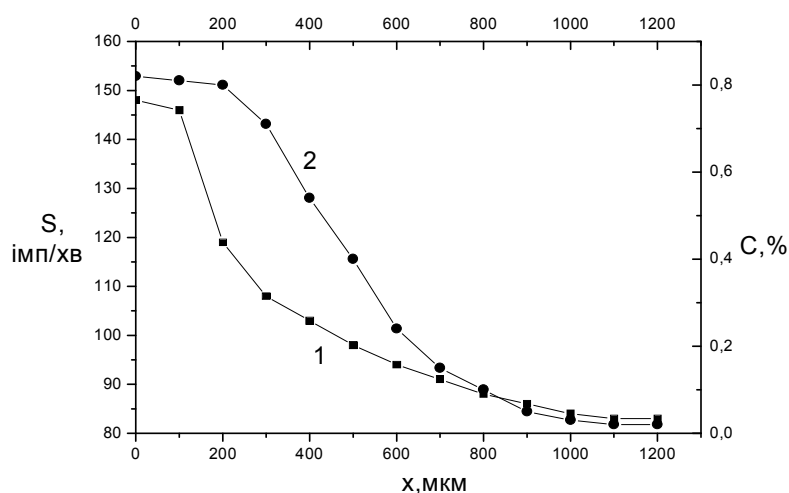


Рис. 2. Концентраційний розподіл вуглецю за глибиною проникнення в γ + α -стані: 1, 2 – криві, отримані методом радіоактивних ізотопів і рентгенівським методом відповідно. Шкала C, % відноситься до кривих 2.

Відпалений в $\gamma+\alpha$ - стані сплав нагрівали до кінця зворотного α - γ -перетворення. Це дало можливість отримати концентраційні криві розподілу вуглецю в ревертованому аустеніті сплавів, відпалених у γ - і $\gamma+\alpha$ -станах.

Параметр a_γ аустенітної ґратки вимірювали по торцю відпалених зразків. Він монотонно зменшувався до глибини ~ 1000 мкм. За величиною параметру a_γ вираховували зміну концентрації вуглецю по глибині. На рис. 1,2 представлені криві концентраційного розподілу вуглецю, отримані за допомогою методу радіоактивних ізотопів (криві 1) та рентгенівського методу (криві 2). Метод радіоактивних ізотопів дозволив виразити розподіл вуглецю за глибиною проникнення через зміну інтенсивності β -випромінювання ізотопу ^{14}C . Рентгенівський метод дозволив побудувати зміни концентрації вуглецю, розчиненого в ГЦК ґратці аустеніту. Криві, отримані різними методами, дещо відрізнялися. Дифузійний відпал загартованого сплаву у $\gamma+\alpha$ - стані призвів до більш високої концентрації вуглецю порівняно з відпалом в аустенітному сплаві (γ -стан).

Для підрахунку коефіцієнтів дифузії вуглецю будували залежності $\ln(S/x)$ від x^2 . Експериментальні точки лежали практично на прямій (рис. 3). Це дозволило по величині нахилу кривої до вісі абсцис визначити коефіцієнт дифузії за виразом (1):

$$D = -\frac{1}{4t \cdot \text{tg}\alpha}, \quad (1)$$

де t - тривалість дифузійного відпалу, α - кут нахилу прямої до вісі абсцис. Результати підрахунку коефіцієнтів дифузії наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Метод	Фазовий стан	D, cm^2/c
Метод радіоактивних ізотопів	$\gamma+\alpha$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
	γ	$1,29 \cdot 10^{-10}$
Рентгенівський метод	$\gamma+\alpha$	$1,41 \cdot 10^{-10}$
	γ	$0,9 \cdot 10^{-10}$

Коефіцієнт дифузії в аустенітному сплаві, підрахований за допомогою рентгенівського методу, виявився меншим в 1,43 рази за коефіцієнт, підрахований за допомогою методу радіоактивних ізотопів. Для загартованого сплаву в $\gamma+\alpha$ -стані коефіцієнт D був більшим в 2,20 рази. Лінійна екстраполяція величини D на високу температуру показує, що порівняно зі стаціонарною дифузією вуглецю значення коефіцієнтів відповідали температурі дифузійного відпалу (1000 – 1100)°C.

Таким чином, циклічні γ - α - γ - мартенситні перетворення призвели до суттєвого підвищення дифузійної рухливості вуглецю за низьких температур в результаті дифузії по дислокаціям, а також по додатковим субмежам нанофрагментів і деформаційних нанодвійників ревертованого аустеніту.

Насичення вуглецем сплаву у двофазному $\gamma+\alpha$ - стані виявилось більшим, ніж сплаву в γ -стані. Це свідчило про більшу дифузійну рухливість вуглецю в ОЦК ґратці мартенситу. Дифузія вуглецю в мартенситній ОЦК фазі була вищою порівняно з аустенітною ГЦК фазою за рахунок менш щільної упаковки ОЦК кристалічної ґратки.

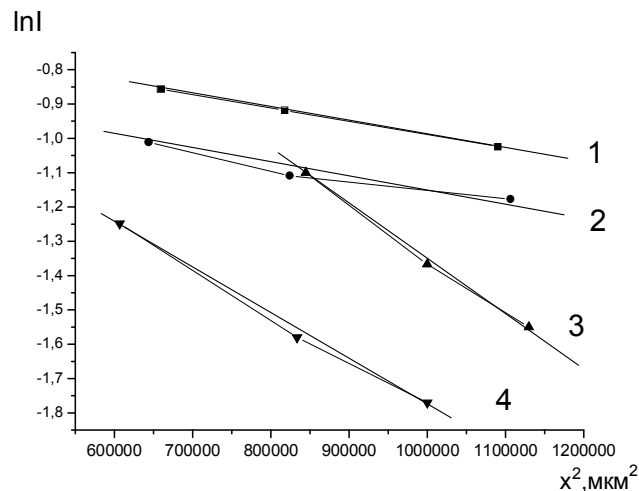


Рис. 3. Розрахункова залежність $\ln(S/x)$ від x^2 в γ - (1,3) і $\gamma+\alpha$ - (2,4) стані: 1, 2 – метод радіоактивних ізотопів; 3, 4 – рентгенівський метод.

Висновки

Таким чином, циклічні $\gamma \leftrightarrow \alpha$ - мартенситні перетворення призвели до суттєвого підвищення дифузійної рухливості вуглецю в γ - і α -твердих розчинах у локальному приповерхневому шарі метастабільного сплаву Н32 за низьких температур через інтенсифікацію дифузії по дислокаціям, додатковим субмежам розорієнтованих нанофрагментів і деформаційних нанодвійників ревертованого аустеніту, сформованих у результаті прямих γ - α - і обернених α - γ - мартенситних перетворень.

Коефіцієнт дифузії вуглецю, підрахований за рентгенівським методом, виявився меншим за коефіцієнт, підрахований в літературі за іншими методами. Це можна пояснити тим, що рентгенівський метод чутливий лише до об'ємної дифузії вуглецю по кристалічній ґратці. Таким чином, використання локального рентгенівського методу для визначення коефіцієнту дифузії дозволило виділити складову дифузії по кристалічній ґратці аустенітної і мартенситної фази.

Література

1. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
2. Данільченко В. Ю., Мазанко В. Ф., Яковлев В. Є. Вплив циклічних мартенситних перетворень на дифузію атомів заліза і нікелю в стопі Н32 // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2009. – Т. 31. – № 12. – С. 1621-1629.
3. Колобов Ю. Р., Валиев Р. З., Грабовецкая Г. П. и др. *Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов.* – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – V.48. – P. 1-29.
5. Валиев Р. З., Александров И. В. *Нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.* – М.: Логос, 2000. – 272 с.
6. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. *Кластерные и нанокристаллические материалы.* – Киев: Академперіодика, 2001.
7. Брик В. Б. *Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах.* – К.: Наукова думка, 1985. – 232 с.
8. 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. – № 1. – P. 8-15.

9. Лариков Л. Н., Фальченко В. М., Коблова Э. А. Термодинамические свойства таллия // УФЖ. – 1966. – 11. – № 2. – С. 212-216.
10. Брик В. Б., Кумок Л. М., Николин Б. И., Фальченко В. М. Влияние фазовых превращений на диффузионную подвижность атомов в железомарганцевых и кобальтовых сплавах // Металлы. – 1981. – №4. – С. 131-135.
11. Д. С. Герцрикен, М. Е. Гуревич, Ю. Н. Коваль и др. Термоциклическая обработка металлических изделий. – Ленинград: Наука, 1982.
12. Грузин П. Л., Кузнецов Е. В., Курдюмов Г. В. Влияние внутризеренной структуры аустенита на самодиффузию железа // ДАН СССР. – 1953. – Т. 93. – №6. – С. 1021-1023.
13. Герцрикен Д. С., Мазанко В. Ф., Тышкевич В. М., Фальченко В. М. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. – К.: РИО ИМФ, 2001. – 163 с.
14. Миронов В. М., Миронова Т. Ф., Коваль Ю. Н. и др. Диффузионные процессы в металлах и сплавах при мартенситных превращениях // Вестник СамГУ. – 2006. – Вып. 43, №3. – С. 134-145.
15. 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.
16. Волосевич П. Ю., Гиржон В. В., Данильченко В. Е. Влияние многократных γ - α - γ -переходов на структуру железоникелевых сплавов // МиТОМ. – 1990. – № 11. – С. 19-25.

Аннотация. *В.Е. Данильченко, В.Ф. Мазанко, В.Е. Яковлев. Диффузионные характеристики углерода в фазонаклепанном сплаве N32. Рентгеновским методом с использованием острофокусного пучка и методом радиоактивных изотопов показано, что в нанофрагментированной структуре сплава N32, сформированной $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -мартенситными превращениями, диффузионная подвижность атомов углерода значительно возросла в результате интенсификации диффузии по дислокациям, субграницам разориентированных нанофрагментов и деформационных нанодвойников ревертированного аустенита. Использование рентгеновского метода для определения коэффициента диффузии позволило выделить составляющие диффузии по кристаллической решетке аустенитной и мартенситной фаз.*

Ключевые слова: диффузия, дефекты кристаллического строения, мартенситное превращение, дифракция, концентрация, метод радиоактивных изотопов, рентгеновский метод.

Summary. *V.E. Danilchenko, V.F. Mazanko, V.E. Iakovlev. Diffusion characteristics of carbon in phase-hardened N32 alloy. Using X-rays method and method of radioactive isotopes it was shown that as a result of $\gamma \leftrightarrow \alpha$ - martensitic transformations the diffusion mobility of carbon atoms increased significantly as a result of the diffusion intensification on dislocations, sub-boundaries disoriented nanofragments and deformation nanotwins of reverted austenite nanostructure of the N32 alloy. Using X-ray method for determining the diffusion coefficient allowed to identify the diffusion components through the crystal lattice of the martensite and austenite phases.*

Keywords: diffusion, crystal structure defects, martensitic transformation, diffraction, concentration, method of radioactive isotopes, X-ray method.