

**В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, В.Ф.Поляков,
С.И.Семькин, Н.И.Падун, А.М.Шевченко**

Fe–C ДИАГРАММА И СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ СПЛАВОВ

С использованием модели жидкой элементарной ячейки приведена Fe–C диаграмма для жидкого состояния, с помощью которой можно качественно и количественно описать структуры метастабильной и стабильной жидкости. Показано, что стабильная диаграмма Fe–C сплавов учитывает не только ограничение растворимости углерода в жидком железе, но и процесс графитизации жидких метастабильных структур. Установлено, что в зависимости от температуры Fe–C сплавов наблюдаются полиморфные превращения в жидком состоянии.

Fe–C диаграмма, жидкое состояние, структура, качество, количество, полиморфизм, графитизация

Постановка задачи. Современное развития производства качественных сталей идет по пути снижения содержания углерода, рационального легирования, в т.ч. микролегирования, обеспечения необходимого соотношения составляющих структуры. В последнее время наблюдается переход к нанотехнологиям, обеспечивающим очень мелкие размеры зерен. Следствием всего этого является получение уникальных свойств стали.

Выплавка стали является первым этапом формирования структуры жидкого расплава. Поэтому изучение жидких структур стали является актуальным, о чем свидетельствует и непрерывно увеличивающееся на протяжении последних сорока лет количество исследований на эту тему. Однако, имеющиеся литературные и экспериментальные данные не дают полного качественного, а тем более количественного, представления о структуре жидкого расплава. Нет и достаточно объективного представления о структуре расплава на известной диаграмме Fe–C состояния, которая уже на протяжении столетий является базовой для разработки различных марок стали и чугунов.

В исследованиях всегда подчеркивается важность углерода в процессах структурообразования. На это это указал еще в 1868 году Д.К.Чернов [1], которым было установлено, что углерод в жидком металле присутствует в разных формах: в виде графита, чистого углерода и в виде структурных соединений с железом. Им же отмечено, что углерод может легко переходить от из одной модификации в другую. В этой связи изучение влияния углерода на процесс формирования жидкой структуры Fe–C сплавов является актуальным и представляет как теоретический, так и практический интерес. .

Целью работы является изучение влияния углерода на структурообразование в жидких Fe–C сплавах и нанесение полученных структурных параметров диаграмму Fe–C сплавов.

Состояние вопроса. Исходя из того, что жидкости представляют собой промежуточное между газообразным и твердым состоянием и, как это общепринято, характеризуются набором различных по иерархии размеров частиц, двигающихся в межчастичных пространствах, в их структуре, согласно [2] должны наблюдаться признаки как газообразного, так и твердого состояний.

Признаками газообразного состояния железа должны, очевидно, являться межчастичные пространства и неупорядоченные атомы железа с его характеристиками как химического элемента №26 в Периодической системе элементов – атомной массой и электронной структурой. Нетрудно представить, что при достаточном сближении атомов между ними могут возникать слабые кратковременные Fe–Fe связи. В результате могут возникать кратковременные молекулы одномерные (Fe_2) линейного, двумерные (Fe_3) плоскостного и трехмерные (Fe_4) объемного типов.

Признаками твердого железа являются ближний и дальний порядок в расположении атомов, что формирует для его различных аллотропических модификаций ОЦК (α -железа, δ -железа) и ГЦК (γ -железа) кристаллические решетки. Мельчайшими составляющими таких решеток являются соответствующие им элементарные ячейки с ближним порядком, состоящие из 9 атомов (Fe_9) для ОЦК ячейки и 14 атомов (Fe_{14}) для ГЦК ячейки.

Изложение материалов исследования. При проведении исследований высказана гипотеза, что в структуре жидкого железа могут сосуществовать газообразные частицы в виде атомов железа, а также молекул Fe_2 , Fe_3 и Fe_4 и твердообразные – в первую очередь в виде элементарных ОЦК ячеек δ -железа, как высокотемпературной модификации. В расплаве такая ячейка должна отличаться более слабыми Fe–Fe связями и, как следствие, большими размерами, в связи с чем ее можно рассматривать как жидкую элементарную ячейку. О возможности существования подобных ячеек в жидкости указывается в [3]. Такие ячейки, имеющие только ближний порядок, могут образовывать неупорядоченные группировки и упорядоченные с ближне-дальним порядком [4]. При этом, в зависимости от температуры жидкого железа количественное соотношение всех названных частиц будет изменяться. С увеличением температур в сторону отдельных атомов железа; с понижением – в сторону группировок с ближне-дальним порядком.

В указанной структуре жидкого железа наиболее удобными пространствами для размещения атомов (ионов) углерода могут быть: межчастичные пространства, поры жидких элементарных ОЦК ячеек и объемы газообразных молекул Fe_4 , имеющих вид тетраэдра. В жидкой, как и в твердой [5] ОЦК ячейке должно существовать 15 пор, 4 из которых имеют про-

странственный вид тетраэдра, а 11 – октаэдра. При этом размеры тетраэдрических пор превышают поры октаэдрические. В связи с этим, атомы (ионы) углерода будут заполнять (внедряться) в тетраэдрические поры, являющиеся структурным элементом (Fe_4) жидкой ОЦК ячейки. Это указывает на возможность рассматривать последнюю как основной объект образования жидких растворов внедрения углерода в железе, тем более, что при температурах промышленного производства Fe-C расплавов их жидкая структура ближе к структуре твердого состояния, т.е. содержит большее количество твердообразных частиц, мельчайшей из которых является жидкая элементарная ОЦК ячейка.

Заполнение первой октаэдрической поры жидкой ОЦК ячейки δ -феррум приводит к образованию железоуглеродистой частицы с формулой Fe_9C , т.е. к образованию элементарной частицы δ -феррита с искажением кубической объемно-центрированной жидкой ячейки в сторону ромбоэдра. Заполнение второй тетраэдрической поры уже в жидкой ячейке δ -железа еще больше искажает жидкую ячейку в ту же сторону и приводит к образованию ромбоэдрической ячейки с формулой Fe_9C_2 или $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$, которую можно отнести к промежуточной цементитоподобной частице. Заполнение третьей тетраэдрической поры уже в цементитоподобной жидкой ячейке $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ приводит к образованию структурного элемента орторомбического цементита с формулой Fe_3C . Из четырех указанных элементов формируется элементарная жидкая ячейка цементита Fe_{12}C_4 . При этом поры с внедренными в них атомами (ионами) углерода перестраиваются из тетраэдрических в трехгранные призматические с изменением формул пор от Fe_4C к Fe_6C .

В отношении цементита следует отметить, что приведенный для него механизм формирования в жидкости соответствует представлениям [6–8] о цементите как о растворе внедрения углерода в железе.

Таким образом, по мере науглероживания жидкого δ -железа частицы, составляющие структуру Fe-C расплава, будут изменяться в следующей последовательности: δ -железо (Fe_9) \rightarrow δ -феррит (Fe_9C) \rightarrow промежуточная цементитоподобная частица $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ \rightarrow цементит Fe_3C . При этом на концентрационной шкале Fe-C сплавов можно выделить три области существования жидкостей, отличающихся видами вещественных частиц:

- 1) жидкость, содержащая частицы δ -железа и δ -феррита ($\text{Ж}_{\delta\text{Fe}+\delta\text{Ф}}$);
- 2) жидкость, содержащая частицы δ -феррита и $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ ($\text{Ж}_{\delta\text{Ф}+\text{Fe}_{4,5}\text{C}}$);
- 3) жидкость, содержащая частицы $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ и Fe_3C ($\text{Ж}_{\text{Fe}_{4,5}\text{C}+\text{Fe}_3\text{C}}$).

В пределах каждой из приведенных жидких областей соотношение соответствующих им частиц будет изменяться с изменением содержания углерода в Fe-C расплавах. В связи с этим должна наблюдаться «размытость» δ -феррита $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ и цементита Fe_3C в соответствующих 3-х концентрационных областях, подобная приведенной в [6] для кристаллической решетки аустенита. «Размытость» может приводить, в первую очередь для

$Fe_{4,5}C$ и Fe_3C к кажущемуся изменению их формул, в связи с чем их обычно обозначают как Fe_nC [9].

Указанные области существования жидкости, в структурах которых присутствуют по 2 типа различных частиц, отделяются друг от друга концентрациями соответствующими 100%-ному существованию каждой из названных частиц при следующих содержаниях углерода в Fe-C сплавах:

При 0%С – 100% частиц δ -железа;

При 10% ат (2,325% масс) углерода – 100% частиц δ -феррита;

При 18,182% ат (4,524% масс) углерода – 100% частиц $Fe_{4,5}C$;

При 25% ат (6,67% мас) углерода – 100% частиц цементита Fe_3C .

Здесь необходимо отметить более высокую растворимость углерода в жидком δ -феррите, равную 2,325% масс, в сравнении с приведенной на Fe-C диаграмме (рис.1, точка В), равной 0,53% масс. Это может быть объяснено тем, что расплавы с содержанием углерода более 0,53% масс должны претерпевать превращение в жидком состоянии [9] по типу перитектического без выделения твердой фазы.

В результате реакции $\delta \rightarrow \gamma$ перехода при температуре ниже $1494^\circ C$ (рис.1, линия HJB), на смену частиц δ -феррита в структуре расплава должны приходиться частицы аустенита в виде раствора внедрения углерода в пору элементарной жидкой ГЦК ячейки γ -железа. Такая жидкая ячейка уже состоит не из 9 (Fe_9), а из 14 (Fe_{14}) атомов железа и, как в предыдущем случае, содержит 4 более крупные поры, однако не тетраэдрического (Fe_4), а октаэдрического (Fe_6) вида. Последовательное заполнение этих октаэдрических пор атомами (ионами) углерода будет приводить к последующему изменению структуры расплавов по видам частиц:

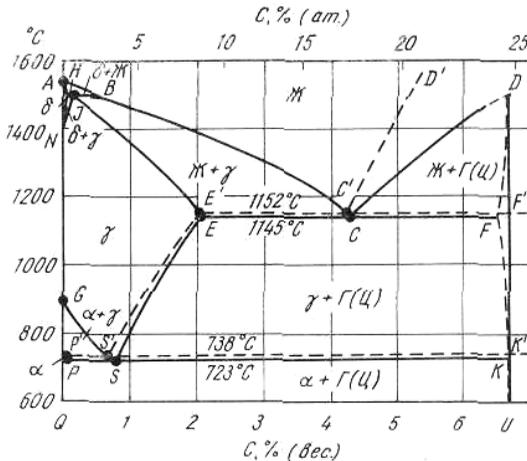
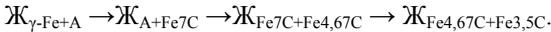


Рис.1. Диаграмма состояния Fe-C сплавов [5].

Заполнение всех четырех наибольших по размеру октаэдрических пор жидкой ГЦК-ячейки γ -железа приводит к образованию ме-

нее углеродистого цементита $Fe_{3,5}C$ в сравнении с классическим Fe_3C , характерным для заполнения углеродом трех тетраэдрических пор жидкой ОЦК-ячейки δ -железа.

Приведенные области жидких структур на основе заполнения пор ГЦК-ячейки γ -железа отделяются друг от друга на концентрационной шкале содержаниями углерода, соответствующими 100%-ному существованию каждой из названных частиц:

- При 6,667%С ат (1,508%С масс – 100% Fe_{14} (аустенита);
- При 12,5%С ат (2,97%С масс) – 100% Fe_7C ;
- При 17,647%С ат (4,39%С масс) – 100% $Fe_{4,67}C$;
- При 22,222%С ат (5,679%С масс) – 100% $Fe_{3,5}C$.

Данная концентрационная шкала, совместно с ранее приведенной для δ -железа, и нанесенная на метастабильную Fe–C диаграмму (рис.2,3), позволяет с помощью правила отрезков определять количественное соотношение частиц для любой из существующих жидких областей.

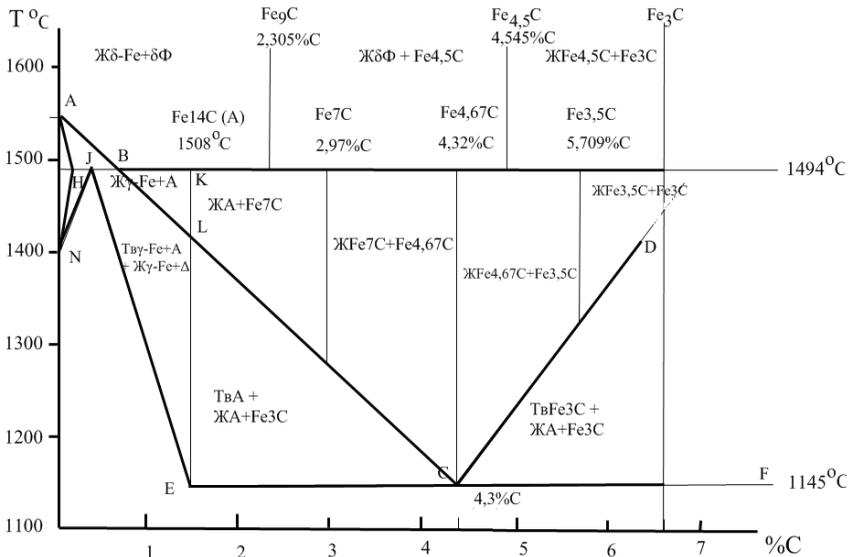


Рис.2. Метастабильная диаграмма состояния Fe–C сплавов с нанесенными областями структурного состояния жидкого металла.

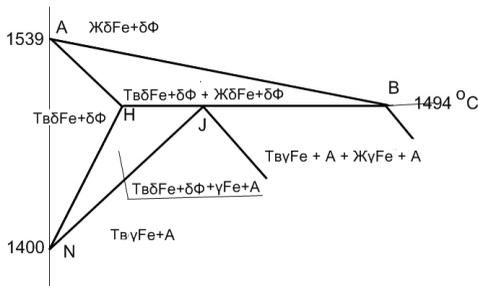


Рис.3. Низкоуглеродистая часть диаграммы, приведенной на рис.2.

Необходимо отметить, что выявленная предельная растворимость углерода в аустените, равная 1,508% масс, резко отличается от 2,03% масс для метастабильной диаграммы Fe–C состояния. Такое различие может быть обосновано тем, что, наряду с углеродом, внедренным в ГЦК элементарные ячейки γ -железа, существуют группировки неупорядоченного свободного углерода, что отмечается в литературе [10–12], находящиеся для жидкого состояния, очевидно, в межчастичных пространствах, а для твердого – в дефектных местах кристаллической решетки.

Здесь необходимо выделить 2 отрезка линий: ВК – как участок полиморфных δ - γ превращений в жидком состоянии при температуре 1494°C и LCD – как участок, определяющий в процессе охлаждения не только выделение первичных твердых фаз, но и, одновременно, распад в остающейся жидкости цементитоподобных частиц по типу эвтектического на минимально углеродистые частицы аустенита и максимально углеродистые частицы цементита Fe₃C. Проведенный анализ диаграммы с использованием правила отрезков и применением найденной растворимости углерода в аустенита, равной 1,508% масс, позволил определить структуру для Fe–C сплавов в пределах всех указанных на рис.2,3 областей в процессе охлаждения от температуры, предположительно равной 1600, до 1147°C (таблица). При этом определено, что баланс между содержанием углерода в сплавах и его суммарным содержанием в структурных составляющих сплава всегда сохраняется.

Как уже отмечалось, внедрение углерода в жидкое железо может осуществляться в его газообразные и твердообразные объемные частицы. Газообразными частицами являются молекулы Fe₄, имеющими вид тетраэдра, а твердыми – молекулы Fe₉ и Fe₁₄, структурными элементами которых являются поры в виде тетраэдров и октаэдров. При температурах выше 1494°C наиболее удобными (вероятными) порами для внедрения атомов (ионов) углерода являются тетраэдрические поры. В этом случае тетраэдр можно рассматривать как отдельную газообразную частицу и как структурный элемент жидкой элементарной ОЦК-ячейки δ -железа.

Для внедрения в такой тетраэдр атома (иона) углерода, а главное для обеспечения некоторой устойчивости образующейся железо-углеродистой молекулы Fe₄C необходимо, чтобы силы Fe–C связей были больше Fe–Fe связей. По-видимому, эти связи должны быть ковалентными, хотя и ослабленными в различной степени в зависимости от температуры перегрева расплава. При этом Fe–Fe металлические связи в таком тетраэдре ослабевают из-за его деформации внедренным атомом (ионом) углерода. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению суммарных сил Fe–Fe связей и в жидкой ОЦК элементарной ячейке δ -железа Fe₉C. Указанное падение Fe–Fe связей превышает прирост энергии за счет появления Fe–C связей, в результате чего общие для ячейки силы связей уменьшаются, о чем свидетельствует снижение температуры ликвидус с увеличением содержания углерода в расплавах до 0,53% масс (линия АВ на рис.1–3).

Таблица. Результаты расчетов количественной структуры Fe–C жидкостей

$t^0\text{C}$	Структура жидких сплавов при содержаниях углерода и различных температурах, $t^0\text{C}$:	
	0,02%С	0,08%С
$\geq t_{\text{ликв.}}$	Ж _{99,1%} δFe + 0,86%δФ	Ж _{96,559%} δFe + 3,441%δФ
$\leq t_{\text{ликв.}}$	Ж _{15,253%} δFe + 0,132%δФ + Тв _{83,887%} δFe + 0,728%δФ	
$\geq 1494^0\text{C}$		Ж _{3,44%} δFe + 0,123%δФ + Тв _{93,119%} δFe + 3,318%δФ
	0,16%С	0,53%С
$\geq t_{\text{ликв.}}$	Ж _{93,11%} δFe + 6,882%δФ	
$\leq t_{\text{ликв.}}$	Ж _{6,408%} δFe + 0,474%δФ + Тв _{86,71%} δFe + 6,408%δФ	Ж _{77,2041%} δFe + 22,796%δФ
$\leq 1494^0\text{C}$		Ж _{9,789%} δFe + 5,305%А + Тв _{55,065%} γFe + 29,841%А
1147 ⁰ С		Тв _{64,854%} γFe + 35,146%А
	1,508%С	1,8%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{35,14%} δFe + 64,86%δФ	Ж _{22,581%} δFe + 77,419%δФ
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{100%} Ае	Ж _{80,027%} А + 19,973%Fe7C
1147 ⁰ С	Тв _{100%} Ае	Тв _{89,542%} изб.А + 4,801%эвт.А + 5,657%Fe3C
	2,03%С	2,325%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{12,688%} δFe + 87,312%δФ	Ж _{100%} δФ
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{64,295%} А + 35,705%Fe7C	Ж _{44,118%} А + 55,8825%Fe7C
1147 ⁰ С	Тв _{81,304%} изб.А + 8,584%эвт.А + 10,112%Fe3C	Тв _{70,738%} изб.А + 13,435%эвт.А + 15,827%Fe3C
	2,5%С	2,97%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{92,117%} δФ + 7,883%Fe4,5C	Ж _{70,946%} δФ + 22,054%Fe4,5C
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{32,148%} А + 67,8525%Fe7C	Ж _{100%} Fe7C
1147 ⁰ С	Тв _{64,476%} изб.А + 16,313%эвт.А + 19,217%Fe3C	Тв _{47,636%} изб.А + 24,041%эвт.А + 28,313%Fe3C
	4,0%С	4,3%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{24,55%} δФ + 75,45%Fe4,5C	Ж _{11,036%} δФ + 88,964%Fe4,5C
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{27,465%} Fe7C + 72,535%Fe4,67C	Ж _{6,338%} Fe7C + 93,062%Fe4,67C
1147 ⁰ С	Тв _{10,745%} изб.А + 40,979%эвт.А + 42,276%эвт. Fe3C	Тв _{45,912%} эвт.А + 54,088%эвт. Fe3C
	4,39%С	4,5%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{6,982%} δФ + 93,018%Fe4,5C	Ж _{2,027%} δФ + 97,973%Fe4,5C
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{100%} Fe4,67C	Ж _{92,023%} Fe4,67C + 7,977%Fe3,5C
1147 ⁰ С	Тв _{3,797%} изб. Fe3C + 44,169%эвт.А + 52,034%эвт. Fe3C	Тв _{8,439%} изб. Fe3C + 42,037%эвт.А + 49,524%эвт. Fe3C
	4,545%С	5,769%С
$\geq 1494^0\text{C}$	Ж _{100%} Fe4,5C	Ж _{42,4%} Fe4,5C + 57,6%Fe3C
$\leq 1494^0\text{C}$	Ж _{88,76%} Fe4,67C + 11,24%Fe3,5C	Ж _{100%} Fe3,5C
1147 ⁰ С	Тв _{10,338%} изб. Fe3C + 41,166%эвт.А + 48,496%эвт. Fe3C	Тв _{61,983%} изб. Fe3C + 17,454%эвт.А + 20,563%эвт. Fe3C

При охлаждении ниже 1494°C жидкая элементарная ОЦК ячейка δ -феррита (Fe_9C) трансформируется в жидкую элементарную ГЦК ячейку аустенита (Fe_{14}C), в которой ион углерода занимает уже не тетраэдрическую, а октаэдрическую пору, образуя тем самым структурный элемент ячейки в виде Fe_6C . По аналогии с цементитом [6,13], можно предположить, что в таком структурном элементе, наряду с 4-мя ковалентными связями, дополнительно появляются две металлические Fe–C связи, т.е. в целом связи характеризуются гетеродесмичностью. Последняя уменьшает суммарные силы связей в октаэдрическом структурном элементе Fe_6C по сравнению с тетраэдрическим структурным элементом Fe_4C для ОЦК δ -железа. Одновременно, за счет искажения ионом углерода октаэдричности Fe_6C , уменьшаются силы Fe–Fe связей. Подобный процесс наблюдается для метастабильных условий науглероживания жидкого железа до концентрации углерода 4,3% масс. При этом увеличивается ромбичность жидкой ГЦК ячейки, что уменьшает силы Fe–Fe взаимодействия и, как следствие, понижает температуру ликвидус сплавов (линия BC на рис.1,2).

При содержаниях углерода свыше 4,3% масс начинает сказываться количественное преобладание цементитоподобных частиц с присутствием ковалентных связей, что приводит к росту суммарным сил связей в расплаве и, как следствие, к росту температуры ликвидус (линия CD на рис.1,2).

Рассматривая силы Fe–C связей в структурных элементах различных видов вещественных частиц, можно утверждать, что максимальные из них будут наблюдаться в Fe_4C , т.е. в тетраэдре.

Результаты приведенного анализа справедливы для метастабильных условий Fe–C сплавов, содержащих примерно 5,5% масс углерода и перегретых до температуры 1500°C , что, по сути, соответствует температурам промышленного производства чугунов. Температурно-концентрационные параметры стабильной области на диаграмме Fe–C сплавов (рис.1) обозначены пунктирными линиями. Как видно из этого рисунка, предельная растворимость углерода в жидких модификациях железа для стабильных температурных условий определяется линией C'D', а для метастабильных – линией CD. При этом, растворимость углерода для стабильных условий, особенно при повышенных температурах, значительно ниже, чем для метастабильных. А это значит, что при промышленном производстве черных металлов получить Fe–C сплавы с содержанием углерода более 5,5% масс невозможно. Это подтверждается данными по насыщению жидкого железа углеродом в лабораторных условиях при атмосферном давлении, когда практически невозможно получить расплав с содержанием углерода более 5% при атмосферном давлении из-за его кашеобразного состояния вследствие нерастворившегося твердого углерода.

Подобное наблюдается на промышленных доменных плавках в виде графитной спели, частично удаляемой отходящими газами в окружающее

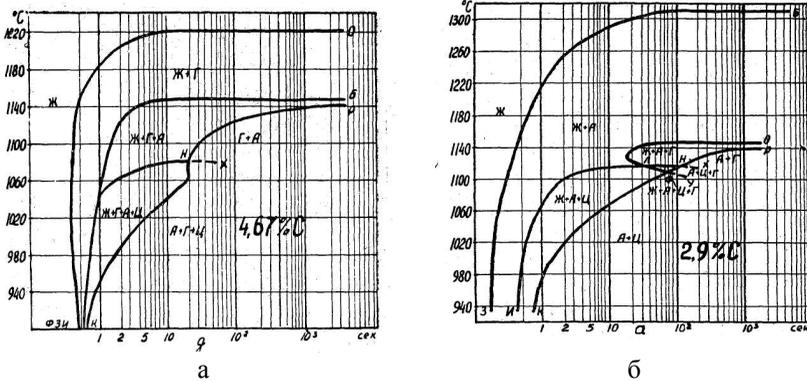


Рис.5. Диаграммы изотермической кристаллизации чугунов с различным содержанием углерода.

В навеске массой до 2 г чугуна с 4,67% масс углерода, перегретой над ликвидусом на 150°C (с 1295°C до 1445°C), со временем выдержки 3 мин, путем закалки жидкости зафиксирована структура в виде мелкодисперсного лидебурита (рис.6,а), характерного для метастабильного состояния. Выделение избыточного твердого графита происходило только после переохлаждения расплава до температуры 1220°C , т.е. ниже температуры ликвидус, равной 1295°C . Это свидетельствует о наличии инкубационного температурного периода подготовки жидкости к процессу графитизации. Кроме того, наблюдается и временной инкубационный период выделения графита в процессе графитизации при данной температуре 1220°C , составляющий 7 сек (рис.5а). Получаемая закалкой структура (рис.6б) характеризуется наличием твердых включений первичного графита и жидкостью в виде мелкодисперсного «лидебурита», аналогичной наблюдаемой в первородной (рис.6а) жидкости. При этом, цементитоподобные частицы первородной жидкости частично графитизируются, а частично трансформируются в частицы аустенита и цементита, как это было указано ранее для метастабильной диаграммы Fe–C.

Аналогичный анализ данных для доэвтектического чугуна с 2,9% масс углерода показывает, что после закалки исходной жидкости, перегретой на 150°C над температурой ликвидус (1280°C) ее структура практически идентична приведенной ранее (рис.6а) для чугуна с 4,67% масс углерода. После начала выделения первичного аустенита структура жидкости имеет тот же вид тонкодисперсного «лидебурита» (рис.6в). В этом случае цементитоподобные частицы первородной жидкости частично «аустенитизируются» и частично трансформируются в частицы цементита.

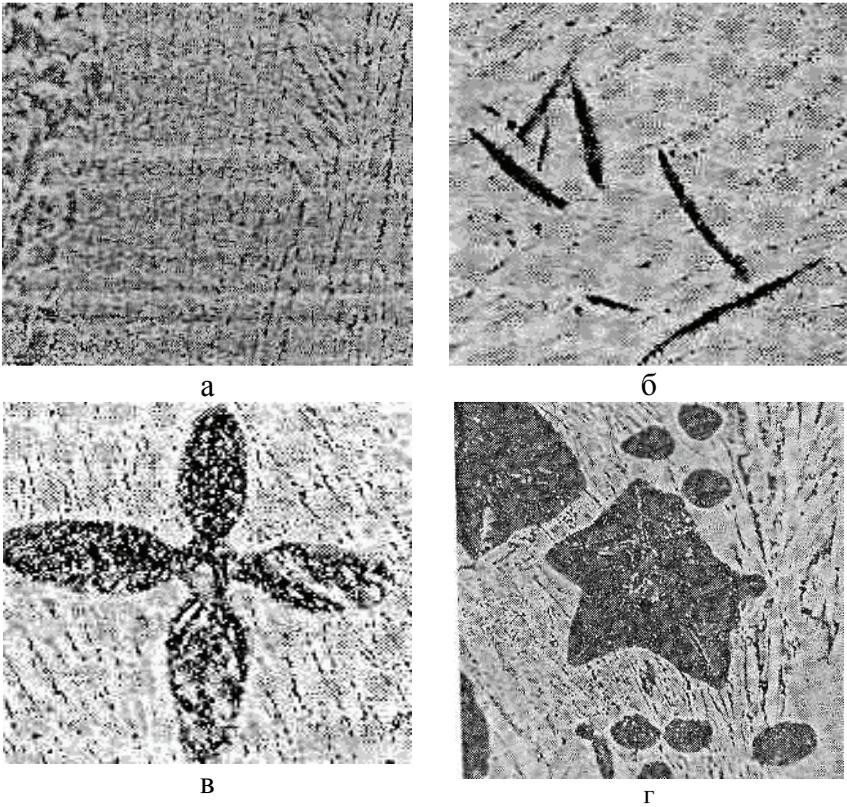


Рис.6. Микроструктуры Fe–C сплавов, закаленных после изотермических выдержек от температур жидкого и твердо-жидкого состояний: а) закалка чугуна с 4,67%С из жидкого состояния от температур плавления, выдержка 3 мин, X100; б) закалка чугуна с 4,67%С от температуры 1200⁰С, выдержка 2 сек, X200, начальный момент формирования графита; в) закалка чугуна с 2,9%С от температуры 1260⁰С, выдержка 5 сек, X300, начальные формы образования аустенитного дендрита; г) закалка чугуна с 4,67%С от температуры 1140⁰С, выдержка 20 сек, X300, образование аустенито-графитных колоний.

Указанные заэвтектические и доэвтектические чугуны в процессе их охлаждения достигают концентрации углерода в остатках жидкости, равной 4,26% масс при температуре 1152⁰С, т.е. при достижении параметров эвтектической кристаллизации чугунов. При этом из жидкости эвтектического состава, имеющей метастабильную структуру, подобную приведенной на рис.6а, начинают выделяться графито-аустенитные колонии (рис.6г). Поскольку процесс выделения эвтектического графита осуществляется в температурно-временных интервалах и имеет инкубационный период по времени появления графита при каждой из температур (рис.5а,б), то стабильную линию E'C'F' (рис.4) можно считать линий нача-

ла процесса графитизации частиц цементита в структуре жидкости эвтектического состава.

Таким образом, представленная на рис.4 диаграмма подтверждается данными изотермической кристаллизации чугунов.

Эта диаграмма, как и представленная на рис.2,3, позволяет не только качественно, но и количественно указать структуру жидкости для любого температурно-концентрационного состояния. Как показал анализ, абсолютно выдерживается баланс суммарного содержания углерода в составе частиц жидкостей содержанию его в составе сплавов. Именно такая диаграмма позволяет объяснить получение из расплава одного и того же состава структур твердых белых, половинчатых и серых чугунов. Кроме того, она позволяет объяснить некоторые особенности промышленного производства черных металлов. Так, при производстве доменных чугунов их выпуск осуществляется при температурах 1300–1350⁰С. Эти температуры на 200–250⁰С превышают температуру расплавов в интервале концентраций углерода 4,0–4,5% масс. В соответствии с диаграммой (рис.4) структура жидких чугунов в этом случае должна содержать только цементитоподобные частицы, что при быстром охлаждении в процессе разлива на чушки должно было бы приводить к образованию твердого белого чугуна. Однако, как показал наш анализ, чушки из этого чугуна всегда характеризуются серой структурой, содержащей в качестве высокоуглеродистой фазы графит, а не цементит. Таким образом, выпуск чугуна из доменной печи производится уже после окончания процесса графитизации в жидком состоянии. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что процесс графитизации может происходить при значительных перегревах над ликвидусом в условиях длительных изотермических выдержек. Подобные выдержки в течение 3–6 часов наблюдаются в горне доменных печей между выпусками жидкого чугуна. Указанная изотермическая выдержка увеличивается также в случае слива чугуна в миксер. В зависимости от концентрации углерода в чугуне и времени его изотермической выдержки в жидком состоянии в конечной структуре твердого серого чугуна будет наблюдаться различное содержание графита и, главное, различная степень дисперсности графита (рис.7,а,б) в твердом чугуне. Аналогичная структура будет наблюдаться и для жидких чугунов.

Приведенное свидетельствует о том, что с увеличением изотермической выдержки или минимизации скорости охлаждения расплавов стабильная линия C'D' на стабильной Fe–C диаграмме (рис.4) сдвигается влево, т.е. до более низких концентраций углерода.

Таким образом, структура жидких и твердых доменных чугунов всегда содержит определенное количество твердых графитных включений, различных по степени дисперсности.

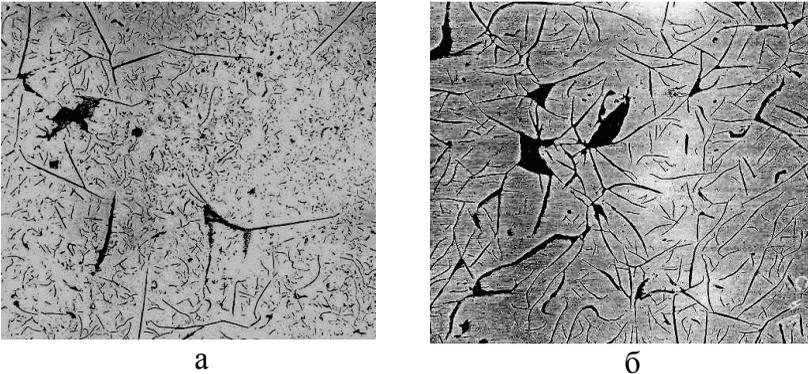


Рис. 7. Вид графита в твердом доменном чугуне марки Л4 с выпуском из печи: а) после 3 часов выдержки; б) после 6 часов выдержки. X100.

Заключение. По итогам исследований можно отметить следующее. С помощью модели жидких элементарных ячеек δ и γ -железа показана структура жидких метастабильных и стабильных Fe–C сплавов. Показано, что стабильная диаграмма Fe–C сплавов является следствием не только ограничения растворимости углерода в жидком железе, но и процесса графитизации жидких метастабильных структур.

Приведены метастабильная и стабильная Fe–C диаграммы с качественным указанием жидких структур в различных температурно-концентрационных областях, что позволяет с помощью «правила отрезков» рассчитать количественно содержание частиц, составляющих эти жидкости.

Итоги проведенного анализа позволили:

объяснить некоторые неоднозначно комментируемые в литературе экспериментальные факты;

качественно и количественно определять структуру жидких Fe–C сплавов, что в дальнейшем позволит с новых позиций рассматривать процессы образования жидких Fe–C сплавов под влиянием примесных и легирующих элементов. Это в дальнейшем позволит создавать новые высококачественные стали т технологии их производства.

1. *Чернов Д.К.* Избранные труды по металлургии и металлосведению. Под редакцией академика В.Д.Садовского. – М.:»Наука», 1983. – С.178–179.
2. Спадковість структурних змін при переплавах литий сталей / С.С.Кондратюк, О.М.Стоянова, І.Н.Приймак, В.М.Щеглов // МОМ.– 2007. – №3. – С.3-10.
3. Ивахненко И.С. Информационный листок. №77. – М.:ИМЕТ АН СССР. – 1980. – 5 с.
4. Пресняков А.А. О структурных превращениях в металлических расплавах. // Ш Всесоюзная научн.конф.»Закономерности формирования структуры сплава эвтектического типа. Днепропетровск. – 1986. – Ч1. – С.47–49.

5. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 415с.
6. Lipson H., Petch N. The crystal structure of cementite Fe_2C // J.Iron and Steel Inst. – Vol.142. – №1. – P.95–106.
7. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. – Киев: Наукова думка, 1987. – С.7–192.
8. Рахманов Н.Я., Сиренко А.Ф., Баларев С.А. Иепловое расширение цементита заэвтектоидного железо-углеродистого сплава. // МИТОМ. – №1.– 1077. – С.6–11.
9. Бобкова О.С., Самарин А.М. Связь поверхностного натяжения хромоникелевых расплавов с некоторыми свойствами хромоникелевых расплавов // Изв.АН СССР, ОТН. – 1954. – №2. – С.52–59.
10. Белоус М.В., Новожилов В.Б., Шейко Ю.В. Распределение углерода по состояниям в отпущенной стали// ФММ. – 1995. – Т.79. – №4. – С.128.
11. Взаимодействие и массоперенос в жидком чугуне / А.А.Жуков, В.А.Ильинский, Ю.Ю.Шигуц и др. // Литейное производство. – 1986. – №2. – С.7–9.
12. Билецкий А.К., Шумихин В.С. Механизм формирования в чугуне компактных графитных включений // Литейное производство. – 1992. – №1. – С.3–5.
13. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.Наука, 1970. – 292 с.
14. Кинетика кристаллизации чугуна / К.П.Бунин, В.С.Лучкин., И.В.Малик и др. // Сб. «Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали». – М.:Металлургия, 1971. – Вып.4. – С.231-250.

*Статья рекомендована к печати
докт техн.наук, проф. Э.В.Приходько*

***В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, В.Ф.Поляков, Н.І.Падун,
А.М.Шевченко***

Fe–C діаграма і структури рідких метастабільних і стабільнихсплавів

З використанням моделі рідкого елементарного осередку приведено Fe–C діаграму для рідкого стану, за допомогою якої можна якісно та кількісно описати структури метастабільної і стабільної рідини. Показано, що стабільна діаграмі Fe – C сплавів враховує не лише обмеження розчинності вуглецю в рідкому залізі, але і процес графітизації рідких метастабільних структур. Встановлено, що залежно від температури Fe–C сплавів спостерігаються поліморфні перетворення в рідкому стані.