

В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.И.Падун, А.М.Шевченко

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОГО РАСПЛАВА И ДИАГРАММА Fe-C СОСТОЯНИЯ

Показано, что точки E и E' на Fe-C диаграммах определяют стабильную и метастабильную границу содержания углерода между чугуном и сталью, а не предельную растворимость углерода в аустените. Рассмотрена гипотеза, что любой состав Fe-C сплава в жидком состоянии имеет структуру, состоящую как бы из двух видов жидкости – низко и высокоуглеродистой. Для равновесных условий эти жидкости в виде микрообъемов равномерно распределяются друг относительно друга. При этом каждый микрообъем имеет свою структуру и состоит из одного или двух видов частиц.

Fe-C диаграмма, точки E и E', жидкость, структура, качество, количество, расчет, методика

Постановка задачи. Сделанные авторами [1] дополнения к стабильным и метастабильным областям диаграмм Fe-C состояний, содержащих жидкость, базировались на основе теоретически аргументированной [2] квазикристаллической ячеечной модели жидкого расплава и показали принципиальную возможность определения качественного и количественного состава жидких структур стали при ее перегреве над ликвидусом. При этом структуры, получаемые при эвтектической кристаллизации чугуна рассчитывались с учетом уточненной нами предельной растворимости углерода в аустените, равной 1,508% масс. Однако указанное уточнение не согласуется с общепринятыми значениями точек E и E' (2,01%С и 2,03%С соответственно) существующих стабильной и метастабильной Fe-C диаграмм (рис. 1).

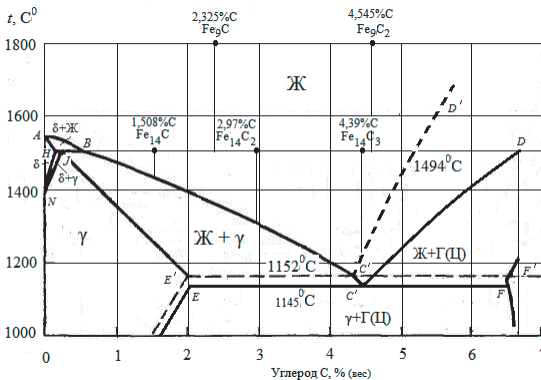


Рис.1. Совмещенная стабильная и метастабильная диаграмма Fe–C сплава с нанесенными на нее данными для жидкой области [1].

Задачей исследования являлось выявления истинного значения предельной растворимости углерода в аустените, возможность согласования величины 1,508% масс с общепринятыми значениями и более детальное изучение структур в жидкой области на диаграммах Fe-C состояний.

Состояние вопроса. В работах [1,2] обосновано, что при температурах перегрева над ликвидусом 50–250⁰С структура жидких Fe-C сплавов качественно и количественно может быть определена с использованием квазикристаллической ячеечной модели жидкости. При этом углерод с увеличением его количества образует непрерывный ряд растворов в δ- и γ-железе, искажая соответствующие элементарные ячейки последнего и приводя их через ряд промежуточных растворов к образованию химического соединения в виде карбида железа Fe₃C со своим собственным видом элементарной ячейки. На базе этого на существующие Fe-C диаграммы нанесено дополнение, отражающее существование различных типов частиц, как это показано на рис.1 для области жидкого состояния.

Нами принято предположение [1], высказанное в некоторых литературных источниках, о том, что перитектический δ-γ переход, определяемый на Fe-C диаграммах при температурах 1494⁰С в интервале концентраций углерода 0,08–0,53%, должен существовать и при более высоких концентрациях углерода, т.е. в жидком состоянии при указанной температуре. Кроме того показано [1], что образование графита как избыточного, так и эвтектического происходит путем графитизации частиц жидкости, имеющих вид Fe_nC.

Изложение основных результатов работы. Рассматривая классические точки E и E' на диаграммах Fe-C состояний, необходимо отметить, что их углеродные параметры 2,01%С и 2,03%С многократно подтверждены экспериментально. Вместе с тем, в элементарной ячейке γ-Fe может раствориться только один атом углерода с образованием элементарной ячейки аустенита, имеющей формулу Fe₁₄C и содержащую 1,508%С [1]. А это значит, что как для стабильных, так и для метастабильных условий предельная растворимость углерода в аустените одинакова. Поэтому, указанные точки E и E' следует трактовать только как граничные между чугуном и сталью, отличающиеся тем, что при превышении их значений по содержанию углерода структура стали заменяется структурой, характерной для чугуна, содержащую либо стабильную, либо метастабильную эвтектическую составляющую. При этом структура сплава с 2,01%С и 2,03%С должна состоять из смеси частиц в виде Fe₁₄C и Fe₁₄C₂.

В процессе науглероживания δ-железа по мере последовательного внедрения атомов углерода образуется следующий ряд части: (Fe₉) → δ-феррит (Fe₉C) → промежуточное цементитоподобная частица Fe₉C₂ (Fe_{4,5}C) → цементит Fe₃C [1]. Аналогичный ряд для γ-железа представлен как: (Fe₁₄) → (Fe₁₄C) → Fe₁₄C₂ → Fe₁₄C₃ → Fe₁₄C₄ (Fe_{3,5}C). Необходимо отметить, что для первого из указанных рядов δ-железа через промежу-

точные Fe_9C и Fe_9C_2 естественным путем переходит в химическое соединение Fe_3C – карбид железа. В случае с γ -железом такое химическое соединение аналогичным последовательным растворением углерода не образуется. Более того. При растворении Fe_3C должен состоять из смеси Fe_{14}C_4 ($\text{Fe}_{3,5}\text{C}$) и Fe_{14}C_5 ($\text{Fe}_{2,8}\text{C}$), что не соответствует обязательности постоянства состава. Таким образом, в ряду раствора углерода в γ -железе последним из промежуточных соединений следует считать Fe_{14}C_3 , после которого происходит качественный скачок к Fe_3C .

Рассматривая структуры жидких областей на общепризнанных Fe-C диаграммах можно прийти к выводу, что любая конкретная жидкость должна состоять как бы из двух видов «жидкостей» – низко- и высокоуглеродистой в виде микрокапель (микрообъемов) с соответствующей степенью равномерности распределенных друг относительно друга. При этом каждая из «жидкостей» должна состоять из двух видов частиц – низко- и высокоуглеродистых. По углероду состав этих жидкостей постоянен для любых его содержаний в пределах жидкой области для каждой из температур. Этот состав определяется точками пересечения изотермы с линиями ликвидус ABC'(C) и C'D'(CD) (рис.1). Так, при температуре 1400°C расплавы должны иметь низкоуглеродистую жидкость состава 1,9%С и высокоуглеродистую жидкость 4,9%С. Зная составы жидкостей, можно по «правилу отрезков» для любого по содержанию углерода расплава определить количество каждой из жидкостей и содержание в них углерода.

В последующем по составам жидкостей с помощью нанесенных на Fe-C диаграммы (рис.1) областей структурного состояния жидкостей, можно определить виды и количество частиц, составляющих структуры низко- и высокоуглеродистых жидкостей. При этом, определенное ранее количество жидкостей и содержание в них углерода остаются постоянными. Это подтверждается результатами приведенных ниже расчетов для 9 составов Fe-C, 8 из которых охватывают точки на стабильной Fe-C диаграмме, в т.ч. основные по содержанию углерода, а 9-й относится к чугуноэвтектического состава метастабильного состояния. Структурному анализу подвергались жидкости при температурах, несколько выше температур ликвидус и близких к температуре перитектического превращения.

Наиболее проблемными для металловедов с точки зрения структуры являются стабильные и метастабильные Fe-C сплавы эвтектических составов. В этих случаях каждый из указанных сплавов является единственным для своей системы равновесия, у которого температуры ликвидус и солидус совпадают.

Рассмотрим жидкие структуры чугуна с 4,26%С и температурой ликвидус (солидус) 1152°C для стабильных условий. Вначале по углеродным координатам, характерным для стабильной Fe-C диаграммы при эвтекти-

ческой температуре определяем количество низко и высокоуглеродистой жидкостей и их состав по углероду в жидком состоянии. Исследуемый расплав с 4,26%С состоит из жидкости состава 2,01%С и жидкости состава 100%С. По правилу отрезков находим, что количество низкоуглеродистой жидкости (J^1) составляет 97,704% и она содержит 1,364%С, а количество высокоуглеродистой жидкости (J^2) составляет 2,296%, которая представлена свободным углеродом. Далее рассматриваем структуру низкоуглеродистой жидкости J^1 . По составу углерода (2,01%) данная жидкость, согласно рис.1, располагается между 1,508%С и 2,97%С, т.е. качественно эта жидкость будет состоять из двух видов частиц $Fe_{14}C$ и $Fe_{14}C_2$ соответственно. Для определения количества этих жидкостей запишем систему уравнений с 2-мя неизвестными:

$$\begin{aligned} x + y &= 97,704\% J^1 \\ \frac{x \cdot 1,508}{100} + \frac{y \cdot 2,97}{100} &= 1,964\%C \end{aligned}$$

Решая эту систему находим, что общее количество частиц x ($Fe_{14}C_2$) составляет 33,584% и они содержат 0,997%С, а общее количество частиц y ($Fe_{14}C$) составляет 64,12% и они содержат 0,967%С. В итоге общая структурная формула данного стабильного эвтектического расплава при 1152⁰С приобретает следующий вид:

$$J_{4,26\%}^{\geq 1152^0 C} = J^1(64,12\%Fe_{14}C + 33,584\%Fe_{14}C_2) + J^2 \cdot 2,296C_{своб.} \quad (1.1)$$

При температуре ниже перитектической (<1494⁰С) левая ветвь кривой ликвидус ABC'D' пересекается в точке, соответствующей 0,53%С, а правая – в точке, соответствующей 5,15%С, которые определяют состав J^1 и J^2 . Определенные с помощью правила отрезков количества жидкостей J^1 и J^2 составляют 19,264% и 80,730%, с содержанием углерода 0,102%С и 4,158%С соответственно. В свою очередь структура J^1 представлена 12,5% частиц Fe_{14} и 6,764% частиц $Fe_{14}C$, последняя из которых содержит 0,102%С.

Структура J^2 представлена 4,39% частиц $Fe_{14}C_3$ и 100% частиц свободного углерода $C_{своб.}$ Количество указанных частиц находится из системы уравнений:

$$\begin{aligned} x + y &= 80,736\% J^2 \\ \frac{x \cdot 4,39}{100} + \frac{y \cdot 100}{100} &= 4,158\%C \end{aligned}$$

Количество частиц x ($Fe_{14}C_3$) составляет 80,094% $Fe_{14}C_3$ с 3,516%С, а количество частиц y ($C_{своб.}$) составляет 0,642%.

Общая формула жидкости для этого случая принимает вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{4,26\%C}^{\leq 1494^{\circ}C} &= \mathcal{J}^1(12,5\%Fe_{14} + 6,764\%Fe_{14}C) + \\ &+ \mathcal{J}^2(80,094\%Fe_{14}C_3 + 0,642\%C_{\text{своб.}}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

При температуре выше перитектической ($>1494^{\circ}C$), когда на смену γ -частицам приходят δ -частицы, количества \mathcal{J}^1 и \mathcal{J}^2 и содержание в них углерода не изменяется. При этом вид и количество содержащихся в них частиц изменяется в соответствии с условием, что состав низкоуглеродистой жидкости (\mathcal{J}^1) располагается между частицами Fe_9 (0%С) и Fe_9C (2,325%С), а \mathcal{J}^2 – между Fe_9C_2 (4,545%С) и $C_{\text{своб.}}$ (100%С). Общая формула жидкости в этом случае принимает вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{4,26\%C}^{\geq 1494^{\circ}C} &= \mathcal{J}^1(14,877\%Fe_9 + 4,387\%Fe_9C) + \\ &+ \mathcal{J}^2(80,224\%Fe_9C_2 + 0,512\%C_{\text{своб.}}) \end{aligned} \quad (1.3)$$

Аналогично рассмотрены структуры метастабильного эвтектического расплава, содержащего 4,3%С при эвтектической температуре ликвидус $1145^{\circ}C$ и при значениях точек E и F, равных 2,06%С и 6,67%С. Формулы жидких структур для этого случая следующие:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{4,3\%C}^{\geq 1145^{\circ}C} &= \mathcal{J}^1(32,815\%Fe_{14}C + 18,263\%Fe_{14}C_2) + \\ &+ \mathcal{J}^2(48,922\%Fe_2C) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{4,3\%C}^{\leq 1194^{\circ}C} &= \mathcal{J}^1(11,899\%Fe_{14} + 6,499\%Fe_{14}C) + \\ &+ \mathcal{J}^2(54,409\%Fe_2C_3 + 27,193\%Fe_3C) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{4,3\%C}^{\geq 1494^{\circ}C} &= \mathcal{J}^1(14,183\%Fe_9 + 4,215\%Fe_9C) + \\ &+ \mathcal{J}^2(58,402\%Fe_9C_2 + 23,2\%Fe_3C) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Аналогично можно рассчитать структуры для любого содержания углерода в сплаве и для любых температур. В качестве примера приведены итоговые результаты определения жидких структур для стабильных сплавов с содержанием 4,48; 3,68; 2,01; 1,508, 053; 0,16 и 0,08% углерода, температуры ликвидус которых соответственно составляют 1246; 1235; 1381; 1431; 1494; 1527 и $1535^{\circ}C$.

Для определения низко- и высокоуглеродистой жидкости при температурах несколько выше ликвидуса необходимо рассмотреть пересечение каждой из ликвидусных изотерм с соответствующей частью ломаной линии ликвидус ABC'D' и ближайшей политермой, указывающей вид частицы и количество в ней углерода. Так, например, изотерма заэвтектического чугуна с 4,48%С пересекает ветвь C'D' при температуре $1248^{\circ}C$, которая является его температурой плавления. В свою очередь, изотерма $1248^{\circ}C$ пересекает ветвь ABC' в точке, соответствующей 3,5%С, и линию K'D' со 100%С. Таким образом, \mathcal{J}^1 будет иметь состав 3,5%С, а \mathcal{J}^2 – 100%С.

Аналогично для доэвтектического чугуна с 3,68%С его ликвидусная изотерма, равная 1235⁰С, пересечет ближайшую политерму в виде Fe₁₄C₂ – частиц с 2,97⁰С и правую ветвь C'D' при содержании 4,46%С. Указанные содержания углерода указывают соответственно на состав Ж¹ и Ж² и позволяют вести последующие расчеты структуры жидкостей.

Определенные таким образом формулы жидких структур выше приведенных расплавов при различных температурах будут иметь следующий вид:

$$\text{Ж}_{\substack{4,48\%C \\ \geq 1248^0 C}} = \text{Ж}^1(62,013\%Fe_{14}C_2 + 36,972\%Fe_{14}C_3) + \text{Ж}^2(1,015\%C_{\text{своб.}}) \quad (3.1)$$

$$\text{Ж}_{\substack{4,48\%C \\ \leq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(9,396\%Fe_{14} + 5,106\%Fe_{14}C) + \text{Ж}^2(84,818\%Fe_{14}C_3 + 0,68\%C_{\text{своб.}}) \quad (3.2)$$

$$\text{Ж}_{\substack{4,48\%C \\ \geq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(11,19\%Fe_9 + 3,312\%Fe_9C) + \text{Ж}^2(84,956\%Fe_9C_2 + 0,542\%C_{\text{своб.}}) \quad (3.3)$$

Для сплава №4 – доэвтектического чугуна с 3,68%С и температурой ликвидус 1235⁰С:

$$\text{Ж}_{\substack{3,68\%C \\ \geq 1235^0 C}} = \text{Ж}^1(52,349\%Fe_{14}C_2) + \text{Ж}^2(47,616\%Fe_{14}C_3 + 0,035\%C_{\text{своб.}}) \quad (4.1)$$

$$\text{Ж}_{\substack{3,68\%C \\ \leq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(20,611\%Fe_{14} + 11,207\%Fe_{14}C) + \text{Ж}^2(67,64\%Fe_{14}C_3 + 0,542\%C_{\text{своб.}}) \quad (4.2)$$

$$\text{Ж}_{\substack{3,68\%C \\ \geq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(24,549\%Fe_9 + 7,269\%Fe_9C) + \text{Ж}^2(67,75\%Fe_9C_2 + 0,432\%C_{\text{своб.}}) \quad (4.3)$$

Для сплава №5 с 2,01%С и температурой ликвидус 1381⁰С:

$$\text{Ж}_{\substack{2,01\%C \\ \geq 1381^0 C}} = \text{Ж}^1(84,751\%Fe_{14}C) + \text{Ж}^2(15,183\%Fe_{14}C_3 + 0,066\%C_{\text{своб.}}) \quad (5.1)$$

$$\text{Ж}_{\substack{2,01\%C \\ \leq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(65,578\%Fe_{14} + 2,387\%Fe_{14}C) + \text{Ж}^2(31,78\%Fe_{14}C_3 + 0,255\%C_{\text{своб.}}) \quad (5.2)$$

$$\text{Ж}_{\substack{2,01\%C \\ \geq 1494^0 C}} = \text{Ж}^1(66,417\%Fe_9 + 1,548\%Fe_9C) + \text{Ж}^2(31,832\%Fe_9C_2 + 0,203\%C_{\text{своб.}}) \quad (5.3)$$

Для сплава №6 – заэвтектической стали с 1,508%С и температурой ликвидус 1431⁰С:

$$\text{Ж}_{\substack{1,508\%C \\ \geq 1431^0 C}} = \text{Ж}^1(69,658\%Fe_{14}) + \text{Ж}^2(30,158\%Fe_{14}C_3 + 0,184\%C_{\text{своб.}}) \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Ж}_{1,508\%C}^{\leq 1494^{\circ}C} &= \text{Ж}^1(51,112\%Fe_{14} + 27,719\%Fe_{14}C) + \\ &+ \text{Ж}^2(21,001\%Fe_{14}C_3 + 0,168\%C_{\text{своб.}}) \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Ж}_{1,508\%C}^{\geq 1494^{\circ}C} &= \text{Ж}^1(60,853\%Fe_9 + 17,978\%Fe_9C) + \\ &+ \text{Ж}^2(21,035\%Fe_9C_2 + 0,134\%C_{\text{своб.}}) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Для сплава №7 с 0,53%С и температурой ликвидус 1494⁰С:

$$\text{Ж}_{0,53\%C}^{\geq 1494^{\circ}C} = \text{Ж}^1(89,709\%Fe_9) + \text{Ж}^2(10,226\%Fe_9C_2 + 0,065\%C_{\text{своб.}}) \quad (7.1)$$

Для сплава №8 с 0,16%С с температурой ликвидус 1527⁰С:

$$\text{Ж}_{0,16\%C}^{\geq 1527^{\circ}C} = \text{Ж}^1(97,004\%Fe_9) + \text{Ж}^2(2,971\%Fe_9C_2 + 0,025\%C_{\text{своб.}}) \quad (8.1)$$

Для сплава №9 с 0,08%С и температурой ликвидус 1535⁰С:

$$\text{Ж}_{0,08\%C}^{\geq 1535^{\circ}C} = \text{Ж}^1(98,537\%Fe_9) + \text{Ж}^2(1,448\%Fe_9C_2 + 0,015\%C_{\text{своб.}}) \quad (9.1)$$

Аналогичным образом можно рассчитать структуры метастабильных расплавов при любых температурах перегревов над ликвидусом.

Заключение.

Показано, что точки E и E' на Fe-C диаграммах с содержанием углерода 2,01 и 2,03%С соответственно характеризуют не предельную растворимость углерода в аустените, которая равна 1,508%, а определяют стабильную и метастабильную границы по содержанию углерода между чугуном и сталью, выше которых в структурах твердых сплавов появляются либо графито-аустенитная, либо цементито-аустенитная составляющая. Также показано, что любой состав Fe-C сплава в жидком состоянии имеет структуру, состоящую как бы из двух видов жидкости – низко и высокоуглеродистой, которая в виде микрообъемов равномерно для равновесных условий распределяются друг относительно друга. При этом каждый микрообъем имеет свою структуру и состоит из одного или двух видов частиц.

1. *FeC-диаграмма* и структуры жидких метастабильных и стабильных сплавов / В.С. Лучкин, Л.Г. Тубольцев, В.П. Корченко и др. // В сб. «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии», ИЧМ НАНУ, 2010. – вып.22. – С.199 – 212.
2. *Структура железа и свободный углерод в Fe-C – сплавах* / В.С. Лучкин, Л.Г. Тубольцев, В.П. Корченко и др. // В сб. «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии», ИЧМ НАНУ, 2010. – вып.21. – С.256 – 265.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. В.Ф.Поляковым*

В.С.Лучкін, Л.Г.Тубольцев, Н.І.Падуи, А.М.Шевченко

Квазікристалічна осередкова модель рідкого розплаву і діаграма Fe-C стану

Показано, що точки E і E' на Fe – C діаграмах визначають стабільну і метастабільну межу вмісту вуглецю між чавуном і сталлю, а не граничну розчинність вуглецю в аустеніті. Розглянуто гіпотезу, що структура будь-якого складу Fe – C сплаву в рідкому стані складається якби з двох видів рідини, - низько і високо вуглецевої. Для рівноважних умов ці види рідини у вигляді мікро об'ємів рівномірно розподіляються один відносно другого. При цьому кожен мікрооб'єм має свою структуру і складається з одного або двох видів часток.