

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

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА ЖИДКИХ Fe–C СПЛАВОВ

Целью исследования является развитие теоретических представлений о строении и свойствах многокомпонентных металлических расплавов, определение возможного строения жидких элементарных ячеек, видов и концентрационных интервалов существования вещественных частиц из атомов железа и углерода. Предложена модель жидких элементарных ячеек соответствующих кристаллических решеток Fe–C сплавов, определяющих вещественность частиц в жидком состоянии, на основе которых рассмотрены структуры жидких фаз на диаграмме состояния Fe–C сплавов.

**многокомпонентные металлические расплавы, вещественные частицы, жидкие элементарные ячейки, модель, диаграмма**

**Введение.** Достижение сверхнизких концентраций углерода (до 0,01–0,02%) в процессе кислородно–конвертерной плавки представляет достаточно сложную задачу, для решения которой необходимо не только современное оборудование и технологии, но и знания о физической природе строения жидких расплавов. Поэтому, одной из актуальнейших задач настоящего времени в области разработки новых марок высококачественной стали и технологий их производства является развитие теоретических представлений о строении и свойствах многокомпонентных металлических расплавов [1]. Применительно к жидким железоуглеродистым сплавам – стали и чугуна за последние 40 лет проведено большое количество исследований в данной области, среди которых особенно следует выделить результаты уральской и московской школ исследователей. Вместе с тем, существующие теоретические разработки не позволяют объяснить структурообразование при последовательном науглероживании железа в процессе доменного производства, а также в процессе обезуглероживания переловного доменного чугуна в процессе сталеплавильного производства.

В связи с указанным, любые новые представления в данной области являются актуальными, тем более для Fe–C сплавов, являющихся базой черной металлургии.

**Современное состояние вопроса.** Общепринято, что структуры жидких металлов и их сплавов являются промежуточными между их кристаллическими и газообразными структурами. При этом для Fe–C сплавов при применяемых в промышленном производстве температурах плавления их структура ближе к кристаллической. Характерным для жидких стали и чугуна является наличие ближнего порядка в расположении атомов и отсутствие дальнего. Таким образом, жидкости рассматриваются как состоящие из упорядоченных и неупорядоченных образований [2]. Упорядоченные образования (кластеры) находятся в жидкости, согласно [3] в

совокупности разрозненных микрообразований со средними размерами в десятки, сотни и более координационных сфер беспорядочно ориентированных (в зависимости от температуры и природы жидкости) друг относительно друга. При этом упаковка частиц в кластерах и их тепловое движение подобны таковым и в кристаллических твердых телах.

О наличии упорядоченных «ансамблей» со структурой твердого тела, граничащих с неупорядоченной жидкостью, упоминается в работе [4]. В работе [5] ближний порядок для жидкого ОЦК  $\delta$ -железа рассматривается в пределах двух (8+6) координационных сфер и впервые рассматривается вещественность Fe–C жидкостей в виде Ж $\delta$ , Ж $\gamma$  и Ж $\epsilon$  с нанесением их на диаграмму Fe–C состояния. В работе [6], наряду с вещественностью Fe–C жидкостей указывается (рис.1) на наличие в жидкости вещественных частиц в виде Fe $_3$ C и углерода.

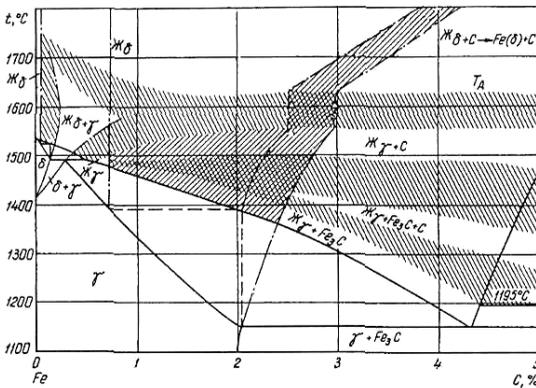


Рис.1. Строение (ближний порядок) расплавов в системе железо–цементит [6].

Сделано предложение [7], что наряду с вещественными частицами цементита и углерода в жидких Fe–C сплавах должны наблюдаться вещественные частицы  $\delta$ -

феррита, аустенита, графита и фуллеренов. При этом о существовании после расплавления в железе и расплавах на его основе относительно стабильных микрогруппировок со структурой, подобной  $\delta$ -фазе твердого железа указано в [8]. О наличии границ раздела в жидкости говорится в [9], о расплаве как о метастабильной микроэмульсии с дисперсностью частиц примерно 10–100 ангстрем в широкой области температур над линией ликвидус – в [10]. И, наконец, в [11] аргументировано предполагается наличие в частицах жидкости дальнего (ближне-дальнего) порядка.

Приведенное с достаточной степенью корректности свидетельствует о возможности рассмотрения жидкого состояния Fe–C сплавов с позиций формирования и трансформаций элементарных ячеек соответствующих кристаллических решеток как минимальных частиц, обеспечивающих ту или иную вещественность, с учетом увеличения межатомных расстояний и уменьшения межатомных связей, обычно наблюдаемых с повышением температуры, т.е. с позиций жидких элементарных ячеек.

**Целью настоящей работы** является развитие теоретических представлений о строении и свойствах многокомпонентных металлических

расплавов, определение возможного строения жидких элементарных ячеек, видов и концентрационных интервалов существования вещественных частиц из атомов железа и углерода.

**Изложение основных результатов исследования.** Вещественными частицами в структуре Fe–C сплавов, состоящими из железа и углерода, должны являться  $\delta$ -феррит, аустенит и цементит [7]. В этом случае минимально возможными по размерам частицами, сохраняющими признаки их вещественности, принимаются элементарные ячейки их кристаллических решеток. При этом не теряется справедливость сказанного в [7] о содержании в каждой ячейке основного углеродсодержащего структурного элемента в виде воображаемого тетраэдра, содержащего 4 атома железа в вершинах и одного атома углерода в объеме для  $\delta$ -феррита и аустенита, а также 3 атома железа и одного атома углерода в вершинах для цементита.

Для  $\delta$ -феррита – раствора внедрения углерода в  $\delta$ -железе с объемно-центрированной (ОЦК) решеткой вещественным признаком его элементарной ячейки является воображаемый куб с узлами из 9 атомов железа, в межузлиях (порах) которого должен располагаться только один атом углерода. Соотношение атомов железа и углерода в этой элементарной ячейке должно быть всегда постоянным и составлять 9:1. Подтверждением сказанного может быть следующее. Железо–углеродистый сплав, состоящий только из ячеек  $\delta$ -феррита должен содержать, как это легко подсчитать, 2,325% мас. или 10% ат.углерода, что будет соответствовать соотношению общего содержания атомов железа в сплаве 90% ат.к общему для сплава содержанию углерода 10% ат., равного 9:1. Если же представить, что в каждую элементарную ячейку  $\delta$ -железа внедрился второй атом углерода, т.е. соотношение железо–углерод в ячейках образовавшегося  $\delta$ -феррита уменьшилось до соотношения 4,5:1, то сплав с таким соотношением железа и углерода должен содержать 4,545% мас. или 18,182% ат.углерода. При указанном соотношении каждая из минимальных Fe–C частиц будет состоять, исходя из принципа постоянства числа Авогадро, уже не из 9 атомов железа и одного атома углерода, а из 4,5 и 1. В результате, теряется вещественность  $\delta$ -феррита и появляется новая вещественность, которая будет обсуждена ниже. При этом, для сплавов в пределах массовых концентраций углерода от 2,325 до 4,545% количество элементарных частиц с признаками  $\delta$ -феррита будет уменьшаться (размываться) от 100% до нуля за счет увеличивающегося от нуля до 100% количества элементарных Fe–C частиц иной вещественности с ранее указанным соотношением 4,5:1.

Увеличение соотношения 9:1 свидетельствует о том, что в сплавах с концентрацией углерода от нуля до 2,325% мас. с уменьшением концентрации углерода в их структуре, наряду с элементарными частицами  $\delta$ -феррита будут наблюдаться элементарные частицы  $\delta$ -железа при различном количественном соотношении этих частиц. Так, например, для сплава, содержащего 0,08% мас. или 0,373% ат.углерода при температуре

1494<sup>0</sup>С (точка Н на рис.2. и в таблице, приведенных по данным [12]), нетрудно подсчитать, что соотношение атомов железа и углерода составляет 267:1. А это значит, что из каждых примерно 30 ОЦК элементарных ячеек (276:9) лишь одна будет содержать один атом углерода, т.е. иметь вещественный признак δ-феррита, а остальные 29 будут иметь вещественный признак δ-железа.

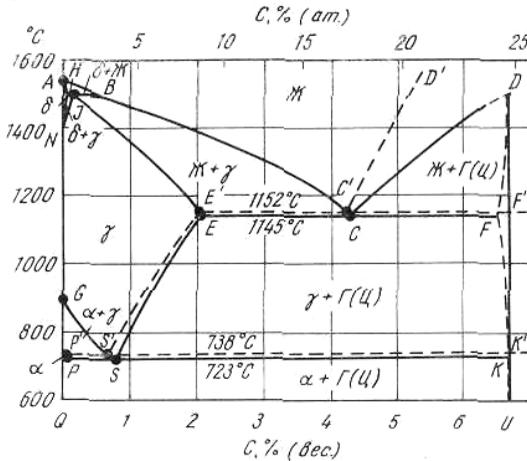


Рис.2. Диаграмма состояния Fe-C сплавов по [12].

Таблица. Координаты основных точек диаграммы Fe-C сплавов по [12].

Стабильное равновесие			Метастабильное равновесие		
точка	температура, град С	С, %	точка	температура, град С	С, %
A	1539	0,00	A	1539	0,00
B	1494	0,53	B	1494	0,53
C'	1152	4,26	C	1145	4,30
N	1400	0,00	N	1400	0,00
H	1494	0,08	H	1494	0,08
J	1494	0,16	J	1494	0,16
E'	1152	2,01	E	1145	2,03
G	910	0,00	G	910	0,00
S'	738	0,68	S	723	0,80
P'	738	0,023	P	723	0,025
Q'	20	0,000	Q	20	0,000

Если же представить, что в элементарную ячейку δ-феррита, внедрился третий атом углерода, т.е. соотношение атомов железа и углерода в элементарной ячейке уменьшилось до 3:1, то сплав, структура которого представлена только такими ячейками будет соответствовать содержанию углерода 6,67% мас. или 25% атомных (линия DU на рис.2).

А это значит, что в этом случае появляется новый вид вещественности, характерный для химического соединения в виде карбида железа (цементита)  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Этот карбид имеет орторомбическую решетку, состоящую из 12 атомов железа и 4 атомов углерода, т.е. состоит из 4 ранее указанных структурных  $\text{Fe-C}$  элементов, состоящих из 3 атомов железа и одного атома углерода. В этом случае в пределах концентраций углерода в сплавах от 4,545 до 6,67% мас. доля частиц с соотношением 4,5:1 к частицам цементита с соотношением 3,5:1 будет непрерывно изменяться. И если частицы с соотношением 9:1 относятся к  $\delta$ -ферриту, а с соотношением 3:1 к цементиту, как это показано ранее, то частицы с соотношением 4,5:1 находятся ближе к цементиту, чем к ферриту и поэтому их, очевидно, следует относить к цементитоподобным с формулой  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ . К этому же типу вещественности необходимо относить и частицы, которые, как это приведено выше, наблюдаются одновременно с частицами  $\delta$ -феррита при концентрациях углерода в сплавах 2,325–4,545% (мас). При этом, в некоторых сплавах этого концентрационного интервала частицы  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$  будут находиться в окружении значительного количества частиц  $\delta$ -феррита и, в среднем, относиться к «размытому»  $\delta$ -ферриту. В других сплавах отдельные частицы  $\delta$ -феррита будут окружены значительным числом  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$  частиц и относиться к «размытому»  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$ .

Аналогично в сплавах с интервалом концентраций углерода от 4,545 до 6,67% (масс) в структурах должны наблюдаться частицы «размытого»  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$  и частицы «размытого»  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Размытость  $\text{Fe}_{4,5}\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  частиц создает иллюзию об их переменном составе, который в действительности является средним суммарного для обоих видов частиц и изменяющегося с изменением концентрации углерода в сплавах. Очевидно, в связи с этим подобные «размытые» цементитные частицы часто обозначают, например [13], формулой  $\text{Fe}_n\text{C}$ .

Необходимо отметить, что рассмотренный процесс является по сути процессом науглероживания  $\delta$ -железа за счет предполагаемого внедрения дополнительных сверх одного 2-го и 3-го атомов углерода в элементарную ячейку ОЦК решетки, который приводит не только к уменьшению в ней соотношения атомов железа к углероду, но, что самое главное, и к искажению кубической симметрии  $\delta$ -феррита, с переводом ее в ромбическую, характерную для цементита. При этом степень ромбичности должна возрастать с уменьшением соотношения атомов железо-углерод при снижении их суммарного количества в элементарной  $\text{Fe-C}$  частице.

Как отмечалось ранее, орторомбическая элементарная ячейка  $\text{Fe}_3\text{C}$  формируется взаимодействием 4-х  $\text{Fe-C}$  наноконфлюэтов, каждый из которых состоит из 3-х атомов железа и одного углерода. На первый взгляд подобные наноконфлюэты можно представить в виде плоской двухмерной молекулы – воображаемого треугольника с вершинами из атомов железа, внутри которого расположен атом углерода. Однако, размеры указанной поры, исходя из принципа плотной упаковки шаров атомов железа, не

позволяют атому углерода разместиться в ней. В связи с этим атом углерода должен разместиться на некотором расстоянии от указанного треугольника, образуя тем самым трехмерную наночастицу в виде воображаемого тетраэдра, три вершины которого составлены атомами железа, а четвертая – атомом углерода. Устойчивость подобной наночастицы может обеспечиваться очень сильными ковалентными связями между атомами железа и углерода, о чем свидетельствует максимальная для линии CD (рис.2) температура плавления для сплава с 6,67% мас. углерода. Взаимодействием двух таких тетраэдрических структурных элементов и образуется, согласно [12], пора в виде тригональной призмы, в которой располагается атом углерода, как это представлено, по данным [5,12], на рис.3. Последовательное же множественное подобное взаимодействие тетраэдрических наноэлементов формирует «цепочную» часть структуры цемента.

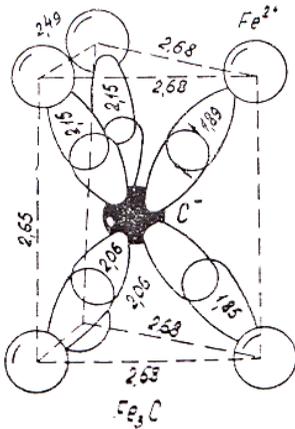


Рис.3. Структурные элементы решетки  $Fe_3C$  по [12].

Вышеприведенное относится к двум из трех возможных, как это показано в [7], вещественных Fe–C частиц для жидких железоуглеродистых сплавов –  $\delta$ -феррита и цемента. Третьей возможной вещественной частицей является аустенит. Он представляет собой раствор внедрения углерода в  $\gamma$ -железе и характеризуется градиентированной кубической (ГЦК) решеткой, элементарная ячейка которой состоит из 14 атомов железа и, как показано на примере  $\delta$ -железа, одного атома углерода. Таким образом, признаками вещественности аустенита является ГЦК–элементарная ячейка с соотношением в ней атомов железа к углероду, равным 14:1. Идеальный сплав, имеющий в своей структуре 100% подобных элементарных ячеек аустенита должен, согласно расчетам, содержать 1,5076% мас. или 6,67% ат.углерода.

Используя ранее приведенную логику и расчеты для науглероживания  $\delta$ -железа, получим следующее для науглероживания  $\gamma$ -железа. В пределах концентраций углерода для сплавов от 0 до 1,5076% мас. в начальном чистом  $\gamma$ -железе будет нарастать количество элементарных частиц аустенита до их 100% в конечном сплаве, т.е. в данном концентрационном интервале углерода в структурах сплавов будут наблюдаться вещественные частицы  $\gamma$ -железа и аустенита при их различном количественном соотно-

шении.

шении. Дальнейшее науглероживание сплавов сверх 1,5067% мас. до 2,97% мас. или 12,5% атом) углерода приведет к появлению в их структуре первых цементитоподобных частиц с соотношением атомов железа и углерода, равным 7:1 (14:2), т.е. имеющих формулу  $Fe_7C$ . При этом с увеличением концентрации углерода в сплавах для указанных пределов количество аустенитных вещественных частиц уменьшается за счет увеличения количества вещественных цементитоподобных частиц. В ситуациях, когда количество аустенитных частиц значительно превышает количество цементитоподобных, структура сплавов может идентифицироваться [14] как состоящая из «размытого» аустенита.

В ходе последующего процесса науглероживания выявляются еще два концентрационных интервала по содержанию углерода от 2,97% мас. до 4,39% мас. или 17,647% ат.и от 4,39% мас. до 5,769% мас. или 22,222% ат., в которых соотношение атомов железа и углерода в элементарной  $Fe-C$  частице уменьшается, соответственно до 4,67:1 (14:3) и 3,5:1 (14:4), т.е. в которых цементит приобретает формулы  $Fe_{4,67}C$  и  $Fe_{3,5}C$ .

Сравнение полученных при науглероживании  $\gamma$ -железа возможных формул цементита  $Fe_7C$ ,  $Fe_{4,67}C$  и  $Fe_{3,5}C$  с возможными при науглероживании  $\delta$ -железа  $Fe_{4,5}C$  и  $Fe_3C$  свидетельствует об их несовпадении. Это может быть объяснено разным соотношением атомов железа к атомам углерода для разных элементарных ячеек железа. Найденные разновидности цементита, наряду с указанной их обязательной «размытостью» позволяет, как это сделано выше для  $Fe_{4,5}C$ , идентифицировать их как  $Fe_nC$ .

Все вышеприведенное рассматривалось с позиции существования возможных  $Fe-C$  частиц в структурах жидкостей  $Fe-C$  сплавов, т.е. в однофазной жидкой и двухфазных твердо-жидких областях на диаграмме состояния  $Fe-C$  сплавов (рис.2).

Полученные результаты (рис.4) в некоторых случаях отличаются от представленных на рис.2 и требуют пояснений. Так, например, максимальная растворимость углерода в  $\delta$ -железе, согласно полученным расчетным данным, составляет 2,325% мас. углерода, что резко отличается от предела растворимости углерода при температуре 1494<sup>0</sup>C в твердом  $\delta$ -железе, составляющим 0,08% мас. – точка Н на рис.2,4 и в таблице, и в жидком  $\delta$ -железе, составляющим 0,53% мас. – точка В.

Здесь необходимо отметить, что размеры пор в элементарных ячейках различных модификаций железа ( $\alpha$  и  $\delta$ ) с ОЦК решеткой, в принципе, не позволяют атомам углерода разместиться в них. Об этом свидетельствует нулевая растворимость углерода в  $\alpha$ -железе при температуре 20<sup>0</sup>C – точки Q' и Q в таблице. Однако с ростом температуры дефектуры кристаллической решетки увеличивается, что, согласно [12] дает возможность атомам углерода занимать эти дефектные места во все более увеличивающемся количестве. Так, уже при температуре 723<sup>0</sup>C и 738<sup>0</sup>C растворимость углерода в железе с ОЦК решеткой ( $\alpha$ - железе) составляет, соответственно 0,023% мас. и 0,025% мас. – точки P' и P на рис.2 и в таблице.



рой должны сосуществовать вещественные частицы  $\delta$ -железа и  $\delta$ -феррита при их разном количественном соотношении.

Вторым резким отличием полученных в данной работе расчетных данных от экспериментально подтвержденных многими исследователями является максимальная растворимость углерода в  $\gamma$ -железе. По расчетным данным она составляет 1,5076% мас. или 6,67% ат. (точка E" на рис.4), а экспериментально установленная для температуры 1152<sup>0</sup>C и 1145<sup>0</sup>C соответственно, 2,01% мас. или 8,736% ат. и 2,03% мас. или 8,817% ат. – точки E' и E на рис.2,4. Последние две точки – это точки предельной растворимости углерода в аустените при стабильной и метастабильной эвтектической кристаллизации чугунов. Проверку справедливости указанных точек проводили путем определения баланса атомов железа и углерода в фазах эвтектического сплава, содержащего 4,3% мас. и 17,333% ат. углерода (точка C на рис.2,4) при температуре 1145<sup>0</sup>C. В этом случае в процессе эвтектической кристаллизации из жидкости выделяются две твердые фазы – аустенит и цементит, количественное соотношение которых всегда одинаково и определяется правилом отрезков.

При массовых величинах содержания углерода в традиционных точках, определяющих указанные отрезки (E=2,03%; C=4,3%; D=6,67%) количественное соотношение аустенита и цементита равняется 51,08% к 48,92%, т.е. количество аустенита в эвтектике больше, чем цементита. При атомных же величинах этих концентраций углерода (E=8,817%; C=17,333%; D=25%) количество аустенита в эвтектике меньше, чем цементита – 47,39% к 52,62%.

При массовой и атомной величинах содержания углерода в рассчитанной точке E", равных 1,576% мас. и 6,667% ат., соотношение аустенита и цементита, составляющее 45,91% к 54,09% и 41,82% к 58,18% соответственно, свидетельствует о том, что для обоих случаев количество цементита больше, чем аустенита.

Исходя из полученных по атомным отрезкам количественных соотношений аустенита и цементита рассчитан баланс атомов железа и углерода в них для традиционной E и расчетной E" максимальной растворимости углерода в аустените. Принимая полученное для традиционной точки E количество аустенитной фазы, равное 47,38% мас. за 100%, а содержащееся в ней с соотношением 14:1 суммарное количество атомов железа и углерода за 15 частей, находим общее количество атомов железа и углерода в аустените, равное 47,38% ат.: 15 = 3,15867% ат.. Тогда содержание атомов железа в аустените составит 47,38% ат. – 3,15867% ат. = 44,22153% ат.. Общее содержание атомов углерода в сплаве составляет 17,33% ат., атомов железа – 82,667% атом. Разница дает количество атомов железа и углерода в цементите: 82,667% ат. Fe – 44,22153% ат. Fe = 38,44567% ат.) Fe и 17,333% ат. C – 3,15867% ат. C = 14,17433% ат. C. Находим соотношение атомов железа и углерода в цементите 38,44567%:14,17433% ат. = 2,712:1. Полученное соотношение ниже обязательного для цементита в

этом случае и равного 3:1, чего не может быть из-за потери вещественности  $Fe_3C$ .

Анализ показал, что баланс атомов железа и углерода в этом случае сохраняется как для аустенита (14:1), так и для цементита (3:1), что указывает на справедливость полученной точки  $E''$ . Однако, параметры точки  $E$  неоднократно подтверждены экспериментально и тогда, в сравнении с расчетами для точки  $E''$ , она должна характеризовать пересыщенный на 0,5224% мас. углерода аустенит. Такая разница в содержаниях углерода может быть объяснена только тем, что структура сплава с параметрами точки  $E$ , наряду с аустенитом, должна содержать свободный углерод в виде оптически невидимых группировок. Наличие такого свободного углерода балансирует содержание атомов железа и углерода в структуре ранее рассмотренного эвтектического сплава, состоящего из аустенита и цементита.

Подтверждением этому могут служить следующие литературные данные. Так, согласно [16] основная часть углерода (не менее 60%) в твердой отпущенной стали находится в свободном состоянии в виде сегрегаций на дислокационных скоплениях. Наличие таких скоплений свободного углерода масштаба 1...10 нм обнаружено [17,18] в жидких чугунах в виде графита [19,20] и в виде фуллеренов [21] в жидких чугунах и сталях. Существование в жидких чугунах свободного углерода в виде графита и фуллеренов может иметь место только в том случае, если жидкая структура этих чугунов представлена вещественными  $Fe_nC$  частицами. Наличие такой структуры в жидких чугунах практически любого по углероду состава подтверждается результатами исследований кинетики кристаллизации чугунов с содержанием углерода в них, равным 2,9; 3,6; 4,26; 4,45 и 4,67% (масс) [22]. Плавление этих сплавов массой 5 гр осуществлялось в течение 2 мин при температурах на  $150^{\circ}C$  выше ликвидуса для каждого. Структура каждого из жидких чугунов фиксировалась путем закалки в воде и для всех сплавов была практически одинаковой – очень мелкодисперсной аустенито–цементитной, как это показано на рис.5а для  $Fe-C$  сплава с 4,67% мас. углерода [22]. Данный факт свидетельствует о том, что структура жидких чугунов всегда состоит из вещественных  $Fe-C$  частиц, которые в процессе охлаждения жидкого чугуна должны распадаться с образованием высокожелезистой (аустенит) и высокоуглеродистой (графит или цементит) фаз. В таком случае образование графита всегда должно происходить путем графитизации  $Fe_nC$  частиц жидкости, что, как показано далее, подтверждается теми же данными [22], результаты которых для сплава 4,67% мас. углерода (сплав I на рис.4) приведены на рис.5 и 6.

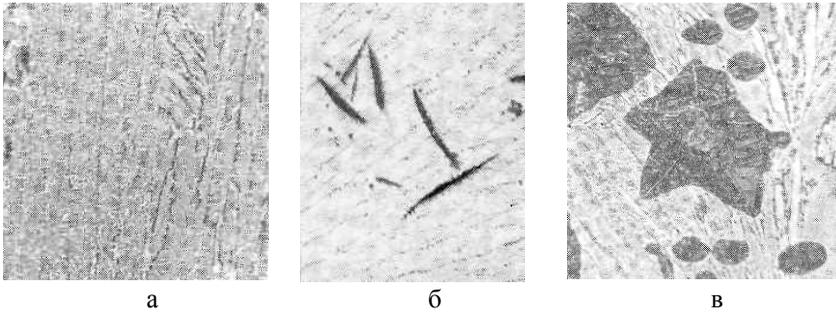


Рис.5. Микроструктура (x300) по [22] образцов Fe–C сплава с 4,67% масс углерода, подвергнутых закалке: а) от температуры плавления 1435<sup>0</sup>С после выдержки 2 мин; б) после изотермической выдержки при 1220<sup>0</sup>С 7 сек; в) после изотермической выдержки при 1145<sup>0</sup>С 7 сек.

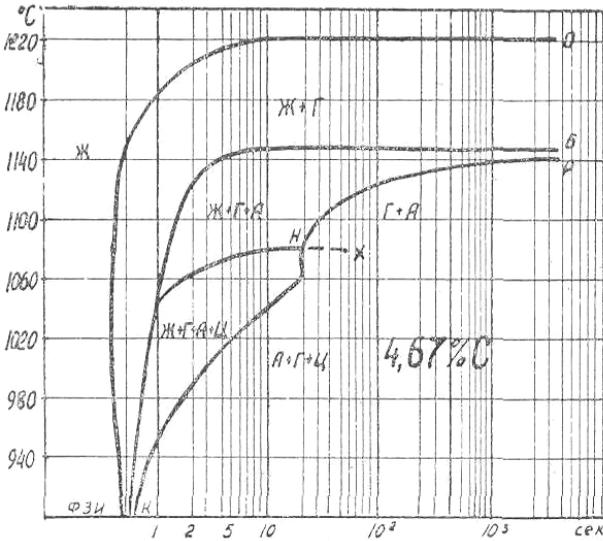


Рис.6. Кинетическая диаграмма по [22] кристаллизации Fe–C сплава с 4,67% масс углерода.

Исходная жидкая структура данного сплава (I на рис.4), как уже указывалось, состоит из вещественных  $Fe_nC$  частиц, приводящих в процессе закалки к очень мелкодисперсной структуре белого чугуна (рис.5а). Последующее переохлаждение этого расплава от температуры плавления, равной примерно 1435<sup>0</sup>С (точка 1 на рис.4), до температуры 1220<sup>0</sup>С (точка 3 на рис.4 и б), и выдержка при этой температуре до 7 сек не приводят к изменениям в первоначальной структуре жидкости. И только через 8 сек (линия ОФ на рис.6) на фоне мелкодисперсной структуры жидкости появляются избыточные кристаллы графита (рис.5,б). Аналогичное происхо-

дит и для начала графито–аустенитной эвтектической кристаллизации при переохлаждении расплава ниже стабильной эвтектической температуры ( $1152^{\circ}\text{C}$ ) до  $1145^{\circ}\text{C}$  (точка 4, линия БЗ на рис.6). Первые колонии этой эвтектики на фоне мелкодисперсной жидкости появляются через 7 сек (рис.5,в). Данные факты свидетельствуют о наличии инкубационного периода, необходимого для диффузионной графитизации  $\text{Fe}_n\text{C}$  частиц жидкости. Главное, что необходимо отметить в этом случае, это отсутствие графита в интервале температур  $1285\text{--}1220^{\circ}\text{C}$  (точки 2 и 3) при реально осуществленных для этого температурного интервала временных выдержках примерно 30 мин. Ведь  $1285^{\circ}\text{C}$  для данного сплава – это температура, соответствующая выделению избыточного графита на стабильной линии ликвидус  $\text{C'D'}$  (точка 2). Однако, как уже отмечалось, до температуры  $1220^{\circ}\text{C}$  наблюдалась только зафиксированная закалкой жидкость. Можно предположить, что и в данном интервале температур процесс графитизации  $\text{Fe}_n\text{C}$  частиц тоже осуществлялся, однако в оптически неразрешимом масштабе.

Следует отметить, что с увеличением концентрации углерода в сплавах, когда размер вещественных  $\text{Fe}_n\text{C}$  частиц будет уменьшаться за счет количества атомов железа на один атом углерода, процесс графитизации должен проходить с большей скоростью и для большего количества указанных частиц. Этим, наряду с увеличивающимся содержанием свободного углерода, по–видимому, и объясняется практическая невозможность, например, для обычных условий лабораторных плавок, получения  $\text{Fe}\text{--}\text{C}$  сплавов с массовым содержанием углерода около 5% из–за образования большого количества углеродной спели, придающей расплаву своего рода некую «кашеобразность». Очевидно, этим же ограничивается, согласно требованиям международных стандартов ГОСТ 805–95 на передельный и ГОСТ 4832–95 на литейный доменные чугуны, верхний предел содержания углерода, равный 4,5% (масс), практически совпадающий с расчетными 4,545% мас. – линия  $\text{V/R}$ , рис.4, при которых структура жидкого чугуна должна состоять из вещественных  $\text{Fe}_n\text{C}$  частиц.

Аналогичным путем диффузионного перераспределения атомов железа и углерода осуществляется и образование цементита из  $\text{Fe}_n\text{C}$  частиц жидкости для метастабильных условий, которое одновременно должно сопровождаться, по–видимому, указанным процессом их графитизации с образованием оптически невидимых комплексов из атомов углерода.

В целом, результаты работы [22] необходимо трактовать как объясняющие возможность образования из одной и той же жидкости, состоящей, в основном, из  $\text{Fe}_n\text{C}$  вещественных частиц структур белых, полувинчатых и серых чугунов. Подобные разновидности чугунов не находят объяснения в случае жидкости, состоящей, в основном, из частиц в виде свободного углерода.

По итогам приведенного можно сделать вывод о том, что вещественными частицами, составляющими структуру  $\text{Fe}\text{--}\text{C}$  сплавов является  $\delta$  и  $\gamma$ –

железо,  $\delta$ -феррит, аустенит,  $Fe_nC$ , в т.ч.  $Fe_3C$ , графит и фуллерены. При этом графит и фуллерены всегда существуют в жидкости в виде углеродных комплексов с микроскопически неразличимыми размерами для твердого состояния сплавов. Указанные частицы существуют, попарно меняя соотношение друг с другом, в зависимости от концентрации углерода. Так, при концентрациях углерода в сплавах от 0 до 2,325% мас. при температурах выше линии ликвидуса – АВ, рис.4, и температурной линии ВВ", рис.4, равной 1494<sup>0</sup>С, структура жидкости будет представлена вещественными частицами в виде  $\delta$ -железа и  $\delta$ -феррита. На диаграмме состояния, рис.4, эта область обозначена как Ж $\delta$ Fe+ $\delta$ Ф и ограничена линиями ВВ" и НВ". В интервале температур от 1494<sup>0</sup>С (линия ВL), до температур ликвидуса (линия ВM, рис.4) жидкость в пределах концентраций углерода 0,53% (точка В) – 1,5076% (мас) (линия LМ) будет состоять из вещественных частиц в виде  $\gamma$ -железа и аустенита. На рис.4 эта область структур обозначена как Ж $\gamma$ Fe+A.

В пределах концентраций углерода в сплавах 1,5076% мас. (линия LМ) до 4,545% мас. (линия VР) структура жидкости при температуре выше 1494<sup>0</sup>С (линия В"R) будет состоять из вещественных частиц в виде  $\delta$ -феррита и  $Fe_nC$ . Данная область жидких структур обозначена на рис.4 как Ж $\delta$ Ф+  $Fe_nC$ . В пределах концентраций углерода в сплавах от 1,5076 до 4,545% мас. структура жидкости при температурах ниже 1494<sup>0</sup>С (линия LВ"R) будет представлена вещественными частицами аустенита и  $Fe_nC$ . Область подобных жидких структур обозначена на рис.4 как ЖА+  $Fe_nC$ . В сплавах с концентрациями углерода более 4,545% мас. (линия VР) структура жидкостей будет определяться соотношением  $Fe_{4,5}C$  к  $Fe_3C$ , т.е. вещественными частицами  $Fe_nC$ . Эта область существования жидких структур обозначена на диаграмме рис.4 как Ж $Fe_nC$ .

Таким образом, представленная на рис.2 однофазная жидкая область, обозначенная как Ж, разделена на 5 частей (рис.4), в каждой из которых жидкости отличаются друг от друга своей структурой.

Структуры жидкостей, находящихся в двухфазных твердо–жидких областях на диаграмме Fe–C (рис.2), должны характеризоваться следующим образом. В двухфазной  $\delta$ +Ж области диаграммы, ограниченной треугольником АВН на рис.2, жидкость должна иметь структуру, состоящую из вещественных частиц в виде  $\delta$ -железа и  $\delta$ -феррита. На рис.4 эта жидкость обозначена как Ж $\delta$ Fe+ $\delta$ Ф. Двухфазная  $\gamma$ +Ж область на рис.2 делится концентрационной линией LMO (1,5075% мас. углерода) на две части (рис.4). Левее этой линии жидкость будет состоять из частичек  $\gamma$ -железа и аустенита, а правее – из частиц аустенита и  $Fe_nC$ . Указанные жидкости на рис.4 обозначены как Ж $\gamma$ Fe+A и ЖА+  $Fe_nC$ . В 2-х фазных Г(Ц)+ Ж областях, лежащих правее стабильной С'D' и метастабильной CD линий ликвидуса на диаграмме (рис.2), структура жидкостей для обоих случаев будет одинаковой и состоять из частиц  $Fe_nC$  и аустенита. Указанная жидкость представлена на рис.4 как Ж $Fe_nC$ +A. Следует отметить, что в каждую из

структурных областей жидкостей, нанесенных на диаграмму состояния Fe–C сплавов, следует добавить обязательное существование частиц в виде группировок атомов углерода с размерами 1...10 нм, образующих вещественности графита и фуллеренов.

Исключением, очевидно, являются сплавы с содержанием углерода ниже 0,02% (масс), являющихся проблемными для выжигания в кислородно–конвертерном производстве стали. Можно предположить, что к этому моменту весь свободный углерод уже выжжен, поскольку он достаточно легко доступен для атомов кислорода через межчастичные пространства жидкости. Оставшийся же углерод внедрен по одному атому в элементарные ячейки  $\delta$ -железа, образуя тем самым элементарные ячейки  $\delta$ -феррита, каждая из которых окружена большим количеством безуглеродистых элементарных ячеек  $\delta$ -железа. Последние являются барьером для встречи кислорода и углерода. Так например, при температуре ликвидус соотношение атомов железа и углерода в сплаве с 0,02% мас. углерода составляет 1041:1, а это значит, что одна элементарная ячейка  $\delta$ -феррита с одним атомом углерода окружена 114 элементарными ячейками безуглеродистого  $\delta$ -железа. Снижение содержания углерода в сплавах, например до 0,01% мас. и менее (до 0,005% мас.) резко увеличивает эти параметры, соответственно до 2066:1 и 228, и до 4132:1 и 458.

И, наконец, наряду с перечисленными вещественными частицами в структурах практически всех Fe–C жидкостей должны присутствовать свободные атомы железа и углерода, временно располагающиеся в разупорядоченных межчастичных пространствах. Исключением, очевидно, по содержанию свободных атомов углерода являются уже указанные сплавы с массовым содержанием углерода 0,02% и ниже.

Следует остановиться на общеизвестном факте, что для  $\delta$ -феррита и аустенита взаимодействие всех атомов, т.е. железа с железом и углерода с железом, осуществляется с помощью металлической связи, а в цементите, наряду с металлическими Fe и Fe–C связями, имеются и более сильные ковалентные Fe–C связи. На диаграмме Fe–C сплавов (рис.3 и 4) это отражено температурами плавления. При увеличении содержания углерода в сплавах до 4,3% мас. их температуры плавления снижаются (линия ликвидус *ABC* на рис.2 и 4), что свидетельствует об ослаблении сил межатомного взаимодействия, а при более высоких концентрациях углерода температуры плавления сплавов повышаются (линия *C(C')–D(D')* на рис.2 и 4), что свидетельствует об усилении сил межатомного взаимодействия.

Требуется объяснение того, каким образом ранее указанный тетраэдрический структурный элемент, обрстая атомами железа, формирует элементарную ячейку цементита с наличием ковалентных связей, а формируя элементарные ячейки  $\delta$ -феррита и аустенита – с наличием только металлических связей. Если предположить наличие ковалентных Fe–C связей в тетраэдрических структурных элементах для элементарных ячеек  $\delta$ -феррита и аустенита, возникает необходимость объяснения того, каким

образом при увеличении количества ковалентных Fe–C связей уменьшаются средние для сплава силы взаимодействия между всеми атомами. Возможность подобного можно проследить на примере элементарной ячейки  $\delta$ -феррита, состоящей из 9 атомов железа, образующих объемно-центрированный куб и одного атома углерода, расположенного в одной из тетраэдрических пор этого куба. Тогда количество металлических Fe–Fe связей в таком кубе значительно превышает количество ковалентных Fe–C связей, что позволяет в среднем оценивать силы межатомного взаимодействия в этой ячейке как более слабые металлические. К тому же, внедрившийся в эту элементарную ячейку атом углерода ослабляет существовавшие Fe–Fe связи за счет искажения ее параметров, что должно, очевидно, не только компенсировать увеличение сил взаимодействия за счет появления ковалентных связей, но одновременно и резко ослабить металлическую связь.

С увеличением углерода в сплавах увеличивается количество вещественных частиц с уменьшающимся в них соотношением атомов железа к углероду, что, по-видимому, приводит к еще большему ослаблению Fe–Fe связей за счет преобразования (искажения) кубической решетки в ромбическую (орторомбическую) и, наконец, когда количество более сильных Fe–C ковалентных связей начнет превышать количество более слабых металлических, общие силы взаимодействия между атомами начнут возрастать, как и температуры плавления сплавов. Своего рода рубежом подобного перехода является эвтектический сплав (точка C на рис.2 и 4), содержащий 4,3% мас. углерода при соотношении атомов железа и углерода 4,769:1 и количестве аустенита и цементита в эвтектике по вновь рассчитанным атомарным отрезкам, о чем упоминалось ранее, 41,82% и 58,18% соответственно.

Если указанное предположение справедливо, то рассмотренные ранее  $Fe_nC$  частицы в жидких сплавах с содержанием углерода до 4,3% мас. следует рассматривать как растворы внедрения углерода в жидком железе, а  $Fe_nC$  частицы в сплавах с более высоким содержанием углерода – как промежуточные фазы химического соединения в виде карбида  $Fe_3C$ . Естественно, что приведенное предположение должно быть подтверждено или опровергнуто расчетом сил межатомного взаимодействия.

**Закключение.** Подводя итоги можно сказать следующее. Определена и нанесена на диаграмму состояния Fe–C сплавов структура жидких железо–углеродистых сплавов. Показано, что вещественными частицами, состоящими из атомов железа и углерода, в структуре Fe–C жидкофазы являются:  $\delta$ - и  $\gamma$ -железо,  $\delta$ -феррит, аустенит, цементит и молекулярные формы углерода (графит и фуллерены). При этом минимально возможными по размерам частицами, обладающими признаками той или иной вещественности, являются жидкие элементарные ячейки соответствующих кристаллических решеток.

Основным углеродсодержащим элементом структуры элементарных вещественных Fe–C ячеек является тетраэдрический Fe–C комплекс, состоящий для  $\delta$ -феррита и аустенита из 4-х атомов железа, находящихся в вершинах воображаемого тетраэдра, и одного атома углерода в объеме этого тетраэдра, а для цементита – состоящий из 3-х атомов железа и одного атома углерода, принадлежащего одновременно двум тетраэдрам и располагающегося в вершинах этих тетраэдров. Предполагается, что для обоих случаев тетраэдрических структурных Fe–C комплексов взаимодействие атомов железа с атомом углерода должно осуществляться с помощью ковалентных связей.

Показано, что последующим дорастанием тетраэдрических Fe–C элементов атомами железа формируются те или иные элементарные ячейки вещественных частиц, а также удобные для размещения в них атомов углерода поры различной формы: тетраэдрической для  $\delta$ -феррита, октаэдрической для аустенита и в виде тригональной призмы для цементита.

Указано, что наряду с вещественными частицами, состоящими из железа и углерода, в структуре жидких сплавов практически всегда должны существовать свободные атомы железа и углерода. Исключением для атомов углерода в этом случае должны являться сплавы со сверхнизким (до 0,02% мас. и ниже) содержанием углерода.

Найдено, что вещественные Fe–C частицы отличаются друг от друга соотношением в них атомов железа и углерода и существуют в структурах жидкости всегда попарно: безуглеродистая–углеродистая, углеродистая–более высокоуглеродистая. При этом количественное соотношение частиц в таких парах меняется с изменением концентрации углерода в сплавах, создавая иллюзию так называемой размытости одной или другой вещественной частицы.

Выражено согласие с высказанным в литературе предположением о возможности протекания в Fe–C жидкости  $\delta \leftrightarrow \gamma$  реакций. Показано, что такие реакции должны осуществляться для сплавов, содержащих от 0,53% мас. до 2,325% мас. углерода при температуре 1494°C, характерной для перитектического превращения в стали. При этом установлено, что растворимость углерода в жидком  $\delta$ -феррите увеличивается от 0,53% мас. до 2,325% мас. за счет повышения температур перегрева над ликвидусом до температуры 1494°C.

Установлено, что максимальная растворимость углерода в аустените должна быть значительно ниже неоднократно экспериментально проверенных 2,03% мас. и составлять 1,5076% мас. Показано, что такая разница в содержаниях углерода объясняется наличием в структуре аустенита оптически неразличимых группировок свободного углерода с размерами 1–10 нм.

На примере заэвтектических чугунов, содержащих более 4,3% мас. углерода, показано, что структура их жидкостей, как для стабильных, так и метастабильных условий преимущественно состоит из  $Fe_nC$  веществен-

ных частиц различного состава, за счет графитизации которых и происходит образование как первичного, так и эвтектического графита.

Показано, что только подобное строение жидкости позволяет объяснить, в зависимости от кинетики кристаллизации, процесс формирования твердых белых, половинчатых и серых чугунов.

Предложенная модель жидких элементарных ячеек позволила более детально рассмотреть структуры жидких фаз на диаграмме Fe–C состояния.

1. *К проблеме* неметаллических включений в стали / Е.Х.Шахпазов, А.И.Зайцев, С.Д.Зинченко // Бюлл. «Черметинформация», 2006. – №6. – С.43–47.
2. *Архаров В.И., Новохатский И.А.* О квазикристаллической модели расплавов // В сб. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Свердловск, УНЦ АН СССР, 1974. – С.52–53.
3. *Новохатский И.А.* Формирование структурной и химической микронеоднородности в бинарных металлических расплавах // Тезисы докл. III всесоюз. научн. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа», Днепропетровск, 1986. – ч.1. – С.32–37.
4. *Уббелове А.* Плавление и кристаллическая структура // М.: Мир, 1969. – 420с.
5. *Григорович В.К.* Электронное строение и термодинамика сплавов железа // М.: Наука, 1970. – 292с.
6. *Филиппов Е.С., Крестовников А.Н.* Влияние предела растворимости на ближний порядок расплавов Me–C и Me–O // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1971. – №1. – С.126–130.
7. *Структуры жидких конвертерных сталей, образуемые железом и углеродом / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.И.Падун и др.* // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Сб. научн.тр.ИЧМ. – Вып.18. – 2008. – С.122–137.
8. *В.С.Гуцин, В.Е. Сидоров Б.А. Баум.* //Изв. АН СССР, Металлы. – 1983. – №3. – С.51–57.
9. *Салли И.В., Горский О.И., Финагина И.И.* Термодинамическая теория жидкого состояния // Тезисы докл. III всесоюз. научн. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Днепропетровск. – 1986. – Ч.1. – С.50–51.
10. *Попель П.С.* Фазовый переход или распад метастабильных агрегатов // Известия ВУЗов Черная металлургия. – 1985. – №5. – С.34.
11. *Пресняков А.А.* О структурных превращениях в металлических расплавах // Тезисы докл. III всесоюз. научн. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». Днепропетровск. – 1986. – Ч.1. – С.47–49.
12. *Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н.* Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 415с.
13. *Гуляев А.П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544с.
14. *Lipson H., Petch N.J.* The crystal structure of cementite Fe<sub>2</sub>C // Iron and Steel Inst. Vol.142. – №1. – P.95–106.
15. *Развитие* некоторых теоретических моделей микронеоднородности и микрогетерогенности жидких сплавов / П.С.Попель и др. // Тезисы докл. IV между-

- нар. научн.–практич. конф. «Генная инженерия в сплавах». Самара, – 1998. – С.11–13.
16. Белоус М.В., Новожилов В.Б., Шейко Ю.В. Распределение углерода по состояниям в отпущенной стали // ФММ, 1995. – Т.79. – №14. – С.128.
  17. *Взаимодействие* и массоперенос в жидком чугуна / А.А.Жуков, В.А.Ильинский, Ю.Ю.Шигуц и др. // Литейное производство. – 1986. – №2. – С.7–9.
  18. *Билецкий А.К., Шумихин В.С.* Механизм формирования в чугуна компактных графитных включений // Литейное производство. – 1992. – №1. – С.3–5.
  19. *Бунин К.П.* Отбеленный чугун. – М.: Металлургиздат, 1947.
  20. *Иванов Д.П.* // Литейное производство. – 1954. – №3. – С.18.
  21. *Закиричная М.М., Кузеев И.Р.* Молекулярная форма углерода (фуллерены) в сталях и чугунах // Интернетсайт Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия, 2004. – 26с.
  22. *Кинетика кристаллизации чугуна* / К.П.Бунин, В.С.Лучкин, И.В.Малик и др. // В сб. «Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали». – М.: Металлургия, 1971. – С.231–250.

*Статья рекомендована к печати:  
ответственный редактор  
раздела «Металловедение и материаловедение»  
докт.техн.наук, проф. Г.В.Левченко*

***В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.І.Падун, А.М.Шевченко***  
**Діаграма стану і структура рідких Fe–C сплавів**

Метою дослідження є розвиток теоретичних уявлень про будову та властивості багатокомпонентних металевих розплавів, визначення можливої будови рідких елементарних осередків, видів та концентраційних інтервалів існування речовинних частинок з атомів заліза і вуглецю. Запропоновано модель рідких елементарних осередків відповідних кристалічних ґрат Fe–C сплавів, що визначають речовинність частинок у рідкому стані, на основі яких розглянуто структури рідких фаз на діаграмі стану Fe–C сплавів.