Лекція Залізо і його сплави

## Компоненти і фази в системі залізо – вуглець

## 2. Діаграма стану залізо – цементит (метастабільна рівновага)

Сплави заліза поширені в промисловості, найбільше широко. Основні з них (сталь і чавун) являють собою сплави заліза з вуглецем. Для одержання заданих властивостей у сталь і чавун уводять легуючі елементи (Si, Mn, Cr, Ni, Mo і ін.). Фазові перетворення в сплавах залізо - вуглець у залежності від температури і складу сплаву описуються метастабільною діаграмою стану Fe — Fe3Cі діаграмою фазової рівноваги Fe - С. Побудова діаграми стану сплавів заліза з вуглецем стало можливим у результаті основних робіт Д. К. Чернова і досліджень В. Робертс-Аустена, Ф. Осмонда, К. Геренс, Г. Хоу, А. А. Байкова, К. П. Буніна і багатьох інших металознавців.

## **1. Компоненти і фази в системі залізо – вуглець**

*Залізо* - перехідний елемент VIII групи IV періоду, чисте залізо - метал сріблисто-білого кольору. Атомний номер 26, атомна маса 55,85, атомний радіус 0,127 нм. Чисте залізо, що може бути отримане в даний час, містить 99,999 % Fe, а технічні сорти 99,8 - 99,9 % Fe. Температура плавлення заліза 1539 °С. Залізо відоме в двох поліморфних модифікаціях: αі *γ.* α-Залізо існує при температурах нижче 910 °С и вище 1392 °С (рис. 1). Для 1392 - 1539 °С нерідко α-залізо позначають як δ-залізо.

Кристалічні ґрати α-заліза об’ємноцентрований куб з періодом ґрат 0,28606 нм; до 768°С α-залізо магнітно (феромагнітна). Критичну крапку (768 °С), що відповідає магнітному перетворенню, тобто переходові з феромагнітного стану в парамагнітне, називають крапкою Кюрі і позначають А2. Магнітні властивості заліза сильно залежать від його чистоти і режимів термічної обробки. Для полікристалічного заліза, що містить 99,8 - 99,9 % Fe, максимальна магнітна проникність μмах= (6,28-12,5) • 10 -3 М/м і коерцитивна сила Нс = 39,8-79,6 А/м, для заліза з 99,99% Fe μмах = 35,2-10-3 М/м і Нс~1,99 А/м. Щільність α-заліза 7,68 г/см3. Коефіцієнт лінійного розширення заліза 11,7\*10-6*°С-1,* питоме електроопір ≈10-104 Ом-м і теплопровідність 83,6 Ут/(м∙К), α (δ)- залізо існує при температурі 910 - 1392 °С; воно парамагнітне.

Критичну крапку α↔γ-перетворення (рис.1) при 910 °С позначають відповідно *Асз* (при нагріванні) і *Ar3* (при охолодженні). Критичну крапку переходу α(δ)↔*у-залоза* при 1392 °С позначають *Ас4* (при нагріванні) і *Аr4* (при охолодженні) .

Кристалічні ґрати γ-заліза - гранецентрований куб з періодом 0,3645 нм при 910 °С. Щільність заліза (отримана екстраполюванням при 20 °С) вище, ніж заліза-α, і дорівнює 8,0 - 8,1г/см3. При перетворенні α→γ відбувається стиск. Об'ємний ефект стиску складає приблизно 1,0%.



Рис*унок 4.1 -* Криві нагрівання й охолодження заліза

*Вуглець* є неметалічним елементом II періоду IV групи Періодичної системи, атомний номер 6, щільність 2,5 г/см3, атомна маса 12,011, температура плавлення 3500 °С, атомний радіус 0,077 нм. Вуглець поліморфний. У звичайних умовах він знаходиться у виді модифікації графіту, але може існувати й у виді метастабільної модифікації алмаза.

Вуглець розчинний у залозі в рідкому і твердому станах, а також може бути у виді хімічної сполуки - цементиту, а у високовуглецевих сплавах і у виді графіту.

У системі Fe - С розрізняють наступні фази: рідкий розчин вуглецю в залозі, тверді розчини - ферит і аустеніт, а також цементит і графить.

 ***Ферит* (Ф**) - твердий розчин вуглецю й інших домішок у α-залозі. Розрізняють низькотемпературний α-ферит з розчинністю вуглецю до 0,02% і високотемпературний α(δ)- ферит із граничною розчинністю вуглецю 0,1 %. Атом вуглецю розташовується в ґратах фериту в центрі грані куба, де міститься сфера радіусом 0,29 атомного радіуса заліза, а також, у вакансіях, на дислокаціях і т.д. Під мікроскопом ферит виявляється у виді однорідних поліедричних зерен (рис. 2, а).

Ферит (при 0,06 % З) має приблизно наступні механічні властивості: ав = 250 МПа, σ*о.2=* 120 МПа, δ = 50 %, ψ = 80 %, 80-90 НВ.

***Аустеніт* (А**) - твердий розчин вуглецю й інших домішок у γ-залозі. Гранична розчинність вуглецю в γ-залозі2,14 %. Атом вуглецю в ґратах γ-заліза розташовується в центрі елементарного осередку, у якій може поміститися сфера радіусом 0,41R *(R* - атомний радіус заліза) і в дефектних областях кристала. Різні обсяги елементарних сфер в о.ц.к. і г.ц.к. ґратах і визначили значно велику розчинність вуглецю в γ-залозі в порівнянні з γ-залізом. Аустеніт має високу пластичність, низькими границями текучості і міцності. Мікроструктура аустеніту - поліедричні зерна.

***Цементит*** *—* це хімічна сполука заліза з вуглецем - карбід заліза Fe3C. У цементиті утримується 6,67 % С.

Цементит має складні ромбічні ґрати з щільним упакуванням атомів. Температура плавлення цементиту точно не визначена в зв'язку з можливістю його розпаду і приймається приблизно рівної 1250 °С. До 210 °С (точка *Ао)* цементит феромагнітний. До характерних рис цементиту відносяться висока твердість 1000 HV і дуже мала пластичність. Цементит є метастабільною фазою. В умовах рівноваги в сплавах з високим змістом вуглецю утвориться графіт.

***Графіт***— кристалічні ґрати графіту гексагональна шарувата*.* Міжатомні відстані в ґратах невеликі і складають 0,142 нм, відстань між площинами дорівнює 0,340 нм. Графить м'який, має низьку міцність і електропровідністю.

## **2. Діаграма стану залізо – цементит (метастабільна рівновага)**

На діаграмі (рис. 3) стану залізо - вуглець (цементит) приведені фазовий склад і структура сплавів з концентрацією від чистого заліза до цементиту (6;67 % С). Система Fe - Fe3C метастабільна. Утворення цементиту замість графіту дає менший виграш енергії Гіббса, однак кінетичне утворення карбіду заліза більш ймовірно.

На діаграмі Fe - Fe3C точка *А* (1539 °С) відповідає температурі плавлення заліза, а точка *D* (1250 °С) - температурі плавлення цементиту лінія *DFKL* -лінія цементиту. Передбачається, що розчинність компонентів у цементиті незначна. Точки *N* (1392 °С) і *G* (910 °С) відповідають поліморфному перетворенню α↔γ*.*

Концентрація вуглецю (по масі) для характерних крапок діаграми стану Fe - Fe3C (рис. 3) наступна: *У -* 0,51 % С - у рідкій фазі, що знаходиться в рівновазі з α(δ)- феритом і аустенітом при перитектичній температурі 1490 °С; Н-0,1 % С - граничний зміст у α(δ)- фериту при 1490 °С; J - 0,16% С - в аустеніті при перитектичній температурі 1490 *°С; Е-*2,14 % С -граничний вміст в аустеніті при евтектичній температурі 1147 °С; S- 0,8% С - в аустеніті при евтектоїдній температурі 727 °С; *Р* - 0,02% С- граничний зміст у фериті при евтектоїдній температурі 727 °С.

*Кристалізація сплавів Fe* - *Fe3C*

Лінії діаграми стану Fe - Fe3C визначальний процес кристалізації, мають наступні позначення і фізичний зміст. *АВ* (лінія ліквідус) показує температуру початку кристалізації α(δ)фериту *(Фδ)* з рідкого сплаву (Ж); *ВР* (лінія ліквідус) відповідає температурі початку кристалізації аустеніту *(А)* з рідкого сплаву (Ж); *CD* (лінія ліквідус) відповідає температурі початку кристалізації первинного цементиту (Fe3C) з рідкого сплаву (Ж); *АН* (лінія солідус) є температурною границею області рідкого сплаву і кристалів α(δ)фериту *(Фδ) -* нижче цієї лінії існує тільки α(δ)-ферит; *HJB* - лінія перитектичного нонваріантного (С=0) рівноваги (1490°); по досягненні температури, що відповідає лінії *HJB,* протікає перитектична реакція [рідина складу *У* взаємодіє з кристалами α(δ)фериту складу *Н* с утворенням аустеніту складу J]: *Жв + Фн+Aj.*



Рис. 3. Діаграма стану Fe - Fe3C (метастабільна)

Лінія *ECF* (лінія солідус) відповідає кристалізації евтектики - *ледебурит:*

Жс→АЕ + Fe3C

Розглянемо кристалізацію деяких сплавів. Так, у сплавах, що містять до 0,1 % С, кристалізація закінчується при температурах, що відповідає лінії *АН,* з утворенням α(δ)фериту (рис. 3). У сплавах, що містять 0,1 - 0,16 % С, при переохолодженні трохи нижче температур, що відповідають лінії *АВ,* з рідкої фази починають виділятися кристалі α(δ)-фериту, і сплав стає двофазним [рідкий сплав і кристалі α(δ)фериту]. Склад α(δ)фериту при зниженні температури міняється по лінії солідус, а склад рідкого сплаву - по лінії ліквідус. При 1490 °С в рівновазі знаходяться α(δ)- ферит складу точки *Н* (0,1 % С) і рідка фаза складу точки *В* (0,51 % С).

При цій температурі протікає перитектичне перетворення *(*Жв + Фн→Фн+Aj*),* у результаті якого утвориться двофазна структура α(δ)-ферит *(Ф)* +γ-твердий розчин *(А).* У сплаві, що містить 0,16% С (крапка J), вихідні кристалі твердого розчину α(δ)- фериту в результаті взаємодії з рідкою фазою при перитектичної реакції цілком перетворюються в аустеніт: *Жв + Фн→Aj.*

У сплавах, що містять від 0,15 до 0,5 % С, при перитектичній температурі в результаті взаємодії між α(δ)- феритом і рідкою фазою утвориться аустеніт, але деяка кількість рідкої фази залишається; *Жв + Фн → Жв+Aj.* Тому при температурах нижче лінії *JB* сплав буде двофазним: аустеніт+рідина. Процес кристалізації закінчиться по досягненні температур, що відповідають лінії солідус *JE.* Після затвердіння сплави здобувають однофазну структуру - аустеніт (рис. 4, сплав 1).

Сплави, що містять від 0,51 до 2,14 % С, кристалізуються в інтервалі температур, обмеженому лініями *ВР* і *JE.* Нижче лінії *ВР* сплави складаються з рідкої фази й аустеніту. У процесі кристалізації склад рідкої фази змінюється по лінії ліквідус, а аустеніту - по лінії солідус. Так, у сплаві *2* (див. рис. 80) при температурі *t7* склад рідкої фази визначиться крапкою м, а аустеніту — крапкою *в.* Після затвердіння (нижче лінії солідус *JE)* сплави одержують однофазну структуру - аустеніт.

Первинні кристалі аустеніту [так само, як і а (б)фериту] мають вигляд дендритів, величина і будівля яких визначаються перегрівом металу вище ліній ліквідус, його складом і умовами охолодження в процесі кристалізації.

При кристалізації *доевтектичних* сплавів (2,14 - 4,3 % С) з рідкої фази при переохолодженні її нижче лінії ліквідус *ВР* спочатку виділяються, кристалі аустеніту. Склад рідкої фази в інтервалі температур кристалізації визначається лінією *ВР,* а аустеніту - лінією *JE.*

Так, сплав *3* (рис. 4) при температурі t12 буде складатися з рідкої фази складу, що відповідає крапці m, і аустеніту складу крапки *п.* При 1147 °С аустеніт досягає граничній концентрації, що відповідає крапці *Е* (2,14 % С), а що залишилася рідиною - евтектичного складу крапки *С* (4,3% С).

При температурі евтектики (лінія *ECF)* існує нонваріантне С=0 рівноваги-аустеніту складу *Е (АЕ),* цементиту (Fe3C) і рідка фази склади *С (Жc).* У результаті кристалізації рідкого сплаву складу *С* утвориться евтектика — ледебурит, що складається в момент утворення з аустеніту складу *Е* и цементиту:

Жс→АЕ + Fe3C

На кривій охолодження при кристалізації евтектики (ледебуриту) відзначається площадка (рис. 80, в). Доевтектичні сплави (див. рис. 79) після затвердіння мають структуру аустеніт+ледебурит (A+Fe3C). Евтектичний сплав (4,3 % С) затвердне при постійній температурі з утворенням тільки евтектики — ледебуриту (рис. 4).

Ледебурит має стільникова або пластинчаста будова. При повільному охолодженні утвориться стільниковий ледебурит, що представляє собою пластини цементиту, що проросли розгалуженими кристалами аустеніту. Пластинчастий ледебурит складається з тонких пластин цементиту, розділених аустенітом, і утвориться при швидкому охолодженні. Стільникова і пластинчаста будівля нерідка сполучиться в межах однієї евтектичний колонії (рис. 5).



Рисунок 4 - Діаграма стану Fe-Fe3C і криві охолодження доевтектоїдної 1, заевтектоїдної сталі 2 і доевтектоїдного чавуни

Заевтектичні чавуни (4,3 - 6,67 %С) починають тверднути зі зниженням температури трохи нижче лінії ліквідус *ВР,* коли в рідкій фазі зароджуються і ростуть кристалі цементиту. Концентрація вуглецю в рідкому сплаві зі зниженням температури зменшується по лінії ліквідус. При 1147 °С рідина досягає евтектичної концентрації 4,3 % С (крапка С) і твердне з утворенням ледебуриту. Після затвердіння евтектичні чавуни складаються з первинного цементиту і ледебуриту (рис. 3)

Сплави, що містять до 2,14 % С, називають *сталлю,* а більш 2,14% С - *чавуном.* Прийняте розмежування між сталлю і чавуном збігається з граничною розчинністю вуглецю в аустеніті. Сталі після затвердіння не містять тендітної структурної складової - ледебуриту і при високій температурі мають тільки аустенітну структуру, що володіє гарною пластичністю. Тому сталі легко деформуються при нормальних і підвищених температурах, тобто є на відміну від чавуна ковкими сплавами.

У порівнянні зі сталлю чавуни мають значно кращі ливарні властивості, зокрема більш низькими температурами плавлення, мають меншу усадку. Це порозумівається присутністю в структурі чавунів легкоплавкої евтектики (ледебуриту).

*Фазові і структурні зміни в сплавах Fe* - *Fe3C після затвердіння* зв'язані з поліморфізмом заліза і зміною розчинності вуглецю в аустеніті і фериті зі зниженням температури. .Перетворення, що протікають у твердому стані, описуються наступними лініями (див. рис. 79, 80). Лінія *NH* - верхня границя області співіснування двох фаз: α(δ)фериту й аустеніту. При охолодженні ця лінія відповідає температурам початку поліморфного перетворення α(δ)фериту в аустеніт. Лінія *NJ* - нижня границя області співіснування α(δ)фериту й аустеніту, при охолодженні відповідає температурам закінчення перетворення α(δ)фериту в аустеніт. Верхня границя області співіснування фериту (у парамагнітному стані) і аустеніту відповідає лінії *GO,* тобто температурам початку γ↔α-перетворення з утворенням парамагнітного фериту. Лінія *OS* - верхня границя області співіснування фериту (у феромагнітному стані) і аустеніту; при охолодженні ця лінія відповідає температурам γ↔α-перетворення з утворенням феромагнітного фериту.

Температури, що відповідають лінії *GOS* вумовах рівноваги, прийнято позначати *Аr3,* Ас3. У сталях утримуючих до 0,8 % С, поліморфне γ↔α-перетворення протікає в інтервалі температур і супроводжується перерозподілом вуглецю між феритом і аустенітом.

Лінія граничної розчинності вуглецю в аустеніті *SE* при охолодженні відповідає температурам початку виділення з аустеніту вторинного цементиту, а при нагріванні - кінцеві розчинення вторинного цементиту в аустеніті. Прийнято критичні крапки, що відповідають лінії *SE,* позначати Aст. Лінія *GP* при охолодженні відповідає температурам закінчення перетворення аустеніту у ферит, а при нагріванні - початкові перетворення фериту в аустеніт.

Температура точки Кюрі - лінія *МО;* при охолодженні парамагнітний ферит перетворюється у феромагнітний, а при нагріванні - навпаки. Температуру, що відповідає лінії *МО,* позначають A*2.* Лінія евтектоїдного перетворення *PSK* при охолодженні відповідає розпадові аустеніту (0,8 % С) з утворенням евтектоїда - феритоцементитної структури, що одержала назву *перліт* (рис. 5): A s →ФР+ Fe3C

Критичні температурні крапки, що відповідають лінії *PSK,* позначаються *Аr1 Ас1.* Зміна розчинності вуглецю у фериті в залежності від температури відбувається по лінії *PQ.* При охолодженні в умовах рівноваги ця лінія відповідає температурам початку виділення *третинного цементиту,* а при нагріванні — повному його розчиненню.

Сплави, що містять <0,02 % С (крапка *Р),* називають *технічним залізом.* Ці сплави випробують при охолодженні і при нагріванні поліморфне перетворення γ↔α між лініями *GP* і *GOS.* У цьому інтервалі температур по границях зерен аустеніту утворяться зародки фериту, що ростуть у виді зерен, поглинаючи зерна аустеніту. Нижче лінії *GP* існує тільки ферит. При подальшому повільному охолодженні по досягненні температур, що відповідають лінії *PQ,* з фериту виділяється цементит (третинний). Виділяючи по границях зерен, третинний цементит різко знижує пластичність фериту. Сталі, що містять від 0,02 до 0,8 % С, називають *доевтектоїдними.* Як указувалося вище, ці сталі після закінчення кристалізації складаються з аустеніту, що не перетерплює змін при охолодженні аж до температур, що відповідають лінії *GOS (Аз).* При більш низьких температурах (нижче *GOS)* по границях зерен аустеніту утворяться зародки фериту, що ростуть, перетворюючи в зерна. Кількість аустеніту зменшується, а зміст у ньому вуглецю зростає, тому що ферит майже не містить вуглецю (<0,02 % С).

При зниженні температури склад аустеніту міняється по лінії *GOS,* а фериту - по *GP.* Так, при температурі t5у сплаві 1 у рівновазі буде ферит складу крапки *а* й аустеніт складу крапки *в* (рис. 5). Чим вище концентрація вуглецю в сталі, тим менше утвориться фериту. По досягненні 727 °С *(А1)* зміст вуглецю в аустеніті досягає 0,8% (крапка *S).* Аустеніт, що має евтектоїдну концентрацію, розпадається з одночасним виділенням з нього фериту і цементиту, що утворять перліт.

Евтектоїдне перетворення аустеніту протікає при постійній температурі 727 °С (рис. 5, площадка на кривій охолодження). При наявності трьох фаз (при цій температурі): ферит (0,020% С), цементит (6,67%С) і аустеніт (0,8% С) система нонваріантна (С=2+1-3 = 0).

Після остаточного охолодження доевтектоїдні сталі мають структуру ферит + перліт (рис. 5, а і *б).* Чим більше в сталі вуглецю, тим менше в структурі надлишкового фериту і більше перліту. При змісті в сталі 0,6 - 0,7 % С ферит виділяється у виді облямівки навколо зерен перліту (феритна сітка).

Сталь, що містить 0,8 % С, називають евтектоїдною. У цій сталі по досягненні температури 727 °С (крапка *S)* весь аустеніт перетворюється в перліт (рис. 4 і 5).

Перліт частіше має пластинчаста будівля (рис. 81,в и г), тобто складається з пластинок, що чергуються, фериту і цементиту. Товщина цих пластинок знаходиться в співвідношенні 7,3:1. Кількість фериту і цементиту в перліті визначається зі співвідношення *SK/PS* (див. рис. 79). Після спеціальної обробки перліт може мати зерниста будівля. У цьому випадку цементит утворить сфероїди (див. рис. 81, *е).* Сталі, що містять вуглець від 0,8 до 2,14 %, називають *заевтектоїдними.* Вище лінії *SE* у цих сплавах буде тільки аустеніт.

При температурах, що відповідає лінії *SE,* аустеніт виявляється насиченим вуглецем і при зниженні температури з нього виділяється вторинний цементит. Тому при температурі нижче лінії *SE* сплави стають двофазними (аустеніт + вторинний цементит). В міру виділення цементиту концентрація вуглецю в аустеніті зменшується відповідно до лінії *SE.* Так, при температурі *t10* склад аустеніту в сплаві *2* визначається крапкою д (рис. 80). При зниженні температури до *А1* (727 °С) аустеніт, що містить 0,8% С (крапка *S),* перетворюється в перліт. Після охолодження заевтектоїдні сталі складаються з перліту і вторинного цементиту, що виділяється у виді сітки по границях колишнього зерна аустеніту (рис. 5, d), або у виді голок (пластин), закономірно орієнтованих щодо аустеніту. Кількість надлишкового (вторинного) цементиту зростає зі збільшенням змісту в сталі вуглецю. Виділення вторинного цементиту у виді сітки або голок робить сталь тендітної. Тому спеціальною термічною обробкою і деформацією йому додають зернисту форму (рис. 5, ж и *е).*

У доевтектичних чавунах (наприклад, у сплаві 3, рис. 4) при зниженні температури внаслідок зменшення розчинності вуглецю в аустеніті (лінія *SE)* відбувається частковий розпад аустеніту — як первинних його кристалів, що виділилися з рідини, так і аустеніту, що входить у ледебурит. Цей розпад полягає у виділенні кристалів вторинного Fe3C і зменшенні в зв'язку з цим змісту вуглецю в аустеніті відповідно до лінії *SE.* Так, при температурі t13 його склад визначиться крапкою *е,* а при t14 - точкою *3.* При 727 °С аустеніт, збіднений вуглецем до 0,8 %, перетворюється в перліт. Таким чином, доевтектичні чавуни після остаточного охолодження мають структуру: перліт, ледебурит (перліт+цементит) і вторинний цементит (рис. 82,*а);* чим більше в чавуні вуглецю, тим менше перліту і більше ледебуриту. Евтектичний чавун містить 4,3% С, при температурах нижче 727 °С складається тільки з ледебуриту (перліт+цементит). Заевтектичний чавун містить вуглецю більше, ніж 4,3 %, і після затвердіння складається з цементиту і ледебуриту (аустеніт –Fe3C).

При зниженні температури евтектичний аустеніт збіднюється вуглецем унаслідок виділення надлишкового цементиту і при температурі 727 °С розпадається з утворенням перліту. Після охолодження заевтектичні чавуни складаються з первинного цементиту, що має форму пластин, і ледебуриту (перліт + цементит) (рис. 5, в). З підвищенням змісту вуглецю кількість цементиту зростає.



Рисунок 5 -*.* Мікроструктура сталі: *а* і б - доевтектоїдна з 0,4 % С

(а- х550, б - Х 5000);б і *г* - евтектоїдна з 0,8% С (б - Х500, г- Х5000); *д, ж, е -* заевтектоїдна з 1,2% С (д - Х500; *ж-* Х250, с - х5000)

Сплави заліза з вуглецем після закінчення кристалізації мають зазначену вище різну структуру. Однак фазовий склад усіх сплавів однаковий: при температурах<727 °С вони складаються з *фериту* і *цементиту*



Рисунок 6 - Мікроструктура чавуну, Х500: а-доевтектичний,

б – евтектичний, в- заевтектичний