

Материаловедение. Технология конструкционных материалов

Диаграмма состояния Fe-Fe₃C.

Полиморфизм

- *Полиморфизм* – способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе. Такие формы называются *полиморфными модификациями*.
- Взаимные превращения полиморфных модификаций называются *полиморфными переходами*.
- Полиморфизм простых веществ принято называть *аллотропией*, но понятие полиморфизма не относится к некристаллическим *аллотропным* формам (таким как газообразные O_2 и O_3).
- Области устойчивости полиморфных модификаций и точки перехода между ними определяются *фазовыми диаграммами равновесия*.

1.1. Полиморфное превращение

- В металлических кристаллах плотноупакованные структуры вследствие меньшей энтропии устойчивы при низких температурах. Более рыхлая структура ОЦК (см. рис. 1), имеет большую энтропию, а поэтому устойчива при повышенных температурах. Этим объясняется стабильность ОЦК-решетки при повышенных температурах во многих металлах, например, Ti, Zr, Fe, U.
- Стабильность ОЦК-решетки в железе и при низких температурах связывают с возрастанием электронной составляющей энтропии.

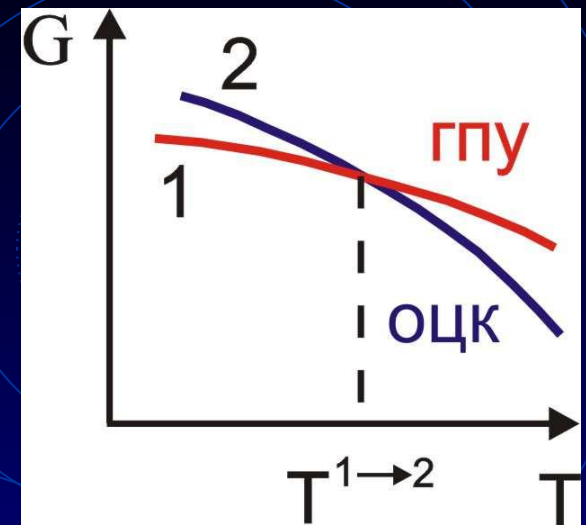


Рис. 1. Фазовый переход из фазы 1 (ГПУ) в фазу 2 (ОЦК): температура $T^{1 \rightarrow 2}$ — температура фазового превращения; до $T^{1 \rightarrow 2}$ стабильна фаза 1, после — фаза 2.

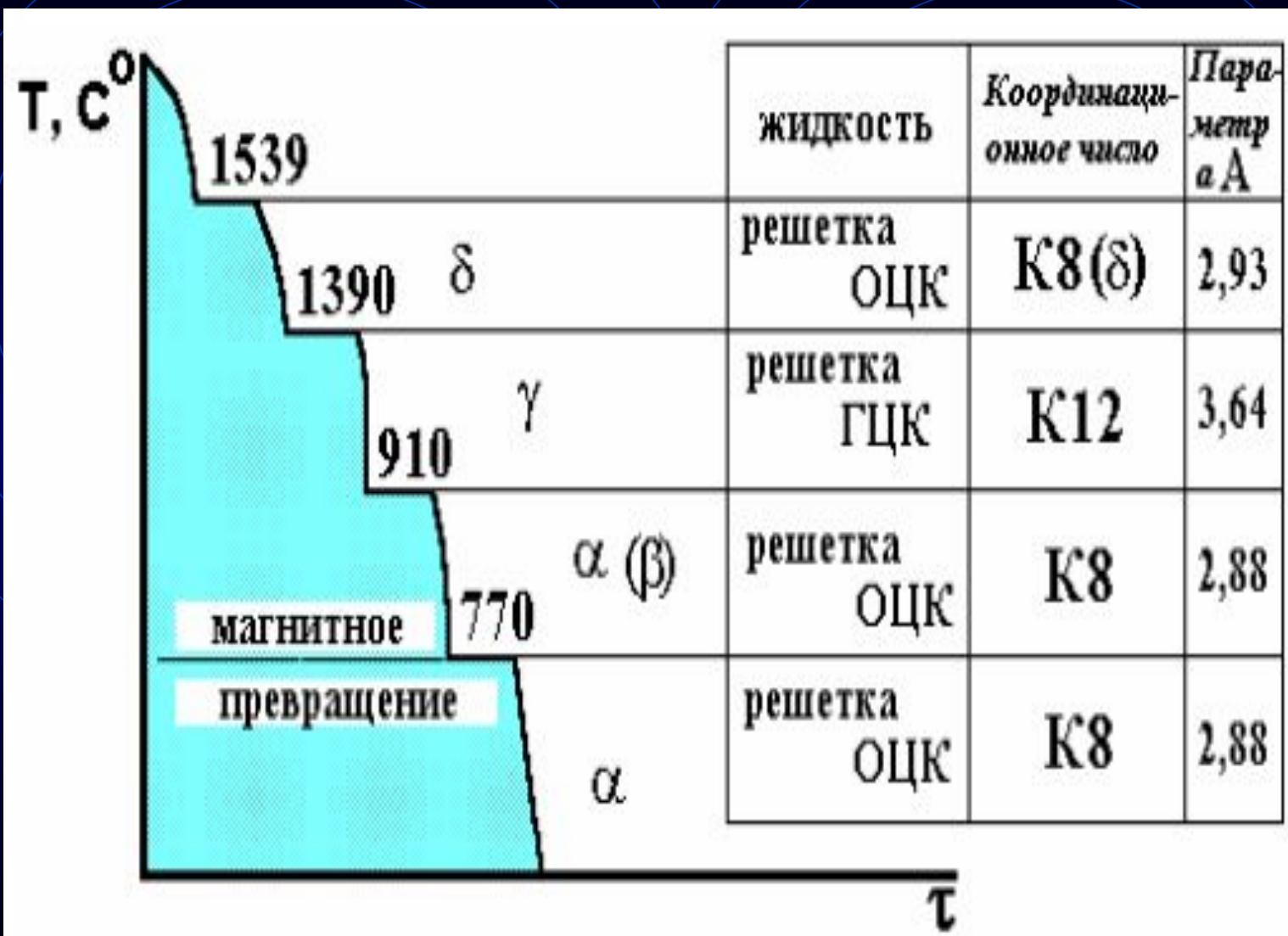
1.2. Полиморфные переходы 1-го и 2-го рода.

- Полиморфные переходы могут быть фазовыми переходами как 1-го, так и 2-го рода. Переходами 2-го рода часто являются переходы *порядок – беспорядок*.
- Неупорядоченная фаза имеет более высокое значение энтропии, и ее энергия Гиббса ($G = H - TS$) будет быстрее уменьшаться с ростом температуры. Поэтому упорядоченные фазы устойчивы при низких, а неупорядоченные – при высоких температурах.
- Полиморфные модификации обозначают греческими буквами. Низкотемпературную модификацию называют α , а высоко-температурные – β , γ , δ и т.д. При переходах порядок – беспорядок к обозначению упорядоченной фазы добавляют «штрих», например γ' .
- Большая энергия связи в кристалле приводит к меньшей величине энтальпии, поэтому структуры с ковалентной связью (наиболее прочной) более устойчивы при низких температурах. Так, решетка типа алмаза свойственна низкотемпературной модификации олова (серое) α -Sn, а ОЦТ с металлическим типом связи характерна для высоко-температурной модификации олова (белое) β -Sn.

Железо

- Железо – один из самых распространенных элементов в природе, его содержание в земной коре составляет 4,65 % по массе. Железо – блестящий серебристо-белый пластичный металл. При обычном давлении существуют три кристаллических полиморфных модификации Fe.
- До температуры 910 °С существует α -Fe с ОЦК-решеткой ($a = 0,286645$ нм; $N = 2$). Фаза α -Fe ферромагнитная, но с ростом температуры при 768 °С (точка Кюри, фазовый переход 2-го рода) превращается в парамагнитную (β -Fe) без изменения сингонии и других свойств, кроме магнитных. В интервале 910–1392 °С существует γ -Fe с ГЦК-решеткой ($a = 0,3656$ нм; $N = 4$). Выше 1392 °С существует δ -Fe с ОЦК-решеткой (при 1425 °С $a = 0,293$ нм; $N = 2$).
- Температура плавления железа: 1539 °С (1808 К); температура кипения: 2750 °С (3023К).

Кривая охлаждения чистого железа



Углерод является неметаллическим элементом II периода четвертой группы, атомный номер 6, плотность 2,5 г/см³, атомная масса 12,011, температура плавления 3500°С, атомный радиус 0,77 А.

Углерод полиморфен. В обычных условиях он находится в виде модификации графита, но может существовать и в виде метастабильной модификации алмаза.

Углерод растворим в железе в жидком и твердом состоянии, а также может быть в виде химического соединения — цементита, а в высокоуглеродистых сплавах и в виде графита.

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД

В системе Fe - C различают следующие фазы: жидкий сплав, твердые растворы — феррит и аустенит, а также цементит и графит.

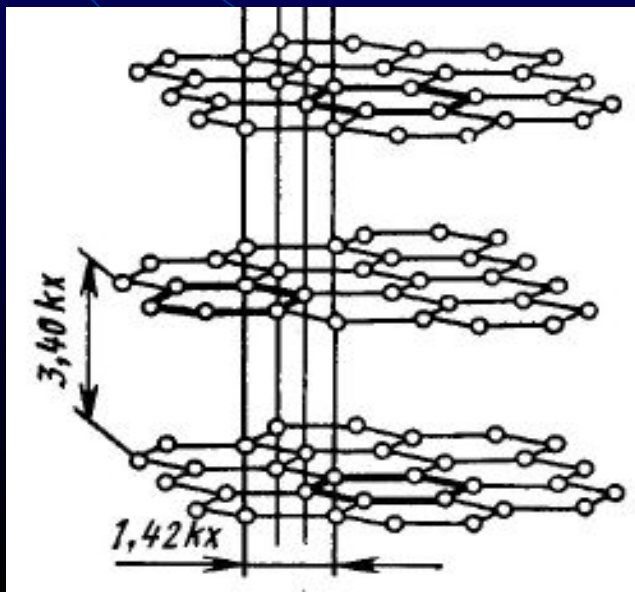
Феррит (Ф) — твердый раствор углерода в α -железе.

Различают низко-температурный α -феррит с растворимостью углерода до 0,02% и высоко-температурный δ -феррит с предельной растворимостью углерода 0,1%. Атом углерода располагается в решетке феррита в центре грани куба, а также в вакансиях, на дислокациях

Аустенит (А) — твердый раствор углерода в γ -железе.

Предельная растворимость углерода в γ -железе 2,14%. Атом углерода в решетке γ -железа располагается в центре элементарной ячейки

Цементит. Это химическое соединение железа с углеродом — карбид железа Fe_3C . В цементите содержится 6,67% углерода. Цементит имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов. Температура плавления цементита принимается примерно равной $1550^{\circ}C$. До температуры $210^{\circ}C$ (точка A_0) цементит ферромагнитен. К характерным особенностям цементита относятся высокая твердость ($HV800$ — 850) и очень малая пластичность. Цементит является метастабильной фазой. В условиях равновесия в сплавах с высоким содержанием углерода образуется графит.

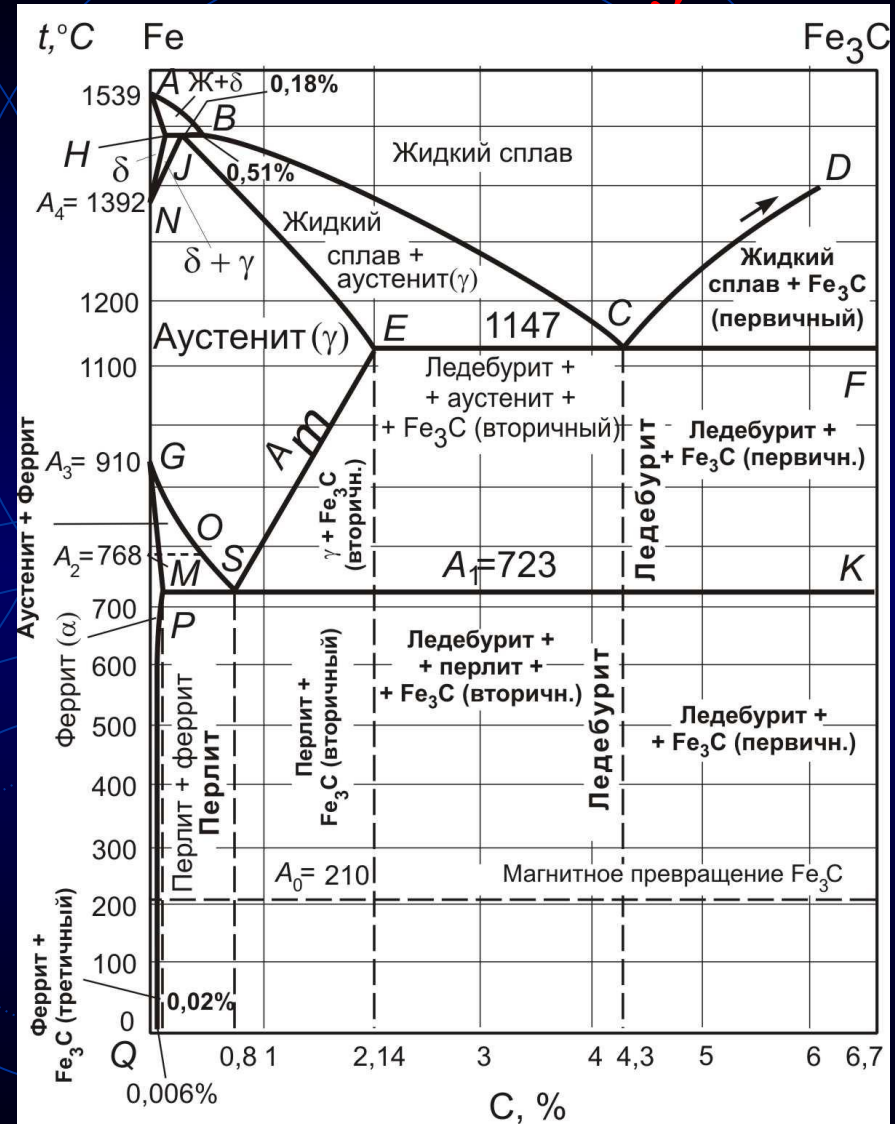


Графит. Кристаллическая решетка графита гексагональная слоистая. Межатомные расстояния в решетке небольшие и составляют 1,42 Å, расстояние между плоскостями 3,40 Å. Графит мягок и обладает низкой прочностью.

Диаграмма состояния Fe-Fe₃C

(МЕТАСТАБИЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ)

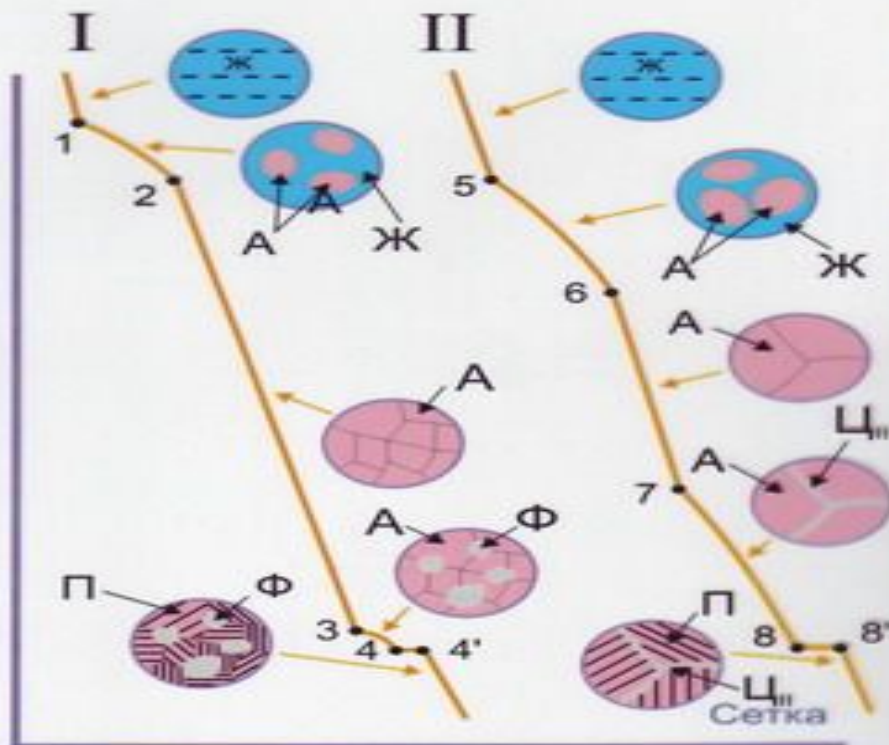
- На диаграмме Fe-Fe₃C выделяются следующие **характерные температуры**:
- $A_0 - 210\text{ }^\circ\text{C}$: Fe₃C (ферромагнитный) → Fe₃C (парамагнитный);
- $A_1 - 727\text{ }^\circ\text{C}$: **эвтектоидное** превращение **аустенита** (твёрдый раствор углерода в γ -Fe) в феррит + цементит с образованием пластинчатой двухфазной структуры – **перлита**; более мелкодисперсные структуры эвтектоидного состава, получаемые при больших переохлаждениях, называют **сорбитом** (средне дифференцированный перлит) и **трооститом** (тонко дифференци-рованный перлит);
- $A_2 - 768\text{ }^\circ\text{C}$: ферромагнитный α -Fe → парамагнитный β -Fe;
- $A_3 - 910\text{ }^\circ\text{C}$: β -Fe → γ -Fe, для сплавов это соответствует линии *GS*;
- $1147\text{ }^\circ\text{C}$: эвтектическое превращение жидкого раствора Fe с углеродом в аустенит + цементит с образованием структуры **ледебурита**. Температуры, соответствующие линии *SE* на диаграмме Fe-Fe₃C, обозначают также A_m ;
- $A_4 - 1392\text{ }^\circ\text{C}$: γ -Fe → δ -Fe.
- Если характерная точка фиксируется при нагреве, к ней добавляется индекс *s*, а при охлаждении – *r*.



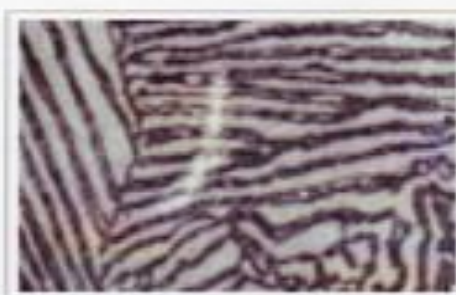
Положение основных точек диаграммы железо - цементит

| Положение в диаграмме железо - цементит | Вид превращения | Обозначение превращения |
|--|--|-------------------------|
| PSK | 723 C $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} = \gamma$ | A1 |
| MO | ферромагнитное ===== 768 C парамагнитное | A2 |
| G | 915 C $\alpha = \gamma$ 900 C | A2 |
| GOS | $\alpha + \gamma = \gamma$ | A3 |
| SE | $\gamma + \text{Fe}_3\text{C} = \gamma$ | A _m |
| N | 1392 C $\gamma = \delta$ | A _m |
| NH | $\gamma + \delta = \delta$ | A4 |

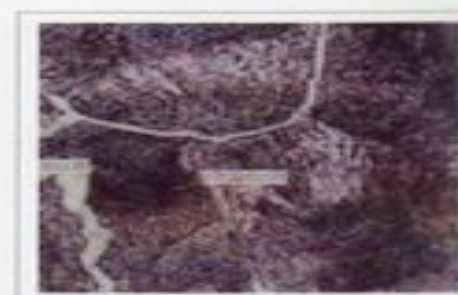
ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛЯХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ



ДОЭВТЕКТОИДНАЯ
СТАЛЬ (40)

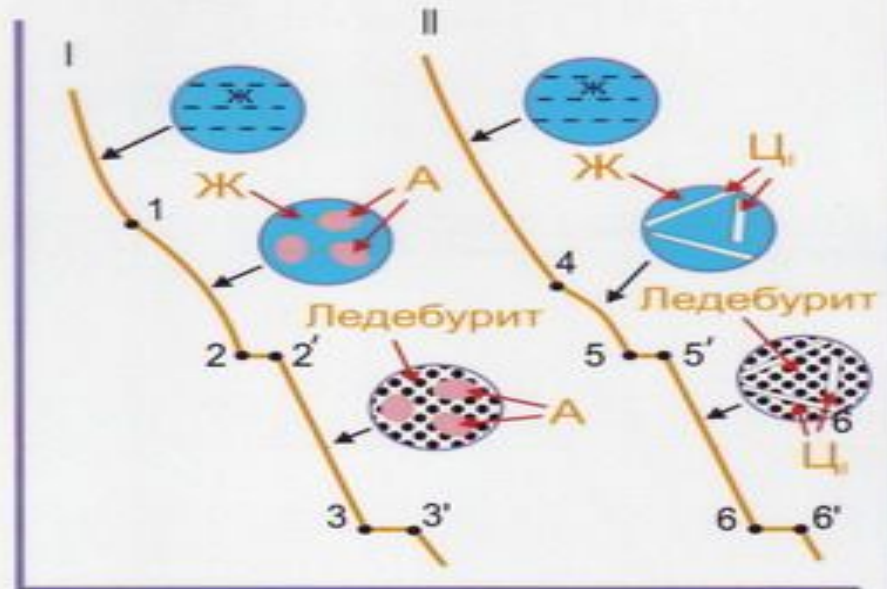


ЭВТЕКТОИДНАЯ
СТАЛЬ (У8)

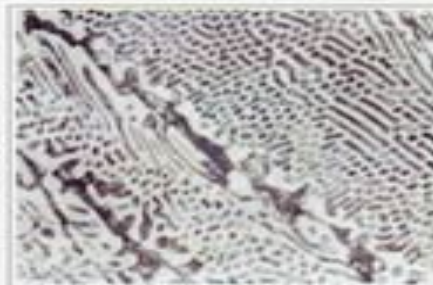


ЗАЭВТЕКТОИДНАЯ
СТАЛЬ (У12)

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЧУГУНАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ



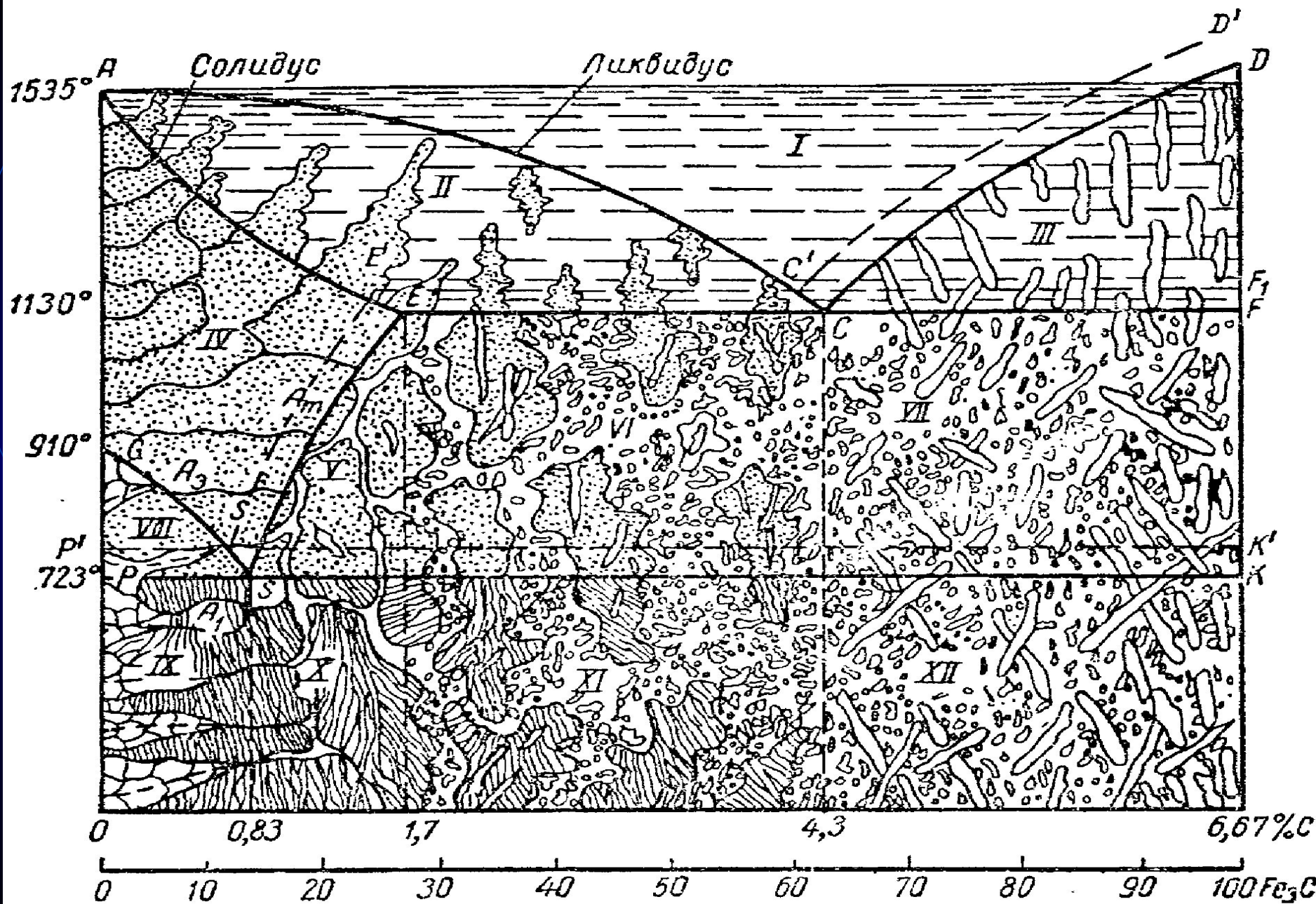
ДОЭВТЕКТИЧЕСКИЙ
ЧУГУН



ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ
ЧУГУН



ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИЙ
ЧУГУН



Стали и чугуны

- Основными сплавами железа являются его сплавы с углеродом – *стали и чугуны*. В основе такого разделения лежит структурная $T-x$ -диаграмма состояния метастабильного равновесия системы Fe-Fe₃C.
- Сплавы с концентрацией $C < 2,14$ мас. % (2,14 мас. % соответствует точке E – максимальной растворимости углерода в железе) называются *сталями*, а сплавы с концентрацией $C > 2,14$ мас. % – *чугунами*. В результате различного содержания углерода в сплаве образуется разная структура, что определяет различие в механических и физико-химических свойствах сплавов, а следовательно, и в их применении. Так, стали после затвердевания не содержат хрупкой составляющей – ледебурита, а следовательно, они более пластичные и ковкие. В то же время чугуны по сравнению со сталью обладают значительно лучшими литейными характеристиками, так как их температуры плавления существенно ниже.

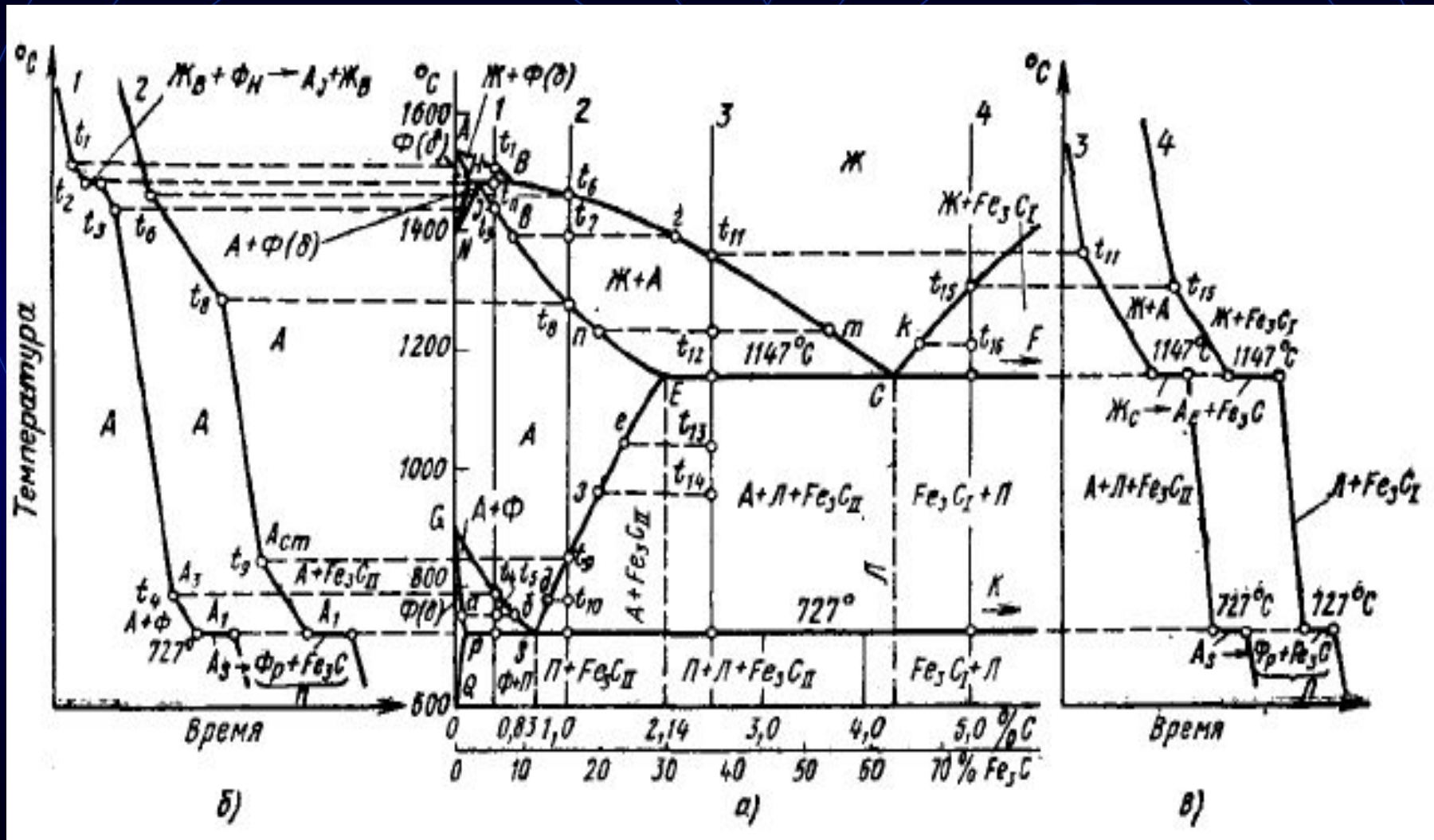
Стали

- По структурным свойствам стали подразделяют на *доэвтектоидные* и *заэвтектоидные* относительно эвтектоидного состава 0,8 % С.
- В первом случае образуется перлитно-ферритная структура, а во втором – перлитно-цементитная.
- В доэвтектоидной стали пластинчатый перлит после специальной обработки (*сфероидизирующий отжиг*) может стать зернистым; цементит в этом случае образует сфероиды. Выделение вторичного цементита в заэвтектоидных сталях в виде сетки или игл делает сталь хрупкой. Такая сталь подвергается особой термической обработке и деформации для придания цементиту зернистой формы.

Чугуны

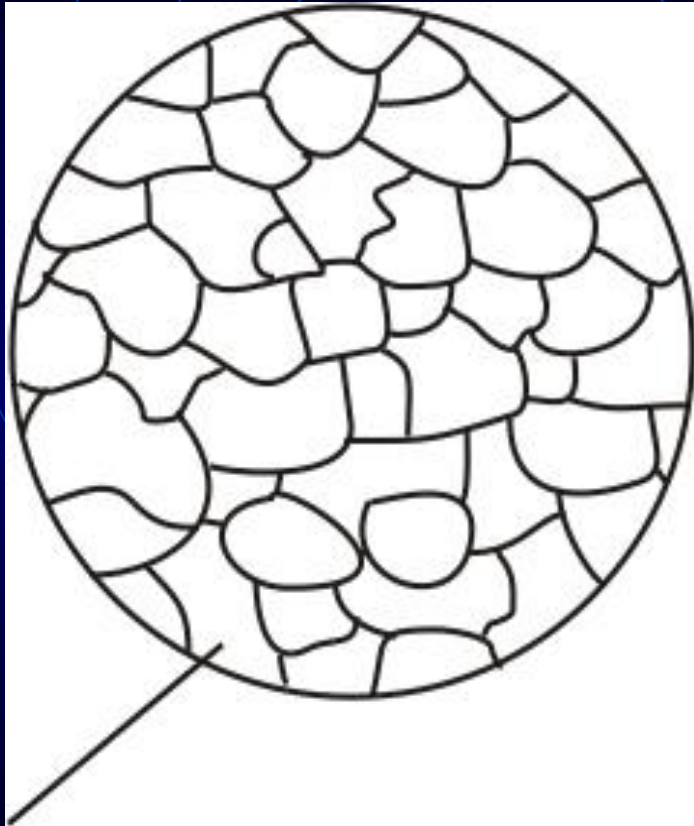
- Чугуны по структурным свойствам подразделяют на *доэвтектические* и *заэвтектические* относительно эвтектического состава 4,3 % С. Доэвтектические чугуны имеют перлитно-ледебуритную структуру, а заэвтектические – цементитно-ледебуритную.
- Процесс образования в стали или чугуне графита (стабильной фазы) – называется *графитизацией*.
- Графитизация может происходить в чугуне в результате непосредственного выделения графита из жидкого или твердого раствора или при распаде ранее образовавшегося цементита.
- Графитизация приводит к снижению механических свойств чугуна.

Диаграмма состояния Fe-Fe₃C (а) и кривые охлаждения стали (б) и чугуна (в)

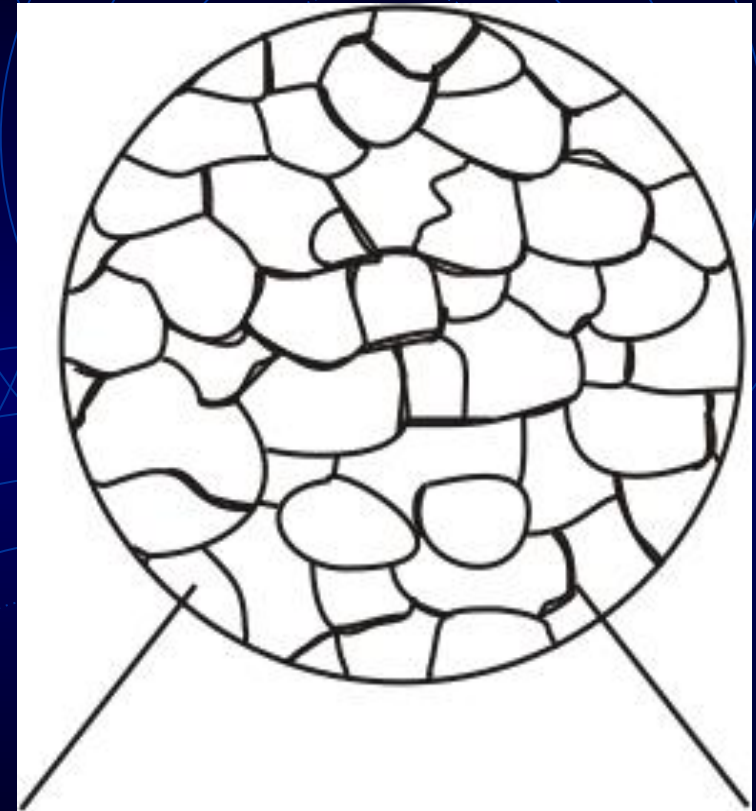


Схемы структур углеродистых сталей

Техническое железо, $0\% < C > 0,02\%$



Феррит

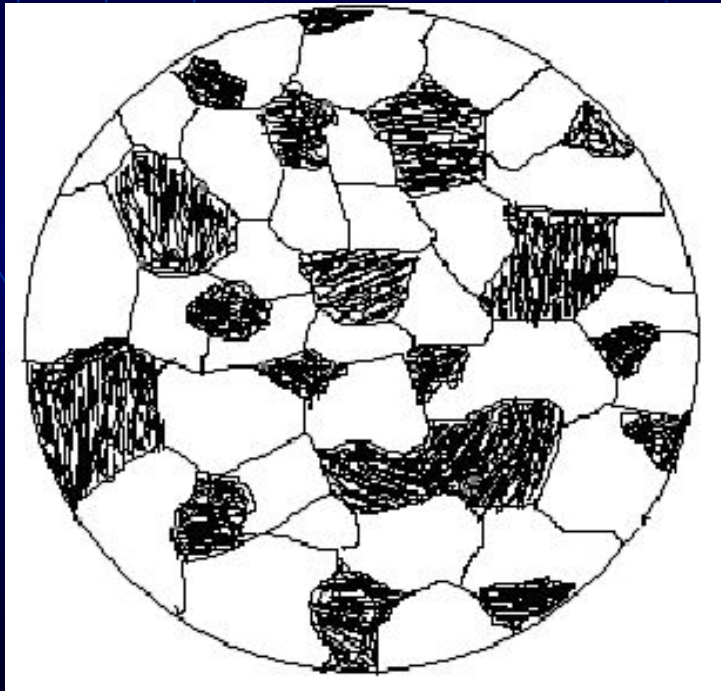


Феррит

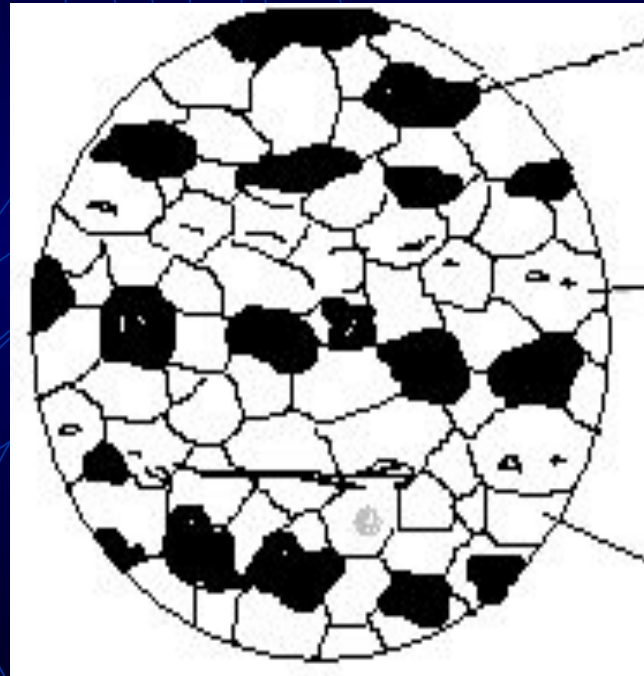
Цементит
третичный

Доэвтектоидные стали, $0,02\% < C > 0,8\%$

Строчечное расположение феррита и перлита в доэвтектоидной горячекатаной стали



феррит и перлит

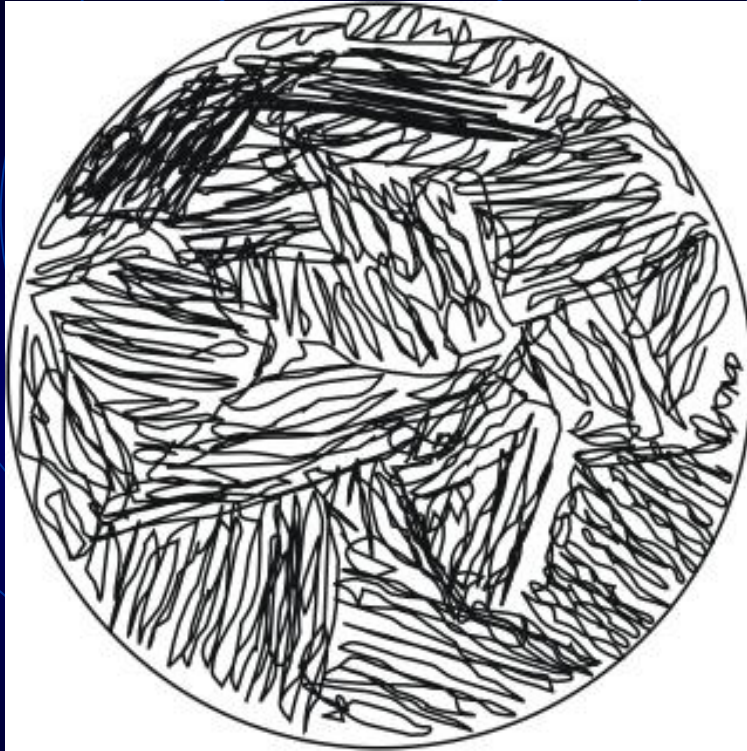


перлит

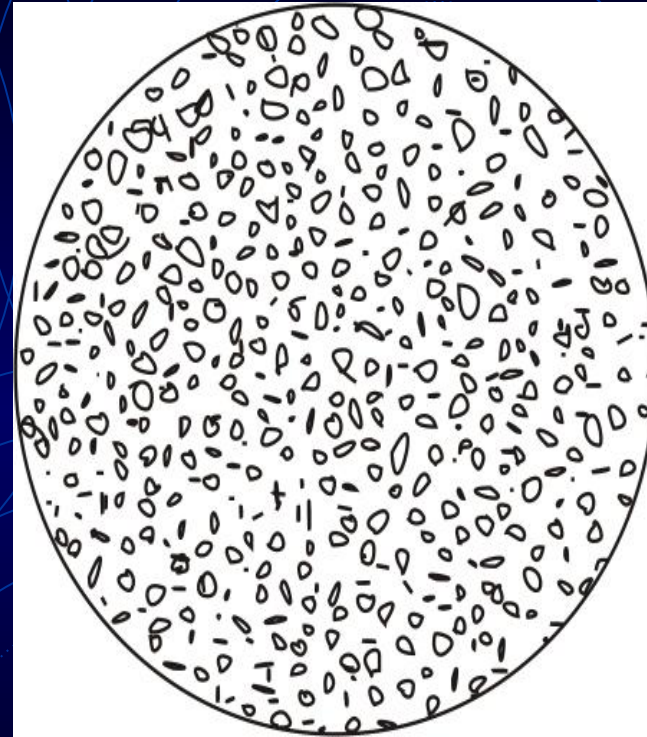
строчка
неметаллических
включений
в феррите

феррит

Перлит в эвтектоидной стали, $C = 0,8\%$



Строение пластинчатое.
Пластинки цементита чередуются
с пластинками феррита



Перлит зернистый.
Зерна цементита на фоне феррита

Структура заэвтектоидной стали, $0,8\% < C > 2,14\%$



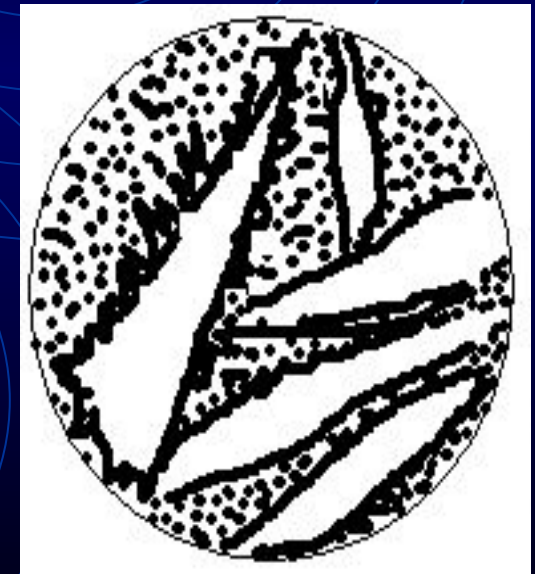
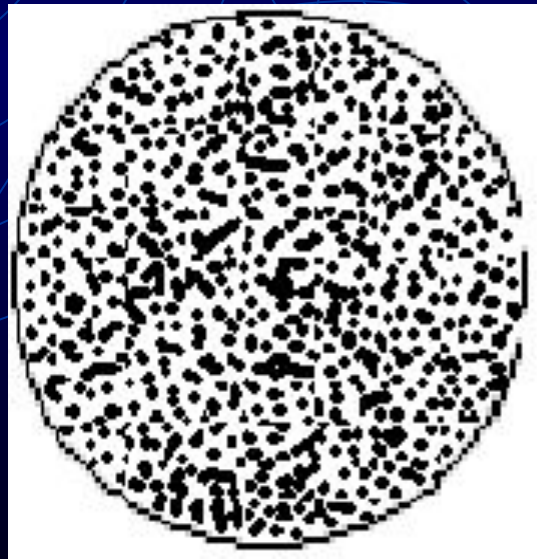
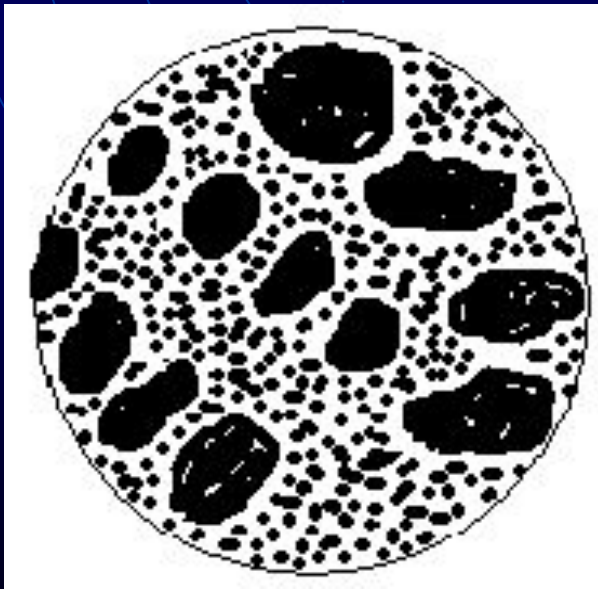
Перлит пластинчатый
с цементитной "сеткой"

Схемы структур белых чугунов


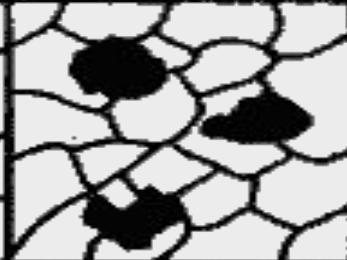
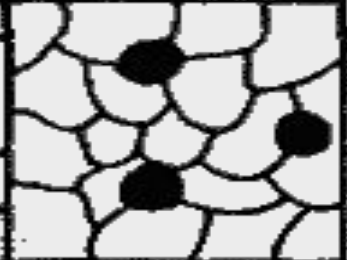






Доэвтектический
белый чугун,
 $2,14\% < C > 4,3\%$

Эвтектический
белый чугун.
Ледебурит (перлит
в цементите),
 $C=4,3\%$

Заэвтектический
белый чугун.
Цементит первичный
и ледебурит,
 $4,3\% < C > 6,67\%$



Схемы микроструктур чугуна в зависимости от металлической основы и формы графитовых включений

| | Класс чугуна | | |
|-------------------------|--|---|---|
| | Серый А | Ковкий Б | Высоко- прочный В |
| Металлическая основа | | | |
| Феррит |  |  |  |
| Феррит + Перлит |  |  |  |
| Перлит |  |  |  |

Леги́рование

- **Леги́рование** – специальное введение в состав сплавов дополнительных химических элементов, называемых *легирующими*, с целью изменения строения сплавов и придания им определенных физических, химических или механических свойств.
- Все элементы, за исключением С, N, H и отчасти В, образуют с железом твердые растворы замещения.
- Легирующие элементы по влиянию на температурную зависимость полиморфизма железа можно разделить на две группы. *Первая группа*, к которой относятся Ni, Mn, Cu, С, N, расширяет температурный интервал существования γ -фазы. В результате образуются аустенитные или полуаустенитные ($\gamma+\alpha$) сплавы.
- Легирующие элементы второй группы (например, Be, Ti, Mo, W, Cr, P, V, Si, Al) уменьшают область существования γ -фазы. Когда α -фаза стабильна при комнатной температуре – такие сплавы называют *ферритными*, а когда происходит частичное превращение (фазовое равновесие) – *полуферритными* ($\alpha+\gamma$).

Все примеси (химические элементы), содержащиеся в стали, можно разделить на четыре группы:

1. Постоянные примеси. К этой группе относятся марганец и кремний, алюминий и титан, они применяются в качестве раскислителей, эти элементы присутствуют в любой хорошо раскисленной стали (в кипящей стали содержание кремния, алюминия и титана очень невелико), потому что введение их в металл необходимо при производстве стали; к постоянным (обыкновенным) примесям следует отнести серу и фосфор, потому что полностью освободиться от них при массовом производстве стали невозможно. Содержание этих элементов находится в спокойной стали обычно в пределах: 0,3-0,7 % Mn ; 0,2-0,4 % Si ; 0,01-0,02 % Al ; 0,01 - 0,05 % P и 0,01-0,04 % S ; 0,01-0,02 % Ti .

2. Скрытые примеси. Это кислород, водород и азот, присутствующие в любой стали в очень малых количествах. Методы их химического определения сложны.

3. Случайные примеси. К этой группе относятся примеси, попадающие в сталь из шихтовых материалов или вследствие каких-либо случайных причин. Уральские руды содержат небольшое количество меди, и она попадает в сталь, выплавленную из этих руд. Сталь, выплавленная из керченских руд, имеет мышьяк, так как эти руды содержат мышьяк. Переплавка луженого, оцинкованного и другого скрапа приводит к тому, что в металл попадают олово, цинк, сурьма, свинец. Стали, выплавленные на так называемой первородной шихте без использования скрапа (лома), основного источника загрязнения, не содержат случайных примесей. Они также очень чистые по сере и фосфору.

4. Легирующие элементы. Элементы, специально вводимые в сталь в определенных концентрациях с целью изменения ее строения и свойств, называются легирующими элементами (от греческого слова « лега »- сложное).

В промышленных легированных сталях, которые являются многокомпонентными системами, легирующие элементы находятся:

- а) в свободном состоянии;
- б) в форме интерметаллических соединений с железом или между собой;
- в) в виде оксидов, сульфидов и других неметаллических включений;
- г) в карбидной фазе - в виде раствора в цементите или в виде самостоятельных соединений с углеродом - специальных карбидов;
- д) в форме раствора в железе.

Влияние легирующих элементов на полиморфизм железа.

