

УДК УДК 669.1.017(975.8)

Мазур В. І.

д-р техн. наук, професор, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна, e-mail: amico.ff@outlook.com

## ЕВТЕКТИЧНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ Fe-C СПЛАВІВ ЗА УЧАСТЮ ЗАЦЕМЕНТИТНОГО КАРБІДУ

**Мета роботи.** Дослідити особливості структуроутворення в білих чавунах за участю карбідів  $Fe_3C$  та  $Fe_7C_3$ .

**Методи дослідження.** Методом співставлення деталізованої мікроскопічної та теплової (ДСК) кінетики процесів плавлення та кристалізації визначити закономірності евтектичного перетворення в білих чавунах при значному переохолодженні рідкої фази.

Мікроскопічний аналіз зразків на світловому мікроскопі Jenaphot 2000 фірми Carl Zeiss, термічний аналіз методом диференціальної скануючої калориметрії (DSC) на приладі STA 449C «Jupiter» (Netzsch Geratebau GmbH, Німеччина).

**Отримані результати.** Показано, що евтектична кристалізація в білих чавунах за значних переохолоджень розплаву є складним процесом, який складається з декількох парціальних процесів кристалізації та синхронного розчину кристалічних фаз – аустеніту та двох метастабільних карбідів:  $Fe_3C$  та  $Fe_7C_3$ . В цілому кристалізація проходить за схемою  $L \rightarrow L + Fe_7C_3 + \gamma \rightarrow L + Fe_7C_3 + \gamma + Fe_3C \rightarrow Fe_7C_3 + \gamma + Fe_3C$ . В результаті утворюються пластиноподібна евтектика  $Fe_7C_3 + \gamma$  з аустенітною та ледебурит  $\gamma + Fe_3C$  з цементитною матрицею.

**Наукова новизна.** Досліджена мікроскопічна кінетика зародження та росту пластино подібної евтектики на базі метастабільного карбіду  $Fe_7C_3 + \gamma$  та показана його стійкість при нормальних умовах. Запропоновано схему метастабільних фазових рівноваг за участю зацементитного карбіду  $Fe_7C_3$  в системі  $Fe-Fe_3C-Fe_7C_3$ .

**Практична цінність.** Розроблено просту технологію термоциклічної обробки розплаву з метою генерації значного переохолодження, яке спричиняє утворення природного композиційного матеріалу з матрицею з перетвореного аустеніту та карбідними армуючими фазами.

**Ключові слова:** білі чавуни, пластиноподібна евтектика, зацементитний карбід, двоєвтектична структура, ДСК, мікроскопічна кінетика, діаграма метастабільних фазових рівноваг з карбідом  $Fe_7C_3$ .

### Постановка проблеми

Білі чавуни зі структурою сотового ледебуриту успішно використовуються для ливарного виробництва деталей, що працюють в статичних умовах. Велика об'ємна частка твердої та міцної фази – цементиту – забезпечує матеріалу високу абразивну та гідроабразивну стійкість, твердість та певну міцність. Разом з тим ці дешеві сплави мають суттєвий недолік, який обмежує поширення їх застосування для виробів, що працюють в умовах ударно-абразивного (броневі плити, мелючі тіла для шарових млинів) або циклічного навантаження (робочі колеса пульпо-насосів та інші деталі гірничого, металургійного обладнання, транспорту). Причина полягає в мікроструктурі ледебуритної евтектики як основної структурної складової білих чавунів: тріщина, що зародилася на поверхні деталі, швидко поширюється в твердій але відносно крихкій матричній фазі – цементиті. Це спричиняє локальне руйнування робочої поверхні або всієї деталі в цілому. Розуміння мікроскопічного механізму руйнування приводить до висновку – необхідно отримати інвертовану структуру робочого матеріалу, тобто забезпечити кристалізацію

евтектичної складової з міцною але пластичною матрицею армовану карбідними стрижнями. До таких матеріалів відносяться білі хромісті чавуни з аустенітною або перлітною матрицею та армуючою фазою з гексагонального карбіду  $(Fe,Cr)_7C_3$ , іноді з добавкою орторомбічного  $(Fe,Cr)_3C$ . Звісно, використання хрому як легуючого елементу в кількості від декількох до 30 мас. % з точки зору економіки та екології є небажаним.

Між тим розвиток теорії металургійної спадковості, зокрема теорії мікрогетерогенних розплавів, підказує ще один перспективний напрямок наукового пошуку. Він базується по-перше на експериментальних результатах відомого у 1950-х роках дослідника Е. Шайля, який виявив можливість формування в доєвтектичних білих чавунах замість ледебуриту структурно іншої евтектики, яку при подальшому вивченні [1, 2] було названо пластиноподібною (plate-like). Відливки з цією евтектикою мали меншу твердість ніж з ледебуритом (420 та 510 НВ відповідно) і, судячи по мікроструктурі, матрицю з перетвореного аустеніту. Це надало можливість припустити, що нові чавуни володіють високою тріщиностійстю.

Разом з тим при отриманні відливок виявилось, що пластиноподібна евтектика формується при підвищеному переохолодженні розплаву і лише у доевтектичних чавунах. Але і тут 100 % структури з такою евтектикою отримано не було. Стало ясно, що проблема полягає у відсутності технології отримання високих переохолоджень розплаву.

Згідно з сучасною теорією мікрогетерогенних розплавів в системах з кристалічними фазами, що характеризуються гетеродесмічними міжатомними зв'язками, при плавленні і невеликих перегрівих утворюється суперпозиція кластерів як з остаточними спрямованими міжатомними зв'язками, так і з новими металізованими. Як свідчать результати рентгеноструктурних досліджень розплавів, а також вивчення впливу температури на їхні фізичні властивості (щільність, поверхневий натяг, текучість і т. і.) при подальшому перегріві при певних температурах параметри ближнього порядку розплавів (радіуси координаційних сфер та координаційні числа), а також їх властивості можуть стрибком змінюватися. Мікроструктура, механічні та інші службові властивості відливок, залитих при цих температурах, також змінюються стрибком. Встановлення конкретних закономірностей дає змогу керувати рівнем службових властивостей відливок при умові закладання в технологічну карту параметрів рідкофазної обробки розплавів.

#### Методика та матеріали

Базові сплави (табл. 1) готували методом сплавлення в високочастотній індукційній печі МВП-3м шихтових матеріалів: армко-заліза та електродного графіту. Плавки вели в алундових тиглях в атмосфері аргону. Розплав заливали у кварцеві труби внутрішнім діаметром 12 мм.

Отримані заготовки нарізали на довжину 35 мм, поміщали в алундові тиглі ( $h = 45$  мм), які закладали у графітові тиглі з графітовою кришкою, яка мала отвір для термопари Pt-PtPh. Температуру перегріву контролювали оптичним пірометром. Після досягнення заданої температури індуктор відключали і фіксували криву термічного аналізу. Використовували один та декілька циклів «нагрів-охолодження». Термоциклоування певного зразку проводили з незмінною максимальною температурою перегріву, але для зразків наступної серії максимальне значення температури перегріву змінювали, так що в цілому було

досліджено температурний інтервал 1180–1570 °С. Мінімальна температура циклів була незмінною і дорівнювала 850 °С.

В контрольних експериментах термоциклоування переривали на заданій стадії і отримані марковані зливки піддавали мікроскопічному аналізу.

З отриманих зливок вирізали стрижні діаметром 5 мм, з яких готували зразки для дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).

Мікроскопічну кінетику евтектичної кристалізації експериментальних сплавів (в її тепловому відображенні) вивчали методом ДСК на приладі STA 449C «Jupiter» (Netzsch Geratebau GmbH, Німеччина) в перебігу синхронного термічного аналізу з чутливістю по масі до 100 нанограм та по ентальпії до 2 %. Принцип DSC полягає в динамічному вимірюванні теплового потоку, спрямованого на зразок, та реєстрації додаткового теплового потоку, необхідного для компенсації різниці температур між зразком та еталоном (стандарт ASTM E793). Для кожної температурної програми реєстрували нульову лінію на порожніх тиглях, потім – зразок. Різниця теплових потоків, яким відповідають ці дві лінії, дає величину теплового потоку в зразок (+) або з нього (-). Ентальпія процесу у випадку лінійної швидкості нагріву/охолодження пропорційна площині піку кривої теплового потоку.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Вплив температури перегріву розплаву на величину переохолодження при кристалізації показано на рис. 1. Аналіз більше ніж 200 термограм показав, що функціональна залежність  $\Delta T = f(T_{nep})$  має імовірнісний характер. При термоциклоуванні в постійному температурному інтервалі (рис. 1) переохолодження збільшувалось зі зростанням перегріву розплаву, досягаючи максимуму при температурах верхньої границі термоциклу 1330–1350 °С після чого зменшувалось. Ріст переохолодження  $\Delta T$  змінює форму кривої охолодження і параметри процесу: якщо при малих  $\Delta T_1$  маємо після зародження та початку росту евтектики невеликий підйом температури та значний час кристалізації  $\tau_1$  з утворенням майже ізотермічної площадки (див. врізку), то при максимальному  $\Delta T_2$  починається бурхлива кристалізація з великим викидом тепла, про що свідчить високий зуб рекалесценції, і скорочується час кристалізації  $\tau_2$ .

Таблиця 1 – Хімічний склад (% мас.) експериментальних сплавів

№ сплаву	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P
1	3,51	0,048	0,052	0,038	0,022	0,040	0,01	0,005
2	4,35	0,051	0,045	0,051	0,052	0,085	0,01	0,005
3	4,26	–	0,046	0,028	0,010	0,028	0,01	0,005
4	5,14	0,12	0,066	0,030	0,020	0,070	0,01	0,005

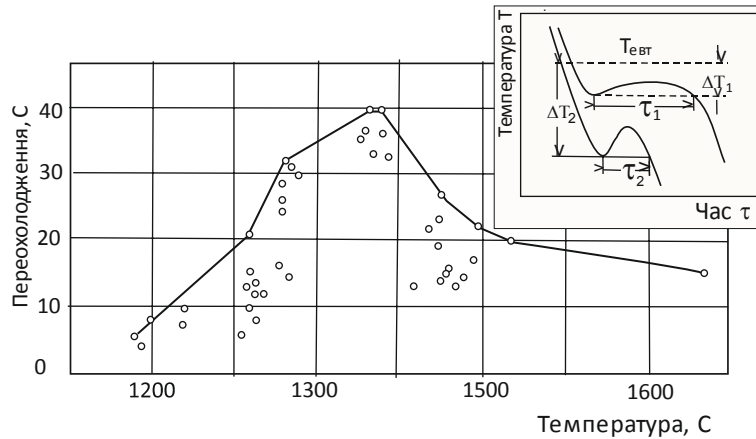


Рис. 1. Вплив верхньої температури термоцикування на переохолодження при кристалізації експериментального сплаву 2

Мікроструктура зразків, що кристалізувалися з різними  $\Delta T$ , має якісні відмінності: при малих  $\Delta T$  в усіх сплавах формувалася аустеніто-цементитна евтектика з цементитною матрицею, в якій проросли тонкі дендритні гілочки евтектичного аустеніту, тому в розрізах площиною  $(001)_{Fe_3C}$  така евтектика має крапчастий вигляд і називається ледебуритом – рис. 2а, з. При максимальному  $\Delta T$  утворюється новий структурний тип евтектики, яку слідом за [1, 2] будемо називати пластиноподібною (plate-like). Насправді, на відміну від ледебуриту, колонія якого в просторі має форму прямокутного цементитного бруска, пророщеного дендритом аустеніту, колонія пластиноподібною евтектики у 3D просторі має форму віяла, яке складається з мікрочастин карбідної фази, що перемежаються з прошарками аустеніту, який є матричною фазою – рис. 2в, е. При середніх  $\Delta T$  утворюється комбінація цих двох типів евтектик – рис. 2б, д, при чому ледебуритна евтектика розташовується по периферії пластиноподібною.

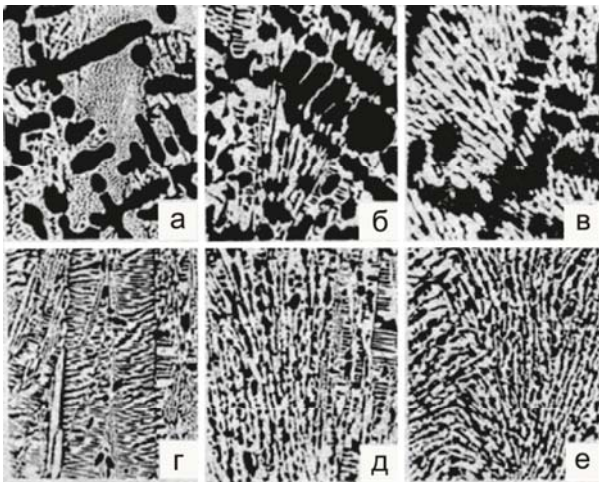


Рис. 2. Залежність мікроструктури зливків від переохолодження розплаву: а, з – 5 °С; б, д – 15–20 °С; в, е – 30–35 °С ( $\times 100$ )

Дослідження мікроскопічної кінетики формування пластиноподібною евтектики проводили на зразках, повільна кристалізація яких була перервана охолодженням в холодній воді. При цьому рідка кристалізувалася з великою швидкістю і перетворювалася у тонко диференційовану квазіевтектику – рис. 3а, б.

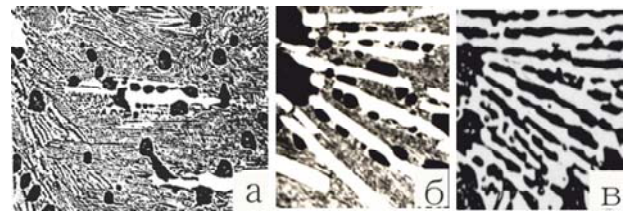


Рис. 3. Мікроскопічна кінетика формування колонії пластиноподібною евтектики: а – зародження та ріст перших кристалів карбідів ( $\times 500$ ); б – утворення зубчастого рельєфу інтерфейсу карбід / аустеніт як результат поперечного росту карбідів та включень аустеніту в рідкій фазі ( $\times 300$ ); в – кінцева структура з відзнаками сфероїдизації обох фаз ( $\times 250$ )

На рис. 3а зафіксована початкова стадія процесу. На поверхні кристалу карбідної фази  $K$ , який щойно зародився і починає рости, зароджуються включення темної фази – аустеніту. Зверху на включеннях в свою чергу зароджується новий кристал карбідів. Примноження цього акту приводить до утворення двофазних ( $K + \gamma$ ) пакетів, розділених рідиною – рис. 3б. Спільний ріст включень  $\gamma$ - фази разом з поперечним ростом карбідів формує зубчастий контур інтерфейсу  $K/\gamma$ , який є характерним для пластиноподібною евтектики. З іншого боку в умовах, коли вичерпується рідка фаза і виникає механічний контакт сусідніх пар ( $K + \gamma$ ), випереджуючий ріст аустеніту спричиняє розклинювальний ефект і в результаті це приводить до формування 3D віялоподібною структури – рис. 3в та рис. 4. В результаті напрямку подовжного росту колонії може змінитися більш, ніж на 90 °С.

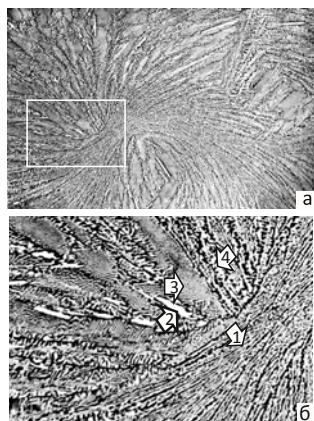


Рис. 4. Віялоподібна макроструктура колонії пластиноподібної евтектики (*a* –  $\times 50$ ); перехід до формування ледебуритоподібної евтектики з карбідною матрицею (*b* –  $\times 150$ )

Окремо відзначимо, що після травлення шліфу в ніталі карбідна фаза пластиноподібної евтектики залишається білою (стрілки 1, 2, 4), в той час, як карбідна матриця ледебуритоподібної частини цієї ж евтектики, що сформувалась в останню чергу і вірогідно при зменшеному переохолодженні, має світло-сірий відтінок (3). Така ж картина спостерігається і на квазіевтектиці (рис. 3*a, б*). Це дає привід висловити гіпотезу про те, що при кристалізації пластиноподібної евтектики поряд з цементитом важливу роль відіграє ще один карбід.

Природно, що пошук його генезису є актуальна задача для матеріалознавства евтектичних сплавів.

В зв'язку з цим привертає увагу робота [2], в якій повідомляється про виявлення в високо карбоновому (Fe – 16,7 мас. %C) спеченому (1400 °C) сплаві двокарбідної евтектики  $Fe_3C + Fe_7C_3$ , – рис. 5. Вона плавиться при 1400 °C (80 КБар), при меншому тиску температура плавлення знижується.

Порівняння двох розрізів (рис. 5*a, б*) приводить авторів до висновку, що карбід  $Fe_7C_3$  кристалізується у формі гексагональної призми.

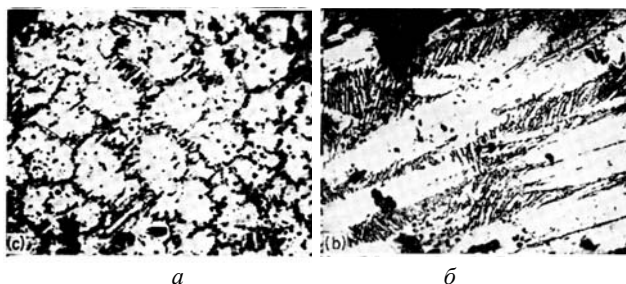


Рис. 5. Мікроструктура двокарбідної  $Fe_3C + Fe_7C_3$  евтектики: *a* – поперечний ( $\times 340$ ), *b* – близький до подовжного розтини гексагонального карбіду  $Fe_7C_3$  ( $\times 450$ ) [2]

Коректність розшифровки фазового складу базується на результатах рентгенофазового аналізу. Вірогідно, що фазовий аналіз було виконано при 20 °C. Це означає що метастабільний карбід  $Fe_7C_3$  при

нормальних умовах певний час залишається стійким, а можливо навіть здатен утворюватися при цих умовах.

Про це може свідчити тенденція до утворення гексагональної огранки поперечного розтину карбідних кристалів пластино подібної евтектики, що закристалізувалася у тонкому зазорі між аустенітними гілками – рис. 6*a*.

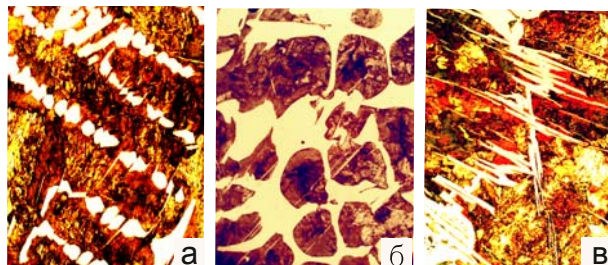


Рис. 6. Мікроструктура фазових складових; *a* – гексагональна огранка кристалів карбіду; *b* – скупчення продуктів вторинних виділень (можливо, сажі) в середині гілок аустенітних дендритів (див. кольорову версію знімку); *в* – виділення пластин вторинного карбіду в гілках аустеніту; ( $\times 400$ )

Важливою особливістю мікроструктури дендритів первинного аустеніту є наявність в центральних зонах їх гілок скупчення продуктів розпаду пересиченого аустеніту – вторинного цементиту в надмірно великій кількості (рис. 6*в*) або надлишкового карбону у вигляді сажі (рис. 6*a, б*). Оскільки ці продукти не могли утворитися під час кристалізації їх поява однозначно свідчить про перехід системи від одного метастабільного стану (з карбідом  $Fe_7C_3$ ) до стану з меншою метастабільністю фаз – з карбідом  $Fe_3C$ .

Розглянемо геометричну термодинаміку системи Fe-C з метастабільними фазовими рівновагами і урахуванням результатів роботи [2].

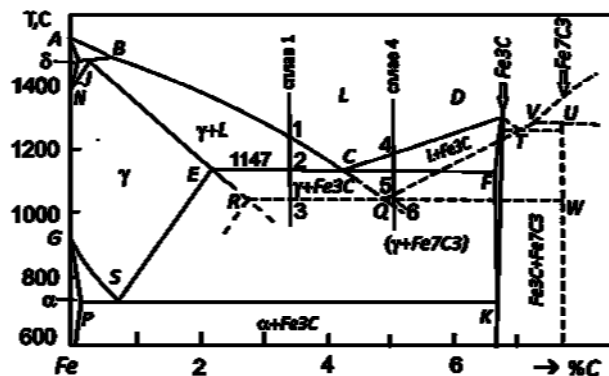


Рис. 7. Схема діаграми метастабільних рівноваг в системі Fe- $Fe_3C$ - $Fe_7C_3$

На рис. 7 суцільними лініями показана відома діаграма метастабільних фазових рівноваг в підсистемі Fe- $Fe_3C$ , а пунктирними – в підсистемі  $Fe_3C$ - $Fe_7C_3$  з двокарбідною евтектичною рівновагою

$L \leftrightarrow Fe_3C + F_7C_3$ . Крім того показано також лінії метастабільних рівноваг в системі Fe-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> для випадку відсутності цементиту. В точці Q перетину  $\gamma$ -ліквідусу та екстрапольованої в область низьких температур гілки Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> – ліквідусу TQ маємо температуру метастабільної евтектичної рівноваги  $L \leftrightarrow \gamma + F_7C_3$ , а точка R перетину екстрапольованої гілки лінії ER  $\gamma$ -солідусу з евтектичною ізотермою RQW фіксує метастабільну граничну розчинність карбону в аустеніті. Підкреслимо, що з точки зору фазових рівноваг в підсистемі Fe-Fe<sub>3</sub>C така  $\gamma$ -фаза концентрації  $c_R$  буде розглядатися як *пересичена карбоном* на величину  $\Delta c = c_R - c_E$ .

Таким чином в обох підсистемах Fe-Fe<sub>3</sub>C та Fe-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> можливі наступні евтектичні перетворення:  $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$ ,  $L \rightarrow \gamma + F_7C_3$  та  $L \rightarrow Fe_3C + Fe_7C_3$ . Значимо, що реальна мікроструктура зливу може вміщувати будь-яку комбінацію цих перетворень – в залежності від конкретних швидкостей охолодження та переохолоджень розплаву, які регулюються термоцикуванням розплаву та заданими умовами охолодження.

Розглянемо ці вірогідні перетворення більш детально для експериментальних сплавів.

#### Сплав 1.

При охолодженні сплаву до  $T = T_1$  настає фазова рівновага  $L \leftrightarrow \gamma$ . Зауважимо, що згідно з теорією термодинамічних потенціалів Гіббса це відбувається за умови рівності хімічних потенціалів атомів даного компонента в усіх фазах:  $\mu_{Fe}^L = \mu_{Fe}^\gamma$ ;  $\mu_C^L = \mu_C^\gamma$  і не залежить від того, чи реально присутні ці фази в даних умовах. При переохолодженні розплаву нижче  $T_1$  починається зародження та ріст дендритів аустеніту  $L \rightarrow \gamma + L$ . При  $T = T_2$  за умови  $\mu_{Fe}^L = \mu_{Fe}^\gamma = \mu_{Fe}^{Fe_3C}$  та  $\mu_C^L = \mu_C^\gamma = \mu_C^{Fe_3C}$  настає евтектична рівновага  $L \leftrightarrow Fe_3C + \gamma$ . Евтектична кристалізація  $L + \gamma \rightarrow \gamma + Fe_3C$  в доевтектичному сплаві 1 починається при переохолодженні нижче  $T_2$ . Мікроскопічна кінетика цього процесу детально досліджено та побудовано 3D модель мікроструктури ледебуритної колонії [4].

При  $T_3$  настає метастабільна евтектична рівновага  $L \leftrightarrow \gamma + Fe_7C_3$ .

Переохолодження сплаву нижче  $T_3$  термодинамічно стимулює:

а) продовження кристалізації ледебуриту ( $L + \gamma \rightarrow \gamma + Fe_3C$ );

б) зародження і ріст альтернативної евтектики ( $L + \gamma \rightarrow \gamma + Fe_7C_3$ ) – за умови, що ледебурит ще не зароджувався;

в) зародження і ріст евтектики  $\gamma + Fe_7C_3$ , що при великих переохолодженнях супроводжується виділенням теплоти кристалізації та подальшу можливість кристалізацію цементиту в суттєво некооперативний спосіб.

д) розпад «пересиченого» аустеніту концентрації  $c_R$  по реакціям  $\gamma_{пер} \rightarrow \gamma + C$  або  $\gamma_{пер} \rightarrow \gamma + Fe_3C$  з виділенням вторинних цементиту або графіту. В першому випадку можна очікувати нашарування аустеніту та цементиту на вже існуючі кристали

відповідних фаз. При цьому аустеніт буде мати концентрацію карбону близьку до точки  $c_E$ .

#### Сплав 4.

При  $T = T_4$  – двофазна рівновага  $L \leftrightarrow Fe_3C$ .

При  $T < T_4$  – зародження та ріст первинних кристалів цементиту  $L \rightarrow L + Fe_3C$ .

При  $T = T_5$  – встановлення трифазної рівноваги  $L \leftrightarrow Fe_3C + \gamma$ .

Далі процес контролюється реальною величиною переохолодження:

а) при невеликому переохолодженні нижче  $T_5$  – зародження евтектичного аустеніту на первинних кристалах цементиту і ріст евтектики ледебуриту:  $L + Fe_3C \rightarrow \gamma + Fe_3C$ .

б) при охолодженні розплаву до  $T_Q$  – трифазна рівновага  $L \leftrightarrow Fe_7C_3 + \gamma$ . При переохолодженні нижче  $T_Q$  сплав опиняється нижче температури евтектичної рівноваги  $L \leftrightarrow Fe_7C_3 + \gamma$  і це термодинамічно стимулює евтектичне перетворення  $L \rightarrow Fe_7C_3 + \gamma$ , вірогідність якого збільшується при відсутності кристалів первинного цементиту, кристалізація якого зменшує переохолодження розплаву на даному етапі; структурною відзнакою такого процесу є утворення аустеніту, «пересиченого» карбоном відносно точки E на величину  $c_R - c_E$ .

в) при відсутності кристалів аустеніту (якщо ледебурит не зародився) карбідна фаза Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> переохолоджена на величину  $\Delta T = T_T - T_Q$  відносно температури евтектичної рівноваги  $L \leftrightarrow Fe_7C_3 + Fe_3C$ . Це стимулює зародження та ріст двокарбідної евтектики Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> + Fe<sub>3</sub>C.

Результати диференціальної скануючої калориметрії представлені на рис. 8 та в табл. 2. Криві нагріву та охолодження записані при постійній швидкості зміни температури 15 °/хв. Форма кривих нагріву та охолодження суттєво відрізняється від гауссіану. Наявність додаткових точок перегину свідчить про те, що результуючий тепловий потік складається з декількох парціальних, які до того ж можуть мати різні знаки (тобто екзотермічні процеси зародження та росту в розплаві кристалічних фаз та ендотермічні процеси дисоціації або розчинення певної кристалічної фази).

Друга особливість фазових перетворень, теплова картина яких зафіксована на рис. 8, полягає в тому, що вони не симетричні відносно температури плавлення. Це свідчить про те, що в реакції плавлення та в реакції кристалізації певного сплаву можуть приймати участь різні фази.

Згідно з рис. 8 та табл. 2 в режимі нагріву плавлення починається при 1145 °C та 1136 °C для до- та евтектичних зразків відповідно. Перша температура близька до температури метастабільної рівноваги  $L \leftrightarrow Fe_3C + \gamma$  (1147 °C), а по аналогії друга може бути близька до температури метастабільної рівноваги  $L \rightarrow Fe_7C_3 + \gamma$ . Таким чином маємо відзнаки існування двох евтектик з різними карбідами.

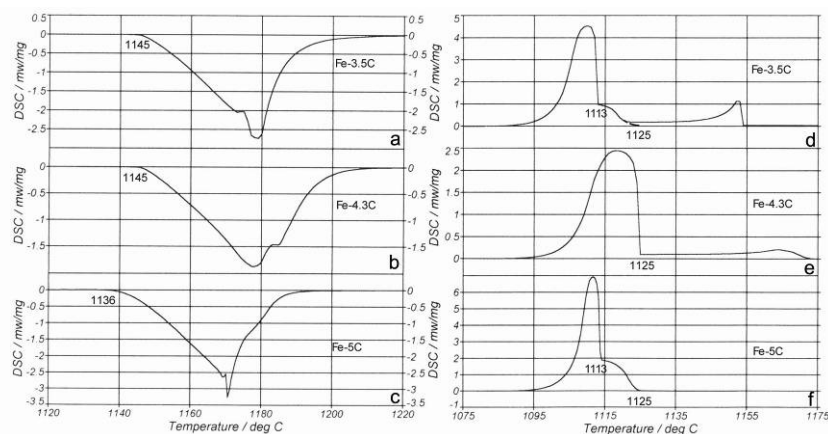


Рис. 8. Диференціальна скануюча калориметрія: режим нагріву (a–c) та охолодження (d–f)

Таблиця 2 – Температурні параметри кривих ДСК

Сплав	Нагрів, °C			Охолодження, °C		
	Старт	Піки евтектики	Кінець	Старт / пік	Евтектика старт/пік	Кінець
1	1145	1172 1179	1210	1154/1153	1125/1112* 1113/1111	1086
3	1145	1178 1183	1210	1173/1165	1125/1117	1093
4	1136	1168 1170 1176*	1197	-	1125/1113* 1113/1112	1093

Примітка: \* – приблизно (прихований максимум).

В режимі охолодження першій екзотермічний ефект починається для доевтектичного сплаву при 1154 °C, а для евтектичного – при 1173 °C. Довга майже ізотермічна ділянка термограми може бути представлена як сума двох або більше теплових потоків з різними знаками, так що спочатку зароджується та зростає одна метастабільна фаза (це – перші максимуми при 1153 °C та 1165 °C), потім при 1125 °C починається перша евтектична реакція, а при 1113 °C – друга. В евтектичному сплаві перша евтектична реакція починається так швидко, що другий максимум зі стартом при 1113 °C опиняється всередині першого. Про це свідчить, зокрема, те, що ширина цього максимуму дорівнює сумарній ширині двох максимумів в заевтектичному сплаві (32 °C).

Відсутність термоэффекту від первинних кристалів в заевтектичному (з точки зору підсистеми Fe-Fe<sub>3</sub>C) сплаві підтверджується і мікроскопічно (відсутність первинних кристалів цементит, див. рис. 2e) і це свідчить про те, що основні процеси в перебігу кристалізації в умовах великих переохолоджень реалізуються за участі карбідної фази або карбідних фаз, які не є цементитом.

### Висновки

1. Досліджено мікроструктуру та проведено диференціальну скануючу калориметрію (ДСК) зразків білого чавуну до-, за- та евтектичного складу, кристалізація яких починалась при різних переохолодженнях  $\Delta T$ , величина яких регулювалась термоциклічною обробкою розплаву в температурно-

му інтервалі, який вміщував повне затвердження сплавів. Також виконано гартувально-мікроскопічний аналіз зразків заевтектичного складу, евтектична кристалізація яких переревалась різким охолодженням у воді.

2. Виявлено екстремальний характер залежності  $\Delta T = f(T_{пер})$ . Показано, що максимальне  $\Delta T$  генерується при термоциклюванні з максимальною температурою циклу 1330–1350 °C, після чого зменшувалось. Ця особливість може бути пояснена як зміною природи кластерних складових мікрогетерогенного розплаву, так і впливом температури на кінетику дезактивації домішків-інокуляторів.

3. Досліджено мікроскопічну кінетику кристалізації пластиноподібної евтектики. Встановлено, що ріст віялоподібної колонії в умовах великого  $\Delta T$  на відміну від ледебуриту здійснюється в результаті мультиплікованого зародження кристалів Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, розділених проміжками рідини, з наступним зародженням і поперечним ростом на них аустеніту. Кооперативний ріст обох фаз в поперечному напрямку утворює характерний зубчастий  $\gamma + \text{Fe}_7\text{C}_3$  пакет, який спочатку росте автономно, а локальне механічне контактування з сусіднім пакетом в результаті випереджаючого росту аустеніту в залишках рідини спричиняє розклинювання цих двох пакетів та 3D віялоподібну морфологію всієї колонії в цілому.

4. Через короткий час після початку евтектичної реакції  $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_7\text{C}_3$  генерується потужний тепловий потік, який зменшує переохолодження на  $L/(\gamma + \text{Fe}_7\text{C}_3)$  фронті що зменшує термодинамічний стимул росту карбиду Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Але при цьому  $\Delta T$  карбід Fe<sub>3</sub>C має

термодинамічний стимул достатній для зародження та росту. Так формується ледебуритний обідок навколо пластиноподібної евтектики. Ізоморфізм кристалічних решіток цих двох карбідів (орторомбічна симетрія [3]) полегшує систематичне взаємне зародження в умовах локальних флуктуацій  $\Delta T$  або концентрації карбону. Так утворюється складна архітектоніка евтектичної колонії ( $\gamma + \text{Fe}_7\text{C}_3$ ) + ( $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ ).

Згідно з фазовою діаграмою  $\gamma$ - фаза має різні рівноважні концентрації з кожним карбідом і тому при перетворенні ( $\gamma + \text{Fe}_7\text{C}_3$ )  $\rightarrow$  ( $\text{Fe}_7\text{C}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$ ) в результаті, наприклад, повільного охолодження  $\gamma$ - фаза, що була в контакті з  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , стає пересиченою карбоном в контакт з  $\text{Fe}_3\text{C}$ , надлишок якого і виділяється в середині дендритних гілок  $\gamma$ - фази у формі вторинного цементиту або скупчень карбону (сажа).

Для ідентифікації ендотермічних теплових потоків при охолодженні потрібні додаткові дослідження.

5. Запропоновано діаграму метастабільних фазових рівноваг в системі Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

### Список літератури

1. Hillert M. The Structure of White Cast Iron / M. Hillert, H. Steinhäuser // *Jernkontorets Annaler.* – 1960. – 144. – 7. – P. 520–559.
2. Richard J. Eutectic Structure in White Cast Iron / J. Richard, I.C.H. Huges // *BSIRA J.* – 1961. – Vol. 9. – № 1. – 56 p.
3. Zhukov A. A. The Iron-Carbon System. New Developments. The pseudo-hexagonal Iron Carbide Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and the Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> eutectic / A. A. Zhukov, L. E. Sterenberg, V. K. Thomas // *Acta Metallurgica.* – 1973. – Vol. 21. – P. 195–197.
4. Сплави на основі заліза / В. І. Мазур, В. З. Кучова, О. А. Носко, М. А. Ковзель // Київ: Вид. Політехніка. – 2015. – 272 с.

Одержано 0.062022

### Mazur V. Eutectic crystallization of Fe-C alloys with hypercementite carbide

**Purpose.** To investigate the peculiarities of the structure formation in white cast irons with the participation of Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides.

**Methods of research.** By the comparing detailed both microscopic and thermal (DSC) kinetics of the melting and crystallization process to determine the regularities of the eutectic transformation of the white cast iron under significant undercooling of the liquid phase.

*Microscopic analysis of samples using a light microscope Jenaphot 2000 (Carl Zeiss, Germany). Thermal analyses using differential scanning calorimeter (DSC) STA 449C "Jupiter" (Netzsch Gerätebau GmbH, Germany).*

**Results.** It is shown that eutectic crystallization of white cast irons with great undercooling of the melt is a complex process that consists of crystallization and simultaneous dissolution of crystalline phases:  $\gamma$  austenite and two metastable carbides Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. In general, crystallization proceeds according to scheme  $L \rightarrow L + \text{Fe}_7\text{C}_3 + \gamma \rightarrow L + \text{Fe}_7\text{C}_3 + \gamma + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_3 + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ . As a result, two eutectics are formed, one Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> +  $\gamma$  (plate-like) with austenitic, second ledeburite  $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$  with cementite matrix.

**Scientific novelty.** The microscopic kinetics of nucleating and growth of plate-like Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> +  $\gamma$  eutectics was investigated and relative stability of Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide under normal conditions was found. A scheme of metastable phase equilibria with the participation of Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbide in system Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> is proposed.

**Practical value.** A simple liquid phase processing technology is proposed in order to generate significant undercooling of the melt that causes formation a natural composite material with both a matrix of transformed austenite and carbide reinforcing phases.

**Key words:** white cast irons, plate-like eutectics, hypercementite carbide, two-eutectic structure, DSC, microscopic kinetics, metastable phase equilibria diagram Fe-C with hypercementite carbide.