Лекция 4
Железоуглеродистые сплавы

1. Компоненты и фазы системы железо-углерод
2. Диаграмма состояния железо - цементит
3. Диаграмма состояния железо - графит
4. Влияние углерода и постоянных примесей на свойства стали

1. Компоненты и фазы системы железо-углерод

Среди диаграмм состояния металлических сплавов самое большое значение имеет диаграмма состояния системы железо-углерод. Это объясняется тем, что в технике наиболее широко применяют железоуглеродистые сплавы. Основными из них являются системы железа с углеродом называемые сталями и чугунами.

Рассмотрим компоненты и фазы системы железо-углерод.

Компонентами данной системы являются: железо и углерод.

1) Железо – химический элемент IV периода VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Химический знак Fe, атомный номер 26, радиус 0,127 нм, масса 55,85.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природе, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. Общее его содержание в земной коре составляет 5,1 %. Железо в чистом виде встречается очень редко. Его получают из железных руд при высоких температурах, которая создается при горении кокса и угля в доменных печах.

В зависимости от температуры окружающей среды железо может существовать в четырех аллотропических или полиморфных модификациях

До 768 °С металл имеет объёмно-центрированную кубическую решетку (К8) с периодом 0,286 нм и ферромагнитными свойствами, его обозначают α-Fe.

При 768 °С оно переходит в β-Fe. У него исчезают ферромагнитные свойства и железо становится парамагнитным, но кристаллическая структура его существенно не меняется. Критическую точку, соответствующую магнитному превращению, т. е. переходу из ферромагнитного состояния в парамагнитное называют точкой Кюри. При 911°С происходит полиморфное превращение с трансформацией решетки в гранецентрированную кубическую (К12) с периодом d = 0,356 нм. Сам металл остается парамагнитным. Это γ-Fe. При видоизменении наблюдается сжатие. Объемный эффект сжатия составляет примерно 1,0 %. В точке 1392 °С совершается новый аллотропный переход, при

котором образуется δ-Fe с объемноцентрированной кубической решеткой. Это строение железо сохраняет до температуры плавления. Данная модификация - парамагнитна.

Свойства металла зависят от степени его чистоты. Температура плавления железа 1539 ± 5 °С, плотность –7,68 - 7,85 г/см^3. Металл обладает невысокой твердостью и прочностью НВ ≈ 80, $\sigma_в \approx 25$ кгс/мм^2; $\sigma_{0,2} = 12$ кгс/мм^2 и хорошей пластичностью; $\delta = 50$ %; $\psi = 80$ %.

2) Углерод – неметаллический элемент II периода IV группы периодической системы, химический знак С, атомный номер 6, радиус 0,077 нм или 0,77 Å; масса 12,011. Температура плавления 3500 °С.

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 состояниях. С железом он может образовывать твердые растворы внедрения и химическое соединение - карбид железа Fe_3C, или цементит. В высокоуглеродистых сплавах может находиться в виде графита.

Фазы. В системе железо-углерод различают следующие фазы:

1) *Жидкая фаза* (L). Это однородный жидкий раствор, который существует выше линии *ликвидус*. При высоких температурах железо хорошо растворяет углерод.

2) *Феррит* (α). Это твердый раствор внедрения углерода в α-железе. Атом углерода располагается в решетке феррита в центре грани куба, а также в вакансиях, на дислокациях и т.д. Углерод имеет переменную растворимость в железе: минимальная концентрация составляет 0,006% при 25 °С, максимальная концентрация - 0,02% при 727 °С. Твёрдость и механические свойства феррита близки к свойствам технического железа: он мягок, пластичен, магнитен до температуры 768 °С. Под микроскопом зерна феррита имеют светлый оттенок

3) *Аустенит* (γ) - твердый раствор внедрения углерода в γ-железе. Аустенит имеет переменную предельную растворимость углерода: минимальная - 0,8% при температуре 727 °С, максимальная - 2,14% при 1147 °С Аустенит получил свое название в честь английского ученого Роберта Аустена, который занимался исследованиями структуры составляющих системы железо - углерод и разработкой вариантов ее диаграммы состояния.

Аустенит менее пластичен, чем феррит, обладает более высокой твердостью, парамагнитен. При растворении в аустените других элементов могут изменяться свойства и температурные границы его существования.

Способность α- и γ-железа растворять неодинаковое количество углерода играет важную роль при термической и химико-термической обработке сталей.

4) *Цементит*. Это химическое соединение железа с углеродом - карбид железа Fe_3C. Содержание углерода в цементите составляет 6,67%. Цементит имеет сложную ромбическую решетку с плотной упаковкой атомов

Температура плавления цементита точно не установлена в связи с его термическим разложением. При нагреве лазерным лучом температура плавления составляет 1260 °C.

При невысоких температурах цементит слабо ферромагнитен. Магнитные свойства теряются при температуре около 270 градусов С.

По твердости цементит приближается к твердости алмаза. Пластичность цементита - практически нулевая.

По моменту образования в сплаве цементит условно подразделяют на следующие разновидности:

Цементит первичный - Fe_3C_I, который кристаллизуется из жидкой фазы.

Цементит вторичный - Fe_3C_{II} выделяется из аустенита

Цементит третичный Fe_3C_{III} - выделяется из феррита.

Цементит - соединение неустойчивое, т.е. является метастабильной фазой и при определенных условиях распадается с образованием свободного углерода в виде графита.

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

Кроме перечисленных фаз, в структуре сплавов железа с углеродом присутствуют две структурные составляющие: эвтектика и эвтектоид.

6) Ледебурит - эвтектика.

В системе железо – углерод эвтектика содержит 4,3 % С и кристаллизуется при температуре 1147ºС. Она представляет собой механическую смесь кристаллов аустенита и цементита (γ+ Fe_3C) и называется *ледебурит* (в честь австрийского ученого-металлурга Ледебура). По своей структуре он представляет собой чередующиеся пластинки аустенита и цементита. При температурах ниже 727ºС аустенит в этой смеси изотермически

трансформируется в перлит. Ледебурит такого состава называется *низкотемпературным*.

7) Перлит – эвтектоид.

Перлит – грубая механическая смесь феррита и цементита, обозначающаяся - ($\alpha + Fe_3C$), с межпластинчатым расстоянием $5 \cdot 10^{-7}$ - $7 \cdot 10^{-7}$ м, имеет перламутровый цвет (отсюда и название), концентрация углерода 0,8 % масс. Эвтектоид в отличие от эвтектики образуется не из жидкой фазы, а из твердой. Он является продуктом *эвтектоидного распада* аустенита (γ) при 727 ºС. Структура его также, как и ледебурита, состоит из следующих друг за другом пластинок феррита и цементита

2. Диаграмма состояния железо - цементит

Наибольшее практическое значение имеет только часть диаграммы состояния железо-углерод, в которой показано формирование цементита, так как сплавы, содержащие большее количество углерода, очень хрупкие и практически не применяются в промышленности. Поэтому диаграмму состояния системы железо-углерод изображают только до концентрации углерода 6,67 % масс и называют диаграммой состояния железо-цементит

В целом диаграмму железо – цементит можно рассматривать как комбинированную: с образованием механических смесей (эвтектики и эвтектоида) и формированием растворов с ограниченной растворимостью углерода.

Рассмотрим упрощенную диаграмму железо-цементит, в которой не показано образование высокотемпературного феррита.

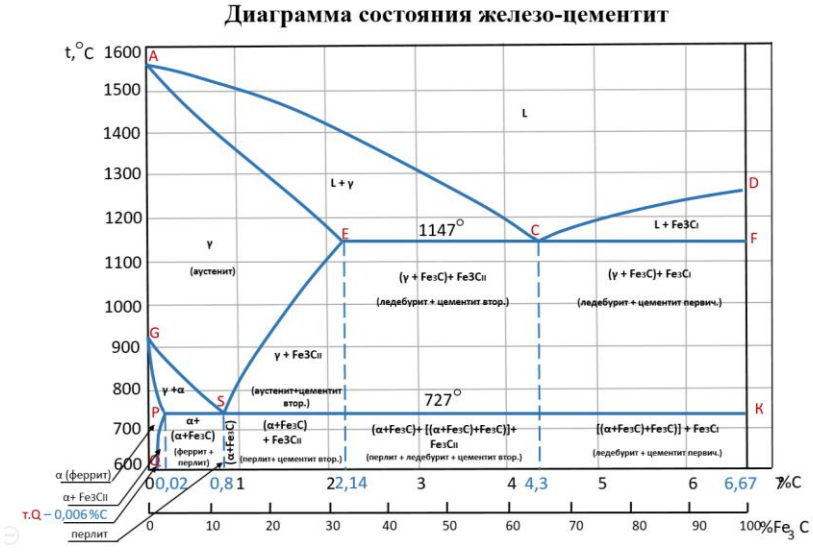


Диаграмма состояния железо-цементит

На оси абсцисс имеется две шкалы: концентрация углерода и цементита.

Рассмотрим основные точки диаграммы Fe - Fe_3C (табл.).

Точки диаграммы Fe - Fe_3C

Обозначение точек	Температура, °С	Концентрация углерода, % масс	Пояснение
A	1539	0,00	температура плавления железа
D	1260	6,67	температура плавления цементита
E	1147	2,14	предельное содержание С в аустените
C	1147	4,31	эвтектическая точка
F	1147	6,67	наибольшая концентрация С в цементите
G	911	0,00	полиморфное превращение $\alpha \leftrightarrow \gamma$
P	727	0,02	предельное содержание С в феррите
S	727	0,80	эвтектоидная точка
K	727	6,67	наибольшая концентрация С в цементите
Q	25	0,006	минимальное содержание С в феррите

Основные линии:

ACD - ликвидус, показывает температуру начала кристаллизации сплава при охлаждении или полного расплавления при нагреве. Линия *AC* соответствует температурам начала выпадения кристаллов аустенита (γ) из жидкого сплава (L), линия *CD* - соответствует температурам начала кристаллизации первичного цементита (Fe_3C_I) из жидкой фазы (L).

AECF - линия солидус показывает температуру окончания кристаллизации сплава при охлаждении, или начала расплавления при нагреве. Ниже этой линии все сплавы находятся в твердом состоянии

ECF - линия эвтектического превращения, которая является геометрическим местом точек, соответствующих также концу кристаллизации аустенита (*EC*) и первичного цементита - Fe_3C_I (*CF*), и одновременно отвечает температурам изотермического превращения жидкого сплава состава точки С в двухфазную эвтектику - ледебурит – $L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$. Данная реакция наблюдается только у сплавов с содержанием углерода более 2,14 % масс.

SE - линия предельной растворимости углерода в аустените - происходит выделение избыточного углерода в виде цементита вторичного Fe_3C_{II}.

PQ - линия предельной растворимости углерода в феррите - происходит выделение избыточного углерода в виде цементита третичного Fe_3C_{III}.

GS - линия начала вторичной кристаллизации или линия превращения аустенита в феррит $\gamma \rightarrow \alpha$

PG - линия окончания превращения аустенита в феррит, ниже этой линии находится область однофазного феррита

PSK - линия эвтектоидного превращения, или перлитный распад аустенита. Процесс идет при температуре 727 ºС и концентрации углерода в аустените - 0,8 %.

Существует классификация железоуглеродистых сплавов в зависимости от содержания углерода:

- сплавы, содержащие менее 0,02% углерода - ***технически чистое железо***, или феррит
- свыше 0,02% до 2.14 % - ***углеродистые стали***
- свыше 2.14 % до 6,67% - ***углеродистые чугуны***

Таким образом, основным отличием чугунов от сталей является наличие эвтектики - ледебурита. Эвтектоид (перлит) присутствует как в чугунах, так и в сталях. В техническом железе отсутствуют обе двухфазные составляющие - перлит и ледебурит.

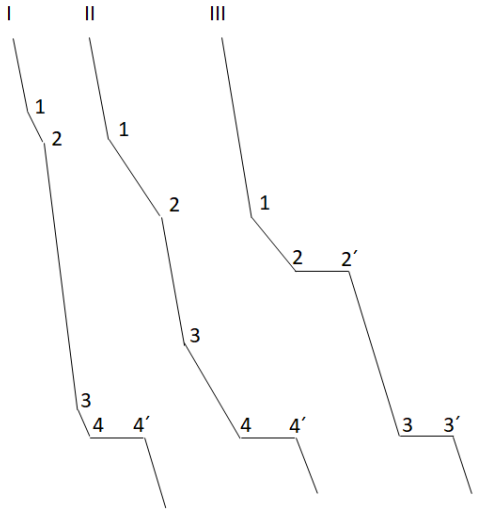
По отношению к эвтектоиду стали подразделяют на следующие классы:

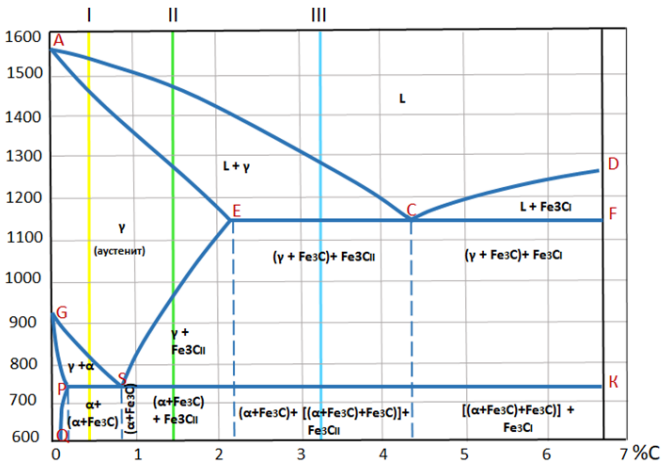
- 0,8% углерода - *эвтектоидная сталь*
- от 0,02 до 0,8% - *доэвтектоидные стали*
- свыше 0,8% до 2,14% - *заэвтектоидные стали*

По отношению к эвтектике чугуны подразделяют на следующие классы:

- 4,3% углерода- *эвтектический чугун*
- от 2,14 до 4,3% - *доэвтектические чугуны*
- от 4.3% до 6,67% - *заэвтектические чугуны*

Рассмотрим процесс кристаллизации некоторых железоуглеродистых сплавов: сплав I - доэвтектоидная сталь (0,02 - 0,80 % С), сплав II - заэвтектоидная сталь (от 0,80 до 2,14 % С), сплав III - доэвтектический чугун (2,14 - 4,31 % С).





Сплав I.

При температурах выше точки 1 - система однофазна и находится в жидком состоянии (L).

В диапазоне 1-2 - происходит кристаллизация аустенита из жидкого расплава: L →γ

В интервале температур 2-3 происходит простое охлаждение аустенита γ.

В интервале 3-4 по линии GS начинается перекристаллизация аустенита в феррит: γ→ α

В т.4-4´ при температуре 727 ºС и концентрации углерода в аустените 0,8% происходит превращение оставшегося в системе аустенита в перлит: γ→ α+Fe_3C.

Конечная структура доэвтектоидные стали: феррит + перлит.

сплав II

При температурах выше точки 1 - система однофазна и находится в жидком состоянии (L).

В диапазоне 1-2 - происходит кристаллизация аустенита из жидкого расплава: L →γ

В интервале температур 2-3 происходит простое охлаждение аустенита γ.

В интервале температур 3-4 происходит перекристаллизация аустенита. В т.3 - аустенит становится пересыщенным твердым раствором, и избыточный углерод начинает выделяться в виде цементита вторичного: γ + Fe_3C_{II}. Этот процесс идет до точки 4.

В т.4-4′ при температуре 727 ºС и концентрации углерода в аустените 0,8% происходит превращение оставшегося в системе аустенита в перлит: $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

Конечная структура заэвтектоидных сталей: перлит + вторичный цементит.

В отличие от рассмотренных сплавов I и II в эвтектоидной стали не происходит перекристаллизация аустенита, и конечная структура состоит из зерен перлита.

сплав III

При температурах выше точки 1 - система однофазна и находится в жидком состоянии (L).

В диапазоне 1-2 - происходит кристаллизация аустенита из жидкого расплава: $L \rightarrow \gamma$

В диапазоне 2- 2′ из оставшегося жидкого расплава образуется эвтектика - ледебурит:

$L \rightarrow \gamma + Fe_3C$

(*образовавшийся ледебурит из жидкой фазы называют высокотемпературным, он состоит из аустенита и цементита).

В интервале 2′-3 из аустенита начинает выделяться углерод в виде цементита вторичного:

$\gamma + Fe_3C_{II}$.

В точках 3-3′ происходит перлитный распад аустенита всех существующих в этот момент структур (т.е. вместо γ записываем $(\alpha + Fe_3C)$):

$(\alpha + Fe_3C) + [(\alpha + Fe_3C) + Fe_3C)] + Fe_3C_{II}$

(*в квадратных скобках - низкотемпературный ледебурит, состоящий из перлита и цементита)

Конечная структура доэвтектических чугунов состоит из зерен перлита, вторичного цементита и включений низкотемпературного ледебурита. Ниже точки 3′ происходит простое остывание данной структуры.

3. Диаграмма состояния «железо - графит»

Образование стабильной фазы графита в чугуне может происходить в результате непосредственного выделения его из жидкого или твердого раствора, или вследствие распада предварительно образовавшегося цементита.

Процесс образования графита называется *графитизацией.* На диаграмме железо - цементит штриховыми линями показаны линии стабильного

равновесия сплавов Fe - C. Такой способ изображения системы железо - графит дает возможность сравнивать обе диаграммы.

В системе железо - графит при температурах, соответствующих линии C′D′ кристаллизуется первичный графит.

При температуре 1153 ºС (линия E′C′F′) образуется графитная эвтектика: γ+Г. Она содержит 4,26% С.

При 738 ºС (линия P′S′K′) образуется эвтектоид, состоящий из феррита и графита. Эвтектоидная точка соответствует содержанию углерода 0,7%. Эвтектоид называют *графитовым*.

В интервале температур 1153-738ºС из аустенита выпадает вторичный графит, при этом аустенит меняет свой состав по линии S′E′.

Если при эвтектической кристаллизации выделяется только графит, то чугун называют *серым*, если графит и цементит - *половинчатым*, и, если только цементит, - *белым*.

Вероятность образования в жидкой фазе (или аустените) метастабильного цементита, содержащего 6,67% углерода, значительно больше, чем графита, состоящего только из атомов углерода. Графит образуется при очень малой скорости охлаждения.

Ускоренное охлаждение частично или полностью прекращает кристаллизацию графита и способствует образованию цементита. При охлаждении жидкого чугуна ниже 1147 ºС образуется цементит.

В жидком чугуне присутствуют различные включения (графит, оксид кремния, оксид алюминия и др.), которые облегчают образование и рост графитовых зародышей. При наличии готовых зародышей процесс образования графита может протекать и при температурах, лежащих ниже 1147 ºС. Этому же способствует легирование чугуна кремнием, который вызывает процесс графитизации.

Графит, образующийся из жидкой фазы, растет из одного центра, и, разветвляясь в разные стороны, приобретает форму сильно разветвленных лепестков.

В плоскости шлифа графит имеет вид прямолинейных или завихренных пластинок, которые представляют собой сечения графитных лепестков.

Если в процессе кристаллизации образуется цементит (первичный или эвтектический), то при определенных условиях возможен его распад с образованием аустенита или графита.

При последующем медленном охлаждении возможно выделение графита из аустенита и образование эвтектоидного графита в интервале температур 738-727 ºС.

Основная масса графита в серых чугунах образуется в период кристаллизации из жидкой фазы. Графит, возникающий при распаде аустенита, не образует самостоятельных выделений, а наслаивается на имеющихся графитных включениях, увеличивая их размеры.

Если аустенит переохлажден ниже 727 ºС то распад происходит с выделением ферритно-цементитной структуры. Если чугун, в котором углерод находится в виде цементита, подвергнут длительному нагреву при высоких температурах, в нем также протекает процесс графитизации, т.е. распад цементита на графит и феррит при температурах ниже 738 ºС или на графит и аустенит при более высокой температуре.

4. Влияние углерода и постоянных примесей на свойства стали

Примесями являются элементы сплавов, присутствующие в малых дозах и несущественно влияющие на их свойства.

Элементы, содержащиеся в сплаве в количестве, достаточном для изменения свойств сплавов - называются компонентами.

Как уже было сказано выше - к углеродистым сталям относятся сплавы, содержащие углерод от 0,02% до 2.14 %. Приблизительно 90% всей производимой стали приходится именно на углеродистые стали, остальные 10% - приходится на легированные стали.

Углеродистая сталь имеет сложный состав. Помимо железа, которого содержится 97-99,5% - имеется много элементов, наличие которых обусловлено либо технологическими особенностями производства, либо невозможностью полного удаления этих элементов из металла, а также случайными примесями. Стали разных способов выплавки главным образом различаются содержанием этих примесей.

Таким образом, по ряду причин в сталях обязательно содержатся различные примеси.

Влияние углерода. Структура стали после медленного охлаждения состоит из двух фаз - феррита и цементита. Перлит, и тем более цементит придают стали твердость, прочность, но вместе с тем и хрупкость. Твердость сталей линейно возрастает с увеличением содержания углерода (рис 11). Относительное удлинение и ударная вязкость снижаются. Предел прочности сначала возрастает за счет увеличения углерода, затем уменьшается, поскольку возрастает хрупкость материала. Приведенные показатели механических свойств действительны для горячекатанных изделий, без последующего упрочнения.

Для более грубой литой структуры показатели ниже, прежде всего пластичность.

Рассмотрим влияние постоянных примесей на свойства сталей.

Влияние марганца. Марганец (Mn) - обычно его содержание меньше 0,8%, вводится специально для раскисления стали, т.е. для удаления закиси железа. Марганец уменьшает вредное влияние серы, переводя легкоплавкое соединение железа и серы в тугоплавкое соединение сульфида марганца, который плавится при температуре 1620 ºС (при температуре 800-1200 ºС он пластичен):

$$FeS+Mn=MnS+Fe$$

Марганец заметно повышает прочность стали, практически не снижая пластичности, а также снижает красноломкость стали (хрупкость при высоких температурах, вызванную присутствием серы).

Влияние кремния. Кремний (Si) - обычно присутствует в стали в количестве меньше 0,5%, является раскислителем стали. На свойства стали оказывает такое же влияние, как и марганец. Кремний структурно не обнаруживается, так как полностью растворяется в феррите.

Влияние фосфора. Фосфор (P) - это вредная примесь, его содержание допускается не более 025-045%. Он переходит в сталь из железной руды, топлива и флюсов. Содержание фосфора зависит от способа получения стали. Фосфор может растворяться в феррите до 1,2%. Но при этом резко повышается температура перехода в хрупкое состояние. Снижение вязкости тем значительнее, чем больше в стали углерода.

Фосфор повышает *порог хладноломкости стали* - условный температурный интервал перехода от вязкого разрушения металла к хрупкому. Верхний порог хладноломкости— температура, при которой доля вязкой составляющей в изломе металла (сплава) больше 90%. Нижний порог хладноломкости — температура, при которой доля вязкой составляющей в изломе металла меньше 10%. Каждая 0,01% P повышает порог хладноломкости стали на 20-25 ºС. В отдельных случаях фосфор желателен, так как облегчает обрабатываемость стали.

Влияние серы. Сера (S) - вредная примесь, попадает из руд, печных газов. В зависимости от качества стали содержание серы не должно превышать 0,035-06%. Сера нерастворима в железе и образует с ним легкоплавкую эвтектику FeS с температурой плавления 988 ºС. При нагреве до температуры ковки или прокатки (1000-1200 ºС) эвтектика расплавляется, ослабляются межзеренные связи, в результате сталь охрупчивается, образуются надрывы и трещины. Это явление называется *красноломкостью*.

Влияние газов. Газы - водород, азот, кислород - содержаться обычно в небольших количествах. Они могут присутствовать в свободном состоянии, в α-твердом растворе внедрения, в соединениях. кислород - в оксидах, азот - в

нитридах. Водород может находиться в твердом растворе, а также скапливаться в порах и на дислокациях. Водород охрупчивает сталь.

Кислород и азот также снижает пластичность стали.

Неметаллические включения - сульфиды, оксиды, нитриды - являются концентраторами напряжений, снижают пластичность и вязкость металла.