

химического состава. Установлены эффекты интенсификации процесса формирования интерметаллидов на границе раздела катод/электрокристаллизуемый металл и возникновения дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава.

O. B. Girin, S. I. Zhdanov, D. G. Korolyanchuk

Phase composition of metals electrocrystallized on solid and liquid metal cathodes of the same chemical composition

Summary

A comparative analysis of the phase composition of metals electrocrystallized on solid and liquid metal cathodes of the same chemical composition was performed. The effects of intensification the formation intermetallides at the interface cathode/metal being electrocrystallized and appearance of the additional intermetallides enriched with cathode elements are established when the solid cathode is replaced by a liquid one of the same chemical composition.

УДК 669.017

Області формування повністю та обмежено метастабільних подвійних евтектик, що не відображуються у метастабільних діаграмах

Л. Ю. Іонова, кандидат технічних наук

Національна металургійна академія України, Дніпро

Показано, в яких випадках та в яких саме областях в результаті незавершеності перитектико-евтектичної реакції можуть бути утворені метастабільні подвійні евтектики з повністю або обмежено метастабільними карбідами.

У трьохкомпонентних системах метастабільні подвійні евтектики можуть бути утворені не тільки безпосередньо у результаті метастабільного двофазного тверднення. Джерелом утворення метастабільної евтектичної структури може бути й незавершеність у реальних умовах тверднення стабільних чотирифазних реакцій II класу, пов'язана з повільним плавленням утворених при попередній кристалізації проміжних фаз.

Аналіз показує, що з 21 теоретично можливого варіанту чотирифазних реакцій II класу [1] лише один – $P + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ – може призводити до формування метастабільних подвійних евтектик, причому тільки тоді, коли хоча б одна з трифазних областей що формують площину реакції при охолодженні, є евтектичною. У той же час з практики відомо, що такий варіант реакції, особливо коли у правій та лівій її частинах взаємодіють

карбіди різних типів, є найбільш широко розповсюдженим в система Fe – C-карбідоутворюючий елемент.

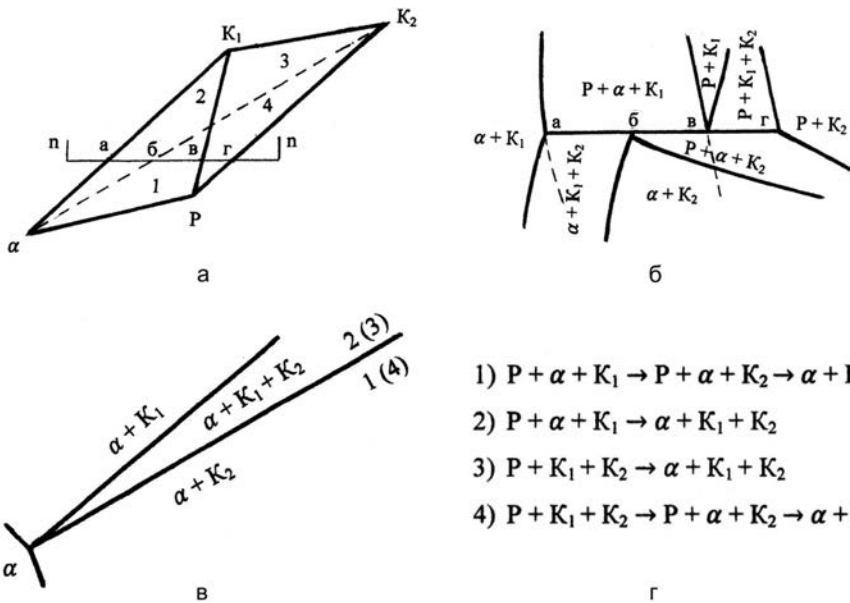
У літературі зустрічаються й інші назви реакції $P + K_1 \rightarrow \alpha + K_2$ (2): перитектична або перитектико-евтектична. Остання з них виглядає більш обґрунтованою та металознавчо образною, тому буде використовуватися в подальшому. Але в цілому такий варіант є частковим випадком чотирифазної рівноваги II класу.

Для досягнення рівноваги (стабільної чи метастабільної) реакція має йти до кінця. З досвіду ж відомо, що у реальних умовах тверднення перитектико-евтектичні реакції вельми схильні до незавершеності [2], іноді повністю пригнічені навіть при мінімальних швидкостях тверднення. Незавершеність реакцій призводить до того, що нижче площини рівноваги фази, що не встигли прореагувати з рідиною, опиняються обмежено метастабільними (тобто розширюють області свого існування) [3].

Використовуючи схему Райнза [1] для аналізу реакцій II класу, визначимо конкретно області ймовірного існування метастабільної евтектичної структури та розглянемо різні варіанти структуроутворення в залежності від повноти переходу метастабільних карбідів у стабільний стан в кожній з чотирьох різних областей. Для цього на рис. 1 зображена схема реакції $P + K_1 \rightarrow \alpha + K_2$ згідно з формулою котрої з рідиною взаємодіє карбід одного типу (K_1), а однією з утворених фаз є карбід другого типу (K_2).

Оскільки переважний інтерес має формування евтектичної структури, роздивимося сплави, чотирифазній реакції в котрих передувала двофазна евтектична кристалізація, тобто сплави області $P + K_1$ на рис. 1. Умовні варіанти їх структуроутворення залежать від того, в котрій з областей площини рівноваги – 1 чи 2 – вони знаходяться та від повноти протікання чотирифазної реакції. Охолодження з різною швидкістю призводить до різноманітності структур, що утворюються в цих областях. Ступінь пригнічення перитектико-евтектичної реакції може бути різною: від часткової незавершеності – не вся проміжна фаза K_1 (евтектика на її базі) встигла прореагувати з рідиною – до повної незавершеності: реакція йшла настільки повільно, що практично вся фаза K_1 не встигла розчинитися при перитектичній взаємодії з рідиною.

Сплави області 1 нижче чотирифазної площини потрапляють спочатку в трифазну область $P + K_2$, а потім в двофазну область $\alpha + K_2$, позначену цифрою 1 на схематичному ізотермічному перетині. Зрозуміло, що у випадку незавершеності чотирифазної реакції в області 1 зберігається евтектика на базі карбіду K_1 (тепер вже метастабільного). Кількість карбіду K_1 залежить від ступеню незавершеності. Сформована при частковій незавершеності структура буде утримувати обидва типи евтектик: наново утворену стабільну евтектику на базі карбіду K_2 та метастабільну в цій області ($\alpha + K_2$) евтектику на базі карбіду K_1 . Така структура якісно може бути віднесена до структур типу половинчастих, бо утримує одночасно стабільний та метастабільний карбіди (евтектики на їх базі), отримані під час нерівноважного твердіння. Достатня витримка при підсолідусних температурах приведе до повної трансформації метастабільного карбіду K_1



Схематичний аналіз реакції $P + K_1 \rightleftharpoons \alpha + K_2$. а – схема площини перитетико-евтектичної рівноваги, б – схема політермічного перетину, в – схема послідовного ізотермічного перетину, г – перетворення в областях 1, 2, 3 та 4.

у стабільний карбід K_2 . Тому область 1 ($\alpha + K_2$) може бути віднесена до областей повної метастабільності.

Для сплавів області 2 чотирифазна реакція, що пройде в повному обсязі – при найбільш повільному охолодженні – призведе до формування трифазної структури, в котрій в стабільній рівновазі знаходяться обидва типи карбідів – K_1 та K_2 , не утворюючи при цьому структури типу половинчастої. Область, в якій твердий розчин та обидва карбіди знаходяться в рівновазі, можна порівняти зі стабільно – половинчастими областями [4], під котрими традиційно розуміють області стабільної рівноваги між графітом та цементитом у системах $Fe - C - X$, де X – легуючий елемент, що знижує активність вуглецю. До того ж результату приведе й достатня підсолідусна витримка нерівноважної кристалізаційної структури. Відхилення любого ступеню від стабільної рівноваги – від часткової незавершеності реакції до повної – навпаки, приводить до утворення структур типу половинчастих, хоча і в неявній формі. Нижче площини рівноваги сплави області 2 потрапляють до трифазної області $\alpha + K_1 + K_2$, що на схематичному ізотермічному перетині позначена цифрою 2. Якщо ж внаслідок незавершеності в цій області утворюється двофазна структура ($\alpha + K_1$), абож кількість карбіду K_1 більш того, що має бути за стабільною рівновагою, то надлишок карбіду K_1 опиняється тут метастабільним. Карбід K_1 розширює область свого існування і виявляється фазою з обмеженою метастабільністю. Саме цей метастабільний надлишок карбіду K_1 і буде при підсолідусних температурах перетворюватися у стабільний карбід K_2 . Оскільки друга його частина не буде трансформуватися, дана трьохфазна область є областю обмеженої метастабільності.

Зрозуміло, що тільки практично повна незавершеність перитектико-евтектичної реакції приводить до формування метастабільної структури. Це являється однією з причин, чому області таких метастабільних евтектик не зображуються на метастабільних діаграмах. Тим не менше, імовірні межі їх існування можуть бути з'ясовані за допомогою графічної екстраполяції стабільних фазових границь трифазної області з евтектикою ($P + + K_1$) у області, розташовані нижче площини чотирифазної рівноваги: $P + + K_1$, $\alpha + K_1 + K_2$ та $+ K_2$. При цьому метастабільна евтектика K_1 не розширює область свого існування на весь об'єм стабільних областей, що розташовані нижче, а знаходиться у межах екстрапольованих ліквідусних поверхонь області $P + + K_1$, що також перешкоджає відображенню у метастабільних діаграмах.

Істотним є і той факт, що неповне, часткове протікання реакції створює структуру, в котрій поряд з недорозчиненими (зараз вже метастабільними) евтектиками можуть співіснувати у різних пропорціях наново утворені стабільні подвійні евтектики. Области співіснування стабільних та метастабільних евтектик знаходяться в межах все тих же екстрапольованих границь трифазної області.

Висновки Різні термодинамічні умови кристалізації призводять до великої різноманітності структур, що утворюються у сплавах, чотирифазній реакції II класу в котрих передувала двофазна евтектична кристалізація. Умовні варіанти їх структуроутворення будуть залежати від того, в яку твердофазну область вони потраплять після завершення твердіння та від повноти протікання перитектико-евтектичної реакції.

Стабільні подвійні карбідні евтектики, що потрапляють у зону повільно протікаючих перитектико-евтектичних реакцій, за формулою котрих утворюється новий тип карбиду, опиняються метастабільними нижче площини рівноваги при умові великого ступеню незавершеності реакції. Межі існування цих метастабільних евтектик можуть бути виявлені шляхом екстраполяції стабільних фазових границь трифазної евтектичної області у розташовані нижче підсолідусні області. При цьому метастабільні області такого типу не відображуються на метастабільних діаграмах і не розповсюджуються цілком не весь об'єм нижче розташованих стабільних областей. Після неповного протікання реакції метастабільні (нерозчинені) евтектики співіснують зі стабільними в цих же екстрапольованих границях.

У випадку більшого ступеня незавершеності чотирифазної реакції в усіх сплавах, що потрапляють після тверднення у трифазну область з усіма твердими фазами, що виділилася раніше за трифазною реакцією, буде обмежено метастабільною, а у сплавах, що потрапляють до двофазної області – повністю метастабільною.

Література

1. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии: монография / Ф. Райнз. – М.: Металлургиздат, 1960. – 376 с.
2. Іонова Л.Ю. Структурні особливості високохромистих сплавів у зоні нерівноважної перитектико-евтектичної реакції // Металознавство та обробка металів. – 2006. – № 1. – С. 14 – 18.

3. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния: монография. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
4. Жуков А. А. Геометрическая термодинамика сплавов железа: монография. – М.: Металлургия, 1979. – 232 с.

Одержано 06.04.17

Л. Ю. Ионова

Области формирования полностью или ограниченно метастабильных двойных эвтектик, не отражаемых в метастабильных диаграммах

Резюме

Показано в каких случаях и в каких именно областях в результате незавершенности перитектико-эвтектических реакций могут быть образованы метастабильные двойные эвтектики с полностью или ограниченно метастабильными карбидами.

L. Yu. Ionova

The areas of completely or limited metastable double eutectics not represented on metastable diagrams

Summary

It is shown in which cases and in which areas metastable double eutectics with completely and limited metastable carbides may be formed as a result of non-completed peritectic-eutectic reaction.

УК 669.1524-196: 621.78: 669.018.24
УДК 669.15-194.58 + 669.15-196

Вплив структурних особливостей на графітизацію в сталях та чавунах

Т. М. Миронова, доктор технічних наук, професор
І. О. Семенова, кандидат технічних наук

Національна металургійна академія України, Дніпро

Наведено результати досліджень впливу фазових та структурних перетворень, що передують відпалу, під час якого відбувається графітизація в нікелевих сталях та білих чавунах, легованих ванадієм. Встановлено вплив кількості та природи мартенситу на кінетику графітизації в сталі з різним вмістом нікелю. Визначено, що в деформованих ванадієвих білих чавунах графітизація інтенсивно відбувається при температурах нижчих за температури рекристалізації цементиту, а при підвищенні температури переважає утворення карбідів ванадію та аустеніту.

У якості замітника антифрикційних матеріалів, таких, наприклад, як бронзи можуть розглядатися графітизовані сталі і білі чавуни [1, 2]. Процес графітизації є функцією багатьох чинників, які в свою чергу,