

## КНИЖНАЯ ПОЛКА

Давыдов С. В. Развитие диаграммы состояния сплавов системы Fe–C: учебник. — Старый Оскол: ТНТ, 2025. — 680 с. ISBN 978-5-94178-872-9.



В монографии рассмотрены основные этапы эволюции диаграммы состояния сплавов системы Fe–100 % C и ее нерешенные задачи. Выполнен анализ основных структурных проблем диаграммы, к которым следует отнести: отсутствие полной физико-химической идентификации ключевых карбидных фаз и отсутствие областей фазовых превращений с их участием в структуре существующих вариантов диаграмм состояния сплавов Fe–100 % C. Предложен вариант диаграммы системы Fe–100 % C в концентрационном интервале 0–18,0 % C на основе перитектоидного и перитектического карбидных превращений. Показано, что карбидные фазы представляют собой единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор, а структурно карбидная фаза кристаллизуется в виде твердого раствора карбидных фаз как поликарбидная квазиэвтектика. Открыто неизвестное ранее явление кристаллизации монокарбида FeC и его сокристаллизации с  $\epsilon$ -карбидом Fe<sub>2</sub>C при перитектоидном превращении. Предложен уточненный вариант диаграммы Fe–100 % C с учетом карбидов  $\Theta$ -Fe<sub>3</sub>C,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, монокарбида FeC и  $\epsilon$ -карбида Fe<sub>2</sub>C, который описывается в рамках фазового превращения по реакции невариантного трехфазного перитектического равновесия. Исследовано полиморфное превращение железа, которое в совокупности состоит из трех фазовых последовательных превращений, и предложена новая модель металлической связи. Монография предназначена для научных работников и преподавателей вузов в области металловедения, литейного производства и металлургии, а также для магистров и аспирантов, обучающихся по направлениям «Материаловедение», «Литейное производство», «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов», и для специалистов соответствующих промышленных предприятий.

### Рецензия

Черная металлургия достигла новых результатов в своем развитии, решив задачу поистине исторического масштаба — обеспечение потребностей мировой экономики в чугуна и стали. Это достижение является эпохальным и подтверждает эффективность процессов, лежащих в основе металлургии чугуна и стали и основанных на использовании углерода в качестве основного компонента в железоуглеродистых сплавах, а также как базового источника энергии и восстановителя. Большая часть стали в настоящее время производится на металлургических заводах полного цикла по аглококсодоменной технологии. Их основу составляет доменное производство и его производственная инфраструктура, включая, как правило, на этапе выплавки стали, кислородные конвертеры. Процесс получения железоуглеродистых сплавов по традиционной технологии за свою 600-летнюю историю практически достиг предела развития.

Основной стратегической задачей черной металлургии является замена существующей технологии восстановления, с помощью которой получают основной полуфабрикат — доменный чугун. Данная стадия общего технологического цикла производства стали является наиболее экологически грязной, энерго- и ресурсозатратной. Поэтому дальнейшее развитие черной металлургии возможно лишь на базе отказа от аглококсодоменной парадигмы и перехода к технологическому укладу, основанному на современных инновационных решениях, например на производстве стали на основе железа прямого восстановления в процессах ORIEN.

Кроме общих технологических и организационных проблем новой технологии, во всей остроте встает проблема развития и более глубинно изучения диаграммы состояния сплавов системы Fe–C, которая фактически в течение 90 прошедших лет остановилась в своем развитии. Описание диаграммы Fe–C как в теоретическом, так и в экспериментальном аспекте не теряет своей актуальности и сегодня. Знание и управление фазовыми превращениями в соответствии с диаграммой состояния сплавов системы Fe–C является теоретической, технологической и физико-химической основой металлургии, металловедения и термической обработки стали и чугунов. Важнейшим направлением является изучение жидкого состояния системы Fe–C, прежде всего кластерной структуры железоуглеродистых расплавов.

Данную проблему во многом разрешает рецензируемая монография профессора С. В. Давыдова, в которой рассмотрены основные этапы эволюции диаграммы состояния сплавов Fe–C на протяжении последних 100 лет

и, в частности, выполнен анализ фазовых превращений при концентрации углерода свыше 6,67 % в карбидной области диаграммы, лежащей правее линии цементита, где фазовая структура диаграммы окончательно не установлена. Рассмотрены основные проблемы диаграммы, к которым следует отнести: отсутствие полной физико-химической идентификации ключевых карбидных фаз, таких как цементит  $\Theta$ -Fe<sub>3</sub>C, карбид Хегга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, карбид Экстрема–Адкокка  $\alpha$ -Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,  $\epsilon$ -карбид Fe<sub>2</sub>C и монокарбид FeC; отсутствие областей фазовых превращений с их участием в структуре существующих вариантов диаграмм состояния сплавов Fe–C; гипотетические предположения о фазовом строении карбидной области диаграммы (правее линии цементита); неясность о физической природе и области гомогенности цементита, а также кластерные формы состояния углерода в железоуглеродистых сплавах.

Предложены два варианта диаграммы системы Fe–C в концентрационном интервале 0–18,0 % C на основе эвтектического и перитектического типа превращений. Показано, что карбидные фазы представляют собой единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор, а структурно, в соответствии с предложенными вариантами диаграммы, карбидная фаза кристаллизуется в виде смеси карбидных фаз как квазиэвтектика. Впервые установлено неизвестное ранее перитектоидное фазовое превращение на основе  $\epsilon$ -карбида Fe<sub>2</sub>C и кристаллизация монокарбида Fe–C на  $\epsilon$ -карбиде Fe<sub>2</sub>C.

В первой главе «Эволюция диаграммы Fe–Fe<sub>3</sub>C» рассмотрены основные этапы эволюции диаграммы «железо–углерод». Выполнен анализ вариантов диаграммы «железо–алмаз». Показано, что прямое превращение карбидов железа в алмаз под давлением невозможно. Трансформация цементита в алмаз возможна только в окислительно-восстановительных реакциях на основе оксида железа, т. е. через окисление цементита под высокими давлениями и температурой. Рассмотрены варианты диаграмм состояния сплавов системы Fe–C при сверхвысоких давлениях и выполнен анализ процессов структурообразования высокоуглеродистых сплавов, закаленных под высоким давлением с различных температур. Проанализированы ревизионистские варианты диаграмм Fe–C и показана их несостоятельность и псевдонаучность.

Во второй главе «Базовые противоречия диаграммы сплавов системы Fe–Fe<sub>3</sub>C» показано, что диаграмма Fe–Fe<sub>3</sub>C далека от завершения, фрагментарна и содержит в себе достаточно много противоречий, которые зачастую не согласуются с элементарными правилами и законами в теории диаграмм состояния сплавов. Установлено, что на протяжении более чем 90 лет классический вид диаграммы Fe–Fe<sub>3</sub>C не претерпел существенных изменений, превратившись в своеобразную догму, которую тиражируют без исключения как в учебном, так и в научном образовательном пространстве. Фундаментальным противоречием диаграммы Fe–Fe<sub>3</sub>C является совмещение на поле диаграммы двух систем фазового равновесия — стабильного графитного равновесия и метастабильного цементитного равновесия, что противоречит базовым положениям теории диаграмм состояния сплавов и вызывает главное сомнение в правильности данного совмещения.

В третьей главе «Фрагментарность фазовой структуры диаграммы Fe<sub>3</sub>C–100 % C» показано, что диаграмма Fe–100 % C линией цементита условно разделяется на две поддиаграммы: левую часть — цементитную диаграмму Fe–Fe<sub>3</sub>C и правую часть — графитную диаграмму Fe<sub>3</sub>C–100 % C. Левая часть диаграммы Fe–100 % C, или известная диаграмма Fe–Fe<sub>3</sub>C, достаточно хорошо изучена и широко применяется в учебном и научном образовательном пространстве. Правая часть диаграммы Fe<sub>3</sub>C–100 % C имеет определенную неполноту и фрагментарность фазовой структуры, что связано с невозможностью получения и исследования сплавов, содержащих более 5,0 % C известными металлургическими технологиями выплавки при нормальных условиях. Рассмотрены три группы проблем в изучении правой части диаграммы Fe<sub>3</sub>C–100 % C. К первой группе проблем относится отсутствие на диаграмме достаточно объемной линейки карбидов железа: FeC, Fe<sub>2</sub>C, (кроме Fe<sub>3</sub>C), Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>4</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Fe<sub>6</sub>C, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>8</sub>C, Fe<sub>20</sub>C<sub>9</sub>, Fe<sub>23</sub>C<sub>9</sub>. Вторая группа проблем заключается в том, что область фазового равновесия «жидкость–пар» диаграммы Fe<sub>3</sub>C–100 % C на сегодняшний момент неубедительна в научном плане, не изучена и никаких попыток к ее исследованию не предпринимается. Третья группа проблем состоит в том, что углерод, как основной компонент сплавов диаграммы Fe<sub>3</sub>C–100 % C в настоящее время рассматривается в виде чистого химического вещества графита с «кристаллической гексагональной слоистой решеткой». Установлено, что структура графитных включений в сером и высокопрочном чугуна соответствует не идеальной гексагональной слоистой решетке графита, а турбостратной, хаотической. Показано также, что при описании кристаллизации графита расплав чугуна следует рассматривать как однофазную систему в виде углеродно-железистого полимера, структурными базовыми элементами которого являются фуллерены и углеродные наночастицы на их основе.

В четвертой главе «Физико-химическая идентификация карбидных фаз в системе сплавов Fe–100 % C» показано, что всю совокупность структурной организации фаз (сплавов) на диаграмме Fe–C от концентрации 6,67 % C (цементит  $\Theta$ -Fe<sub>3</sub>C) до 9,7 % C (карбид  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C) можно охарактеризовать как единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор, который включает в себя фазы внедрения стехиометрических составов цементита

$\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ , карбида  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , карбида Экстрема–Адкокка  $\alpha$ - $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  и монокарбида  $\text{FeC}$ .

В пятой главе «Перитектоидное карбидное превращение на основе  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$ » исследованы низкотемпературные карбидные фазовые превращения в системе сплавов  $\text{Fe}-\text{C}$  на основе  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  с учетом идентификации цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  как твердого раствора. Доказано, что твердый раствор цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  является дальтони́дом, а твердый раствор  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  — бертолли́дом. Выделение и растворение  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  есть классическое фазовое превращение, и отсутствие данного превращения на диаграмме вызвано не метастабильностью  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$ , а неполнотой диаграммы железо–углерод. На диаграмме состояния  $\text{Fe}-\text{C}$  вводится перитектоидное превращение на основе  $\varepsilon$ -карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$ . Рассмотрены основные этапы фазовых превращений при перитектоидной реакции. Предложено ввести на диаграмму состояния сплавов  $\text{Fe}-\text{C}$  горизонталь перитектоидного превращения при температуре  $382^\circ\text{C}$  и горизонталь перитектического превращения цементита при  $1650^\circ\text{C}$ .

В шестой главе «Фазовые равновесия в карбидной области и новый тип диаграммы системы сплавов  $\text{Fe}$ –карбид  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ » показано, что в рамках существующей диаграммы сплавов  $\text{Fe}-\text{C}$  однозначно нельзя объяснить некоторые эффекты, например выделения «спели» из чугунов доменной плавки и невозможность существующими металлургическими технологиями получить железоуглеродистые сплавы, содержащие более 5,0 %  $\text{C}$ . Предложены два варианта диаграммы системы  $\text{Fe}$ –карбид  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  в концентрационном интервале 0–18,0 %  $\text{C}$ : на основе эвтектического и перитектического типа превращений. На диаграмме эвтектического типа вводятся следующие фазовые превращения: кристаллизация цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$  протекает по реакции перитектического типа неинвариантного трехфазного синтетического равновесия; кристаллизация карбида Хегга  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  описывается в рамках превращения по реакции неинвариантного трехфазного перитектического равновесия; низкотемпературное карбидное превращение перитектоидного типа, при котором твердые растворы феррита и цементита образуют твердый раствор широкой области гомогенности на основе бертоллида  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ . На диаграмме перитектического типа вводятся две перитектические и одна монотектическая реакция. Показано, что карбидные фазы представляют собой единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор, а структурно, в соответствии с предложенным вариантом диаграммы, карбидная фаза кристаллизуется в виде смеси карбидных фаз как квазиэвтектика.

В седьмой главе «Полная диаграмма состояния сплавов  $\text{Fe}-100\%\text{C}$ » показано, что в системе  $\text{Fe}-100\%\text{C}$  в настоящее время кроме цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ , объективно выделены всего три типа карбидов:  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ , карбид Хегга  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  и карбид Экстрема–Адкокка  $\alpha$ - $\text{Fe}_7\text{C}_3$ , химически располагающихся правее линии цементита и не отображенных на диаграмме состояния. На основании полученных экспериментальных данных по свойствам монофазных карбидов — цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ , карбид Хегга  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$  и карбид Экстрема–Адкокка  $\alpha$ - $\text{Fe}_7\text{C}_3$  стало возможным их включение в структуру диаграммы  $\text{Fe}-100\%\text{C}$ . Открытие кристаллизации монокарбида  $\text{FeC}$  и его сокристаллизация с  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  в процессе перитектоидного распада ферритно-цементитной структуры (троостит) вызвала необходимость включения монокарбида  $\text{FeC}$  в структуру диаграммы. Показано, что всю совокупность структурной организации фаз (сплавов) на диаграмме от концентрации 6,67 %  $\text{C}$  (цементит  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ ) до 18,0%  $\text{C}$  (монокарбид  $\text{FeC}$ ) можно охарактеризовать как единый изоморфный квазикарбидный твердый раствор, который включает в себя фазы внедрения стехиометрических составов цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ , карбида Хегга  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , карбида Экстрема–Адкокка  $\alpha$ - $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$  и монокарбида  $\text{FeC}$ . Поскольку твердый раствор цементита не может быть компонентом диаграммы состояния сплавов, компонентом диаграммы является химическое соединение бертоллида  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ , и диаграмму  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  можно с полным основанием переименовать в диаграмму состояния сплавов  $\text{Fe}-\text{FeC}$  в концентрационной области от 0 до 18,0 %  $\text{C}$ . Предложен уточненный вариант диаграмме  $\text{Fe}-100\%\text{C}$  со следующими фазовыми превращениями: кристаллизация цементита  $\Theta$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ , карбида Хегга  $\chi$ - $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , карбида Экстрема–Адкокка  $\alpha$ - $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и монокарбида  $\text{FeC}$  описывается в рамках фазового превращения по реакции неинвариантного трехфазного перитектического равновесия. Введено низкотемпературное карбидное превращение перитектоидного типа, при котором твердые растворы феррита и цементита образуют твердый раствор широкой области гомогенности на основе бертоллида  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{C}$ . Построены линии фазового равновесия в области фаз «жидкость–пар». Установлено наличие в системе  $\text{Fe}-100\%\text{C}$  тройной точки фазового равновесия «пар ( $\text{Fe}$ ) + жидкость ( $\text{Fe} + \text{C}$ ) + твердая фаза (графит)».

В восьмой главе «Полиморфная трансформация железа как фазовое превращение на основе высокотемпературной твердотельной объемной фотонной ионизации» рассмотрено современное состояние полиморфизма железа как наиболее значимого фазового превращения в промышленной технологии железоуглеродистых сплавов, проявляющееся в четырех формах в процессах нагрева и охлаждения железа. При анализе литературных данных выявлено отсутствие информации о сущности механизма полиморфного превращения чистого железа в отечественных базовых учебниках и в популярных зарубежных настольных книгах по материаловедению. Рассмотрены основные исторические этапы становления и развития учения о полиморфизме железа с момента его открытия Д. К. Черновым в 1868 г. и до введения общепринятой диаграммы М. Хансена и К. Андерко

в 1949 г. Вопрос о механизме протекания полиморфного превращения ввиду его малой значимости для теории и практики железоуглеродистых сплавов широко не поднимался и не рассматривался. Существует две общепризнанные модели полиморфного превращения  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ : сдвиговый мартенситный механизм по модели Бейна (тетрагональное искажение решетки) и модель Курдюмова–Закса (двойной сдвиг решетки). Однако парадокс заключается не в этих двух моделях, а в том что сдвиговые мартенситные механизмы были отождествлены с механизмом полиморфного превращения чистого железа в равновесных условиях. На основании выполненных исследований очевиден закономерный вывод — в основе механизмов и метастабильного мартенситного превращения в сталях, и полиморфного превращения чистого железа при его равновесном состоянии лежит единый, общий бездиффузионный деформационный переход, но этот переход «запускается» совершенно разными физическими процессами, которые абсолютно не тождественны друг другу.

В девятой главе «Строение расплава чугуна и условия его термодинамической устойчивости» рассмотрены основные положения теории строения жидкого состояния чугуна как многоступенчатая иерархия структурных носителей на основе полимерных и фуллереновых форм углерода. Разработана методика расчета равновесных центров кристаллизации с учетом давления пара углерода. Показано, что в основе расслоения жидкого высокоуглеродистого расплава на две жидкости, высокоуглеродистую и низкоуглеродистую, лежит механизм спинодального расслоения. В частности, при исследовании экспериментальных сплавов установлено, что при эвтектическом распаде жидкости происходит ее расслоение по содержанию углерода на жидкость эвтектического состава, кристаллизующуюся как ледебурит, и жидкость «стального» состава, кристаллизующуюся как заэвтектидная сталь, причем первичной кристаллизующейся фазой является аустенит, при этом ледебурит представляет собой совместную кристаллизацию двух твердых растворов — цементита и аустенита.

Несомненным достижением в рецензируемой монографии является учет давления пара углерода над расплавом (приложение 2). Показано, что давление пара углерода над железоуглеродистыми расплавами является недооцененной и малозначимой термодинамической функцией. Введение функции давления пара углерода в оценке динамики поведения расплавов системы Fe–C дает возможность решения целого ряда спорных проблем, например, позволяет оценить условия равновесия системы на межфазной поверхности пар углерода–расплав по концентрации углерода, степени его насыщения в расплаве при заданных параметрах с построением расчетных кривых давления пара углерода, показывающих, что состояние носителей структурных форм жидкого чугуна на основе углерода необходимо рассматривать с позиций многообразия их форм, которые способны к самоорганизации и находятся в условиях динамического равновесия, определяя тем самым динамичность и подвижность структуры всей системы жидкого чугуна; параметр давления пара углерода лежит в основе теоретического расчета размера углеродной наночастицы, которая потенциально может являться зародышем графитного включения при насыщении расплава чугуна углеродом, при условии, что гомогенное зародышеобразование осуществляется в высокоуглеродистой гомогенной флуктуации «жидкого» углерода или фуллереновой капле. Оценка давления пара углерода определяет технологические пределы получения железоуглеродистых сплавов с содержанием углерода свыше 5,0 % и дает возможность разработки технологии получения сплавов более 5,0 % C.

В монографии имеются шесть приложений, в которых рассматриваются различные прикладные исследования применительно к диаграмме Fe–C. Например, в приложении 1 разработана система кластерной иерархии железоуглеродистых сплавов и различные методы модифицирования на ее основе. Монография общим объемом 680 стр. написана профессиональным и доходчивым языком, с большим объемом оригинальных экспериментальных исследований, иллюстрирована большим количеством рисунков, графиков и таблиц с обширными библиографическими приложениями к каждой главе.

Монографию можно рекомендовать в качестве учебно-методического пособия и справочника для научных, инженерно-технических работников, преподавателей вузов в области металловедения, литейного производства и металлургии, магистров, аспирантов и докторантов, обучающихся по направлениям «Материаловедение», «Литейное производство», «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов», а также специалистов соответствующих промышленных предприятий.

*Г. А. Дорофеев, канд. техн. наук, доцент,  
старший научный сотрудник, председатель совета директоров,  
научный руководитель фирмы «ОРИЕН ТЕХНОЛОДЖИ», г. Тула*

*Реклама*