

https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-30-32 УДК 621.745.35 Поступила 09.10.2023 Received 09.10.2023

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЭВТЕКТОИДНЫХ РЕАКЦИЯХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Е.И. МАРУКОВИЧ, В.Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А.В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что эвтектоидные реакции бинарных сплавов являются наноструктурными процессами. Основная фаза, которая распадается при эвтектоидной реакции, образуется при кристаллизации металлического расплава эвтектоидного состава. Этот процесс является наноструктурным. В нем основными элементами микрокристаллов служат нанокристаллы компонентов сплава. При эвтектоидной реакции происходит распад микрокристаллов основной фазы на нанокристаллы. Из них формируются микрокристаллы двух других фаз.

**Ключевые слова.** Бинарные сплавы, эвтектоидная реакция, наноструктурные процессы, нанокристаллы, микрокристаллы фаз.

Для цитирования. Марукович, Е.И. Наноструктурные фазовые превращения при эвтектоидных реакциях бинарных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 4. С. 30–32. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-30-32.

## NANOSTRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN EUTECTOID REACTIONS OF BINARY ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru
A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is shown that eutectoid reactions of binary alloys are nanostructural processes. The main phase, which decays during the eutectoid reaction, is formed during the crystallization of a metal melt of eutectoid composition. This process is nanostructured. In it, the main elements of microcrystals are the nanocrystals of the alloy components. During the eutectoid reaction, the microcrystals of the main phase disintegrate into nanocrystals. Microcrystals of the other two phases are formed from them.

Keywords. Binary alloys, eutectoid reaction, nanostructural processes, nanocrystals, microcrystals of phases.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostructural phase transformations in eutectoid reactions of binary alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 4, pp. 30–32. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-30-32.

Эвтектоидные реакции непосредственно определяют структуру и свойства отливок бинарных сплавов. Наиболее показательными являются железоуглеродистые сплавы. В них от феррита и цементита во многом зависят структура и свойства отливок.

В общем виде эвтектоидную реакцию сплавов системы A - B можно представить следующим образом:

$$\gamma_{MK} = \alpha_{MK} + \beta_{MK} \,, \tag{1}$$

где  $\gamma_{\rm MK}$  — микрокристаллы фазы, полученные при кристаллизации металлического расплава эвтектоидного состава;  $\alpha_{\rm MK}$  — микрокристаллы фазы, содержащие больше компонента A;  $\beta_{\rm MK}$  — микрокристаллы фазы, содержащие больше компонента B.

Микрокристаллы фаз представляют собой дендритные кристаллы, причем  $\gamma_{\rm MK}$  и  $\alpha_{\rm MK}$  обычно являются твердым раствором, а  $\beta_{\rm MK}$  может быть как твердым раствором, так и соединением типа  $A_n B_m$ . Примером могут служить микрокристаллы аустенита, феррита и цементита при эвтектоидной реакции железоуглеродистых сплавов.

Принято считать, что при эвтектоидной реакции  $\gamma_{\rm MK}$  распадается на атомы, из которых статистически по диффузионному механизму образуются центры формирования  $\alpha_{\rm MK}$  и  $\beta_{\rm MK}$ . При этом основными строительными элементами микрокристаллов фаз служат атомы компонентов A и B [1–3]. Но в этом случае эвтектоидная реакция (1) должна проходить очень медленно и с поглощением тепла, поскольку

удельная теплота атомизации намного превышает удельную теплоту кристаллизации и эвтектоидной реакции [4]. Реально эвтектоидные реакции проходят относительно быстро и с выделением тепла.

Объяснить процессы, происходящие при эвтектоидных реакциях, можно с позиции наноструктурной кристаллизации сплавов [5, 6]. При плавлении сплавы, состоящие из компонентов A и B, распадаются на элементарные нанокристаллы  $A_{\rm 3H}$ ,  $B_{\rm 3H}$  и свободные атомы  $A_a$  и  $B_a$  [7]. Из них формируются микрокристаллы  $\gamma_{\rm MK}$ .

Если  $\alpha_{\text{мк}}$  и  $\beta_{\text{мк}}$  являются твердыми растворами, то процесс кристаллизации  $\gamma_{\text{1мк}}$  происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы  $\gamma_1$  - фазы  $(\gamma_{1\text{ch}})$ :

$$A_{1 \ni H} + B_{1 \ni H} + A_{1a} + B_{1a} = \gamma_{1 c H}. \tag{2}$$

Затем формируются центры кристаллизации  $\gamma_1$  - фазы  $(\gamma_{1 \text{цк}})$  :

$$\gamma_{1_{\text{CH}}} + A_{1_a} + B_{1_a} = \gamma_{1_{\text{IIK}}} \,. \tag{3}$$

Завершается процесс кристаллизации образованием микрокристаллов  $\gamma_1$  - фазы  $(\gamma_{1MK})$ :

$$\gamma_{1IIK} + \gamma_{1CH} + A_{1a} + B_{1a} = \gamma_{1MK}. \tag{4}$$

Чтобы при эвтектоидной реакции образовались  $\alpha_{lmk}$  и  $\beta_{lmk}$ ,  $\gamma_{lmk}$  должны разделиться на компоненты:

$$\gamma_{1MK} = A_{29H} + B_{29H} + A_{2a} + B_{2a}. \tag{5}$$

Эта реакция происходит с поглощением тепла, равного  $Q_1$ , которое значительно меньше теплоты атомизации  $\gamma_{\rm lmk}$ . Микрокристаллы  $\alpha_{\rm lmk}$  и  $\beta_{\rm lmk}$  образуются в результате эвтектоидной реакции:

$$\gamma_{1_{MK}} = \alpha_{1_{MK}} + \beta_{1_{MK}}. \tag{6}$$

При этом процесс формирования  $\alpha_{1\text{мк}}$  происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha_1$  - фазы ( $\alpha_{1\text{ch}}$ ):

$$A_{39H} + A_{3a} + B_{39H} + B_{3a} = \alpha_{1cH}. \tag{7}$$

Затем формируются центры кристаллизации  $\alpha_1$  - фазы  $(\alpha_{1 \mu \kappa})$ :

$$\alpha_{1CH} + B_{3a} + A_{3a} = \alpha_{1IIK} \,. \tag{8}$$

Заканчивается процесс образованием микрокристаллов  $\,\alpha_{\scriptscriptstyle 1}$  - фазы:

$$\alpha_{1IIK} + \alpha_{1CH} + A_{3a} + B_{3a} = \alpha_{1MK} . \tag{9}$$

При этом формирование  $\alpha_{1\text{MK}}$  происходит с выделением тепла, равного  $Q_2$ .

Образование  $\beta_{1mk}$  происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы  $\beta_1$  - фазы  $(\beta_{1ch})$ :

$$A_{4_{3H}} + A_{4a} + B_{4_{3H}} + B_{4a} = \beta_{1_{CH}}. \tag{10}$$

Затем формируются центры кристаллизации  $\beta_1$  - фазы  $(\beta_{111K})$ :

$$\beta_{1\text{CH}} + A_{4a} + B_{4a} = \beta_{1\text{IIK}}. \tag{11}$$

Заканчивается процесс формированием микрокристаллов  $\beta_1$  - фазы:

$$\beta_{\text{IIIK}} + \beta_{\text{ICH}} + A_{4a} + B_{4a} = \beta_{\text{IMK}} . \tag{12}$$

При этом образование  $\beta_{1\text{MK}}$  происходит с выделением тепла, равного  $Q_3$ , причем  $Q_2+Q_3>Q_1$ . Процесс эвтектоидной реакции (6) идет с выделением тепла и относительно быстро, поскольку основными строительными элементами микрокристаллов  $\alpha_{1\text{MK}}$  и  $\beta_{1\text{MK}}$  служат не атомы, а нанокристаллы. В реакциях (7)–(12):  $A_{3\text{9H}}>A_{4\text{9H}}$ ;  $B_{4\text{9H}}>B_{3\text{9H}}$ ;  $A_{3a}>A_{4a}$ ;  $B_{4a}>B_{3a}$ .

Если  $\alpha_{\rm MK}$  является твердым раствором, а  $\beta_{\rm MK}$  — соединением типа  $A_nB_m$ , то процесс кристаллизации  $\gamma_{\rm 2MK}$  происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $\gamma_2$  - фазы  $(\gamma_{\rm 2ch})$ :

$$A_{59H} + B_{59H} + A_{5a} + B_{5a} + (A_n B_m)_{M} = \gamma_{2CH},$$
(13)

где  $(A_n B_m)_{_{\mathrm{M}}}$  – молекулярные комплексы.

Затем образуются центры кристаллизации  $\gamma_2$  - фазы  $(\gamma_{2 \text{цк}})$  :

$$\gamma_{2cH} + A_{5a} + B_{5a} + (A_n B_m)_{M} = \gamma_{2llK}.$$
 (14)

Заканчивается процесс кристаллизации формированием микрокристаллов  $\gamma_2$ -фазы:

$$\gamma_{2IIK} + \gamma_{2CH} + A_{5a} + B_{5a} + (A_n B_m)_{M} = \gamma_{2MK}. \tag{15}$$

Чтобы при эвтектоидной реакции образовались микрокристаллы  $\alpha_{2\text{MK}}$  и  $\beta_{2\text{MK}} = \left(A_n B_m\right)_{\text{MK}}$ ,  $\gamma_{2\text{MK}}$  должны разделиться на следующие компоненты:

$$\gamma_{2MK} = A_{69H} + B_{69H} + A_{6a} + B_{6a} + (A_n B_m)_{M}. \tag{16}$$

Этот процесс происходит с поглощением тепла, равного  $Q_4$ , которое значительно меньше теплоты атомизации  $\gamma_{2{
m MK}}$  . Микрокристаллы  $\alpha_{2{
m MK}}$  и  $\beta_{2{
m MK}}$  образуются в результате эвтектоидной реакции:

$$\gamma_{2_{MK}} = \alpha_{2_{MK}} + \beta_{2_{MK}}. \tag{17}$$

При этом процесс формирования  $\alpha_{2\text{мк}}$  происходит следующим образом. Сначала образуются структурообразующие нанокристаллы  $\alpha_2$  - фазы ( $\alpha_{2\text{ch}}$ ):

$$A_{79H} + A_{7a} + B_{79H} + B_{7a} + (A_n B_m)_{M} = \alpha_{2CH}.$$
 (18)

Затем формируются центры кристаллизации  $\alpha_2$  - фазы  $(\alpha_{2 \text{цк}})$ :

$$\alpha_{2cH} + A_{7a} + B_{7a} + (A_n B_m)_{M} = \alpha_{2IIK}. \tag{19}$$

Заканчивается процесс образованием микрокристаллов  $\alpha_2$  - фазы:

$$\alpha_{2\text{IIK}} + \alpha_{2\text{CH}} + A_{7a} + B_{7a} + (A_n B_m)_{\text{M}} = \alpha_{2\text{MK}}.$$
 (20)

При этом формирование  $\, \alpha_{2_{
m MK}} \,$  происходит с выделением тепла, равного  $\, Q_{\! 5} \, . \,$ 

Образование  $\beta_{2MK}$  происходит следующим образом. Сначала формируются структурообразующие нанокристаллы  $\beta_2$  - фазы ( $\beta_{2cH}$ ):

$$A_{83H} + B_{83H} + A_{8a} + B_{8a} + (A_n B_m)_{M} = \beta_{2cH}.$$
(21)

Затем образуются центры кристаллизации  $\beta_2$  - фазы  $(\beta_{2 \text{IIK}})$ :

$$\beta_{2CH} + A_{8a} + B_{8a} + (A_n B_m)_{M} = \beta_{2IIK}. \tag{22}$$

Заканчивается процесс формированием микрокристаллов  $\beta_2$  - фазы:

$$\beta_{2IIK} + \beta_{2CH} + A_{8a} + B_{8a} + (A_n B_m)_{M} = \beta_{2MK}.$$
(23)

При этом образование  $\beta_{2\text{MK}}$  происходит с выделением тепла, равного  $Q_6$ , причем  $Q_5 + Q_6 > Q_4$ . Процесс эвтектоидной реакции (17) идет с выделением тепла и относительно быстро, поскольку основными строительными элементами микрокристаллов  $\alpha_{2\text{MK}}$  и  $\beta_{2\text{MK}}$  служат не атомы, а нанокристаллы. В реакциях (18)–(23):  $A_{73\text{H}} > A_{83\text{H}}$ ;  $B_{83\text{H}} > B_{73\text{H}}$ ;  $A_{7a} > A_{8a}$ ;  $B_{8a} > B_{7a}$ .

Таким образом, фазовые превращения при эвтектоидных реакциях бинарных сплавов являются наноструктурными процессами.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Лившиц, Б. Г.** Металлография: учеб. для вузов / Б. Г. Лившиц. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
- 2. Металловедение: учеб. / И.И. Новиков [и др.]. М.: Изд. Дом. МИСиС, 2009. 496 с.
- 3. Гуляев, А.П. Металловедение: учеб. для вузов / А.П. Гуляев. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
- 4. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства; под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
- 5. **Марукович, Е.И.** Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. -2022. -№ 3. C. 13-19.
- 6. **Марукович, Е.И.** Наноструктурная перекристаллизация железоуглеродистых сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 27–29.
- 7. **Марукович, Е. И.** Наноструктурная теория металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. -2020. -№ 3. С. 7-9.

## REFERENCES

- 1. Livshic B.G. Metallografiya [Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.
- 2. Novikov I. I., Zolotorevskij V. S., Portnoj V. K. Metallovedenie [Metallology]. Moscow, Izd. Dom. MISiS Publ., 2009, vol. 1, 496 p.
- 3. Gulyaev A. P. Metallovedenie [Metallology]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 544 p.
- 4. Samsonov G.V. Svojstva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svojstva [Properties of elements. Part 1. Physical Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
- 5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnyh splavov [Nanostructural crystallization of foundry alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
- 6. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Nanostrukturnaya perekristallizaciya zhelezouglerodistyh splavov [Nanostructured recrystallization of iron-carbon alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 27–29.
- 7. **Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.