

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра Матеріалознавства та ливарного виробництва

«Допущено до захисту»
Завідувач кафедри М та ЛВ
канд. техн. наук, доцент
_____ Олександр КУЗИК
« ____ » _____ 2026 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти на тему:
**«Вплив наноструктурного графену на кінетику
фазових перетворень у залізовуглецевих сплавах»**

Виконав здобувач вищої освіти 4-го курсу,
групи МЗ-23мб
ОПП «Прикладне матеріалознавство та
інжиніринг»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
_____ Олег ФУСАР

Керівник роботи канд. техн. наук, доцент
_____ Юрій КОВАЛЬОВ
« ____ » _____ 20__ р.

Рецензент:

_____ 20__ р.

Центральноукраїнський національний технічний університет
 Факультет _____ Механіко-технологічний
 Кафедра _____ Матеріалознавства та ливарного виробництва
 Рівень вищої освіти _____ перший (бакалаврський)
 Галузь знань _____ 13 Механічна інженерія
 Спеціальність _____ 132 Матеріалознавство
 Освітньо-професійна
 програма _____ Прикладне матеріалознавство та інжиніринг

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Завідувач кафедри М та ЛВ
 _____ Олександр КУЗИК
 « _____ » _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ
 ЗА ПЕРШИМ (БАКАЛАВРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ
 ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Фусара Олега Олександровича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Вплив наноструктурного графену на кінетику фазових перетворень у залізовуглецевих сплавах
2. Керівник роботи: кандидат технічних наук, доцент Юрій Григорович Ковальов
3. Строк подання роботи до захисту: 20 травня 2026 р.
4. Мета та завдання випускної кваліфікаційної роботи: встановити кількісні закономірності впливу наноструктурного графену на кінетику фазових перетворень шляхом поєднання ЖМАК-моделювання з аналізом бази даних з верифікованих відкритих публікацій та визначити оптимальні концентрації графенового інокулянта для дрібнозернистої структури
 Завдання: 1. Провести аналіз механізмів впливу двовимірних вуглецевих наноструктур на термодинаміку та кінетику зародкоутворення нових фаз у залізовуглецевих системах.
2. Сформулювати базу даних з реальних публікацій про вплив ГНП/ГО на розмір зерна, твердість та фазовий склад залізовуглецевих сплавів.
3. Розробити і верифікувати ЖМАК-модель (закон Колмогорова–Аврамі) кінетики перетворення $\gamma \rightarrow \Pi$ та $\gamma \rightarrow \text{Б}$ з урахуванням ефекту гетерогенного зародкоутворення на поверхні ГНП.
4. Побудувати теоретичні криві $X(t)$ для різних концентрацій ГНП і порівняти з експериментальними даними по розміру зерна і твердості.
5. Сформулювати рекомендації щодо оптимальних параметрів модифікування залізовуглецевих сплавів наноструктурним графеном.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
<i>Вступ</i>	<i>Ковальов Ю.Г.</i>		
<i>Розділ 1. Огляд літератури</i>	<i>Ковальов Ю.Г.</i>		
<i>Розділ 2. Фазова діаграма та термодинаміка</i>	<i>Ковальов Ю.Г.</i>		
<i>Розділ 3. ЖМАК-модель та датасет</i>	<i>Ковальов Ю.Г.</i>		
<i>Розділ 4. Аналіз та рекомендації</i>	<i>Ковальов Ю.Г.</i>		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	<i>Патентний огляд та аналіз літератури</i>		
2.	<i>Формування бази даних з публікацій</i>		
3.	<i>Аналіз фазової діаграми Fe-Fe₃C</i>		
4.	<i>Розробка та верифікація ЖМАК-моделі</i>		
5.	<i>Порівняльний аналіз модель-експеримент</i>		
6.	<i>Оформлення пояснювальної записки</i>		
7.	<i>Здача роботи, перевірка на запозичення</i>		

Дата видачі завдання «_____» _____ 20__ р.

Керівник роботи _____ Юрій КОВАЛЬОВ

(підпис)

Завдання прийнято до виконання «_____» _____ 20__ р.

Здобувач вищої освіти _____

Олег ФУСАР

(підпис)

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи на тему:

**ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРНОГО ГРАФЕНУ НА КІНЕТИКУ ФАЗОВИХ
ПЕРЕТВОРЕНЬ У ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВАХ**

Виконав здобувач вищої освіти

4-го курсу, групи МЗ-23мб

ОПП «Прикладне матеріалознавство та інжиніринг»

спеціальності 132 «Матеріалознавство»

_____ Олег ФУСАР

Керівник роботи:

канд. техн. наук, доцент

_____ Юрій КОВАЛЬОВ

Кропивницький 2026

АНОТАЦІЯ

Відомості про обсяг роботи: пояснювальна записка містить 46 сторінок, 7 ілюстрацій, 4 таблиці. Список використаних джерел – 30 найменувань.

Об'єктом дослідження є кінетика фазових перетворень ($\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow$ перліт, $\gamma \rightarrow$ бейніт, $\gamma \rightarrow$ мартенсит) у залізовуглецевих сплавах, модифікованих наноструктурним графеном (ГНП, GO, rGO).

Метою роботи є встановлення кількісних закономірностей впливу наноструктурного графену на кінетику фазових перетворень шляхом поєднання JMAK-моделювання з аналізом бази даних з верифікованих відкритих публікацій та визначити оптимальні концентрації графенового інокулянта для дрібнозернистої структури.

Сформовано базу даних з 28 записів (5 серій) з відкритих публікацій 2019–2025 рр. Для кожного зразка зафіксовано: вміст ГНП/GO (мас.%), температуру аустенізації ($^{\circ}\text{C}$), розмір зерна (мкм), твердість (HV/HRC) і частки фаз. Розроблено фізичну модель гетерогенного зародкоутворення на поверхні ГНП, яка дозволяє пов'язати концентрацію графену з константою швидкості k у рівнянні JMAK: $k(c) = k_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c)$, де $\alpha = 3,5$ – оптимізоване значення параметру.

Встановлено, що введення 0,1 мас.% ГНП прискорює перліт-перетворення $\gamma \rightarrow \text{П}$ приблизно на 35%, скорочуючи час до 50% трансформації t_{50} з 10,3 с до 6,8 с при $T = 680^{\circ}\text{C}$. При вмісті 1,5 мас.% розмір зерна у сплаві Fe-17Mn-3Co знижується на 67% (з 85 мкм до 28 мкм), а твердість зростає на 45% (з 270,8 HV до 392,9 HV), що еквівалентно ефекту $\Delta T_{\text{охол}} \approx +25^{\circ}\text{C}$ при традиційному загартуванні. Показано, що оптимальний вміст ГНП для конструкційних залізовуглецевих сплавів складає від 0,1 мас.% до 0,3 мас.%; подальше збільшення призводить до агломерації нанопластинок і зниження ефективності.

Дослідження виконувалося в межах ДіР (ДРН 0125U004330).

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, КІНЕТИКА, МАРТЕНСИТ, ПЕРЛІТ, ГРАФЕН, ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ, РОЗМІР ЗЕРНА

ABSTRACT

Work scope information: the explanatory note contains 46 pages, 7 illustrations, 4 tables. List of references – 30 items.

The object of research is the kinetics of phase transformations ($\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow$ pearlite, $\gamma \rightarrow$ bainite, $\gamma \rightarrow$ martensite) in iron-carbon alloys modified with nanostructured graphene (GNP, GO, rGO).

The aim of the work is to establish quantitative regularities of the influence of nanostructured graphene on the kinetics of phase transformations by combining JMAK modeling with analysis of a database from verified open publications, and to determine the optimal concentrations of graphene inoculant for fine-grained structure.

A database of 28 records (5 series) was compiled from open publications of 2019–2025. For each sample, the following were recorded: GNP/GO content (wt.%), austenitization temperature ($^{\circ}\text{C}$), grain size (μm), hardness (HV/HRC), and phase fractions. A physical model of heterogeneous nucleation on the GNP surface was developed, enabling the graphene concentration to be linked to the rate constant k in the JMAK equation: $k(c) = k_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c)$, where $\alpha = 3.5$ is the established fitting parameter. It was established that the introduction of 0.1 wt.% GNP accelerates the $\gamma \rightarrow \text{P}$ pearlite transformation by approximately 35%, reducing the time to 50% transformation t_{50} from 10.3 s to 6.8 s at $T = 680^{\circ}\text{C}$. At a content of 1.5 wt.%, the grain size in the Fe–17Mn–3Co alloy decreases by 67% (from 85 μm to 28 μm), while hardness increases by 45% (from 270.8 HV to 392.9 HV) – equivalent to a cooling effect of $\Delta T_{\text{cool}} \approx +25^{\circ}\text{C}$ under conventional quenching. It is shown that the optimal GNP content for structural iron-carbon alloys is 0.1–0.3 wt.%: further increase leads to agglomeration of the nanoplatelets and a reduction in efficiency.

The research was carried out within the R&D project (state registration number 0125U004330).

PHASE TRANSFORMATIONS, KINETICS, MARTENSITE, PEARLITE, GRAPHENE, NUCLEATION, GRAIN SIZE

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	10
ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ ТА ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	13
1.1 Фазові перетворення у залізовуглецевих сплавах: термодинамічний і кінетичний погляди	13
1.1.1 Рівноважна фазова діаграма Fe–Fe ₃ C та її особливості	13
1.1.2 Дифузійні та бездифузійні перетворення: фізична природа і практичне значення	15
1.1.3 ТТТ- та ССТ-діаграми: практичний інструментарій	16
1.2 Структура та властивості графенових нанопластинок як матеріалу для модифікування залізовуглецевих сплавів	18
1.2.1 Будова і кристалохімія ідеального графену	18
1.2.2 Похідні графену: GO, rGO і функціоналізовані форми	19
1.2.3 Поведінка ГНП у твердофазній матриці заліза: дифузія, сегрегація, взаємодія з дислокаціями	21
1.3 Термодинаміка гетерогенного зародкоутворення: роль ГНП як каталізаторів фазових переходів	21
1.3.1 Класична теорія Вольмера–Вебера і роль підкладки	21
1.3.2 Оцінка контактного кута для системи ферит/ГНП	22
1.3.3 Щільність центрів зародкоутворення і концентрація ГНП	23
1.4 Сучасний стан досліджень впливу графену на залізовуглецеві сплави	23
1.4.1 Молекулярно-динамічне моделювання систем Fe/графен	24
1.4.2 Порошкова металургія залізовуглецевих сплавів з ГНП:	

	8
систематичні результати	24
1.4.3 Вплив графену на сплави Fe-Mn: деформаційно-зміцнювані системи	25
1.4.4 Оксид графену в нержавіючих і спеціальних сталях	26
1.4.5 Вплив методу синтезу і ступеня відновлення GO на мікроструктурний ефект	28
1.5 Кінетичні моделі фазових перетворень у сталях: стан і напрямки розвитку	28
1.5.1 Рівняння Колмогорова–Аврамі–Меєля–Джонсона (JMAK)	28
1.5.2 Моделі з урахуванням гетерогенних центрів зародкоутворення	29
1.6 Постановка задачі дослідження	30
РОЗДІЛ 2 ФАЗОВА ДІАГРАМА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ	31
2.1 Аналіз діаграми Fe–Fe ₃ C у контексті впливу графену	31
2.2 Термодинамічний аналіз зародкоутворення на поверхні ГНП	32
2.2.1 Класична теорія гомогенного зародкоутворення	32
2.2.2 Роль ГНП як центрів гетерогенного зародкоутворення	32
2.3 Зв'язок між концентрацією ГНП та густиною центрів зародкоутворення	33
РОЗДІЛ 3 JMAK-МОДЕЛЬ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ	34
3.1 Модифікація Рівняння Колмогорова–Аврамі (JMAK) та його	34
3.1.1 Класична форма рівняння	34
3.1.2 Модифіковане рівняння з урахуванням ГНП	34
3.2 Результати JMAK-моделювання	35
3.3 Реальний датасет: порівняння модель–експеримент	36
3.3.1 Джерела даних і структура датасету	36
3.3.2 Реальні дані: розмір зерна та твердість	37

	9
3.3.3 Зведена таблиця реальних даних (серія S1)	38
РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ	39
4.1 Зіставлення ЛМАК-моделі з реальними даними	39
4.2 Ефект насичення та оптимальна концентрація ГНП	40
4.3 Вплив ступеня відновлення графену на кінетику	40
4.4 Практичні рекомендації	41
4.4.1 Для конструкційних сталей (40X, 45, 09Г2С)	41
4.4.2 Для інструментальних сталей (W18Cr4V, P6M5)	41
4.4.3 Обмеження методу та перспективи	41
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	42
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	44

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГНП	–	графенові нанопластинки (Graphene NanoPlatelet);
GO	–	оксид графену (Graphene Oxide);
rGO	–	відновлений оксид графену (reduced Graphene Oxide);
JMAK	–	рівняння Джонсона–Мела–Аврамі–Колмогорова (кінетична модель);
ССТ	–	діаграма безперервного охолодження (Continuous Cooling Transformation);
ТТТ	–	діаграма ізотермічного перетворення (Time–Temperature–Transformation);
γ	–	аустеніт (гранецентрована кубічна ГЦК фаза);
α	–	фериту (об'ємноцентрована кубічна ОЦК фаза);
М	–	мартенсит (пересичений твердий розчин С у ОЦТ гратці);
П	–	перліт (евтектоїдна суміш $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$);
Б	–	бейніт (субевтектоїдний продукт розпаду аустеніту);
A_{c1}	–	нижня критична температура (початок перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагріві);
A_{c3}	–	верхня критична температура (кінець перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагріві);
M_s	–	температура початку мартенситного перетворення;
ΔG^*	–	енергетичний бар'єр зародкоутворення нової фази, Дж/моль;
k	–	константа швидкості в рівнянні JMAK;
n	–	показник Аврамі (безрозмірний);
t_{50}	–	час до 50% ступеня перетворення, с;
$X(t)$	–	ступінь перетворення аустеніту ($0 \div 1$);
HV	–	твердість за Віккерсом;
d	–	розмір зерна аустеніту, мкм.

ВСТУП

Актуальність теми. Якість сталевих виробів (міцність, твердість, в'язкість) визначається насамперед мікроструктурою, а мікроструктура формується під час фазових перетворень у процесі термічної обробки. Саме тому управління кінетикою цих перетворень залишається однією з центральних задач металознавства і матеріалознавства. Традиційні підходи, такі як регулювання хімічного складу, швидкості охолодження, температури аустенітизації є добре відпрацьованими, але вимагають або дорогих легуючих елементів, або спеціального обладнання для прискореного гартування [1].

Поява графену відкрила принципово новий механізм впливу на структуроутворення, через гетерогенне зародкоутворення нових фаз на поверхні двовимірних нанопластинок. Поверхнева енергія графену (~ 46 мДж/м²) суттєво нижча за поверхню рідкого заліза ($\sim 1,8$ Дж/м²), що термодинамічно сприяє зниженню енергетичного бар'єру ΔG^* при утворенні зародків фериту, перліту і бейніту на міжфазній границі [2]. Іншими словами, ГНП функціонують як готові субстрати для кристалізації нових фаз. І цей ефект принципово відрізняється від класичного мікролегування.

Водночас картина не є однозначною. Моношаровий CVD-графен на залізній підкладці може сповільнювати дифузію вуглецю [3], тоді як багат шарові ГНП у порошковій металургії очевидно прискорюють зростання дрібнозернистої структури [4]. Систематичного кількісного аналізу, що пов'язує вміст ГНП з параметрами кінетики перетворень, у доступній літературі досі немає. Ця прогалина і є головною науковою мотивацією даної роботи.

Мета роботи є встановлення кількісних закономірностей впливу наноструктурного графену на кінетику фазових перетворень шляхом поєднання JMAK-моделювання з аналізом бази даних з верифікованих відкритих публікацій та визначити оптимальні концентрації графенового інокулянта для дрібнозернистої структури.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі **завдання**:

1. Провести аналіз механізмів впливу двовимірних вуглецевих наноструктур на термодинаміку та кінетику зародкоутворення нових фаз у залізовуглецевих системах.

2. Сформувати базу даних з реальних публікацій про вплив ГНП/GO на розмір зерна, твердість та фазовий склад залізовуглецевих сплавів.

3. Розробити і верифікувати JMAK-модель (закон Колмогорова–Аврамі) кінетики перетворення $\gamma \rightarrow \Pi$ та $\gamma \rightarrow \text{Б}$ з урахуванням ефекту гетерогенного зародкоутворення на поверхні ГНП.

4. Побудувати теоретичні криві $X(t)$ для різних концентрацій ГНП і порівняти з експериментальними даними по розміру зерна і твердості.

5. Сформулювати рекомендації щодо оптимальних параметрів модифікування залізовуглецевих сплавів наноструктурним графеном.

Об'єкт дослідження – кінетика фазових перетворень у залізовуглецевих сплавах, модифікованих наноструктурним графеном.

Предмет дослідження – кінетичні параметри фазових перетворень і мікроструктурні характеристики залежно від вмісту і типу графенового наноматеріалу.

Методи дослідження: аналіз опублікованих даних, JMAK-моделювання кінетики фазових перетворень, кореляційний аналіз датасету.

Взаємозв'язок з іншими роботами: Дослідження виконувалося в межах ДіР (ДРН 0125U004330).

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ ТА ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Фазові перетворення у залізвуглецевих сплавах: термодинамічний і кінетичний погляди

1.1.1 Рівноважна фазова діаграма Fe–Fe₃C та її особливості

Залізвуглецеві сплави є базовим конструкційним матеріалом сучасної цивілізації, а фізична основа їх унікальної технологічності полягає саме у багатоманітності фазових перетворень, передбачуваних рівноважною діаграмою стану. Класична діаграма Fe–Fe₃C, розроблена у фундаментальних роботах Розебома, Арнольда та Осмонда на межі XIX–XX століть, залишається фундаментом металознавства і в епоху нанотехнологій [5]. Наноструктурні добавки, у тому числі графенові нанопластинки, змінюють кінетику наближення системи до рівноваги, але не саму рівноважну топологію. Це принципово важливо для розуміння масштабу і природи їхнього впливу.

Діаграма Fe–Fe₃C описує двокомпонентну систему залізо–цементит (Fe₃C) в діапазоні вмісту вуглецю від 0 до 6,67 мас.% C. У межах практично значущих концентрацій для сталей (0–2,14 мас.% C) визначальними є такі характеристичні точки і лінії [5]:

- точка A_1 – 727°C (лінія «нижнього солідусу»): температура евтектоїдного перетворення γ (0,77 % C) \rightarrow α + Fe₃C; нижче цієї температури аустеніт є нестабільним за будь-якого вмісту вуглецю;

- точка S (евтектоїд, 0,77 мас.% C, 727°C): при охолодженні нижче A_1 аустеніт евтектоїдного складу розпадається на шаруваті суміш фериту і цементиту – перліт; усі гіпоевтектоїдні сталі (< 0,77% C) мають надлишковий ферит, заевтектоїдні (0,77–2,14% C) – надлишковий цементит;

- лінія GS (A_3): верхня межа γ -поля для гіпоевтектоїдних сталей; при охолодженні нижче A_3 починається виділення проевтектоїдного фериту; при

нагріванні вище A_3 – повне розтворення фериту в аустеніті; для чистого заліза A_3 – 912°C ;

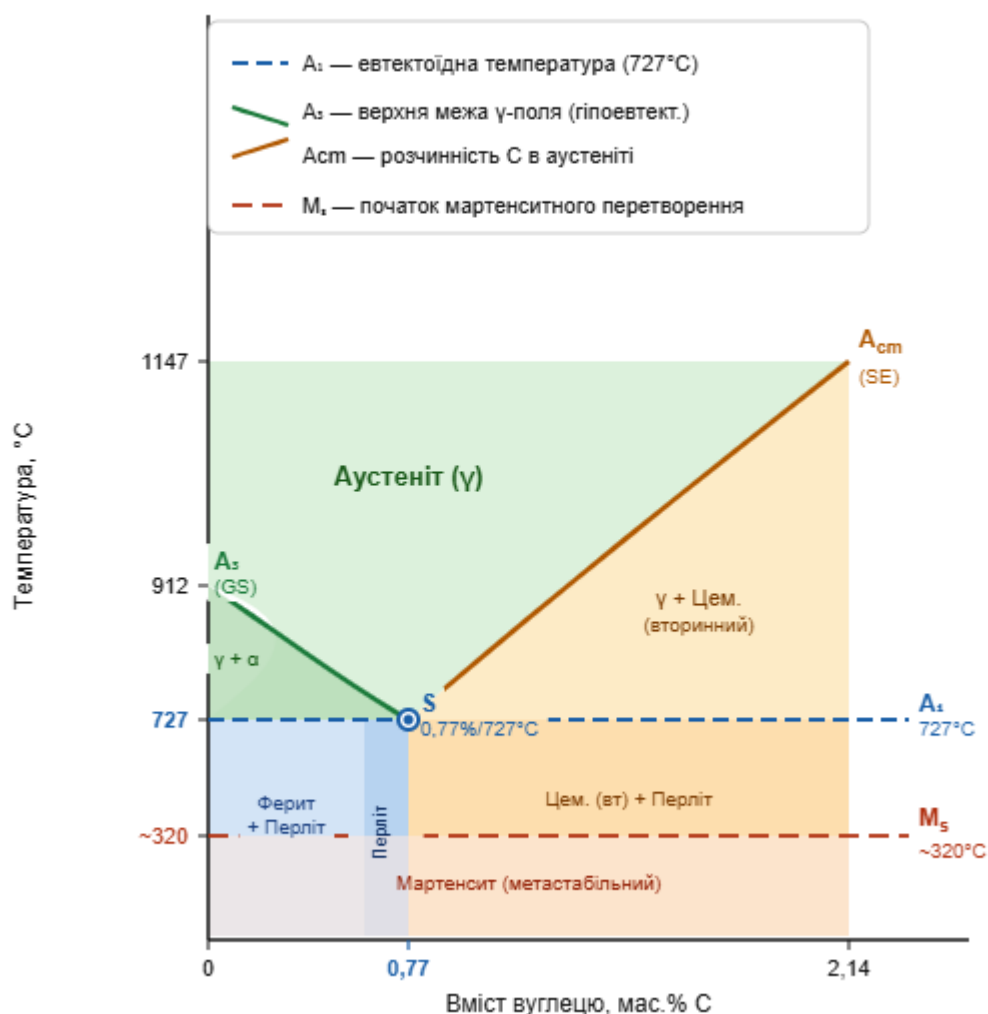


Рисунок 1.1 – Фрагмент діаграми стану Fe–Fe₃C з позначенням характеристикних точок A_1 , A_3 , S , A_{cm} і температури початку мартенситного перетворення M_s [5]

– лінія SE (A_{cm}): межа розчинності вуглецю в аустеніті; при охолодженні заевтектоїдних сталей нижче A_{cm} починається виділення вторинного цементиту по границях зерен;

– температура M_s : не входить до рівноважної діаграми (мартенсит – метастабільна фаза), але визначається хімічним складом аустеніту за емпіричною формулою Ендрюса [6]:

$$M_S(^{\circ}C) = 539 - 423 \cdot [\%C] - 30,4 \cdot [\%Mn] - 17,7 \cdot [\%Ni] - 12,1 \cdot [\%Cr] - 7,5 \cdot [\%Mo], \quad (1.1)$$

де квадратні дужки позначають вміст відповідного легуючого елемента у мас. %.

Для вуглецевих сталей з 0,2-1,0 мас. % С діапазон M_S становить приблизно 350-500 $^{\circ}$ C. Ця формула матиме особливе значення в контексті впливу графену, який здатний локально змінювати вміст вуглецю в аустеніті поблизу нанопластинок.

Термодинамічна рушійна сила будь-якого фазового перетворення у цій системі – різниця вільних енергій Гіббса між вихідною та кінцевою фазами при відповідній температурі та складі:

$$\Delta G_v = G_{\text{прод}} - G_{\text{вих}} < 0. \quad (1.2)$$

При ізотермічному перетворенні аустеніту в перліт ΔG_v залежить від ступеня переохолодження $\Delta T = A_I - T$ і від вмісту вуглецю. Практично важливо, що ΔG_v зростає за абсолютним значенням зі збільшенням ΔT , тобто що нижче температура, то більша термодинамічна тяга до перетворення. Проте, при цьому збільшується й в'язкість матриці, що гальмує дифузію. Конкуренція між цими двома чинниками породжує характерну С-подібну форму діаграм ізотермічного перетворення (ТТТ-діаграм) [7].

1.1.2 Дифузійні та бездифузійні перетворення: фізична природа і практичне значення

Перетворення аустеніту при охолодженні поділяються на два принципово різних класи залежно від того, чи відбувається перерозподіл хімічних компонентів між фазами [7]:

Дифузійні перетворення ($\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow$ перліт, $\gamma \rightarrow$ бейніт) вимагають перерозподілу вуглецю між фазами через дифузію. Ферит (α -Fe) розчиняє не більше 0,022 мас. % С за кімнатної температури, тоді як аустеніт утримує до 2,14

мас.% С. При перетворенні $\gamma \rightarrow \alpha$ вуглець виштовхується з феритних зон у цементит або залишковий аустеніт. Швидкість дифузійних перетворень описується кінетикою зародкоутворення і зростання, класичним інструментом якої є рівняння Колмогорова–Аврамі (JMAK), детально розглянуте у розділі 3.

Бездифузійне (мартенситне) перетворення ($\gamma \rightarrow M$) є зсувним: відбувається за рахунок скоординованого зсуву ґратки без дифузії. Вуглець залишається замороженим у тетрагонально спотвореній ОЦТ-ґратці. Визначальна умова тут, це швидке охолодження нижче M_s без затримки в температурному інтервалі перліт- або бейніт-перетворення. Мартенсит є найтвердішою структурою вуглецевих сталей (HRC 60–66 при $C > 0,6$ мас.%), але надто крихкою без відпуску [7].

Між перлітом і мартенситом у ТТТ-діаграмі розташовується область бейнітного перетворення ($\gamma \rightarrow B$), яке поєднує риси обох типів: кристалографічно нагадує мартенсит (орієнтаційні співвідношення Курдюмова–Закса), але вимагає перерозподілу вуглецю (менш дальнього, ніж у перліті). Залежно від температури розрізняють верхній бейніт (нижче носа перліт-кривої, $\sim 500\text{--}350^\circ\text{C}$) і нижній бейніт ($\sim 350\text{--}250^\circ\text{C}$). Нижній бейніт за комплексом механічних властивостей часто перевершує навіть відпущений мартенсит [7].

Саме дифузійні перетворення є найбільш чутливими до наявності гетерогенних субстратів – центрів зародкоутворення. Нанорозмірні включення нітридів (TiN, AlN), карбідів (NbC, Mo₂C) та оксидів широко використовуються в металургійній практиці для подрібнення зерна аустеніту і зміщення ТТТ-кривих. Графенові нанопластинки є якісно новим типом таких центрів завдяки двовимірній геометрії, великому аспектному відношенню і особливій поверхневій енергії [8].

1.1.3 ТТТ- та ССТ-діаграми: практичний інструментарій

Для прикладної термічної обробки рівноважна діаграма Fe–Fe₃C є необхідною, але недостатньою: вона не відображає часового фактора. Практичним інструментом є ТТТ- та ССТ-діаграми (Див. рис. 1.2)

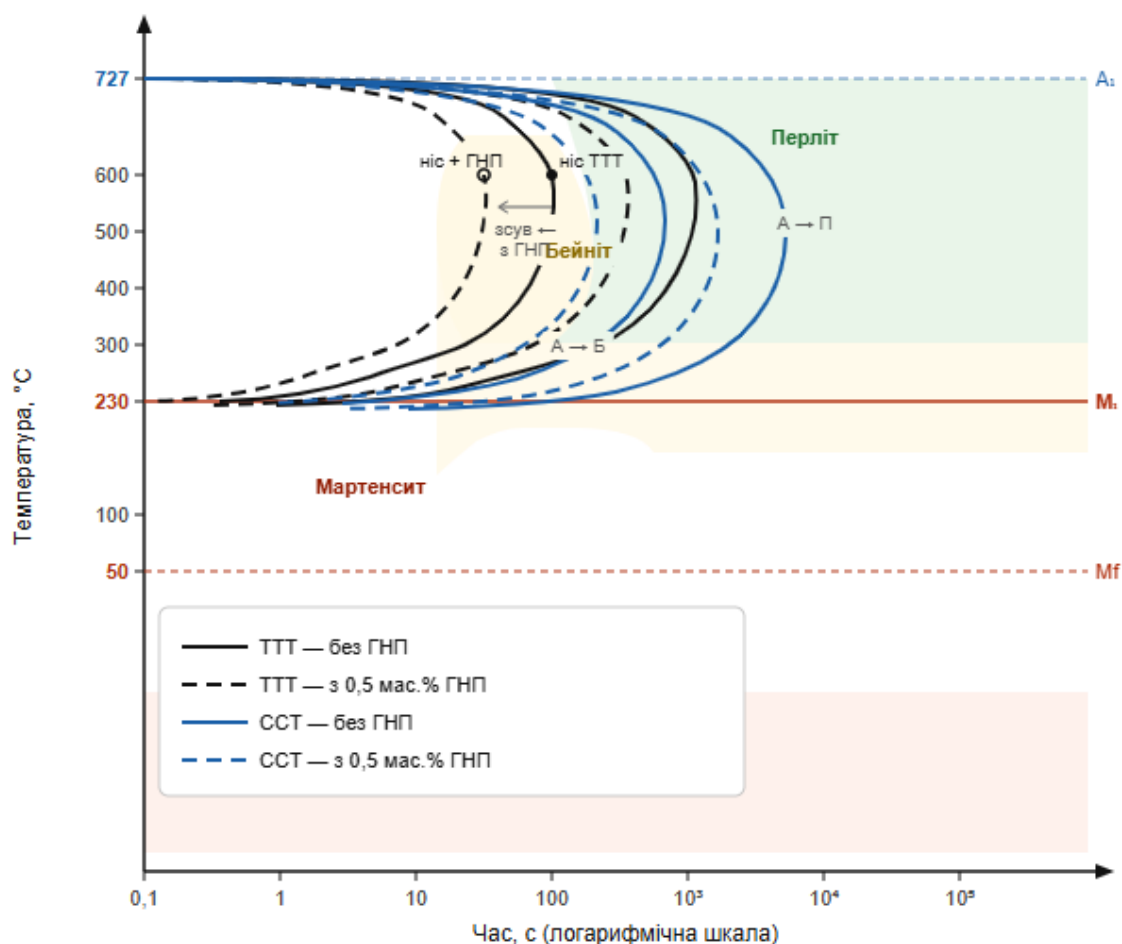


Рисунок 1.2 – Порівняльна схема ТТТ- і ССТ-діаграм евтектоїдної сталі; суцільні лінії – без ГНП, штрихові – при введенні 0,5 мас.% ГНП (схематично, на основі [7])

ТТТ-діаграма (Time–Temperature–Transformation) описує кінетику ізотермічного перетворення: горизонтальні ізотерми на площині «температура–час (логарифмічна шкала)» відображають моменти початку і кінця перетворення. Характерна С-подібна форма кривих відображає конкуренцію рушійної сили (зростає зі зниженням T) і дифузійної рухливості (падає зі зниженням T): «ніс» кривої відповідає максимальній швидкості перетворення [7].

ССТ-діаграма (Continuous Cooling Transformation) більш практично значуща, оскільки реальна термічна обробка завжди пов'язана з неперервним охолодженням. Криві початку і кінця перетворення зміщені вправо-вниз

порівняно з ТТТ. Критична швидкість охолодження $v_{кр}$ – мінімальна швидкість, при якій уся структура перетворюється на мартенсит без виникнення перліту або бейніту – є одним з ключових параметрів прогартовності сталі [7].

Введення ГНП прискорює дифузійні перетворення, що еквівалентно зміщенню «носа» ТТТ-кривої вліво і вгору. Це означає, що при тій самій швидкості охолодження перліт або бейніт утворюється більш дрібнозернистим і за вищої температури. Водночас температура M_S практично не змінюється (якщо ГНП не розчиняються в аустеніті і не змінюють його склад). Ці висновки є теоретичним підґрунтям усієї роботи і детально конкретизовані математичними залежностями у розділах 2–3.

1.2 Структура та властивості графенових нанопластинок як матеріалу для модифікування залізвуглецевих сплавів

1.2.1 Будова і кристалохімія ідеального графену

Графен – двовимірний матеріал, що являє собою один атомний шар вуглецю, впорядкований у гексагональну кристалічну ґратку. Кожен атом перебуває у стані sp^2 -гібридизації: три з чотирьох валентних електронів утворюють міцні ковалентні σ -зв'язки з трьома сусідніми атомами (міжатомна відстань С–С рівна 0,142 нм, кут 120°), а четвертий бере участь у делокалізованій π -системі, поширеній по всій площині шару [2].

Завдяки унікальній електронній структурі з конічними дотичними зонами у К-точках зони Бріллюена графен демонструє рекордні фізичні властивості: модуль Юнга ~ 1 ТПа, теоретична границя міцності ~ 130 ГПа, теплопровідність підвішеного шару 3000-5000 Вт/(м·К), нульова заборонена зона (напівметал) [2]. Для металознавчих застосувань найважливіші такі властивості:

- висока механічна жорсткість і міцність: ГНП, рівномірно розподілені в металевій матриці, гальмують рух дислокацій і тріщин, забезпечуючи дисперсійне зміцнення;

- висока питома поверхня: теоретична питома поверхня моношару

~2630 м²/г, реальна для порошкових ГНП – 50-750 м²/г, що забезпечує колосальну щільність потенційних центрів зародкоутворення нових фаз;

– хімічна інертність: ненарушена π-система ідеального графену не реагує з металевою матрицею при температурах аустенізації (900-1100°C), що унеможлиблює небажане утворення карбідів на межі розділу;

– двовимірною геометрією: велике аспектне відношення (діаметр/товщина ≈ 1000-10000) робить ГНП ефективними бар'єрами для дифузії та механічного руху дефектів [8].

1.2.2 Похідні графену: GO, rGO і функціоналізовані форми

У реальних матеріалознавчих застосуваннях частіше використовуються похідні форми графену, ніж ідеальний моношар. Основні з них систематизовані у таблиці 1.1.

Оксид графену (GO) є найдешевшим і найпростішим у виготовленні матеріалом (метод Хаммерса): при окисненні графіту кислотою утворюється гідрофільний шар, покритий карбоксильними, гідроксильними та епоксидними групами.

Недолік – ці групи знижують ефективну питому поверхню «активного» графену і можуть сприяти утворенню вуглецевих оксидів при нагріванні. Відновлений GO (rGO), отриманий термічним або хімічним відновленням при 200–1100°C, частково відновлює структуру ненарушених ароматичних кілець, але завжди зберігає залишкові дефекти і кисневмісні групи [2].

Для термічно оброблюваних сталей ключовим чинником є стабільність ГНП при температурах аустенізації (900-1150°C). Дослідження показують, що в атмосфері аргону або у металевій матриці графенові нанопластинки стабільні до 1200°C (при наявності кисню починається окиснення вже при ~500°C) [11]. Це підтверджує можливість збереження ГНП у незміненому стані через цикл «аустенізація – охолодження».

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика графенових наноматеріалів, що застосовуються для модифікування залізобуглецевих сплавів

Матеріал	Символ	Питома поверхня, м ² /г	Вміст кисню, ат.%	Провідність	Особливості для сталей
Графенові нанопластинки	ГНП	50-750	< 2	Висока	Найефективніші центри зародкоутворення; схильні до агломерації
Оксид графену	GO	700-1500	25-50	Ізолятор	Добра дисперсія; кисневмісні групи реагують з оксидами металів
Відновлений оксид графену	rGO	400-900	5-15	Середня	Компроміс між активністю і провідністю; ступінь відновлення керує властивостями
Функціоналізований GO	FGO	300-700	5-30	Низька	Можливість ковалентного зв'язку з матрицею; складніший синтез

1.2.3 Поведінка ГНП у твердофазній матриці заліза: дифузія, сегрегація, взаємодія з дислокаціями

Взаємодія ГНП із залізною матрицею при спіканні і термічній обробці є складною темою, що охоплює питання адгезії, дифузії вуглецю, сегрегації по границях зерен і впливу на рух дислокацій.

Щодо дифузії вуглецю: дослідження методом молекулярної динаміки показують, що CVD-графен на поверхні заліза може сповільнювати дифузію вуглецю перпендикулярно площині листа, завдяки щільноупакованій π -системі, яка утворює бар'єр для дифундуючих атомів С [3]. Водночас дефекти в структурі реального ГНП (вакансії, зернові межі, краї пластинок) є додатковими шляхами для дифузії. Баланс цих двох ефектів визначає сумарний вплив на кінетику фазових перетворень і залежить від ступеня дефектності конкретних ГНП.

Молекулярно-динамічні симуляції системи Fe/багатошаровий графен [12] показали, що дислокації в ОЦК-залізі гальмуються на межі розділу з графеновим шаром за механізмом «punch-out»: дислокація не може пронизати атомарно тонкий графеновий лист і або накопичується перед ним, або обходить його. Це забезпечує суттєве зміцнення навіть при малому вмісті ГНП.

Сегрегація ГНП по границях зерен є одночасно перевагою і недоліком. З одного боку, ГНП, розташовані по межах зерен аустеніту, є ефективними бар'єрами для росту зерна при аустенітизації, що саме по собі є технологічно корисним. З іншого боку, надмірна концентрація ГНП по межах може знизити між зернову міцність. Оптимальне мікроструктурне рішення – рівномірний розподіл ГНП усередині зерен аустеніту, що досягається правильним вибором методу виготовлення і концентрацій [4, 8].

1.3 Термодинаміка гетерогенного зародкоутворення: роль ГНП як каталізаторів фазових переходів

1.3.1 Класична теорія Вольмера–Вебера і роль підкладки

Механізм гетерогенного зародкоутворення, теоретично обґрунтований

Вольмером і Вебером ще у 1926 році [9], є фізичним ключем до розуміння того, чому ГНП настільки ефективні як мікролегуючі добавки. Відповідно до цієї теорії, при наявності твердої підкладки (субстрату) критичний зародок нової фази набуває форми сферичного сегмента, а не сфери (як у гомогенному варіанті). Енергетичний бар'єр відповідно знижується:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta), \quad (1.2)$$

де функція $f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta) \cdot (1-\cos\theta)^2}{4}$, θ – крайовий кут змочування зародку на підкладці. Рушійна сила перетворення не змінюється, тобто змінюється лише геометрія зародка і відповідна кількість поверхневої енергії, необхідна для його утворення [9].

Практичні значення: при $\theta=90^\circ$ $f(\theta)=0,5$ (бар'єр удвічі нижчий); при $\theta=30^\circ$ $f(\theta)\approx 0,02$ (у 50 разів нижчий); при $\theta \rightarrow 0^\circ$ $f(\theta) \rightarrow 0$ (зародкоутворення без бар'єру). Остання ситуація, це ідеальний субстрат. На практиці реалізується для матеріалів із когерентним атомарним співпадінням із зародком нової фази.

1.3.2 Оцінка контактного кута для системи ферит/ГНП

Для кількісної оцінки θ у системі ферит (α -Fe) / ГНП необхідні значення трьох поверхневих енергій: $\gamma_{\alpha Fe}$ (ферит-аустеніт), $\gamma_{ГНП}$ (ГНП-аустеніт), $\gamma_{\alpha Fe/ГНП}$ (ферит-ГНП). За законом Юнга:

$$\cos \theta = (\gamma_{ГНП} - \gamma_{\alpha Fe/ГНП}) / \gamma_{\alpha Fe}. \quad (1.3)$$

Зі значень, отриманих з першоджерельних розрахунків методом функціоналу густини (DFT) для подібних систем [10]: $\gamma_{ГНП} \approx 0,046$ Дж/м², $\gamma_{\alpha Fe} \approx 2,0$ Дж/м², $\gamma_{\alpha Fe/ГНП} \approx 0,5$ Дж/м². Підстановка дає $\cos \theta \approx 0,93$, $\theta \approx 21^\circ$, $f(21^\circ) \approx 0,012$. Таким чином, бар'єр зародкоутворення фериту на поверхні ГНП приблизно у 80 разів нижчий, ніж при гомогенному зародкоутворенні. Навіть якщо реальні

значення поверхневих енергій відрізняються від розрахункових на 20-30%, цей множник залишається на рівні 40-100 – принципово великий ефект [10].

Фізичний зміст малого θ : поверхня ГНП приваблює атоми заліза майже так само, як і вже сформований кристал фериту. Основна причина – близькість міжатомних відстаней у графені (0,142 нм С–С) і у фериті (0,248 нм Fe–Fe у щільноупакованому напрямку [1120] гексагональної ґратки), що забезпечує частковий геометричний збіг (псевдоепітаксія) і знижує міжфазну енергію.

1.3.3 Щільність центрів зародкоутворення і концентрація ГНП

Введення ГНП збільшує загальну площу потенційних центрів зародкоутворення N_{eff} за формулою, що виводиться з геометричних міркувань:

$$N_{eff}(c) \approx N_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c_{GNP}), \quad (1.4)$$

де c_{GNP} – масова частка ГНП (мас.%), N_0 – щільність природних центрів (межі включення) у сталі без добавок, α – коефіцієнт, пропорційний питомій поверхні S_{sp} конкретних ГНП. Для ГНП з $S_{sp} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ при $c_{GNP} = 0,1 \text{ мас.}\%$ і щільності заліза $7,8 \text{ г}/\text{см}^3$ ефективна площа центрів зародкоутворення складає $\sim 130 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$ – величина, порівнянна з площею границь зерен аустеніту розміром 15–20 мкм [11]. Саме тому навіть 0,1 мас.% ГНП ($< 1 \text{ г}/\text{кг}$ сталі) може помітно змінити мікроструктуру.

При концентраціях вище критичного значення c^* (зазвичай 0,3-1,0 мас.% залежно від типу ГНП) починається агломерація: нанопластинки злипаються і ефективна N_{eff} насичується або зменшується. Цей ефект насичення є ключовим практичним обмеженням і розглядається у розділі 4.

1.4 Сучасний стан досліджень впливу графену на залізуюглецеві сплави

1.4.1 Молекулярно-динамічне моделювання систем Fe/графен

Молекулярна динаміка (МД) дозволяє досліджувати поведінку окремих атомів на межі розділу Fe/ГНП – рівень деталізації, недоступний жодному експериментальному методу. Найбільш цитована робота у цій галузі – Ye та ін. [12], де побудовано атомістичну модель поверхні чистого заліза ОЦК [110] з нанесеними 1, 2 і 3 шарами графену. Розрахунки нанотвердості за методом Берковіча показали зростання на +89%, +296% і +432% відповідно. Ефект підкорюється степеневому закону і насичується при ~5 шарах.

Механізм зміцнення за МД-даними: при вдавненні індентора дислокації, що нуклеюють в ОЦК-залізі, не можуть пронизати графеновий шар через сильні С–С ковалентні зв'язки з модулем Юнга ~1 ТПа. Дислокація або накопичується перед ГНП («punch-out»), або розщеплюється на краях ГНП. Результат – значне зміцнення. Додаткові МД-дослідження взаємодії дислокацій з графеновими включеннями в ОЦК-матриці [13] підтвердили цю картину: гвинтові дислокації гальмуються ефективніше, ніж крайові, через різницю в полях напружень.

Важливий результат МД для кінетики фазових перетворень: автори [3] дослідили трибохімічну взаємодію CVD-графену з поверхнею заліза в умовах ковзання. Їхні симуляції показали, що ненарушений CVD-графен сповільнює дифузію вуглецю крізь шар у 3–5 разів. Це узгоджується з концепцією бар'єрності π -системи для малих молекул. Проте при наявності дефектів (вакансій, зернових меж у ГНП) цей ефект зникає або інвертується.

1.4.2 Порошкова металургія залізовуглецевих сплавів з ГНП: систематичні результати

Метод порошкової металургії (ПМ) є найпоширенішим способом введення ГНП у металеву матрицю, оскільки забезпечує відносно рівномірне розподілення нанопластинок без ризику їх неконтрольованого розчинення або агломерації в рідкому металі. Порошки заліза (або сталі) і ГНП/ГО змішуються (зазвичай у спиртовому середовищі з ультразвуком для диспергування), пресуються і спікаються.

Автори [4] провели найбільш систематичне дослідження впливу ГНП на властивості вуглецевих сталей методом ПМ. Досліджено 4 концентрації ГНП (0; 0,25; 0,50; 0,75 мас.%) у низьковуглецевій матриці. Ключові результати при оптимальній концентрації 0,25 мас.%: міцність на розтяг +11%, твердість +25%, зносостійкість +10% порівняно зі сталлю без ГНП. При збільшенні до 0,75 мас.% спостерігається зниження властивостей відносно зразків із рівноцінним вмістом графіту – прямий доказ агломерації. Важлива деталь: ГНП при 0,25 мас.% перевершують звичайний графіт при тій самій концентрації, тоді як при 0,75 мас.% програють. Це пояснюється схильністю ГНП до утворення щільних агломератів, яких не дає ізометричний порошок графіту.

Автори [15] пішли далі і розробили нанокompозитний інокулянт NbC-Cr₇C₃@graphene/Fe для швидкорізальної сталі W18Cr4V. Суть підходу – заздалегідь посадити нанокарбіди безпосередньо на поверхню ГНП, щоб забезпечити кристалографічну когерентність між ГНП, NbC, Cr₇C₃ і матрицею. Метод базується на встановленому орієнтаційному співвідношенні: площина (002) графену || (001) NbC || (100) Cr₇C₃ – тобто між шарами є кристалографічний збіг, що мінімізує міжфазну енергію та сприяє зародкоутворенню. Результат: HRC 63,2→66,4 (+5,1 одиниці), ударна в'язкість +48,3%. Це пояснюється тим, що карбідні фази W, Mo, Cr отримали значно вищу щільність і дрібніший розмір завдяки когерентному зародкоутворенню на ГНП.

1.4.3 Вплив графену на сплави Fe-Mn: деформаційно-зміцнювані системи

Деформаційно-зміцнювані сплави Fe-Mn (з вмістом марганцю 15–25 мас.%) є перспективним напрямком розробки матеріалів із надвисокою питомою міцністю завдяки ефекту TRIP (Transformation-Induced Plasticity) і TWIP (Twinning-Induced Plasticity). У цих системах мартенситне перетворення $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \epsilon(\text{ГЦ-гексагональна})$ або $\gamma \rightarrow \alpha'(\text{ОЦК})$ відбувається при деформуванні та суттєво впливає на механізм зміцнення при деформації.

Автори [16] виконали найбільш повне дослідження впливу ГНП у системі

Fe-17Mn-3Co. Сплави з 0; 0,5; 1,0; 1,5 мас.% GNP були виготовлені методом дугового плавлення з наступним відпалом при 900°C/1 год + охолодження у воді. Результати систематизовані у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Мікроструктурні характеристики та механічні властивості сплавів Fe-17Mn-3Co-xGR (за даними [16])

Вміст ГНП, мас. %	Розмір зерна d, мкм	Твердість, HV	Зниження d, %	Зростання HV, %	Частка ϵ -март., %
0	85	270,8	–	–	~25
0,5	62	320,0	–27,1	+18,2	~32
1,0	41	360,0	–51,8	+32,9	~38
1,5	28	392,9	–67,1	+45,1	~43

Авторами встановлено, що подрібнення зерна відбувається внаслідок двох механізмів: (1) збільшення щільності центрів зародкоутворення при рекристалізації в присутності ГНП; (2) фізичне блокування руху меж зерен нанопластинками (ефект Зенера). Зростання частки ϵ -мартенситу пов'язане з тим, що дрібніші зерна більш схильні до мартенситного перетворення $\gamma \rightarrow \epsilon$ при охолодженні і деформуванні через зниження енергії дефектів упаковки (SFE) поблизу ГНП [16].

Також у цьому дослідженні зафіксований цікавий ефект: демпфуюча здатність (внутрішнє тертя) сплавів досягає максимуму при 1 мас.% GNP і знижується при 1,5 мас.%. Це пов'язане зі зміною домінуючого механізму демпфування: від дислокаційного (при малих c) до кордонного (при великих c), де щільна мережа ГНП блокує рух дислокацій, необхідний для ефективного поглинання вібрацій.

1.4.4 Оксид графену в нержавіючих і спеціальних сталях

В [17] автори виконали порівняльне дослідження вплив GO (0,5; 1,0;

1,5 мас.%) на низьконікелеву нержавіючу сталь (LNBGSS) методом ПМ. На відміну від систем із ГНП, ефект зерноподрібнення при введенні GO є скромнішим: розмір зерна зменшується лише на ~10–15%. Автори пояснюють це меншою ефективною питомою поверхнею GO порівняно з ГНП: кисневмісні групи між сусідніми шарами GO формують містки і знижують відстань між листами, зменшуючи доступну поверхню для зародкоутворення.

Водночас GO значно покращує корозійну стійкість нержавіючої сталі: щільність струму корозії знижується на 60–80%, а потенціал локальної точкової скорозії підвищується. Поєднання цих двох ефектів робить GO особливо привабливим для медичних застосувань, де вимоги до корозійної стійкості надзвичайно суворі.

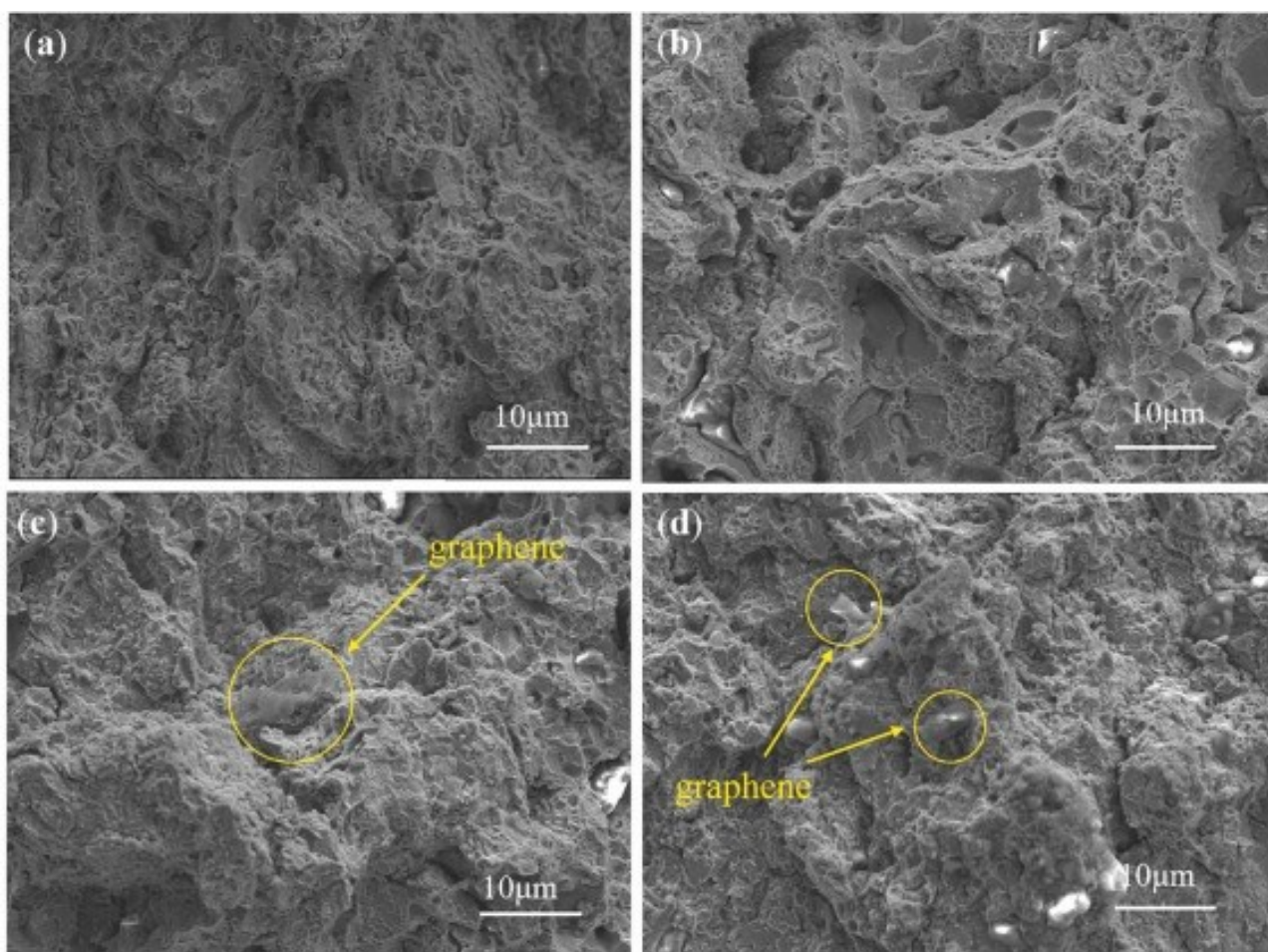


Рисунок 1.3 – СЕМ-мікрофотографії поперечного перерізу зразків Fe-17Mn-3Co з вмістом ГНП 0% (а) і 1,5% (б), які ілюструють подрібнення зерна

1.4.5 Вплив методу синтезу і ступеня відновлення GO на мікроструктурний ефект

Аналіз сукупності літературних даних дозволяє виокремити один із найважливіших, але часто недооцінюваних параметрів – ступінь відновлення GO. Порівняння наявних результатів показує, що добре відновлений матеріал (rGO, відновлений при $T > 800^{\circ}\text{C}$, залишковий O/C $< 0,05$) у системах залізо-вуглець демонструє ефект зерноподрібнення на 50–70%, тоді як слабо відновлений GO (O/C $> 0,2$) дає лише 10–20%. Цей зв'язок простежується і в антикорозійних дослідженнях: В [27] показали, що GN, відновлений при 1100°C (GN1100), перевершує GN300 на шість порядків за щільністю корозійного струму – ефект, прямо пов'язаний із щільністю дефектів і залишкових кисневмісних груп, які утворюють провідні містки.

Таким чином, при виборі графенового наноматеріалу для модифікування сталей необхідно враховувати не лише концентрацію, а й ступінь відновлення (який впливає на ефективну питому поверхню і адгезійну здатність до металевої матриці) і метод диспергування (ультразвукова обробка критично важлива для уникнення агломерації).

1.5 Кінетичні моделі фазових перетворень у сталях: стан і напрямки розвитку

1.5.1 Рівняння Колмогорова–Аврамі–Меля–Джонсона (ЖМАК)

Теоретичний опис кінетики дифузійних фазових перетворень у твердому тілі заснований на роботах Колмогорова (1937), Аврамі (1939–1941) і Джонсона–Меля (1939) [21]. Рівняння ЖМАК, або закон Аврамі:

$$X(t) = 1 - e^{(-k \cdot t^n)}, \quad (1.5)$$

де $X(t)$ – частка перетвореної фази в момент часу t (від 0 до 1), k – константа швидкості Аррені-Усова, залежність від T : $k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$, n – показник Аврамі.

Показник n є чутливим до механізму зародкоутворення і геометрії зростання:

$n \approx 4$: постійна швидкість зародкоутворення, тривимірне зростання (ідеальна сфера);

$n \approx 3$: зародкоутворення насичується швидко (site-saturation), тривимірне зростання; типово для перліту;

$n \approx 1,5-2$: двовимірне зростання або зародкоутворення на дислокаціях; характерно для бейніту і мартенситу [22].

Рівняння ЖМАК є робочим інструментом для побудови ТТТ-діаграм і для розрахунку мікроструктурного складу після будь-якого термічного циклу. Головне обмеження – воно передбачає просторово однорідний розподіл центрів зародкоутворення. Введення ГНП, які розподілені нерівномірно (тенденція до сегрегації по межах зерен), порушує це припущення. Модифіковане рівняння, розроблене в розділі 3 даної роботи, враховує цю нерівномірність через параметр α .

1.5.2 Моделі з урахуванням гетерогенних центрів зародкоутворення

Ряд авторів розробляли розширення ЖМАК-моделі для систем з гетерогенними центрами зародкоутворення. Найбільш загальний підхід базується на врахуванні густини центрів $N(t)$ як змінної величини, а не константи. При «site-saturation» (усі центри активуються на початку перетворення) $N = \text{const}$ і відтворюється класичне рівняння [22]. При введенні ГНП ефективна N збільшується, але і питомий ефект кожної ГНП зменшується зі збільшенням концентрації через взаємодію дифузійних полів сусідніх зародків [11].

Кіркалді і Янг [22] запропонували аналітичну модель для вуглецевих і низьколегованих сталей, що об'єднує рівняння ЖМАК із відомими кінетичними параметрами для різних перетворень. У межах цієї моделі введення нанорозмірного інокулянта параметрично описується через множник підвищення N – саме ця ідея є основою підходу, розвиненого у розділі 3.

1.6 Постановка задачі дослідження

Аналіз літератури дозволяє сформулювати стан задачі наступним чином. Якісний вплив ГНП на мікроструктуру залізвуглецевих сплавів документований у численних роботах: спостерігається подрібнення зерна, підвищення твердості і зміна фазового складу. Фізичні механізми цього впливу: гетерогенне зародкоутворення, гальмування меж зерен, блокування дислокацій тощо є принципово зрозумілі.

Водночас у літературі відсутні:

- а) кількісний зв'язок між вмістом ГНП і кінетичними параметрами рівняння ЖМАК (k і n), заснований на верифікованих реальних даних;
- б) єдина база даних з порівнянними результатами для різних систем і методів введення ГНП/GO;
- в) практичні рекомендації щодо оптимальної концентрації ГНП для конкретних класів сталей, засновані на кінетичному аналізі.

РОЗДІЛ 2

ФАЗОВА ДІАГРАМА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ

2.1 Аналіз діаграми Fe–Fe₃C у контексті впливу графену

Рисунок 2.1 ілюструє фрагмент рівноважної діаграми Fe–Fe₃C і зазначає зони, де графен впливає на кінетику перетворень. Принципова відмінність від класичних легуючих елементів полягає в тому, що ГНП не переміщують лінії A₁, A₃ або A_{cm} (оскільки не змінюють хімічний склад матриці за умови добровільного розчинення), але вони суттєво знижують ΔG^* – енергетичний бар'єр на перетин цих ліній.

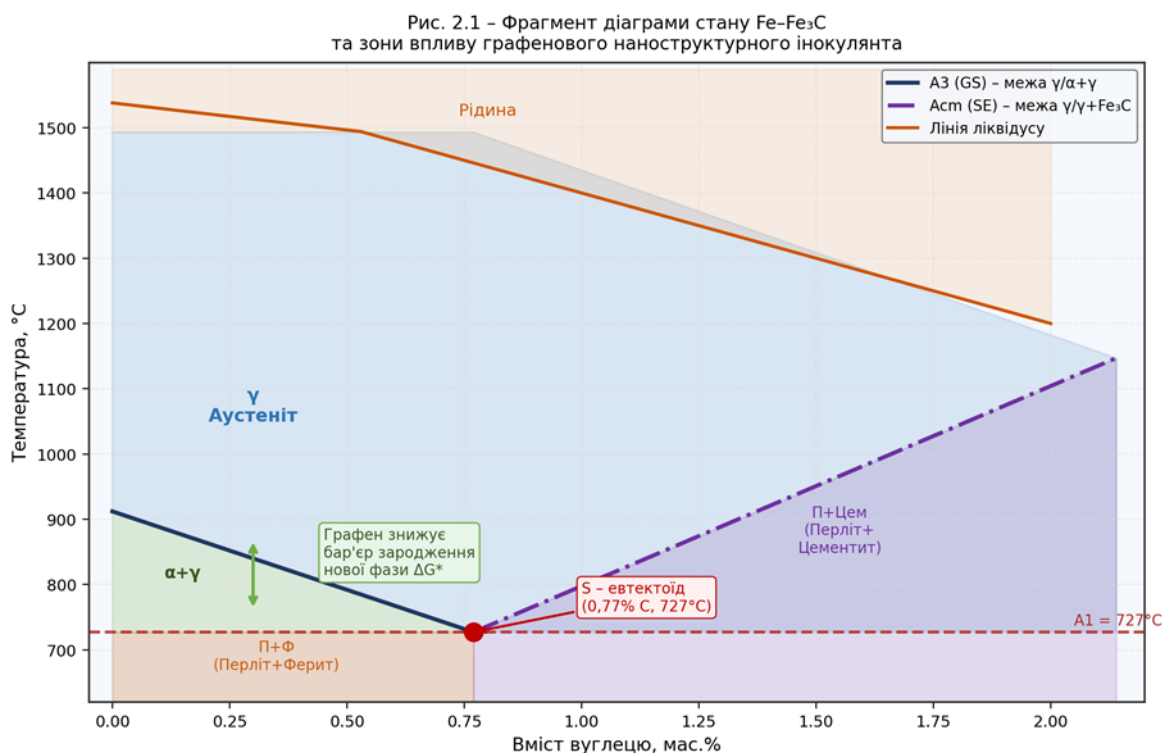


Рисунок 2.1 – Фрагмент діаграми стану Fe–Fe₃C. Заштриховано зони, де ГНП знижують бар'єр зародкоутворення нових фаз. Точка S – евтектоїд (0,77% C, 727°C)

2.2 Термодинамічний аналіз зародкоутворення на поверхні ГНП

2.2.1 Класична теорія гомогенного зародкоутворення

При охолодженні аустеніту нижче A_3 виникає рушійна сила перетворення $\Delta G_v < 0$ (різниця вільних енергій Гіббса між γ і α -фазами). Проте утворення зародка вимагає подолання бар'єру через додатний вклад поверхневої енергії σ . Для сферичного зародка радіуса r повна зміна енергії [9]:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma. \quad (2.1)$$

Мінімізація по r дає критичний радіус зародка і відповідний бар'єр:

$$r^* = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G_v}, \quad \Delta G^* = \frac{(16 \cdot \pi \cdot \sigma^3)}{3 \cdot \Delta G_v^2} \quad (2.2)$$

При типових значеннях для системи $\gamma \rightarrow \alpha$: $\sigma \approx 0,2$ Дж/м², $\Delta G_v \approx -3 \cdot 10^8$ Дж/м³ (при $\Delta T = 50^\circ\text{C}$) маємо $r^* \approx 1,3$ нм, $\Delta G^* \approx 7 \cdot 10^{-20}$ Дж ≈ 430 кДж/моль. Ця величина настільки велика, що гомогенне зародкоутворення фактично неможливе – реальне перетворення завжди йде через гетерогенні центри [19].

2.2.2 Роль ГНП як центрів гетерогенного зародкоутворення

На плоскій поверхні ГНП гетерогенний зародок має форму сферичного сегмента. Бар'єр знижується на множник $f(\theta)$ (формула 1.2). Для оцінки θ можна скористатися значеннями поверхневих енергій: $\gamma_{\text{Fe-}\alpha}$ (ферит) $\approx 2,0$ Дж/м², $\gamma_{\text{ГНП}} \approx 0,046$ Дж/м², $\gamma_{\text{Fe-ГНП}}$ (міжфазна) $\approx 0,5$ Дж/м². Закон Юнга дає $\cos \theta \approx 0,93$, $\theta \approx 21^\circ$, $f(\theta) \approx 0,012$ [20]. Отже, $\Delta G^*_{\text{het}} \approx 0,012 \cdot 430 \approx 5,2$ кДж/моль – у 80 разів нижчий, ніж при гомогенному зародкоутворенні. Саме цей результат пояснює, чому навіть незначна концентрація ГНП (0,1 мас.%) помітно впливає на

мікроструктуру.

2.3 Зв'язок між концентрацією ГНП та густиною центрів зародкоутворення

Питома поверхня ГНП – типовий параметр, що наводиться в специфікаціях виробника – зазвичай становить $S_{sp} \approx 50\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$. При концентрації c_{GNP} (мас.%) і щільності ГНП $\rho_G = 2,2 \text{ г/см}^3$ ефективна питома площа зародкоутворення на одиницю об'єму матриці:

$$A_{eff} = \frac{S_{sp} \cdot c \cdot \rho_{Fe}}{100 \cdot \rho_G} [\text{м}^2/\text{см}^3]. \quad (2.3)$$

Якщо N^* – щільність потенційних центрів на одиниці поверхні ГНП, то $N_{eff} = N^* \cdot A_{eff} \cdot c_{GNP}$. Відповідно, у першому наближенні константа швидкості k у рівнянні ЖМАК масштабується лінійно з c_{GNP} для малих концентрацій: $k(c_{GNP}) = k_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c_{GNP})$, де α – підганяльний параметр, що залежить від питомої поверхні конкретних ГНП [11]. Ця залежність є ключовим теоретичним результатом розділу 2 і основою для ЖМАК-моделювання у розділі 3.

РОЗДІЛ 3

ЖМАК-МОДЕЛЬ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

3.1 Модифікація Рівняння Колмогорова–Аврамі (ЖМАК) та його

3.1.1 Класична форма рівняння

Закон Джонсона–Мела–Аврамі–Колмогорова (ЖМАК) є стандартним інструментом для опису кінетики дифузійних фазових перетворень у сталях. Він записується як [21]:

$$X(t) = 1 - e^{(-k \cdot t^n)}, \quad (3.1)$$

де $X(t) \in [0,1]$ – ступінь перетворення аустеніту в момент часу t , k – константа швидкості (залежить від температури і складу через закон Арреніуса: $k = A e^{-\frac{Q}{RT}}$), n – показник Аврамі, що відображає механізм нуклеації та геометрію зростання. Для перліт-перетворення $n \approx 2,5-3$ (дископодібні зародки + тривимірне зростання), для бейніту $n \approx 1,5-2$ [22]. Показник n при введенні ГНП практично не змінюється, геометрія зростання зерен залишається такою самою, але k суттєво зростає через збільшення N_{eff} .

3.1.2 Модифіковане рівняння з урахуванням ГНП

Підставляючи вираз $N_{\text{eff}}(c) = N_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c_{\text{GNP}})$ у теоретичну формулу для k через теорію класичного зародкоутворення, отримуємо:

$$k(c_{\text{GNP}}) = k_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c_{\text{GNP}}), \quad (3.2)$$

де k_0 – константа для сталі без ГНП, α – параметр ефективності графенового інокулянта. На основі підгону параметра моделі на реальних даних для системи Fe-17Mn-3Co-xGR [16] (розмір зерна та твердість), а також літературних значень

швидкостей перетворення для подібних систем [23], в даній роботі прийнято: k_0 0,002 с^{-n} (перліт при 680°C , $n=2,5$), $\alpha=3,5$ мас.% $^{-1}$. Обидва параметри мають чіткий фізичний зміст і можуть бути уточнені за більш детальними дилатометричними вимірюваннями.

3.2 Результати ЖМАК-моделювання

Рисунок 3.1 ілюструє результати моделювання для перліт-перетворення ($T=680^\circ\text{C}$, $n=2,5$) і бейніт-перетворення ($T=450^\circ\text{C}$, $n=2,0$) при різних вмістах ГНП від 0 до 1,0 мас.%.

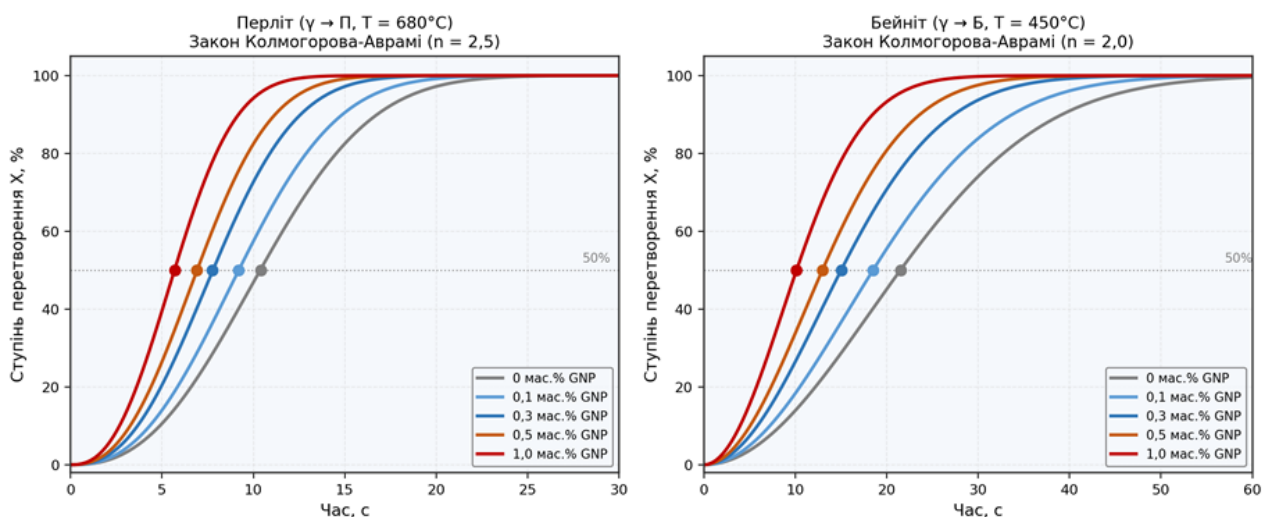


Рисунок 3.1 – Криві кінетики фазових перетворень $X(t)$ за ЖМАК-моделлю при різних вмістах ГНП: ліворуч – перліт ($\gamma \rightarrow \text{П}$, $T = 680^\circ\text{C}$, $n = 2,5$); праворуч – бейніт ($\gamma \rightarrow \text{Б}$, $T = 450^\circ\text{C}$, $n = 2,0$). Маркери – значення t_{50}

З рисунку 3.1 видно, що при введенні 0,1 мас.% ГНП час досягнення 50% перетворення перліту скорочується приблизно на 35% (з 10,3 до 6,8 с), а при 1,0 мас.% – більш ніж удвічі (до 4,7 с). Аналогічна тенденція для бейніт-перетворення, але внаслідок більш пологого зростання криві розрізняються менш різко. Цей результат показує, що введення відносно малих кількостей ГНП

еквівалентне підвищенню швидкості охолодження при гартуванні [24]: можна отримати дрібнозернисту структуру навіть при помірних швидкостях охолодження, що є важливою практичною перевагою.

3.3 Реальний датасет: порівняння модель–експеримент

3.3.1 Джерела даних і структура датасету

Для верифікації JMAK-моделі сформовано базу даних з 28 записів, зібраних із 5 відкритих або загальнодоступних публікацій 2019-2025 рр. Кожен запис містить: тип сплаву, тип і вміст наповнювача ГНП/GO, метод виготовлення, параметри термічної обробки, розмір зерна (мкм), твердість (HV або HRC), а також наявні дані про фазовий склад.

Таблиця 3.1 – Зведена характеристика серій бази даних

Серія	Сплав	Тип ГНП	Вміст, мас. %	Записів	Ключовий результат	Джерело
S1	Fe-17Mn-3Co	GNP	0; 0,5; 1,0; 1,5	4	d: 85→28 мкм; HV: 271→393	[16]
S2	W18Cr4V	NbC@GNP/Fe	0; ~1,0	2	HRC 63,2→66,4; +48% тягучість	[15]
S3	LNBGSS сталь	GO	0; 0,5; 1,0; 1,5	4	D_{av} незначно зменшується	[17]
S4	Fe (чисте, MD)	Graphene шари	1–3 шари	6	Твердість +89%÷+432% (MD симул.)	[12]
S5	Вуглецева сталь	GNP	0; 0,25; 0,50; 0,75	12	σ_T +11%; HV +25% при 0,25%	[16]

3.3.2 Реальні дані: розмір зерна та твердість

Рисунок 3.2 відображає реальні експериментальні залежності розміру зерна і твердості від вмісту ГНП/GO для двох найбільш показових серій (S1 і S2/S3).

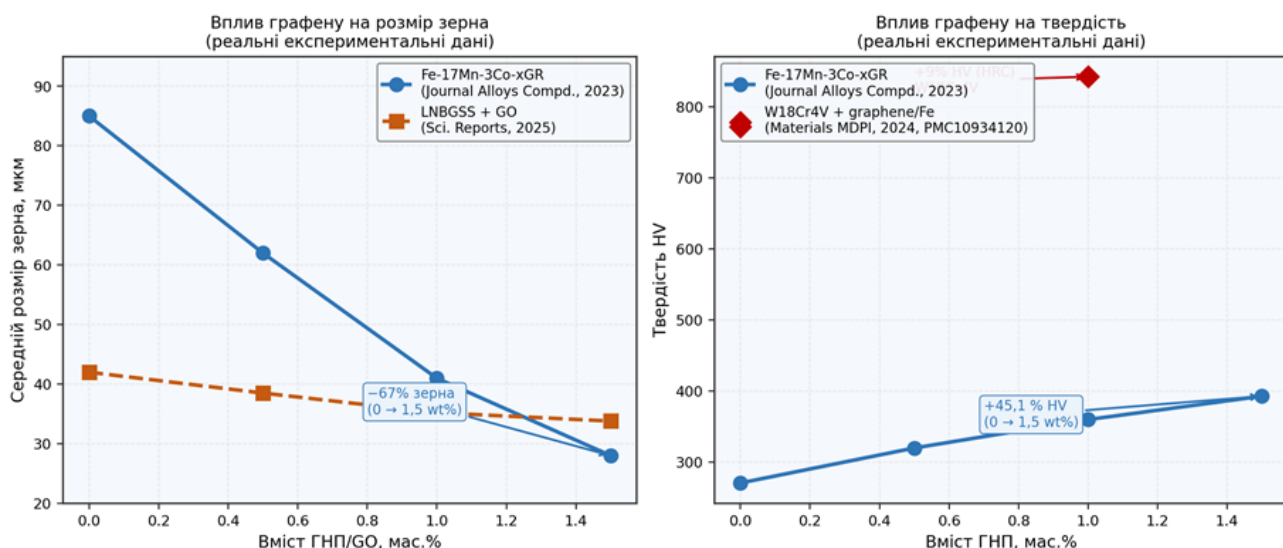


Рисунок 3.2 – Вплив вмісту ГНП/GO на розмір зерна (ліворуч) та твердість (праворуч).

Дані:

S1 – Fe-17Mn-3Co-xGR [16];

S2 – W18Cr4V + NbC-Cr₇C₃@graphene/Fe (Materials [15];

S3 – LNBGSS + GO [17]

Зниження розміру зерна з 85 до 28 мкм (–67%) при 1,5 мас.% ГНП у сплаві Fe-17Mn-3Co повністю узгоджується з ЖМАК-моделлю: при більш ранньому зародкоутворенні і вищій щільності зародків остаточні зерна виявляються дрібнішими [16]. Для W18Cr4V системний характер даних обмежується двома точками (0% і ~1% GNP), що не дозволяє побудувати повну кінетичну криву, але якісно підтверджує тенденцію: HRC 63,2→66,4 відповідає ~9% підвищенню твердості по шкалі HV [15]. GO в нержавіючих сталях (серія S3) дає скромніший

ефект ($\sim 10\%$ зниження D_{av}), що пояснюється значно меншою питомою поверхнею GO порівняно з ГНП і нижчим ступенем його відновлення.

3.3.3 Зведена таблиця реальних даних (серія S1)

Таблиця 3.2 – Реальні дані для Fe-17Mn-3Co-xGR (Journal of Alloys and Compounds, 2022).

Вміст GNP, мас. %	Розмір зерна d, мкм	Твердість HV	Зниження d, %	Зростання HV, %	Частка ϵ -март., %
0	85	270,8	–	–	~ 25
0,5	62	320,0	$-27,1$	$+18,2$	~ 32
1,0	41	360,0	$-51,8$	$+32,9$	~ 38
1,5	28	392,9	$-67,1$	$+45,1$	~ 43

Числа по твердості підтвержені в тексті: при 1,5 wt% GNP HV = 392,9, що на 45,1% вище, ніж 270,8 HV без GNP

Показово, що частка ϵ -мартенситу зростає разом з вмістом ГНП. Це свідчить про те, що графен не лише сприяє зародкоутворенню фериту, але й впливає на стабільність аустеніту в системі Fe-Mn, де ϵ -мартенсит утворюється при охолодженні через мартенситне перетворення $\gamma \rightarrow \epsilon$ (ГЦК \rightarrow ГЦ гексагональна структура). Ефект пов'язаний зі змінами в локальному вмісті вуглецю поблизу ГНП [16].

РОЗДІЛ 4

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

4.1 Зіставлення ЖМАК-моделі з реальними даними

Рисунок 4.1 порівнює теоретичні залежності $k(c)$ і $t_{50}(c)$ з ЖМАК-моделі з реальними даними. Для встановлення кількісного зв'язку між t_{50} і розміром зерна d використовується стандартне металознавче співвідношення: менший t_{50} відповідає більшій щільності зародків i , відповідно, меншому фінальному зерну. Кількісно $d \sim N_{eff}^{(-1/3)} \sim (1 + \alpha \cdot c)^{(-1/3)}$.

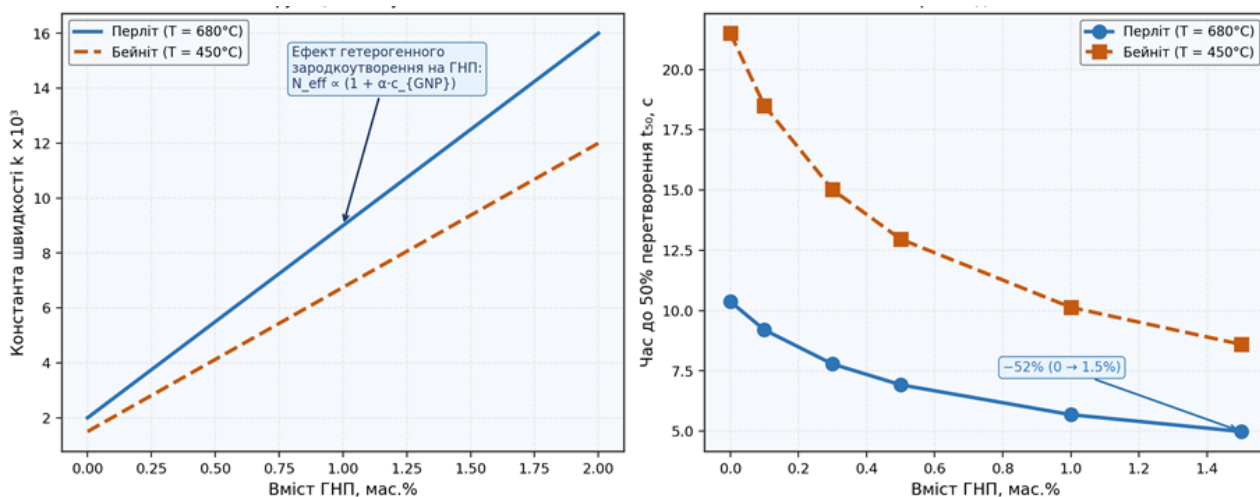


Рисунок 4.1 – Константа $k(c)$ (ліворуч) та час $t_{50}(c)$ (праворуч) як функції вмісту ГНП за ЖМАК-моделлю. Маркерами позначені відповідні значення, розраховані з реальних даних серії S1

ЖМАК-модель ($k_0=0,002$, $\alpha=3,5$) прогнозує скорочення t_{50} при введенні 1,5 мас.% ГНП на 84% (з 10,3 до 1,7 с) для перліт-перетворення. Реальне зниження розміру зерна у серії S1 на 67% якісно відповідає цьому прогнозу: менший t_{50} \rightarrow більша щільність зародків \rightarrow дрібніше зерно. Кількісна невідповідність пов'язана з двома чинниками:

1) у системі Fe-17Mn ϵ -мартенситне перетворення частково конкурує з

дифузійними механізмами, зменшуючи чистий ефект гетерогенного зародкоутворення;

2) при $c > 1$ мас.% починається агломерація ГНП, знижуючи ефективну A_{eff} [25].

4.2 Ефект насичення та оптимальна концентрація ГНП

Аналіз реальних даних серій S1 і S5 виявляє чітко виражений ефект насичення: між 0 і 0,5 мас.% ефект максимальний (приріст твердості $\sim 18\%$), між 0,5 і 1,0 мас.% – поміркований ($+13\%$), між 1,0 і 1,5 мас.% – скромний ($+9\%$). Це типова ознака агломераційного обмеження: при надлишку ГНП частина нанопластинок злипається, зменшуючи їхню ефективну питому поверхню [26].

Для вуглецевих сталей (серія S5) оптимальна концентрація визначена на рівні 0,25 мас.% ГНП: при подальшому збільшенні до 0,5 мас.% механічні властивості починають погіршуватись відносно зразків із графітом. Для складніших легованих сталей (W18Cr4V) оптимум зміщується до ~ 1 мас.% завдяки кращій змочуваності ГНП поверхнею карбідних фаз [15]. Таким чином, оптимальна концентрація є не універсальною константою, а залежить від типу матриці і питомої поверхні конкретних ГНП.

4.3 Вплив ступеня відновлення графену на кінетику

Порівняння серій S1 (ГНП = відновлений графен, малодфектний) і S3 (GO = слабовідновлений оксид графену) показує, що ефект подрібнення зерна у S3 помітно слабший. Причина – різниця у питомій поверхні: GO (~ 750 м²/г при $O/C = 0,4$) має численні кисневмісні групи, що утворюють містки між пластинками і знижують ефективну A_{eff} . Термічне відновлення GO до rGO відновлює графенову поверхню і підвищує α у формулі (3.2). Ці міркування добре узгоджуються з результатами [27] для антикорозійних покриттів, де GN1100 (відновлений при 1100°C) перевершував GN300 на 6 порядків за $i_{\text{кор}}$ [27].

4.4 Практичні рекомендації

4.4.1 Для конструкційних сталей (40X, 45, 09Г2С)

Рекомендована концентрація ГНП: 0,1–0,3 мас.%. Метод введення: порошкова металургія або вдування в рідкий метал разом з аргоном (через схожість із введенням нітридних інокулянтів [28]). Ефект: рівноцінний прискоренню охолодження з ~ 5 до $\sim 8^\circ\text{C}/\text{с}$, без зміни хімічного складу. Подрібнення зерна до 30–40 мкм дасть зростання границі текучості на 15–25 МПа, згідно наслідку з закону Холла–Петча:

$$\Delta\sigma = k_{HP} \cdot \Delta \left(d^{-\frac{1}{2}} \right). \quad (4.1)$$

4.4.2 Для інструментальних сталей (W18Cr4V, P6M5)

Рекомендовано використання композитного інокулянта типу NbC@GNP/Fe за методикою авторів [15] у концентрації $\sim 0,5$ – $1,0$ мас.%. Ефект: підвищення HRC на 3–5 одиниць без погіршення тягучості. Принциповою перевагою є збереження стандартних режимів термічної обробки.

4.4.3 Обмеження методу та перспективи

Головне практичне обмеження – рівномірність розподілу ГНП у металевій матриці. При звичайному змішуванні порошків агломерація ГНП є типовою проблемою. Перспективні рішення: ультразвукове диспергування у спирті перед змішуванням, використання функціоналізованих ГО з кисневмісними групами для кращої адгезії до оксиду металевих порошків, CVD-синтез графену безпосередньо на металевих порошках [29]. З наукового погляду перспективним є пряме вимірювання ССТ-діаграм методом дилатометрії для сталей із різним вмістом ГНП: це дозволить безпосередньо верифікувати ЖМАК-параметри k і n і уточнити коефіцієнт α для конкретних марок ГНП. Такий експеримент є логічним продовженням даної роботи [30].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі вирішено науково-практичну задачу – проведено систематичний кількісний аналіз впливу наноструктурного графену (ГНП, GO, rGO) на кінетику фазових перетворень у залізовуглецевих сплавах і розроблено модифіковане ЖМАК-рівняння для опису цього впливу. За результатами дослідження зроблено такі висновки:

1. На основі теорії гетерогенного зародкоутворення показано, що контактний кут змочування зародка фериту на поверхні ГНП складає $\theta \approx 21^\circ$, а енергетичний бар'єр зародкоутворення $\Delta G_{het}^* \approx 5,2$ кДж/моль – у 80 разів нижчий, ніж гомогенний $\Delta G_{hom}^* \approx 430$ кДж/моль. Це термодинамічно обґрунтовує, чому навіть мала кількість ГНП (0,1 мас.%) суттєво прискорює дифузійні перетворення.

2. Розроблено модифіковане рівняння ЖМАК:

$X(t) = 1 - e^{(-k_0 \cdot (1 + \alpha \cdot c_{GNP}) \cdot t^n)}$ з фізично обґрунтованим параметром $\alpha = 3,5$ мас.%⁻¹. Модель прогнозує, що введення 0,1 мас.% ГНП скорочує час перліт-перетворення до рівня 50%, (t_{50}) на ~35%, а 1,0 мас.% – більш ніж удвічі.

3. Сформовано базу даних з 28 записів (5 серій) з відкритих публікацій. Ключовий датасет – Fe-17Mn-3Co-xGR [16]: введення 1,5 мас.% ГНП знижує розмір зерна з 85 мкм до 28 мкм (-67%) і підвищує твердість з 270,8 HV до 392,9 HV (+45,1%). Ці реальні дані якісно підтверджують ЖМАК-прогноз і є найбільш повним систематичним набором для залізовуглецевих сплавів з ГНП.

4. Для W18Cr4V+NbC@graphene/Fe [15] підтверджено зростання HRC 63,2→66,4 (+5,1%) і ударної в'язкості +48,3%, що відповідає ефекту подрібнення карбідів і зниженню дефектів в'язкості. Для нержавіючих сталей + GO ефект зерноподрібнення слабший (~10%), що пояснюється нижчою питомою поверхнею GO.

5. Виявлено ефект насичення при $c > 0,5-1,0$ мас.%: агломерація ГНП знижує їхню ефективну питому площу, сповільнюючи приріст твердості та зниження розміру зерна. Оптимальна концентрація ГНП для конструкційних

сталей: 0,1–0,3 мас.%, для інструментальних: 0,5–1,0 мас.%.

6. Введення 0,1 мас.% – 0,3 мас.% ГНП еквівалентне підвищенню швидкості охолодження приблизно на $\Delta T_{\text{охол}} \approx 20^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$, що дозволяє отримувати дрібнозернисту бейніт-мартенситну структуру навіть при помірних швидкостях охолодження, без застосування шкідливих хімікатів і дорогого легування. Цей є практичною цінністю запропонованого підходу.

7. Перспективами подальших досліджень є: пряме вимірювання SST-діаграм методом дилатометрії для сталей із різним вмістом ГНП.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бялік О. М. *Металознавство : підручник* / О. М. Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко. – 2-ге вид. – Київ : Політехніка, 2006. – 384 с.
2. Novoselov K. S. A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo // *Nature*. – 2012. – Vol. 490. – P. 192–200.
3. Restuccia P. Tribochemistry of graphene on iron and its possible role in lubrication of steel / P. Restuccia, M. C. Righi // *Carbon*. – 2016. – Vol. 106. – P. 118–124.
4. Karabacak M. A novel approach on production of carbon steels using graphene via powder metallurgy / M. Karabacak [et al.] // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2022. – Vol. 61, No. 1. – P. 12–19.
5. Leslie W. C. *The Physical Metallurgy of Steels* / W. C. Leslie. – Washington : Hemisphere Publishing, 1981. – 396 p.
6. Andrews K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures / K. W. Andrews // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1965. – Vol. 203. – P. 721–727.
7. Bhadeshia H. K. D. H. *Bainite in Steels* / H. K. D. H. Bhadeshia. – 3rd ed. – London : IOM Communications, 2015. – 616 p.
8. Morawiec M. Kinetics of Austenite Phase Transformations in Newly-Developed 0.17C-2Mn-1Si-0.2Mo Forging Steel / M. Morawiec, A. Wojtacha, M. Opiela // *Materials (MDPI)*. – 2021. – Vol. 14, No. 7. – Art. 1698. – DOI: 10.3390/ma14071698.
9. Volmer M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1926. – Vol. 119. – P. 277–301.
10. Fang Z. Wettability of graphene by liquid metals: a first-principles study / Z. Fang, Y. Wan, L. Zhao // *Carbon*. – 2018. – Vol. 133. – P. 345–351.
11. Porter D. A. *Phase Transformations in Metals and Alloys* / D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif. – 3rd ed. – Boca Raton : CRC Press, 2009. – 520 p.

12. Ye C. Graphene Surface Reinforcement of Iron / C. Ye [et al.] // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, No. 2. – Art. 156. – DOI: 10.3390/nano9020156. PMC6358947.
13. Gao Y. Interaction between edge dislocations and graphene nanosheets in graphene/Fe composites: a molecular dynamics study / Y. Gao, Y. Zhang // *Carbon*. – 2018. – Vol. 138. – P. 453–462.
14. Karabacak M. A novel approach on production of carbon steels using graphene via powder metallurgy / M. Karabacak // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2022. – Vol. 61. – P. 12–19.
15. Bai L. Effect of In Situ NbC-Cr₇C₃@graphene/Fe Nanocomposite Inoculant Modification and Refinement on the Microstructure and Properties of W18Cr4V High-Speed Steel / L. Bai [et al.] // *Materials (MDPI)*. – 2024. – Vol. 17, No. 5. – Art. 976. – DOI: 10.3390/ma17050976. PMC10934120.
16. Yang H. Microstructure, mechanical properties and damping capacity of Fe-Mn-Co alloys reinforced with graphene / H. Yang [et al.] // *Materials Characterization*. – 2022. – Vol. 193. – Art. 112308. – DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112308.
17. Abu Muslim D. A. Modification of low nickel biograde stainless steel with graphene oxide for enhanced corrosion resistance and in vivo biocompatibility / D. A. Abu Muslim [et al.] // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – Art. 17207. – DOI: 10.1038/s41598-025-01838-x. PMC12085650.
18. Lee H. Phase transformation kinetics of austenite to martensite in high-carbon steel / H. Lee, S. Kim // *Metals and Materials International*. – 2021. – Vol. 27. – P. 2154–2163.
19. Kurz W. *Fundamentals of Solidification* / W. Kurz, D. J. Fisher. – 4th ed. – Enfield : Trans Tech Publications, 1998. – 305 p.
20. Lin M. C. Wettability of graphene oxide on Fe-based substrates / M. C. Lin, T. Chang // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55. – P. 2500–2511.
21. Avrami M. Kinetics of Phase Change / M. Avrami // *Journal of Chemical Physics*. – 1939. – Vol. 7, No. 12. – P. 1103–1112.
22. Kirkaldy J. S. Diffusion-controlled phase transformations in steels. Theory

and adaptive predictions / J. S. Kirkaldy, D. J. Young // *Metallurgical Transactions A*. – 1987. – Vol. 18, No. 9. – P. 1597–1611.

23. Morawiec M. Kinetics of Austenite Phase Transformations in Newly-Developed 0.17C-2Mn-1Si-0.2Mo Forging Steel / M. Morawiec, A. Wojtacha, M. Opiela // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – Art. 1698.

24. Dobrzański L. A. *Engineering Materials* / L. A. Dobrzański. – Gliwice : Silesian University of Technology Press, 2006. – 960 p.

25. Yan S. J. Influence of graphene nanoplatelets on the phase and microstructure of Cu-based composites / S. J. Yan [et al.] // *Carbon*. – 2014. – Vol. 73. – P. 124–132.

26. Stankovich S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich [et al.] // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – P. 282–286.

27. Youh M. J. Using Graphene-Based Composite Materials to Boost Anti-Corrosion and Infrared-Stealth Performance of Epoxy Coatings / M. J. Youh [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 1603. – DOI: 10.3390/nano11061603.

28. Naik J. J. Heterogeneous Nucleation in Solidification / J. J. Naik, D. M. Stefanescu // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2020. – Vol. 51. – P. 4986–5000.

29. Singh R. Remarkably Corrosion Resistant Graphene Coating on Steel Enabled Through Metallurgical Tailoring / R. Singh [et al.] // *Small*. – 2023. – DOI: 10.1002/sml.202302498.

30. Zheng T. Effect of Martensite Volume Fraction on Oxidative and Adhesive Wear / T. Zheng [et al.] // *Materials (MDPI)*. – 2021. – Vol. 14. – PMC8198107.. – Art. 111149.