

В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, .И.Падун, А,А.Семикина

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА И ЖИДКИХ Fe-C СПЛАВОВ

Институт черной металлургии НАН Украины

Целью работы является исследование влияния кислорода на структуру расплавов железа и Fe-C сплавов при температурах, характерных для условий производства стали. Разработана методика качественно-количественного анализа Fe-C-O жидких структур. В качестве рабочей принята гипотеза, что кислород в жидких Fe-C сплавах и железе образует не растворы, а химические соединения в виде окислов FeO, CO, MnO, SiO₂. Основываясь на результатах проведенного анализа можно констатировать, что структура в каждый конкретный момент времени определяется физическими параметрами расплава. Для Fe-C сплавов такими параметрами являются химический состав и температура.

Ключевые слова: расплавы железа и Fe-C сплавов, растворимость кислорода, качественно-количественная структура, химический состав, температура

Состояние вопроса и постановка задачи. Химический состав, газонасыщенность и структурное состояние стали являются параметрами, обеспечивающими физико-механические и эксплуатационные свойства готового проката. На формирование структуры готового металла и содержание газов в стали оказывают влияние условия его выплавки кислородном конвертере, для которых характерно наличие большого количества газов как в полости конвертера при продувке кислородом, так и внутри ванны металла и шлака вследствие интенсивного барботажа расплава.

Многочисленные исследования свидетельствуют о растворимости кислорода в жидком металле. При этом, с увеличением температуры содержание кислорода повышается. Согласно диаграмме состояния железо-кислород (рис.1) [1] при температуре монотектического превращения 1530⁰С растворимость кислорода в δ-Fe может составлять 0,16-0,17%мас., а при температурах 1800-2000⁰С достигать значения 0,43%мас. Указанные растворы, как считает автор работы [2], относятся к типу внедрения – замещения, когда анион O²⁻ внедряется на место вакансии, образующейся в структуре δ-Fe за счет отрыва катиона Fe²⁺. В твердом железе кислород растворяется незначительно – в пределах 0,0003 – 0,0006%мас. [2].

Согласно приведенной диаграмме основными продуктами взаимодействия жидкого железа и кислорода являются оксиды в виде FeO (вюстит) до концентрации кислорода в растворе около 23%, а при увеличении концентрации кислорода в растворе образуются оксиды Fe₃O₄ (магнетит) и Fe₂O₃ (гематит).

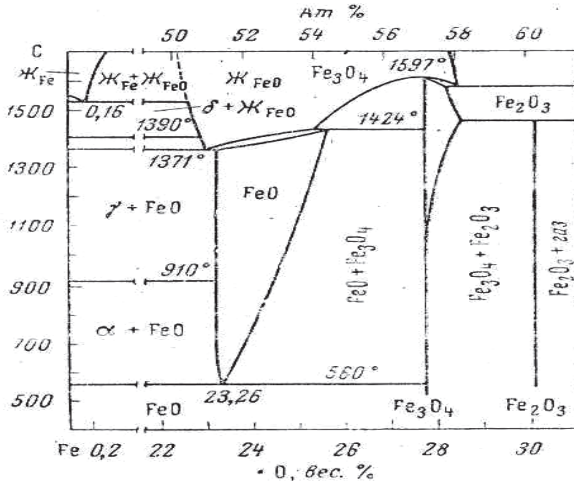


Рис.1. Диаграмма состояния железо-кислород [1]

Для условий кислородно-конвертерной плавки в расплавленной ванне характерно образование оксида в виде вюститита FeO, который имеет решетку типа NaCl с параметром $a=4,30\text{Å}$ [3] и температурой плавления 1360°C [2]. В этой структуре атом железа, имеющий внешнюю электронную конфигурацию $3d^64s^2$ после передачи двух внешних электронов атому кислорода, имеющему незаполненную оболочку, превращается в ион Fe^{2+} с оболочкой d^6 и радиусом $0,80\text{Å}$. Атом кислорода в результате захвата двух электронов превращается в анион O^{2-} с конфигурацией $2s^2p^6$ и радиусом $1,36$ [2,3] – $1,40$ [4] Å.

О растворимости кислорода в железе свидетельствует достаточное количество данных [5]. Однако, известные из литературы данные являются зачастую несопоставимыми, поскольку при их получении использовались различные методики и, что самое главное, исследованные Fe-O сплавы отличались различными содержаниями примесных элементов. Вместе с тем, отмечается, что содержание кислорода зависит, прежде всего, от содержания углерода в металле. Основными данными по Fe – O – C – системам считаются результаты исследования [6] о растворимости кислорода в сплавах системы Fe-C, содержащих до 0,5мас.% углерода. Отмечается, что растворимость кислорода в этих сплавах ниже 900°C крайне мала. Она возрастает при повышении температуры до 1000°C . По данным авторов монографии [7] присутствие углерода резко снижает способность железа растворять кислород (рис.2).

Из практики черной металлургии известно, что растворимость кислорода в доменных чугунах составляет 0,0016-0,0025%мас. [8], а растворимость кислорода в кипящих и спокойных жидких сталях составляет соответственно 0,02-0,08%мас. и 0,0026-0,0041%мас. [9]. На выпуске из конвертера содержание кислорода зависит от содержания углерода в металле

[9,10]. Однако вопросы механизма поведения газов в жидких расплавах до сих пор остаются нерешенными. Весьма противоречивы также имеющиеся литературные данные о влиянии кислорода на структуру железа, чугунов и сталей. До настоящего времени отсутствуют данные о видах и количестве частиц, составляющих структуру жидких Fe-C-сплавов, железа и стали под воздействием кислорода. А поскольку структура жидкого состояния стали во многом наследуются твердым состоянием, то любая новая информация в данной области знаний является актуальной и представляет как теоретический, так и практический интерес.

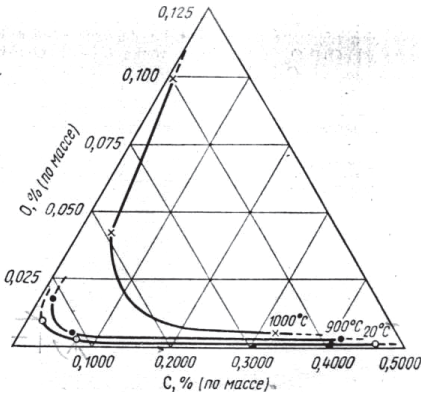


Рис.2. Растворимость кислорода в сплавах типа Fe-C.

Целью работы является исследование влияния кислорода на структуру жидкого железа и жидких Fe-C сплавов при температурах, характерных для условий производства стали.

Методика проведения исследований. В работе использована применяемая нами ранее [11,12] квазикристаллическая ячеичная модель жидкости, с помощью которой рассмотрена качественная и количественная структура жидких Fe-C-O сплавов с содержащимися в них примесями, характерными для кислородно-конвертерной плавки, при различных температурах перегревов над ликвидусом.

Изложение результатов исследования. Для выявления механизма растворения кислорода в железоуглеродистых расплавах прежде всего необходимо выяснить тип образующегося раствора. Теоретически при растворении кислорода в железоуглеродистых сплавах могут образовываться либо растворы внедрения, либо растворы замещения. Рассмотрим возможность образования каждого из них.

Для образования растворов внедрения характерно образование химической связи между атомами элементов, которая обеспечивается перекрытием их внешних электронных оболочек. Для этого требуется определенное соотношение между размером внедряющегося атома и размером поры, но такого соотношения, чтобы не было больших искажений. Превы-

шение размеров внедряемого атома должно составлять не более $10 \div 15\%$. При этом, согласно [2], должен рассматриваться металлический диаметр ($0,6 \text{ \AA}$) внедряемого кислорода, т.е. O^{4+} . Размеры пор в твердом железе при различных температурах приведены в табл.1, где d –диаметр, а h –высота поры. Сравнение размеров пор с диаметром катиона показывает, что по размерному фактору кислород не может образовывать с железом растворы внедрения, поскольку не выполняется правило $d_{\text{внедр. иона}}/d_{\text{поры}} = 10 \div 15\%$, т.к. диаметр катиона O^{4+} либо меньше, либо больше указанных $10 \div 15\%$.

Таблица 1. Размеры пор в твердом железе при различных температурах .

Вид поры	Размеры (A^0) пор различных модификаций железа при различных температурах		
	$\alpha\text{-Fe}(20^0\text{C})$	$\gamma\text{-Fe}(910^0\text{C})$	$\delta\text{-Fe}(1400^0\text{C})$
Тетраэдрическая	0,720(d)	0,565(d)	0,734(d)
Октаэдрическая	0,282(h) 1,570(d)	1,06(d)	0,392(h) 1,315(d)

Помимо размерного фактора важной характеристикой при образовании растворов внедрения является возможность атома–растворителя ионизировать растворяемый (внедряемый атом). Для этого ионизационный потенциал атома растворителя должен быть выше аналогичного для растворяемого иона. Ионизационный потенциал Fe^{2+} , равный 64,8 эв., гораздо ниже аналогичного для O^{4+} , равного 77,39 эв., что исключает возможность образования раствора внедрения кислорода в железе. На это же указывает автор работы [2], предполагая, что O^{4+} в системе Fe–O образовываться не должен.

Растворимости кислорода в жидком железе также препятствует высокая электроотрицательность кислорода (4,94) в сравнении с железом (1,13 для $\delta\text{-Fe}$). В случае, если бы кислород растворялся в виде аниона O^{2-} и образовывал жидкий раствор замещения, то вследствие идентичности его электронного состояния в растворе и жидком FeO, такой большой области расслоения, как на рис.1, не могло бы существовать [2]. Отмеченное подтверждается и размерным фактором, поскольку ионный радиус O^{2-} (1,36–1,40 A^0) на 70–75% превышает ионный радиус Fe^{2+} (0,80 A^0), что не соответствует условиям образования растворов замещения.

Таким образом результаты проведенного анализа свидетельствуют, что кислород не образует как твердых, так и жидких растворов с железом, а при взаимодействии с жидким железом он должен образовывать только оксиды железа. Это позволяет в данной работе использовать гипотезу о том, что кислород в жидком расплаве стали представлен только в виде химических соединений и весь уходит на образование окислов CO, MnO, SiO₂ и FeO, которое зависит от вероятности встречи кислорода с углеродом, марганцем и кремнием.

Возникает вопрос о том, что понимать под растворимостью кислорода в жидком железе и жидких Fe–C сплавах? По нашему мнению – это кажущаяся растворимость кислорода. Суть ее заключается в том, что образующиеся в результате взаимодействия кислорода и железа микрокластеры FeO при охлаждении расплава захлопываются в межветвях дендритов железа или феррита как в ловушках, не могут быть идентифицированы современными методами и потому воспринимаются как растворимость кислорода. Аналогичное необходимо отметить и для CO. Таким образом, возможно говорить не о растворимости кислорода в жидком железе и жидких Fe–C сплавах, а о его содержании (или насыщенности) в расплавах.

Общее содержание кислорода в расплаве $[O_2]_p$ определится как:

$$[O_2]_p = [O_2]_r + [O_2]_{\text{окисл}},$$

где $[O_2]_r$ – количество кислорода, находящегося в газообразном состоянии;

$[O_2]_{\text{окисл}}$ – количество кислорода, находящегося в виде окислов.

Термодинамический анализ реакций взаимодействия элементов чугуна при высоких температурах расплава показывает наибольшее сродство химических элементов к кислороду, затем к сере и далее к углероду. Теоретически можно предположить, что при вводе в расплав чугуна весь кислород дутья, вследствие его высокой активности, вступает в реакцию с компонентами чугуна и образует оксиды. В результате общее количество кислорода $[O_2]_p$ в расплаве определится количеством не удаленных по разным причинам оксидов, находящихся в расплаве $[O_2]_{\text{окисл}}$. Это предположение подтверждается результатами анализа газов, выделяющихся из расплава при остывании, среди которых кислород в чистом виде не присутствует.

Учитывая результаты вышеприведенного анализа о механизме растворения кислорода в жидкой стали и его высокую активность при высоких температурах, в данной работе используем гипотезу о том, что кислород в жидком расплаве представлен только в виде химических соединений. Примем, что весь кислород уходит на образование окислов CO, MnO, SiO₂ и FeO, а вероятность встречи кислорода с углеродом, марганцем и кремнием пропорциональна их концентрации в растворе. Изменение концентрации окислов в процессе обработки расплава приводит к тому, что и содержание кислорода в металле изменяется по ходу кислородно-конвертерной плавки.

Используем принятую гипотезу для расчета количества кислорода в расплаве по известным диаграммам состояния железо-углерод-кислород.

Алгоритм расчета включает следующие положения:

определение равновесного количества кислорода в расплаве;

определение видов и количества неметаллических частиц и газов (CO, O₂), содержащихся в жидкой структуре данного чугуна, а также содержание в каждом из них химических элементов.

Исходя из этого положения, рассмотрим качественно-количественную структуру жидких Fe-C-O сплавов с содержащимися в них примесями, характерными для кислородно-конвертерной плавки. В качестве моделей выбраны экспериментальные данные лабораторных плавов с параметрами и химическим составом чугуна и стали, приведенными в табл.2.

Применяя ранее представленную нами [11,12] квазикристаллическую ячеечную модель жидкости, можно рассчитать качественно-количественные структуры Fe-C-O сплавов при различных температурах перегрева над ликвидусом. Для расчета таких структур необходимо знание количество кислорода, находящегося в металле. Для равновесного состояния количество кислорода можно определить с использованием диаграмм состояния Fe-C-O сплавов. Фактическое содержание кислорода в металле несколько превышает равновесное, поэтому для конкретных расчетов возможно использование экспериментальных данных.

В качестве примера обработки имеющихся в литературе данных диаграмм состояния Fe-C-O приведена зависимость равновесного содержания кислорода в стали, содержащей 0,1% углерода, от температуры (рис.5).

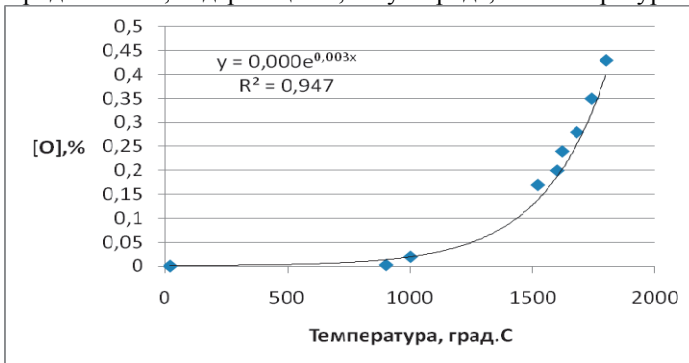


Рис.5. Расчетная зависимость содержания кислорода от температуры при содержании углерода 0,1%. в стали.

Так, согласно [2], в интервале температур 20-1530⁰С при повышении температуры сплава на 1⁰С содержание кислорода увеличивается на 0,00011%, а в интервале температур 1530-1800⁰С – на 0,00058%. Указанное количество кислорода распределяется между окислами FeO и CO. Количество кислорода в этих кластерах определяется вероятностью встречи кислорода с железом и углеродом, которая пропорциональна соотношению железа к углероду в расплаве.

Методику расчета качественно-количественной структуры жидких сплавов приведем на примере чугуна (№1 в табл.2). При расчетах содержание кислорода при выплавке промышленной конвертерной стали Ст3, выбранной в качестве модельной, было определено как его равновесное значение для каждого периода плавки путем вышеуказанной экстраполя-

ции имеющихся литературных данных для соответствующих температур расплава. Так для температуры расплава №1 (чугун, табл.2) 1310⁰С содержание кислорода находилось следующим образом:

$$1310^0\text{C} - 20^0\text{C} = 1290^0\text{C} \times 0,0011\% = 0,1419\% + 0,00045\% = 0,14235\%.$$

Таким же образом рассчитанное содержание кислорода в расплаве №2 (табл.2) при температуре 1340⁰С составило 0,14565%, в расплаве №3 при температуре 1450⁰С – 0,15775%, в расплаве №4 при температуре 1495⁰С – 0,16240%, и в расплаве №5 при температуре 1510⁰С – 0,16435%.

Для расплава №6 при температуре 1630⁰С, т.е. выше 1530⁰С это содержание считалось следующим образом:

$$1630^0\text{C} - 1530^0\text{C} = 100^0\text{C} \times 0,00058\% = 0,058\% + 0,1655\% = 0,223\%$$

Дополненная вычисленными содержаниями кислорода таблица с параметрами химического состава расплава представлена в следующем виде (табл.2).

Таблица 2. Параметры промышленной кислородно-конвертерной плавки, выбранной в качестве модельной для расчета, с учетом рассчитанного содержания кислорода.

№ п.п.	Вид расплава	Время продувки, мин	Температура, °С	Химический состав металла, %						
				C	Mn	Si	P	S	O	Fe
1	Чугун	0	1310	4,480	1,040	0,670	0,064	0,032	0,142	93,572
2	Чугун	3,33	1340	3,950	0,500	0,240	0,046	0,033	0,146	95,085
3	Чугун	5,33	1450	3,680	0,350	0,11	0,032	0,030	0,156	95,642
4	Чугун	10,5	1495	2,670	0,250	0,040	0,016	0,032	0,162	96,830
5	Сталь	15	1510	1,290	0,540	0,010	0,016	0,040	0,165	97,939
6	Сталь	20	1630	0,330	0,380	0,010	0,008	0,029	0,223	99,20

Вначале определяем виды и количество неметаллических частиц на основе фосфора, серы, марганца, кремния, а также количество FeO и CO, имеющихся в структуре жидкого чугуна в виде микрокластеров – молекул, состоящих из 2-х, 3-х (для SiO₂), 4-х (для Fe₃P) атомов. В первую очередь определяем количество фосфидных и сульфидных частиц, которые не взаимодействуют с кислородом, а образуют фосфиды Fe₃P, содержащие 15,578%P и 84,422%Fe, и сульфиды FeS, содержащие 36,364%S и 63,636%Fe. Тогда при 15,578%P структура расплава будет состоять на 100% из частиц Fe₃P, а при 0,064%P, имеющихся в расплаве чугуна №1 (табл.2), количество частиц Fe₃P составит 0,41084%, а 84,422% от их содержания составят 0,34684% Fe. Таким же методом находим, что 0,032%S, содержащейся в жидком чугуне №1 (табл.2), образуют 0,088% частиц FeS в его структуре, содержащих 0,056% Fe.

Для расчета количества окислов далее необходимо определить отношение железа к углероду, марганцу и кремнию. Исходя из вероятности

встречи кислорода с элементами расплава содержание указанных частиц окислус будет пропорционально отношению железа к каждому окисляющемуся элементу, т.е. они будут равны:

$\text{Fe} : \text{C} = 93,57165\% \text{Fe} : 4,48\% \text{C} = 20,886 : 1$ или 21,886 частей

$\text{Fe} : \text{Mn} = 93,57165\% \text{Fe} : 1,04\% \text{Mn} = 89,973 : 1$ или 90,973 частей

$\text{Fe} : \text{Si} = 93,57165\% \text{Fe} : 0,67\% \text{Si} = 139,659 : 1$ или 140,659 частей

Тогда на образование газообразных частиц CO в структуре жидкого чугуна ушла одна из 21,886 частей общего содержания кислорода (0,0144%) в расплаве, на образование MnO соответственно одна из 90,971 частей и на образование SiO₂ – одна из 140,657 частей, что составляет для CO – 0,0658%O₂, для MnO – 0,001583% O₂, для SiO₂ – 0,000081%O₂ (в сумме – 0,008244% O₂). Остальная часть кислорода ушла на окисление железа, т.е. 0,144% - 0,008244% = 0,135756%O₂.

Из указанного содержания кислорода и атомного веса элементов определяем количество окислов в расплаве:

CO (57,143%O₂ и 42,857%C) = 0,011515% (0,00658%O₂ + 0,064935%C);

MnO (22,535%O₂ и 77,485%Mn) = 0,00692% (0,00156%O₂ + 0,00536%Mn);

SiO₂ (58,371% O₂ и 46,629%Si) = 0,00189% (0,00101%O₂ + 0,00088%Si;

FeO (22,222%O₂ и 77,778%Fe) = 0,59977% (0,1332%O₂ + 0,40649%Fe).

В целом, количество всех видов неметаллических частиц составляет 1,11879%.

Вычитая указанные значения из соответствующих значений исходного жидкого чугуна №1, находим, что далее необходимо рассмотреть структуру 98,88121% жидкости, содержащей 4,47513%C, 1,03464% Mn, 0,66912% Si и 92,70232%Fe. Для этого первоначально определяем общее количество низко и высокоуглеродистых частиц в исходном расплаве чугуна, а также суммарное для каждого случая содержание углерода. Делаем это согласно методике, изложенной в [14,15], условно принимая, что указанные частицы как бы принадлежат низко и высокоуглеродистым жидкостям, обозначенным соответственно Ж¹ и Ж².

С помощью классической части диаграммы Fe-C состояния (рис.6) определяем соотношение этих «жидкостей» и содержание в них углерода для исходного стабильного состава расплава чугуна. Для этого находим точки пересечения изотермы (температура чугуна 1310⁰C) с левой ветвью линии солидус и правой ветвью линии ликвидус и определяем содержание углерода в этих «жидкостях». Для рассматриваемого случая жидкость Ж¹ будет содержать 1,27%C, а Ж² – 4,65%C.

Далее с помощью правила отрезков на прямой 1,27%C–4,65%C находим, что для исходного расплава чугуна с 4,48%C общее количество низкоуглеродистых частиц (Ж¹) составляет 5,03%, а высокоуглеродистых (Ж²) – 94,97%. При этом следует учитывать, что данные концентрации относятся к 98,88121% расплава, т.к. остальную часть занимают неметаллические частицы.

Ранее нами было показано [13], что кремний растворяется в безуглеродистых частицах низкоуглеродистой жидкости Ж¹, а марганец – в Fe-C частицах высокоуглеродистой жидкости Ж². Поскольку температура исходного расплава чугуна 1310⁰С ниже температуры полиморфного $\gamma \leftrightarrow \delta$ превращения, то все железосодержащие частицы должны формироваться на базе молекулы железа в виде Fe₁₄. Кремний, замещая в такой частице железо, трансформирует ее в молекулу Fe_xSi.

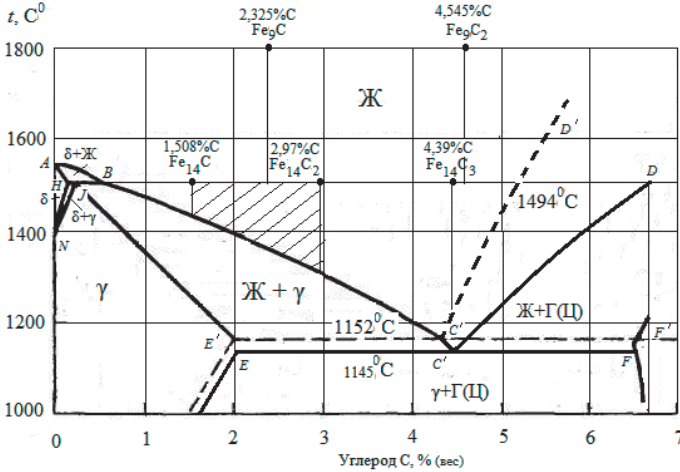


Рис.6. Совмещенная диаграмма Fe–C сплава с нанесенными данными для жидкой области для стабильного и метастабильного состояний [11].

Нами расчетным путем показано, что для малого количества Ж¹ указанные ячейки будут представлены молекулами Fe₁₀Si₄ с содержанием кремния 16,666% и в количестве 4,0488%. За вычетом этих частиц остаток Ж¹ в нашем случае составит 0,95884%, которая содержит 0,06393%С и структуру которого нужно определить. Минимальной углеродсодержащей частицей в этом случае является молекула аустенита с формулой Fe₉C. Если все 0,95884% оставшейся жидкости Ж¹ будут содержать такие частицы, то излишнее количество углерода должно содержаться в виде углеродистых частиц типа Fe₃C для метастабильных условий жидкости или в виде свободного углерода для стабильных условий. Это показывает возможность существования свободного углерода в железоуглеродистом расплаве.

Структуру этой части жидкости Ж¹_С находим с помощью следующей системы уравнений с двумя неизвестными:

$$x + y = 0,95884\%$$

$$x * 1,508 / 100 + y * 100 / 100 = 0,06393\%С,$$

где x – количество частиц Fe₁₄C;

y – количество свободного углерода;

0,95884% - количество J^1 , не содержащей молекулы $Fe_{10}Si_4$;

1,508 – содержание углерода в $Fe_{14}C$;

100 в числителе – содержание С (%масс) в свободном углероде;

0,06393%С – содержание углерода в части жидкости J^1 , не содержащей молекулы $Fe_{10}Si_4$.

Решая эту систему уравнений находим, что остаток J^1 , равный 0,95884%, имеет структуру, состоящую из 0,9088% частиц в виде $Fe_{14}C$ и 0,05023% частиц свободного углерода. При этом суммарное содержание углерода в J^1 составляет $(0,01370 + 0,05023) = 0,06393\%$.

Высокоуглеродистая жидкость J^2 , количество которой составляет 93,90749%, содержит 4,41129% углерода, и 1,03464% марганца. Марганец растворяется в Fe–C частицах, которыми для стабильных условий являются частицы $Fe_{14}C_3$. Замещая в этих частицах железо марганец трансформирует их в $(Fe_xMn_y)_{13}C_3$. По предварительным расчетам эта частица, вероятнее всего, будет иметь вид $Fe_{13}MnC_3$, с весовым содержанием 6,713%Mn и 4,396%С.

Тогда для 1,03464%Mn потребуется 15,40789% частиц в виде $Fe_{13}MnC_3$, которые будут суммарно содержать 0,067733%С. Оставшиеся 78,4996% J^2 будут содержать 3,73387%С. Согласно достроенной части диаграммы (рис.6) J^2 в стабильных условиях состоит из частиц Fe_3C и свободного углерода, количество которых определяем с помощью системы уравнений с двумя неизвестными:

$$x + y = 78,4996\%J^2$$

$$x * 4,39 / 100 + y * 100/y = 3,73387\%С,$$

где x – количество частиц $Fe_{14}C$ (%);

y – количество свободного углерода $C_{свб}$;

4,39 – содержание углерода в частицах Fe_3C ;

100 в числителе – содержание С (%масс) в свободном углероде.

Решая эту систему уравнений находим, что количество частиц $Fe_{14}C_3$ в « J^2 » составляет 78,19865% и они содержат 3,43292%С, а количество $C_{свб}$ – 0,30095% $C_{свб}$. Суммарно в этих двух видах частиц содержится $(3,43292 + 0,30095) = 3,73387\%С$.

Таким образом, определены все виды частиц и их количество, составляющих структуру жидкого чугуна (№1, табл.2) в стабильных условиях при температуре 1310⁰С. Рассчитанная структура жидкого чугуна ($J_ч$) представлена ниже в виде структурной формулы.

По приведенной методике рассчитаны структуры и остальных пяти сплавов, приведенных в табл.2. Следует отметить, что при расчете расплавов выше температуры полиморфного $\gamma \leftrightarrow \delta$ превращения железоуглеродистые частицы базируются на основе ячейки Fe_9 (δFe). Вкратце покажем это на примере конечной стали №6 (табл.2), содержащей 0,33%С и с температурой 1630⁰С. В структуре этой жидкой стали будут присутствовать все те же виды неметаллических частиц: Fe_3P , FeS , CO , MnO , SiO_2 ,

FeO, количественные составы которых будут отличаться от частиц в жидком чугунае.

Зная содержание фосфора и серы в расплаве (табл.2) определяем количество частиц Fe_3P и FeS . Для определения количества остальных частиц неметаллических включений определяем равновесное содержание кислорода при данной температуре и содержанию углерода в стали. Предварительно находим соотношение железа к углероду, марганцу и кремнию, чтобы определить содержание кислорода, содержащегося в соответствующих окислах этих элементов CO , MnO , SiO_2 . Вычитая их общего равновесного содержания кислорода в расплаве количество кислорода, содержащегося в указанных частицах, находим содержание кислорода в составе частиц FeO . Исходя из содержания кислорода и содержания химических элементов в расплаве определяем количество каждого из видов окислов и структуру жидкости. Структуру жидкости определяем аналогично приведенному выше расчету для жидкого чугуна. В расчетах принято, что основу железосодержащих частиц составляет молекула δFe в виде Fe_9 , которая под действием кремния трансформируется в частицу Fe_8Si в составе низкоуглеродистой жидкости Ж¹, а под действием марганца – в частицу Fe_8MnC_2 в составе высокоуглеродистой жидкости Ж². Следует заметить, что фактически частица Fe_9 является частью молекулы Fe_{14} , однако по сути это качественно не меняет представленных результатов расчета.

Для всех составов чугуна и стали, приведенных в табл.2, аналогичным образом рассчитаны структуры расплавов, которые представлены в следующем виде:

$$Ж_4 (№1) = 0,41084\% Fe_3P + 0,088\% FeS + 0,01137\% CO + 0,00692\% MnO + 0,00189\% SiO_2 + 0,59977\% FeO + 4,01488\% Fe_{13}Si + 0,90861\% Fe_{14}C_3 + 15,40789\% Fe_{13}MnC + 78,19865\% Fe_{14}C_3 + 0,35118\% C_{свб}.$$

$$Ж_4 (№2) = 0,295\% Fe_3P + 0,091\% FeS + 0,01017\% CO + 0,00338\% MnO + 0,00069\% SiO_2 + 0,6242\% FeO + 6,47084\% Fe_{13}Si + 14,6808\% Fe_{14}C + 7,407\% Fe_{13}MnC_3 + 70,09558\% Fe_{14}C_3 + 0,32146\% C_{свб}.$$

$$Ж_4 (№3) = 0,205418\% Fe_3P + 0,082499\% FeS + 0,01022\% CO + 0,00255\% MnO + 0,00034\% SiO_2 + 0,68023\% FeO + 2,46544\% Fe_{13}Si + 7,50799\% Fe_{14} + 18,85754\% Fe_{14}C + 5,18273\% Fe_{13}MnC_3 + 64,51448\% Fe_{14}C_3 + 0,49056\% C_{свб}.$$

$$Ж_4 (№4) = 0,10271\% Fe_3P + 0,088\% FeS + 0,00763\% CO + 0,00186\% MnO + 0,00013\% SiO_2 + 0,70898\% FeO + 0,67902\% Fe_8Si + 45,81426\% Fe_9 + 1,6757\% Fe_9C + 2,38153\% Fe_8MnC_2 + 48,21206\% Fe_9C_2 + 0,32812\% C_{свб}.$$

$J_c (\text{№}5) = 0,10271\% \text{Fe}_3\text{P} + 0,11\%\text{FeS} + 0,00374\%\text{CO} + 0,004\%\text{MnO} + 0,00003\%\text{SiO}_2 + 0,72581\%\text{FeO} + 1,6984\%\text{Fe}_8\text{Si} + 71,77936\%\text{Fe}_9 + 1,63269\%\text{Fe}_9\text{C} + 5,1442\%\text{Fe}_8\text{MnC}_2 + 18,62949\%\text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,16957\%\text{C}_{\text{свб}}$.

$J_c (\text{№}6) = 0,05135\% \text{Fe}_3\text{P} + 0,07975\%\text{FeS} + 0,0013\%\text{CO} + 0,00378\%\text{MnO} + 0,000039\%\text{SiO}_2 + 0,99626\%\text{FeO} + 0,001697\%\text{Fe}_8\text{Si} + 92,944538\% \text{Fe}_9 + 3,61282\%\text{Fe}_9\text{MnC}_2 + 3,244955\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,063511\%\text{C}_{\text{свб}}$.

Качественно-количественное изменение этих частиц при изменении температуры во время кислородно-конвертерной плавки показано на рис.7. Изменение количества других частиц расплава (%) при изменении температуры во время кислородно-конвертерной плавки показано на рис.8.

Из приведенных на рис.7 данных следует характерная зависимость содержания кислорода от количества содержащегося в расплаве углерода и температуры. Приведенные данные подтверждают известное положение, что для кислородно-конвертерной плавки характерны три этапа, отличающиеся различной скоростью удаления углерода из расплава. Изучение динамики удаления углерода в процессе кислородно-конвертерной плавки, проведенное на промышленных плавках в 130-т конвертере показало, что эти три этапа соответствуют следующим концентрациям углерода: 1 этап – содержание углерода в пределах 4,5-3%; 2 этап – содержание углерода в пределах 3-1,5%; 3 этап – содержание углерода менее 1,5%. Эти интервалы концентраций углерода практически полностью совпадают с приведенными на диаграмме Fe-C состояния (рис.6) диапазонами изменения структурного состояния расплава $\text{Fe}_{14}\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_{14}\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_{14}\text{C}$.

Наибольшая скорость выгорания углерода наблюдается при его содержании в расплаве, равном 3-1,5%. Нанесение этого диапазона на диаграмму состояния Fe-C (заштрихованная область на рис.6) показывает, что такое поведение углерода может быть связано с изменением структурного состояния расплава, соответствующее изменению молекулы металла Fe_{14}C_2 в молекулу Fe_{14}C . По всей вероятности, при такой перестройке происходит освобождение связей углерода с железом, что позволяет кислороду легко вступать с ним в реакцию с образованием CO. Такое поведение углерода, вероятно, инициирует изменение и других структурных составляющих расплава, о чем свидетельствуют данные рис.7 и 8.

Представленные результаты позволяют высказать гипотезу, что содержание кислорода в жидких Fe-C-O сплавах зависит от структуры расплава, содержания углерода и температуры перегрева над ликвидусом.

С увеличением температуры перегрева в жидкой структуре расплава увеличивается количество FeO и уменьшается количество CO. Очевидно, что для уменьшения содержания частиц FeO в расплаве и удаления их в шлак необходимо увеличение времени выдержки расплава при высокой температуре и усиление перемешивания расплава без подачи кислорода.

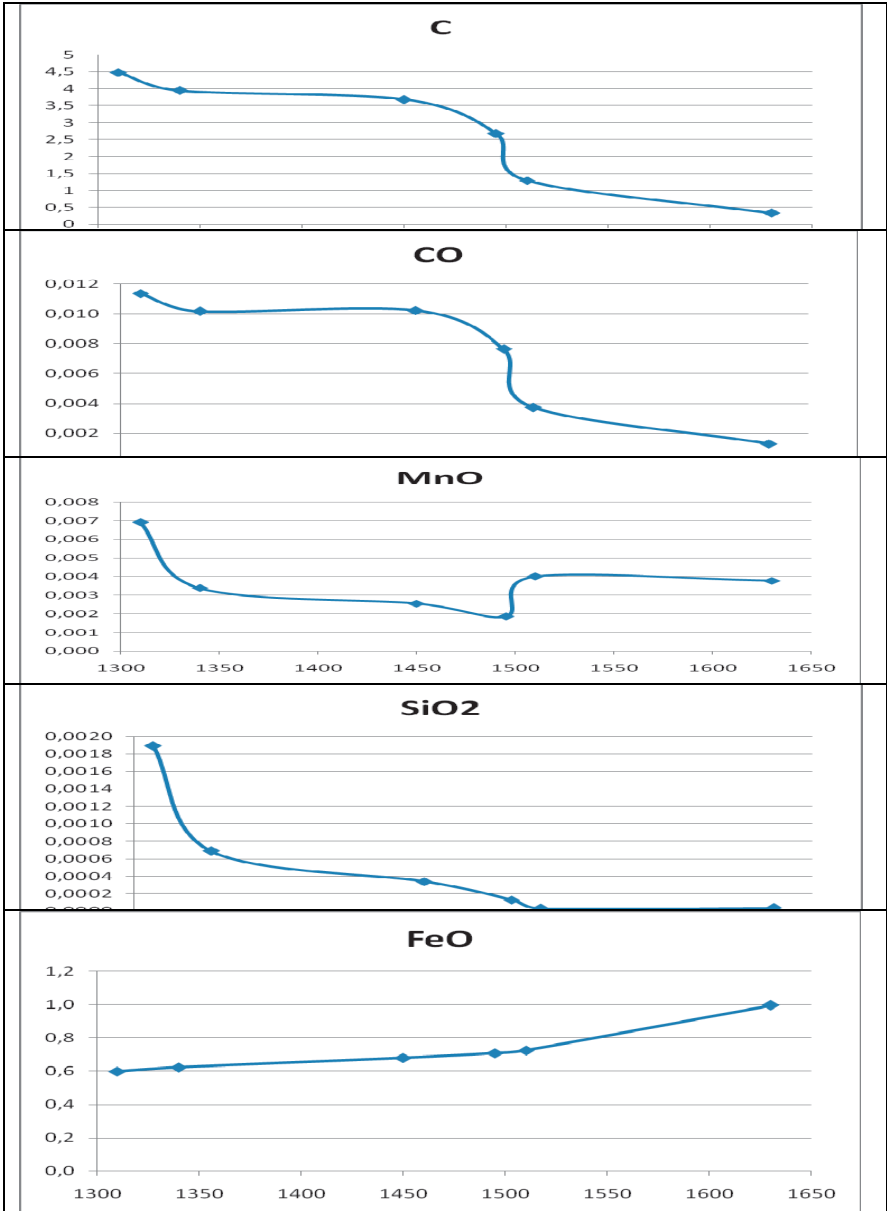


Рис.7. Изменение количества окислов (%) в расплаве при изменении температуры ($^{\circ}\text{C}$) во время кислородно-конвертерной плавки.

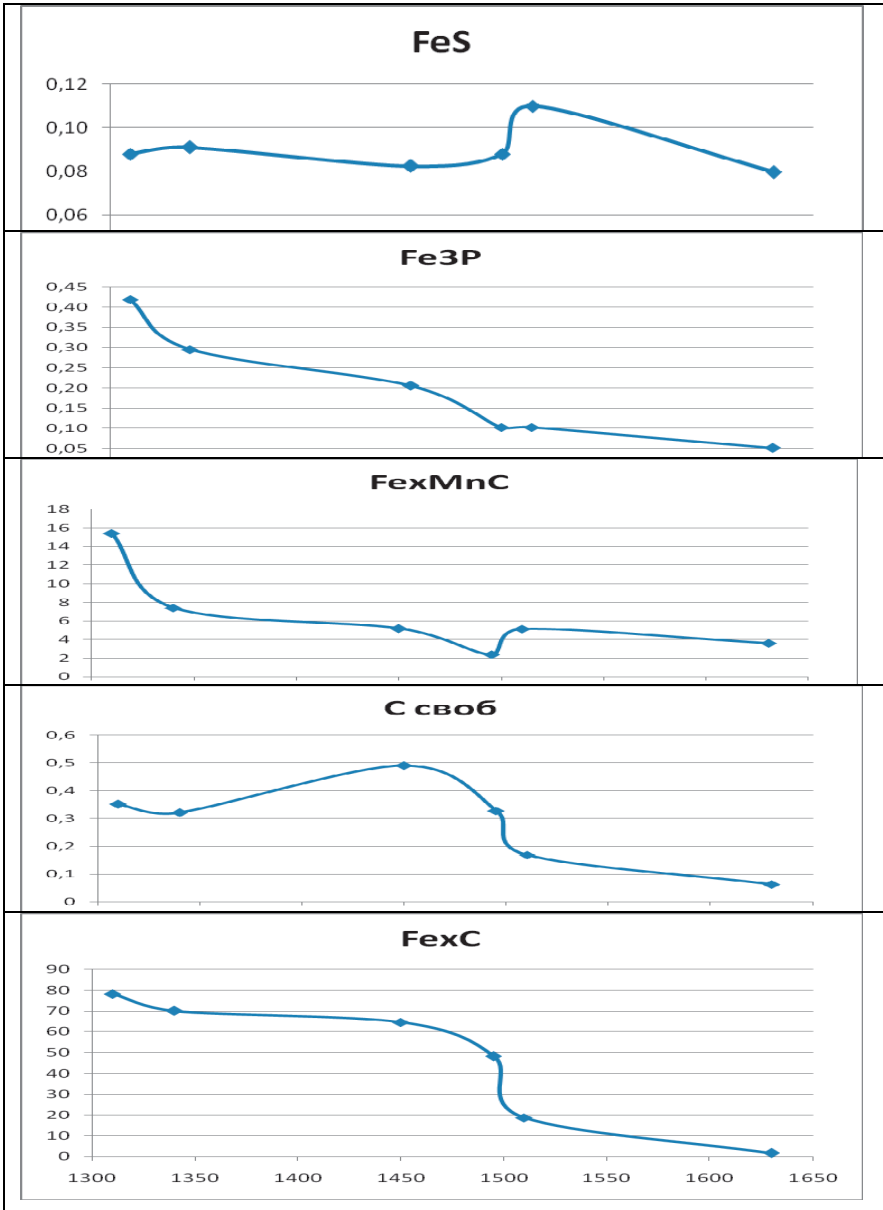


Рис.8. Изменение количества частиц расплава (%) при изменении температуры во время кислородно-конвертерной плавки (°C).

Увеличение выдержки расплава без подачи кислорода (процесс гомогенизации) позволяет создать условия для всплывания в шлак неметаллических включений и кислородсодержащих частиц. Уменьшению количества газов в стали, в т.ч. и CO, может способствовать медленное понижение температуры расплава при его кристаллизации, что будет способствовать уменьшению растворимости кислорода и приближению расплава к стабильному состоянию. Вероятно, реализация этих положений может встретить известные трудности в кислородно-конвертерном производстве, однако их рациональное сочетание будет способствовать повышению качества и уменьшению газонасыщенности стали.

Заключение. Таким образом, представленная методика позволяет рассчитывать качественно-количественную структуру как чистых Fe-O, так и Fe-C-O сплавов при условии, что весь находящийся в жидкости кислород уходит на образование FeO, CO, SiO₂ и MnO. Основываясь на результатах проведенного анализа можно констатировать, что структура в каждый конкретный момент времени определяется физическими параметрами расплава. Для Fe-C сплавов такими параметрами являются химический состав и температура. На эти два параметра можно воздействовать технологическими параметрами плавки, к которым относятся количество и динамика подачи в расплав кислорода, введение корректирующих химический состав добавок, время обработки, условия отвода тепла.

1. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов / т.1, II – Metallurg изд. – 1962.
2. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – Наука – М. – 1971 – 292с.
3. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индебом В.Л. Современная кристаллография. Т2. «Структура кристаллов» / Наука – М. – 1979 – 360с.
4. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов / Изд-во «Мир» – М. – 1967 – 390с.
5. Akihiko K., Koin I., Kokichis S. The stability of oxygen in δ -iron. / Trans Iron and steel inst. Jap. – 1970–10, №2.
6. Ziegler M.A. / Trans. ASST-1932-v.20 – p.73-83.
7. *Металлургия* стали /В.И.Явойский, С.Л.Левин, В.И.Бабтизманский и др. – М.:Металлургия, 1973. – 816.с (с.46).
8. *Леви Л.И.* Газы в чугунах / Справочник по чугунному литью под.ред. Гиршовича Н.Г. // Ленинград. – Машиностроение. – 1978 – С.22-25.
9. *Явойский В.И.* Газы и включения в стальном слитке // М.-Металлургиздат, 1955. – 247с.
10. *Явойский В.И.* Теория процессов производства сталей // М. - Metallurgiya, - 1967. – 792с.
11. *Структура* жидкого железа и свободный углерод в Fe-C сплавах. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, В.Ф.Поляков, С.И.Семькин,

- Н.И.Падун, А.М.Шевченко // Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.21. – 2010. – С.256-265.
12. *Квазикристаллическая* ячеистая модель жидкого расплава и диаграмма Fe-C состояния. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.И.Падун, А.М.Шевченко. // Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.23. – 2011. – С.259-266.
 13. *Лучкин В.С., Корченко В.П., Тубольцев Л.Г.* Влияние кремния на структурообразование в жидких Fe-C сплавах //Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.25. – 2012. – С.166-172.
 14. *Лучкин В.С., Корченко В.П., Тубольцев Л.Г.* Влияние марганца на структурообразование жидких Fe-C сплавов при температурах металлургических перегревов //Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.26. – 2012. – С.172-180.
 15. *Влияние* фосфора на структуру жидких Fe-C сплавов. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.Л.Корченко и др. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Сб.тр.ИЧМ. – 2013 – Вып.27 – С.235-246.
 16. *Сера* в структуре жидких Fe-C сплавов. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.Л.Корченко и др. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Сб.тр.ИЧМ. – 2013 – Вып.27 – С.247-255.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук, проф. В.Ф.Поляковым*

В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, Н.И.Падун, А.А.Семікіна

Вплив кисню на структуру рідкого заліза і рідких Fe -C сплавів

Метою роботи є дослідження впливу кисню на структуру рідкого заліза та рідких Fe - C сплавів при температурах, що характерні для умов виробництва сталі. Розроблено методику якісно-кількісного аналізу рідких структур Fe-C-O. Показано, що кисень не утворює розчинів у рідких Fe-C-O сплавах і залізі, а лише хімічні сполуки у вигляді оксидів FeO, CO, MnO, SiO₂. Динаміку зміни якісно-кількісної структури рідкого металу під час плавки може бути використано для виявлення взаємозв'язку хімічного складу сталі з технологічними параметрами виплавки.

Ключеві слова: розплави заліза і сталі, розчинність кисню, якісно-кількісні структури рідкого металу, киснево-конвертерна плавка

V.S.Luchkin, L.G.Tuboltsev, V.P.Korchenko, V.F.Polyakov, N.I.Padun, A.A.Semikina

Influence of oxygen on the structure formation of liquid iron and liquid Fe-C alloys

The aim is to study the influence of oxygen on the structure of liquid Fe-C alloys. The technique of qualitative analysis of Fe-C-O liquid structures. It is shown that the oxygen in liquid form Fe-C alloys, compounds as oxides FeO, CO, MnO, SiO₂. Dynamics of changes in the qualitative structure of the liquid-metal IU during melting can be used to identify the relationship of chemical composition and technological parameters of steelmaking.

Keywords: iron and steel melts, the solubility of oxygen, the qualitative structure of the liquid metal, the oxygen-converter process