

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

СТРУКТУРНЫЕ ПРИЗНАКИ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ ЖИДКИХ ЧУГУНОВ И СТАЛЕЙ

Приведены результаты анализа структурных признаков железо-углеродистого расплава на основе диаграммы Fe–C. Рассмотрены возможные вещественные частицы, формирующие структуры жидких чугунов и сталей атомами углерода и железа и их трансформацию в процессе выжигания углерода, что позволяет оценить возможности получения сверх- и низкоуглеродистых сталей в условиях конвертерного производства.

Введение. Основным назначением сталеплавильного передела является обеспечение поставки сталей с заданным химическим составом и необходимым уровнем качества по неметаллическим включениям. Жидкий передел чугуна и сталей является также начальным звеном формирования качества готовой металлопродукции, расхода металла на ее изготовление и себестоимости. Тем не менее, до сих пор нет единых взглядов на природу и строение железоуглеродистых сплавов. Одним из наиболее интересных для практики вопросов является известное в кислородно-конвертерном процессе явление снижения способности углерода к окислению при концентрациях его ниже 0,2% (по массе) и практически полное прекращение окисления при концентрациях 0,01–0,02% [1].

Современное состояние вопроса. В настоящее время можно считать теоретически и экспериментально установленными ряд положений, которые определяют структурные признаки жидких чугунов и сталей. Важнейшими из них являются следующие:

- в жидких сплавах Fe–C сохраняется подобие ближнего порядка структуры твердых сталей при температурах, близких к точке плавления. В настоящее время признано, что при небольших перегревах над ликвидусом, характерных для металлургического производства, структура жидких металлов и сплавов на их основе ближе к кристаллической, чем к газообразной [2];

- очень возможно, что строение сплавов Fe–C не одинаково во всем диапазоне составов, имеющих практическое значение, однако окончательного ответа на этот вопрос пока нет;

- расплавленные чугуны и нелегированные стали сохраняют некоторые свойства аустенита, в частности взаимное расположение атомов в решетке аустенита [3]. При этом, атомы углерода расположены в межузлиях решетки, имеющих вид тетра- и октаэдрических пор. Наружные участки таких группировок атомов нестабильны, они разрушаются и отрываються по частям или целиком [1];

- атомы железа в жидких Fe–C сплавах взаимодействуют между собой и с атомами примесей (в т.ч. углерода), их валентные электроны полностью или частично коллективизируются, создавая в основном металлическую связь [4,5];

- внедрение атомов углерода сопровождается раздвиганием атомов железа, что вызывает определенную энергетическую напряженность, а параметры решетки аустенита увеличиваются с увеличением концентрации в нем углерода [1];

- до настоящего времени еще окончательно не установлено, в какой форме находится углерод в жидком Fe–C расплаве – в атомарной форме, в виде молекул Fe₃C или в форме ионов C⁴⁺ (или C³⁺), однако по предположению В.И.Явойского [1], существование ионов C⁴⁺ является основной формой существования углерода в пределах концентраций до 1,7–2%.

С нашей точки зрения последнее положение имеет принципиальное значение, поскольку от этого зависит поведение углерода в расплаве. Попытки многих исследователей прояснить этот вопрос с привлечением данных о структурно–чувствительных свойствах жидких расплавов не дали окончательного ответа и весьма противоречивы [1]. Прочность связи катионов C⁴⁺ или C³⁺ с расплавом, состоящим при высоких температурах почти целиком из катионов Fe²⁺, должна быть слабой и уже при невысоких концентрациях углерода часть атомов (или ионов) углерода должны выделяться в отдельные группировки, чего не наблюдается при исследовании микроструктуры низкоуглеродистых сталей. В то же время, затрудненное окисление углерода при низких концентрациях, по нашему мнению, свидетельствует о достаточно стабильной форме существования образования Fe₃C, окруженного большим количеством атомов Fe, т.е. образования Fe_nC. По типу этого образования в металле могут находиться соединения железа с другими химическими элементами чугуна и стали, а их свойства могут являться признаками наследственности, передаваемыми металлом в процессе технологического цикла жидкой и твердой переработки.

Целью настоящей работы является выявление структурных признаков наследственности жидких чугунов и сталей, которые позволяют получить представление о структуре жидкого металла.

Для выявления структурных признаков наследственности, которые передаются от жидких чугунов и сталей и формируют свойства готовой продукции в процессе дальнейшей обработки, рассмотрим диаграмму состояния железо–углерод (Fe–C) (рис.1) в пределах концентраций углерода в сплавах, составляющих 0–6,67% (мас.). При этом будем исходить из того, что при небольших перегревах над линией ликвидуса структура жидкости достаточно близка к структуре металла в твердом состоянии [3]. Координаты основных точек диаграммы Fe–C приведены в таблице.

Согласно представленным в работе [4] данным в жидком металле должны наблюдаться три вида жидких растворов углерода в железе: Ж_δ,

J_{γ} и J_{ϵ} , представленные на Fe–C– диаграмме (рис.1) заштрихованными участками. Вещественными частицами жидкостей в этих случаях должны являться δ -феррит, аустенит и раствор углерода в ϵ – феррите. Каждой из указанных жидкостей соответствует определённый интервал массовой концентрации углерода в сплаве, частично перекрывающийся двумя соседними на диаграмме жидкостями. Эти вещественные частицы могут оказывать решающее влияние на формирование качества металла при его последующей обработке и их можно отнести к существенному признаку наследственности.

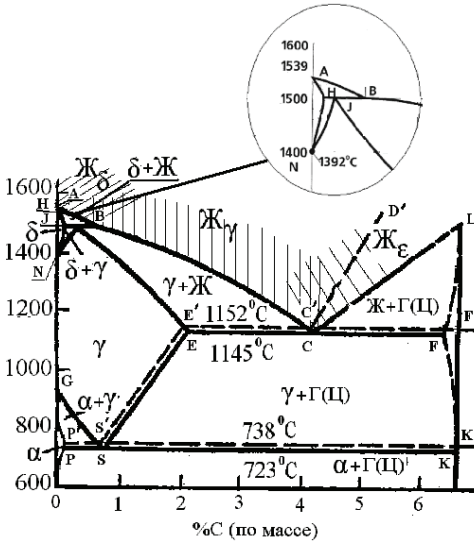


Рис.1. Диаграмма состояния Fe–C.

Таблица. Координаты основных точек диаграмм Fe–C.

Стабильное равновесие			Метастабильное равновесие		
точка	температура, град С	C, %	точка	температура, град С	C, %
A	1539	0,00	A	1539	0,00
B	1494	0,53	B	1494	0,53
C'	1152	4,26	C	1145	4,30
N	1400	0,00	N	1400	0,00
H	1494	0,08	H	1494	0,08
J	1494	0,16	J	1494	0,16
E'	1152	2,01	E	1145	2,03
G	910	0,00	G	910	0,00
S'	738	0,68	S	723	0,80
P'	738	0,023	P	723	0,025
Q'	20	0,000	Q	20	0,000

В первом приближении рассмотрим возможные вещественные частицы, формирующие структуры жидких чугунов и сталей только атомами углерода и железа. В соответствии с диаграммой Fe–C линией ликвидус, выше которой все возможные в черной металлургии чугуны и стали находятся в жидком состоянии, является ломаная ABC'D' для стабильных условий или ABCD для метастабильных. Наряду с указанной на этой диаграмме, существуют три линии, выше которых наряду с твердыми кристаллами появляется жидкость, в связи с чем их можно назвать линиями «первичного расплавления». Это линии HJB и JE'(E) для сталей, и E'C'D'(ЕСД) – для чугунов. Линия HJB соответствует перитектической реакции при плавлении $\gamma \rightarrow \delta + \text{Ж}$ для сталей при постоянстве температуры в 1494°C , а линия E'C'D'(ЕСД) – эвтектической реакции $\text{Ж} \rightarrow \gamma + \text{Г}$ ($\text{Ж} \rightarrow \gamma + \text{Ц}$) для чугунов при постоянстве температуры 1152°C (1145°C). Особенностью линии E'C'D'(ЕСД) является наличие точки C' (C), характерной для чугунов эвтектического состава, выше которой чугун будет находиться в жидком состоянии, в то время как остальные до- и заэвтектические чугуны будут находиться в твердо-жидком состоянии.

В эвтектических чугунах с содержанием углерода 4,26% (4,30%) расплавление начнется при температуре 1152°C (1145°C) для стабильной $\gamma + \text{Г}$ (аустенито-графитной) или метастабильной $\gamma + \text{Ц}$ (аустенито-цементитной) эвтектики с образованием жидкости, состоящей из вещественных частиц с признаками твердых γ и Г(Ц) фаз. При этом, γ -фаза является раствором углерода в γ -феррите, называемом аустенитом.

Для доэвтектических чугунов, содержащих менее 4,26%(4,30%) углерода после расплавления эвтектики начинается процесс плавления кристаллов избыточного аустенита, который закончится выше линии ликвидус BC'(BC), рис.1. Для заэвтектических чугунов (более 4,26–4,30% углерода) выше температуры эвтектического плавления начинается процесс плавления избыточного графита (цементита), который закончится выше линии ликвидус C'D'(CD), рис.1. Таким образом, для структуры жидких чугунов любого состава должно быть характерно наличие вещественных частиц с признаками аустенита и графита (цементита).

Анализ расплавления сталей по Fe–C диаграмме показывает следующее. При содержании углерода свыше 0,53% (точка В на рис.1) образующаяся при расплавлении структура должна состоять из вещественных частиц с признаками аустенита. При содержании углерода в стали ниже 0,53% структура получаемой при расплавлении жидкости должна состоять из вещественных частиц с признаками δ -феррита (раствор углерода в δ -феррите).

Таким образом, железоуглеродистые сплавы в зависимости от содержания в них углерода и условий стабильности при расплавлении могут содержать в структуре вещественные частицы с признаками следующих фаз, характерных для диаграммы состояния Fe–C сплавов: δ -феррит, аустенит, цементит и графит.

Наличие подобных вещественных частиц в структурах жидких Fe–C сплавов подтверждается литературными данными. Так, в [6] наблюдали группировки в виде Fe_nC –карбида с содержанием углерода $\sim 17,4\%$ массовых долей, а также γ –кластерные образования с различной концентрацией углерода в γ –Fe. В [7] указывается на наличие в жидких Fe–C сплавах $\gamma \rightarrow \delta$ превращения. В довольно многочисленных источниках для структур жидких чугунов отмечается наличие графита.

Особо следует отметить установленное [8] для структур жидких и твердых чугунов и сталей наличие свободного углерода в виде молекулярных образований – фуллеренов (от сфероподобных до сферических). Эти вещественные частицы, как обязательно присутствующие, необходимо учитывать в структуре жидких чугунов и сталей.

Минимальным по размерам «строительным материалом» для вещественных частиц с признаками δ –феррита, аустенита и цементита должны быть атомы железа и углерода, а для графита и фуллеренов – атомы углерода. Вещественным признаком частиц является ближний порядок, характерный для их кристаллических решеток на уровне элементарных ячеек. Элементарные ячейки, в свою очередь, определяют количество атомов в минимально возможной по размерам вещественной частице – микрокластере.

Дельта феррит, являющийся высокотемпературной модификацией α –феррита, представляет собой раствор углерода в δ –железе с элементарной ячейкой в виде объемно–центрированного куба (ОЦК). Аустенит является раствором углерода в γ –Fe с элементарной ячейкой в виде гранцентрированного куба (ГЦК). В кристаллическом состоянии углерод располагается в межузельных порах таких ячеек, имеющих формы октаэдра и тетраэдра для обоих типов решетки. При этом, согласно [5], радиус искаженной октаэдрической поры в δ –железе с ОЦК решеткой равен 0,154 г (радиуса составляющих ее плотноупакованных атомов–шаров), а радиус тетраэдрической поры в этом случае равен 0,291 г.

Аналогичные параметры для γ –Fe с ГЦК решеткой составляют соответственно 0,41 и 0,225 г. При этом, ни в одну из пор атом (ион) углерода не вписывается, в связи с чем авторы [4] связывают растворимость углерода в железе с дефектностью кристаллической решетки последнего. При этом, с ростом температуры эта дефектность должна увеличиваться, а главное – увеличиваться размер пор. Это дает возможность атому (иону) углерода располагаться в самых больших порах – тетраэдрических для δ –феррита и октаэдрических для аустенита. Таких максимальных по размерам пор как для ОЦК, так и для ГЦК решетки – четыре, которые и будут заполняться углеродом в первую очередь.

Таким образом, наряду с атомами углерода и железа минимальным «строительным» элементом – микрокластером вещественной частицы (кластера) с признаками δ –феррита является тетраэдрический Fe–C комплекс, состоящий из четырёх атомов железа, металлически связанных с

одним атомом углерода. Очевидно, этот микрокластер является изначальным для последующего образования октаэдрического микрокластера, в свою очередь являющегося «строительным» элементом вещественной частицы с признаками аустенита. При этом, октаэдрический микрокластер состоит из 6 атомов железа, также металлически связанных с одним атомом углерода.

К Fe–C частицам относится и наблюдаемый в железоуглеродистых сплавах цементит – или карбид железа Fe_3C , содержащий 6,67% масс. углерода. Атом углерода по данным [4,5] располагается в трёхгранной призматической поре (рис.2), образуемой элементарной ячейкой орторомбической решётки цементита. Атом углерода окружён шестью ближайшими атомами железа с гетеродесмичностью Fe–C связей: четырьмя ковалентными и двумя металлическими. Это позволяет выделить в качестве структурного элемента тетраэдрический Fe–C комплекс с четырьмя ковалентными связями атома углерода с атомами железа в решётке цементита.

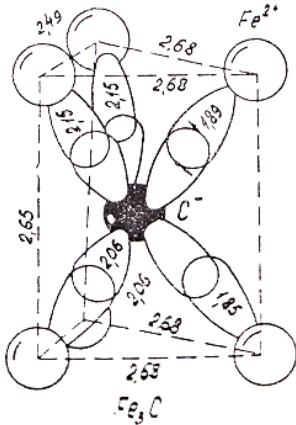


Рис.2. Трёхгранная призматическая пора с атомом углерода в цементите.

Приведенное свидетельствует о том, что основным «строительным материалом» для образования более крупных Fe–C частиц с признаками δ -феррита, аустенита и цементита, помимо атомов железа и углерода, являются тетраэдрические Fe–C микрокластеры, состоящие из 4 атомов железа и одного атома углерода.

Ранее указывалось, что наряду с углеродом, связанным в Fe–C вещественными комплексами (δ -ферритом, аустенитом и цементитом), в жидких Fe–C сплавах наблюдается свободный углерод в виде фуллеренов и графита.

Образование отдельных атомов углерода, микрокластеров углерода C_2 – C_6 и стабильных фуллереновых кластеров C_n , где n равно 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82 и т.д. происходит в процессе испарения графита. Размеры этих соединений увеличиваются с понижением температуры подсистем. Здесь необходимо отметить, что распад графита, имеющего свою структуру, на частицы (фуллерены) с отличающейся структурой, невозможен [10]. Поэтому графит должен распадаться с образованием более мелких молекул C_n , которые являются строительным материалом (кластерами и фракталами) для фуллеренов. Подобным «строительным материалом» для фуллеренов являются микрокластеры C_2 и C_3 [11], взаимодействие которых между собой приводит к созданию более углеродистых молекул – кластеров C_5 и C_6 , образующих пентагональные и гекса-

гональные грани при формировании фракталов (различных сфероподобных элементов), из которых строятся более крупные, оцениваемые нанометрами, фуллерены. При распаде фуллеренов должен наблюдаться обратный процесс.

Таким образом, наряду с атомами углерода, мельчайшими строительными частицами как для графита, так и для фуллеренов являются микрокластеры C_2 и C_3 , взаимодействие которых между собой и атомами углерода приводит к образованию кластеров C_5 и C_6 , при этом последний является составной частью как фуллеренов, так и графита.

Определив таким образом типы возможных вещественных частиц для жидких Fe–C сплавов и их строение при минимально возможном количестве атомов, рассмотрим насколько это согласуется с промышленными процессами выплавки чугуна и стали из традиционных шихтовых материалов для доменного и конвертерного производств. При этом формирование жидких структур будем рассматривать только за счет железа и углерода с привлечением диаграммы состояния Fe–C сплавов без учета влияния примесей.

Основными компонентами шихты доменного производства являются железорудные материалы и кокс. Соотношение этих компонентов по диаметру печи на различных горизонтах их твердого состояния различно. Аналогичная неравномерность наблюдается и для распределения температуры. Восстановление железа из его окислов осуществляется за счет атомарного углерода, выделяемого при нагревании кокса. При этом из кокса выделяются фуллерены, в сопровождении микрокластеров C_2 и C_3 [9–13]. В свою очередь, фуллерены распадаются на составляющие их фракталы, а последние – на микрокластеры C_2 и C_3 и атомарный углерод. Из-за указанной гетерогенности шихты и неравномерности ее прогревания процесс распада фуллеренов в каких-то объемах печи может сопровождаться противоположными процессами – образованием новых фуллеренов.

Таким образом, с нагреванием из кокса выделяются атомы углерода и микрокластеры C_2 и C_3 , упомянутые ранее как мельчайший строительный материал для фуллеренов и графита.

С появлением активированных атомов углерода возникает возможность восстановления железа из окислов с его последующим науглероживанием и плавлением. Представить такую последовательность реакций для твердого железа с температурой плавления в 1539°C при температурах доменного производства в $1350\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ невозможно. К тому же, наблюдаемое диффузионное насыщение железа углеродом в твердом состоянии идет со сравнительно небольшой скоростью. Поэтому можно предположить, что указанные реакции осуществляются со скоростями диффузии углерода на порядок выше в железосодержащих жидкостях с низкой температурой плавления. Такими жидкостями в доменном процессе являются вюстито–сульфидная и вюстито–фаялитная эвтектики, образующиеся за

счет сопутствующих примесей в компонентах шихты: серы из кокса; кремния из железорудных материалов. Температура плавления вюститосульфидной эвтектики в зависимости от вида и количества других примесных элементов колеблется в пределах 960–988⁰С, а вюстито-фаялитной эвтектики – 1175⁰С [14]. В указанных жидкостях вещественные частицы в виде низшего окисла, сульфида и силиката железа с огромной скоростью взаимодействуют с углеродом, обеспечивая одновременно как процесс восстановления, так и науглероживания железа. Появление первых таких капель жидкости способствует, как катализатор, прохождению основных для доменного производства химических процессов.

Уже на стадии восстановления вюстита и науглероживания железа, наряду с образующимися атомами железа, в первую очередь при избытке углерода, должны образовываться минимальные Fe–C соединения, которыми, как установлено ранее, должны быть тетраэдрические Fe–C микрокластеры.

По мере увеличения степени науглероживания из указанных тетраэдрических микрокластеров вначале формируются вещественные частицы в виде кластеров и других последовательно увеличивающихся частиц с признаками δ-феррита, в которых тетраэдрические пустоты заполняются углеродом. Процесс последовательного науглероживания на этой стадии приводит к снижению температуры плавления (кривая АВ на рис.1), что свидетельствует об ослаблении сил взаимодействия между атомами [5]. В свою очередь происходит рост октаэдрических пор до размеров, позволяющих разместиться в них атомам (ионам) углерода. При этом предельная растворимость углерода в образующихся вещественных частицах δ-феррита, составляющая при 1494⁰С 0,53% (мас.) (точка В на рис.1), должна быть, очевидно, несколько выше. Достигнув этой предельной растворимости, δ-феррит должен превратиться в γ-аустенит, в котором растворимость углерода увеличивается до 2,01–2,03% (точки Е' и Е на рис.1) за счет роста размеров октаэдрических пор в δ-феррите. При этом, в жидкости должны одновременно присутствовать тетраэдрические Fe–C микрокластеры, вещественные частицы с признаками δ-феррита и вещественные частицы с признаками аустенита, количественное соотношение которых по мере науглероживания будет изменяться в пользу аустенитных частиц.

Достигнув предельного насыщения, аустенитные частицы, взаимодействуя с тетраэдрическими Fe–C микрокластерами и частицами δ-феррита, начнут образовывать вещественные частицы типа цементита Fe_nC, количество углерода в которых будет непрерывно увеличиваться. При этом образование вещественных частиц будет происходить в условиях ослабления межатомных связей (понижение температуры плавления) в процессе науглероживания расплава от 2,03 до 4,3% углерода (линия ЕС на рис.1). В этом случае должна наблюдаться трансформация ближнего порядка расположения атомов в вещественных частицах от ОЦК и ГЦК к

орторомбическому, а пор – от тетраэдрических и октаэдрических к призматическим [15], в которых и располагаются атомы углерода. Указанные изменения приводят к образованию вещественных частиц цементитного типа – Fe_nC . Этот процесс продолжается и при дальнейшем последовательном науглероживании $Fe-C$ жидкости сверх 4,3%, т.е. в области заэвтектических чугунов с увеличением сил межатомных связей, поскольку температура плавления этих сплавов повышается (линия СД на рис. 1).

Предельная растворимость углерода в жидких $Fe-C$ сплавах, согласно [16], в интервале температур 1152–2000⁰С определяется уравнением
% растворимости $C_{max} = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} T$ (°С)

Подставляя в данное уравнение указанные выше температуры получаем максимально возможную растворимость углерода: 3,604% для температуры 1116⁰С и 6,44% для температуры 2000⁰С.

Подобные содержания углерода возможны только в вещественных $Fe-C$ частицах типа цементитных – Fe_nC , что свидетельствует о них как о жидких растворах углерода в железе. В связи с этим, количество менее углеродистых $Fe-C$ частиц будет непрерывно уменьшаться за счет последовательно появляющихся более высокоуглеродистых.

Таким образом, последовательное науглероживание железа в процессе доменной плавки можно представить как последовательное образование тетраэдрических $Fe-C$ микрокластеров и их последующее превращение в вещественные частицы по схеме: тетраэдрические $Fe-C$ микрокластеры → δ -ферритные вещественные частицы → γ -аустенитные вещественные частицы → вещественные частицы цементитного типа – Fe_nC . При этом каждая из указанных вещественных частиц по мере науглероживания будет отличаться содержанием углерода вплоть до максимально растворимого в ней. Следует также отметить, что строительным материалом каждой последующей более высокоуглеродистой $Fe-C$ частицы являются все типы ранее образовавшихся менее углеродистых частиц.

Необходимо также сказать, что каждый тетраэдрический $Fe-C$ микрокластер «достраивается» атомами и микрокластерами железа (очевидно в виде элементарных ячеек соответствующих решёток) до размера частицы, обладающей признаками того или иного вещества: δ -феррита, аустенита, цементита.

Поскольку для δ -феррита соотношение атомов углерода и железа при температуре 1494⁰С составляет 1:180 [5], находим количество элементарных ячеек ОЦК решётки на один атом углерода $180:9=20$, где 9 – количество атомов железа в ОЦК решётке. В свою очередь, параметр такой элементарной решётки (а) составляет 2,867 Å, или 0,2867 нм. Таким образом, вещественную частицу δ -феррита, содержащую один атом углерода размером $a=0,2867$ нм \times $20=5,734$ нм можно считать его возможным минимальным кластером. С учётом того, что на одну элементарную ячейку ОЦК решётки приходится 4 октаэдрические поры из 80 пор ($4 \times 20=80$) в этом кластере атомом углерода будет занята лишь одна из них. С увели-

чением содержания углерода в сплаве происходит последовательное заполнение этих пор атомами углерода, приводящее к превращению δ -феррита в аустенит ($\delta \rightarrow \gamma$ превращения), т.е. в раствор углерода в γ -железе (с ГЦК решёткой). Максимальная растворимость углерода в аустените составляет 2,03% (масс.), или $2,03 \cdot 12 \text{ г/Моль} = 24,36 \text{ г/Моль}$, где 12 г/Моль – относительная атомная масса углерода или $24,36 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 146,69 \cdot 10^{23}$ шт. атомов, где $6,022 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

Аналогичными расчетами для железа количество его атомов в этом случае составляет $33038,62 \cdot 10^{23}$, а соотношение углерода к железу равно 1:225. Такое количество атомов железа составляет (225:14, где 14 – количество атомов в ГЦК решетке) 16 элементарных ячеек с ребром куба $a = 3,656 \text{ \AA}$ или 0,3656 нм. Максимальный размер аустенитного кластера составляет 5,8496 нм. При этом, из 64 возможных пор (16·4, где 4 – количество октаэдрических пор на одну ГЦК ячейку) атомом углерода также будет занята только одна из них.

Последующее заполнение пор аустенитной решетки приведет к образованию раствора цементитного типа Fe_nC с максимальным содержанием в нем углерода, равным 6,67% (мас.). Расчет аналогично проведенному для аустенитных вещественных частиц показывает, что при таком содержании углерода в цементитной частице на один атом углерода приходится 3 атома железа, или 1 элементарная ячейка с 12 атомами железа. Поскольку каждая элементарная ромбическая ячейка железа в этом случае содержит по 4 атома углерода, то минимально возможное количество пор в ней равняется 4. В этом случае все возможные поры заняты и дальнейшее растворение углерода в цементите невозможно.

Содержание углерода 6,67% (мас.) определено для цементита в твердом состоянии. Однако, как указывалось ранее, расчеты по [16] для жидкого состояния при температурах 1152 и 2000⁰С показывают содержание углерода 3,604 и 6,44% (мас.), что значительно ниже 6,67% (особенно для температуры 1152⁰С). При этих температурах на один атом углерода приходится соответственно 10,402 элементарных ячейки при 41,608 порах и 5,650 элементарных ячеек при 22,6 порах.

Все сказанное ранее о цементите свидетельствует в пользу точки зрения о нем как о растворе углерода в железе. На это указывает также и «остаток» металлических связей, пришедших из менее углеродистых растворов (δ -феррита и аустенита) и составляющих 2 из 6 в поре, имеющей вид трехгранной призмы.

При параметрах орторомбической решетки цементита, равных: $a - 4,5144 \text{ \AA}$ (0,45144 нм); $b - 5,0787 \text{ \AA}$ (0,50787 нм); $c - 6,7287 \text{ \AA}$ (0,67287 нм), минимальный размер вещественной частицы при температуре 1152⁰С будет составлять 4,696x5,283x6,999 (нм), а при температуре 2000⁰С – 2,551x2,869x3,802 (нм).

Таким образом, структура всех жидких чугунов, в т.ч. и чугунов доменного производства в виде Fe–C комплексов, должна всегда состоять из

тетраэдрических Fe–C микрокластеров и вещественных частиц δ -ферритного, аустенитного и цементитного видов с их соотношением, соответствующим содержанию углерода в сплавах.

Образующаяся в процессе доменной плавки жидкость является гетерогенной, с разными концентрационными отличиями по химсоставу в отдельных микрообъемах одного объема и, тем более, в разных объемах (каплях) жидкости в начальные периоды плавления шихты. В связи с этим, в разных объемах (микрообъемах) может одновременно наблюдаться образование различных вещественных частиц из тетраэдрических Fe–C микрокластеров, которые являются структурным элементом для каждого из них. Очевидно, подобные концентрационные флуктуации при «сверхвысоких» содержаниях углерода способствуют образованию химического соединения или промежуточной фазы, что до сих пор окончательно не установлено, в виде карбида железа (Fe_3C) с постоянством состава массовой доли углерода, равной 6,67%.

Наряду с гетерогенностью по виду слагающих жидкости вещественных частиц, в образующейся жидкости должна наблюдаться и гетерогенность по размерам – их иерархия. При этом Fe–C частицей минимального размера всегда (для любых чугунов и температур их жидкого состояния) будут тетраэдрические микрокластеры. Максимальный размер вещественных частиц будет ограничен температурой жидкого чугуна (с понижением температуры расплава их средний размер увеличивается).

Вместе с Fe–C частицами в структуре жидких чугунов должен присутствовать, как это было отмечено ранее, свободный углерод в виде активированных атомов, микрокластеров C_2 и C_3 , углеродных молекулярных фракталов, фуллеренов и графита.

Из всех перечисленных вещественных частиц особое внимание привлекают высокоуглеродистые Fe–C частицы цементитного типа – Fe_nC и многоатомные углеродные соединения в виде фракталов, фуллеренов и графита, в первую очередь из-за их возможного поведения в процессе кристаллизации.

При этом следует учитывать, что жидкие гетерогенные системы, подобные чугунам, являются самоорганизующимися и самостабилизирующимися термодинамически нестабильными системами [17,18]. В процессе кристаллизации подобных систем работает принцип скорости проявления энтропии, в соответствии с которым система выбирает из нескольких возможных тот путь, который обеспечивает наиболее быстрые превращения (реакции), даже если это приводит к образованию менее стабильных систем, чем те, которые соответствуют максимальному выигрышу в свободной энергии [19]. Этим и объясняются различные структурные признаки чугунов: серых, белых и половинчатых.

Таким образом, для различных условий кристаллизации (различных скоростей теплоотвода) следует рассматривать возможные варианты поведения указанных высокоуглеродистых частиц жидкости, ответственных

за структурные признаки твердых чугунов. Предлагаемая структура жидких, в т.ч. доменных, чугунов в виде вещественных Fe–C частиц и свободного углерода не противоречит существующей теории кристаллизации чугунов, опирающейся на диаграммы стабильного и метастабильного состояния Fe–C сплавов.

Рассмотрим возможный процесс трансформации структуры жидких передельных чугунов при конвертерном производстве стали, для которого чугуны являются основным компонентом шихты. Этот процесс является обратным ранее рассмотренному науглероживанию доменных чугунов. По Fe–C комплексам он должен идти в направлении от вещественных частиц цементитного типа к тетраэдрическим микрокластерам, т.е. по схеме: «частицы цементитного типа Fe_nC → частицы аустенитного типа → частицы δ -ферритного типа → тетраэдрические микрокластеры. Происходящее в результате реакции окисления удаление углерода из жидкого металла будет сопровождаться переходом более углеродистых частиц в менее углеродистые. Свободный углерод, имеющийся в структуре жидкого передельного чугуна, будет трансформироваться по схемам:

А) графит → микрокластеры $C_2 - C_6$ → атомарный углерод;

Б) графит → фуллерены → фракталы → микрокластеры $C_2 - C_6$ → атомарный углерод.

Атомарный углерод, как и выделяющийся из Fe–C комплексов, будет удаляться из жидкости за счет той же реакции окисления. По мере выгорания углерода среднее его содержание в расплаве будет снижаться, а силы взаимодействия между атомами – сначала ослабевать для расплавов заэвтектического состава, а потом увеличиваться для доэвтектических расплавов и сталей, о чем свидетельствуют их температуры плавления (рис.1). На начальных стадиях обезуглероживания расплава (от концентрации углерода 4,5% до 4,26–4,3%) в первую очередь будет выгорать избыточный для чугунов заэвтектического состава свободный углерод в виде графита и выделяемый из Fe–C частиц цементитного типа. При этом соотношение высокоуглеродистых частиц (графит–цементит) к аустенитным частицам будет изменяться в пользу последних, т.е. будет уменьшаться. Аустенитные же частицы будут характеризоваться максимально возможной насыщенностью углеродом, составляющей 2,01–2,03% его массовых долей.

Последующее выжигание углерода из расплава от 4,26 до 2,01–2,03% будет сопровождаться теми же процессами с появлением «избыточных» частиц аустенитного типа и для условий равновесия и гомогенности жидкости структура расплава с содержанием углерода 2,01–2,03% должна была бы состоять только из Fe–C частиц аустенитного типа. Однако, для условий гетерогенности и термодинамической нестабильности, в т.ч. и для обсуждаемого конвертерного производства, процессы обезуглероживания одних вещественных частиц должны всегда сопровождаться процессами науглероживания других, в связи с чем структура всех жидких

промышленных Fe–C сплавов всегда будет представлена одними и теми же видами частиц, однако при их разном количественном соотношении и разном содержании углерода.

Таким образом, обезуглеродившийся в процессе конвертерного производства до 2,01–2,03% расплав, при незначительном количестве всех остальных частиц, будет состоять, в основном, из вещественных Fe–C частиц аустенитного типа.

Последующая стадия выжигания углерода будет характеризоваться удалением углерода из частиц аустенитного типа до его содержания в расплаве 0,53% массовых долей. При выгорании углерода ниже 0,53% должно наблюдаться полиморфное превращение частиц аустенитного типа в частицы типа δ -феррита, из которых в основном и должна состоять структура жидких сталей. Силы Fe–C-взаимодействия увеличиваются, температура плавления сплавов возрастает и поэтому увеличивается необходимое количество энергии для разрыва связей и последующего удаления углерода. Особенно остро это должно наблюдаться при концентрациях углерода в расплаве, соответствующих максимально возможному насыщению углеродом вещественных Fe–C частиц δ -ферритного типа (0,08% атомных долей и ниже). Это, наряду с соответствующим парциальным давлением углеродного пара, и объясняет имеющиеся в конвертерном производстве затруднения выплавки стали с содержанием углерода менее 0,01% (масс). Здесь следует отметить, что, несмотря на общепринятое мнение о максимальной растворимости углерода в δ -Fe при температуре 1494^oC (точка Н на рис.1), составляющей 0,08% массовых (0,017% (атом.)), для данной точки соотношение атомов углерода к атомам железа, как уже указывалось ранее, составляет 1:180. Перевод этого соотношения в проценты массовых долей приводит к 0,019% и характеризует возможный минимум выжигания углерода в обычных условиях конвертерного производства.

Помимо указанного, затруднения в конвертерном производстве при выжигании углерода, ниже 0,02%, очевидно связаны с наличием в структуре жидкой стали кластеров цементитного типа с более сильными – ковалентными связями (по сравнению с металлическими), характерными для вещественных частиц δ -феррита. Для их разрыва требуется большая энергия (температура) в сравнении с обычно используемой в конвертерном производстве на заключительных этапах плавки. Кроме того, указанный тетраэдрический микрокластер должен располагаться внутри кластера из δ -железа, образуя единый кластер с соотношением углерода к железу, равным (по расчету) 1:2500 атомов. В связи с этим, атомы железа, окружающие один атом углерода, препятствуют его встрече с атомами кислорода.

Для изучения характера поведения углерода при его низких концентрациях были проведены исследования по выявлению взаимосвязей между технологическими параметрами и химическим составом жидкого ме-

талла на заключительных этапах кислородно-конвертерной плавки. На рис.3. приведена взаимосвязь содержания углерода в металле и температуры конвертерной ванны для экспериментальных плавок и зависимость температуры плавления расплава от содержания углерода, построенная по данным диаграммы Fe–C. Характер приведенной экспериментально полученной зависимости показывает, что минимально возможное содержание углерода в металле, которое достигается в процессе кислородно-конвертерной плавки, определяется величиной превышения температуры металла над точкой плавления (линия плавления металла на диаграмме Fe–C) (рис.4).

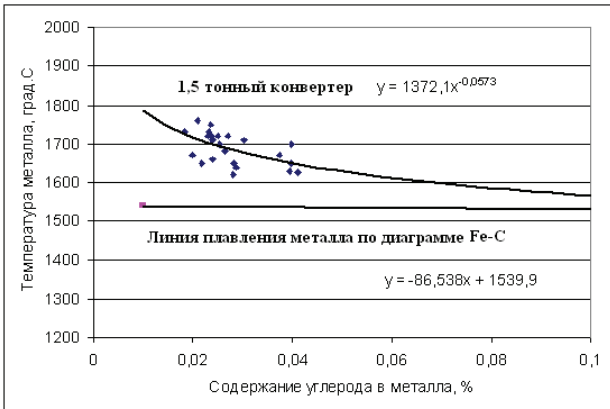


Рис.3. Взаимосвязь содержания углерода в металле от температуры конвертерной ванны

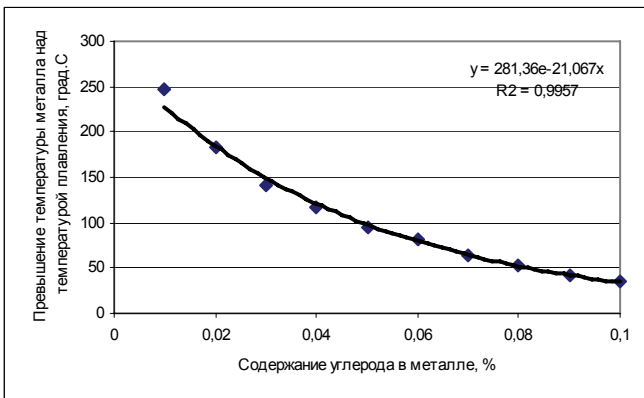


Рис.4. Взаимосвязь между содержанием углерода в металле кислородно-конвертерной плавки и величиной превышения температуры металла над точкой плавления.

Анализ приведенных данных свидетельствует, что степень удаления углерода, находящегося в расплаве в соединении Fe_nC , определяется, в первую очередь, возможностью ослабления его связей с атомами железа и уменьшения размера вещественной частицы, образуемой железом и угле-

родом, происходящее при повышении температуры расплава. Представленные экспериментальные данные подтверждают подходы, которые использованы для составления структурной модели жидких железо–углеродистых расплавов.

Рассмотренный подход формирования структуры жидких расплавов может быть использован и для оценки влияния других компонентов жидкой стали. Конечную структуру жидких чугунов и сталей, наряду с основными компонентами Fe–C, формируют и другие, обязательно присутствующие: Mn, Si, S и P, в первую очередь, и обычно не анализируемые – Sn, Pb, Bi, Zr и т.д. Указанные химические элементы вносятся в расплавы с шихтой, к которой следует дополнительно отнести все виды дутья, флюсы, шлакообразующие, раскислители, легирующие модификаторы и даже гарнисаж плавильных агрегатов.

Заключение. Структуру жидких сталей можно представить как состоящую из однотипную с жидкими чугунами частиц, преимущественно содержащими Fe–C вещественные частицы аустенитного либо δ -Fe типов. Указанные частицы находятся в непрерывном движении под действием конвективных потоков (или кислородной струи) и в непрерывном взаимодействии друг с другом. В результате в различных микрообъемах жидкости одновременно происходят как процессы преимущественного обезуглероживания, так и процессы единичных науглероживаний. Следствием этих процессов является возникновение и рост одного вида вещественных частиц за счет другого, в т.ч. и за счет $\gamma \leftrightarrow \delta$ полиморфных превращений.

Средний размер вещественных частиц будет увеличиваться с понижением температуры жидких сталей, однако их иерархия в сторону увеличения размеров должна начинаться от атомов Fe и C до микрокластеров Fe–C тетраэдрических и C₂ и C₃ углеродистых, кластеров C₅ и C₆ – углеродистых, фракталов (углеродистых многоатомных соединений, формирующих фуллерены) и частиц наноразмеров с вещественными признаками фуллеренов и графита, а также δ -феррита, аустенита и цементита.

Приведенное для условий конвертерного производства изменение структуры расплава позволяет не только оценить возможную структуру расплава на любой стадии его обезуглероживания, но главное – объяснить необходимость увеличения температуры этого процесса и времени выдержки для получения сверх– и низкоуглеродистых сталей, требуемых во всевозрастающих количествах мировыми потребителями.

1. *Явойский В.И.* Теория процессов производства стали. 2-е издание, дополненное и переработанное. – М.:Металлургия, 1967. – 792 с.

2. *Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Корченко В.П., Падун Н.И., Шевченко А.М.* Металлургическая наследственность в жидкой стали //Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.15. – 2007. – С.130–140.
3. *Бунин К.П.* Отбеленный чугун. – М.:Металлургиздат, 1947.
4. *Григорович В.К.* Электронное строение фаз системы железо–углерод // Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали. – М.:Металлургия, 1971. – С.31–36.
5. *Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н.* Основы металлографии чугуна. М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 415 с.
6. *Lipson H., Petch N.J.* The crystal structure of cementite Fe₂C. // J.Iron and Steel Inst. – Vol.142. – №1. – P.95–106.
7. *Lipson H., Petch N.J.* The crystal structure of cementite Fe₂C. // J.Iron and Steel Inst. – Vol.142. – №1. – P.95–106.
8. *Попель П.С.* Тезисы докладов VI междунар. Наун.практ.конфер. «Генная инженерия в сталях и сплавах». – Самара. – 1998. – С.11–13.
9. *Закиричная М.М., Кутузов И.Р.* Молекулярная форма углерода (фуллерены) в сталях и чугунах. // Интернет-сайт Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия. – 2004. – 26 с.
10. *Давыдов С.В.* Давление пара углерода и строение расплава чугуна // Металлургия машиностроения. – 2002. – №3(6). – с.17–20.
11. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, нанотрубок и конусов. // Успехи физических наук. – 1997, июль. – Т.167. – №7. – С.751–774.
12. *Lipson H., Petch N.J.* The crystal structure of cementite Fe₂C. // J.Iron and Steel Inst. – Vol.142. – №1. – P.95–106.
13. *Попель П.С.* Тезисы докладов VI междунар. Наун.практ.конфер. «Генная инженерия в сталях и сплавах». – Самара. – 1998. – С.11–13.
14. *Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З.* Сульфиды в сталях и чугунах. – М.: «Металлургия», 1988. – 247 с.
15. *Verlad von Willim and John.* // Eisenhütte. Berlin. – 1961. – P.149.
16. *Лященко Б.Г., Сорокин Л.М.* // Кристаллография. – 1963. – Т.3. – №3. С.382.
17. *Предисловие* к сб. «Коллоидно–химические основы наноауки». – К.: Академперіодіка, 2005. – С.7–8.
18. *Fuller B.R.* Senergetics. – New York Makmillan. – 1982. – 876 p.
19. *Neumann F* // Giesserei tech – Wiss.Beiheft. – 1959. – №23. – S.320.

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