

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

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ Fe-C СПЛАВАХ

Разработана методика качественного и количественного определения структуры Fe-C-Si-расплавов при любых перегревах над ликвидусом в пределах концентраций углерода и кремния, указанных на Fe-C-Si-диаграмме. Для жидких метастабильных Fe-C-Si сплавов показана возможность существования различных Si-содержащих карбидов, состав которых зависит от содержания в сплавах углерода и кремния. На основе качественного и количественного анализа расплава показано, что в структуре Fe-C-Si сплавов могут образовываться различные по содержанию кремния химические соединения типа Fe_mSi_n постоянного состава, сменяющие друг друга с увеличением (или уменьшением) содержания кремния в сплаве.

Fe-C-Si-расплавы, диаграммы, методика, структура, карбиды кремния

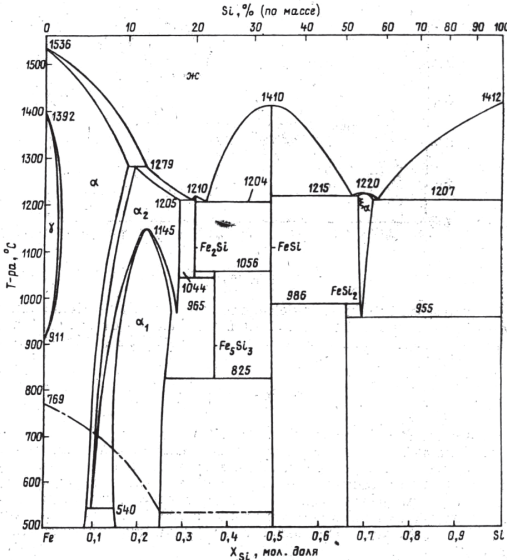
Состояние вопроса. Современные требования к повышению качества металлопродукции вызывают необходимость улучшения качественного и количественного управления структурами сталей и чугунов, в т.ч. в их жидком состоянии. На протяжении четырех последних десятилетий наблюдается все расширяющийся объем исследований в этом направлении. Актуальность исследований в данной области подчеркивается и начавшимся в черной металлургии развитием нанотехнологий в области создания новых металлических материалов. Известно, что информации о жидкой структуре чугунов и, особенно, сталей, проявляется в структурах и свойствах металла (в виде наследственности) на последующих металлургических переделах готовой продукции. В связи с этим, развитие теории структурообразования в жидких чугунах и сталях невозможно без оценки влияния на структуру жидких Fe-C сплавов каждого из характерных для них примесных элементов—Si, Mn, P и S.

Кремний может быть легирующим элементом как в чугунах (ЧС17М3), так и в сталях (Ст33С2 и др.). О влиянии этого элемента на структуру и свойства черных металлов на различных этапах их производства от кристаллизации до готовых твердых изделий имеются многочисленные литературные данные. Однако данных о его влиянии на образование жидких структур практически нет.

Недостаток информации о формировании структуры Fe-C сплавов в жидком состоянии делает невозможным дальнейшее развитие теории структурообразования в жидких чугунах и сталях под действием образующих их обязательных компонентов, в т.ч. и кремния. В связи с этим получение новой информации в этой области является актуальным и представляет как теоретический, так и практический интерес.

Целью работы является изучение влияния кремния на формирование структур в жидком железе и железоуглеродистых сплавах.

Условные обозначения. В данной работе содержание элементов в сплавах или группировках приведено в % по массе без дополнительного обозначения, При указании содержания по атомным весам приводится дополнительное обозначения (% ат). Введен термин «полиморфная температура» (при которой в расплаве происходит $\delta \rightleftharpoons \gamma$ переход). Силикокарбид обозначен как СК.



Состояние вопроса.

Кремний, имеющий в периодической системе элементов порядковый №14, атомную массу 28 и электронное строение $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, растворяется в жидком железе неограниченно [1] (рис.1).

Рис.1. Диаграмма Fe–Si состояния по [1].

В твердом состоянии кремний выклинивает γ -область в Fe–Si сплавах, придавая ей петлеобразный характер. При этом максимальная растворимость кремния в γ -Fe, составляющая 1,58% (3,11% ат), наблюдается при температуре 1175⁰C.

С твердым α -Fe кремний образует α -раствор, два упорядоченных (α_1 и α_2) раствора и три химических соединения (Fe_2Si , $FeSi$ и $FeSi_2$). Указанные упорядоченные растворы, согласно [2] представлены в виде Fe_3Si для α_1 и Fe_5Si для α_2 . Все приведенные формулы по сути отвечают химическим соединениям, которые часто относят к промежуточным фазам. Образование этих соединений в Fe–Si сплавах с увеличением концентрации кремния можно расположить в последовательный ряд: Fe_3Si (α_1) \rightarrow Fe_5Si_3 (α_2) \rightarrow Fe_2Si \rightarrow $FeSi$ \rightarrow $FeSi_2$.

Анализом и уточнением тройной Fe–C–Si диаграммы занимались многие исследователи, особенно в 40-е [3-6] и 70-е [7-11] годы прошлого столетия. Следует особо отметить работы в этой области Я.Н.Малиночки с сотрудниками, который представил [11] уточненный вариант метастабильной Fe–C–Si диаграммы (рис.2), уточнив координаты основных точек (табл.1). Особенностью этой диаграммы является, в первую очередь, нанесение на нее точек К и Z, свидетельствующих о появлении силикокарбида (СК) – точки К и тройной A+C+СК эвтектики – точка Z.

Согласно [11-13] данный СК отличается постоянством состава (3,4% C и 8,9% Si), имеет формулу Fe_3CSi с гексагональной решеткой, параметры которой составляют по [14-16]: $a=11,78$ кХ и $c=10,8$ кХ. Вместе с тем, исследуя СК в сплавах с содержанием углерода до 2%, авторы [16] не исключают возможности переменного состава СК (3,5–4,8% C и 7,7–9,6% Si), имеющего формулу Fe_4Si . Сторонами железного угла Fe–C–Si диаграммы (рис.2) служат двойная диаграмма Fe–C и часть двойной диаграммы Fe–Si с содержанием кремния до 20%. Помимо тройной Fe–C–Si диаграммы существуют многочисленные ее политермические разрезы, например представленные на рис.3 [17], свидетельствующие о непрерывном ряде жидких растворов в указанных пределах концентраций углерода и кремния в железе, а также об уменьшении растворимости углерода в жидкости с увеличением содержания кремния.

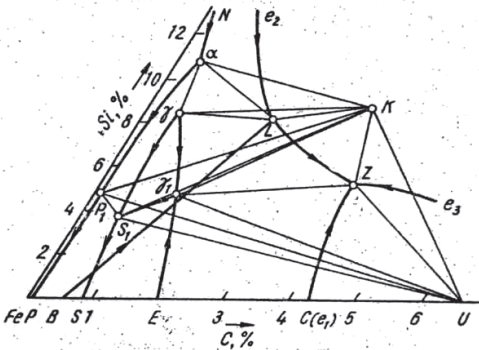


Рис.2. Диаграмма метастабильного равновесия Fe–C–Si сплавов по [11].

Таблица 1. Координаты основных точек метастабильной Fe–C–Si диаграммы по [11].

Точки на диаграмме	Содержание элементов по точкам диаграммы, % (по массе)								
	α	γ	L (1155°C)	K	Z	γ_1	S_1	P_1	U
Углерод	0,3	0,5	2,0	3,4	3,9	1,3	0,6	0,1	6,67
Кремний	11,0	8,35	8,2	8,9	5,3	1,3	3,8	4,8	0

Изложение основных материалов исследования. Решение поставленной в данной работе задачи осуществлялось с помощью приведенной в работах [18-20] квазикристаллической ячеичной модели жидкости и построенной на ее основе Fe–C диаграммы (рис.4) для жидкого состояния.

Согласно этой модели мельчайшими структурными элементами жидких δ -Fe и γ -Fe являются несколько увеличенные (на 7-8%) элементарные ячейки их кристаллических решеток, имеющих формулы Fe_9 и Fe_{14} для ОЦК и ГЦК упаковок железа соответственно.

Рассматривая взаимодействие примесей и легирующих элементов с железом в указанных ячейках, можно сказать, что элементы X, образуя

щие растворы внедрения с железом (H, C, N) и располагающиеся в порах элементарных ячеек в виде одного атома, трансформируют формулу Fe_9 в формулу Fe_9X , а формулу Fe_{14} в формулу $Fe_{14}X$.

При образовании растворов замещения, когда один атом элемента У замещает в элементарной ячейке один атом железа, указанные формулы приобретают вид Fe_8U и $Fe_{13}U$. При этом растворами элементов X и У в железе являются только такие, когда в элементарную ячейку последнего внедряется только один атом элемента X или только один атом элемента У замещает атом железа в элементарной ячейке.

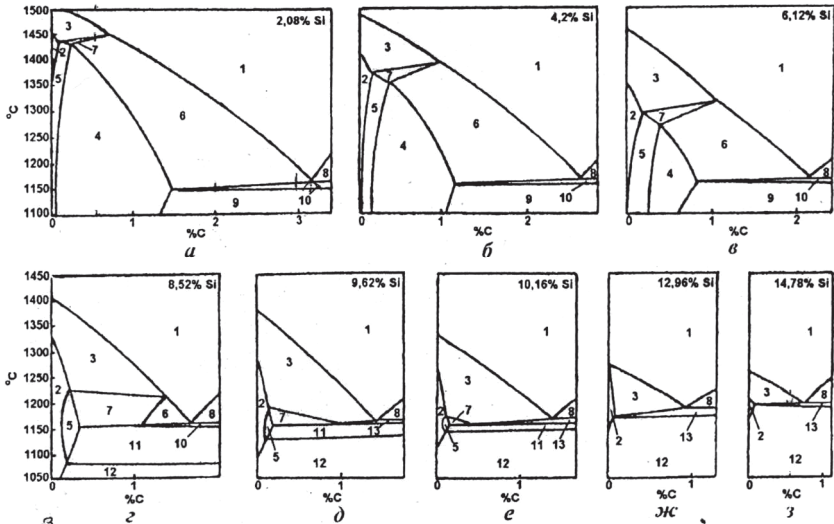


Рис.3. Политермические разрезы Fe–C–Si диаграммы при увеличении содержания Si (цифрами обозначены фазовые области [17]).

Внедрение или замещение второго и последующего атомов элементов X и У приводит уже к образованию химических соединений, которые иногда называют упорядоченными растворами или, чаще, промежуточными фазами. В этих случаях формулы образующихся молекул внедрения для ОЦК–Fe будут приобретать вид Fe_9X_2 ($Fe_{4,5}X$) и Fe_9X_3 (Fe_3X), а для ГЦК–Fe соответственно $Fe_{14}X_2$ (Fe_7X), $Fe_{14}X_3$ ($Fe_{4,67}X$), $Fe_{14}X_4$ ($Fe_{3,5}X$) и $Fe_{14}X_5$ ($Fe_{2,8}X$). Для молекул замещения в ОЦК ячейке железа – Fe_7Y_2 ($Fe_{3,5}Y$), Fe_6Y_3 (Fe_2Y), Fe_5Y_4 ($Fe_{1,25}Y$) и т.д. Для молекул замещения в ГЦК ячейке железа – $Fe_{12}Y_2$ (Fe_6Y), $Fe_{11}Y_3$ ($Fe_{3,3}Y$), $Fe_{10}Y_4$ ($Fe_{2,5}Y$) и т.д.

Состав идеальных сплавов, содержащих частицы из 100% какой-либо из приведенных молекул (элементарных ячеек) можно рассчитать по указанным выше формулам. Также можно рассчитать и структуры подобных двойных сплавов в жидком состоянии по их химическому составу с использованием правила отрезков, где 100% будет отрезок, соответствующий

щий разнице концентраций X (Y) двух соседних из приведенных молекул, между которыми находится концентрация X (Y) в расплаве.

С учетом приведенной методики проанализированы данные Fe–Si и Fe–C–Si диаграмм, представленных на рис.1 и 3. Из анализа следует, что путем последовательного замещения атомов железа в жидкой элементарной ячейке ОЦК- Fe (Fe_9) атомами кремния образуется непрерывный ряд жидких растворов, состоящий из ячеек (молекул), формулы и концентрационные параметры которых приведены в табл.2.

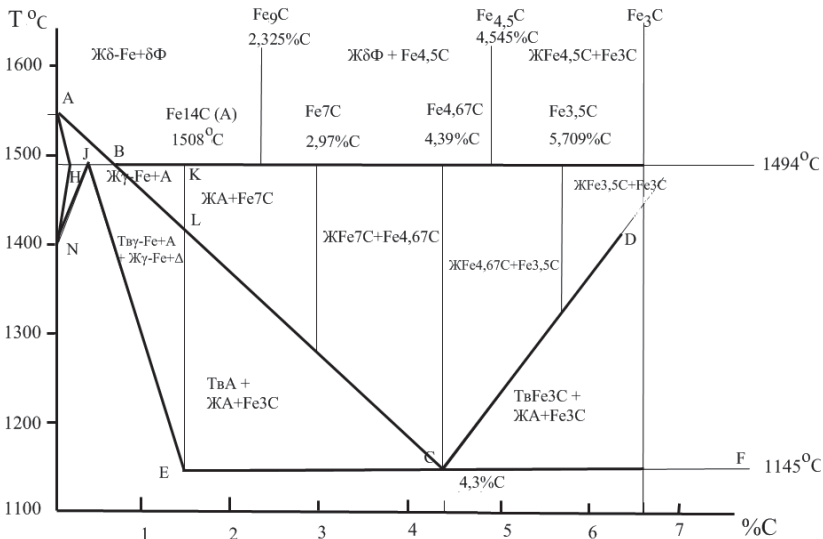


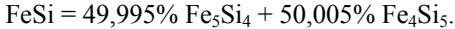
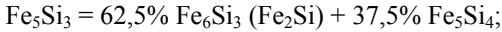
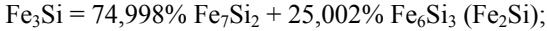
Рис.4. Стабильная диаграмма состояния Fe–C сплавов с нанесенными областями структурного состояния жидкого металла по [20].

Таблица 2. Формулы и концентрационные параметры ОЦК элементарных ячеек (молекул), формирующих частицы в структуре жидких Fe–Si сплавах с увеличением содержания кремния.

№ п/п	Формула ячейки (молекулы)	Содержание Si	
		% ат	% по массе
1	Fe_8Si	11,111	5,88
2	Fe_7Si_2	22,222	12,5
3	Fe_6Si_3	33,333	20,0
4	Fe_5Si_4	44,444	28,5
5	Fe_6Si_3	55,555	38,46
6	Fe_7Si_2	66,666	50,00
7	Si_6Fe_2	75,000	60,00
8	Si_7Fe	87,500	77,780

В данной таблице показано, что в результате замещения 7 и 8 атомов железа на смену растворам кремния в δ -железе приходят растворы железа в кремнии, имеющего в металлизированном состоянии при высоких температурах простую кубическую ячейку [21] с формулой Si_8 .

При сравнении полученных результатов расчетов с имеющимися в литературе данными вызывает сомнение возможность существования в системе Fe–Si химических соединений в виде Fe_3Si , Fe_5Si_3 [1] и FeSi [2], поскольку их образование на базе молекулы δ -Fe в виде Fe_9 невозможно. Указанные соединения, как показали расчеты, состоят из смеси нижеследующих частиц при указанных соотношениях:



Таким образом, проведя на Fe–Si диаграмме (рис.1) от линии ликвидуса вверх параллельно температурной координате систему прямых, каждая из которых соответствует 100% частиц, представленных в табл.2, можно качественно и количественно рассчитать структуру любого жидкого Fe–Si сплава.

В Fe–C–Si системе углерод и кремний являются антиподами: углерод является γ -стабилизирующим, а кремний α -стабилизирующим элементом. В связи с этим при 12,96% Si (рис.2,ж) и выше γ -составляющая в структуре сплавов не наблюдается. Используя данные рис.3 и рис.4 исследовали жидкие структуры некоторых Fe–C–Si сплавов. При этом Fe–C диаграмма (рис.4) использовалась для определения железных и железоуглеродистых частичек, в которых затем определялось количество атомов железа, замещенных атомами кремния. С помощью политермических разрезов Fe–C–Si диаграммы (рис.3) определяли наличие или отсутствие в структурах γ -составляющей.

Первым для анализа выбран сплав, содержащий 0,59% (2,35% ат) C и 14,78% (25,25% ат) Si, характерный для используемого в производстве чугуна ЧС17М3. В таком чугуне согласно рис.3,з при любом его состоянии (жидком, жидко-твердом, твердом) γ -составляющая отсутствует. Отсутствует и трехфазная область (13 на рис.3,з) при указанном для сплава содержании углерода вырождаясь в линию. В связи с этим рассматривались структуры в однофазной жидкой области и в двухфазной жидко-твердой области.

Первоначально с помощью Fe–C диаграммы (рис.4) рассмотрим структуру жидкости при данном содержании углерода. Она должна состоять из смеси частиц, образованных жидкими ячейками δ -Fe и феррита (Fe_9C). Их соотношение составляет: 76,47% Fe_9 к 23,53% Fe_9C . Именно в этих частицах растворяется 14,78% кремния путем замещения в них атомов железа. При этом кремний, как антипод углерода, будет опережающим темпом растворяться в δ -Fe по сравнению δ -ферритом. С учетом сказанного структура жидкости рассматриваемого состава в однофазной об-

ласти 1 ($C_{ж}$), т.е. выше температуры ликвидус ($>1210^{\circ}\text{C}$), определенная в % выглядит следующим образом:

$$C_{ж} = Ж (53,414\% \text{Fe}_6\text{Si}_3 + 23,056\% \text{Fe}_7\text{Si}_2 + 23,53\% \text{Fe}_8\text{SiC}).$$

Структуру жидкости в жидко-твердой области 3 на [рис.3.3](#) ($C_{жт}$) определяем при почти эвтектической температуре, концентрационные параметры которой для эвтектического отрезка определены по [рис.3.3](#) и составляют: для условной точки E = 0,067%С; для условной точки С = 0,733%С. При этом соотношение жидкое-твердое составляет 78,83% к 21,17%. В указанных содержаниях жидкого и твердого будут содержаться те же частицы и в таких же пропорциях, что и для ранее определенных в однофазной жидкой (1) области. Отсюда структура ($C_{жт}$) в рассматриваемой жидко-твердой области при указанной температуре будет следующей:

$$C_{жт} = Ж (42,106\% \text{Fe}_6\text{Si}_3 + 18,175\% \text{Fe}_7\text{Si}_2 + 18,579\% \text{Fe}_8\text{SiC}) + \\ \text{Тв} (11,308\% \text{Fe}_6\text{Si}_3 + 4,881\% \text{Fe}_7\text{Si}_2 + 4,98\% \text{Fe}_8\text{SiC}).$$

При этом в обоих рассмотренных случаях суммарное содержание углерода и кремния соответствует их содержанию в сплаве.

Аналогичным образом рассматривали и другие сплавы.

Следующий рассматриваемый Fe–C–Si сплав (№2) по содержанию углерода 0,217% и кремния 0,354% (0,7% ат) отвечает требованиям к одной из наиболее распространенных сталей Ст3. В отличие от предыдущего сплава №1 этот сплав при охлаждении из жидкой области испытывает полиморфный $\delta \leftrightarrow \gamma$ переход.

Структуру Fe–C жидкости и содержание в ее частицах кремния находим так же, как и для предыдущего сплава. В результате структура жидкости чуть выше температуры ликвидус будет следующей:

$$C_{ж} = Ж (6,3\% \text{Fe}_8\text{Si} + 83,7\% \text{Fe}_9 + 10\% \text{Fe}_9\text{C})$$

Далее определяем структуру в жидко-твердом состоянии при температуре чуть выше перитектической. Для этого по Fe–C диаграмме (рис.4) определяем соотношение жидкое-твердое, которое равно 15,211% к 84,789%, и далее определяем его структуру (при 0,354% Si):

$$C_{жт} = Ж (0,958\% \text{Fe}_8\text{Si} + 12,732\% \text{Fe}_9 + 1,521\% \text{Fe}_9\text{C}) + \\ \text{Тв} (5,342\% \text{Fe}_8\text{Si} + 70,968\% \text{Fe}_9 + 8,479\% \text{Fe}_9\text{C}).$$

На следующем этапе определяем структуру сплава при температуре чуть ниже перитектической. В этом случае в результате перитектической реакции частицы, состоящие из Fe_9 и Fe_9C превратятся в Fe_{14} и Fe_{14}C соответственно. Соотношение последних находим из Fe–C диаграммы (рис.4) и оно равно: 89,505% к 10,495%. Действуя аналогично предыдущему случаю находим структуру сплава (при 0,354% Si):

$$C_{жт} = Ж (1,491\% \text{Fe}_{13}\text{Si} + 12,124\% \text{Fe}_{14} + \\ \text{Тв} (8,309\% \text{Fe}_{13}\text{Si} + 67,581\% \text{Fe}_{14} + 8,893\% \text{Fe}_{14}\text{C}).$$

Рассмотрим структуры областей, с жидкостью для сплава №3, содержащего 0,558%С и 2,080% Si, который по концентрации углерода и кремния соответствует производственной стали Ст55С2. Для этого, помимо

Fe–C диаграммы (рис.4), используем Fe–C–Si диаграмму с 2,08% Si (рис.3,а). На последней наблюдается три области с присутствием жидкости – 1,3 и 6.

Рассмотрим структуру данного сплава в области 1, т.е. чуть выше температуры ликвидус. Для содержания углерода 0,558% структура будет представлена частицами, состоящими из δ -Fe (Fe_9) и δ - феррита (Fe_9C), в которых должны раствориться 2,08% Si, заместив железо. Рассчитанная аналогично предыдущим сплавам структура выглядит следующим образом:

$$C_{ж} = Ж (67,919\%Fe_8Si + 7,081\% Fe_9 + 25\% Fe_9C).$$

Аналогично же для области(3) при температуре чуть выше перитектической структура рассматриваемого сплава $C_{жт}$ будет следующей:

$$C_{жт} = Ж (10,776\%Fe_8Si + 1,123\% Fe_9 + 3,967\% Fe_9C) + \\ Tв (57,143\%Fe_8Si + 5,985\% Fe_9 + 21,033\% Fe_9C).$$

При этом на перитектическом отрезке (рис.3,а) определялись концентрации углерода в условных точках Н и В, которые составили соответственно 0,533% и 0,690%.

Таким же образом рассчитывалась структура в области (6) при температуре чуть ниже перитектической:

$$C_{жт} = Ж (8,874\%Fe_{13}Si + 1,043\% Fe_{14} + 5,949\% Fe_{14}C) + \\ Tв (47,055\%Fe_{13}Si + 5,530\% Fe_{14} + 31,549\% Fe_{14}C).$$

Используя принятую концепцию рассмотрим структуры, содержащие жидкости для доэвтектического, эвтектического и заэвтектического чугунов с содержанием кремния 2,08%. В качестве доэвтектического чугуна изучен сплав с 3% углерода и 2,08% кремния. Все необходимые для расчета концентрации углерода определены по диаграмме рис.3,а и рис.4. Для сплава данного состава существуют три содержащие жидкость области –1; 6; 10. При этом в области 1 должна существовать, как продолжение существующей в области 3, перитектическая линия, определяющая полиморфный переход $\delta \rightleftharpoons \gamma$ в жидкости.

Структуру жидкости данного сплава в области 1 определяли чуть выше полиморфной температуры. Для этого с помощью отрезка 2,325% – 4,545% C на Fe–C диаграмме (рис.4) первоначально определили вид и количество железоуглеродистых частиц. Установлено, что они состоят на 70,887% из ячеек Fe_9C и на 29,113% из ячеек Fe_9C_2 . В этих частицах растворено 2,08% (3,689% ат) кремния. При этом кремний в первую очередь растворяется в самых низкоуглеродистых частицах, в данном случае в Fe_9C . Замещение одного атома железа в такой ячейке одним атомом кремния приведет к трансформации ее формулы в Fe_8SiC . Таким образом, окончательная формула рассматриваемой жидкости будет:

$$C_{ж} = Ж (36,79\%Fe_8SiC + 34,097\% Fe_9C + 29,113\% Fe_9C_2).$$

Структура жидкости в этой же области 1 (рис.3,а), но чуть ниже полиморфной температуры, будет наблюдаться вплоть до температуры ликвидус. С помощью концентрационного отрезка 1,508% (6,67% ат) C –

2,97% (12,5% ат) С (рис.4) определяем, что жидкая структура должна состоять из 2,023% $Fe_{14}C$ и 97,977% $Fe_{14}C_2$, а с учетом растворенных в ней 2,08% Si структура жидкости будет составлять:

$$C_{ж} = Ж (2,023\%Fe_{12}Si_2C + 54,544\% Fe_{13}SiC_2 + 43,433\% Fe_{14}C_2).$$

Далее рассмотрим структуру данного сплава в области 6 при температуре чуть выше перитектико-эвтектической. Для определения в этом случае соотношения жидкое-твердое (рис.3,а) воспользуемся отрезком, равным 1,44% (6,379% ат) С – 3,0 (12,959% ат) С, из которого для анализируемого сплава с 12,382% ат С количество жидкого и твердого составят соответственно 91,231% и 8,769%. При этом жидкость будет содержать 2,79% С, а твердое – 0,21% С.

Для определения в этом случае структур жидкости и твердого составим и решим две системы уравнений с двумя неизвестными. Для жидкости такая систем уравнений будет следующей:

$$x (Fe_{14}C_2) + y (Fe_{14}C_3) = 91,231\% Ж;$$

$$x (12,5/100) + y (17,647/100) = 2,79\% С;$$

$$x (Fe_{14}C_2 \text{ с } 2,97\% С) = 83,015\%;$$

$$y (Fe_{14}C_3 \text{ с } 4,39\% С) = 8,216\%.$$

Аналогично для твердого:

$$x (Fe_{14}C_2 \text{ с } 1,49\% С) = 8,323\%;$$

$$y (Fe_{14}C_2 \text{ с } 0,027\% С) = 0,446\%$$

Растворившийся кремний (2,08%) распределится пропорционально содержанию жидкое-твердое и составит: 0,739% в жидкости и 0,069% в твердом. Окончательная формула структуры в области 6 будет такой:

$$C_{ж} = Ж (56,696\%Fe_{13}SiC_2 + 29,319\% Fe_{14}C_2 + 8,216\%Fe_{14}C_3) +$$

$$Тв (4,845\%Fe_{13}SiC_2 + 3,478\% Fe_{14}C + 0,446\% Fe_{14}C_2).$$

Структура, претерпевшая перитектико-эвтектическое превращение при температуре чуть выше эвтектической в области 10 (рис.3,а) определяется следующим образом. Продолжим левую ветвь линии ликвидус до пересечения с эвтектической линией. Это соответствует 3,25% С и соотношение жидкое-твердое находим из отрезка с координатами 1,44% С – 3,25% С при 2,94% (12,382% ат) углерода в сплаве: 86,673% жидкости и 13,327% твердого.

В результате перитектико-эвтектической реакции в структуре данного сплава будут наблюдаться: жидкость, γ -фаза и свободный углерод $C_{св}$ (рис.3,а). При этом γ -фаза и $C_{св}$ будут наблюдаться в твердом состоянии. Соотношение γ -фаза/ $C_{св}$ находим на отрезке 1,44% С – 100% С. Оно составляет: 93,588% для γ -фазы и 6,412% для $C_{св}$. Тогда для 13,327% твердого количество γ -фазы составит 12,472%, а количество $C_{св}$ – 0,855%. Таким образом структура твердого будет представлена в системе Fe-C 12,472% Fe_{14} и 0,855% $C_{св}$. При этом углерод в твердом состоянии находится, в основном, в виде графита.

Указанные 3,25% С на Fe-C – диаграмме (рис.4) находятся между 2,97% С ($Fe_{14}C_2$) и 4,39% С ($Fe_{14}C_3$). Составляя, как и в предыдущем слу-

чае, систему уравнений с двумя неизвестными находим, что структура Fe-C – жидкости в данном случае состоит из 73,209%Fe₁₄C₂ и 13,464%Fe₁₄C₃.

Определив Fe-C структуры жидкого и твердого, определяем в них содержание кремния, которое составляет 1,795% (3,08% ат) в жидкости и 0,285% (0,49% ат) в твердом. Далее с помощью системы уравнений с двумя неизвестными получаем окончательную структуру сплава для данной области 10 в виде формулы:

$$C_{\text{жт}} = \text{Ж}(51,024\% \text{Fe}_{13}\text{SiC}_2 + 22,185\% \text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 13,464\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + \text{Тв}(6,86\% \text{Fe}_{13}\text{Si} + 5,612\% \text{Fe}_{14} + 0,855\% \text{C}_{\text{св}}).$$

Таким образом, графитизирующее влияние кремния проявляется в результате перитектико-эвтектического превращения Fe_nC_m с образованием графита и γ-Fe для данного доэвтектического чугуна. Подобное должно наблюдаться и в результате последующей при охлаждении эвтектической кристаллизации.

Структуру чугуна эвтектического состава с 3,156% C и 2,08% (3,661% ат) Si рассматривали в двух областях (1 и 10) на рис.3а, содержащих жидкость. При этом в области 1 рассматривали структуры двух жидкостей: на базе δ-Fe и на базе γ-Fe.

Структуру расплава на базе δ-Fe, рассматривалась при температуре чуть выше полиморфной. Для этого на уровне перитектической температуры (рис.3,а) проводим линию, параллельную линии концентрации углерода. Пересечение этой линии с левой ветвью ликвидус показывает состав по углероду (0,667%) жидкости, отвечающей за образование низкоуглеродистых частиц, а пересечение в правой ветвью (ее продолжением) ликвидус показывает состав по углероду (4,533%) жидкости из высокоуглеродистых частиц. Соотношение отрезков этих жидкостей (на координатах 0,667% – 3,156% – 4,533% C) составляет 35,618% низкоуглеродистой жидкости с 2,237% C к 64,382% высокоуглеродистой жидкости с 2,91% C.

В соответствии с диаграммой (рис.4) первая из указанных жидкостей с 0,238% C должна состоять из частиц в виде Fe₉ и Fe₉C. В жидкости, состоящей на 100% из частиц Fe₉C содержится 2,235% C, тогда 0,238% C содержится в 10,236% жидкости, состоящей из Fe₉C. Оставшаяся часть низкоуглеродистой жидкости, а именно: 35,618 - 10,236 = 25,382%, состоит из частиц Fe₉. Именно в этой части жидкости растворится 2,08% Si, содержащегося в расплаве. При этом частицы Fe₉ трансформируются частично в Fe₈Si и в Fe₇Si₂, каждая из которых содержит 5,882% Si и 12,5% Si соответственно. С помощью системы уравнений с двумя неизвестными находим, что 25,382% частиц Fe₉ превращаются в 16,512% частиц Fe₈Si с содержанием кремния 0,971% и в 8,87% Fe₇Si₂ с содержанием 1,109% кремния.

Количество жидкости, состоящей из высокоуглеродистых частиц и не содержащих кремний, как показано выше для этого сплава, составляет 64,382% и содержит 2,918% углерода. Из рис.4 следует, что это содержание углерода для стабильных условий находится между 2,325% (Fe₉C) и

100% (свободный углерод. Из решения системы уравнений с двумя неизвестными находим, что для данного сплава количество Fe_9C составляет 62,927%, а количество свободного углерода – 1,455%.

Таким образом, в целом формула структуры жидкости эвтектического состава с 3,156% С и 2,08 Si при температуре несколько выше полиморфной имеет следующий вид:

$$C_{\text{ж}} = \text{Ж}(16,512\%\text{Fe}_8\text{Si} + 8,87\%\text{Fe}_7\text{Si}_2 + 73,263\%\text{Fe}_9\text{C} + 1,421\%C_{\text{св}}).$$

Структурная формула этого же жидкого расплава эвтектического состава для температур от чуть ниже полиморфной до чуть выше эвтектической определялась аналогичным образом, однако с учетом концентрационных параметров, характерных для γ -жидкости:

$$C_{\text{ж}} = \text{Ж}(27,04\%\text{Fe}_{12}\text{Si}_2 + 70,871\%\text{Fe}_9\text{C} + 2,088\%C_{\text{св}}).$$

С помощью приведенной методики рассчитаем жидкие структуры доэвтектического чугуна, содержащего 3,252% С и 2,08% Si.

В области 1 на рис.3 чуть выше полиморфной температуры:

$$C_{\text{ж}} = \text{Ж}(36,5\%\text{Fe}_8\text{SiC} + 23,106\%\text{Fe}_9\text{C} + 40,394\%\text{Fe}_9\text{C}_2).$$

В области 1 на рис.3 чуть ниже полиморфной температуры:

$$C_{\text{ж}} = \text{Ж}(58,4\%\text{Fe}_{13}\text{SiC}_2 + 25,96\%\text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 15,64\%\text{Fe}_9\text{C}_3).$$

В области 10 на рис.3 чуть выше эвтектической температуры:

$$C_{\text{ж}} = \text{Ж}(27,083\%\text{Fe}_{12}\text{Si}_2 + 12,715\%\text{Fe}_{14}\text{C} + 59,766\%\text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 0,436\%C_{\text{св}}).$$

Во всех шести рассмотренных Fe-C-Si сплавах суммарное содержание углерода и кремния в частицах, составляющих структуры сплавов в различных температурных областях, равняются их содержаниям в сплавах.

При анализе структурных составляющих, полученных в результате проведенных расчетов, обращает на себя внимание различие формул силикокарбидов (СК), что указывает на переменность их состава с увеличением в Fe-C-Si – сплавах концентрации как углерода, так и кремния. В связи с этим, формулы СК, представленные в литературе можно представить по их химическому составу, как соответствующие сумме различных частиц на базе $\delta(\alpha)$ -Fe.

Так, ранее упоминаемый [14,15] СК Хемфри не имеет формулы. Его же составу (6,27% (22,222% ат) С и 8,87% (13,119% ат) Si соответствует смесь, состоящая из 9,875% $\text{Fe}_6\text{Si}_3\text{C}_2$ + 25,125% $\text{Fe}_5\text{Si}_4\text{C}_2$ + 65% Fe_3C .

Таким же образом силикокарбид, имеющий формулу Fe_3SiC и состав 3,4% (13,07% ат.) С и 8,9% (14,67% ат.) Si [11–13], содержит следующие частицы:

$$C_{\text{СК}} = 62,479\%\text{Fe}_7\text{Si}_2\text{C} + 23,914\%\text{Fe}_8\text{SiC}_2 + 13,607\%\text{Fe}_9\text{C}_2.$$

По химическому составу, рассчитанному по формуле Fe_3SiC (5,769% С и 13,462% Si):

$$C_{\text{СК}} = 73,335\%\text{Fe}_6\text{Si}_3\text{C}_2 + 26,665\%\text{Fe}_3\text{C}.$$

И, наконец, указанный в [16] СК по формуле Fe_6SiC содержит по 16,667 ат.% углерода и кремния, что, как и в предыдущих случаях соответствуют смеси частиц. В данном случае она состоит из:

$$C_{\text{СК}} = 18,516\%\text{Fe}_6\text{Si}_3\text{C} + 40,744\%\text{Fe}_7\text{Si}_2\text{C} + 40,74\%\text{Fe}_8\text{SiC}_2.$$

Все указанные СК рассчитаны для δ -Fe в качестве их основы. Вместе с тем, указанное в [11] содержание углерода и кремния для Fe_3SiC : в одном случае 3,9мас.%C и 7,8мас.%Si, а во втором (уточненном) – 3,4мас.%C и 8,09мас.%Si и переведенное в атомные проценты (14,957ат.%C и 12,798ат.%Si; 13,07ат.%C и 14,67ат.%Si) дают формулу этого СК, близкие к Fe_6SiC ($\text{Fe}_{5,8}\text{Si}_{1,02}\text{C}_{1,19}$ и $\text{Fe}_{5,8}\text{Si}_{1,78}\text{C}_{1,04}$). Указанный СК можно представить в виде $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{12}\text{C}_2$, т.е. имеющий γ -Fe в виде его производной Fe_{14}C_2 , в которой растворен кремний. Действительное содержание углерода и кремния в таком СК составляет по 12,5ат.% каждого или 3,19мас.%C и 7,45мас.%Si.

Приведенные выше структуры расплава показывают, что в системе Fe-C-Si может наблюдаться многообразие силикокарбидов, отличающихся постоянством составов, формулы которых изменяются как с изменением содержания углерода и кремния в сплавах, так и от наличия $\delta \leftrightarrow \gamma$ -полиморфных превращений.

Заключение. С использованием квазикристаллической ячеечной модели показано, что по разработанной методике можно качественно и количественно рассчитать структуру Fe-C-Si сплава при любых температурах, использующихся в практике металлургического производства черных металлов.

Для жидких метастабильных Fe-C-Si сплавов показана возможность существования различных Si-содержащих карбидов, состав которых зависит от содержания в сплавах углерода и кремния.

На основе качественного и количественного состава расплавов показано, что в структуре Fe-C-Si сплава могут образовываться различные по содержанию кремния химические соединения типа Fe_mSi_n постоянного состава, сменяющие друг друга с увеличением (или уменьшением) содержания кремния в сплаве.

1. Schürmann E., Hengen U. Untersuchungen über die Schmelzgleichgewichte im System Eisen-Silicium/"Arch. Eisenhüttew."- 1980-51-№1-1÷4.
2. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов / Металлургиздат – 1962 – Т2 -1488 с.
3. Kriz A., Poboril F.J./Iron and steel Inst. – 1930 – v.122-p.191; 1932- v.126 – p.32
4. Scheil E./Stahl and Eisen – 1930- Bd.50 –s.1725.
5. Греймер Е.С. и др. Сплавы железа с кремнием /ОНТИ – Украина – 1936.
6. Jass H., Hanemann H./Giesserei – 1939 –Bd.25 -№12 – s.293.
7. Малиночка Я.Н. и др./Литейное производство – 1966- №6 – с.48.
8. Малиночка Я.Н. и др./ Литейное производство – 1966 - №6 – с.48.
9. Горев К.В., Шевчук Л.А./ Сб. "Металловедение и термическая обработка металлов" – Физико-технич. Институт АН БССР – 1966 – 10 – с. 778.
10. прапоодлор
11. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна – Металлургия – М., - 1969 – 416 с.

12. Таран Ю.Н., Малиночка Я.Н., Лев И.Е., Доленская В.З. О силикокарбитной эвтектике в высококремнистых чугунах/ Сб."Структура и свойства чугуна и стали." – ИЧМ – вып. XXVI – 11 – Metallurgia -1967 с.32-40.
13. Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н., Лев И.Е. и др. Состав и кристаллическая структура силикорбида железа./ Изв. АН СССР – Неорганические материалы – 1971 – с. 614-616.
14. Hmphrey J.G., Owen W.S. J Iron and Steel Inst. – 1961 v. 193 - №1 – p.38.
15. Hmphrey J.G. BCIRA J.- 1962- v/10- №5 – p.551/
16. Шевчук Л.А., Гуринович В.И. О составе и структуре железокремнистого карбида в сплавах Fe-C-Si/ Весці АН БССР – Сер.фіз.- техн.- 1971 -№1 – с.28-32.
17. Patterson W., Hülsenbeck G., Maa'ih A.S. Beitrag den Erstarrungsleichgewichten in der Eisencke des stabilen. Systems Eisen-Kohlenstoff-Silicium/Giesserei Forchung -1968 -2 -51-65.
18. Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Падун Н.И. и др. Структуры жидких конвертерных сталей, образуемые железом и углеродом/Сб. ИЧМ НАНУ "Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии" – Вып.18 – 2008 – с. 122 – 137.
19. Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Корченко В.П., Поляков В.Ф., Семькин С.И., Падун Н.И., Шевченко А.М. Структура жидкого железа и свободный углерод в Fe–C сплавах // Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.21. – 2010. – С.256-265.
20. Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Падун Н.И., Шевченко А.М. Квазикристаллическая ячеичная модель жидкого расплава и диаграмма Fe-C состояния. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сборник научных трудов ИЧМ НАН Украины. – 2011. – №22. – С.259-266.
21. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа //м. – Наука – 1972 -292 с.

*Статья рекомендована к печати
проф., докт.техн.наук Э.В.Приходько*

В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, Н.И.Падун Вплив кремнію на структуроутворення в рідких Fe-C сплавах

Розроблено методику якісного та кількісного визначення структури Fe-C-Si-розплавів при будь-яких перегрівих над ліквідусом в межах концентрацій вуглецю і кремнію, зазначених на Fe-C-Si-діаграмі. Для рідких метастабільних Fe-C-Si сплавів показана можливість існування різних Si-вмісних карбідів, склад яких залежить від вмісту в сплавах вуглецю і кремнію. На основі якісного і кількісного складу розплавів показано, що в структурі Fe-C-Si сплаву можуть утворюватися різні за вмістом кремнію хімічні сполуки типу Fe_mSi_n постійного складу, що змінюють одне одного із збільшенням (або зменшенням) вмісту кремнію в сплаві.