

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

СЕРА В СТРУКТУРЕ ЖИДКИХ Fe-C СПЛАВОВ.

Институт черной металлургии НАН Украины им.З.И.Некрасова

С помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкостей качественно и количественно определены структуры Fe-S и Fe-C-S расплавов при температурах перегрева над ликвидусом и концентрациях серы, наблюдаемых в черной металлургии. Установлено, что в этих условиях сера не образует растворов, а образует только химическое соединение в виде частиц FeS. С увеличением содержания в жидких Fe-C сплавах серы она по-разному влияет на активность углерода в зависимости от ее концентрации, условий стабильности состояния жидкостей, и от температур перегрева над ликвидусом, что проявляется в увеличении или уменьшении количества частиц в жидкости либо в виде свободного углерода, либо в виде Fe₃C.

Ключевые слова: модель жидкости, расплав, Fe- S и Fe-C- S системы, структура, методика

Постановка задачи. Сера является обязательной и, в подавляющем большинстве, нежелательной примесью в составе сплавов черной металлургии. Наряду с огромным количеством данных о влиянии серы на структуру твердых Fe-C сплавов данные о ее влиянии на структуру жидких Fe-C-сплавов отсутствуют. Поэтому любая информация в данной области актуальна и представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Целью работы является исследование влияния серы на структурообразование жидких Fe-C-сплавов при концентрациях серы и температурах, наблюдаемых в черной металлургии.

Состояние вопроса. Занимая шестнадцатую позицию в таблице Д.И.Менделеева сера характеризуется атомной массой 32,066 и электронной структурой $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$. При взаимодействии с другими элементами атом серы может отдать до шести электронов, превращаясь в положительно заряженный катион S^{6+} , или приобрести два электрона, становясь отрицательно заряженным, анионом S^{2-} .

В твердом состоянии известны две полиморфные модификации серы: α -S, устойчивая до температуры 95,6°C, и β -S, устойчивая в интервале от 95,6°C до температуры 119°C, при которой она переходит в жидкое состояние. В конденсированном состоянии, согласно [1], сера представлена молекулами, состоящими из восьми кольцеобразно расположенных атомов – S₈. В парообразном состоянии молекулы S₈ распадаются на молекулы S₆ и S₂. При этом, указанный распад тем полнее, чем выше температура. Отмечается [2], что в твердом состоянии сера характеризуется наличием ромбоэдрической кристаллической решетки, состоящей из элементар-

ных ячеек, составленных восемью атомами серы, располагающимися в вершинах воображаемого ромбоэдра, т.е. состоящей из молекул S_8 .

Диаграммы Fe-S сплавов, представленные на рис.1 по данным [3,4], показывают, что в результате взаимодействия серы с железом образуются как растворы серы в железе, так и химические соединения этих элементов в виде сульфидов FeS (пиротин) и FeS_2 (пирит). При этом максимальная растворимость серы в твердом железе увеличивается с ростом температуры от $\sim 0,005\%$ при $750^\circ C$ до $0,18\%$ при $1365^\circ C$.

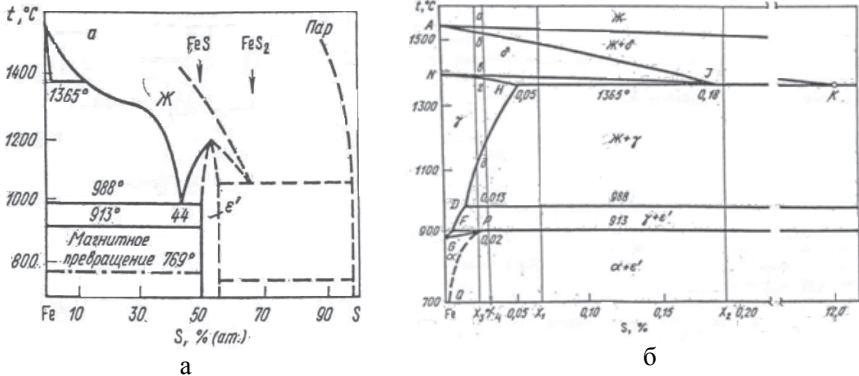


Рис.1. Диаграмма состояния сплавов Fe-S. а – общий вид по [3]; б – низкосернистый участок по [4]

Сульфид FeS на Fe-S диаграмме (рис.1а) представлен областью гомогенности ϵ^1 и трактуется как твердый раствор серы в этом соединении. Следует отметить, что стехиометрическому составу FeS соответствует содержание серы, равное 50%ат. (36,36%мас.). Сульфид FeS_2 в структурах сталей и чугунов не наблюдается, поэтому и не рассматривался в рамках настоящего исследования.

В жидком состоянии для высокосернистых сплавов ($>50\text{ат.}\% S$) отмечается (рис.1,а, пунктир) область расслоения: $Ж \rightarrow Ж_1 + \text{пар}$. При этом растворимость серы в жидкости (точка К на рис.1б) при температуре перитектического превращения $1365^\circ C$ по данным [4] составляет $\sim 12\text{мас.}\%$ (20ат.%), а по данным [5] – примерно 20мас.%(36ат.%). Из диаграммы Fe-S (рис.1,а) следует, что растворимость серы в жидкости δ - и γ -Fe ограничивается левой пунктирной линией области расслоения жидкости и при уменьшении температуры увеличивается.

Литературные данные о растворении серы в жидком железе весьма противоречивы. Так, авторы [6], рассматривают серу как элемент, дающий в жидком железе растворы внедрения и конкурирующий в этом отношении с атомами углерода. При этом они считают, что образуются не сульфиды, а упорядоченные растворы внедрения. Авторы [7] считают, что сера дает в железе не только растворы внедрения, но, частично, и раство-

ры замещения. Наконец, автор [8] указывает: «вероятно, наиболее правильно предполагать существование серы в растворе, по меньшей мере, в двух формах: в виде квазимолекул или группировок Fe-S (FeS) и в элементарной форме атомов и ионов, образующих растворы внедрения в жидком железе». Таким образом, различные авторы допускают возможность образования как растворов внедрения серы в жидком железе, так и растворов замещения.

Существующая Fe-C-S-диаграмма, представленная на рис.2 по данным [9], как и остальные из существующих Fe-C-S-диаграмм, согласно [1], недостаточно точна. Координаты основных точек этой диаграммы приведены в таблице по данным [10].

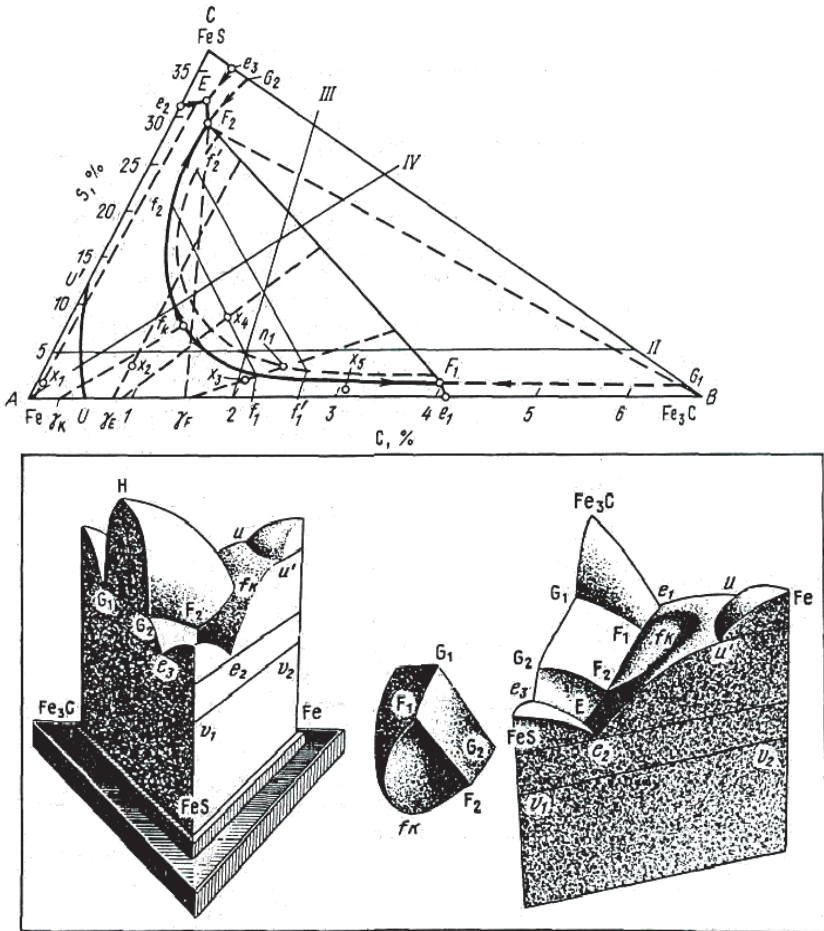


Рис.2. Диаграмма Fe-C-S состояния (вверху) и ее пространственная модель (внизу) по [9]

Таблица. Координаты основных точек Fe-C-S диаграммы

Точка	Температура, °C	Содержание элементов, мас.%(ат.%)	
		C	S
f_K	1300	1,2(3,07)	7,5(11,93)
F_1	1100	4,0(16,16)	0,8(1,22)
F_2	1100	0,25(0,95)	29,5(41,95)
E	975	0,15(0,57)	31,0(44,1)
$\gamma'e$	975	1,0(4,5)	
γ_F	975	1,6(7,05)	
γ_K	975	0,3(1,4)	

Данная диаграмма характеризует метастабильное состояние Fe-C-S-системы. На ней в жидкой области существует довольно обширная поверхность расслоения или не смешиваемости жидкостей – $G_1F_1f_KF_2G_2$. В пространстве область расслоения имеет вид купола $G_1H G_2 F_2 f_K F_1$. Его основанием является поверхность, образованная конодой F_1F_2 , концы которой лежат на монотектических линиях $G_1F_1f_K$ и $G_2F_2f_K$ и определяют составы низкосернистого ($G_1F_1f_K$) и высокосернистого растворов жидкости. Критическая точка f_K соответствует максимуму температуры на кривой $F_1f_KF_2$ и характеризует предельный состав не расслаивающейся жидкости; в эту точку вырождается конода F_1F_2 при повышении температуры до 1300°C. Концы коноды F_1F_2 характеризуют состав сосуществующих жидкостей при наиболее низкой температуре расслоения, равной 1100°C.

В низкоуглеродистой области диаграммы для жидкого состояния нанесен купол $U'AU$, опирающийся на плоскую поверхность $U'FeU$ при температуре 1494°C, соответствующей перитектическому превращению в Fe-C-системе. Таким образом, в жидкой Fe-C-S системе при метастабильном равновесии могут наблюдаться различные виды превращений: перитектическое, монотектическое, эвтектико-монотектическое и различные виды эвтектических. К последним относятся три вида двойных эвтектик ($\gamma+Fe_3C$; $\gamma+FeS$ и Fe_3C+FeS) и одна тройная эвтектика ($\gamma+Fe_3C+FeS$).

По результатам исследований [11] была построена для жидкого состояния Fe-C диаграмма (рис.3). Рассматривая жидкие структуры Fe-C-сплавов [14], нами было установлено, что при температурах металлургических перегревов над ликвидусом 100-200°C их можно качественно-количественно определять с помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкости и отображать в виде соответствующих формул. При этом полиморфные модификации жидкого железа имеют формулы молекул $Fe_9(\delta-Fe)$ и $Fe_{14}(\gamma-Fe)$. Растворение (внедрение) в них одного атома углерода приводит к появлению феррита – Fe_9C с 2,325% углерода или аустенита – $Fe_{14}C$ с 1,508%С. В этой же работе установлено, что любой

жидкий Fe-C сплав состоит как бы из двух видов жидкостей: низко- (J^1) и высокоуглеродистой (J^2), имеющих собственные структурные частицы. Микрообъемы этих жидкостей в равновесных условиях должны равномерно распределяться друг относительно друга в зависимости от их количества. Также показано, что в отличие от найденной максимальной растворимости углерода в аустените, равной 1,508%, ранее принимаемые 2,01%С для стабильной и 2,03%С для метастабильной систем, являются координационными параметрами перехода от структур сталей к структурам чугунов, т.е. к появлению графито-аустенитной или цементито-аустенитной эвтектик в структурах сплавов.

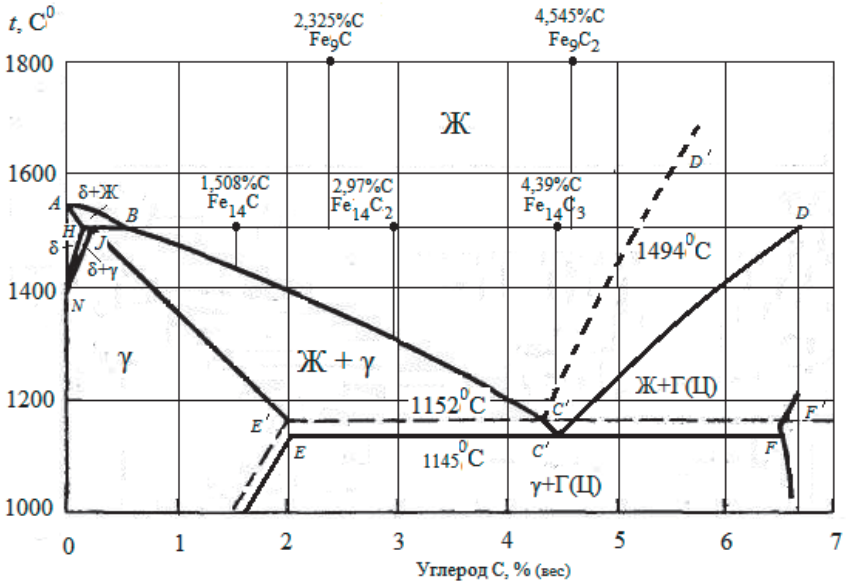


Рис.3. Fe-C диаграмма с нанесенными [11] на нее для жидкого состояния областями, состоящими из различного типа частиц

Изложение результатов исследования. Приведенная (рис.2) Fe-Fe₃C-FeS диаграмма характеризует метастабильную Fe-C-S-систему.

Наиболее проблемным для Fe-S и Fe-C-S- систем является вопрос существования растворов серы в железе. Рассмотрим его более подробно. При анализе растворов в железе необходимо, согласно [12], использовать диаметры металлических ионов, в т.ч. для неметаллических элементов. При этом если отношение металлического радиуса неметалла ($S=1,12\text{\AA}$) к металлическим радиусам железа ($1,239\text{\AA}$ для ОЦК δ -Fe и $1,286\text{\AA}$ для ГЦК γ -Fe) не соответствуют соотношению $r_{\text{н/л}}/r_{\text{Fe}} \geq 0,59$ [13], то такой элемент не образует раствора внедрения в железе. На это же указывает высокий ионизационный потенциал серы, равный 88,03 эв [12], что превышает

требуемые 65-75 эв, обеспечивающих для Fe^{2+} способность ионизировать атом серы. Этому же препятствует большая разница электроотрицательностей между серой (2,47) и железом (1,31 для ОЦК и 1,299 для ГЦК), которая, согласно [12], не должна превышать 0,2-0,4 единицы. Указанная разница электроотрицательности между серой и железом свидетельствует о том, что эти элементы при взаимодействии образуют химические соединения.

Таким образом, сера не образует растворов с железом, а только химические соединения типа FeS и FeS_2 . Как уже сказано, при анализе Fe-C-S расплавов рассматривался только сульфид FeS . Исходя из этого, а также, используя данные [11], приведенные по результатам изучения Fe-C сплавов (рис.3), исследовали структурообразование в Fe-C-S -сплавах при содержаниях серы, и температурах, характерных для черной металлургии. Было принято, что вся сера, находящаяся в составе сплава, расходуется на образование частиц сульфида FeS . Суммарное количество частиц этого сульфида рассчитывалось исходя из содержания в нем 36,364% серы.

Полученное количество частиц FeS отнималось от 100% жидкости, а структура оставшейся жидкости рассчитывалась по методике для Fe-C жидкости [11]. При этом количество углерода в как бы низко- (Ж^1) и высокоуглеродистой (Ж^2) жидкостях принималось таким же, как и для 100% жидкости при данном содержании углерода, а количество Ж^1 и Ж^2 было пропорционально их соотношению в исходной жидкости.

Проиллюстрируем приведенное на примере стабильного Fe-C-S сплава, содержащего 0,08%С и 0,01%S при небольшом перегреве над ликвидусом. В первую очередь считаем количество FeS в структуре этого расплава. Исходя из того, что при 36,36% S все 100% расплава будут состоять из частичек FeS , находим, что при 0,01% S в нем будет присутствовать 0,0275% таких частичек, содержащих 0,0175% Fe. Тогда оставшееся от 100% количества жидкости составит 99,9725% и она будет содержать 0,18%С.

Для расчета ее структуры по методике [11] необходимо найти соотношение в этом расплаве низко- (Ж^1) и высокоуглеродистой (Ж^2) жидкостей и содержание в них углерода. В 100% жидкости исходного Fe-C состава при температуре перегрева $\geq 0^\circ\text{C}$ над ликвидусом, составляющей 1535°C , находим точки пересечения указанной изотермы с левой ветвью солидус и правой ветвью ликвидус классической части Fe-C диаграммы на рис.3. Эти точки соответствует 0,01% и 5,47%С. Тогда состав по углероду (исследуемой жидкости (0,08%С) располагается между 0,01% для Ж^1 и 5,47 для Ж^2 . На этой концентрационной прямой (0,01–0,08–5,47%С) с помощью правила отрезков определяем, что количества Ж^1 составляет 98,718% и она содержит 0,0099%С, а количество Ж^2 –1,282% с содержанием углерода 0,0701%.

Указанное соотношение Ж^1 и Ж^2 сохранится и в 99,9725% оставшейся после вычитания FeS жидкости. Найденные по данному соотношению

количества Ж¹ и Ж² в 99,9725% Ж составляют: 98,6909%Ж¹, содержащей 0,0099%С, и 1,2816%Ж², содержащей 0,0701%С.

Поскольку анализируемый расплав имеет температуру 1535°С, т.е. выше 1494°С – температуры δ↔γ полимерного превращения, то его Fe-C структура будет базироваться на частицах δ-Fe в виде молекул Fe₉. Тогда структуру 98,6909%Ж¹ с 0,0099%С оцениваем следующим образом. Состав такой низкоуглеродистой жидкости соответствует, как определено выше, 0,01%С. Этот состав на достроенной для жидкого состояния части Fe-C диаграммы (рис.3) располагается между 0%С и 2,325%С. Это в свою очередь, свидетельствует о том, что качественно структура Ж¹ будет состоять из частиц в виде молекул Fe₉ и Fe₉С, тогда при 0,0099% таких частиц в Ж¹ будет содержаться 0,4258%. Количество же частиц Fe₉ составит 98,2651% (98,6909%Ж¹ – 0,4258% Fe₉С).

Аналогичным образом состав первоначальной Ж² (5,47%С) располагается (рис.3) между 4,545%С и 100%С, что свидетельствует о том, что качественно ее стабильная структура будет состоять из частиц Fe₉С₂ и свободного углерода. Для нахождения количества этих частиц в 1,2816%Ж² с 0,0701%С составляем систему уравнений с двумя неизвестными:

$$x + y = 1,2816$$

$$\frac{4,545x}{100} + \frac{100y}{100} = 0,0701$$

Решая эту систему находим, что количество частиц в виде Fe₉С₂ составляет 1,2696% и они содержат 0,0577%С, а количество свободного углерода составляет 0,0124%.

В целом качественно-количественная формула расплава, содержащего 0,08%С и 0,01%S при температуре чуть выше температуры ликвидус (1535°С) имеет вид:

$$\text{Ж} = 0,0275\% \text{ FeS} + 98,2651\% \text{ Fe}_9 + 0,4258\% \text{ Fe}_9\text{C} + 1,2696\% \text{ Fe}_9\text{C}_2 + 0,0124\% \text{ C}_{\text{свб.}}$$

Действуя аналогичным образом находим структуру этого же расплава при перегреве на 100°С выше температуры ликвидус (1535°С), т.е. при 1635°С. При этом содержание углерода в Ж¹ и Ж² равняются 0%С и 5,51%С соответственно. В результате получена следующая качественно-количественная формула жидкой структуры:

$$\text{Ж} = 0,0275\% \text{ FeS} + 98,52\% \text{ Fe}_9 + 1,4368\% \text{ Fe}_9\text{C}_2 + 0,0147\% \text{ C}_{\text{свб.}}$$

Наряду с приведенным, с помощью разработанной методики исследована структура еще ряда расплавов с 0,08%, 2,67% и 4,26(4,3)% С, в каждом из которых содержалось 0%, 0,01%, 0,04%, 0,1% и 0,2% S. Оценка структуры производилась как для стабильных, так и метастабильных условий состояния жидкостей при температуре перегрева чуть выше и выше

на 100°C температур ликвидус. Структурные формулы этих расплавов не приводятся, чтобы не загромождать материал и облегчить восприятие настоящего изложения. Необходимо отметить, что во всех случаях расчетов выполнялись требуемые количественные балансы элементов в расплаве.

Анализ полученных данных для всех исследованных расплавов показал, что при низком содержании углерода в расплавах (0,08%) добавки серы до 0,2% в жидкие Fe-C сплавы практически не влияют на активность углерода. Об этом свидетельствует содержание частиц свободного углерода и частиц Fe_3C в структурах стабильных и метастабильных расплавов, которое остается такими же, как и в расплаве без серы при разных температурах перегрева над ликвидусом.

При среднем содержании углерода в расплавах (2,67%) те же добавки серы увеличивают активность углерода, особенно при больших перегревах и для метастабильных расплавов, о чем свидетельствуют увеличивающееся количество частиц свободного углерода и Fe_3C в их структурах.

При 4,26% (4,3%) C, соответствующих эвтектическим составам чугунов для стабильных условий расплавов указанные добавки серы не влияют на активность углерода при перегреве, практически равном температуре ликвидус. При перегреве же на 100°C выше температуры ликвидуса активность углерода повышается.

Для метастабильных условий активность серы для этого ряда расплавов незначительно понижается при обоих указанных перегревах.

Заключение. С помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкости качественно и количественно оценены структуры Fe-S и Fe-C-S расплавов при температурах перегрева над ликвидусом и концентрациях серы, наблюдаемых в черной металлургии. Приведена разработанная методика такой оценки и определены структуры Fe-C-S расплавов для их стабильных и метастабильных состояний при различных перегревах над ликвидусом и различных концентрациях углерода и серы.

Отмечено, что сера не образует растворов в жидком железе и жидких Fe-C-сплавах, а при ее содержаниях, характерных для черной металлургии, образует только химические соединения в виде частиц FeS.

С увеличением содержания в жидких Fe-C-сплавах серы она по-разному влияет на активность углерода в зависимости от ее концентрации в сплавах, условий стабильности состояния жидкостей, и от температур перегрева над ликвидусом, что проявляется в увеличении или уменьшении количества частиц свободного углерода, либо частиц Fe_3C в жидкости.

1. *Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З.* Сульфиды в сталях и чугунах. – М.: Металлургия, 1988. – 247 с.
2. *Бунин К.П., Баранов А.А.* Металлография. – М. – Металлургия, 1970. – 254 с.

3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М. – Metallurgia. – т. II. – 1962 – С.749-753.
4. Ito Y., Narita N., Matrobara K. / J. Iron and Steel. Japan. – 1981. – V.67. – № 6. – p. 755–763.
5. Fredriksson H., Stjernedahl J. / Met. Trans. – 1977. – № 6. P.1107 – 1115.
6. Самарин А.М., Шварцман Л.А. Изв. АН СССР ОТН. – 1950. – № 11. – 1951. – №3. – С.1996–1700 и С.407–410
7. Журавлев В.К., Жуховицкий А.А. Сб.научн.тр.Моск. ин-та стали. – 1955. – №34. – 1958. – № 38.
8. Явойский В.И. Теория процессов производства сталей. – М. – Metallurgia, 1967. – 792 с.
9. Vogel R., Ritzan R./Archiv Eisenhüttenwesen. – 1931. – № 11. – S.549–556.
10. Schürmann E., Schöferk./Giessereiforschung – 1968. –№ 1. – S.21 – 26.
11. Лучкин В.С. Квазикристаллическая ячеечная модель жидкого расплава и диаграмма Fe-C состояния. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.И.Падун, А.М.Шевченко. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сь.научн.тр.ИЧМ. – Днепропетровск. – 2011. – Вып. № 23. – С.259–266.
12. Григорович В.К. Влияние электронного строения легирующих элементов на образование металлических растворов. // Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука, 1963.
13. Бокштейн С.В. Строение и свойства металлических сплавов. – М.: Metallurgia, 1971. – 496с.

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

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

Сірка в структурі рідких Fe–C сплавів

За допомогою квазікристалічної осередкової моделі рідин якісно та кількісно визначено структури Fe–S і Fe–C–S розплавів при температурах перегрівів над ліквідусом і концентраціях сірки, що спостерігаються в чорній металургії. Встановлено, що в цих умовах сірка не утворює розчинів, а тільки хімічні сполуки у вигляді частинок FeS. Із збільшенням концентрації сірки в рідких Fe -C сплавах вона по-різному впливає на активність вуглецю в залежності від її концентрації, умов стабільності стану рідини та від температур перегріву над ліквідусом , що проявляється у збільшенні або зменшенні кількості вільного вуглецю, або частинок Fe₃C в рідині.