

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

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА НА СТРУКТУРУ ЖИДКИХ Fe-C СПЛАВОВ

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

С помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкостей качественно и количественно определены структуры Fe-P и Fe-C-P расплавов при температурах перегревов над ликвидусом и концентрациях фосфора, наблюдаемых в черной металлургии. Установлено, что в этих условиях фосфор не образует растворов, а образует только химическое соединение в виде частиц Fe_3P . С увеличением содержания фосфора или с уменьшением температуры перегрева над ликвидусом активность углерода в Fe-C расплавах увеличивается, что проявляется в увеличении в структуре жидкости либо частиц свободного углерода, либо Fe_3C .

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

Постановка задачи. В настоящее время отсутствуют данные о влиянии фосфора на качественно-количественную структуру Fe-C-P расплавов. Поэтому любая информация в данной области является актуальной и представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Целью работы являлось определение влияния фосфора на структуру жидких Fe-C сплавов, в первую очередь, при концентрациях и температурах, характерных для условий производства стали.

Состояние вопроса. Максимальная растворимость фосфора в твердом $\alpha(\delta)\text{-Fe}$ по различным данным составляет 2,55% [1], 2,77% [2], и 2,64% [3]. В жидком железе, согласно всем имеющимся литературным данным, фосфор растворяется неограниченно. Максимальная растворимость фосфора в $\gamma\text{-Fe}$ при температуре 1050°C составляет $\approx 0,23\%$ [4], а при температуре 1125°C – $\approx 0,685\%$ [4]. При этом, согласно диаграмме Fe-P состояния, приведенной на рис.1 [5], при низких концентрациях фосфор вызывает область существования γ -фазы, что обусловлено наличием у ионов фосфора на внешней оболочке ортогонально направленных p-орбиталей, перекрывающих d-орбитали ионов железа.

Наряду с указанными растворами фосфор, согласно данным [5,6, представленным на рис.1 и 2], образует с железом интерметаллид типа FeP. В области концентрации фосфора от 2,55% до 15,6% образуется стабильный фосфид Fe_3P , а в области концентраций фосфора от 3,5% до 15,6%, но при высоких скоростях охлаждения – метастабильный Fe_2P . Таким образом, до концентраций 2,55% фосфид Fe_3P существовать не должен. Показывая это с помощью Fe-P диаграммы на рис.2 авторы [6], однако, указывают на то, что ими экспериментально обнаружен Fe_3P при более низкой концентрации в двухфазной Ж+ α области (рис.2), где этот фосфид существовать не должен.

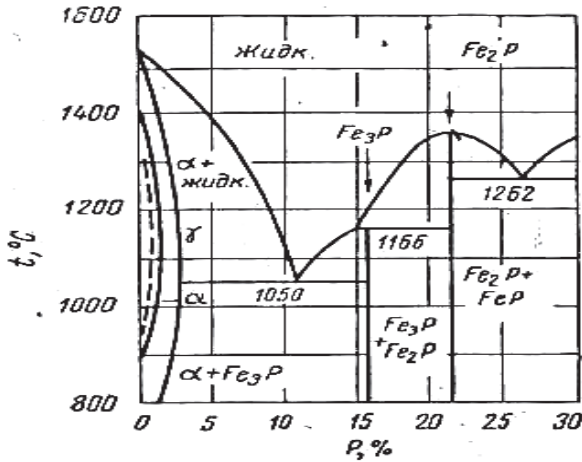


Рис.1. Диаграмма состояния Fe-P [5]

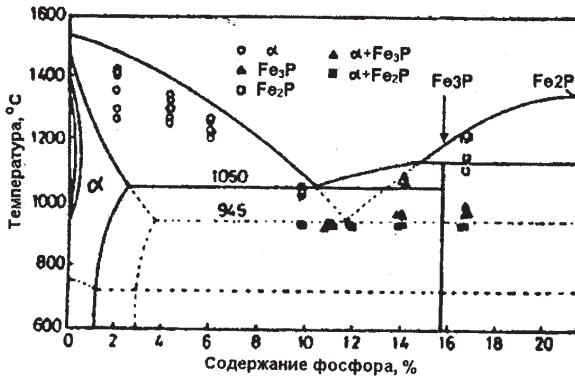


Рис.2. Диаграмма состояния сплавов Fe-P [6]

Фосфид Fe_3P обладает сильными ковалентными связями, образованными, согласно [7], по донорно-акцепторному механизму. Об этом же свидетельствуют и данные [8], где рассматривается влияние фосфора на силу межатомных связей на границе зерен железа (рис.3). По-сути речь идет об образовании кластера Fe_3P , соответствующего раствору внедрения атома фосфора в элементарную ячейку $\alpha(\delta)\text{-Fe}$ с формулой Fe_9 .

Опубликованная в 1992 г. Fe – Fe_3C – Fe_3P диаграмма (рис.4) [9] с последующими уточнениями [10, 11, 12] используется до настоящего времени. На метастабильную диаграмму Fe-C-P состояния приблизительно нанесена конода Г аустенит-графит[12].

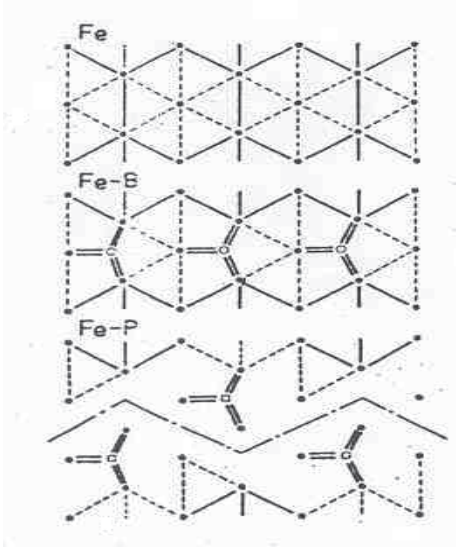


Рис.3. Влияние атомов фосфора и бора на силу межатомных связей с железом на границе зерен[8]. (Двойные, одинарные и пунктирные линии представляют соответственно сильную, нормальную и слабую связь).

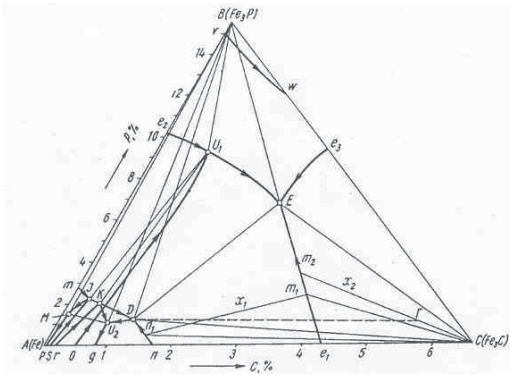


Рис.4. Диаграмма состояния Fe- Fe₃C- Fe₃P [9].

В отличие от богатых железом Fe-P сплавов (рис.1, 2), богатый железом угол Fe – Fe₃C – Fe₃P диаграммы имеет ярко выраженное перетектическое превращение (линия OU_1 на рис.4) как для метастабильного (рис.5,а) так и для стабильного (рис.5,б) состояний [13]. Выклинивающаяся с увеличением содержания фосфора γ -область (рис.6) содержит фосфид Fe₃P уже при 0,4 % фосфора [14], а с увеличением содержания фосфора в Fe-C расплаве приводит [15] к резкому снижению растворимости углерода.

Тройная диаграмма (рис. 4) показывает, что при наличии в Fe-C-P расплавах содержаний фосфора до 2% двойные и тройные фосфидные

эвтектики образуются в процессе кристаллизации, т.е. после выделения избыточной твердой фазы [16]. Поэтому в данном исследовании образование фосфидных эвтектик не оценивалось, как отсутствующих в структуре расплавов.

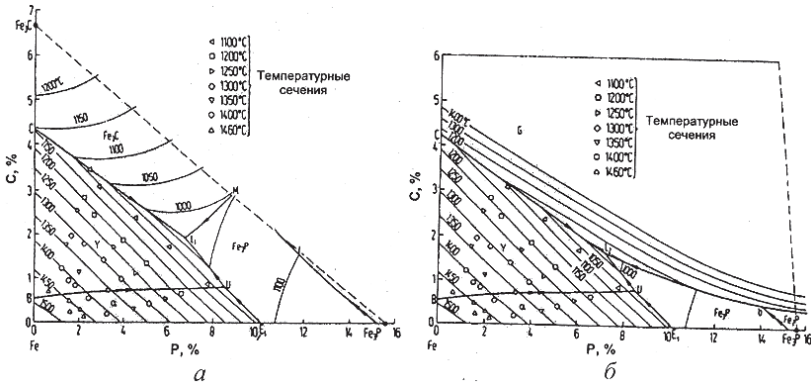


Рис. 5. Изотермы поверхностей ликвидусов Fe-угла метастабильной (а) и стабильной (б) диаграмм Fe-C-P по [13]

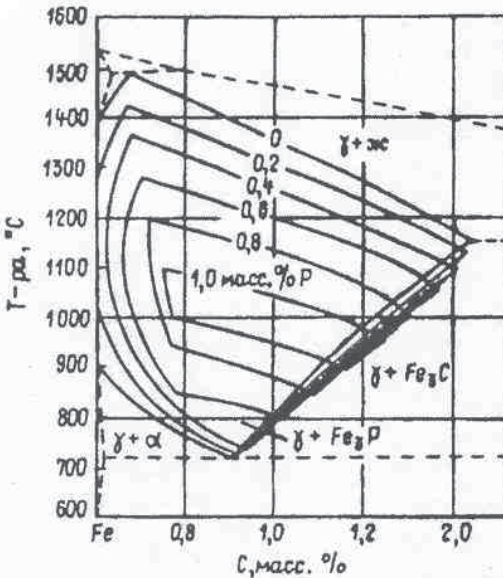


Рис. 6. Политермические резервы Fe-угла диаграммы Fe-C-P по [14]

Для метастабильного состояния Fe-C-P системы характерно наличие четырех двойных эвтектик, отмеченных на рис.4 линиями e_1E , e_2U_1 , U_1E и e_3E , а также тройной Fe- Fe_3C - Fe_3P эвтектики в точке E с координатами 2,4%С и 6,89%Р. Из двойных эвтектик особое внимание обращает на себя линия e_3U_1E , где на участке e_3U_1 выделяется $\delta(\alpha)+Fe_3P$ эвтектика, а на участке e_2E , выделяется $\gamma+Fe_3P$ эвтектика, характерные как для метастабильного, так и для стабильного состояний.

В работе [17], где обсуждаются структуры закристаллизовавшейся тройной фосфидной эвтектики, отмечается, что помимо указанной тройной метастабильной эвтектики в системе Fe-C-P наблюдается и стабильная Fe-графит- Fe_3P эвтектика. В твердом состоянии она наблюдается в виде так называемой псевдодвойной эвтектики, поскольку «графит в этом случае кристаллизуется на имеющихся выделениях». Здесь же указывается, что, подобно кремнию, фосфор интенсивно понижает растворимость углерода в жидкости, повышая его активность.

Ранее было установлено [18,19], что при температурах перегревов 100-200⁰С над ликвидусом, структуры жидких Fe-C- сплавов можно качественно и количественно определять с помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкости и отображать их 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 эти молекулы одного атома углерода приводит к появлению феррита Fe_9C с 2,325% углерода или аустенита - $Fe_{14}C$ с 1,508% углерода. В этих же работах установлено, что любой жидкий Fe-C- сплав как бы состоит из двух видов жидкостей: низко- (J^1) и высокоуглеродистой (J^2), имеющих собственные структурные частицы. Микрообъемы этих жидкостей в условиях равновесия должны равномерно распределяться друг относительно друга в зависимости от их количества.

Также показано, что в отличие от найденной максимальной растворимости углерода в аустените, равной 1,508мас.%С, ранее принимаемые для стабильной 2,01%С и нестабильной 2,07%С систем являются координатными параметрами перехода от структур сталей к структурам чугунов, т.е. к появлению графито-аустенитной или цементито-аустенитной эвтектик в структуре сплавов.

Изложение материалов исследования.

С учетом всего приведенного изучалось влияние фосфора на структурообразование в жидких Fe-C- сплавах при температурах промышленных перегревов.

В литературных данных для Fe-P сплавов обращают на себя внимание различия растворимости фосфора в твердых модификациях железа. Это может быть связано как с точностью экспериментальных данных, так и с самой возможностью фосфора образовывать растворы с железом. Рассматривая возможность образования растворов необходимо отметить, что растворы элементов в железе, согласно [20,21], образуются в тех случаях,

когда потенциал ионизации последнего валентного электрона элемента не выше 65–75 эВ. В этом случае потенциальное поле ионов Fe^{2+} не может ионизировать атом этого элемента и потому он не может растворяться в железе. Для иона P^{5+} ионизационный потенциал составляет 65 эВ, что соответствует нижней границе указанных пределов, и это уже позволяет сомневаться в возможности растворения фосфора в железе.

Важнейшим из условий возможности образования растворов элементов в железе является разность электроотрицательностей, которая не должна превышать 0,2–0,4 [21]. Для железа и фосфора эта разность в два раза превышает верхний из указанных пределов и составляет 0,8, что запрещает образование твердого раствора фосфора в железе.

И наконец, растворению фосфора в железе препятствуют геометрические размеры внедренного в поры или замещающего атомы железа, которые согласно [21] должны не более чем на 10–15% превышать размеры пор или вакансий. Для растворов внедрения этот размер иона P^{5+} на 46% превышает размер октаэдрической поры и на 221% - тетраэдрической. Для растворов замещения этот размер примерно на 5% меньше размера вакансии.

Таким образом, можно утверждать, что фосфор не образует с железом растворов, а образует только фосфиды, в первую очередь Fe_3P . Поэтому под растворимостью фосфора следует понимать растворимость в железе кластеров Fe_3P . В связи с этим можно рассматривать растворы Fe_3P в железе, когда Fe_3P размещается на границах межчастичных пространств железных и железоуглеродистых частиц. При этом, находясь на границах атомных группировок железа и отрываясь от них, четырехатомные кластеры Fe_3P могут передвигаться по межчастичным пространствам жидкости и взаимодействовать друг с другом, образуя более крупные кластеры (фракталы), вплоть до образования жидкой элементарной ячейки фосфида с формулой Fe_{24}P_8 . Подобная ячейка, согласно [22], является тетрагональной объемноцентрированной и имеет параметры: $a=9,090 \text{ кХ}$ и $c=4,446 \text{ кХ}$. Последующее взаимодействие подобных жидких ячеек может приводить к образованию их группировок, в т.ч. обладающих дальним порядком с оптически различимыми размерами.

В процессе кристаллизации указанные группировки будут располагаться на границах блоков, субзерен и зерен железа. Нахождение оптически и рентгенографически невидимых кластеров на границах блоков и субзерен и внутри зерен α -Fe и γ -Fe и создает иллюзию растворимости фосфора в железе.

Аналогичное явление должно наблюдаться и в системе F-C-P. При этом кластеры Fe_3P частично захлопываются в уже указанных «ловушках». Большая же их часть, передвигаясь по межчастичным пространствам и взаимодействуя друг с другом, образуют более крупные фракталы, которые должны сосредоточиться вблизи границ будущих твердых зерен или в междендритных пространствах. Образующиеся в условиях кристал-

лизации двойные и тройную фосфидные эвтектики будут располагаться в междендритных участках и на границах зерен. Сказанное подтверждается экспериментальными данными [7], приведенными на рис.7 в виде распределения фосфора в K_α излучении для до- (рис.7,а) и перитектического (рис.7,б) сплавов. Из формулы Fe_3P следует, что в составе этого фосфида содержится 25 ат.% или 15,578мас.%P.

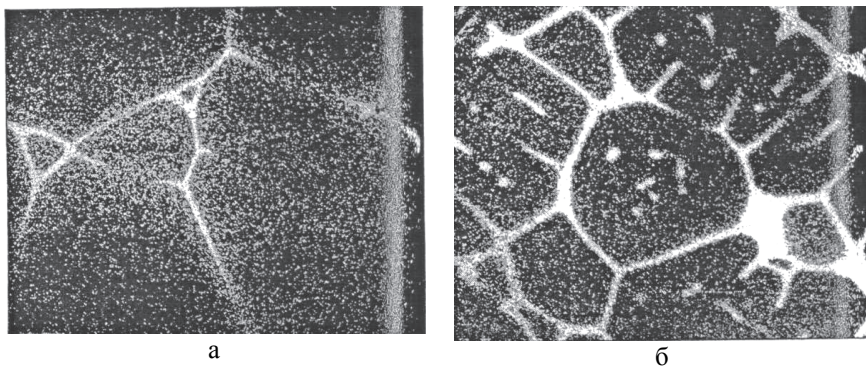


Рис. 7. Ликвация фосфора в *а* – доперитектическом сплаве с 0,1%С, 0,4% Р; *б* – перитектическом сплаве с 0,4%С, 1,3%Р; распределение фосфора в K_α излучении. $\times 320$ по [7].

Таким образом, зная содержание фосфора в жидком Fe-P- сплаве, необходимо определить количество в его структуре частиц в виде Fe_3P . Оставшееся от 100% жидкости количество будет представлено частицами δ -железа в виде молекул Fe_0 . Например, для Fe-P расплава с 0,03%Р количество частиц в виде Fe_3P составит 0,193%, содержащих, как сказано выше, 15,578%Р. Тогда количество жидкости, состоящей из частиц Fe_0 составит 100% с 0,193% Fe_3P .

Аналогичным образом можно определить структуры любых Fe- и Fe-C-P расплавов при температурах перегревов и концентрациях фосфора, характерных для выплавки металла. Так, структура Fe-C-P расплава, содержащего 0,08%С и 0,03%Р в стабильных условиях, при температуре перегрева $\geq 0^\circ C$, т.е. чуть выше температуры ликвидус, равной в этом случае $1535^\circ C$, находится следующим образом. Вначале определяется количество образующихся частиц Fe_3P . Для 0,03%Р в расплаве, как установлено ранее, оно составляет 0,193%. Тогда остается определить структуру 99,807% жидкости, содержащей 0,08%С.

Для этого, согласно методике, приведенной в [18,19], первоначально определяем соотношение низкоуглеродистой (безуглеродистой) $Ж^1$ к высокоуглеродистой $Ж^2$. Здесь необходимо сделать следующее существенное уточнение. В приведенной ранее методике состав $Ж^1$ определялся с помощью правила отрезков и левой линии ликвидус. В то же время, для

эвтектических составов жидкости используется левая линия солидус. Поэтому для определения составов жидкости при высокой скорости плавки, когда существует как жидкая, так и твердая фаза расплава, более целесообразно использовать линию солидус и для других составов расплава. Руководствуясь этим находим, что точки пересечения изотермы 1350°C с указанными линиями 0% для Ж^1 и 5,551% Ж^2 .

Далее с помощью правила отрезков находим на прямой 0-0,08-5,51%С соотношение Ж^1 к Ж^2 и содержания в них углерода для 100% исходного расплава с 0,08%С. Найдено количество Ж^1 составляет 98,548% и она содержит 0%С, а количество Ж^2 – 1,452% с содержанием углерода 0,08%. Приравниваем рассматриваемые 99,807% жидкости к 100% и находим, что они состоят (98,548% Ж^1 из 98,358% Ж^1 с 0%С и (1,452%) - 1,449% Ж^2 с 0,08%.

При этом структура 98,358% Ж^1 будет состоять из безуглеродистых частиц в виде Fe_9 , а для нахождения структуры 1,449% Ж^2 с 0,08%С составляем следующую систему уравнений с двумя неизвестными:

состав данной стабильной жидкости определяется 5,51%С, расположенными, согласно построенной на рис.8 Fe-C диаграммы, между 4,545%С (Fe_9C_2) и 100%С ($\text{C}_{\text{свб.}}$):

$$x + y = 1,449 \quad (\text{содержание } \text{Ж}^2)$$

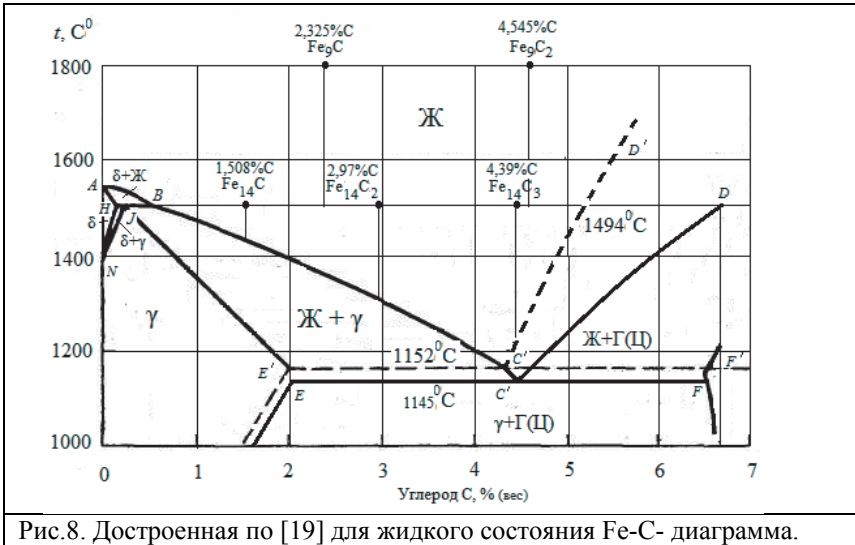
$$\frac{4,545x}{100} + \frac{100y}{100} = 0,08 \quad (\text{содержание углерода в } \text{Ж}^2)$$

Решая эту систему, находим, что Ж^2 состоит из 0,015% частиц свободного углерода и 1,434% частиц в виде Fe_9C_2 с 0,065%С. Таким образом, найдены все виды частиц и их количества определяющих стабильную жидкую структуру Fe-C-P сплава, содержащего 0,08%С и 0,03%Р, при температуре перегрева над ликвидусом $\geq 0^{\circ}\text{C}$, т.е. чуть выше температуры ликвидус. В связи с этим найденную структуру стабильной жидкости можно отразить следующей формулой:

$$\text{Ж} = 0,193\% \text{Fe}_3\text{P} + 98,363\% \text{Fe}_9 + 1,434\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,015\% \text{C}_{\text{свб.}}$$

Аналогичным образом определяем жидкую структуру данного стабильного сплава при температуре перегрева над ликвидусом в 100°C , т.е. при температуре 1635°C . При этой температуре состав Ж^1 и Ж^2 по углероду составляет соответственно 0% и 5,53%. Полученная качественно-количественная формула жидкой структуры имеет вид:

$$\text{Ж} = 0,193\% \text{Fe}_3\text{P} + 98,358\% \text{Fe}_9 + 1,429\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,015\% \text{C}_{\text{свб.}}$$



Подобным образом рассчитана структура еще 46-ти Fe-C-Fe-C-P расплавов с 0,08%С, 2,67%С и 4,26 (4,3)%С, в каждом из которых содержалось 0,03%Р, 0,064%Р, 0,1%Р и 1%Р. Расчеты структуры производилась как для стабильных, так и метастабильных условий состояния жидкостей при температурах перегрева чуть выше и выше на 100⁰С соответствующих температур ликвидус. Во всех расчетах выполнялись требуемые количественные балансы.

Расчет качественно-количественной структуры расплава показал, что количество фосфоросодержащих частиц жидкости зависит только от количества фосфора в расплаве (рис.9).

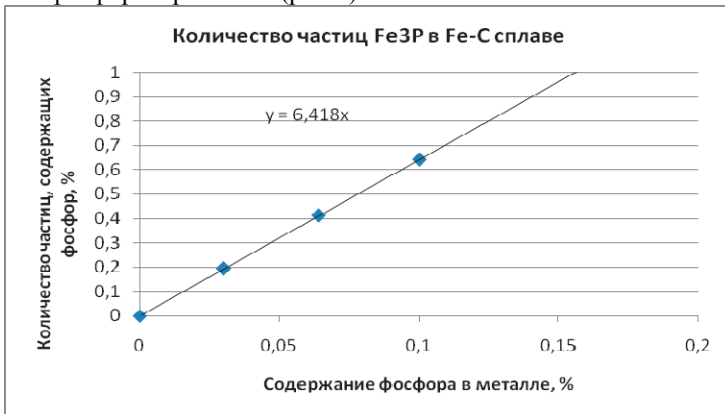


Рис.9. Количество частиц Fe_3P в Fe-C расплаве.

Полученные данные подтверждаются также результатами химического анализа кислородно-конвертерного металла в процессе плавки (рис.10), которые подтверждают данные о том, что содержание фосфора в металле зависит от исходного содержания фосфора в чугуна, а удаление фосфоросодержащих частиц из расплава происходит только путем шлакообразования. Известно, что процесс дефосфорации металла проходит по реакции [23]:

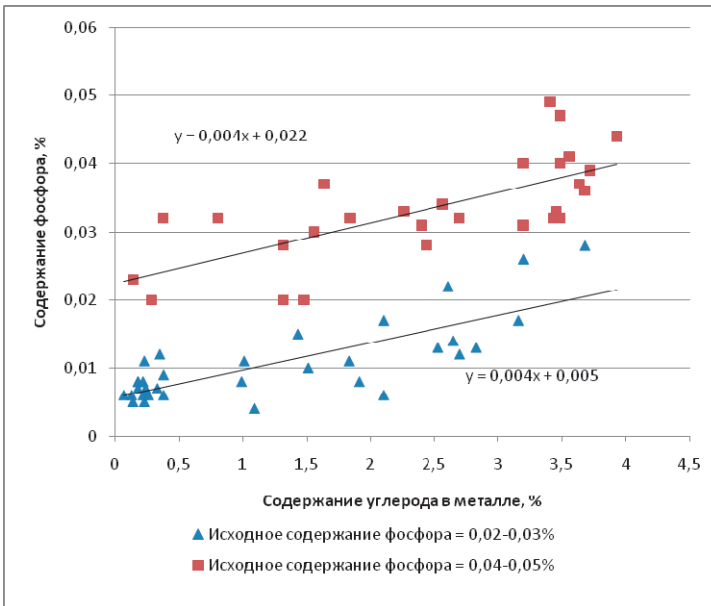
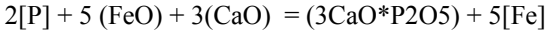


Рис.10. Изменение содержания фосфора в металле при изменении содержания углерода по ходу продувки.

Анализ полученных данных показал, что фосфор в Fe-C сплавах, как это сказано в [15], приводит к увеличению активности углерода, а значит - к уменьшению его растворимости в жидкости. Структурно это проявляется в образовании свободного углерода.

Заключение. Показано, что фосфор не образует растворов в жидком железе и жидких Fe-C сплавах, а при его содержаниях, характерных для черной металлургии, образует только химическое соединение в виде частиц Fe_3P .

Показано, что с помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкостей можно качественно и количественно определить структуры Fe-P и Fe-C-P расплавов при температурах перегревов над ликвидусом и концентрациях фосфора, наблюдаемых в черной металлургии. На основе

разработанной методики определены структуры Fe-C-P расплавов для их стабильных и метастабильных состояний при различных перегревах над ликвидусом и различных концентрациях углерода и фосфора.

Анализ качественно-количественных структур Fe-C расплавов показал, что с увеличением содержания фосфора или уменьшением температуры перегрева над ликвидусом активность углерода в Fe-C расплавах увеличивается, что проявляется в увеличении в структуре жидкости либо частиц свободного углерода, либо Fe_3C .

1. *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 760с.
2. *Suzuki S., Abiko K., Kimura H.* The influence of molybdenum on the solubility of phosphorus in α -Fe. // Mater Sci.A.Eng. 60.–№3–1983. P.17–21
3. *Hideteshi Vatsuno H.* Solidification of Super cooled Fe–P melts and its crystallized phases. // Tetsu to Hagane. – 71. – №4. – 1985. – P.204.
4. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Гос.научн.техн. изд-во физико-математической литературы, 1962. – Т.2. – 982с.
5. *Хансен М.* Структуры бинарных сплавов.–М.: Ленинград. Гос.научн.техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1942. – Т.2. – С.643–1050
6. *Hideteshi Vatsuno H.* Solidification of Super cooled Fe–P melts and its crystallized phases. // Tetsu to Hagane. – 71. – №4. – 1985. – P.204.
7. *Кристаллизация и первичная структура конструкционных сталей.* / А.И.Яценко, В.Е.Хрычиков, Т.С.Хохлова и др. // Днепропетровск.– Журфонд – 2010. – 226с.
8. *Hashimoto M., Isida Y., Wakayama S.* // Acta. Metallurgica – 31. – № 1. – 1984. – P.13–20
9. *Vogel R.* System Eisen – Phosphor – Kohlestoff // Arch. Eisenhüttenwesen – 1929. – v.3 – 64. – S.369–381.
10. *Юм – Розери В., Рейнор Г.В.* Структура металлов и сплавов. // УФН. –1966. – 88. – вып.1. – С.125.
11. *Юм – Розери В.* О структуре сплавов железа. // УФН. – 1966. – 88. – Вып.1. – С.125.
12. *Даркен Л. С., Гурри Р.В.* Физическая химия металлов – М.: Металлургиздат, 1960.
13. *Schürman E., Hensgen U., Schweinichen J.* Schmelzgleichgewichte der ternären Systems Eisen – Kohlenstoff – Phosphor // Giessei Forschung – 1984 – 36 – № 4 – P.121–130
14. *Диаграммы состояния металлургических систем.* / Н. И.Галина, А.М.Захаров, В.Г.Оленичева, Л.А.Петрова – М.: ВИНТИ – 1986 – Вып. XXX. – С.396–397
15. *Шюрман Э., Крамер Д.* Влияние температуры легирующих элементов на растворимость углерода в насыщенных многокомпонентных сплавах на основе железа.// Сб. «35^й международный конгресс литейщиков» – М.: Машиностроение – 1972 – С.5–14
16. *Малиночка Я.Н., Осада Н.Г.* О структуре фосфидной эвтектике в чугунах // Литейное производство. –1960– № 7 – С. 21–24

17. *Гиршович Н.Г.* Кристаллизация и свойства чугуна в отливках – М. – Ленинград: Машиностроение, 1966. – 562с.
18. *Fe–C диаграмма* и структуры жидких метастабильных и стабильных сплавов. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко и др. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Сб.научн.тр.ИЧМ. – 2010 – Вып.22 – С.199–212
19. *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». Сб.научн.тр.ИЧМ. – 2011 – Вып. 23 – с.256–266.
20. *Григорович В.К.* Жаропрочность и диаграммы состояния. – М.: Металлургия. – 1969.
21. *Григорович В.К.* Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука. – 1979. – 292 с.
22. *Металловедение* и технология металлов. Под ред. Н.П.Солнцева. – М.: Металлургия. – 1988. – 512 с.
23. Бойченко Б.М., Охотский В.Б., Харлашин П.С. Конвертерное производство стали. – 2006. – 453. (С.46)

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

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

Вплив фосфору на структуру рідких Fe - C сплавів

Метою роботи є визначення впливу фосфору на структуру рідких Fe - C сплавів. За допомогою квазікристалічної осередкової моделі рідини якісно і кількісно визначено структури Fe -P і Fe -C -P розплавів при температурах перегрівів над ликвидусом і концентраціях фосфору, що спостерігаються у чорній металургії. Встановлено, що в цих умовах фосфор не утворює розчинів, а утворює тільки хімічну сполуку у вигляді частинок Fe_3P . Із збільшенням вмісту фосфору або зменшенням температури перегріву над ликвидусом активність вуглецю в Fe -C розплавах зростає, що проявляється у збільшенні в структурі рідини частинок вільного вуглецю або Fe_3C .