УДК 669.017.1:669.787

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 в сплавах, 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 Fe_3C.

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.

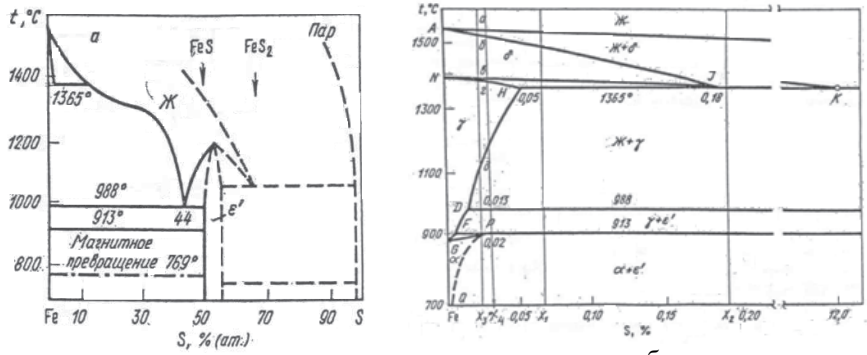
Целью работы является исследование влияния серы на структурообразование жидких Fe-C-сплавов при концентрациях серы и температурах, наблюдаемых в черной металлургии.

Состояние вопроса. Занимая шестнадцатую позицию в таблице Д.И.Менделеева сера характеризуется атомной массой 32,066 и электронной структурой $1S^2 2S^2 P^6 3S^2 P^4$. 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 95,6ºС, и β - S, устойчивая в интервале от 95,6ºС до температуры 119ºС, при которой она переходит в жидкое состояние. В конденсированном состоянии, согласно [1], сера представлена молекулами, состоящими из восьми кольцеобразно расположенных атомов – S_8. В парообразном состоянии молекулы S_8 распадаются на молекулы S_6 и S_2. 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 ~0,005% при 750^{0}С до 0,18% при 1365^{0}С.



а б

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 (>50ат.% S) отмечается (рис.1а, пунктир) область расслоения: Ж→$Ж_1$ + пар. При этом растворимость серы в жидкости (точка К на рис.1б) при температуре перитектического превращения 1365ºС по данным [4] составляет ~ 12мас.% (20ат.%), а по данным [5] – примерно 20мас.%(36ат.%). Из диаграммы Fe-S (рис.1а) 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].

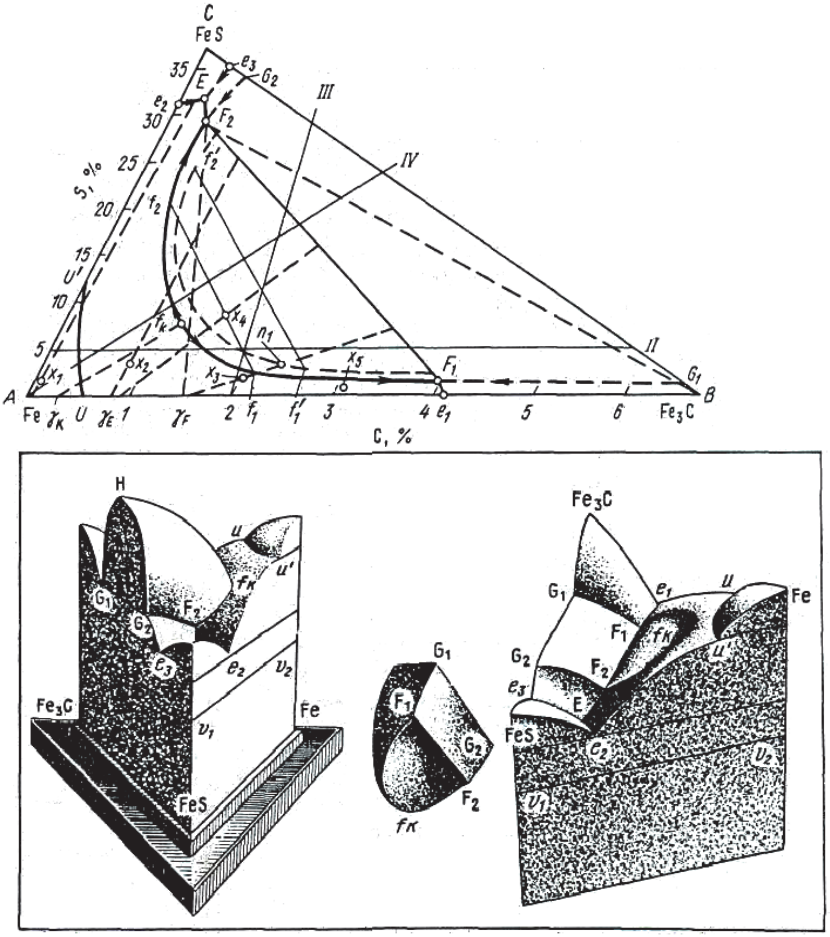


Рис.2. Диаграмма Fe-C-S состояния (вверху) и ее пространственная модель (внизу) по [9]

Таблица. Координаты основных точек Fe-C-S диаграммы

Точка	Температура, ºС	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)
γ´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_1 H 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 1300ºС. Концы коноды F_1F_2 характеризуют состав сосуществующих жидкостей при наиболее низкой температуре расслоения, равной 1100ºС.

В низкоуглеродистой области диаграммы для жидкого состояния нанесен купол U´AU, опирающийся на плоскую поверхность U´FeU при температуре 1494ºС, 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 (γ+Fe_3C; γ+ FeS и Fe_3C+ FeS) и одна тройная эвтектика (γ+ Fe_3C+ FeS).

По результатам исследований [11] была достроена 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 составляющие 100-200^{0}С их можно качественно-количественно определять с помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкостеи и отображать в виде соответствующих формул. При этом полиморфные модификации жидкого железа имеют формулы молекул Fe_9(δ-Fe) и Fe_{14}(γ-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- ($Ж^1$) и высокоуглеродистой ($Ж^2$), 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%C для стабильной и 2,03%C 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.

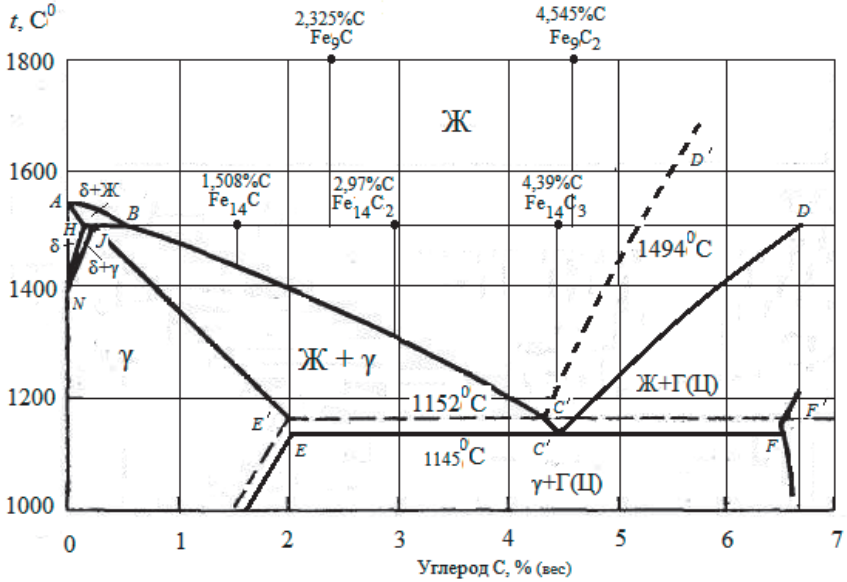


Рис.3. Fe-C диаграмма с нанесенными [11] на нее для жидкого состояния областями, состоящими из различного типа частиц

Изложение результатов исследования. Приведенная (рис.2) Fe-Fe_3C-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=1,12Å) к металлическим радиусам железа (1,239Å для ОЦК δ- Fe и 1,286Å для ГЦК γ-Fe) не соответствуют соотношению $r_{H/H}/r_{Fe} \geq 0,59$ [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 на 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 36,36% серы (36,364% с точностью до третьего знака).

Полученное количество частиц FeS отнималось от100% 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, что 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%C 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%C.

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 $\geq$ 0ºC над ликвидусом, составляющей 1535ºC, 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%C. Тогда состав по углероду (исследуемой жидкости (0,08%C) располагается между 0,01% для $Ж^1$ и 5,47 для $Ж^2$. На этой концентрационной прямой (0,01–0,08–5,47%C) с помощью правила отрезков определяем, что количества $Ж^1$ составляет 98,718% и она содержит 0,0099%C, 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 $Ж^1$ и $Ж^2$ в 99,9725% Ж составляют: 98,6909%$Ж^1$, содержащей 0,0099%C, и 1,2816%$Ж^2$, содержащей 0,0701%C.

Поскольку анализируемый расплав имеет температуру 1535ºC, т.е. выше 1494ºC – температуры $\delta \leftrightarrows \gamma$ полимерного превращения, то его Fe-C структура будет базироваться на частицах δ-Fe в виде молекул Fe_9. Тогда структуру 98,6909%$Ж^1$ с 0,0099%C оцениваем следующим образом. Состав такой низкоуглеродистой жидкости соответствует, как определено выше, 0,01%C. Этот состав на достроенной для жидкого состояния части Fe-C диаграммы (рис.3) располагается между 0%C и 2,325%C. Это в свою очередь, свидетельствует о том, что качественно структура $Ж^1$ будет состоять из частиц в виде молекул Fe_9 и Fe_9C, тогда при 0,0099% таких частиц в $Ж^1$ будет содержаться 0,4258%. Количество же частиц Fe_9 составит 98,2651% (98,6909%$Ж^1$ – 0,4258% Fe_9C).

Аналогичным образом состав первоначальной $Ж^2$ (5,47%C) располагается (рис.3) между 4,545%C и 100%C, что свидетельствует о том, что качественно ее стабильная структура будет состоят из частиц Fe_9C_2 и свободного углерода. Для нахождения количества этих частиц в 1,2816%$Ж^2$ с 0,0701%C 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 Fe_9C_2 составляет 1,2696% и они содержат 0,0577%C, а количество свободного углерода составляет 0,0124%.

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

$$Ж=0{,}0275\%\ FeS+98{,}2651\%\ Fe_9+0{,}4258\ Fe_9C+1{,}2691\%\ Fe_9C_2+0{,}0125\%\ C_{свб.}$$

Действуя аналогичным образом находим структуру этого же расплава при перегреве на 100ºC выше температуры ликвидус (1535ºC), т.е. при 1635ºC. При этом содержание углерода в $Ж^1$ и $Ж^2$ равняются 0%C и 5,51%C соответственно. В результате получена следующая качественно-количественная формула жидкой структуры:

$$Ж=0{,}0275\%\ FeS+98{,}52\%\ Fe_9+1{,}4368\%\ Fe_9C_2+0{,}0147\%\ C_{свб.}$$

Наряду с приведенным, с помощью разработанной методики исследована структура еще ряда расплавов с 0,08%, 2,67% и 4,26(4,3)% C, 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 100^0С температур ликвидус. Структурные формулы этих расплавов, 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 увеличивающиеся в их структурах количество частиц свободного углерода и Fe_3C.

При 4,26% (4,3%) С, 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 100^0С 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 металлурги. 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.

Показано, 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 поразному 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. – Металлургия – т. II – 1962 – с. 749-753.
4. *Ito Y., Narita N., Matrobara K.* / J. Iron and Steel. Japan//1981 – v. 67 – № 6 – p.p. 755–763.
5. *Fredriksson H., Stjerndahl J.* / Met. Trans. – 1977 – № 6. pp. 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. – Металлургия – 1967 – 792 с.
9. *Vogel R., Ritzan R.*/Archiv Eisenhütenwesen – 1931 B4 – № 11 – s.s. 549–556.
10. *Schürmann E., Schöferk.*/Giessereiforchung – 1968 – B20, № 1, s. 21 – 26.
11. *Лучкин В.С.* Квазикристалическая ячеечная модель жидкого расплава и диаграмма Fe-C состояния. / В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, Н.И.Падун, А.М.Шевченко. // Сб. ИЧМ, "Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии" – Днперопетровск – 2011 – вып. № 23 – с.259–266.
12. *Григорович В.К.* Влияние электронного строения легирующих элементов на образование металлических растворов.//В ст. "Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем" – М., – Наука – 1963
13. *Бокштейн С.В.* Строение и свойства металлических сплавов. / М. – Металлургия – 1971 – 496с.

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

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

Сірка в структурі рідких Fe–C сплавів

За допомогою квазікристалічної осередковою моделі рідин якісно і кількісно визначено структури Fe–S і Fe–C–S розплавів при температурах ревів 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 ликвидусом , що проявляється у збільшенні або зменшенні кількості вільного вуглецю, або частинок Fe_3C в рідині.