

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

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЖИДКИХ Fe-C СПЛАВОВ

Разработана методика качественного и количественного определения структуры Fe-C-Mn-расплавов при любых перегревах над ликвидусом в пределах концентраций углерода и марганца, указанных на диаграмме Fe-C-Mn. Показана возможность существования различных Mn-содержащих карбидов, состав которых зависит от содержания в сплавах углерода и марганца. На основе качественного и количественного анализа расплава показано, что в структуре жидких сплавов могут образовываться различные по содержанию марганца химические соединения типа Fe_mMn_n постоянного состава, сменяющие друг друга.

Fe-C-Mn-расплавы, жидкость, структура, качество, количество, методика, расчет

Постановка задачи. Марганец в черной металлургии известен и как обязательная примесь, и как легирующий элемент чугунов и сталей. О его влиянии на структуру и свойства твердых Fe-C сплавов имеются обширнейшие сведения. Однако о его влиянии на жидкие структуры имеются немногочисленные данные, опирающиеся только на физические свойства таких жидкостей, указывающих только на факт прохождения изменений структуры, но не выявляющие саму структуру. Поэтому получение данных о видах и количествах частиц, складывающихся под действием марганца структуры жидких Fe-C сплавов является актуальным и представляет как теоретический, так и практический интерес.

Целью работы являлось оценка видов и количества частиц, составляющих под влиянием марганца структуры жидких Fe-C сплавов.

Состояние вопроса. Как $25^{\text{й}}$ элемент периодической системы марганец имеет атомную массу 55 и обладает электронной структурой в виде $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$.

В результате коллективизации одного электрона с 4s уровня и перехода второго электрона с этого уровня на $3d^2$ уровень в металлическом состоянии марганец превращается в ион Mn^{1+} с конфигурацией $3d^6$ и одним электроном проводимости, что при растворении марганца в железе понижает электронную концентрацию и, как следствие, уменьшает перекрытие d-орбиталей ионов железа (Fe^{2+}) и марганца (Mn^{1+}), способствуя тем самым расширению области γ -твердых растворов [1]. Это отражено на диаграмме Fe-Mn, приведенной на рис.1[2]. Здесь область γ -твердых растворов распространяется примерно до 55% марганца. В жидком состоянии марганец и железо растворяются друг в друге неограниченно.

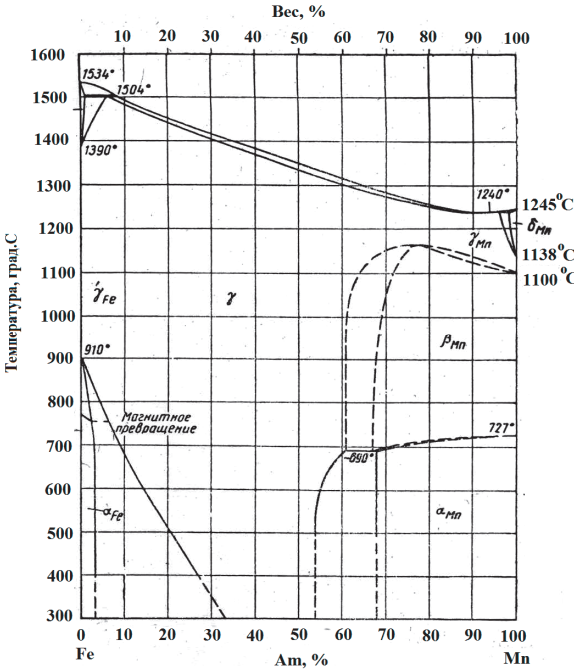


Рис.1. Диаграмма Fe-Mn [2].

В системе Mn-C растворимость углерода в жидкости составляет примерно 9% (рис.2, [2]). При этом отмечается возможность образования карбидов Mn_7C_3 и $Mn_{23}C_6$, причем последний образуется в твердом состоянии. По данным [3], наряду с указанными, в системе Mn-C должны образовываться еще три типа карбидов: Mn_3C (изоструктурный Fe_3C), Mn_7C_2 и Mn_5C_2 .

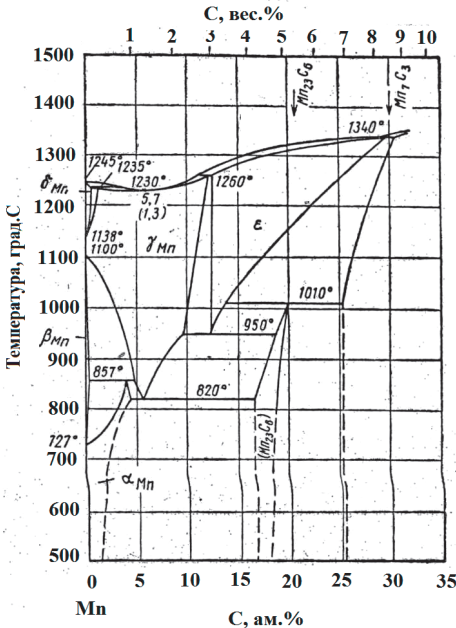


Рис.2. Диаграмма Mn-C [2].

В системе Fe-Mn-C, представленной на рис.3 [4], жидкость является непрерывным рядом тройных растворов или растворов марганца в жидких Fe-C сплавах. При этом, для жидко-твердых состояний отмечено три области, обозначенные как δ_{Fe} , $A(\gamma_{Fe})$ и C, которые для твердого состояния определяют, соответственно, как тройные растворы на базе δ - и γ -железа и химическое соединение в виде карбида $(Fe,Mn)_3C$.

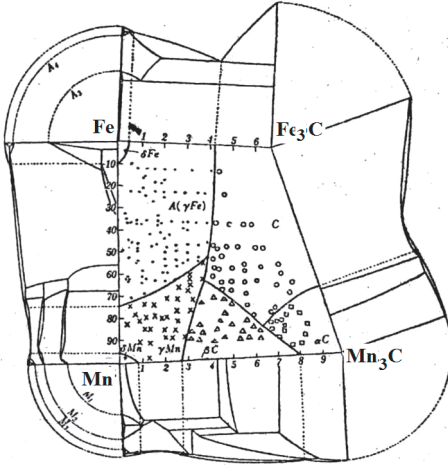


Рис.3. Диаграмма Fe-Mn-C [4].

Методика расчета жидких структур и качественно-количественное строение их для системы Fe-C определены на основе квазикристаллической ячеечной модели жидкостей [5,6]. Здесь же показано, что структура Fe-C-жидкостей состоит из микрообъемов, состоящих из частиц, характерных для низкоуглеродистой (Ж¹) и высокоуглеродистой (Ж²), которые в общем объеме жидкости равномерно распределены друг относительно друга. Также показано, что эти микрообъемы испытывают в жидком состоянии полиморфное $\delta \rightleftharpoons \gamma$ превращение при полиморфной температуре 1494°C, выше которой жидкость состоит из частиц на базе δFe с формулой молекулы Fe₉, а ниже которой – из частиц на основе γFe с формулой молекулы Fe₁₄. В результате приводится достроенная для жидкого состояния Fe-C диаграмм (рис.4).

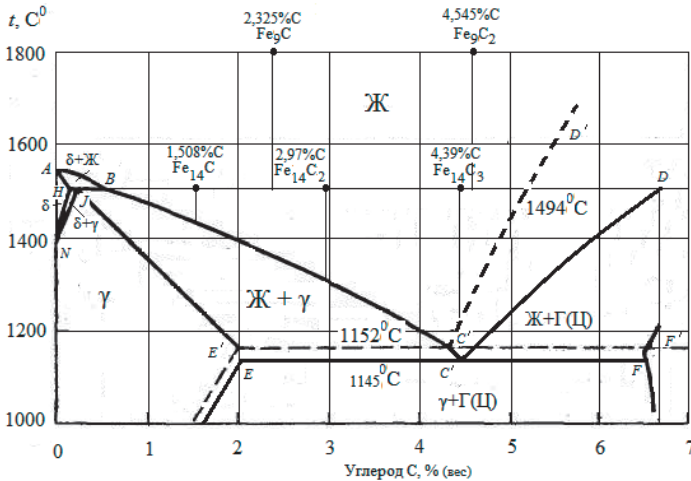


Рис.4. Совмещенная стабильная и метастабильная диаграмма Fe-C сплава [6].

Марганец в чугунах является карбидообразующим и отбеливающим элементом, обладающим более высоким, чем железо, сродством к углероду [7]. При этом его коэффициент распределения между цементитом и аустенитом составляет примерно 2. Температура перегрева расплавов в черной металлургии обычно на 100-200°C выше температуры плавления сплавов.

Изложение основных результатов исследования. Для расчетов жидких структур выбраны реальные производственные сплавы, из химсостава которых в качестве модельных параметров использованы только количества углерода и марганца, охватывающие практически весь спектр их содержаний в черных металлах. Исследовались три ряда сплавов.

Первый ряд сплавов характеризуется постоянным, наиболее широко распространенным в черной металлургии, содержанием марганца, равным 0,3%. При этом менялось содержание углерода, чтобы представить различные типы сплавов на диаграмме Fe-C (рис.4). Все сплавы исследовались для условий стабильного состояния при температурах чуть выше (почти равными) температурам ликвидус. Для оценки влияния температуры расплава на жидкую структуру сплав эвтектического состава исследовался дополнительно и при температурах чуть ниже и чуть выше температуры жидкого полиморфного $\delta \rightleftharpoons \gamma$ превращения. Этот же сплав в качестве примера исследовался для метастабильных условий. Содержания углерода для сплавов данного ряда составляют: 4,26%; 4,48%; 3,68%; 2,01%; 0,53%; 0,16%; и 0,08%.

Второй ряд сплавов- это сплавы с содержанием углерода и марганца, тождественными таковым в промышленных сплавах типа Ст.3(0,257%С и 0,3% Mn); Ст20Г2(0,194%С и 1,971% Mn); Ст110Г13Л (1,118%С и 13,332% Mn) и чугун ИЧХ10Г13Л (2,846%С и 13,332% Mn).

Третий ряд исследованных сплавов по содержанию углерода и марганца соответствовал пробам металла, отобранном в различные периоды кислородно-конвертерной плавки.

Методика расчета жидких Fe-C-Mn-структур указанных сплавов предусматривает первоначальное определение жидких структур для системы Fe-C. При этом определяются количества низко- и высокоуглеродистых жидкостей и содержание в них углерода [5,6]. Эти величины должны оставаться неизменными под влиянием марганца. Исключением является случай, когда высокоуглеродистая жидкость представлена только свободным углеродом. В такой ситуации марганец из-за большого сродства к углероду взаимодействует с последним, образуя химическое соединение в виде карбида марганца Mn_3C . При этом количество высокоуглеродистой жидкости увеличивается на величину содержания марганца в Mn_3C , а количество низкоуглеродистой жидкости уменьшается на ту же величину. Вместе с тем, количество углерода в обеих жидкостях остаются неизменными.

Рассчитав количество J^1 и J^2 , определяем виды частиц из которых состоит структура каждой из них. Марганец будет растворяться в высокоуглеродистых частицах. Однако для стабильного состояния J^2 , когда в ее микроструктуре присутствует свободный углерод, марганец будет взаимодействовать с ним образуя Mn_3C . В случае избытка марганца по отношению к свободному углероду, он будет растворяться в самой высокоуглеродистой $Fe-C$ -частице, замещая в ней железо.

Исходя из коэффициента ликвации марганца равного 2, принято, что одна его часть растворится в низкоуглеродистой жидкости (J^1), а две части – в высокоуглеродистой жидкости (J^2). Исходя из этого, рассмотрим качественно-количественную структуру жидкого стабильного эвтектического сплава, содержащего 4,26%С и 0,3%Mn, при температуре чуть выше (почти равной) его температуры ликвидус, равной 1152°C.

В этом случае из углеродного отрезка 1,508%–4,26%–100% (Рис.4) определяем, что количество J^1 составляет 97,206% и она содержит 1,466%С, а количество J^2 составляет 2,794% в виде частиц из свободного углерода. Поскольку состав J^1 по углероду определяется 1,508%, то она должна состоять из частиц $Fe_{14}C$. Именно в этих частицах растворится 1/3 от 0,3%Mn, т.е. 0,1%Mn, трансформировав молекулы $Fe_{14}C$ в $Fe_{13}MnC$, в которой содержится 6,901%Mn и 1,508%С. При этом 0,2%Mn уйдут на образование в J^2 карбида Mn_3C , содержащего 93,22%Mn и 6,78%С. Если $93,22\%Mn=100\%Mn_3C$, то $0,2\%Mn=0,214\%Mn_3C$ с 0,014%С. Тогда количество $C_{свб.}$ уменьшится на 0,014% и составит $(2,794-0,014)2,78\%$.

Структурная формула J^1 примет следующий вид:

$$J^1=0,214\%Mn_3C+2,78\%C_{свб.}$$

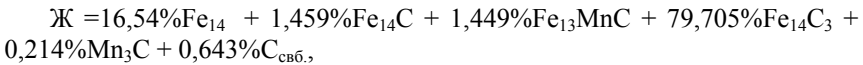
Таким образом, количество J^2 увеличится (в сравнении с такой же без марганца) на $(2,994-2,794)0,2\%$. На эту же величину уменьшится количество J^1 и составит $(97,206-0,2) 97,006\%$, которая будет содержать 1,466%С и 0,1%Mn. Как уже сказано, эти 0,1%Mn трансформируют частицы $Fe_{14}C$ жидкости в частицы $Fe_{13}MnC$. При 6,901%Mn в жидкости будет наблюдаться 100% частиц $Fe_{13}MnC$. Тогда при 0,1%Mn в J^1 будет $10,69\%Fe_{13}MnC$, которые будут содержать 0,161%С. Тогда оставшиеся $86,316\%J^1(97,006-10,69)$ будут содержать $(1,466-1,161) 1,305\%С$. Если вся эта жидкость будет состоять из частиц $Fe_{14}C$, то для их образования потребуется меньше, чем 1,305%С. Отсюда на замену части исходных частиц $Fe_{14}C$ приходят более высокоуглеродистые частицы $Fe_{14}C_2$, в результате чего оставшаяся часть $J^1(86,316)$ будет состоять из двух видов частиц: $Fe_{14}C$ и $Fe_{14}C_2$. Их количества и содержания в них углерода найдем с помощью следующей системы уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{aligned} x+y &= 86,316\% \text{ (количество оставшейся } J^1); \\ 1,508x/100 + 2,97y/100 &= 1,305\% \text{ (количество оставшегося углерода)}. \end{aligned}$$

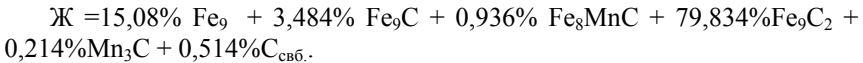
Решая эту систему находим, что количество Fe_{14}C составляет 86,11% и содержат 1,299%С, а количество Fe_{14}C_2 составляет 0,205% и содержит 0,006%С. Тогда в целом формула структуры жидкого эвтектического сплава с 4,26%С и 0,3% при температуре чуть выше (почти равной) 1152°C для стабильных условий будет такова:



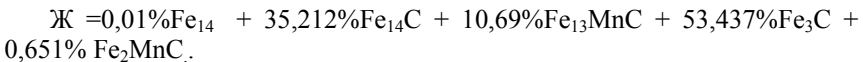
Аналогичным способом находим, что при температуре чуть ниже (почти равной) 1494°C формула структуры данного сплава для стабильных условий следующая



а при температуре чуть выше (почти равной) полиморфного $\gamma \rightarrow \delta$ превращения жидкости (температура – 1494°C)



При расчете структуры метастабильной жидкости сплава эвтектического состава с 4,3%С и 0,3%Мn при температуре чуть выше 1145°C для нахождения количеств Ж^1 и Ж^2 и содержания в них углерода использовался углеродный отрезок 1,508% (Ж^1 по углероду)–4,3% (содержание углерода в сплаве) и 4,3% – 6,67% (состав Ж^2 по углероду). В результате количество Ж^1 составило 45,912% с содержанием углерода 0,692%, а Ж^2 – 54,088% с 3,608%С. В этом случае Ж^1 состоит из частиц Fe_{14} и Fe_{14}C , а Ж^2 из частиц в виде в виде Fe_3C . Тогда 0,1%Мn растворится в частицах Fe_{14}C (Ж^1), а 0,26% Мn – в частицах Fe_3C Ж^2 , трансформировав их соответственно в Fe_2MnC и Fe_{13}MnC (30,726%Мn и 6,704%С). Далее, аналогично предыдущим сплавом, находим структурную формулу жидкого нестабильного эвтектического сплава с 4,3%С и 0,3%Мn при температуре чуть выше 1145°C –



Остальные сплавы этого первого ряда с 0,3%Мn и различными содержаниями углерода анализировались аналогичным образом для стабильным условий при температурах чуть выше ликвидусов.

Так для стабильного чугуна заэвтектического состава с 4,48%С и 0,3%Мn при температуре чуть выше 1248°C (температура ликвидус) структурная формула жидкости имеет вид:

$$\text{Ж} = 61,45\% \text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 35,845\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 1,489\% \text{Fe}_{13}\text{MnC}_3 + 0,215\% \text{MnC}_3 + 0,001\% \text{C}_{\text{свб.}}$$

Такая же формула для жидкой стали с 0,08%С и 0,3%Mn при температуре чуть выше 1535°C следующая:

$$\text{Ж} = 97,622\% \text{Fe} + 0,915\% \text{Fe}_8\text{Mn} + 0,872\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,376\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,214\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,001\% \text{C}_{\text{свб.}}$$

Во всех полученных структурных формулах сохраняется баланс по углероду и марганцу относительно их содержания в сплавах и суммарного содержания в структурных частицах.

Аналогичные результаты получены при расчете жидких стабильных структур, моделирующих по содержанию углерода и марганца промышленные стали и чугуны. Так, например, наиболее высокомарганцевая из промышленных Ст.110Г13Л с содержанием углерода 1,118% и марганца 13,33% при температуре чуть выше 1469°C (ликвидус) имеет следующую структуру жидкости:

$$\text{Ж} = 19,123\% \text{Fe}_{14} + 63,326\% \text{Fe}_{13}\text{Mn} + 2,781\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 5,236\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,534\% \text{Mn}_3\text{C}.$$

Наибольший интерес представляет сплав, моделирующий по содержанию углерода и марганца Ст.20Г2 с 0,194%С и 1,971%Mn. Рассчитанная для стабильных условий жидкая структура этого сплава при температуре чуть выше 1531°C (ликвидус) отличается тем, что в отличие от безмарганцевой структуры, имеющей в своем составе $\text{C}_{\text{свб.}}$, добавка 1,971%Mn приводит к исчезновению частиц $\text{C}_{\text{свб.}}$ за счет появления частиц Mn_3C . Тем самым проявляется отбеливающее влияние марганца. При этом структурная формула приобретает следующий вид:

$$\text{Ж} = 95,581\% \text{Fe}_9 + 0,738\% \text{Fe}_8\text{Mn} + 0,244\% \text{Fe}_9\text{C} + 2,027\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 1,41\% \text{Mn}_3\text{C}.$$

Структуры Fe-Mn-C сплавов, моделирующих по содержанию углерода и марганца расплавы в различные периоды конвертерной плавки при соответствующих для каждого из периода плавки температурах, представлены в таблице. Представленные данные показывают, что, имея в качестве параметров содержания углерода и марганца, а также температуры, можно рассчитывать структуру расплава для любого момента кислородно-конвертерной плавки при реальных для этих моментов перегревах. Полученные формулы для расчета структурных составляющих расплава кислородно-конвертерной ванны могут быть использованы для исследования и выявления основных закономерностей поведения элементов химического состава стали в процессе продувки ванны кислородом.

Таблица. Структурные формулы стабильных расплавов в зависимости от содержания углерода и марганца в различные периоды кислородно-конвертерной плавки

Время плавки, мин.	Температура, °С	Содержание элементов, %	Формула структуры жидкого расплава	
0	1310	4,48	Mn	$\text{Ж} = 0,535\% \text{Fe}_{14}\text{C} + 5,609\% \text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 5,092\% \text{Fe}_{13}\text{MnC}_2 + 77,495\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 10,526\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,743\% \text{Mn}_3\text{C}$
3	1340	3,95	0,50	$\text{Ж} = 9,719\% \text{Fe}_{14}\text{C} + 24,419\% \text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 2,436\% \text{Fe}_{13}\text{MnC}_2 + 62,246\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 0,614\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,358\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,208\% \text{C}_{\text{свб}}$
5	1450	3,68	0,35	$\text{Ж} = 50,632\% \text{Fe}_{14}\text{C}_2 + 1,717\% \text{Fe}_{13}\text{MnC}_2 + 46,944\% \text{Fe}_{14}\text{C}_3 + 0,439\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,25\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,018\% \text{C}_{\text{свб}}$
10	1495	2,67	0,25	$\text{Ж} = 40,357\% \text{Fe}_9 + 13,591\% \text{Fe}_9\text{C} + 0,778\% \text{Fe}_8\text{MnC} + 44,256\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,565\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,179\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,275\% \text{C}_{\text{свб}}$
15	1510	1,29	0,54	$\text{Ж} = 67,156\% \text{Fe}_9 + 14,022\% \text{Fe}_9\text{C} + 1,685\% \text{Fe}_8\text{MnC} + 15,887\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,753\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,363\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,128\% \text{C}_{\text{свб}}$
20	1630	0,33	0,38	$\text{Ж} = 92,903\% \text{Fe}_9 + 1,162\% \text{Fe}_8\text{Mn} + 5,101\% \text{Fe}_9\text{C}_2 + 0,518\% \text{Fe}_3\text{C} + 0,271\% \text{Mn}_3\text{C} + 0,045\% \text{C}_{\text{свб}}$

Закключение. Показано, что влияние марганца на структурообразование жидких Fe-C сплавов при различных температурах перегрева над ликвидусом, в т.ч. наблюдаемых в черной металлургии, можно качественно и количественно оценить с помощью квазикристаллической ячеечной модели жидкостей. Определено, что в стабильных условиях расплавов марганец замещает железо в первую очередь в наиболее высокоуглеродистых Fe-C-частицах, взаимодействует со свободным углеродом и образует химические соединения Mn_3C . В этом проявляется отбеливающее влияние марганца.

В нестабильных условиях марганец замещает железо в цементите – Fe_3C и может образовывать комплексные карбиды Fe_2MnC и $FeMn_2C$.

Показано, что, имея данные экспресс-анализа по содержанию углерода и марганца, а также по температуре можно определить структуры расплавов в любой момент кислородно-конвертерной плавки.

1. *Григорович В.К.* Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука, 1970 – 292 с.
2. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1962. – 1448 с.
3. *Kuo K., Persson L.E.* // J.Iron Steel Inst. – №178. – 1954. – P.39–44.
4. *Isobe M.* On the equilibrium of ternary alloy system of iron, manganese and carbon. // Sci. Rep. of the research Inst. Tohoku Univer. – 1951. – №3 – 5. – P.540–621.
5. *Fe-C-диаграмма* и структуры жидких нестабильных и стабильных сплавов. / Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Корченко В.П. и др. // «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». Ст.трудов ИЧМ. – Вып.22. – 2010. – С.199–212.
6. *Лучкин В.С., Тубольцев Л.Г., Падун Н.И., Шевченко А.М.* Квазикристаллическая ячеечная модель жидкого расплава и диаграмма Fe-C состояния. // Сб. тр. ИЧМ. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – Вып.23. – 2011. – С.259-266.
7. *Гиринович Н.Г.*, Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.–Л.:Машиностроение, 1966. – 562 с.

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

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

Вплив марганцю на структуроутворення рідких Fe-C сплавів

Розроблено методику якісного та кількісного визначення структури Fe-C-Mn-розплавів за будь-яких перегрівів над ліквідусом у межах концентрацій вуглецю і марганцю, зазначених на Fe-C-Mn-діаграмі. Показана можливість існування різних Mn-вмісних карбідів, склад яких залежить від вмісту в сплавах вуглецю і марганцю. На основі якісного та кількісного аналізу розплаву показано, що в структурі рідких сплавів можуть утворюватися різні за вмістом марганцю хімічні сполуки типу Fe_mMn_n .