

В.С.Лучкин, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, В.Ф.Поляков,  
С.И.Семыкин, Н.И.Падун, А.М.Шевченко

### СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗА И СВОБОДНЫЙ УГЛЕРОД В ЖИДКИХ Fe–C СПЛАВАХ

На базе анализа литературных данных показаны возможные виды частиц в жидком железе и возможные виды частиц свободного углерода для жидких Fe–C сплавов. С использованием гипотезы, что основными структурообразующими частями Fe–C расплавов являются элементарные ячейки  $\delta$ - и  $\gamma$ -железа, проанализирована возможность трансформации структуры жидкого железа в процессе плавления. Показано существование в жидкости частиц с дальним порядком, что позволяет объяснить механизм поведения железа, структурных группировок и сопутствующих элементов в процессе плавления.

**структура жидкого железа, свободный графит, дальний и ближний порядок частиц, механизм поведения структурных группировок**

**Постановка задачи.** Основным назначением сталеплавильного передела является удаление до необходимых пределов углерода из жидкого чугуна. Наряду с этим в последнее время одной из основных тенденций мирового производства стали является снижение удельных расходов конструкционных материалов на базе полного использования технологических возможностей процессов выплавки и внепечной обработки жидкого металла [1]. Это требует развития методов эффективного управления фазовым и структурным состоянием стали для совершенствования качества металлопродукции, создания новых марок стали и разработки менее затратных технологий [2]. В настоящее время, однако, отсутствует полное понимание механизмов и факторов, контролирующих образование микроструктур при фазовых превращениях в стали, особенно в жидком состоянии [3]. В частности, до конца не выяснен механизм удаления углерода из жидкого Fe–C расплава при продувке кислородом, а при разработке моделей для управления ходом кислородно–конвертерной плавки взаимосвязи удаления углерода и выгорания металла с количеством подаваемого кислорода устанавливают экспериментально. К одному из важных параметров кислородно–конвертерной плавки относятся также потери железа при окислении, что в значительной степени определяет технико–экономические параметры технологии и актуальность установления механизма поведения железа и основных компонентов чугуна (углерода, кремния, марганца).

Для решения указанных задач необходимо качественное и количественное определение структур жидких чугунов и сталей, а для этого, в свою очередь, необходимо знать структуру жидкого железа и разновидности свободного углерода в Fe–C расплавах.

**Целью работы** является определение возможных видов частиц жидкого железа и свободного углерода в жидких Fe–C сплавах, а также их трансформации в процессе конденсации из газообразного состояния и в процессе плавления, на основе чего разработать модель структурообразования Fe–C сплавов для возможности качественного и количественного определения структуры жидких чугунов и сталей различного химического состава.

**Состояние вопроса.** Железо является основным компонентом промышленных Fe–C сплавов. Согласно диаграмме фазового равновесия (рис.1) при атмосферном давлении (пунктирная линия) возможны 5 состояний железа [4–7]: газообразное с Ван-дер-Ваальсовой связью, жидкое и три кристаллические полиморфные модификации  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  с металлической связью.

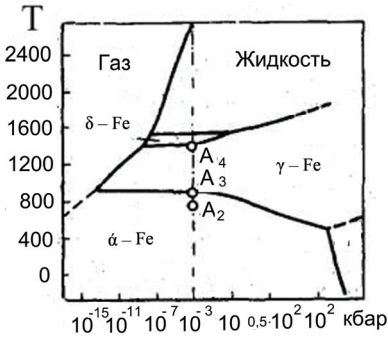
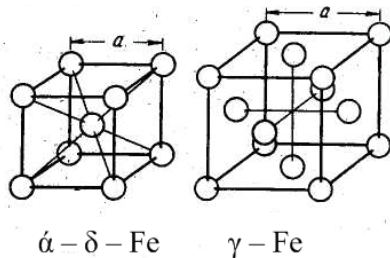


Рис.1. Диаграмма состояния железа.

В зависимости от температуры в кристаллическом железе при атмосферном давлении возможны 2 типа атомных структур –  $\alpha$ -железо и  $\delta$ -железо с ОЦК решеткой (рис.2а) и  $\gamma$ -железо с ГЦК решеткой (рис.2б).

Рис.2. Элементарные ячейки железа при атмосферном давлении. (а,б).



Таким образом, мельчайшими частицами газообразного железа являются его атомы с признаками железа как химического элемента №26 в Периодической системе элементов (атомная масса и электронная структура). Мельчайшими частицами твердого железа являются элементарные ячейки ОЦК и ГЦК решеток.

Исходя из того, что жидкости имеют признаки одновременно газообразного и твердого состояний [7] можно считать, что мельчайшими частицами жидкого железа должны быть атомы и элементарные ОЦК ячейки его высокотемпературной модификации. Последние, по-сути, являются молекулами железа с формулой  $\text{Fe}_9$ .

В процессе конденсации газообразного железа Ван-дер-Ваальсовы силы Fe–Fe связей должны замещаться металлическими, при этом силы металлических Fe–Fe связей должны непрерывно увеличиваться от температуры газообразования ( $2600^{\circ}\text{C}$ ) до температуры плавления ( $1539^{\circ}\text{C}$ ). Можно представить, что при некотором небольшом переохлаждении ниже температуры газообразования появившиеся слабые металлические связи, наряду с существованием точечных частиц железа – его атомов, приведут к образованию кратковременных одномерных (линейных) молекул (микрочластеров)  $\text{Fe}_2$ , двумерных плоских  $\text{Fe}_3$  и трехмерных объемных  $\text{Fe}_4$ . При этом молекулы  $\text{Fe}_3$  будут иметь форму воображаемого треугольника, а  $\text{Fe}_4$  – тетраэдра.

С увеличением переохлаждения и усиления сил Fe–Fe связей указанные виды частиц, взаимодействуя между собой, должны образовывать частицы с признаками  $\delta$ -железа, т.е. кластеры  $\text{Fe}_9$ , представляющие собой элементарную ОЦК-ячейку с увеличенными параметрами и ослабленными Fe–Fe связями по сравнению с таковой в кристаллическом состоянии. С увеличением переохлаждения количество подобных ячеек, обладающих ближним порядком, будет увеличиваться. При определенном переохлаждении они будут группироваться в макрочластеры без образования дальнего порядка. И при переохлаждениях, близких к температуре плавления, в отдельных частях подобных увеличивающихся микрочластеров должен появиться и дальний порядок.

Схематически видоизменение структуры железа при конденсации из газообразного состояния в зависимости от понижения температуры охлаждения (переохлаждения) можно представить следующий образом: атомы железа  $\rightarrow$  микрочластеры  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  и  $\text{Fe}_4 \rightarrow$  кластеры (жидкие элементарные ОЦК-ячейки  $\delta$ -железа)  $\text{Fe}_9 \rightarrow$  макрочластеры из  $\text{Fe}_9$  (группировки) без дальних связей  $\rightarrow$  макрочластеры из  $\text{Fe}_9$  с дальней связью. При этом, с увеличением переохлаждения средний размер частиц в жидкости увеличивается наряду с существованием всех видов частиц, характерных для предшествующих меньших переохлаждений.

Все указанные частицы находятся в постоянном движении в межчастичных пространствах и, взаимодействуя между собой и межчастичным пространством, изменяют свой вид и размеры – «мерцают» по [8]. Подвижность частиц с увеличением их размеров и при снижении температуры уменьшается, т.е. жидкотекучесть расплава железа уменьшается.

Структура железа в процессе его плавления в интервале температура плавления – температура газообразования будет изменяться следующим образом. В твердом состоянии вблизи температуры плавления железо имеет высокотемпературную полиморфную  $\delta$ -модификацию с ОЦК-решеткой. Структура этого железа перед плавлением будет состоять из зерен  $\delta$ -железа с высокоугловыми границами. В свою очередь, зерна  $\delta$ -железа состоят из субзерен  $\delta$ -железа с малоугловыми границами. Субзерна же сформированы из элементарных ячеек, образующих ОЦК-решетку

$\delta$ -железа. При этом в ОЦК-решетке при температурах, близких к ликвидусу, должна наблюдаться достаточно большая дефектность в виде вакансий, дислокаций, пор и трещин. В этом случае минимальные силы Fe-Fe связей будут наблюдаться в высокоугловых границах зерен, а максимальные – между атомами бездефектной кристаллической решетки внутри субзерен.

В процессе плавления железа с указанной структурой при некотором небольшом перегреве над ликвидусом будут разрываться, в первую очередь, самые слабые Fe-Fe связи, т.е. связи в высокоугловых границах зерен. В результате появятся межзеренные пространства с колеблющимися в них зернами и перемещающимися в них оторванными атомами железа. Последующее увеличение перегрева приведет к такому же эффекту по малоугловым границам субзерен, в результате чего размеры твердых частиц железа уменьшатся, размеры межчастичных пространств увеличатся, увеличится количество свободных атомов железа и уменьшатся силы Fe-Fe связей.

Подобный процесс измельчения твердых частиц за счет ослабления Fe-Fe связей с увеличением температур перегрева будет происходить в последующем за счет имевшихся и приобретенных дефектов кристаллической решетки до момента полного исчезновения дальнего порядка. В этом случае структура жидкого железа должна состоять из элементарных жидких ОЦК-ячеек  $\delta$ -железа, увеличенного количества свободных атомов железа и увеличенных размеров межчастичных пространств. При этом увеличивается количество движения указанных структурных составляющих, в результате чего атомы железа могут образовывать ранее указывавшиеся микрокластеры Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> и Fe<sub>4</sub>, а кластеры Fe<sub>9</sub> (элементарные жидкие ячейки) могут распадаться на микрокластеры и атомы железа. При еще больших перегревах в структуре жидкого железа будут наблюдаться микрокластеры Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> и Fe<sub>4</sub> и атомы железа. И наконец, при температуре газообразования только атомы железа.

Таким образом, схематически видоизменение структуры железа при его плавлении в зависимости от температуры нагрева (перегрева) представляется следующим образом: твердое  $\delta$ -железо → зерна  $\delta$ -железа, атомы железа и межзеренные пространства → субзерна  $\delta$ -железа, атомы железа, межзеренные пространства → частица субзерен  $\delta$ -железа, атомы железа и межчастичные пространства → кластеры Fe<sub>9</sub>, атомы железа, микрокластеры Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> и Fe<sub>4</sub> и межчастичные пространства → микрокластеры Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> и Fe<sub>4</sub>, атомы железа и межчастичные пространства → атомы железа и межчастичные пространства.

Приведенная схема обратна приведенной для конденсации железа из газообразного состояния. В случае плавления с увеличением температуры перегрева над ликвидусом силы Fe-Fe связей уменьшаются, размеры частиц уменьшаются, а размеры межчастичных пространств увеличивается.

В результате увеличивается подвижность частиц и, как следствие, жидкотекучесть расплава железа.

Таким образом, в отличие от твердого, структура жидкого железа характеризуется:

- одновременным существованием в качестве минимальных частиц атомов железа и частиц с признаками  $\delta$ -железа в виде кластера  $Fe_9$ , обладающего ближним порядком в ОЦК-упаковке атомов. При этом из атомов железа могут образовываться микрокластеры  $Fe_2$ ,  $Fe_3$  и  $Fe_4$ , которые в свою очередь могут образовывать кластеры  $Fe_9$ , из которых могут образовываться макрокластеры (группировки) без дальнего и с дальним порядком;
- существованием межчастичных пространств;
- движением вещественных частиц железа в межчастичных пространствах, что обеспечивает жидкотекучесть расплава железа.

Основные предположения вышеприведенного анализа базируются на известных данных о структуре жидких металлов и сплавов. В частности, неоднократно экспериментально подтверждено наличие в жидких металлах, в т.ч. в жидком железе, ближнего порядка, например с ОЦК-упаковкой атомов, имеющей координационное число, равное 8. Это свидетельствует о том, что уже в пределах первой координационной сферы существует элементарная ОЦК-ячейка (рис.2а), состоящая из 9 атомов, один из которых, расположенный в центре воображаемого куба, имеет 8 равноудаленных атомов-соседей, расположенных в вершинах куба. Результаты подобных исследований позволили [9,10] нанести на диаграмму Fe-C состояния (рис.3) области существования растворов углерода в жидком железе, отличающихся своей вещественностью:  $Ж\delta$ ,  $Ж\gamma$  и  $Ж\epsilon$ .

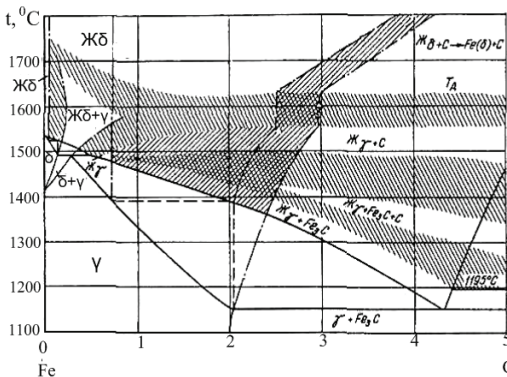
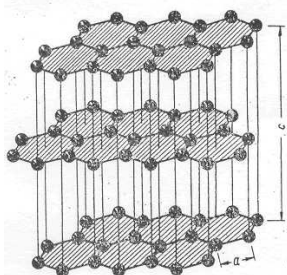


Рис.3. Строеие (ближний порядок) расплавов в системе железо-цементит.

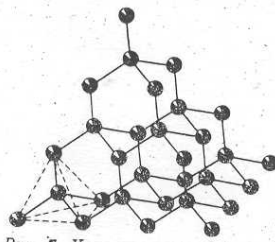
О существовании в жидком железе и его сплавах относительно стабильных частиц со структурой, подобной  $\delta$ -фазе твердого железа, указывается в [11], о наличии границ – в [12], о наличии элементарных ячеек, подобных существующим в кристаллических решетках – в [13], и, наконец, о наличии ближне-дальнего порядка – в [14].

Углерод является 6-м химическим элементом в периодической системе и характеризуется атомной массой, равной 12, и электронной структурой  $1s^2 2s^2 2p^2$ . До конца прошлого века было известно, что углерод образует 3 аллотропические формы в твердом состоянии: карбин, графит и алмаз [16]. Атомы углерода в кристаллической структуре карбина связаны между собой прочными ковалентными связями и формируют параллельно ориентированные цепочки в виде одномерных макромолекул полиминового ( $-C=C-$ ) или кумуленового ( $=C=C=$ ) типов.

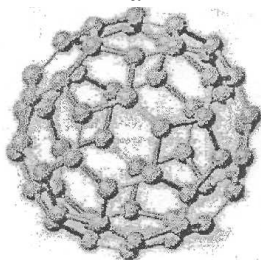
Графит характеризуется слоистой кристаллической решеткой (рис.4а). В плоскости базиса здесь между атомами действуют сильные ковалентные связи, а сами атомы размещаются в углах правильных шестиугольников, каждый из которых можно рассматривать как двумерную молекулу (кластер  $C_6$ ). В свою очередь, слои графита, образованные кластерами  $C_6$ , можно рассматривать как двумерную полимолекулу (макрокластер). Связь между слоями графита осуществляется слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от относительного размещения слоев различают графит с гексагональной и ромбической структурой [17].



а



б



в

Рис.4. Кристаллическая решетка углерода в виде модификаций: а) графита; б) алмаза; в) фуллерена

Алмазная модификация углерода характеризуется кристаллической решеткой типа цинковой обманки (рис.4б), структурным элементом которой является тетраэдр (очерчен на рис.4б пунктирными линиями) – трехмерная молекула (кластер)  $C_4$ .

В 1985 году была обнаружена новая форма углерода в газообразном состоянии, которая в 1990 году подтверждена и для кристаллического

состояния в виде сферической молекулы (макрокластера)  $C_{60}$  (рис.4в), названная фуллереном. Молекула  $C_{60}$  имеет форму усеченного икосаэдра, состоящего из 12 граней в виде равносторонних пентагонов и 20 граней в виде равносторонних гексагонов. Каждую из таких граней можно представить в виде кластера (плоских молекул)  $C_5$  и  $C_6$ . Все атомы углерода  $C_{60}$  связаны сильными ковалентными связями, толщина сферической оболочки составляет 0,1 нм, радиус молекулы – 0,357 нм [16].

Согласно данным [18–20] по алмазная модификация углерода образуется при давлениях свыше 10 кбар, а при давлениях свыше 600 кбар существует 4–я аллотрипическая модификация твердого углерода в виде графита Г–П, предположительно обладающего тетрагональной объемно–центрированной упаковкой типа белого олова, которую можно представить как сильно искаженную алмазную упаковку с элементами в виде трехмерной молекулы (кластера)  $C_5$ .

Кристаллический фуллерен, который часто называют фуллеритом, имеет гранецентрированную кубическую решетку ГЦК с числом ближайших соседей 12. Параметр кубической ячейки  $a_0$  составляет 1,42 нм, расстояние между ближайшими соседями – 1 нм [16].

Таким образом, молекула  $C_{60}$  содержит фрагменты с 5–ти кратной симметрией (пентагоны), которые «запрещены» природой для неорганических соединений. Поэтому признается [16,21,22], что молекула фуллерена является органической молекулой, а кристалл, образованный такими молекулами (фуллеритами) – это молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между неорганическим и органическим веществом.

Следует отметить, что к фуллеренам и фуллеритам относиться широкий класс сферических молекул  $C_n$ , где  $n$  – всегда четное число и составляет по [16] 20 и более, а по [18] – 24 и более. Сборка фуллеренов начинается из микрокластеров  $C_2$  и  $C_3$ , которые образуют кластеры  $C_5$  и  $C_6$ . Из последних формируются недостроенные сферы (кластеры–фракталы)  $C_n$ , где  $n$  по [21] менее 24, а по [16] – менее 20. Фуллерен можно представить как макрокластер, сформировавшийся при взаимодействии всех таких углеродистых частиц и атомов углерода.

При атмосферном давлении углерод может существовать в двух состояниях: газообразном и твердом. При этом в газообразном состоянии углерод может существовать в виде атомов, микрокластеров  $C_2$  и  $C_3$ , кластеров  $C_5$  и  $C_6$ , кластеров–фракталов  $C_n < 20$  и макрокластеров (фуллеренов)  $C_n > 20$ , а в твердом состоянии – в виде карбина, фуллерита и графита. Для твердого состояния Fe–C сплавов из перечисленных видов частиц свободного углерода в жидких сплавах обнаружен только графит.

Учитывая, что в доменном производстве в качестве шихтового материала используется кокс, содержащий фуллерены, а внутренняя поверхность печи имеет гарнисаж в виде сажи, также содержащей фуллерены, последние должны существовать и в структуре жидких чугунов, а через них передаваться в структуру жидкой стали. К тому же, фуллерены долж-

ны образовываться при металлургических процессах, связанных с изменением содержания углерода при получении чугунов и сталей.

Образование фуллеренов в жидких Fe–C сплавах указывает на очевидность существования в их структуре более мелких углеродистых фрагментов, из которых собираются фуллерены: атомов, микрокластеров, кластеров–фракталов. При этом, наличие свободных атомов углерода и микрокластеров предполагает образование карбина в виде углеродных цепочек и колец, а также неупорядоченных аморфноподобных группировок.

Таким образом, свободный углерод в структуре жидких Fe–C сплавов гипотетически можно представить в виде: свободных атомов, микрокластеров  $C_2$  и  $C_3$ , кластеров  $C_5$  и  $C_6$ , кластеров–фракталов  $C_n < 20$  и макрокластеров (фуллеренов)  $C_n > 20$ , карбина, графита и аморфноподобных группировок, т.е. в виде частиц с иерархией размеров. Эти частицы могут существовать одновременно, представляя как газообразное, так и твердое состояния углерода, а также характеризуя углерод как химический элемент (атомы, микрокластеры, кластеры) и как вещество (кластеры–фракталы, фуллерены, карбин, графит). При этом атомы углерода и микрокластеры  $C_2$  и  $C_3$  можно рассматривать как структурные элементы карбина. Эти же частицы совместно с кластерами  $C_6$  – как структурные элементы фуллеренов и графита, а кластеры  $C_5$  и кластеры–фракталы  $C_n < 20$  – только как структурные элементы фуллеренов.

Приведенное позволяет анализировать структурное состояние жидких сталей и чугунов. Из-за небольших перегревов в процессе плавления основной структурообразующей частицей железа необходимо считать элементарные ОЦК ( $Fe_9$ ) и ГЦК ( $Fe_{14}$ ) жидкие ячейки. Растворение углерода в таких ячейках должно приводить к образованию жидких растворов внедрения углерода в железе в виде элементарных ячеек феррита ( $Fe_9C$ ) и аустенита ( $(Fe_{14}C)$ ), а также к образованию промежуточных соединений типа  $Fe_nC$ .

Приведенный перечень частиц свободного углерода позволяет судить об их поведении в жидких Fe–C сплавах при образовании частиц феррита, аустенита,  $Fe_nC$  и графита. Это позволяет объяснить механизм удаления углерода из металлической ванны в процессах выплавки сталей.

**Заключение.** На базе анализа литературных данных показаны возможные виды частиц в жидком железе и возможные виды частиц свободного углерода для жидких Fe–C сплавов. С использованием гипотезы, что основными структурообразующими частицами Fe–C расплавов являются элементарные ячейки  $\delta$ - и  $\gamma$ -железа, проанализирована возможность трансформации структуры жидкого железа в процессе плавления. Показано существование в жидкости частиц с дальним порядком, что позволяет объяснить механизм поведения железа, структурных группировок и сопутствующих элементов в процессе плавления.



Результаты проведенного анализа можно использовать для объяснения механизма поведения железа и сопутствующих элементов в процессе плавки. Это имеет важное значение для создания новых материалов, в т.ч. с использованием нанотехнологий.

1. Закономерности формирования расплавов на основе железа и металлургические резервы улучшения эксплуатационных свойств стали / С.П.Бурмасов, А.Г.Гудов, А.С.Дегай и др. // Сталь. – №8. – С.42–45.
2. Квантовое материаловедение стали. / В.Ф.Рашников, А.А.Морозов, А.Н.Урцев и др. // Сталь. – 2007. – № 2. – С.104–106.
3. Жидкая сталь / Б.А.Баум, Г.А.Хасин, Г.В.Тягунов и др. М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
4. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. – Металлургиздат, 1961.
5. Takachashi T., Basset W.A. // Science. – 1964. – V.145. – P.483.
6. Евдокимова В.В. // Успехи физических наук. – 1966. – Т.88. – №1. – С.93.
7. Спадоківість структурних змін при переплавах литий сталей / С.Є.Кондратюк, О.М.Стоянова, І.Н.Приймак, В.М.Щеглов // МОМ.– 2007. – №3. – С.3–10.
8. Гаврилин Н.В. Кластеры – фуллерены – фракталы в жидких литейных сплавах. // Металлургия, машиностроение. – 2004. – № 5. – С.30–33.
9. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.Наука, 1970. – 292 с.
10. Филлипов Е.С., Крестовников А.Н. // Изв.ВУЗов. Черная металлургия. – 1971. 1. – С.126–130.
11. Гуцин В.С., Сидоров В.Е., Баум Б.А. // Изв.АН СССР. Металлы. – 1983. – №3. – С.51–57.
12. Салли Н.В., Горский Р.Н., Финагишина И.И. Термодинамическая теория жидкого состояния // III Всесоюзная научн.конф.»Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. – Днепропетровск. – 1986. – Ч1. – С.50–51.
13. Ивахненко И.С. Информационный листок. №77. – М.:ИМЕТ АН СССР. – 1980. – 5 с.
14. Пресняков А.А. О структурных превращениях в металлических расплавах. // III Всесоюзная научн.конф.»Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. – Днепропетровск. – 1986. – Ч1. – С.47–49.
15. Чернов Д.К. Избранные труды по металлургии и металловедению. Под редакцией академика В.Д.Садовского. – М.:»Наука», 1983. – С.178–179.
16. Фуллерены. / Л.Н.Сидороб, М.А.Юрковская, А.Я.Борщевский и др. – М.: «Эк-замен», 2008. – 688 с.
17. Бунин К.П., Малиночка Я.Н., Таран Ю.Н. Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 415с.
18. Bundy F.P. // a.o.Nature. – 1955. – V.176. – P.151.
19. Bundy F.P. // Sciens. – 1962. – V.137. – P.1057.
20. Убелодде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллическое состояние. М.:»Мир», 1965.

21. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физических наук. – июнь 1997. – Т.167. – №7. – С.751–774.
22. Фуллерены в чугунах. // В.С.Иванова, Д.В.Козицкий, М.М.Закиричная и др. // Материаловедение. – 1998. – №2. – С.5–14.

*Статья рекомендована к печати  
докт техн.наук, проф. Г.В.Левченко*

***В.С.Лучкін, Л.Г.Тубольцев, В.П.Корченко, В.Ф.Поляков, С.І.Семикін,  
Н.І.Падун, А.М.Шевченко***

**Структура заліза та вільний вуглець у рідких Fe–C сплавах**

На базі літературних і експериментальних даних проаналізовано можливість трансформації структури заліза у рідкому стані в процесі плавлення. Показано, що структура рідкого заліза складається з різного виду частинок і міжчасткових просторів. Показано існування в рідині частинок з дальнім порядком, що дозволяє пояснити механізм поведінки заліза, структурних угруповань і супутніх елементів в процесі киснево–конвертерної плавки.