

## СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Г.Н. Еланский<sup>1</sup>, В.А. Кудрин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), г. Москва;

<sup>2</sup> Московский государственный вечерний металлургический институт, г. Москва

Исследованы плотность, поверхностное натяжение, кинематическая и динамическая вязкость, магнитная восприимчивость расплавов железа и его сплавов с углеродом и никелем. Для исследования использовано железо с суммой 39 определённых примесей 0,04794 %. Сплавы железа с углеродом и сплавы железа с никелем готовили методом сплавления в лабораторной вакуумной печи. На политерме плотности расплавленного железа при температуре около 1690 °С и выше изменяется расположение экспериментальных точек. Это связывается с переходом структуры ближнего порядка расплава от о.ц.к.-подобной к статистической структуре ближнего порядка. Концентрационные зависимости исследованных структурно-чувствительных свойств бинарных сплавов описываются немонотонными кривыми. Максимумы и минимумы на кривых чётко коррелируют с диаграммами состояния Fe–C и Fe–Ni. С использованием результатов собственных исследований и литературных данных построены возможные диаграммы состояния сплавов Fe–C и Fe–Ni в области расплавленного состояния с выделением структур ближнего порядка. Показана связь технологических параметров выплавки стали со структурой ближнего порядка металлического расплава.

*Ключевые слова:* железо; углерод; никель; плотность; вязкость; поверхностное натяжение; структура ближнего порядка; диаграммы состояния металлических расплавов «железо – углерод» и «железо – никель».

Современная технология производства стали и других металлов и сплавов такова, что металл на определённом этапе находится в расплавленном состоянии, то есть образует металлическую жидкость. Под действием кислорода, нейтральной атмосферы или вакуума, при взаимодействии со шлаком происходит рафинирование металлического расплава от нежелательных примесей. Информация о строении и свойствах металла в жидком состоянии делает вероятным прогнозирование свойств изделий из чистых металлов и сплавов, открывает дополнительные возможности для управления процессом выплавки и формирования продукта (слитка, непрерывно-литой заготовки, проката, поковки, отливки) с определёнными качественными показателями. Таким образом, проблема изучения свойств и структуры жидкого металла представляется не только теоретической, но и практической.

Среди многих металлов, используемых в народном хозяйстве, железо и его сплавы – сталь и чугун – занимают особое место. Они – основа конструкционных материалов, без них невозможна современная цивилизация. В 2014 г. в мире выплавлено около 1,7 млрд т стали, в том числе в России 70 млн т. Доля стали, произведённой в мире в кислородных конвертерах, составляет примерно 66 %. Остальная часть приходится на сталь, выплавленную в дуговых электропечах (доля мартеновской стали не превышает 1 %).

Железо и его сплавы в расплавленном состоянии являлись объектом многочисленных исследований. Большой вклад в исследование строения и свойств расплавов на основе железа внесли школы В.И. Данилова и А.В. Романовой, А.М. Сама-

рина, Н.А. Ватолина, Б.А. Баума и Г.В. Тягунова, С.А. Иодковского и В.С. Дуба, П.П. Арсентьева, В.А. Григоряна, В.И. Явойского, И.А. Новохатского, С.И. Попеля и др.

Железо  $Fe^{26}_{55,847}$  занимает после кислорода, кремния и алюминия четвёртое место по распространённости в земной коре, его доля равна 5,1 %. Плотность твёрдого железа равна 7872 кг/м<sup>3</sup>, давление пара при 1600 °С равно ~ 12 Па. Температура плавления равна 1539 °С, температура кипения 2872 °С. Железо расположено в VIII группе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в подгруппе Б (семейство железа). Железо является 3d-переходным металлом с незаполненным 3d-слоем электронов. Строение внешнего электронного слоя изолированного атома железа  $3s^23p^63d^64s^2$ . В кристаллическом состоянии железо может находиться в зависимости от температуры и давления в четырёх аллотропических формах:  $\alpha(\beta)$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ . Модификации  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -Fe и  $\delta$ -Fe являются изоморфными, они обладают объёмно-центрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической структурой;  $\gamma$ -Fe обладает гранцентрированной кубической (г.ц.к.) структурой. Модификация  $\epsilon$ -Fe существует при высоких давлениях, ей свойственна гексагональная плотноупакованная (г.п.у.) решётка. Координационное число (число ближайших соседей) в кристаллической о.ц.к.-решётке равно 8, в решётке г.ц.к. и г.п.у. оно равно 12.

Расплавленное железо представляет трудный объект для исследования. Это связано как с его высокой температурой плавления, так и большой химической активностью по отношению к материалу тиглей и атмосфере печи.

В собственном исследовании физические свой-

ства расплавленного железа и сплавов Fe–C и Fe–Ni определяли с использованием чистого железа (сумма концентраций 39 определенных примесей равна 0,04794 %). Сплавы железа с углеродом и сплавы железа с никелем готовили методом сплавления в лабораторной вакуумной печи. Определяли следующие физические свойства расплавов: плотность, поверхностное натяжение, вязкость и магнитную восприимчивость. Плотность определяли методом проникающего  $\gamma$ -излучения (источник изотоп цезий-137) и методом большой капли. Этим же методом одновременно определяли поверхностное натяжение. Кинематическую вязкость расплавов измеряли методом крутильных колебаний, а магнитную восприимчивость – методом Фарадея. Для анализа структуры ближнего порядка расплавленного железа и его сплавов с углеродом и никелем привлекали информацию других исследователей. Особенностью подготовки проб сплавов железо–углерод и железо–никель является малый шаг изменения концентраций углерода и никеля в них. Это позволило выявить характеристики изменения свойств расплавов в области малых концентраций элементов, которые оказываются неучтёнными при большом шаге изменения концентраций элементов.

## Расплавы железа

В исследованиях коллективов Н.А. Ватолина и Э.А. Пастухова [1, 2], П.В. Гельда и Б.А. Баума [3], проведённых дифракционными методами, установлено, что повышение температуры расплавленного железа до 1630–1680 °C приводит к почти скачкообразному увеличению кратчайших межатомных расстояний и изменению структуры ближнего порядка в жидком металле от о.ц.к.-к г.ц.к.-подобной. Результаты исследования А.В. Романовой с сотр. [4] также свидетельствуют об изменении типа структуры ближнего порядка расплавленного железа: по их мнению, от о.ц.к.-к о.ц.т.-подобной (объёмноцентрированной тетрагональной) при 1600 °C и к искажённой гексагональной при 1650 °C.

Плотность  $d$  является обратной величиной удельного объёма  $V_{уд}$ . Удельный объём твёрдого или жидкого металла можно представить состоящим из объёма собственно атомов  $V_{ат}$ , который не изменяется при изменении температуры, и свободного объёма  $V_{св}$ , заполняющего промежутки между атомами. Последний не остаётся постоянным при изменении внешних условий. Поэтому любое изменение – плавное или скачкообразное – межатомных расстояний, числа ближайших соседей или геометрии размещения атомов относительно фиксированного приводит к соответствующему изменению свободного объёма и, соответственно, плотности. Можно считать, что плотность является интегральной характеристикой, наиболее тесно связанной со структурой жидкости.

Результаты собственных измерений плотности железа, проведённых методом большой капли, приведены на рис. 1. Характер расположения точек таков, что позволяет провести математическую обработку результатов измерения в предположении как линейности, так и криволинейности температурной зависимости. Получены следующие уравнения регрессии:

$$d = 8800 - 0,951T, \quad S^2_1 = 507, \quad \Delta d = \pm 64; \quad (1)$$

$$d = 5048,77 + 2,93T - 0,001T^2,$$

$$S^2_2 = 731, \quad \Delta d = \pm 77, \quad (2)$$

где  $d$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $S^2_i$  – дисперсия;  $\Delta d = \pm t_{\alpha}S$  – доверительный интервал;  $t_{\alpha}$  – коэффициент Стьюдента при заданной надежности  $\alpha = 0,99$ . При числе экспериментов  $20$   $t_{\alpha} = 2,86$ .

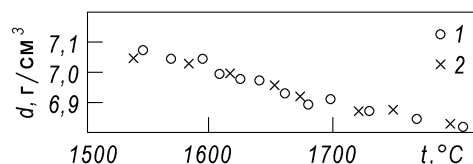


Рис. 1. Зависимость плотности расплавленного железа от температуры: 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Сравнение дисперсий по критерию Фишера не подтвердило гипотезу о значимости различий уравнений (1) и (2). Следовательно, уравнения прямой и криволинейной регрессии равнодостоверны.

На рис. 1 обращает на себя внимание то, что при температуре около 1690 °C ( $T_{ан}$ ) и выше экспериментальные точки температурной зависимости плотности расплавленного железа располагаются несколько иначе, чем экспериментальные точки низкотемпературного интервала. Можно предположить, что это не является следствием ошибки эксперимента, поскольку такое явление воспроизводится как в режиме нагрева и охлаждения, так и на сплавах железа с углеродом до его концентраций 0,187 % и никелем до его содержания 4,61 %. Аномальное поведение плотности расплавленного железа (и его сплавов с углеродом и никелем) может быть связано с изменением темпа температурного приращения межатомных расстояний при нагреве или охлаждении и изменением структуры ближнего порядка металлического расплава. Если принять, что при температуре менее  $T_{ан}$  расплавленное железо имеет одну структуру ближнего порядка, а при температуре более  $T_{ан}$  – другую, то результаты измерения плотности можно аппроксимировать двумя прямыми:

$$\text{при } T < T_{ан}$$

$$d = 8875,76 - 0,99T, \quad S^2_1 = 90, \quad \Delta d = \pm 28; \quad (3)$$

$$\text{при } T > T_{ан}$$

$$d = 8335,05 - 0,727T, \quad S^2_2 = 185, \quad \Delta d = \pm 39. \quad (4)$$

Такой отдельной математической обработкой исходной информации при  $T < T_{ан}$  и  $T > T_{ан}$  в рамках гипотезы о различии структур ближнего порядка расплавленного железа при различных температурах удастся полнее охватить экспериментальные точки и добиться, несмотря на уменьшение числа экспериментов в каждой серии вдвое, значительного снижения дисперсии и доверительного интервала – сравните значения  $S^2_i$  и  $\Delta d$  в уравнениях (1)–(4). Следовательно, допущение о различии структур расплавленного железа при различных температурах не отвергается.

Другим важным физическим свойством металлических расплавов является *вязкость* как характеристика внутреннего трения между частицами при перемещении одних слоев жидкости относительно других. Свойство вязкости тесно связано со структурой жидкости и определяется межчастичным взаимодействием.

В собственном исследовании методом крутильных колебаний получена следующая температурная зависимость кинематической вязкости расплавленного железа (единицы вязкости  $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ , рис. 2):

$$\ln v = -3,683 + 6456,04/T; S^2_v = 0,000225;$$

$$\Delta v = \pm 0,0043; E_v = 53,7 \text{ кДж/моль.}$$

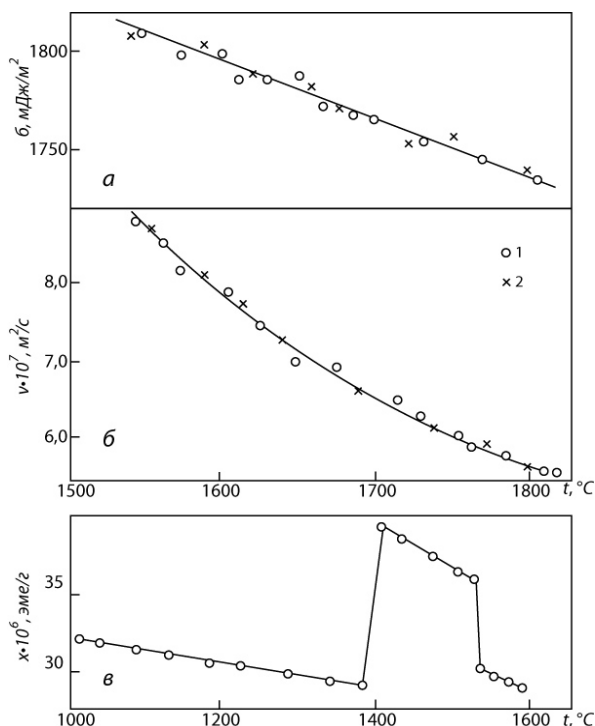


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости расплавленного железа от температуры: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

С использованием результатов собственных измерений кинематической вязкости и плотности рассчитали температурную зависимость динамической вязкости ( $\eta = vd$ , Н·с/м<sup>2</sup>, или Па·с):

$$\ln \eta = -1,807 + 6583,33T; S^2_\eta = 0,000196;$$

$$\Delta \eta = \pm 0,04; E_\eta = 54,7 \text{ кДж/моль.}$$

*Поверхностное (межфазное) натяжение* – термодинамическая характеристика поверхности раздела двух фаз (тел), определяемая работой обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. Работа образования новой поверхности затрачивается на преодоление сил межчастичного сцепления (когезии) при переходе частиц вещества из объема тела в поверхностный слой. Поверхностное натяжение является важной структурно-чувствительной характеристикой.

По данным наших измерений методом большой капли (см. рис. 2) рассчитано следующее уравнение регрессии температурной зависимости поверхностного натяжения (мДж/м<sup>2</sup>):

$$\sigma = 2428 - 0,337 T; S^2_\sigma = 40,7; \Delta \sigma = \pm 18,1.$$

Анализ имеющихся данных дифракционных и физико-химических методов исследования позволил выдвинуть гипотезу о структуре расплавленного железа. После расплавления структура ближнего порядка железа является о.ц.к.-подобной. Аномалии на политермах плотности расплавленного железа при 1660–1690 °С связаны, по всей видимости, со структурным переходом, который выражается в основном в увеличении кратчайших расстояний между атомами. При этих температурах структура ближнего порядка расплавленного железа вследствие усиления трансляционного движения ионов железа начинает претерпевать качественные изменения, трансформируясь от о.ц.к.-подобной к статистической структуре ближнего порядка перегретых расплавов. Последняя отличается от о.ц.к.-подобной более высокими значениями межатомных расстояний и координационных чисел. Расчет по результатам измерения плотности по методике Е.С. Филиппова [14] дал значения координационных чисел 8,4 при  $T < T_{ан}$  и 9,0 при  $T > T_{ан}$ . Полный переход к статистической структуре ближнего порядка перегретых расплавов осуществляется, по всей видимости, при весьма высоких перегревах над точкой плавления, превышающих 250–300 °С.

### Расплавы железо – углерод

Среди примесей железа углерод занимает ведущее место, он определяет тип сплава железа и возможную область применения. Уже небольшие колебания концентрации углерода приводят к значительным изменениям разнообразных свойств как жидкого, так и твердого сплава.

Расплавы Fe–C методом дифракции рентгеновских лучей изучены в работах Н.А. Ватолина с сотр. [2], А.Ф. Вишкарёва и В.И. Явойского [8], П.В. Гельда и Б.А. Баума с сотр. [9].

П.В. Гельд и Б.А. Баум с сотр. рентгеновским методом установили концентрационные зависимости параметров ближнего порядка расплавов Fe–C.

Они пришли к заключению, которое в целом согласуется с данными других авторов, что в чистом жидком железе размещение атомов можно характеризовать как о.ц.к.-подобное. Первые порции углерода формируют в матрице жидкого железа области с более плотной упаковкой атомов, сходной с г.ц.к.-подобной. Об этом свидетельствует возрастание высоты первого максимума значенной координационных чисел и наиболее вероятных межатомных расстояний. При содержании углерода 0,3–0,5 % и более этот тип ближнего упорядочения становится в расплаве преобладающим.

Внедрение углерода в расплав железа изменяет его физические свойства – плотность, вязкость, поверхностное натяжение и др. К сожалению, информация отдельных исследователей, как правило, не совпадает и порою является противоречивой. При этом в конкретном исследовании определяется только одно свойство, и нет возможности проследить за изменением комплекса свойств при изменении концентрации углерода в железе.

В нашем исследовании ряд физических свойств был определен на образцах одного и того же состава, что позволяет видеть всю картину влияния углерода на свойства расплава Fe–C и дать более обоснованную модель структуры ближнего порядка. Оказалось, что концентрационные зависимости плотности, поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости описываются немонотонными кривыми (рис. 3).

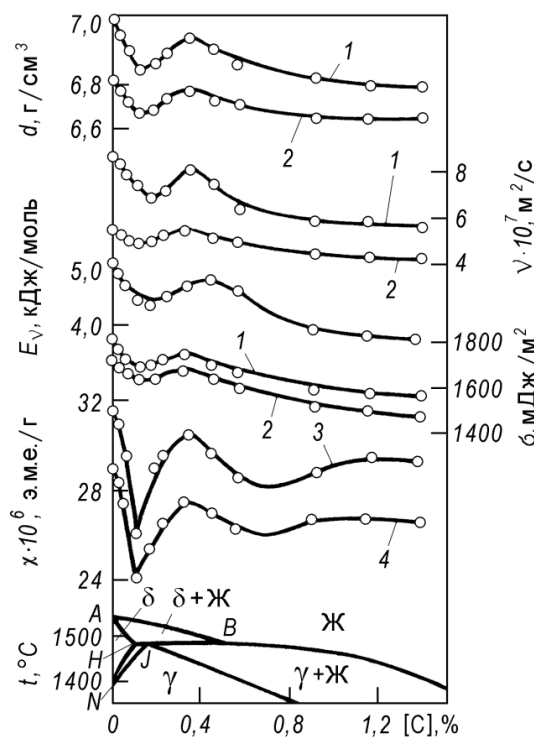


Рис. 3. Влияние углерода на плотность, кинематическую вязкость, энергию активации вязкого течения, поверхностное натяжение и магнитную восприимчивость расплавов железа при  $t$ , °C: 1 – 1550; 2 – 1800; 3 – 1100; 4 – 1575

На нем изменение физических свойств расплавленного железа под влиянием углерода сопоставлено с диаграммой состояния. Рисунок позволяет сделать заключение о том, что минимумы на изотермах  $d$ ,  $\nu$  и  $\sigma$  примерно соответствуют точке  $J$  (0,16 % C) на диаграмме состояния Fe–C. Минимум на кривой магнитной восприимчивости  $\chi$  близок к точке  $H$  (0,10 % C).

При анализе строения и свойств расплавов Fe–C исходили из микронеоднородного строения металлических жидкостей, вызываемого различием потенциалов межчастичного взаимодействия атомов Fe–Fe и Fe–примесь (в данном случае углерод), и электронного строения расплавов. Принято, что при плавлении железа структура ближнего порядка расплава остается подобной о.ц.к.-упаковке, а углерод, как и в твердом растворе, может размещаться в октаэдрических пустотах.

Результаты дифракционных и физико-химических методов исследования позволяют с большой достоверностью заключить, что структура ближнего порядка расплавов Fe–C под влиянием углерода и температуры не остается постоянной, а претерпевает значительные изменения.

В расплавах железа с углеродом существуют межатомные связи Fe–Fe и Fe–C, причём последние сильнее первых. Между атомами разнородных элементов с сильным межчастичным взаимодействием могут образовываться микрогруппировки (химические кластеры). По мнению Б.А. Баума, Г.В. Тягунова с сотр. [10, 13], атом углерода образует группировку с железом («примесный» кластер) типа  $Fe_xC$ . Размер кластера не превышает нескольких координационных сфер: радиус кластеров  $Fe_xC$  составляет 0,7 нм, в него входит ~ 500 атомов железа на один атом углерода.

С увеличением концентрации углерода возрастает и концентрация кластеров  $Fe_xC$ , которые, начиная с некоторой концентрации углерода в расплаве (0,14–0,17 %), взаимодействуют не только с окружающими их атомами железа, но и друг с другом. Иначе говоря, происходит «перекрытие» группировок. Это предопределяет перестройку структуры ближнего порядка из о.ц.к.( $\delta$ )- в г.ц.к.( $\gamma$ )-подобную, которая заканчивается, по видимому, при концентрации углерода 0,3–0,4 %.

Накопление кластеров типа  $Fe_xC$  в расплаве не происходит бесследно. При высоких (> 2 %) концентрациях углерода в металле и умеренных температурах (не более 1450–1500 °C) не исключена возможность их разрушения и образования в расплавах пакетов (чешуек) графита. Об этом свидетельствует внешний вид капель синтетического чугуна (выплавленного в индукционной печи из стального лома с науглероживанием коксом), которые сформировались на подложке при измерении плотности и поверхностного натяжения методом большой капли (рис. 4, [5]). После расплавления чугун представляет собой неравновесную сис-

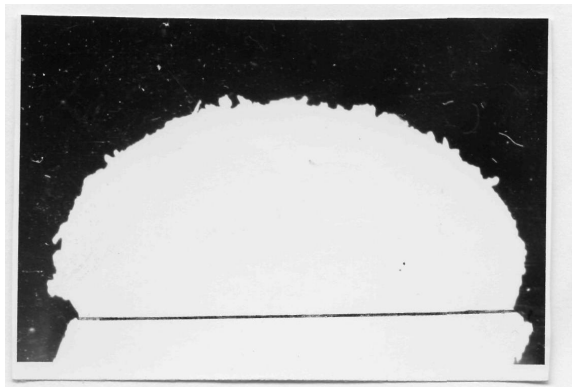


Рис. 4. Внешний вид капли чугуна после расплавления и выдержки в течение 6 ч при температуре 1270 °С

тому: часть углерода находится в истинном растворе, а часть в виде включений графита, выходящих на поверхность капли. О пакетах графита говорится в работе [7].

Растворение включений графита происходит медленно и зависит от температуры: так, выдержка расплава при 1270 °С в течение 6 ч не привела к заметному уменьшению количества включений на поверхности. При 1450 °С удаление включений с поверхности происходит за 2–3 ч. После охлаждения перегретых капель до 1210–1270 °С происходит повторное выделение пакетов графита на поверхности и в объеме капель расплава.

О существовании в расплаве Fe–C областей нерастворенного графита свидетельствует работа [11], в которой в атмосфере гелия или вакуума провели рентгеноструктурный анализ жидкого чугуна. Радиус областей нерастворенного графита изменяется в пределах 3,9–19,0 нм. Повышение температуры и выдержка чугуна приводят к растворению графита в железе. Дифракционные линии кристаллического графита полностью исчезают через 10–20 ч нахождения чугуна в жидком состоянии при температурах, близких к температуре плавления, и через 2–5 ч при перегреве 300–400 °С.

Результаты измерения комплекса физических свойств (см. рис. 3) и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на свойства и строение жидкого металла позволили представить диаграмму возможных структур расплавов Fe–C (рис. 5) [6]. На диаграмме вертикальная линия 1 соответствует концентрации углерода, при которой наблюдается минимум на политермах плотности, кинематической вязкости и поверхностного натяжения (см. рис. 3). Линия 2 приходится на концентрацию углерода, при которой на кривых структурно-чувствительных свойств выявляется максимум, а линия 3 соответствует концентрации углерода в точке максимума на кривой энергии активации вязкого течения. Левее линии 1 расплав имеет о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка (обозначена Ж<sub>о.ц.к.</sub>); правее линии 3 – г.ц.к.-подобную (обозначена Ж<sub>г.ц.к.</sub>). Между линиями

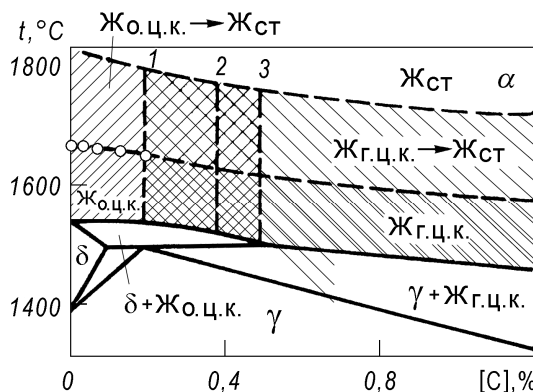


Рис. 5. Структура ближнего порядка расплавов Fe–C

заклучена область концентраций углерода, в которой происходит постепенный переход от о.ц.к.-к г.ц.к.-подобной структуре ближнего порядка расплава.

Точки на рис. 5 отвечают концентрации углерода и температуре, при которых на политермах плотности отмечены переломы, подобные перелому на кривой плотности расплавленного железа (см. рис. 1). Эти переломы трактуются как начало перехода от о.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов (Ж<sub>ст</sub>). Линия, соединяющая точки, экстраполирована в область более высоких концентраций углерода; здесь она также соответствует началу перехода Ж<sub>о.ц.к.</sub> + Ж<sub>г.ц.к.</sub> → Ж<sub>ст</sub> и Ж<sub>г.ц.к.</sub> → Ж<sub>ст</sub>.

Верхняя граница окончания перехода от о.ц.к.- или г.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов проведена условно на основе информации в научной литературе.

Детальный анализ процесса обезуглероживания металла в 150-т мартеновской печи [5], работающей без продувки металла кислородом и окислением углерода за счет кислорода, поступающего из газовой фазы и шлака («естественное» кипение), и привязка его к диаграмме состояния расплавов Fe–C позволил установить, что ускорение кипения металла при 0,60–0,40 % C, а также снижение скорости обезуглероживания при 0,35–0,30 % C соответствуют области 3–1 диаграммы состояния (см. рис. 5), т. е. области перехода структуры ближнего порядка из г.ц.к.-подобной в о.ц.к.-подобную. Следовательно, при естественном кипении процесс обезуглероживания можно трактовать как процесс, чувствительный к изменению структурных характеристик расплава.

#### Расплавы железо – никель

Никель нашел широкое применение для получения легированных сталей и сплавов. Он не окисляется в присутствии железа и при выплавке никельсодержащих сталей вводится, как правило, с шихтой. Присутствие никеля в расплаве сказыва-

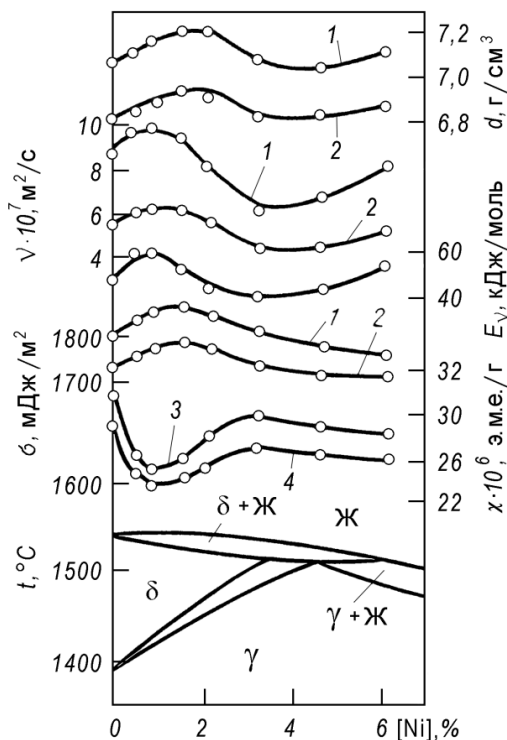


Рис. 6. Влияние никеля на плотность  $d$ , кинематическую вязкость  $\nu$ , энергию активации вязкости течения  $E_v$ , поверхностное натяжение  $\sigma$  и магнитную восприимчивость  $\chi$  расплавленного железа;  $t$ , °C: 1 – 1550; 2 – 1800; 3 – 1100; 4 – 1575

ется на активности растворенных в стали элементов, свойствах и структуре металлической жидкости. Практика показывает, что никель, растворенный в стальном расплаве, влияет на скорость и глубину протекания металлургических процессов.

В расплавах железо–никель разноимённые атомы обладают примерно одинаковой рассеивающей способностью при дифракционном анализе. Энергии парного взаимодействия между одноимёнными и разноимёнными атомами близки друг к другу, но не равны между собой. Последнее и предопределяет отклонение концентрационных зависимостей характеристик структуры ближнего порядка расплавов и физических свойств от линейности.

Дифракционные характеристики структуры ближнего порядка расплавов Fe–Ni изменяются в зависимости от состава неаддитивно, что, по мнению Б.А. Баума [12], связано с энергетической неэквивалентностью межатомных связей: связи между атомами разного сорта более прочны и энергетически более выгодны, чем между атомами одного сорта. В связи с этим атомы железа, находящиеся в сфере действия введённого в расплав никеля, в большей степени «притягиваются» к нему, чем к другим атомам железа. Это предопределяет возможность образования динамичных короткоживущих группировок  $\text{Fe}_x\text{Ni}$  и группировок «избыточных» атомов железа.

В настоящем исследовании физические свойства расплавов железа с никелем изучали на пробах с малым шагом изменения содержания последнего, полученных методом предварительного сплавления в вакуумной лабораторной печи чистых железа и никеля. На сплавах с содержанием никеля от 0,88 до 4,61 % обнаружены аномалии на политермах плотности, аналогичные аномалии на политерме плотности железа. Это, как и в случае с железом, также можно объяснить изменением структуры ближнего порядка металлического расплава.

На рис. 6 приведена информация о влиянии никеля на физические свойства расплавленного железа, совмещенная с фрагментом диаграммы состояния («железным углом») системы Fe–Ni. Малый шаг изменения концентрации никеля позволил выявить немонотонный ход изменения свойств расплавленного железа под влиянием никеля. Обратим внимание на то, что никель, как и углерод, стабилизирует  $\gamma$ -структуру твердых растворов Fe–Ni.

При анализе влияния никеля на строение и свойства расплавленного железа, как и в случае расплавов Fe–C, исходили из микронеоднородного строения жидкостей и электронной структуры металлов. В расплаве возможно образование достаточно устойчивых группировок (кластеров) типа  $\text{Fe}_x\text{Ni}$ .

Результаты измерения комплекса структурно-чувствительных свойств расплавов Fe–Ni, дополненные литературными данными дифракционных исследований, и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на строение жидкого металла позволили построить диаграмму возможных структур расплавов железо–никель (рис. 7) [6]. На представленной диаграмме вертикальная линия 1 соответствует концентрации никеля в точке максимума на изотерме кинематической вязкости, а линия 2 – концентрации никеля в точке максимума на изотерме плотности. Линия 3 приходится на концентрацию никеля, при которой на кривых  $d$ ,  $\nu$ ,  $\eta$  и  $E_v$  выявляется минимум, а линия 4 – нечетко выраженный минимум на кривой  $\sigma$ .

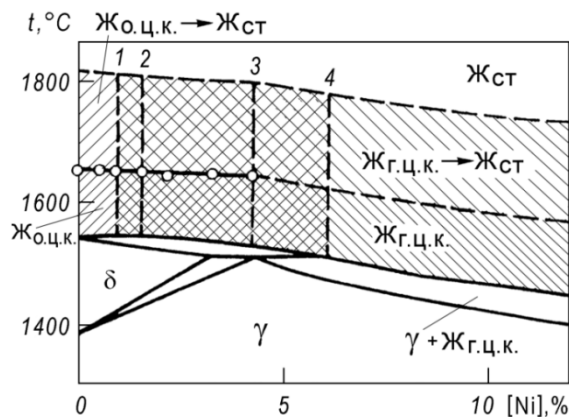


Рис. 7. Структура ближнего порядка расплавов Fe–Ni

Левее линии 1 расплав имеет о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка. Правее линии 4 расплав приобретает г.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка. Между линиями 1–2 и 3–4 заключена область перехода о.ц.к.- в г.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка.

Точки на рис. 7 отвечают концентрации никеля и температуре, при которых на политермах плотности расплавов отмечены аномалии. Здесь они трактуются, как это уже было принято при рассмотрении расплавов Fe–C, как начало перехода от о.ц.к.- или о.ц.к. + г.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов. Линия, соединяющая точки, экстраполирована в область более высоких концентраций никеля. Здесь она также соответствует началу перехода  $J_{о.ц.к.} + J_{г.ц.к.} \rightarrow J_{ст}$  и  $J_{г.ц.к.} \rightarrow J_{ст}$ .

Имеющиеся собственные экспериментальные данные о процессе обезуглероживания стали с различным исходным содержанием никеля свидетельствуют о достоверной связи этого процесса со строением и свойствами металлического расплава. Исследование в лабораторном конвертере (продувка металла кислородом сверху в индукционной 30-кг печи) позволило установить, что под влиянием никеля (и меди) окисление углерода во внутридиффузионном режиме (т. е. при концентрациях углерода менее критических) ускоряется, что проявляется в возрастании константы скорости  $\gamma_{эф}$ . Особенно заметно возрастание  $\gamma_{эф}$  при концентрациях отдельно никеля и меди или их суммы в пределах 1–3 %. Точно так же степень дефосфорации легированных расплавов Fe–Ni–Cr–P при исходной концентрации фосфора 0,035–0,045 % наибольшая при содержании никеля в расплаве 1 % (опыты проведены Л.К. Косыревым в лабораторной индукционной печи при продувке металла порошкообразной смесью из извести, плавикового

шпата и железной руды при одинаковом составе и расходе смеси и одинаковом расходе кислорода и времени продувки).

На большом массиве никелевых и никелемедистых плавок, выплавленных в 150-т мартеновских печах завода «Красный Октябрь» (скрап-процесс без продувки металла кислородом, естественное кипение ванны, рис. 8), также выявлено благоприятное влияние никеля и меди на процесс обезуглероживания: наиболее высокие скорости окисления углерода имеют место при концентрациях никеля или суммы содержаний никеля и меди в пределах 1–2 %.

Совместный анализ этих результатов и рис. 6 и 7 (диаграммы «состав – свойство») позволяет заключить, что максимум скорости окисления углерода приходится на область концентраций никеля, в которой происходят наиболее резкие изменения значений физических свойств и структуры расплавленного железа.

### Заключение

Выявленные экспериментальные зависимости свидетельствуют о том, что железо после расплавления приобретает о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка, которая при температуре выше 1690 °С трансформируется в статистическую структуру перегретых расплавов. Углерод и никель изменяют структуру ближнего порядка расплавленного железа в сторону г.ц.к.-подобной. Это отражается на значениях физических свойств расплавов. Структура ближнего порядка расплавленной стали влияет на скорость протекания металлургических процессов, в частности, на скорость окисления углерода.

### Литература

1. Ватолин, Н.А. Влияние температуры на структуру расплавленного железа, никеля, палладия и кремния / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов, Э.М. Керн // ДАН СССР. – 1974. – Т. 217, № 1. – С. 127–130.
2. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 353 с.
3. О структуре ближнего порядка в жидких железе, кобальте и никеле / Е.А. Клименков, П.В. Гельд, Б.А. Баум, Ю.А. Базин // ДАН СССР. – 1976. – Т. 230, № 1. – С. 71–73.
4. Слуховский, О.И. Структурные изменения жидкого железа / О.И. Слуховский, А.С. Лашко, А.В. Романова // Украинский физический журнал. – 1975. – Т. 20, № 12. – С. 1961–1965.
5. Еланский, Г.Н. Строение и свойства жидкого металла – технология плавки – качество стали / Г.Н. Еланский, В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1984. – 239 с.
6. Еланский, Г.Н. Строение и свойства ме-

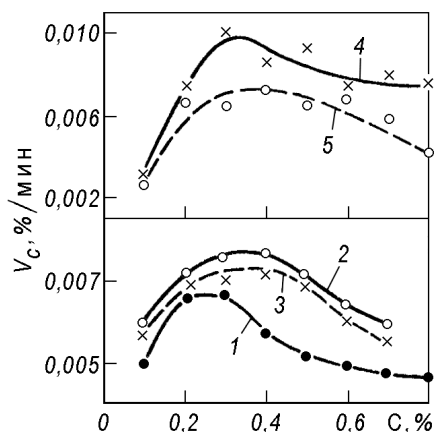


Рис. 8. Зависимость скорости обезуглероживания металла в 150-т мартеновской печи от концентрации углерода: 1 – углеродистые стали; 2 – никелевые стали (1–2 % Ni); 3 – никелевые стали (2,5–3,75 % Ni); 4 – никелемедистая сталь (0,7 % Ni + 0,7 % Cu); 5 – то же (3,5 % Ni + 1,0 % Cu). Каждая точка – среднее значение из 10–200 плавок

металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.

7. Вертман, А.А. Свойства расплавов железа / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – М.: Наука, 1969. – 280 с.

8. Рентгенографическое исследование углеродистых расплавов на основе железа / Д.С. Попов, А.Ф. Вишкарёв, С.В. Хохлов, В.И. Явойский // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 1969. – № 7. – С. 120–125.

9. Влияние углерода на структуру расплавленного железа / Ю.А. Базин, П.В. Гельд, Е.А. Клименков и др. // ДАН СССР. – 1978. – Т. 243, № 6. – С. 1445–1447.

10. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.

11. О состоянии углерода в жидком чугуна / В.М. Волощенко, А.С. Лашко, О.И. Слуховский, Л.Д. Краля // Литейное производство. – 1976. – № 2. – С. 5–7.

12. Баум, Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.

13. Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов. / Б.А. Баум, Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев; под ред. Б.А. Баума. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.

14. Филиппов, Е.С. Определение координационных чисел жидких металлов по температурной зависимости плотности / Е.С. Филиппов // Изв. вузов. Чёрная металлургия. – 1965. – № 11. – С. 103–109.

**Еланский Геннадий Николаевич**, д-р техн. наук, профессор кафедры технологий и оборудования металлургических процессов, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), г. Москва; elanskiy37@mail.ru.

**Кудрин Виктор Александрович**, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный вечерний металлургический институт, г. Москва; annakudrina@yandex.ru.

Поступила в редакцию 23 апреля 2015 г.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF IRON-BASE MELTS

**G.N. Elanskii**, Moscow State University of Mechanical Engineering (MAMI), Moscow, Russian Federation, elanskiy37@mail.ru,

**V.A. Kudrin**, Moscow State Evening Metallurgical Institute, Moscow, Russian Federation, annakudrina@yandex.ru

The study is devoted to investigation of density, surface tension, kinematic and dynamic viscosity and magnetic susceptibility of molten iron and iron alloys with carbon and nickel. The iron contained 0.04794 % of impurities (39 impurity elements were determined). Iron-carbon and iron-nickel alloys were prepared in laboratory vacuum furnace. Position of experimental points on the polytherm of density of liquid iron changes at 1690 °C and above. This is related to the transition from bcc-like short-range order structure to the statistical one. Concentration dependences of structure-sensitive properties of binary alloys are described by non-monotonic curves. Maxima and minima of these curves correlate well with phase diagrams of Fe-C and Fe-Ni systems. Possible phase diagrams of liquid Fe-C and Fe-Ni alloys containing regions of different short-range order structures are drawn using both the authors' and other researchers' data. The relation of technological parameters of steelmaking processes to the short-range order structure of metal melt is demonstrated.

*Keywords: iron; carbon; nickel; density; viscosity; surface tension; short-range order structure; phase diagrams of iron-carbon and iron-nickel melts.*

### References

1. Vatolin N.A., Pastukhov E.A., Kern E.M. [Effect of Temperature on the Structure of Molten Iron, Nickel, Palladium and Silicon]. *Doklady AN SSSR*, 1974, vol. 217, no. 1, pp. 127–130. (in Russ.)

2. Pastukhov E.A., Vatolin N.A., Lysin V.L., Denisov V.M., Kachin S.V. *Difraktsionnye issledovaniya stroeniya vysokotemperaturnykh rasplavov* [Diffraction Studies of the Structure of High-Temperature Melts]. Ekaterinburg, Ural Branch RAS Publ., 2003. 353 p.

3. Klimenkov E.A., Gel'd P.V., Baum B.A., Bazin Yu.A. [On the Short-Range Order Structure in Liquid Iron, Cobalt and Nickel]. *Doklady AN SSSR*, 1976, vol. 230, no. 1, pp. 71–73. (in Russ.)



4. Slukhovskiy O.I., Lashko A.S., Romanova A.V. [Structural Changes of Liquid Iron]. *Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal*, 1975, vol. 20, no. 12, pp. 1961–1965. (in Russ.)
5. Elanskii G.N., Kudrin V.A. *Stroenie i svoystva zhidkogo metalla – tekhnologiya plavki – kachestvo stali* [Structure and Properties of Liquid Metal – Melting Technology – Steel Quality]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 239 p.
6. Elanskii G.N., Elanskii D.G. *Stroenie i svoystva metallicheskih rasplavov* [Structure and Properties of Metal Melts]. Moscow, MGVM Publ., 2006. 228 p.
7. Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoystva rasplavov zheleza* [Properties of Iron Melts]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 280 p.
8. Popov D.S., Vishkarev A.F., Khokhlov S.V., Yavoyskiy V.I. [X-Ray Study of Carbon-Bearing Iron Base Melts]. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 1969, no. 7, pp. 120–125. (in Russ.)
9. Bazin Yu.A., Gel'd P.V., Klimenkov E.A., Baum B.A., Mariev S.A. [Effect of Carbon on the Structure of Molten Iron]. *Doklady AN SSSR*, 1978, vol. 243, no. 6, pp. 1445–1447. (in Russ.)
10. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V., Klimenkov E.A., Bazin Yu.A., Raspopova G.A. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 208 p.
11. Voloshchenko V.M., Lashko A.S., Slukhovskiy O.I., Kralya L.D. [On the State of Carbon in Liquid Cast Iron]. *Liteynoe proizvodstvo*, 1976, no. 2, pp. 5–7. (in Russ.)
12. Baum B.A. *Metallicheskie zhidkosti* [Metal Liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 120 p.
13. Baum B.A., Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. *Fundamental'nye issledovaniya fizikokhimii metallicheskih rasplavov* [Fundamental Investigations of Physical Chemistry of Metal Melts]. Baum B.A. (Ed.). Moscow, IKTs "Akademkniga" Publ., 2002. 469 p.
14. Filippov E.S. [Determination of Coordination Numbers of Liquid Metals from Temperature Dependence of Density]. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 1965, no. 11, pp. 103–109. (in Russ.)

*Received 23 April 2015*

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Еланский, Г.Н. Свойства и строение расплавов на основе железа / Г.Н. Еланский, В.А. Кудрин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 11–19.

#### FOR CITATION

Elanskii G.N., Kudrin V.A. Structure and Properties of Iron-Base Melts. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 11–19. (in Russ.)

---