

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ВЛИЯНИЯ ФОСФОРА В СОЧЕТАНИИ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

THE ANALYSIS OF RESEARCH STUDIES CONCERNING THE POSITIVE EFFECT OF PHOSPHORUS IN COMBINATION WITH ALLOYING ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF LOW- CARBON ALLOYS

¹Андрей Юрьевич Пройдак, ²Светлана Викторовна Пройдак

¹Национальная металлургическая академия Украины, электрометаллургический факультет, кафедра электрометаллургии, ²Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, кафедра прикладной механики и материаловедения

Abstract

The experimental data on the positive effect of phosphorous as an alloying element on the properties of both steels and cast irons are generalized and analyzed.

Фосфор и сера обычно считаются вредными элементами, и их содержание в стали должно быть настолько низким, насколько это возможно. Однако фосфор, наряду с легирующими элементами, может оказываться полезным. Поэтому среди легирующих элементов находится также фосфор и его положительное влияние как легирующего элемента в малоуглеродистой стали было известно давно. Но, прежде всего, проанализируем причины отрицательного влияния фосфора в большинстве марок стали.

В основе вредного влияния фосфора лежат два его свойства: 1) значительное расширение области между ликвидусом и солидусом, вследствие чего, возникает сильная первичная ликвация, а также значительное сужение γ -области, что обуславливает сегрегацию его и в твердом состоянии; 2) отличительно малая скорость диффузии фосфора в α - и γ -растворах и поэтому образовавшаяся сегрегация плохо устраняется.

Таким образом, сильная первичная ликвация и малая скорость диффузии фосфора в α - и γ -растворах являются главными присутствующими свойствами фосфору признаками вредного влияния его на свойства стали.

Растворимость фосфора в α -железе, находящемся в равновесии с фосфидом Fe_3P (15,57 мас. % P) достигает 2,8% при 1050°C, а при 500°C 0,25%. Относительно большой атомный радиус фосфора (0,134 нм) усложняет равномерное распределение фосфора между структурными составляющими при кристаллизации и термической обработке стали [1].

Важно отметить и тот факт, что в α -растворе фосфор диффундирует быстрее, чем в γ -растворе. При одинаковой продолжительности изотермической выдержке стали в α -области хорошее выравнивание содержания фосфора при 700°C такое же как в γ -области при 1100°C.

Хрупкость стали, вызываемая фосфором, тем значительнее, чем выше содержание углерода [2].

В двух- и многофазных сталях и сплавах эффективность и сам принцип легирования зависят от распределения легирующих элементов (по-видимому, и фосфора) между твердым раствором (ферритом, аустенитом, мартенситом), карбидными и др. фазами. Качественно принято считать, что распределение элементов между карбидными фазами и твердым раствором, в близком к равновесному состоянию, зависит от количества карбидообразующих элементов и содержания углерода [3].

При анализе роли легирующих элементов в улучшаемой стали для достижения значительного упрочнения феррита необходимо вводить легирующие элементы в большом количестве, что ограничивает производство стали со структурой легирующего феррита [3, 4].

Известны работы, в которых предпринимались попытки определить численные значения предела прочности и предела текучести в нормализованном состоянии расчетным методом по химическому составу стали при помощи коэффициентов-множителей. При использовании этого метода неточность определения пределов прочности и текучести может быть существенной. Одной из причин различного влияния на прочность феррита одного и того же элемента является природа и количество содержащихся в феррите других элементов. Кроме того, низколегированные стали повышенной прочности, не всегда состоят только из феррита и перлита. В структуре может быть неразложившийся в перлитной области аустенит и часть его переохлаждается до более низких температур.

Несмотря на отмеченные и другие недостатки метода расчета предела прочности и предела текучести низколегированных сталей, с известным приближением В.С. Меськин [3] считает возможным пользоваться коэффициентами-множителями. В качестве примера в монографии [2] приведена предложенная М.С. Михалевым и М.И. Гольдштейном [5] формула для ориентировочного расчета предела текучести стали σ_T и предела прочности σ_B и, легированной наиболее распространенными элементами, в том числе и фосфором:

$$\sigma_T = 12,4 + 28C + 8,3Mn + 5,6Si + 5,5Ni + 8Cu + 36V + 77Ti + 55P + [3,0 - 0,2(h - 5)], \text{ кг·с/мм}^2, \quad (1)$$

$$\sigma_B = 23,0 + 70C + 8Mn + 9,2Si + 7,4Cr + 3,4Ni + 5,7Cu + 32V + 54Ti + 46P + [2,1 - 0,14(h - 5)], \text{ кг·с/мм}^2. \quad (2)$$

В приведенных формулах символ каждого элемента означает содержание его в стали в масс. процентах, а h – толщина изделия в мм.

По данным авторов [15] формулы можно применять для листовых горячекатаных или нормализованных сталей при толщине листа $5 \div 20$ мм и содержание элементов (% масс.), не превышающем приблизительно следующих значений

C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	Ti	P
0,2	1,6	1,0	1,3	1,0	0,8	0,15	0,05	0,15

Как следует из приведенных формул, легирующие элементы не одинаково изменяют предел текучести, и предел прочности стали, что объясняют кинетикой разложения аустенита и соотношением между количеством структур, образующихся при охлаждении на воздухе после нормализации или прокатки.

По итоговым данным японских исследователей [6] фосфор широко распространен как упрочняющий элемент в стали, не содержащей других элементов. Высокое содержание фосфора обычно ведет к повышенному пределу текучести, однако приводит к снижению его при температуре выше 700°C.

Исследовано влияние малых количеств некоторых легирующих элементов C, Cu, Mn и P на предел прочности и предел текучести горячекатаной малоуглеродистой стали. На рисунке приведена зависимость подтверждающая, что с повышением содержания фосфора до 0,028% в горячекатаной малоуглеродистой стали увеличиваются значения предела текучести и предела прочности.

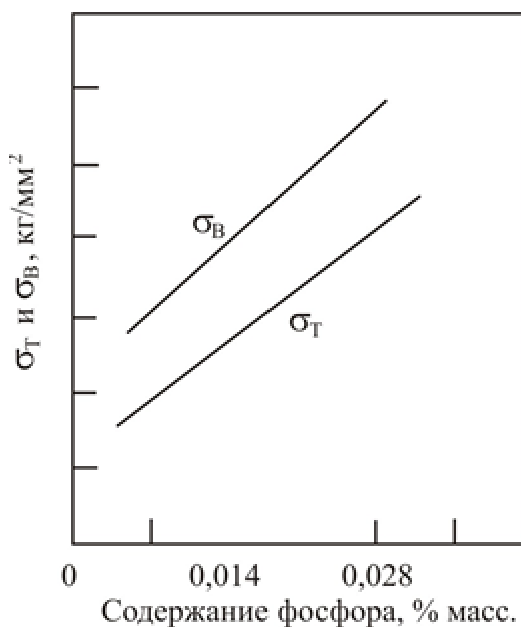


Рис. 1. Влияние малых количеств фосфора на пределы текучести σ_T и прочности σ_B в горячекатаной стали

Характер влияния определенного легирующего элемента на свойства стали сохраняется и в том случае, когда он присутствует в низколегированной стали. В качестве примера, подтверждающего это положение,

приведены данные исследования [3, 4] о влиянии фосфора на механические свойства стали с 0,03% Cu, 0,8% Si (послековки отжиг в течение 1,54 при 750°C (таблица).

Приведенные данные подтверждают, что при малом содержании углерода значения вязкости стали даже при 0,5% P остаются достаточно высокими, несмотря на то, что сталь легирована кремнием, усиливающим влияние фосфора на хрупкость. Вместе с тем, фосфор является одним из легирующих элементов, наиболее сильно повышающих критическую температуру хрупкости. Чтобы ослабить это влияние фосфора наряду с понижением содержания углерода, необходимо дополнительное количество алюминия или легирование хромом.

Влияние фосфора на механические свойства стали с 0,02% C и 0,8% Si

[P], % масс.	σ_T	σ_B	$\frac{\sigma_T}{\sigma_B}$	σ	ψ	$\alpha_K,$ кгм/см ²	Твердость, R _B
	кг/мм ²			%			
0,025	21,2	35,3	0,60	30,9	70,0	>35,7	55,8
0,05	27,2	40,7	0,67	25,5	58,0	>37,0	63,1
0,20	33,7	48,6	0,70	29,3	68,0	20,6	72,2
0,30	37,7	52,0	0,73	28,0	59,0	16,2	76,0
0,50	49,6	62,5	0,79	13,8	31,0	24,0	83,8

Фосфор в низколегированной стали существенно повышает ее прочность и в композиции с другими элементами, главным образом, с хромом и медью, улучшает сопротивление стали коррозии и истиранию. Известна низколегированная строительная сталь с повышенным содержанием фосфора и не более 0,12% C, в которой сумма %C + %P не должна превышать 0,25%. Для нейтрализации влияния фосфора на снижение хладостойкости строительной стали применяют специальные технологии раскисления стали алюминием и др. раскислителями (ферротитаном). При этом содержание алюминия в отдельных марках стали этого типа достигает 0,3÷0,4%. В качестве представительной марки стали этого типа реализуются стали 10ХНДП(СХЛФ) и др.

Предметом патента США [7] является высокопрочная сталь ($C \leq 0,3\%$; $Si \leq 0,5\%$, $Mn \leq 3,0\%$, $S \leq 0,02\%$), содержащая фосфор до 0,1%. Сталь имеет мелкозернистую феррито-перлитную высокопрочную структуру, содержащую 0,04÷0,10% P со средним размером феррита ≤ 3 мкм. Отмечается особенность распределения фосфора, заключающуюся в том, что он сегрегирует из объема зерен к их границе и до 30% его количества покрывает границы зерен слоем толщиной 1,0 нм. Вследствие мелкозернистой структуры запатентованный состав стали не склонен к охрупчиванию при низких температурах.

Выводы

1. Показано, что два свойства фосфора в стали, а именно сильная первичная ликвация и малая скорость диффузии его в α - и γ -твердых растворах, являются главными присущими свойствами фосфору причинами вредного влияния его на свойства стали; скорость диффузии фосфора в α -твердом растворе выше, чем в γ -растворе.
2. По данным ряда исследователей фосфор широко рассматривается как упрочняющий элемент в стали, не содержащей дополнительно других элементов; высокое содержание фосфора обычно ведет к повышению предела текучести, однако приводит к снижению его при температуре выше 700°C . Отмечено, что влияние определенного легирующего элемента на свойства стали сохраняется и в том случае, когда он присутствует в низколегированной стали в определенных пределах. При малом содержании углерода ударная вязкость стали при 0,5% Р, а удлинение и сужение – при 0,3% Р, остается достаточно высоким несмотря на то, что сталь легирована кремнием, усилившим влияние фосфора на ее хрупкость.

Литература

1. Пройдак А.Ю.: Термодинамический анализ равновесия фаз в модельных сплавах системы Fe-P-C и экспериментальных исследований структурных составляющих в феррофосфоре. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, № 6, 2007, с. 22÷26.
2. Гудремон Э.: Специальные стали: справочник: том 2. М.: Металлургия, 1966, с. 1274.
3. Меськин В.С.: Основы легирования стали. М.: Металлургия, 1959, с. 668.
4. Металловедение и термическая обработка: справочник в 3-х томах: Том 2, М.: Металлургиздат, 1962, с. 1233÷1261.
5. Михалев М.С.: Влияние легирующих элементов и расчет прочности низколегированных сталей. *Сталь*, № 10, 1958, с. 942÷946.
6. SaKata Kei.: Discussion about the mechanism of hardening steel firmly soluble phosphorus. *Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap.*, № 10, (84), 1998, Q. 566÷752.
7. Hanamura Toshihiro, Nakajima Hiroshi, Tsuzaki Kaneaki, Nagai Kotobu: Патент 6287937 США, МПК C 21 D 8100. High strength phosphorous – containing steel and metod for producing the same. Заявитель и патентообладатель Japan Director General of National Research Inst. of Metals: заявл. 31.08.1999; опубл. 11.09.2001.