



РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ФОСФОРОМ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА

И. И. РЯБЦЕВ, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Путем термодинамических расчетов определена вероятность образования фосфидов ряда легирующих элементов (V, Mo, Cr, Mn, Co, W, Al, Fe, Ni, Si). Исследования микроструктуры металла, наплавленного порошковыми проволоками, содержащими фосфор, ванадий и фосфор, молибден и фосфор, титан и фосфор, показали, что все упомянутые легирующие элементы способствуют сфероидизации фосфидных включений сферической формы, что делает перспективным использование фосфора в качестве легирующего элемента в высоколегированных наплавочных материалах.

Ключевые слова: дуговая наплавка, наплавленный металл, инструментальная сталь, фосфор, фосфиды, фосфидные эвтектики, термодинамические расчеты, перспектива

В работах [1–4] было показано, что фосфор может с успехом применяться в качестве легирующего элемента для улучшения триботехнических характеристик наплавленного металла типа низколегированных сталей. С учетом имеющегося опыта исследована возможность легирования фосфором наплавленного металла типа инструментальных сталей систем легирования Fe–Si–Mn–W–Cr–V, Fe–Si–Mn–Cr–Mo–V–Ni, Fe–Si–Mn–Cr–Mo–V–W. Установлено [4], что основная проблема, возникающая при этом, — это пониженная трещиностойкость наплавленного металла при содержании в нем фосфора более 1,2 мас. %. Причиной возникновения трещин является образование по границам зерен сплошной сетки фосфидной эвтектики, которая характеризуется повышенной твердостью и хрупкостью.

Известно, что фосфор в определенных пределах может растворяться в железе и одновременно образовывать включения фосфидной фазы в виде компактных фосфидов или фосфидных эвтектик [5]. В нелегированных сталях фосфор образует легкоплавкие хрупкие фосфидные эвтектики типа FeP–Fe₃P. В высоколегированных сталях некоторые легирующие элементы могут образовывать тугоплавкие фосфиды такие, как TiP (температура плавления 1962 °С), P₂P (1895 °С), CrP (1575 °С), Cr₃P (1482 °С), Co₂P (1361 °С) [6]. С целью повышения трещиностойкости и некоторых других эксплуатационных показателей наплавленного металла необходимо осуществлять его легирование и связывать фосфор в наиболее тугоплавкие фосфиды, которые при кристаллизации наплавленного металла выделялись бы в первую очередь и имели компактную форму.

Вероятность образования тех или иных фосфидов при одновременном легировании наплавленного металла несколькими элементами можно оценить с помощью термодинамических расчетов равновесия химических реакций их образования. Такие расчеты дают возможность проведения теоретического анализа различных технологических процессов без выполнения сложных и дорогостоящих экспериментов [7].

Для расчета изобарных потенциалов реакций образования фосфидов легирующих элементов выбран энтропийный метод. При наличии данных о термодинамических характеристиках исходных компонентов и образующихся продуктах реакции расчеты по этому методу относительно просты и достаточно достоверны. Изобарные потенциалы реакций образования фосфидов рассчитывали по уравнению из работы [7]

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

Для расчетов по данной формуле необходимо знать энтальпию ΔH_{298}^0 образования фосфидов легирующих элементов и разность ΔS_{298}^0 между значениями абсолютных энтропий исходных элементов и образующихся фосфидов.

Изобарные потенциалы реакций образования фосфидов рассчитывали при комнатной температуре и температуре сварочной ванны (табл. 1). По данным И. И. Фрумина [8], при сварке низкоуглеродистой стали под флюсом АН-348А средняя температура T сварочной ванны составляет (1770±100) °С, или 2043 К (округленно 2050 К).

Расчетные значения изобарных потенциалов образования фосфидов, полученные при двух различных температурах, наносили на диаграмму (рис. 1). Нанесение на диаграмму нескольких прямых для реакций дает возможность оценить направление реакции образования различных фосфи-

Таблица 1. Энтропии S_{298}^0 легирующих элементов [9], энтропии S_{298}^0 и энтальпии ΔH_{298}^0 их фосфидов [6, 10–13], а также изобарные потенциалы ΔZ_T^0 реакций образования фосфидов при 298 и 2050 К

Химический элемент	S_{298}^0 легирующих элементов, Дж/(моль·К)	Фосфид	S_{298}^0 фосфидов, Дж/(моль·К)	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔZ_T^0 , кДж/(г·моль), при температуре, К	
						298	2050
Al	28,33	AlP	47,28	-22,14	-164	-157,40	-118,60
Mn	32,01	MnP	49,16	-23,94	-186	-178,86	-136,92
		Mn ₂ P	76,98	-28,13	-172	-163,62	-114,33
		Mn ₃ P	104,52	-32,60	-181	-170,27	-114,20
Si	18,83	SiP	32,64	-27,28	-69	-60,87	-13,076
Fe	27,28	Fe ₂ P	72,38	-23,27	-147	-140,07	-99,30
		Fe₃P	101,67	-21,26	-162	-155,66	-118,42
Cr	23,47	CrP	39,74	-24,82	-168	-160,60	-117,12
		Cr₃P	87,88	-23,62	-252	-244,96	-203,58
V	28,91	V ₂ P	33,25	-65,66	-327	-307,44	-192,40
Ni	29,87	NiP	93,12	+22,16	-108	-114,60	-153,43
Co	30,04	Co₂P	77,40	-23,77	-174	-166,92	-125,27
		CoP	50,21	-20,92	-158	-151,77	-115,11
Mo	28,66	Mo ₂ P	90,45	-7,96	-255	-252,63	-238,68
W	32,64	WP	52,41	-21,32	-172	-165,65	-128,29
P	41,09	—	—	—	—	—	—

Примечание. В случае образования двух или трех фосфидов одного легирующего элемента жирным шрифтом выделены наиболее вероятные продукты их образования.

дов и значение изобарного потенциала каждой из них, а также путем сравнения выяснить благоприятные термодинамические условия для их протекания и большую или меньшую устойчи-

вость образующихся продуктов соответствующей реакции.

Из легирующих элементов, которые используются в инструментальных сталях, термодинамически наиболее вероятно образование фосфидов ванадия, молибдена и хрома. Изобарные потенциалы реакций образования фосфидов вольфрама и кобальта, также применяющихся для легирования инструментальных сталей, находятся на уровне изобарных потенциалов реакций образования фосфидов железа и их появление в наплавленном металле термодинамически менее вероятно, хотя они, как и железо, могут входить в состав фосфидов, образование которых термодинамически более вероятно.

Для экспериментального определения влияния наиболее сильных фосфидообразующих элементов на морфологию фосфидной фазы в наплавленном металле изготовлены опытные порошковые проволоки диаметром 2 мм (табл. 2), которые легировали только фосфором, ванадием и фосфором, молибденом и фосфором, титаном и фосфором. Хотя исчерпывающие данные о термодинамических характеристиках титана в литературе нами не найдены, тем не менее, он выбран для исследований как элемент, образующий наиболее тугоплавкие фосфиды [6]. При затвердевании сварочной ванны такие фосфиды должны выделяться в первую очередь. И хотя титан редко применяется для легирования наплавленного металла в

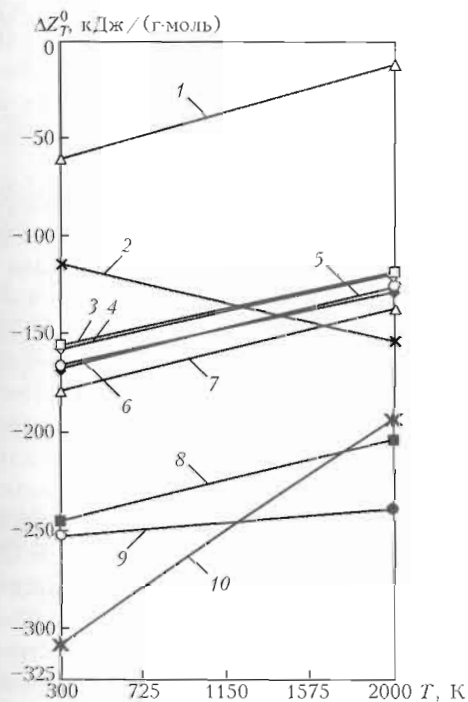


Рис. 1. Изобарные потенциалы реакций образования фосфидов легирующих элементов: 1 — SiP; 2 — NiP; 3 — Fe₃P; 4 — AlP; 5 — Co₂P; 6 — WP; 7 — MnP; 8 — Cr₃P; 9 — Mo₂P; 10 — V₂P



Таблица 2. Химический состав (мас. %) металла, наплавленного опытными порошковыми проволоками

Марка проволоки	C	Mn	Si	P	Ti	Mo	V
ПП-Нп-ГСП	0,11	0,81	0,92	0,89	—	—	—
ПП-Нп-П2ГС	0,13	0,67	0,83	1,86	—	—	—
ПП-Нп-М6ГСП	0,14	0,79	0,86	0,97	—	5,63	—
ПП-Нп-М12П2ГС	0,11	0,71	0,96	1,77	—	11,26	—
ПП-Нп-Т3ГСП	0,12	0,90	1,01	0,82	2,56	—	—
ПП-Нп-Т6П2ГС	0,15	0,87	0,89	1,73	4,81	—	—
ПП-Нп-Ф4ГСП	0,13	0,91	0,94	0,96	—	—	3,70
ПП-Нп-Ф8П2ГС	0,12	0,83	0,90	1,82	—	—	6,35

композициях, близких по типу к инструментальным сталям, но его обязательно вводят в шихту самозащитных порошковых проволок для раскисления наплавленного металла этого типа.

Расчетное содержание фосфора в опытных проволоках составляло 1 и 2 мас. %. По данным [5], растворимость фосфора в чистом железе 1 % и при таком содержании фосфора не должна образовываться сетка пограничных фосфидных эвтектик.

С учетом стехиометрического соотношения элементов в фосфидах V_2P (около 3,3:1), Mo_2P (около 6:1) и Ti_2P (около 3:1) выбирали такое расчетное содержание соответствующих легирующих элементов, чтобы теоретически весь фосфор был связан в эти фосфиды.

Опытными порошковыми проволоками под флюсом АН-26 выполняли пятислойную дуговую наплавку валиков на пластины из стали Ст3 на следующем режиме: ток наплавки 220...250 А; напряжение на дуге 22...24 В; скорость наплавки 30 м/ч. Визуальный осмотр показал, что во всех валиках, кроме наплавленного проволокой ПП-Нп-П2ГС, трещины отсутствовали. Из верхних слоев наплавленных валиков вырезали образцы для исследований их микроструктуры.

Нелегированный наплавленный металл 20ГСП и 20П2ГС, содержащий только фосфор, имеет ферритную структуру (рис. 2, а, б). Микротвердость феррита составляет $HV 0,05 244...303$. При содержании фосфора около 1 мас. % в структуре наплавленного металла появляются отдельные включения фосфидной эвтектики (рис. 2, а). При увеличении содержания фосфора до 1,89 мас. % она образует сплошную сетку по границам зерен (рис. 2, б). Микротвердость фосфидной эвтектики составляет $HV 0,05 321...412$.

Введение молибдена не меняет структуру матрицы наплавленного металла 20М6ГСП и 20М12П2ГС — она остается ферритной (рис. 2, в, г). Практически не меняется и ее микротвердость ($HV 0,05 221...303$). При содержании мо-

либдена около 6 мас. % и фосфора около 1 мас. % включения фосфидных эвтектик в наплавленном металле 20М6ГСП отсутствуют (рис. 2, в). При увеличении содержания фосфора до 2 мас. % в наплавленном металле 20М12П2ГС появляются отдельные включения фосфидной эвтектики, но они не образуют сплошной пограничной сетки (рис. 2, г). Микротвердость фосфидной эвтектики составляет $HV 0,05 412$. Легирование наплавленного металла молибденом способствует глобулизации фосфидов, имеющих значительно более высокую микротвердость ($HV 0,05 606...824$).

В наплавленном металле 20Ф4ГСП образуется ферритно-перлитная структура с незначительным количеством очень мелких включений (рис. 2, д). Твердость матрицы составляет $HV 0,05 232...250$. С увеличением содержания ванадия и фосфора структура наплавленного металла 20Ф8П2ГС резко изменяется, объемная доля перлитной составляющей уменьшается (рис. 2, е). Микротвердость матрицы возрастает до $HV 0,05 303...321$. Внутри зерен образуется значительное количество очень мелких фосфидных включений. Из-за их малого размера микротвердость в наплавленном металле обоих типов замерить не удалось.

Наплавленный металл 20Т3ГСП имеет ферритно-перлитную структуру с включениями фосфидов и фосфидной эвтектики (рис. 2, ж). Микротвердость феррита $HV 0,05 286...303$, а перлитной составляющей $HV 0,05 271...286$. Эвтектика и компактные включения фосфидов располагаются внутри перлитных колоний. Микротвердость фосфидов достигает $HV 0,05 644$. Микроструктура наплавленного металла 20Т6П2ГС в основном ферритная, балл зерна колеблется в пределах 6...9 (рис. 2, з). Микротвердость матрицы несколько выше, чем наплавленного металла 20Т3ГСП ($HV 0,05 391...412$). Внутри зерен содержится много мелких включений с твердостью $HV 0,05 554$.

Таким образом, исследования микроструктуры наплавленного металла различных типов показали, что все три легирующих элемента (молибден, ванадий и титан) образуют компактные фосфидные включения, имеющие форму, близкую к сферической. Такие включения должны способство-

* Исследования микроструктуры наплавленного металла были выполнены канд. техн. наук Д. П. Новиковой и инж. И. Л. Богачук.

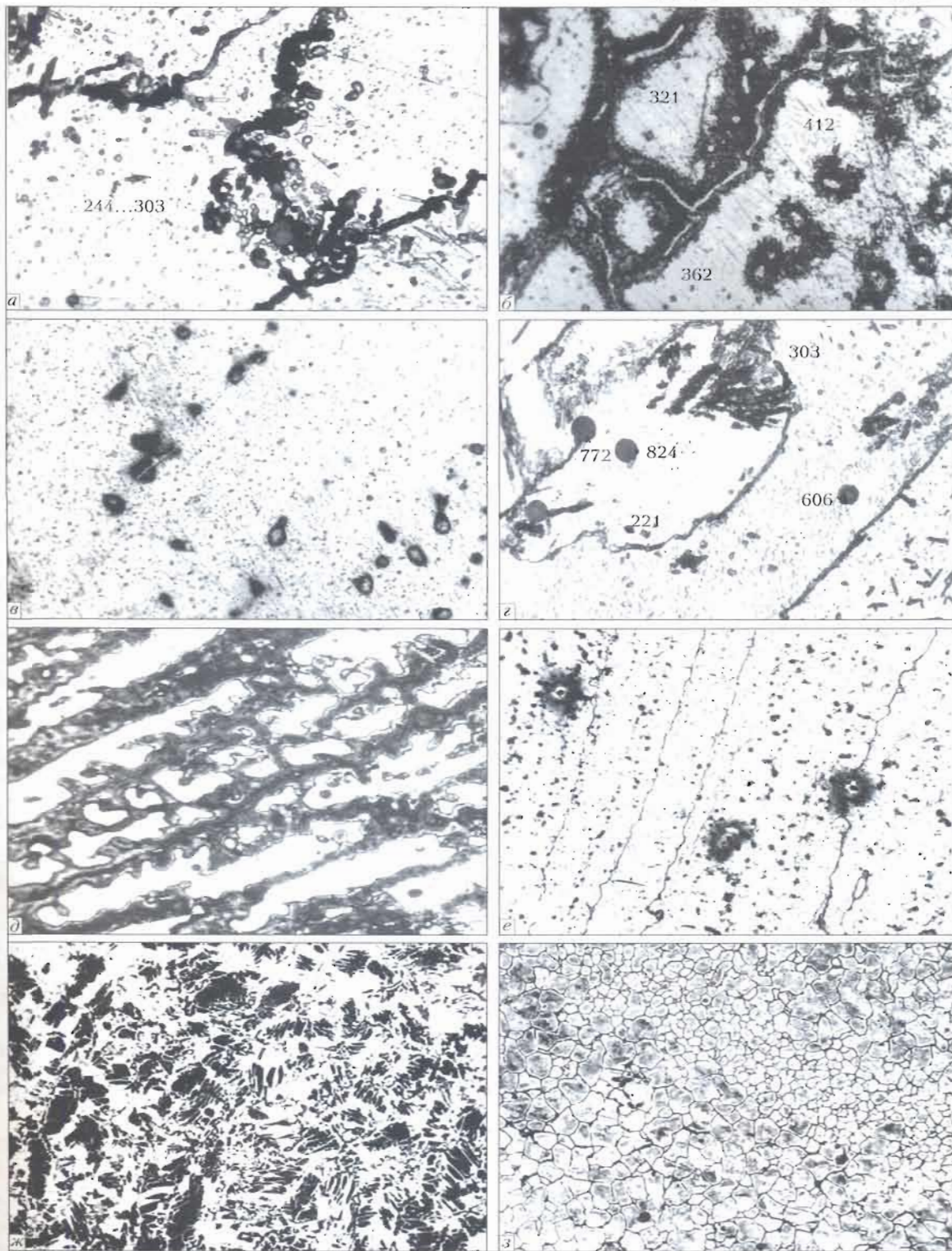


Рис. 2. Микроструктура (X500) наплавленного металла типа 20ГСП (а), 20П2ГС (б), 20М6ГСП (в), 20М12П2ГС (г), 20Ф4ГСП (д), 20Ф8П2ГС (е), 20Т3ГСП (ж) и 20Т6П2ГС (з)

вать увеличению трещиностойкости наплавленного металла, что делает возможным использование фосфора в наплавочных материалах, легированных этими элементами.

Оценку влияния фосфора на трещиностойкость высоколегированного наплавленного металла проводили с использованием трех опытных порошковых проволок (ПП-Нп-35В9ХЗГФФ, ПП-АН132, ПП-АН147), разработанных в ИЭС им. Е. С. Патона

для наплавки инструментов, работающих в условиях горячего деформирования металла. Эти проволоки обеспечивают получение наплавленного металла типа инструментальных сталей систем легирования Fe-Si-Mn-W-Cr-V, Fe-Si-Mn-Cr-Mo-V-Ni, Fe-Si-Mn-Cr-Mo-V-W. В состав шихты порошковых проволок дополнительно вводили по 1,5 мас. % P, что обеспечивало высокую износостойкость наплавленного металла [3].

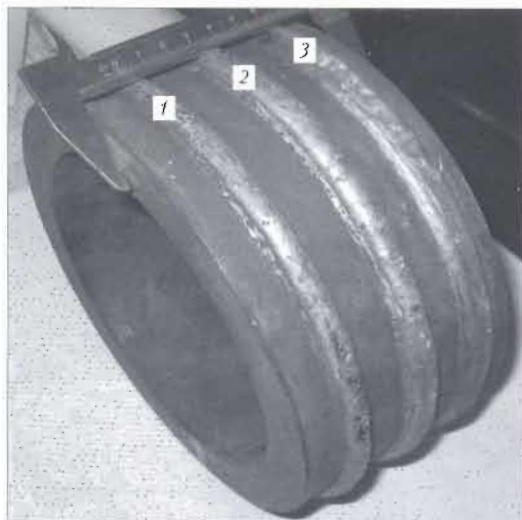


Рис. 3. Внешний вид цилиндрического образца из стали 30X, наплавленного опытными порошковыми проволоками: 1 — ПП-Нп-35В9ХЗСФ; 2 — ПП-АН132; 3 — ПП-АН147

С использованием каждой из трех опытных порошковых проволок диаметром 2,6 мм под флюсом АН-26 выполнена четырехслойная наплавка одиночных валиков жесткой пробы в виде цилиндрического образца диаметром 220 мм из стали 30X (рис. 3). Наплавку осуществляли без подогрева на следующем режиме: напряжение на дуге 30...32 В; ток наплавки 280...320 А; скорость наплавки 25 м/ч. После наплавки образец подвергали замедленному охлаждению под слоем флюса. Внешний осмотр показал, что после остывания образцов наплавленные валики имеют хорошее формирование, в наплавленном металле всех трех типов трещины отсутствовали.

Выводы

1. Путем термодинамических расчетов изобарных потенциалов реакций образования фосфидов основных легирующих элементов определена вероятность их образования при одновременном легировании наплавленного металла несколькими легирующими элементами: V, Mo, Cr, Mn, Co, W, Al, Fe, Ni, Si.

2. Результаты исследований микроструктуры металла, наплавленного опытными порошковыми

проволоками, которые содержат только фосфор, ванадий и фосфор, молибден и фосфор, титан и фосфор, показали, что все три легирующих элемента способствуют образованию фосфидных включений сферической формы, наличие которых не снижает трещиностойкость наплавленного металла.

1. Особенности плавления и кристаллизации наплавленного металла типа стали 20ХГС, легированного фосфором / И. И. Рябцев, Ю. М. Кусков, Л. К. Дорошенко, В. Г. Васильев // Автомат. сварка. — 2002. — № 8. — С. 24–27.
2. Рябцев И. И., Кусков Ю. М. Перспективы использования фосфора в наплавочных материалах на основе железа // Там же. — 2003. — № 1. — С. 12–16.
3. Триботехнические характеристики наплавленного металла системы Fe–Cr–Si–Mn–P / И. И. Рябцев, Ю. М. Кусков, В. Ф. Грабин и др. // Там же. — 2003. — № 6. — С. 20–24.
4. Рябцев И. И., Кусков Ю. М., Новикова Д. П. Влияние фосфора на трещиностойкость низкоуглеродистого наплавленного металла системы легирования Fe–Mn–Si–Cr // Там же. — 2006. — № 5. — С. 15–19.
5. Лунев В. В., Аверин В. В. Сера и фосфор в стали. — М.: Металлургия, 1988. — 256 с.
6. Гордиенко С. П. Термодинамические характеристики твердых бинарных фосфидов. — Киев, 1987. — 50 с. — (Препр. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. № 15).
7. Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. — М.: Металлургия, 1970. — 528 с.
8. Фрумкин И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. — Харьков: Metallurgizdat, 1961. — 422 с.
9. www.qivx.com/ispt/elements/ptw-022.php, [ptw-040.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-040.php), [ptw-023.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-023.php), [ptw-041.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-041.php), [ptw-042.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-042.php), [ptw-074.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-074.php), [ptw-024.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-024.php), [ptw-025.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-025.php), [ptw-026.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-026.php), [ptw-029.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-029.php), [ptw-027.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-027.php), [ptw-028.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-028.php), [ptw-013.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-013.php), [ptw-014.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-014.php), [ptw-015.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-015.php), [ptw-016.php](http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw-016.php).
10. Мучник С. В. Изучение взаимодействия переходных металлов с фосфором в режиме горения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1982. — 24 с.
11. Mayers C. E., Conti T. J. Vaporization behavior, phase equilibria and thermodynamic stabilities of nickel phosphides // J. Electrochem. Soc. — 1985. — 132, № 2. — P. 454–457.
12. Schlesinger M. The thermodynamic properties of phosphorus and solid binary phosphides // Chemical Rev. — 2002. — № 102(11). — P. 4267–4302.
13. Niessen A. K., Boer F. R. de. The enthalpy of formation of solid borides, carbides, nitrides, silicides and phosphides of transition and noble metals // J. Less-Common Metals. — 1981. — 82, № 1. — P. 75–80.

The probability of formation of phosphides of some alloying elements (V, Mo, Cr, Mn, Co, W, Al, Fe, Ni, Si) in simultaneous alloying the deposited metal with them has been determined by using thermodynamic calculations. As shown by examinations of microstructure of metal deposited with the flux-cored wires containing phosphorus, vanadium and phosphorus, molybdenum and phosphorus, and titanium and phosphorus, all of the above alloying elements promote spheroidisation of phosphide inclusions, which makes promising the use of phosphorus as an alloying element for high-alloy deposition consumables.

Поступила в редакцию 24.09.2007