

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В. В. ОСИН, инж., **И. А. РЯБЦЕВ**, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Проведен анализ литературных данных о влиянии серы на механические и эксплуатационные свойства сталей и чугунов. Показано, что сера является перспективным легирующим элементом в наплавочных материалах, предназначенных для восстановления и упрочнения деталей, работающих в условиях трения металла по металлу при повышенных температурах и подвергающихся износу схватыванием.

Ключевые слова: сера в сталях, сера в чугуне, сульфидные включения, механические свойства сталей и чугунов, наплавочные материалы, легирование серой

Сера является вредной примесью в сталях и других сплавах на основе железа. В частности, она образует легкоплавкие сульфидные включения, выделяющиеся по границам зерен, которые приводят к появлению в металле кристаллизационных трещин, а также обуславливает красноломкость стали при температурах горячей деформации [1]. Из-за отрицательного влияния серы на свойства сталей и сплавов на основе железа ее содержание обычно ограничивают до 0,03 % [2].

По данным работ [3, 4] сера неограниченно растворима в жидком и обладает очень низкой растворимостью в твердом железе. Как следует из диаграммы состояния железо-сера (рис. 1), в процессе равновесной кристаллизации железа в температурном интервале 1535... 1365 °С (δ -железо) при концентрации серы до 0,18 % (что является предельной ее растворимостью в δ -железе при 1365 °С) выделения сульфидной фазы не происходит. Предельная растворимость серы в γ -железе при 1365 °С составляет 0,04... 0,05 % и со снижением температуры уменьшается и составляет 0,005 % при 913 °С. $\gamma \rightarrow \alpha$ -Превращение при 913 °С приводит к скачкообразному увеличению концентрации серы в железе до 0,02 %, однако при дальнейшем охлаждении ее содержание в нем снова снижается.

Сульфиды, с которыми связаны основные причины отрицательного влияния серы на свойства сталей и чугунов, представляют собой соединения

серы с металлами (в основном с железом), а также неметаллами (бором, кремнием, мышьяком и др.). Согласно работе [5], по склонности к образованию сульфидов в стали легирующие элементы можно расположить в следующей последовательности: Zr, Ti, Mn, Nb, V, Cr, Al, Mo, W, Fe, Ni, Co, Si.

В табл. 1 представлены данные энтальпии образования сульфидов некоторых элементов, которыми легируются различные стали [4].

В спокойных, хорошо раскисленных углеродистых сталях, а также в легированных сталях вследствие более низкой по сравнению с концентрацией серы концентрацией в них кислорода, основную массу неметаллических включений составляют сульфиды. Поэтому основное влияние на свойства стали оказывают именно включения серы,

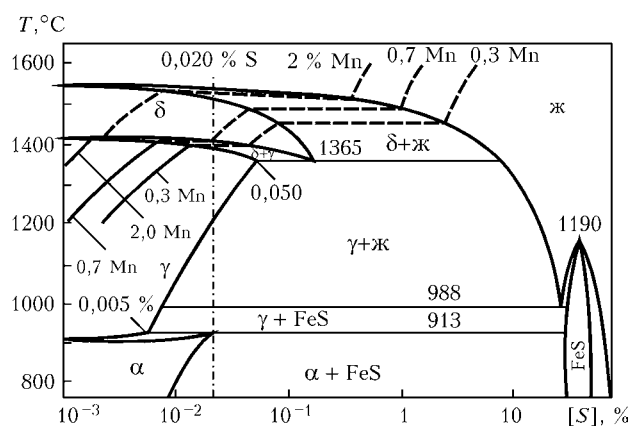


Рис. 1. Фрагмент диаграммы Fe-S (сплошная кривая) и влияние марганца (штриховая) на структурное состояние [4]

Таблица 1. Энтальпии образования сульфидов ($-H_{298}$, кДж/моль)

Легирующий элемент	Значение энтальпии в зависимости от типа сульфида			Легирующий элемент	Значение энтальпии в зависимости от типа сульфида		
	MeS	MeS ₂	Me ₂ S ₃		MeS	MeS ₂	Me ₂ S ₃
Fe	95,46	185,06	—	Si	—	205,15	—
Co	85,41	140,26	213,53	Ti	217,71	334,94	—
Ni	92,95	142,35	—	Ce	494,04	644,35	1258,13
Al	—	—	723,90	Ba	443,80	—	—
Mn	205,16	207,25	—	Ca	469,55	—	—

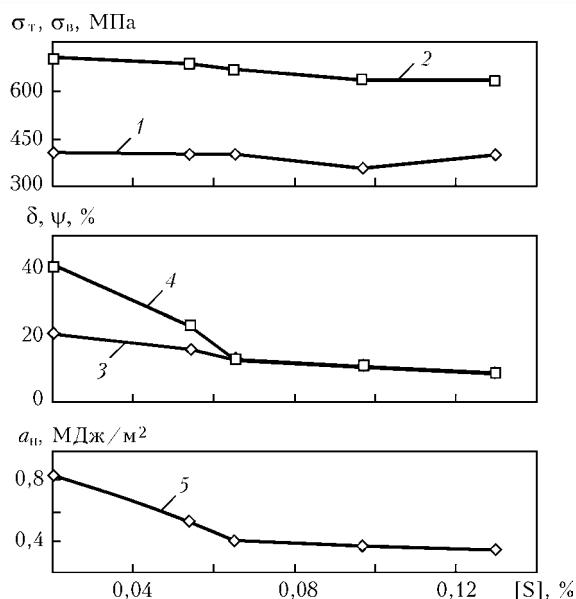


Рис. 2. Влияние серы на механические свойства стали 35Л (нормализация при 900 °С, отпуск при 680 °С), раскисление алюминием 0,02 % (второй тип включений) [4]: 1 — предел текучести; 2 — предел прочности; 3 — относительное удлинение; 4 — относительное сужение; 5 — ударная вязкость (образцы с круглым надрезом)

причем важен не только состав, но и форма сульфидных включений [4]. В частности, с точки зрения снижения вероятности образования кристаллизационных трещин, предпочтительнее глобулярная форма сульфидов, равномерно располагающихся внутри зерен.

По составу, форме и расположению в структуре стали можно выделить три типа сульфидных включений [6, 7]: глобулярные, беспорядочно расположенные; включения эвтектического происхождения, образующие пленки по границам зерен; включения кристаллической формы, также беспорядочно расположенные в структуре стали.

В работе [8] рассмотрены условия образования в углеродистой стали сульфидов различных типов. Первый тип включений образуется в нераскисленной стали (содержание кислорода более 0,02 %). Наряду с серой эти включения могут содержать кислород, т. е. фактически они являются оксисульфидами. Сульфидные включения второго типа образуются в стали, содержащей менее 0,012 % кислорода, в основном это сульфиды марганца.

Углерод и кремний значительно повышают активность серы, снижают температуру ликвидуса и солидуса и увеличивают интервал кристаллизации. В низкоуглеродистых сталях, раскисленных слабыми раскислителями, чаще обнаруживаются сульфидные включения первого типа, при увеличении содержания углерода более 0,15 % появляются сульфиды второго типа, более 1 % — сульфиды третьего типа.

Общим свойством всех трех типов сульфидов является то, что они, как правило, образуются при кристаллизации последних порций металла, обогащенных ликвирующими элементами, как непосредственно участвующих в образовании сульфидов (марганец, сера), так и усиливающих их активность (углерод, кремний).

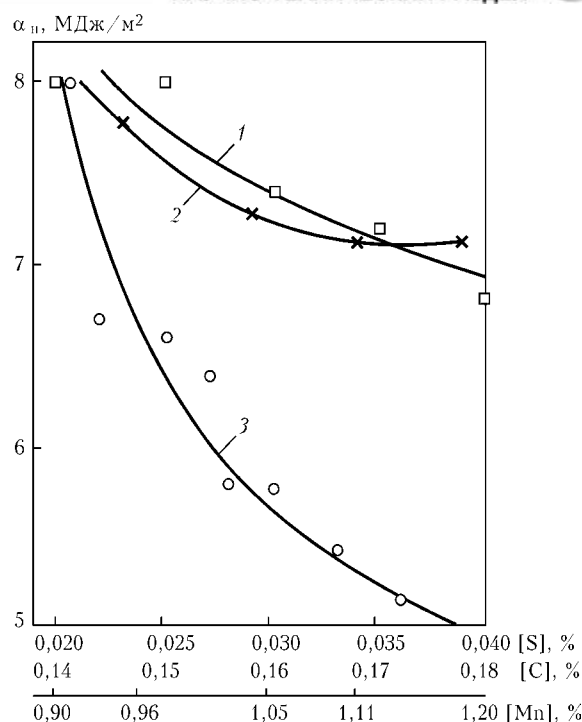


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости стали 16ГС от содержания углерода (1), марганца (2) и серы (3) [10]

Кроме упомянутого выше снижения трещиностойкости и красноломкости, сера может отрицательно влиять и на некоторые прочностные показатели сталей. Исследовано влияние содержания серы в пределах 0,020... 0,135 % на механические свойства литой углеродистой стали 35Л следующего химического состава, мас. %: 0,35 С; 0,75 Мн; 0,35 Сг и 0,011 Р [4]. Установлено, что сера в значительной мере снижает показатели пластичности (относительное удлинение и сужение) и ударной вязкости стали 35Л и практически не влияет на пределы текучести и прочности (рис. 2).

Установлено также, что на прочностные свойства стали 35Л влияет тип сульфидных включений. Максимальный уровень механических свойств при всех содержаниях серы имеет сталь с первым типом включений; минимальный — со вторым. При этом значительное снижение пластичности и ударной вязкости наблюдается при увеличении содержания серы до 0,05 %, дальнейшее ее увеличение оказывает меньшее влияние на указанные показатели.

В работах [9, 10] показана зависимость ударной вязкости стали 16ГС от содержания углерода, марганца и серы. Наибольшее влияние на ударную вязкость оказывает сера. При содержании ее более 0,03 % ударная вязкость снижается на 30 % (рис. 3). Данные работ [9, 10] также подтверждают, что предел текучести и прочности стали 16ГС не меняются с увеличением содержания серы.

Исследованиями различных авторов [4, 11–15] подтверждено, что сера аналогично влияет и на механические свойства литых низко- и высоколегированных сталей. Кроме того, сера снижает показатели хладноломкости стали — критическая температура хладноломкости литой стали с увеличением содержания серы смещается в сторону положительных температур [4]. Подобным образом



Таблица 2. Химический состав (мас. %) и механические свойства хромистых сталей с повышенным содержанием серы [15]

Тип стали	C	Cr	S	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	ψ , %	a_n , МДж/м ²
А	0,12	12,1	0,02	494	222	31,8	73,7	2,41
Б	0,12	12,0	0,23	531	237	32,6	59,2	2,36
В	0,12	12,1	0,51	501	239	28,5	58,4	1,49

сера влияет на механические свойства стали после прокатки. Об этом свидетельствуют данные [15] на примере стали типа X12 (табл. 2). Сталь с повышенным содержанием серы имеет меньшие показатели пластичности и ударной вязкости. Особенно резко падают эти показатели у образцов, вырезанных поперек проката.

Существует значительное количество публикаций о влиянии серы на свойства сварных швов и наплавленного металла [16–24]. В работах [16, 17] подчеркивалось, что сера является одной из основных причин появления горячих (кристаллизационных) трещин при сварке. В зависимости от легирования образование трещин связывают в первую очередь с образованием эвтектик Fe–FeS (температура затвердевания 988 °С), Ni–NiS (температура затвердевания 645 °С) или других, также имеющих невысокую температуру плавления [17, 22 и др.].

Для снижения вероятности образования кристаллизационных трещин для сварных конструкций рекомендуется применять стали и сварочные материалы с пониженным содержанием серы. В то же время в работе [17] рассмотрена возможность борьбы с горячими трещинами за счет легирования сварных швов сталей типа X18H9 и X25H20 значительным количеством серы (до 3 %). Такое содержание серы позволяет избежать кристаллизационных трещин в сварных швах за счет эффекта «залечивания» (заполнения) межкристаллитных промежутков избыточными легкоплавкими сульфидными эвтектиками.

Проведенный анализ показывает, что сера в основном отрицательно влияет на многие характеристики сталей и сплавов на основе железа, а также сварных швов и наплавленного металла, однако имеются данные и о положительном ее влиянии на некоторые свойства сталей. Так, легирование серой применяют для улучшения обрабатываемости и качества поверхности стальных деталей за счет уменьшения схватывания между инструментом и обрабатываемым металлом [3, 15, 25].

В работе [15] сообщается о нержавеющей стали, содержащей 12 % Cr и 0,4 % S, которая применяется для изготовления деталей массового производства, где требуются хорошая обрабатываемость на станках-автоматах и наличие гладкой поверхности. Считается, что включения сульфидов способствуют лучшему отделению стружки при резании, улучшая тем самым поверхность обрабатываемого изделия.

Известны данные [26, 27] о положительном влиянии серы на износостойкость серого чугуна. Установлено [26], что при легировании серой до 0,86 % во много раз увеличивается износостойкость серого чугуна и по этому показателю он начинает

превосходить высокопрочный и ковкий чугун. Авторы работы рекомендуют сернистый серый чугун для изготовления деталей машин, работающих в тяжелых условиях трения и износа со смазкой или без нее.

Аналогичные данные получены в работе [27] на сером чугуне, легированном 5 % Cu и 0,5 и 1,0 % S. Исследования показали, что такой чугун обладает высокими износостойкими свойствами в условиях сухого трения и может быть заменителем высоколегированных чугунов.

Известны данные о применении серы в сварочных и наплавочных материалах [25, 28]. В работах [25, 28] изучено влияние 0,025... 0,320 % S на структуру и свойства наплавленной быстрорежущей стали, близкой по составу к стали P9M4K8. Металлорежущий инструмент, наплавленный быстрорежущей сталью, содержащей 0,32 % S, имел износостойкость в 1,5... 2,0 раза выше, чем серийный инструмент. Примерно во столько же раз увеличилась производительность обработки.

По некоторым данным [29] сульфиды при трении металла по металлу могут играть роль твердой смазки, улучшая тем самым триботехнические характеристики пары трения. Кроме того, они препятствуют схватыванию металлов, особенно при повышенных температурах. Таким образом, сера может стать перспективной в качестве легирующего элемента для некоторых типов наплавочных материалов. Наиболее приемлемой областью применения таких материалов может быть наплавка режущего и штампового инструмента, прокатных валков некоторых типов и других деталей, работающих в условиях трения металла по металлу и подвергающихся изнашиванию схватыванием.

Отрицательное влияние серы на свойства наплавленного металла можно в определенной степени нейтрализовать за счет перевода сульфидов из пленочной в глобулярную форму, т. е. из второго типа в первый. Такие сульфиды должны равномерно располагаться в матрице сплава.

В заключение необходимо отметить следующее: серу применяют для легирования сталей и сплавов на основе железа для улучшения обрабатываемости и качества поверхности деталей. Однако с увеличением ее содержания снижаются показатели ударной вязкости, пластичности и хладноломкости стали, но при этом не изменяется предел прочности и текучести;

сера в стали и сплавах на основе железа образует легкоплавкие сульфидные эвтектики, выделяющиеся по границам зерен, которые являются одной из причин появления кристаллизационных трещин. При большом содержании легкоплавких эвтектик наблюдается эффект «залечивания» образующихся надрывов;



сульфиды препятствуют износу схватыванием, особенно при повышенных температурах, кроме того они могут играть роль твердой смазки, улучшая тем самым триботехнические характеристики пары трения. Таким образом, сера может быть перспективной для легирования материалов при наплавке штампов и штампового инструмента, прокатных валков некоторых типов и других деталей, работающих в условиях трения металла по металлу при повышенных температурах и подвергающихся износу схватыванием.

1. Мчедlishvili В. А., Любимова Г. А., Самарин А. М. Роль марганца в устранении вредного влияния серы на качество стали. — М.: Металлургиздат, 1960. — 53 с.
2. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавнением / Под ред. Б. Е. Патона. — М.: Машиностроение, 1974. — 768 с.
3. Гудремон Э. Специальные стали: В 2 т. — М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1959. — 1638 с.
4. Луцев В. В., Аверин В. В. Сера и фосфор в стали. — М.: Металлургия, 1988. — 256 с.
5. Виногорад М. И., Громова Г. П. Включения в легированных сталях и сплавах. — М.: Металлургия, 1972. — 214 с.
6. Симс К., Форген В. Неметаллические включения // Производство стали в электропечах: Сб. тр. — М.: Металлургия, 1965. — С. 349–375.
7. Шульте Ю. А. Электрометаллургия стального литья. — М.: Металлургия, 1970. — 227 с.
8. Даль В., Хенгстенберг Х., Дюрен К. Условия образования сульфидных включений различных типов // Черн. металлы. — 1966. — № 13. — С. 17–42.
9. Ласкоронский Э. Н., Юшин П. В., Слищенко Э. П. ЦНИИФ и технико-экономические исследования черной металлургии. Сер. 11, инф. 5, 1965. — 6 с.
10. Соколовский П. И. Малоуглеродистые и низколегированные стали. — М.: Металлургия, 1966. — 215 с.
11. Шульте Ю. А. Неметаллические включения в электростали. — М.: Металлургиздат, 1964. — 207 с.
12. Шеванди Е. М., Разов И. А. Хладостойкость и предельная пластичность металлов в судостроении. — Л.: Судостроение, 1965. — 336 с.
13. Гольдштейн Я. Е. Низколегированные стали в машиностроении. — М.: Машгиз, 1963. — 240 с.
14. Крамер М. А. Фасонное литье из легированных сталей. — М.; Л.: Машиностроение, 1964. — 228 с.
15. Хилушии Ф. Ф. Нержавеющие стали. — М.: Металлургиздат, 1963. — 600 с.
16. Любавский К. В. Реакция серы и горячие трещины при автоматической сварке малоуглеродистой стали под флюсом // Автоген. дело. — 1948. — № 1. — С. 22–26.
17. Медовар Б. И. К вопросу о природе горячих трещин в сварных швах // Автомат. сварка. — 1954. — № 4. — С. 13–28.
18. Мосендз Н. А., Макара А. М. Влияние состава флюса на содержание серы и кислорода в металле шва // Там же. — 1965. — № 1. — С. 38–42.
19. Куркин С. А. Стойкость металла шва против образования горячих трещин при автоматической сварке // Там же. — 1954. — № 2. — С. 23–32.
20. Позняк Л. А. О влиянии углерода на дендритную неоднородность распределения серы в сварных швах // Там же. — 1957. — № 1. — С. 3–7.
21. Россошинский А. А. К вопросу ликвиции некоторых легирующих элементов в сварных швах // Там же. — 1957. — № 1. — С. 37–39.
22. Потапов Н. Н. Влияние серы и фосфора на пластичность и ударную вязкость металла шва // Там же. — 1973. — № 1. — С. 8–11.
23. Особенности поведения серы и фосфора в сварочных флюсах и способы уменьшения их содержания / В. Г. Кузьменко, В. И. Галинич, В. И. Гузей и др. // Там же. — 1989. — № 6. — С. 28–34.
24. Фрумпи И. И. Автоматическая электродуговая наплавка. — Харьков: Металлургиздат, 1961. — 421 с.
25. Зубкова Е. Н. Влияние серы на структуру и свойства наплавленной быстрорежущей стали // Мех. и терм. обработка материалов. — 2002. — № 9. — С. 27–30.
26. Влияние серы на износостойкость чугуна / Е. П. Бровкина, А. И. Смирнов, Н. С. Гришук и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1965. — № 4. — С. 183–185.
27. Влияние термоциклической обработки на структуру и износостойкость серого чугуна, легированного медью и серой / Е. А. Марковский, И. В. Олексенко, В. П. Гаврилюк и др. // Процессы литья. — 2002. — № 2. — С. 10–15.
28. Беляков А. В., Швец В. В. Литой металлорежущий инструмент // Литейное пр-во. — 1998. — № 9. — С. 8–9.
29. Самсонов Г. В., Барсегян Ш. Е., Ткаченко Ю. Г. О механизме смазочного действия сульфидов и селенидов тугоплавких металлов // Физико-химич. механика материалов. — 1973. — 9, № 1. — С. 58–61.

Literature data on the effect of sulphur on mechanical and service properties of steels and cast irons have been analysed. It is shown that sulphur is a promising alloying element for surfacing consumables intended for repair and hardening of parts that operate under the conditions of friction of metal on metal at increased temperatures and are subjected to adhesion wear.

Поступила в редакцию 11.01.2004