

基于渗碳体石墨化的 易切削钢研究

Free Cutting Steel Based on Cementitious Graphitization

供稿|王君尧, 张可, 房冉冉, 张智斌, 王旻, 刘宝元 / WANG Junyao, ZHANG Ke, FANG Ranran, ZHANG Zhibin, WANG Min, LIU Baoyuan

内容导读

易切削钢因其可以延长刀具寿命、减少切削抗力、提高加工工件表面光洁度、容易排除切屑等优点广受市场的青睐。以 45 钢为研究对象, 采用石墨化的方法, 通过不同的退火工艺探究渗碳体的石墨化程度, 利用金相显微镜观察热处理后的微观组织形貌, 利用显微维氏硬度计测量第二相硬度。研究退火工艺对实验钢石墨化过程的影响, 分析石墨析出的组织演变规律, 实验结果表明: 45 钢直接退火可以发生石墨化现象, 最佳石墨化退火温度为 740~780 °C; 退火保温时间不宜过长; 石墨主要聚集在晶界处, 整体显现出不规则的球状。

美国最早于 20 世纪 20 年代 (1914—1918 年) 生产了机床用硫系低碳易切削钢, 之后便很快被西方其他发达国家应用, 走向市场。1958 年, 日本开始研制铅系易切削钢, 发现在同等切削要求下, 易切削钢需要的铅含量仅为铅含量的一半^[1]; 用氮化硼代替铅能够降低铅对环境的污染^[2]。前苏联于 20 世纪 70 年代开始研究铅系易切削钢, 在此之前已研制出 20 种易切削钢^[3]。USS/KOBE 在 90 年代也成功地生产了含锡易切削钢^[4]。在易切削钢长达 100 多年的发展中, 日本和美国处于世界领先地位。由于硫系和铅系会造成环境污染, 钙系应用范围较窄——一般只用于硬质合金刀具的切削, 而铋会损害钢的热加工性能——仅适用于加入到耐热性好的复合易切削钢, 近年来诞生了石墨化易切削钢, 石墨化易切

削钢很好地规避了以上不足。尹云洋等^[5]通过在不同温度下多次轧制实现了 C-Si-Al 钢较短时间内碳的石墨化; 张永军等^[6]利用与石墨结构相同的 BN 粒子作为形核核心, 缩短了石墨化时间。

渗碳体的晶体构造为斜方晶格, 晶格常数: $a=0.50896\text{ nm}$, $b=0.67443\text{ nm}$, $c=0.45248\text{ nm}$ ^[7], 或者 $a=0.45144\text{ nm}$, $b=0.50787\text{ nm}$, $c=0.67287\text{ nm}$ ^[8]。铁原子密集排列形成了基本构造的骨架, 碳原子作为侵入型原子位于 6 个铁原子所组成的八面体中心, 说明该八面体结构本身具有固溶性质。石墨具有很好的润滑效果, 且石墨质软, 强度差, 容易断裂, 切屑尺寸小, 可减少与刀头的磨损^[9]。其本身为特殊的简单六方点阵, 碳原子呈六边形网状分布, 相邻的石墨层之间以分子键结合, 结合力较弱, 故

石墨层很容易产生滑移，这便是石墨化易切削钢的机理。

钢中的渗碳体石墨化是渗碳体经过退火工艺分解，碳原子扩散形成石墨的过程^[10]，化学反应为 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{石墨})$ ，该反应主要影响因素为温度及合金元素两个方面。根据理论计算和相图分析，石墨化过程一般都是在低温条件下完成的，石墨形核所需的能量根据热力学条件无法在这种方法中很快得到满足，因此只能通过长时间的加热来加快石墨

形核。

试样选择与实验方法

实验材料

根据易切削钢的技术标准^[11]，钢中碳质量分数不应超过 0.5%，因此本实验选用了碳质量分数为 0.45% 的 45 钢。45 钢的化学成分和力学性能分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验用钢（45 钢）的化学成分（质量分数）

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
0.45	0.27	0.65	≤0.035	≤0.335	≤0.025	≤0.025	≤0.025	余量

表 2 实验用钢（45 钢）的力学性能

抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	收缩率/%	冲击功/J	硬度, HB	
					热轧态	退火态
≥600	≥355	≥16	≥40	≥39	≤229	≤197

实验方法

渗碳体分解为石墨过程的反应式如式 (1) 所示，所有自发的热力学反应都是向着自由能降低的方向进行，即 $\Delta G < 0$ 的方向。可以凭借该反应的总吉布斯自由能计算出渗碳体分解为石墨的温度区间。

$$\Delta G = 3G_{\text{Fe}} + G_{\text{C}} - G_{\text{Fe}_3\text{C}} \quad (1)$$

式中， ΔG 为反应的总吉布斯自由能，kJ/mol；

G_{Fe} 为 Fe 的吉布斯自由能，kJ/mol； G_{C} 为 C 的吉布斯自由能，kJ/mol； $G_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为 Fe_3C 的吉布斯自由能，kJ/mol。代入数据计算反应的总吉布斯自由能 ΔG ，只要 $\Delta G < 0$ ，反应就能进行^[12]。

通过反应吉布斯自由能变化（见表 3）可得，当温度 T 达到 1223 K 时， $\Delta G = 0$ 。即温度 t 达到 950 °C 时反应达到平衡，当 $t \leq 950$ °C 时， $\Delta G \leq 0$ ，渗碳体可以自发分解为石墨和铁素体。

表 3 不同温度条件下渗碳分解反应吉布斯自由能变化表

温度/K	吉布斯自由能/(kJ/mol)			总反应吉布斯自由能变化/(kJ/mol)	反应是否自发进行
	Fe	C	Fe_3C		
600	-19.56	-4.79	-51.66	-11.81	是
800	-29.97	-8.25	-91.62	-6.54	是
1000	-42.30	-12.70	-137.49	-2.11	是
1200	-56.74	-18.01	-188.18	-0.05	是
1400	-72.66	-24.09	-242.96	0.89	否

45 钢的渗碳体转变为奥氏体温度 (A_{c3}) 为 780 °C，当加热温度高于 780 °C 时，根据铁碳相图可知，大部分渗碳体就会转化为奥氏体，导致渗碳体减少；所以要使 45 钢石墨化更充分，实验进行渗碳体分解时，退火保温温度不能超过 780 °C。

保温时间应根据几个方面来确定，首先应根据

石墨的形成条件来确定，尽可能延长保温时间，以保证石墨析出量。但长期保温会对基体组织产生影响，导致铁素体增大形成粗大的铁素体晶粒，从而使钢的机械性能下降。其次，在实际生产过程中为了节约生产成本，仍需探讨保温时间和退火温度的合理性。因此，首先要保证石墨析出量，其次要防

止基体组织生长,最后要保证生产过程中的经济成本。综合以上因素,制定如下退火实验方案,如表4所示。

表4 退火实验方案

处理温度/℃	保温时间/h	冷却方式
700	20	随炉冷却
740	20	
780	12	
780	20	

实验结果及分析

显微组织分析

如图1所示,与原始试样相比,保温20 h,700℃石墨析出量较少,且石墨颗粒很小;740℃石墨颗粒尺寸细小且密集,大部分聚集在晶界处;而780℃石墨颗粒尺寸变大分布稀疏。初步判断在保温时间足够长且保证基体组织不长大的情况下,随着温度升高,渗碳体析出的石墨在渗碳体基体周围聚集成球状,温度为780℃时石墨析出最多,此时石墨聚集成球状颗粒,球状颗粒在足够长的时间下再次聚集成更大的颗粒,导致颗粒变少。保持温度780℃不变的条件下,保温20 h试样比保温12 h的试样所含渗碳体分布更加稀疏,即试样在保温20 h条件下渗碳体分解的更多,更有利于石墨的形成。

用金相显微镜观察5种试样的金相组织,之后利用SU3800扫描电子显微镜拍摄背散射成份像(BSE-COMPO)来进一步观察分析石墨化机理。图2为扫描电镜下不同退火温度及保温时间对渗碳体石墨化的影响。

观察发现同原始试样相比,在保温时间均为20 h的情况下,渗碳体700℃开始减少,在740℃左右时渗碳体分解过程比较明显,到780℃左右大部分渗碳体分解,导致铁素体组织变多而暴露在外,在此过程中球状石墨逐渐增多,由此可以确定渗碳体的分解增加了石墨的含量,从图2可以看出,随着保温时间的延长,晶粒有明显长大。

需要指出的是,本实验的石墨析出量并没有达到预期的数量,根据何忠治^[13]的实验,高碳钢的石墨化会好一些,可以推测是由于本实验钢含碳量相对较低而造成的。

硬度测试

基体石墨硬度由HX-1000维氏显微硬度计测定,在负荷为10 N,保持10 s的条件下。通过与所测原试样基体(图3中原始数值)的显微硬度比较,确定所测硬度的值。在经过打磨、抛光和体积分数为4%的硝酸酒精腐蚀后的5组试样表面均匀分散的选取5个渗碳体相点测量硬度,将结果取平均值。维氏显微硬度的计算方法如下。

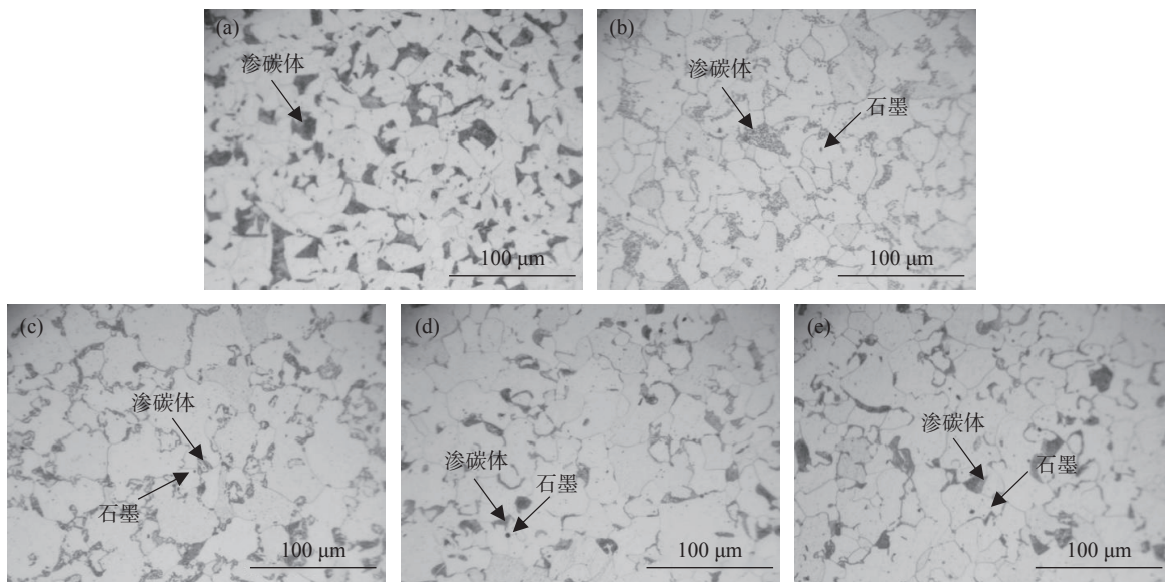


图1 试样组织: (a) 原始试样; (b) 700℃, 20 h; (c) 740℃, 20 h; (d) 780℃, 20 h; (e) 780℃, 12 h

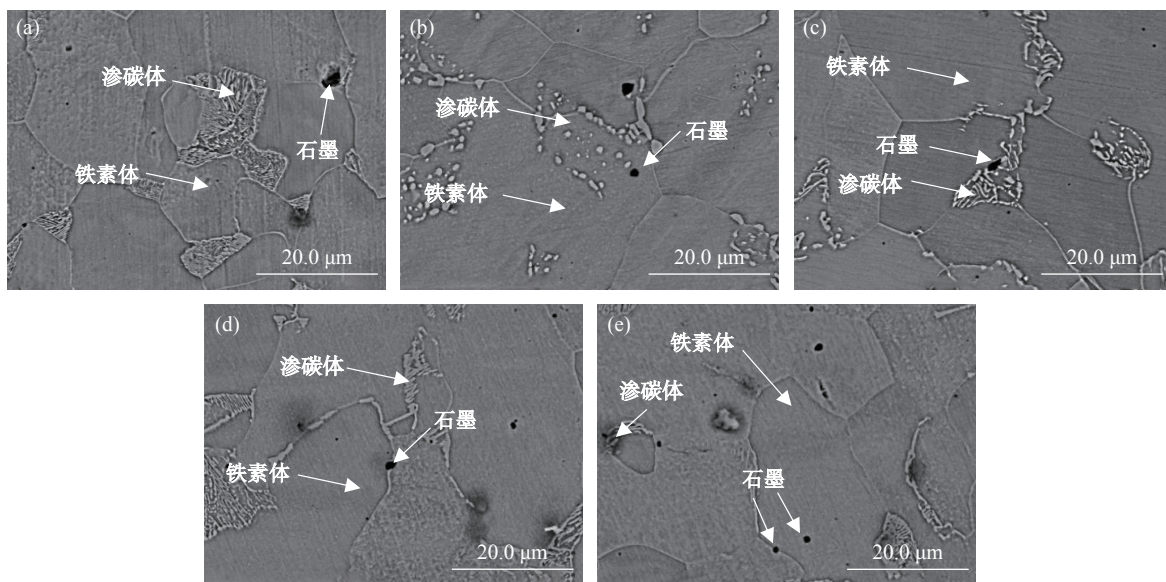


图2 扫描电镜下不同退火温度及保温时间渗碳体石墨化: (a) 原始试样; (b) 700 °C, 20 h; (c) 740 °C, 20 h; (d) 780 °C, 20 h; (e) 780 °C, 12 h

$$HV = \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.8544F/d^2 \quad (2)$$

式中: HV 为维氏硬度值; α 为正方形四棱角锥体的两相对面夹角 (规定为 136°); F 为施加的内压力, N; d 为压痕对角线平均长度 ($d = d_1 + d_2$), d_1 、 d_2 分别为方锥形压痕的对角线长度, mm。

也可根据在显微硬度计视场中对角线的实际长度, 查硬度值表直接得到试样硬度值。测得硬度值如图3所示, 保温12 h 试样另作分析。

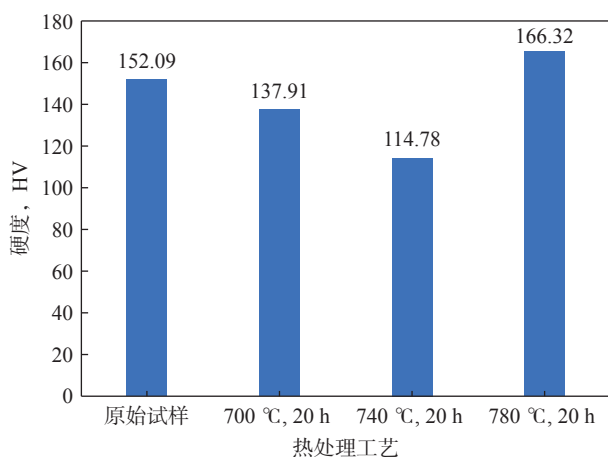


图3 不同热处理工艺下试样显微硬度

可以看出, 对于保温时间20 h的试样, 退火温度740 °C时渗碳体维氏硬度值最低为HV 114.78, 而在780 °C时维氏硬度升高至HV 166.31, 超过了

原始45钢试样的硬度。原因为实验中45钢在奥氏体转变温度780 °C下保温时间过长, 令原始组织中的部分珠光体转变成奥氏体, 在冷却过程中这部分奥氏体分解为铁素体和渗碳体, 导致了基体硬度升高。由此可见, 石墨化的最佳退火温度在740~780 °C之间, 高于或低于这个温度区间都将提高基体硬度。

另外, 试样在780 °C退火温度下保温12 h测得的渗碳体维氏硬度为HV 159.03, 相比同一温度下保温20 h所测得的HV 166.31硬度值较低, 所以在780 °C下保温时间并不是越长越好。

结束语

通过以上实验数据分析得出如下结论: 45钢直接退火可以发生石墨化现象, 最佳石墨化退火温度为740~780 °C; 奥氏体转变温度下退火保温时间不宜过长, 否则渗碳体硬度会出现回升; 石墨主要聚集在晶界处, 少部分聚集在晶粒内部或依附在第二相上进行形核, 整体显现出不规则的球状。

就目前社会上对石墨化易切削钢的研究而言仍处于初级阶段, 石墨化易切削钢对于生产无污染的易切削钢将有较强的引领作用, 若能设法降低退火温度、缩短其保温时间、降低生产成本, 仍能得到切削性能优良的钢种, 其可应用价值定会大大提高, 必能得到社会生产的重视。

参考文献

- [1] Somekawa M, Kaiso M, Matsushiam Y, et al. Free cutting steels without lead addition. *R&D Res Dev Kobe Steel Ltd*, 2001, 51(1): 13
- [2] 山根八洲, 张唯敏. 新型的易切削钢. *国外金属加工*, 2000(4): 35
- [3] 闫梦洁. 中国易切削钢生产及 2005 年进出口情况分析展望. *江苏冶金*, 2007, 35(2): 9
- [4] 佚名. 易切削钢中以锡代铅. *特殊钢*, 2000(1): 57
- [5] 尹云洋, 方芳, 严翔, 等. 环保石墨易切削钢的组织及性能. *材料热处理学报*, 2013, 34(4): 133
- [6] 张永军, 韩静涛, 王全礼, 等. 中碳钢的石墨化过程. *材料科学与工艺*, 2009, 17(6): 750
- [7] 王哨兵. Y12Cr18Ni9 易切削不锈钢开裂分析. *金属世界*, 2017(6): 48
- [8] 张国英, 刘贵立, 曾梅光, 等. 新型 G99 高强高韧钢中渗碳体的电子结构. *钢铁钒钛*, 1999(3): 47
- [9] 苏蓓蓓, 李雷, 谢水生, 等. 环保型易切削黄铜的研究进展. *金属世界*, 2008(6): 34
- [10] 刁少岚, 师曙霞. 碳钢石墨化预防及处理. *河北企业*, 2012(1): 88
- [11] 国家标准局. GB/T8731—1988: 易切削结构钢技术条件. 北京: 中国标准出版社, 1988
- [12] 陈宣宇. 中碳钢的石墨化工艺研究 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016
- [13] 何忠治, 孙文川, 柯俊. 碳素工具钢中渗碳体石墨化的研究. *金属学报*, 1956(3): 279

基金项目: 大学生创新创业训练计划资助项目 (2022119)。

作者简介: 王君尧 (2001—), 男, 河南洛阳人, 本科, 主要研究方向为钢的热处理, 通信地址: 山东省东营市东营区北二路 271 号山东石油化工学院。E-mail: 879788933@qq.com。

通信作者: 张可 (1986—), 男, 山东广饶人, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向为金属加工工艺及锂离子电池电极材料, 通信地址: 山东省东营市东营区北二路 271 号山东石油化工学院。E-mail: 158397177@qq.com。