

含硫易切削钢中硫化锰的热力学计算及试验研究

王英虎^{1,2}

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000; 2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要:通过采用 Thermo-Calc 热力学计算与金相显微镜、扫描电镜、能谱仪及 X 射线衍射仪等试验研究相结合的方法研究了含硫易切削钢中主要合金元素对硫化锰析出温度的影响、含硫易切削钢相转变过程与硫化锰的形貌、成分及分布特征。研究表明,随着锰与硫元素含量增加,硫化锰的析出温度升高,当锰与硫元素含量过高时,硫化锰会在钢液中形核并析出,碳与铬元素含量变化对硫化锰的析出温度几乎没有影响;含硫易切削钢升温过程中的平衡相变依次为:铁素体转变为奥氏体→ $M_{23}C_6$ 溶解→奥氏体转变为高温 δ 铁素体→ δ 铁素体转变为液相→硫化锰溶解→液相;硫化锰为浅灰色,大部分沿晶界分布,只有小部分在晶内析出,其形貌主要为纺锤形、长条形及球形。

关键词:热力学计算;含硫易切削钢;Thermo-Calc 软件;硫化锰

中图分类号: TG142.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)08-0715-06

Thermodynamic Calculation and Experimental Study of MnS in Sulfur Containing Free-cutting Steel

WANG Yinghu^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China; 2. State Key Laboratory of Marine Equipment Made of Metal Material and Application, Anshan 114009, China)

Abstract: Thermo-Calc thermodynamic calculation and metallographic microscope, scanning electron microscope (SEM), energy spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD) and other experimental studies were used to study the effect of the main alloy elements in sulfur-containing free-cutting steel on the precipitation temperature of MnS, the phase transition process of sulfur-containing free-cutting steel and the morphology, composition and distribution characteristics of MnS. The results show that the precipitation temperature of MnS increases with the increase of manganese and sulfur content. When the content of manganese and sulfur is too high, MnS will nucleate and precipitate in molten steel. The content of carbon and chromium has little effect on the precipitation temperature of MnS. The equilibrium phase transitions of sulfur-containing free-cutting steel during the heating process are successively as follows: ferritic transformation to austenite, $M_{23}C_6$ dissolution, austenite transformation to high temperature ferrite, ferrite transformation to liquid phase, manganese sulfide dissolution, liquid phase; MnS color is light gray, mostly distributed along grain boundaries, only a small part precipitated in grain, its morphology is mainly spindle shape, elongated and spherical.

Key words: thermodynamic calculation; sulfur containing free-cutting steel; Thermo-Calc software; manganese sulfide

含硫易切削钢是目前使用最广泛的易切削钢,在我国占主导地位。含硫易切削钢中的硫主要以硫化锰(MnS)的形式存在,硫化锰可割断基体的连续性,作为应力集中源使钢材切削加工时更容易断屑,同时硫化锰的剪切强度低,在摩擦过程中能够减小金属基体间的直接接触,能够通过分解扩散迁移而持久发挥减摩耐磨的作用^[1]。一般来说,钢的切削性能会随着硫元素含量的增加而提高,但是过量的硫元素会降低钢的力学性能。有研究发现,过量

的硫元素会在晶界处与铁形成熔点较低的二元共晶产物(Fe+FeS),这会引起热脆使组织沿晶界断裂,在轧制结束后出现大的宏观缺陷,对产品质量产生恶劣的影响^[2]。硫化锰是影响含硫易切削钢综合性能的主要因素之一,硫化锰的析出温度、形状、大小及含量都会影响钢材的综合力学性能^[3-5]。本文通过采用热力学计算与实验相结合的方法对含硫易切削钢中的硫化锰进行研究。

1 试验研究方法

1.1 计算方法

本文通过对相图的分析来研究含硫易切削钢中硫化锰的析出行为。采用 Thermo-calc 软件对含硫

收稿日期: 2019-12-09

作者简介: 王英虎(1992-),河北衡水人,硕士。主要从事先进金属材料及加工技术方面的工作。电话: 15222229016, E-mail: hihihowareyou@163.com

易切削钢所属的 Fe-Cr-Mn-C-Si-Ni-S 多元系的垂直截面图进行计算。计算过程使用了 Thermo-calc 软件中专门用于计算钢铁材料相图的铁基数据库 TCFE9, 合金成分以质量百分比进行输入, 各组元总摩数为 1, 压力为 101.325 kPa, 在平衡条件下对数据库中所存在的相不加任何限制条件。通过 Fe-Cr-Mn-C-Si-Ni-S 多元系垂直截面图, 主要研究该体系中的主要元素 C、Mn、Cr 及 S 元素对硫化锰析出规律的影响。使用 ω 加元素下标表示对应元素的质量分数, 如 S 的质量分数表示为 ω_s ; 使用 ω_s -T 表示多元体系中除 S 和基体元素 Fe 外其他元素质量分数一定时的垂直截面图, 其他情况以此类推。

1.2 试验材料与方法

本文所用的试验材料为实验室条件下制备的含硫易切削钢, 经过 VIM-150 真空感应炉冶炼而成, 其化学成分如表 1 所示。将得到的钢锭用线切割加工成 10 mm×10 mm×10 mm 的金相试样, 然后用砂纸磨制并抛光, 采用 Zeiss 光学显微镜和 JEOL JSM-6390LV 扫描电镜对硫化锰的形貌进行观察,

并用扫描电镜配套的 EDS 能谱仪分析硫化锰的成分。采用 PANalytical XPert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)分析含硫易切削钢相组成, 测量角度为 10°~120°, 扫描速度为 10°/min。

2 结果分析与讨论

2.1 热力学计算

使用 Thermo-calc 软件计算 Fe-13.16Cr-0.985Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-0.291S 多元系由高温液相凝固冷却至 500 °C 的平衡相图, 计算结果如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, 试验钢的液相线为 1490 °C, 固相线为 1430 °C, 温度降低到 1490 °C 以下发生 L→ δ 凝固转变, 温度降低到固相线温度 1430 °C, 液相转变转变为 δ 铁素体组织, 在固相线温度 1350~1430 °C 温度范围内存在一个 δ 铁素体单相区。由图 1(b)所示, 在凝固过程中, 温度低于 1486 °C 开始析出 MnS, 凝固结束时的摩尔分数为 0.94%, 在随后的冷却过程中又在固相中析出少量 MnS, 冷却到室温其摩尔分数为 1.0%。

图 2 为 Fe-13.16Cr-0.985Mn-xC-0.291Si-0.384Ni

表1 试验钢化学成分 $w(\%)$

Tab.1 Chemical composition of the experimental steel

元素	C	Mn	Si	Ni	Cr	S	P	H	N	O	Fe
含量	0.118	0.985	0.291	0.384	13.16	0.291	0.008	0.001	0.011	0.011	余量

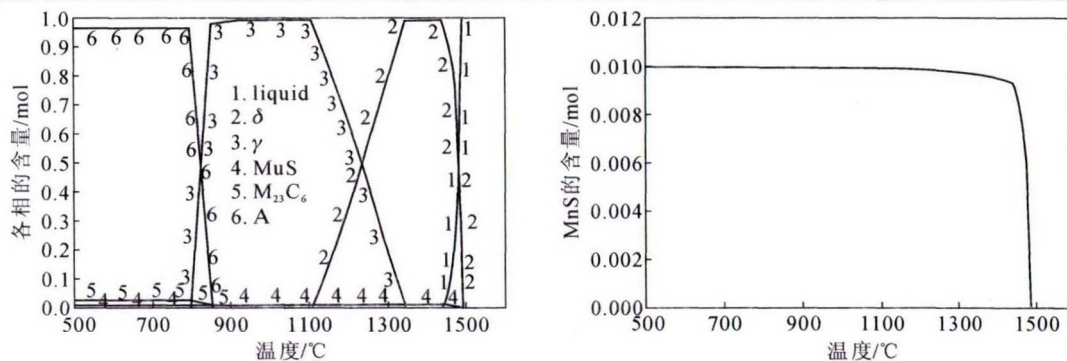


图1 含硫易切削钢平衡相含量与温度的关系

Fig.1 Relationship between equilibrium phase content and temperature of free-cutting steel containing sulfur

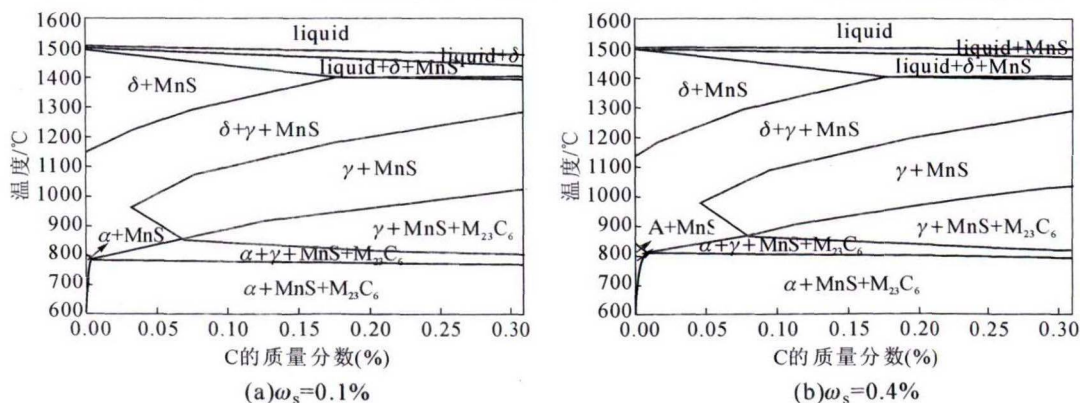


图2 Fe-13.54Cr-0.985Mn-xC-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系截面图

Fig.2 Vertical section of Fe-13.54Cr-0.985Mn-xC-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S system

(0.1/0.4)S 多元系的 $\omega_{\text{C}}-T$ 垂直截面图。计算 Fe-13.16Cr-0.985Mn-xC-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系中各相的析出温度,分别得到 ω_{S} 为 0.1%与 0.4%时的 $\omega_{\text{C}}-T$ 垂直截面图。由图 2 可以看出,随着 C 含量增加,硫化锰的析出略有降低,C 元素含量变化对硫化锰析出温度的影响较小。

图 3 为 Fe-13.16Cr-xMn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 多元系的 $\omega_{\text{Mn}}-T$ 垂直截面图。计算 Fe-13.16Cr-xMn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系中各相的析出温度,分别得到 ω_{S} 为 0.1%和 0.4%时的 $\omega_{\text{Mn}}-T$ 垂直截面图。由图 3 可以看出,随着 Mn 含量增加,硫化锰的析出温度升高。当 ω_{S} 为 0.4%时,随着 Mn 含量增加,硫化锰在液相中将先于 δ 铁素体相析出。有研究表明,硫化锰的析出温度随着 Mn 与 S 含量的增加而升高,当 Mn 与 S 含量过高时,Mn 与 S 的溶度积很容易高于平衡值,在液相中就可能发现硫化锰的存在。含硫易切削钢在凝固冷却过程中要控制硫化锰的析出温度低于钢液凝固温度,最好低于相变温度。当硫化锰的析出温度明显低于钢在凝固过程中的相变温度时,硫化锰主要会集中在过饱和的奥氏体中析出,这样可以有效减小硫化锰的尺寸,控制硫化锰形态,从而改善含硫易切削钢的综合性能^[6-8]。

图 4 为 Fe-xCr-0.985Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 多元系的 $\omega_{\text{Cr}}-T$ 垂直截面图。计算 Fe-xCr-0.985Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系中各相的析出温度,分别得到 ω_{S} 为 0.1%和 0.4%时的 $\omega_{\text{Cr}}-T$ 垂直截面图。由图 4 可以看出,Cr 含量的增加对硫化锰的析出温度几乎没有影响。

计算 Fe-13.54Cr-(0.8/1.1)Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-xS 体系中硫化锰的析出温度,分别得到 ω_{Mn} 为 0.8%和 1.1%时的 $\omega_{\text{S}}-T$ 垂直截面图,见图 5。由图 5 可以看出,随着 S 含量增加,硫化锰的析出温度呈阶梯型升高。S 含量在 0~ A_1 或 0~ A_2 范围内,硫化锰析出温度曲线为一条急剧上升的曲线,近似于一条高斜率的直线;S 含量在 A_1B_1 或 A_2B_2 范围内,硫化锰析出温度上升逐渐趋于平缓,此阶段近似于一个逐渐趋于水平的平台;S 含量在 B_1C_1 或 B_2C_2 范围内,硫化锰的在液相中析出温度的上升斜率又略有增加,但比 0~ A_1 或 0~ A_2 阶段要小很多。 $\omega_{\text{Mn}}=0.8\%$ 时, B_1 点对应的 S 含量为 0.42%,如图 5 (a) 所示; $\omega_{\text{Mn}}=1.1\%$ 时, B_2 点对应的 S 含量为 0.35%,如图 5(b) 所示。随着 Mn 含量增加, B_x 点向 S 含量低的方向移动,这说明随着 Mn 含量增加硫化锰析出温度升高,S 含量超过 B_x 点之后硫化锰会在钢液中析出。

2.2 试验研究

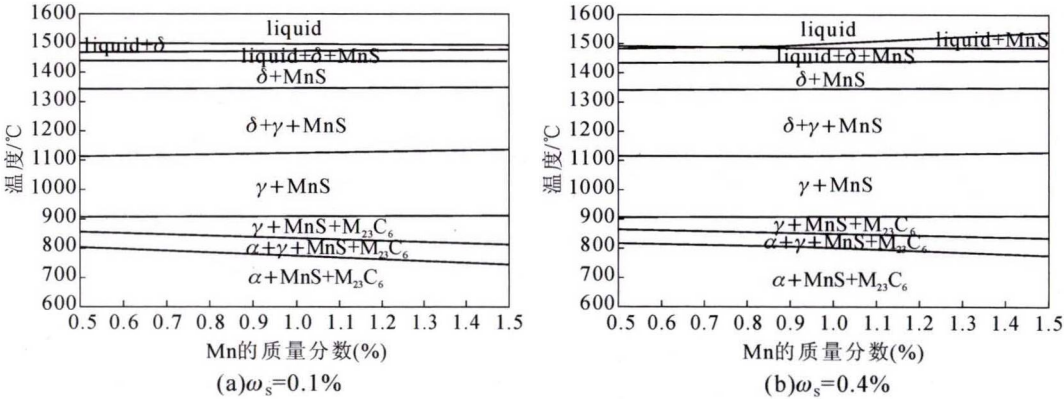


图 3 Fe-13.54Cr-xMn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系截面图
Fig.3 Vertical section of Fe-13.54Cr-xMn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S system

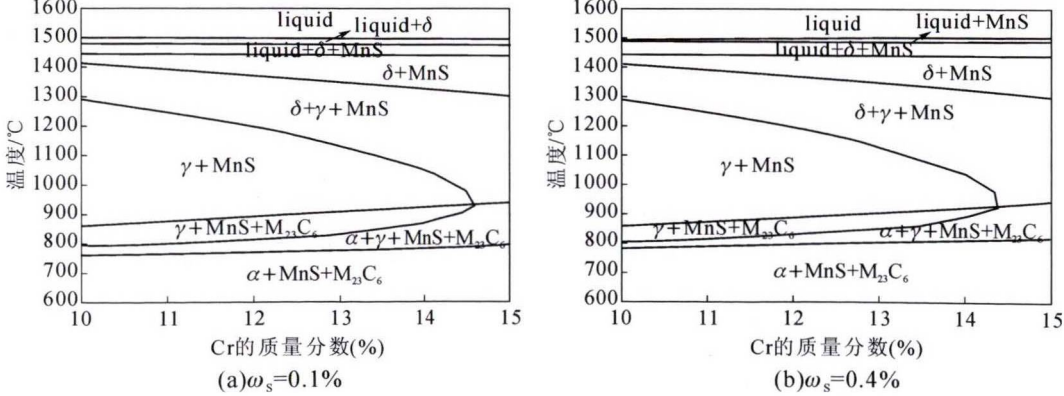


图 4 Fe-xCr-0.985Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S 体系截面图
Fig.4 Vertical section of Fe-xCr-0.985Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-(0.1/0.4)S system

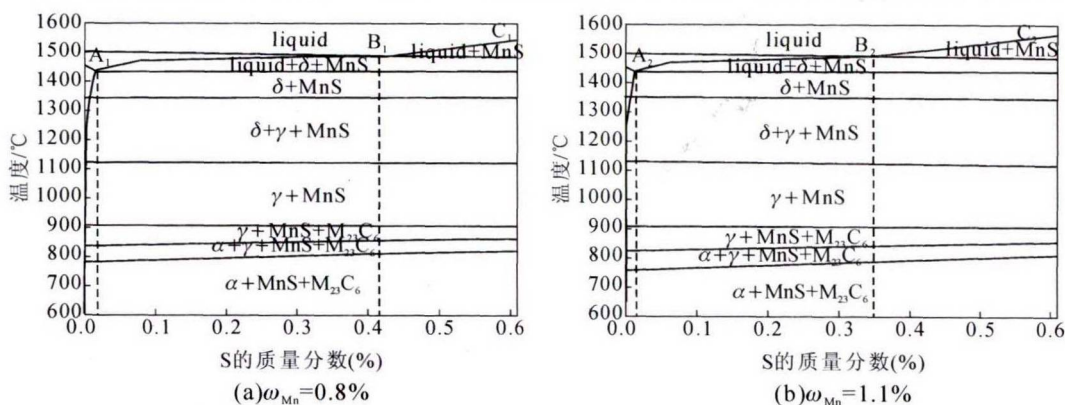


图5 Fe-13.54Cr-(0.8/1.1)Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-xS 体系截面图
Fig.5 Vertical section of Fe-13.54Cr-(0.8/1.1)Mn-0.118C-0.291Si-0.384Ni-xS system

采用X射线衍射仪对试验钢中的相进行分析,如图6所示。由图可以看出,试验钢铸态室温组织主要由 α 相与MnS相组成。在X衍射图中未观察到 $M_{23}C_6$ 相的衍射峰,这可能是因为试验钢中 $M_{23}C_6$ 相的含量极少, $M_{23}C_6$ 相只有在平衡条件下,在其析出温度范围内长时间保温才会析出,在测多相混合物的衍射图样时,若某个相成分含量较少,将不足以产生完整的衍射峰甚至可能根本不出现衍射峰^[9,10]。

图7为试验钢中的硫化锰形貌与分布。由图7(a)可以看出,硫化锰大部分沿着铁素体晶界析出,但有少量在晶内存在。由图7(b-f)可以看出,硫化锰为浅灰色,其形貌主要为纺锤形、椭球形、长条形及球形。张海霞等人研究发现,使用合理的工艺可得到纺锤形的硫化物,长宽比较低的硫化锰对提高钢材的切削性能有利,应尽量控制含硫易切削钢中的硫化锰呈纺锤形或球形,大尺寸、长条状及链状的硫

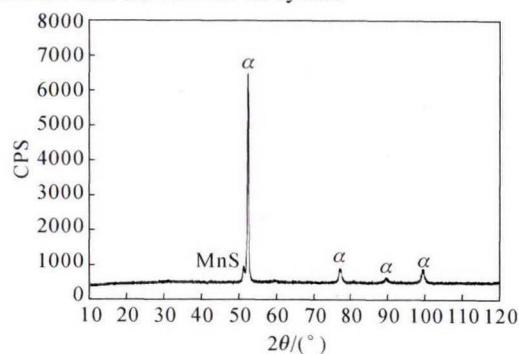


图6 含硫易切削钢X射线衍射图
Fig.6 X-ray diffraction pattern of the sulfur containing free-cutting steel

化锰对切削性能产生不利影响并且会造成钢材力学性能的各向异性,导致钢材缺陷的发生^[11]。崔崑等人发现,含硫易切削钢中的硫化锰为纺锤形(长宽比 ≤ 3)时,这种形态的硫化锰在热加工时变形最小,钢材的切削性能较好,钢材的横向力学性能降低得最少,长条状及链状的硫化锰对钢材的切削性能及综合力

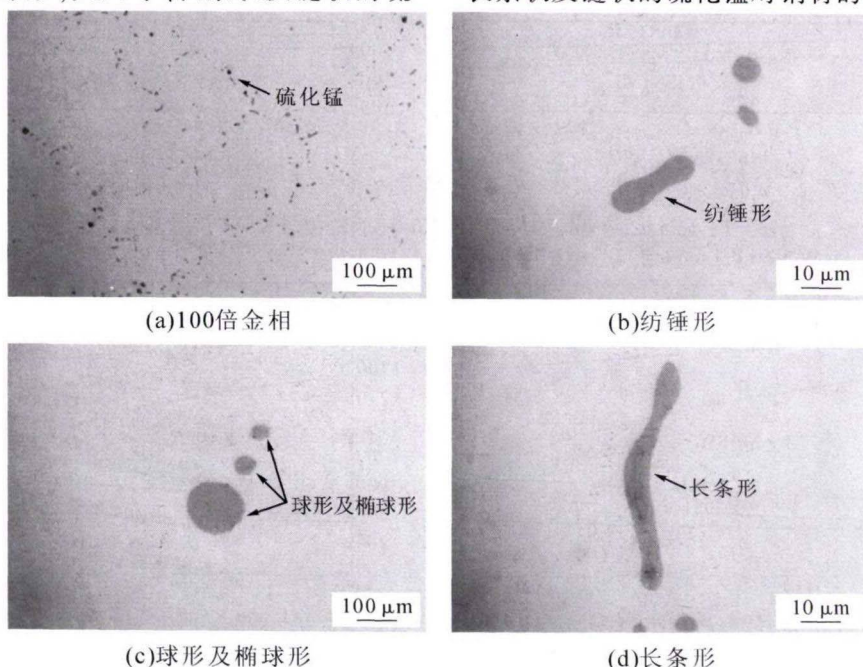


图7 试验钢中的硫化锰的分布和形貌
Fig.7 Distribution and morphology of manganese sulfide of the experimental steel

学性能是有害的^[12]。

通过能谱仪对硫化锰的成分进行检测,如图8所示。由图8(a)可以看出,此硫化物近似球形,有研究发现,这类球形硫化物在形成过程中多以高温氧化物为核心形核,也有一些是单独形核并在基体中析出^[13]。由图8(b)的EDS能谱可以看出,硫化锰中主要检测出了Mn、S与Cr三种元素,并未

检测出高温氧化物的化学成分,由此可以得出试验钢中的此类硫化锰是单独形核并在基体中析出的。采用扫描电镜对典型硫化锰做面扫表征出其化学元素分布,如图9所示。由图可以明显看出,典型硫化锰中主要含S与Mn两种元素,如图9(b)(c)所示;Fe、Cr与Ni元素在基体中均匀分布,如图9(e)(f)(d)所示。

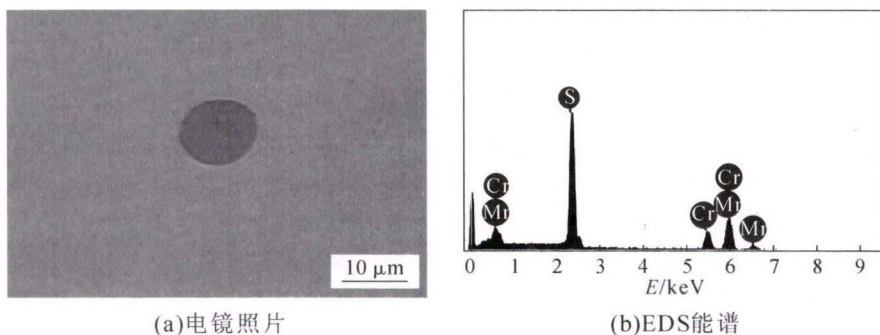


图8 含硫易切削钢 SEM 照片及 EDS 能谱
Fig.8 SEM image and EDS pattern of the sulfur containing free-cutting steel

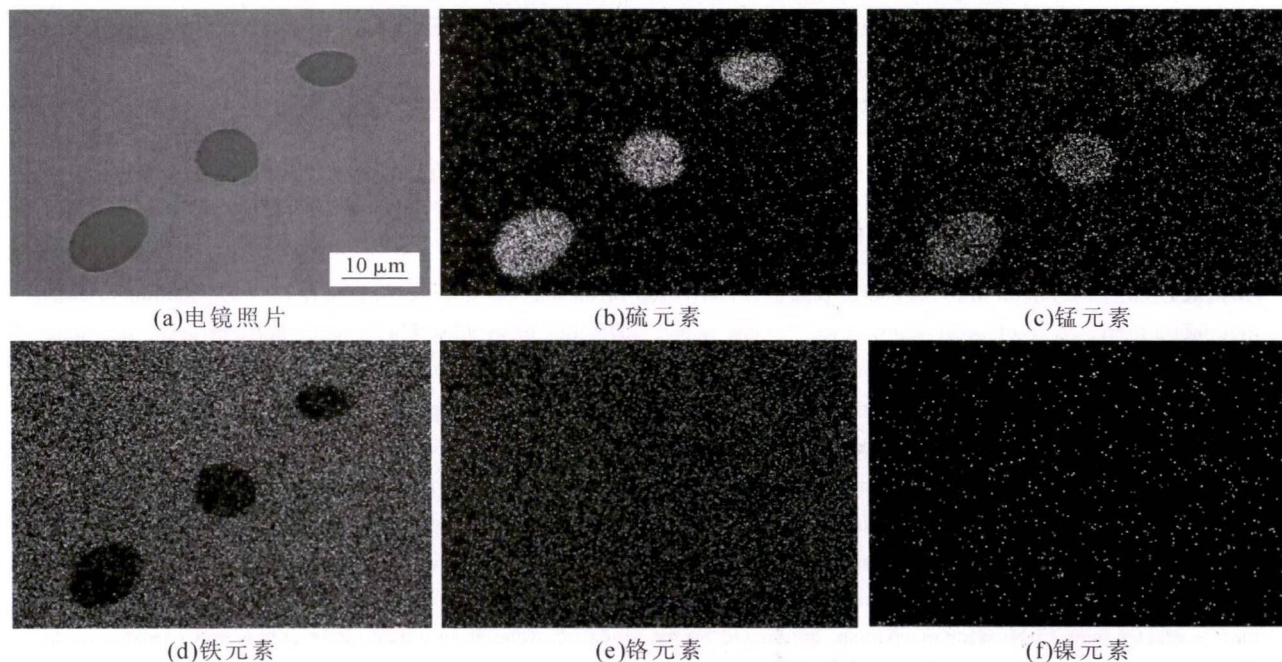


图9 试验钢典型硫化锰形貌及面扫描
Fig.9 Element mapping and typical morphology of manganese sulfide in experimental steel

3 结论

(1) 锰与硫元素含量对硫化锰的析出温度影响较大,随着锰与硫元素含量增加,硫化锰的析出温度升高,当锰与硫元素含量过高时,锰与硫的溶度积会高于平衡值,硫化锰会在钢液中形核并析出;试验钢中碳与铬元素含量变化对硫化锰相的析出温度几乎没有影响。

(2) Thermo-calc 热力学计算结果显示:试验钢低温至高温的平衡相变过程依次为:铁素体转变为奥氏体→ $M_{23}C_6$ 相溶解→奥氏体转变为高温 δ 铁素体→ δ

铁素体转变成液相→硫化锰在钢液中溶解→液相。

(3) 试验钢室温铸态组织主要由铁素体 α 与MnS两相组成;硫化锰为浅灰色,大部分沿晶界分布,其形貌主要为纺锤形、椭圆形、长条形及球形;试验钢中的硫化物中主要含有锰与硫两种元素,近球形的硫化锰主要以单独形核的方式在铁素体基体中析出。

参考文献:

[1] 张森,李国祿,王海斗,等.硫化物固体润滑剂的研究现状[J].润

(下转第 726 页)

当载荷大于 15 N 磨损机制以氧化磨损主导,由塑性变形转变成氧化磨损和剥层磨损。

(3)当速度小于临界值 600 r/min,磨损机制以塑性变形为主导,速度越大材料软化越强,塑性变形引起的犁沟效应越强。当速度大于 600 r/min,磨损机制以氧化磨损和剥层磨损为主导,由轻微磨损到严重磨损再到轻微磨损的转变。

参考文献:

- [1] 梁健,李鑫森,王汉宝,等.连续循环系统在科学超深井中的需求分析[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2015,42(4):1-5.
- [2] 孙建华,梁健,张永勤,等.地质钻探高强度铝合金钻杆研制及其应用[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2011,38(7):5-8,62.
- [3] 张喜超.71 mm 绳索取心铝合金钻杆的研制[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2015,42(7):58-61,71.
- [4] 吕拴录,骆发前,周杰,等.铝合金钻杆在塔里木油田推广应用前景分析[J].石油钻探技术,2009,37(3):74-77.
- [5] 鄢泰宁,薛维,兰凯.高可靠性铝合金钻杆及其在超深井和水平井中的应用[J].地质科技情况,2010,29(1):112-115.
- [6] 杨振兴,李小平,钱绪.挤压比对喷射成形 7075 铝合金材料后续工艺的影响[J].热加工工艺,2016,45(6):108-111.
- [7] 王永夏,张传涛,张蓓.新型钛合金和铝合金钻杆结构安全性分析[J].石油矿场机械,2010,39(12):31-33.
- [8] 舒志强,袁鹏斌,欧阳志英,等.铝合金钻杆拉伸性能及应用特点[J].石油矿场机械,2015,44(12):37-41.
- [9] 唐继平,狄勤丰,胡以宝,等.铝合金钻杆的动态特性及磨损机理分析[J].石油学报,2010(4):684-688.
- [10] 吴亮,吴修德,魏世忠,等.铝合金钻杆的特点介绍[J].机械工程师,2015(3):177-178.
- [11] 阎美萍.俄罗斯铝合金钻杆技术应用及前景分析[D].青岛:中国石油大学(华东),2013.
- [12] Anderson, E R. Aluminum Alloy Drill Pipe in Geothermal Drilling. Proc. World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 12 p.
- [13] 熊党生,李建亮.高温摩擦磨损与润滑[M].西安:西北工业大学出版社,2013.
- [14] Bertini L, Beghini M, Santus C, et al. Resonant test rigs for fatigue full scale testing of oil drill string connections [J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30(6): 978-988.
- [15] Santus C, Bertini L, Beghini M, et al. Torsional strength comparison between two assembling techniques for aluminum drill pipe to steel tool joint connection [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2009, 86: 177-186.
- [16] Mahindru D V. Protective treatment of aluminum and its alloys[J]. Global Journal of Research in Engineering, 2011, 11(3): 10-14.
- [17] She Ding-shun, Yue Wen, Fu Zhi-qiang, et al. Effects of nitriding temperature on microstructures and vacuum tribological properties of plasma-nitrided titanium[J]. Surface Coatings and Technology, 2015, 264: 32-40.
- [18] She Ding-shun, Yue Wen, Du Ying-jun, et al. Vacuum tribological properties of titanium with a nano-crystalline surface layer[J]. Tribology Letters, 2015, 57(1): 1-12.

(上接第 719 页)

滑与密封,2012(8):119-124.

- [2] 陈宣宇,曹建春,周晓龙,等.国内外易切削钢的研究进展及展望[J].热加工工艺,2016(24):25-28.
- [3] 吴华杰,岳峰,尤大利,等. Mn/S 对含硫非调质钢中硫化物形态的影响[J].北京科技大学学报,2014(S1):77-82.
- [4] 吕泽安,倪红卫,张华,等.利用硫化物改善钢性能的应用研究进展[J].材料与冶金学报,2015,14(1):51-57.
- [5] 张硕,杨树峰,李京社,等. 硫处理控制 Y15 易切削钢中 MnS 夹杂物形貌[J].钢铁,2017(9):28-33.
- [6] 霍向东,柳得楷,王元立,等. CSP 工艺生产的低碳钢中纳米尺寸硫化物[J].钢铁,2005,40(8):60-64.
- [7] Sun W P, Miltzer M, Jonas J J. Strain-induced nucleation of MnS in electrical steels [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(3): 821-830.
- [8] 杨维宇,杨卓越,丁雅莉,等. Thermo-Calc 在马氏体时效钢热处理工艺优化中的应用[J].钢铁研究学报,2009,21(11):56-59.
- [9] Valdez M E, Wang Y, Sridhar S. In-situ observation of the formation of MnS during solidification of high sulphur steels [J]. Steel Research International, 2004, 75(4): 247-256.
- [10] Mishra S, Kumar V. Co-precipitation of copper-manganese sulphide in Fe-3%Si steel [J]. Materials Science and Engineering B, 1995, 32(3): 177-184.
- [11] 张海霞,梁娜,翟正龙,等.易切削钢中硫化物形态的研究[J].冶

金丛刊,2011(6):49-51.

- [12] 娄德春,崔昆,吴晓春,等.硫化锰夹杂物的热变形行为[J].钢铁研究学报,1996(6):11-14.
- [13] 杨俊,汤伟,陈卫金,等.超低硫钢中硫化锰夹杂的生成机理研究[J].金属材料与冶金工程,2015(5):9-15.

精铸用

石英砂、石英粉、铝矾土、高铝砂

灵寿县德泰矿产品有限公司是一家专业从事非金属矿物的生产厂家,设备先进,技术力量雄厚。

让客户满意是我们的宗旨

化学成分

石英砂	石英粉	铝矾土	高铝砂
SiO ₂ ≥98.7%	SiO ₂ ≥98.7%	Al ₂ O ₃ ≥55%	Al ₂ O ₃ ≥52%

地址:河北省灵寿县洞里工业区

电话:0311-82617801(传真), 15175156717

联系人:刘喜亮