

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.14:539.25

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ МИКРОДОБАВКИ ВАНАДИЯ НА ХАРАКТЕР  
ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ**

© 2019 г. Цай Чжень<sup>a, c</sup>, Мао Синь-пин<sup>a, c</sup>, Бао Сы-цянь<sup>a, b, \*</sup>, Чжао Ган<sup>a, b</sup>, Ху Сяо<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Ведущая государственная лаборатория огнеупоров и металлургии тугоплавких материалов,  
Уханьский университет науки и технологии, Ухань, Хубэй, 430081 Китай

<sup>b</sup>Ведущая лаборатория черной металлургии и использования минеральных ресурсов подчинения  
Министерства Высшего и среднего образования, Уханьский университет науки и технологии,  
Ухань, Хубэй, 430081 Китай

<sup>c</sup>Уханьский филиал центрального научно-исследовательского института  
сталелитейной промышленности корпорации Бао-Сталь (Шанхай), Ухань, 430080 Китай

\*e-mail: caizhen198804@126.com

Поступила в редакцию 10.09.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Влияние ванадия как микролегирующей добавки на характер распада аустенита и превращений микроструктуры эвтектоидной стали изучено при изотермическом охлаждении. Растворенный в  $\gamma$  матрице ванадий оказал отрицательный эффект на распад аустенита с образованием перлитной микроструктуры и привел к уменьшению межламелльного расстояния. Более того, полученные результаты показали, что растворенный ванадий сегрегировал на границах зерна аустенита, что привело к подавлению формирования зернограничного феррита. Вместе с тем выделение ванадия при изотермическом процессе привело к снижению растворенного в матрице ванадия, что косвенно способствовало превращению в перлит. Возникавшие выделения могли выступать в качестве зародышей для формирования перлита, что также ускорило указанное превращение. Межламелльное расстояние перлита возросло в результате ухода углерода в выделения. Добавление азота заметно ускорило это превращение вследствие того, что химическая движущая сила образования нитрида ванадия была значительно выше в сравнении с отмеченным перераспределением углерода.

*Ключевые слова:* микродобавки ванадия, изотермическое превращение, эвтектоидная сталь, перлит, частицы фазы выделения

**DOI:** 10.1134/S0015323019100127

## ВВЕДЕНИЕ

Использование микродобавок ванадия является одним из наиболее общих способов обеспечения дисперсионного твердения [1–3]. Упрочнение феррита выделениями ванадия продолжают широко изучать как уже используемое в низко- и среднеуглеродистых сталях [4, 5], так и перспективное в применении к высокоуглеродистым сталям [6–9]. Исследования эффекта легирующей микродобавки ванадия в случае высокоуглеродистых сталей до сих пор в основном были сфокусированы на изучении процессов выделения. Вместе с тем характер распада аустенита в высокоуглеродистых сталях и эволюцию микроструктуры в этом процессе практически не освещали в литературе.

В высокоуглеродистых сталях одной из главных черт является их перлитная микроструктура. Что касается влияния ванадия на межламелльные расстояния в перлите, ряд исследователей скло-

няются к мнению, что добавка ванадия приводит к их уменьшению [10, 11]. Однако существуют и противоположные мнения, согласно которым ванадий в действительности не только не приводит к уменьшению, но и способствует увеличению межламелльных расстояний в перлите [12]. Тем самым вопрос влияния растворенного ванадия на характер трансформации феррита в высокоуглеродистых сталях становится предметом активной дискуссии. Авторы публикаций [13, 14] отмечали присутствие феррита в областях  $\gamma$ -матрицы, привлекающих к границам зерен, и относили это на счет одной из функций ванадия; вместе с тем некоторые исследователи убеждены, что сегрегирование атомов ванадия на границы аустенитных зерен делает их менее эффективными в качестве центров зарождения феррита [15, 16].

В данной работе влияние легирующих микродобавок ванадия на характер распада аустенита и трансформации микроструктуры в процессе изотермического охлаждения было изучено на при-

**Таблица 1.** Химический состав исследованных сталей

Образец	C	Si	Mn	P	S	V	N
A	0.798	0.21	0.33	<0.015	<0.01		
B	0.80	0.21	0.32	<0.015	<0.01	0.094	
C	0.78	0.22	0.33	<0.015	<0.01	0.27	
D	0.79	0.22	0.35	<0.015	<0.01	0.098	0.02

**Таблица 2.** Временные точки начала и конца распада аустенита исследованных сталей после выдержки при 640°C

Сталь	Точка начала, с	Точка конца, с	Время превращения, с
A	4	29	25
B	46	77	31
C	11	44	33
D	2	22	20

мере эвтектоидной стали. В частности, основное внимание авторов было сосредоточено на выяснении влияния микродобавок ванадия на кинетику превращения и морфологию трансформированной микроструктуры.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав исследованных сталей приведен в табл. 1. Стали были выплавлены в вакуумной среднечастотной индукционной печи. После двухчасовой выдержки при 1100°C слитки были прокатаны в пластины толщиной 20 мм. Для проведения пилотных термомеханических обработок из них на токарном станке были выточены цилиндрические образцы диаметром 8 мм и высотой 12 мм.

Сначала методом дилатометрии при скорости охлаждения 20 К/с была установлена температура начала превращения,  $A_{c1}$ . Далее образцы нагревали до 1150°C и выдерживали в течение 5 мин. Затем охлаждали со скоростью 20 К/с до 640°C и выдерживали 5 мин. И наконец охлаждали со скоростью 50 К/с до комнатной температуры, чтобы зафиксировать микроструктуру, испытавшую превращение.

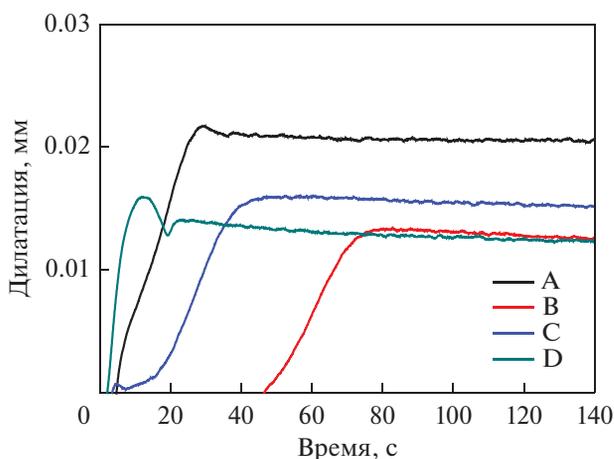
Микроструктуру в центральной части объема образцов изучали методами оптической (ОМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии. Межламелярное расстояние в перлите было установлено из анализа изображений микроструктуры. Выделения ванадия визуализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

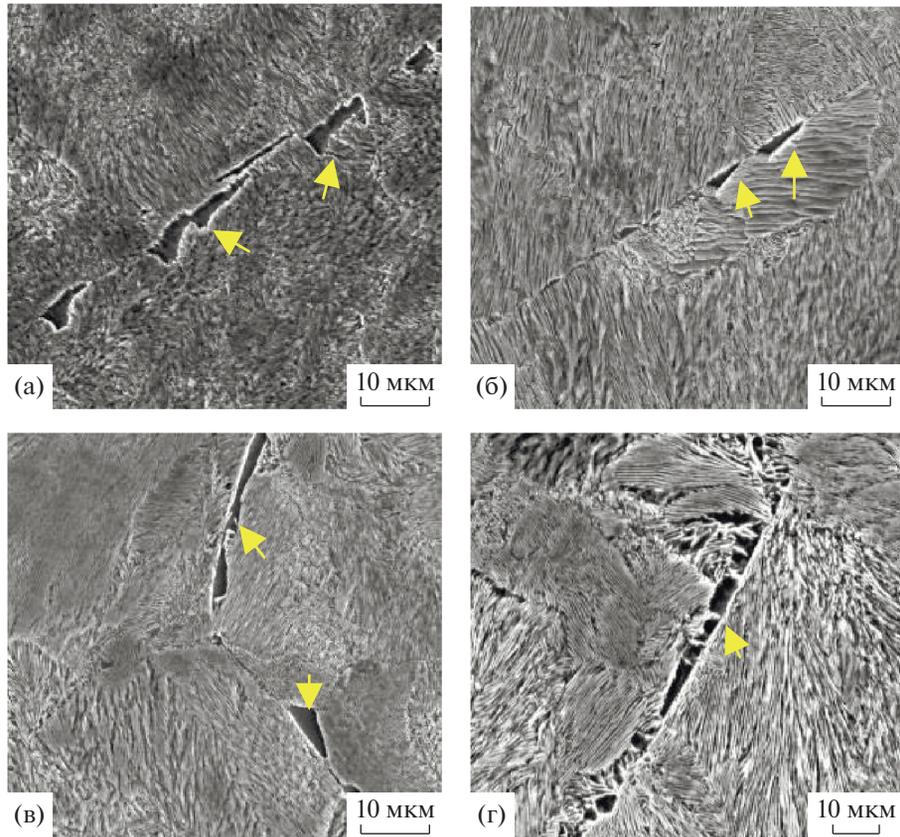
## РЕЗУЛЬТАТЫ

Температуры начала превращения  $A_{c1}$  при скорости охлаждения 20 К/с образцов стали А, В и С составляли 610, 600 и 598°C, соответственно. Термическое расширение образца стали D в промежутках между температурными областями перлитного превращения не было отмечено, а микроструктура, испытавшая превращение после охлаждения, была мартенситной. Перлитное превращение при содержании ванадия 0.1 и 0.27 вес. % оказалось отложенным и ограниченным. Влияние содержания азота на температуру  $A_{c1}$  является незначительным.

### Кинетика изотермического превращения

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые распада аустенита в образцах стали А, В, С и D, выдержанных при температуре 640°C в течение 5 мин, а точки начала и конца превращения (распада) аустенита сведены в табл. 2. Для стали А точки начала и конца превращения соответствовали 4 и 29 с, тогда как продолжительность превращения составляла 25 с. Для стали В точки начала и конца превращения были сдвинуты в сторону (как бы “отложены”) больших времен – 46 и 77 с, соответственно, а продолжительность превращения увеличилась до 31 с. Для стали С пре-

**Рис. 1.** Дилатометрические кривые распада аустенита исследованных сталей после выдержки их образцов при температуре 640°C.



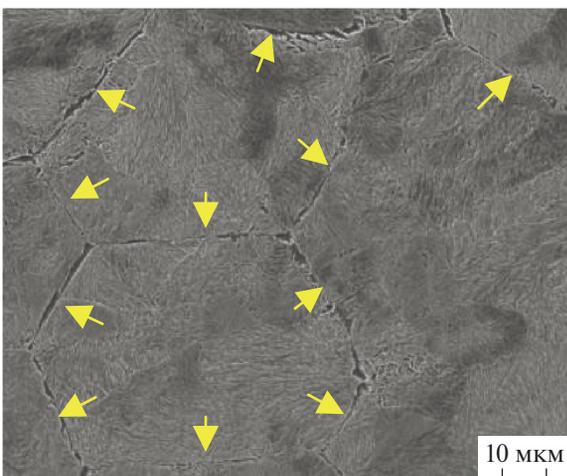
**Рис. 2.** Доэвтектоидный избыточный феррит в исследованных сталях после выдержки образцов при 640°C в течение 5 мин: сталь А (а), В (б), С (в), D (г).

вращение также было “отложено” в сравнении со случаем стали А. Вместе с тем в случае стали С инкубационный период был короче, чем в случае стали В, а точки начала и конца превращения соответствовали 11 и 44 с, при скорости превраще-

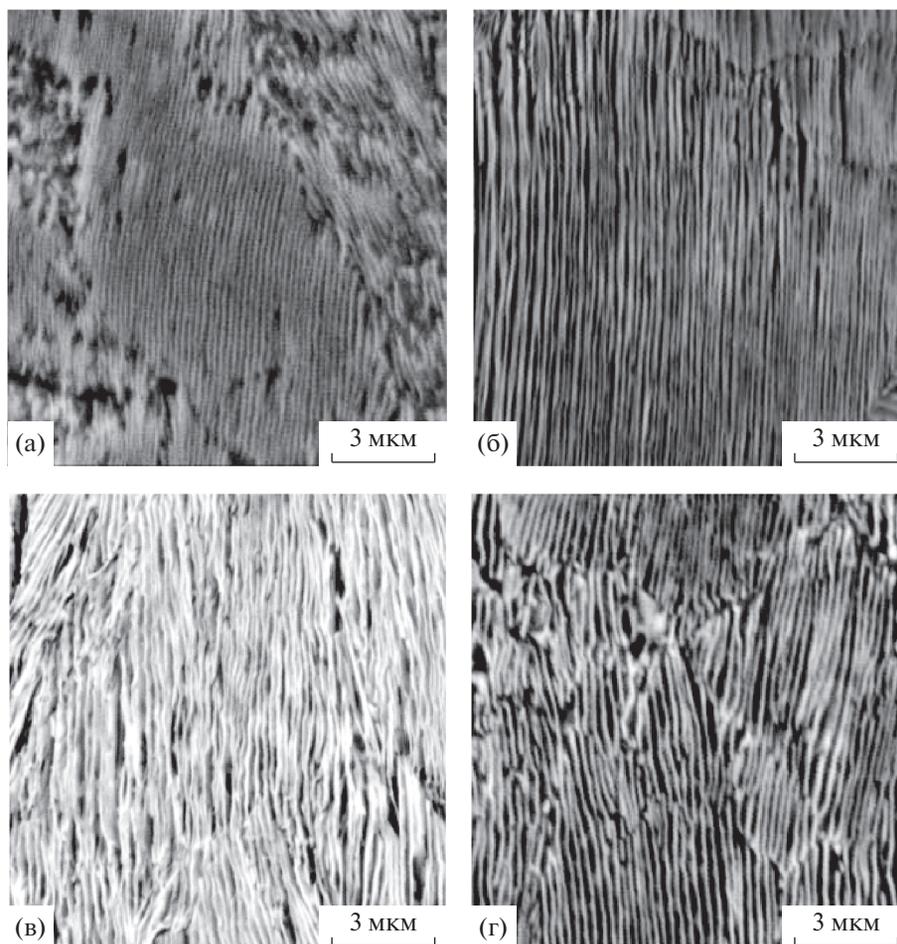
ния такой же, как и в случае стали В. Сталь D продемонстрировала самый короткий инкубационный период и самую быструю трансформацию среди всех изученных четырех образцов; точки начала и конца превращения соответствовали 2 и 22 с, а продолжительность превращения составила 20 с. Из-за высокой скорости превращения высвободившаяся теплота в стали D привела к увеличению в значениях температуры и дилатации. Появление пика на дилатометрической кривой для стали D как раз и объясняется таким увеличением в значениях температуры и дилатации.

### *Микроструктура*

На рис. 2 показана микроструктура четырех исследованных сталей после выдержки их образцов при 640°C в течение 5 мин. В каждом случае микроструктура состояла из перлита и небольшого количества феррита, расположенного у некоторых границ  $\gamma$ -зерен. Сталь В продемонстрировала самые тонкие пленочные образования феррита с наименьшим количеством феррита среди всех изученных. Сталь С содержала максимальное количество феррита, с границами  $\gamma$  зерен, вблизи



**Рис. 3.** Ферритные пленки по границам  $\gamma$  зерен в стали С после выдержки при 640°C в течение 5 мин.



**Рис. 4.** Морфология перлита в исследованных сталях после их выдержки при 640°C в течение 5 мин: (а) сталь А, (б) сталь В, (в) сталь С и (г) сталь D.

которых были локализованы ферритные пленочные образования (как можно видеть на рис. 3).

На рис. 4 показана морфология перлита в сталях А, В, С и D после выдержки их образцов при 640°C в течение 5 мин. Видно, что соответствующие карбиды имели пластинчатую форму. Межламелярные расстояния представлены в табл. 3. Для стали А межламелярное расстояние (MP) составило  $0.223 \pm 0.082$  мкм. При содержании ванадия в количестве 0.1 вес. % MP уменьшается до  $0.175 \pm 0.092$  мкм. Вместе с тем, когда содержание ванадия возросло до 0.27 вес. %, MP составило  $0.218 \pm 0.077$  мкм. В стали D, микролегированной ванадием и азотом, был получен самый огрубленный перлит, с MP  $0.243 \pm 0.085$  мкм.

#### *Выделения второй фазы*

На ПЭМ-изображениях рис. 5–7 представлена морфология микроструктуры сталей В, С и D после выдержки при 640°C в течение 5 мин. В случае стали В частицы фазы выделения не было обнаружено после завершения изотермического процесса. Вместе с тем в стали С и особенно стали D вдоль границ зерен, а также между цементитными пластинами перлита, отмечено присутствие выделившихся в феррите карбидов VC или V(C, N), по форме напоминающих раскрывшиеся коробочки хлопка. Также наблюдали карбиды железа с “подмешанным” ванадием. При этом пространственная плотность распределения вы-

**Таблица 3.** Межламелярное расстояние (MP) в перлите исследованных сталей после их выдержки при 640°C в течение 5 мин

Сталь	А	В	С	D
MP	$0.223 \pm 0.082$	$0.175 \pm 0.092$	$0.218 \pm 0.077$	$0.243 \pm 0.085$

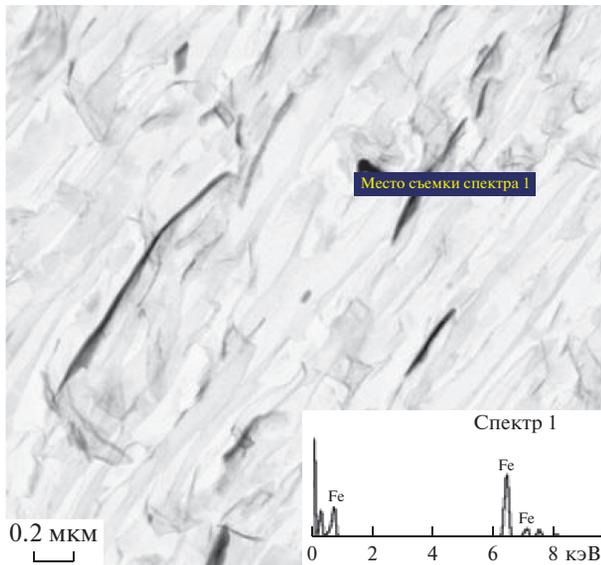


Рис. 5. Морфология микроструктуры стали В после выдержки ее образцов при 640°C в течение 5 минут по данным ПЭМ.

делений вторых фаз в стали D была более высокая, как можно видеть на рис. 6, 7.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Выделение ванадия

Растворимость микродобавки ванадия в аустените можно описать следующими формулами [17]:

$$\lg[V][C]_{\gamma} = 6.72 - 9500/T; \quad (1)$$

$$\lg[V][N]_{\gamma} = 3.63 - 8700/T. \quad (2)$$

Согласно формулам (1) и (2), было положено, что весь “объем” ванадия и азота в сталях В, С и D испытал растворение в  $\gamma$ -матрице при аустенитизации их образцов при 1150°C в течение 5 мин. Выделение ванадия могло происходить при охлаждении образцов вследствие изменения термодинамических условий, а также при изотермическом процессе. Выделение контролировалось диффузией; поэтому не было достаточно времени, чтобы весь растворенный ванадий испытал выделение во время процесса охлаждения со скоростью 20 К/с. Во время изотермического процесса сталь В не обнаружила процессов выделения – время выдержки было слишком мало для этого. В реакциях, описывающих процессы выделения, химическая движущая сила их инициации может быть увеличена за счет увеличения содержания ванадия и, особенно, азота. Именно это обеспечило реализацию выделения ванадия в сталях С и D. Хорошо установлено, что VN имеет значительно меньшую растворимость в сравнении с VC, причем как в феррите, так и аустените. Таким образом, для формирования частиц VN требуется значительно большая движущая (химическая) сила. Именно это делает выделение богатых азотом частиц V(C, N) предпочтительным, пока в матрице сохраняется достаточное количество азота.

### Влияние ванадия на перлитное превращение

При охлаждении образца от 1150°C со скоростью 20 К/с установлен факт распада аустенита и определена температура  $A_{c1}$ . Показано, что при-

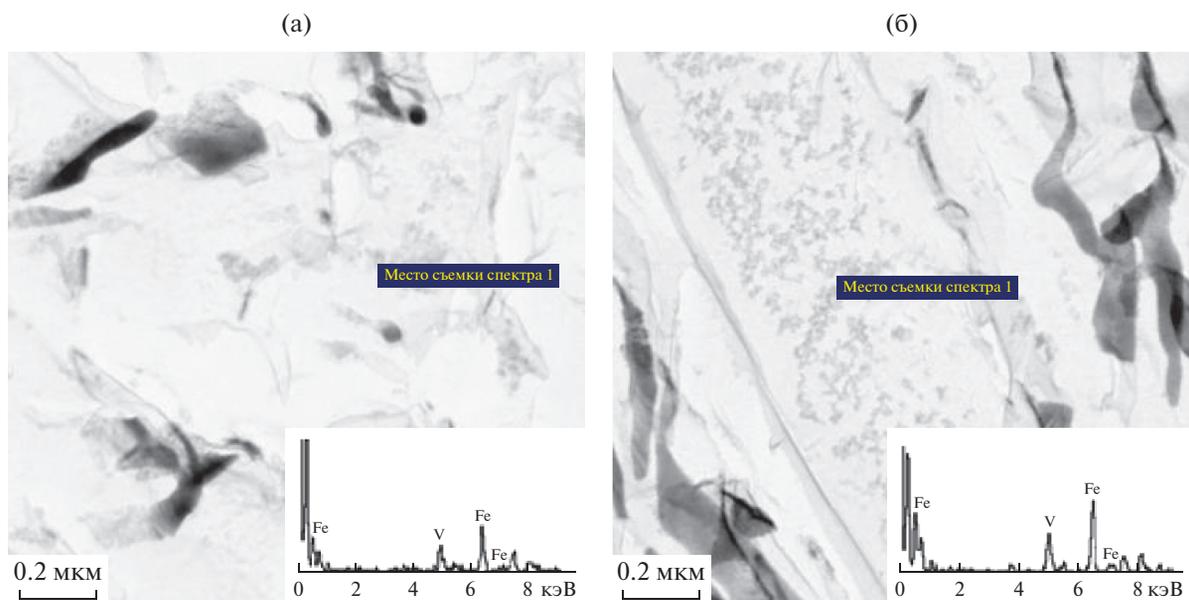


Рис. 6. Карбонитриды ванадия в стали С (а) и D (б) после выдержки при 640°C в течение 5 мин.

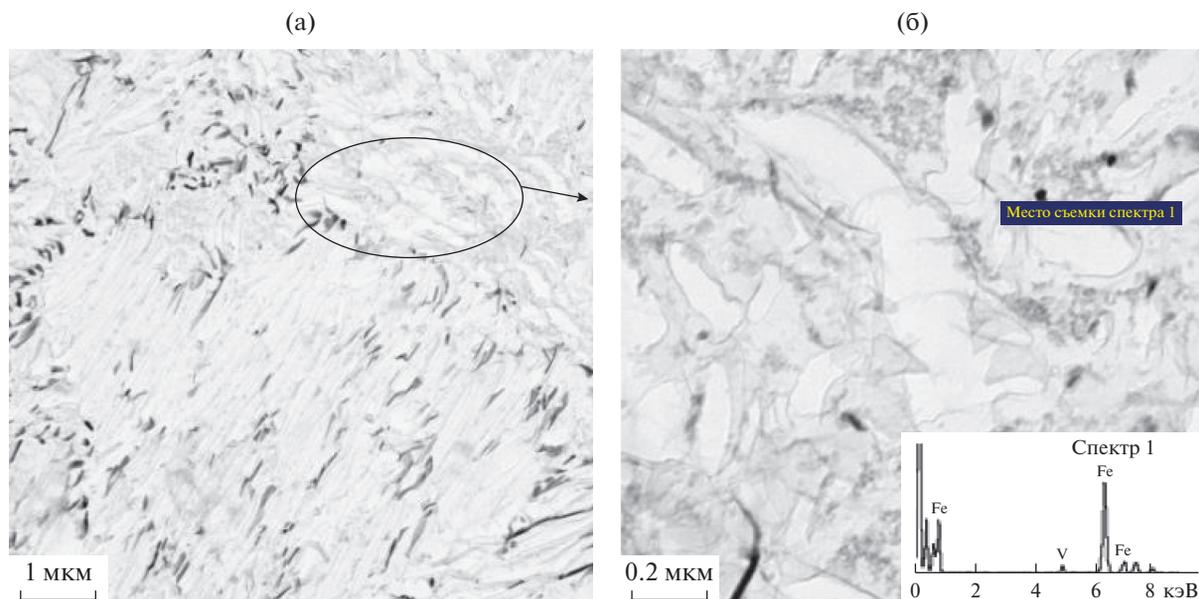


Рис. 7. Карбиды железа с “подмешанным” ванадием в стали D после выдержки при 640°C в течение 5 мин.

сутствие растворенного ванадия было способно затормозить реализацию перлитного превращения [18], и этот “тормозной” эффект еще мог возрасти с увеличением содержания ванадия. Вместе с тем влияние растворенного азота на перлитное превращение оказалось незначительным вследствие малой разности в температурах  $A_{c1}$  сталей В и D.

В результате выдержки при 640°C в сталях С и D выделялись как VC, так и V(C, N), которые могли выступить в качестве центров зарождения перлита. При изучении литературы по среднеуглеродистым сталям выяснилось, что внутризерновое зарождение феррита обеспечивают как ванадий, так и азот [19, 20]. Далее, выделение карбидов ванадия и V(C, N) могло снизить количество C и V, растворенных в  $\gamma$ -матрице. Оба этих химических элемента косвенно ускоряют перлитное превращение. Увеличение доли выделения ванадия посредством параллельной добавки N привело к возникновению “ускоряющего” воздействия на перлитное превращение.

Растворенный в  $\gamma$ -матрице ванадий привел к увеличению энергии активации диффузии углерода и снижению скорости диффузии углерода в аустените [21]. Как результат, межламелярное расстояние для стали В оказалось меньше в сравнении со сталью А [22]. В начале процесса выделения ванадия количество растворенного в  $\gamma$ -матрице ванадия начало убывать; поэтому уменьшение скорости диффузии углерода в аустените замедлилось [23]. Более того, частицы VC, V(C, N) и микролегированный ванадием цементит оказались способны к захвату атомов углерода, что было не-

обходимо для формирования цементитных ламелей перлита. Как следствие, соответствующее межламелярное расстояние увеличилось по достижении содержания ванадия отметки 0.27 вес. %, а процессы выделения в стали С начали протекать легче. Благодаря выделению значительной доли V(C, N), межламелярное расстояние для стали D возросло до такой степени, что превысило MR, характерное для стали А.

#### Влияние ванадия на формирование феррита

Микроструктура эвтектоидной стали, испытывавшей превращение при 640°C, была перлитной, но без доэвтектоидного избыточного феррита. Это относят на тот счет, что возникновение избыточного доэвтектоидного феррита, формирующегося вблизи границ  $\gamma$  зерен, как правило, инициируется присутствием кремния. Тенденция сегрегирования ванадия в направлении границ зерен аустенита в нашем случае подтверждается [24], как можно видеть на рис. 8. Можно было бы допустить, что сегрегирование ванадия в направлении границ зерен аустенита приводит к повышению его поверхностной энергии и подвывает формирование зернограничного феррита, как имело место в стали В. Тем не менее, выделение по границам  $\gamma$ -зерен карбонитридов ванадия могло способствовать формированию феррита посредством поглощения им углерода, что объясняет рост количества феррита по границам зерен  $\gamma$  матрицы, особенно в стали С.

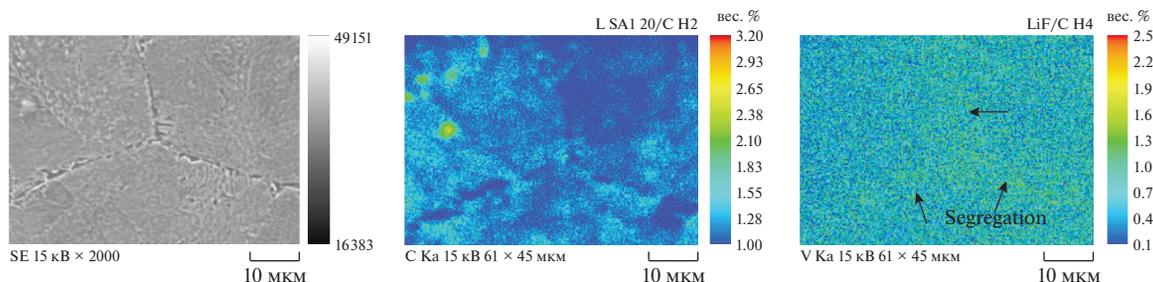


Рис. 8. Сегрегирование ванадия в направлении границ зерен аустенита, наблюдавшееся в стали С.

## ВЫВОДЫ

Влияние ванадия как микролегирующей добавки на характер распада аустенита и трансформацию микроструктуры эвтектоидной стали было исследовано в процессе ее охлаждения и изотермической выдержки. Получены следующие результаты:

1. Ванадий выделяется при изотермическом процессе как в стали С с 0.27 вес. % V, так и в стали D с 0.1 вес. % V и N, но не в стали В с 0.1 вес. % V. Повышенную пространственную плотность выделений наблюдали в стали D, т.к. химическая движущая сила к формированию VN в ней была значительно больше в сравнении с другими образцами.

2. Растворенный в  $\gamma$ -матрице ванадий продемонстрировал эффект подавления распада аустенита в перлит. Выделение ванадия в изотермическом процессе привело к снижению содержания растворенного ванадия в матрице, что косвенно способствовало инициации перлитного превращения. Частицы фазы выделения при этом могли уже выступать в качестве центров зарождения перлита, также ускоряя протекание указанного превращения, в особенности, в стали D с характерными для нее минимальным инкубационным периодом и наибольшей скоростью превращения.

3. Межламельное расстояние в перлите могло быть уменьшено посредством растворения (введения) ванадия, но и увеличено формированием выделений VC, V(C, N) и карбидов железа с “подмешанным” ванадием.

4. Сегрегирование растворенного ванадия в сторону границ зерен аустенита подавляет формирование зернограничного феррита, но такое формирование обычно бывает инициировано поглощением углерода, когда начинают развиваться процессы выделения вторых фаз с участием ванадия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han K., Mottishaw T.D., Smith G.D., Edmonds D.V., Stacey A.G. Effects of vanadium additions on microstructure and hardness of hypereutectoid pearlitic steels // Mater. Sci. Eng. A. 1995. V. A190. P. 207.
- Jaiswal S., McIvor I.D. Metallurgy of vanadium-microalloyed, high-carbon steel rod // Mater. Sci. Technol. 1985. V. 1. P. 276.
- Izotov B.I. Precipitation of disperse vanadium carbides at the interphase boundary upon the pearlitic transformation of a steel // Phys. Met. Met. 2011. V. 111(6). P. 592–597.
- Pao T., Chai X.Y., Wang J.G., Su H., Yang C.F. Precipitation Behavior of V–N Microalloyed Steels during Normalizing // J. Iron Steel Res. Int. 2015. V. 22(11). P. 1037–1042.
- Yang G.W., Sun X.J., Yong Q.L., Li Z.D., Li X.X. Austenite Grain Refinement and Isothermal Growth Behavior in a Low Carbon Vanadium Microalloyed Steel // J. Iron Steel Res. Int. 2014. V. 21(8). P. 757–764.
- Parusov V.V., Sychkov A.B., Derevyanchenko I.V. High-carbon wire rod made of steel microalloyed with vanadium // Metallurgist. 2004. V. 48. P. 618.
- Parsons D.E., Malis T.F., Boyd J.D. Microalloying and precipitation in Cr–V rail steels // J. Heat Treating. 1984. V. 3. P. 213.
- Piekerling F.B., Garbarz B. Strengthening in pearlite formed from thermomechanically processed austenite in vanadium steels and implications for toughness // Mater. Sci. Technol. 1989. V. 5. P. 227.
- Wang Q.L., Li F., Zhang G.Y. Effect of Vanadium on the Microstructure and Properties of High Carbon Steel Wires // Iron Steel. 2005. V. 40(Suppl). P. 576.
- Li Y., Yang Z.M. The effects of V on phase transformation of high carbon steel during continuous cooling // Acta Metallurgica Sinica. 2010. V. 46(12). P. 1502–1510.
- Hu X.J., Zhao Y.F., Wang L. Effect of Vanadium on the Microstructure and Properties of High Carbon Steel Wires // Iron&Steel. 2014. V. 49(12). P. 71–75.
- Zhao B.C., Zhao T., Li G.Y., Liu Q. Effect of Thermal Deformation on Continuous Cooling Transformation Behaviors of V–N Microalloyed Steel // Iron Steel vanadium titanium. 2014. V. 35(2). P. 113–117.
- Mottishaw T.D., Smith G.D.W. HSLA Steels-Technology and Applications / In: Korchynsky Med, Proc Conf HSLA Steels-Technology and Applications, OH:Metals Park press, 1984. P. 163.
- Han K., Smith G.D.W., Edmonds D.V. Pearlite phase transformation in Si and V steel // Metall. Mater. Trans. 1995. V. 26A. P. 1617.

15. *Kaspar R. et al.* Effect of deformation conditions on the transformation of micro-alloyed medium-carbon forging steels // *Steel Research*. 1992. V. 63. P. 324.
16. *Zajac S., Lagneborg R., Siwecki T.* The Role of Nitrogen in Microalloyed Steels // *Proc. of Int. Conf. Microalloying '95*, ISS, Warrendale, PA, (1995), 321.
17. *Sharma R.C., Lakshmanan V.K., Kirkaldy J.S.* Solubility of Niobium Carbide and Niobium Carbonitride in Alloyed Austenite and Ferrite // *J. Metal. Trans. A*. 1984. V. 15A(3). P. 545–553.
18. *Enomoto M., Nojiri N., Sato Y.* Effects of Vanadium and Niobium on the Nucleation Kinetics of Proeutectoid Ferrite at Austenite Grain Boundaries in Fe–C and Fe–C–Mn Alloys // *Mater. Trans. JIM*. 1994. V. 35(12). P. 859.
19. *Ishikawa F., Takahashi T., Ochi T.* Intragranular ferrite nucleation in medium-carbon vanadium steel // *Metall. Trans. A*. 1994. V. 25A. P. 929.
20. *Ochi T., Takahashi T., Takada H.* Iron and steelmaker, Improvement of the Toughness of Hot Forged Products through Intragranular Ferrite Formation // *Iron and steelmaker*. 1989. Feb. 21.
21. *Van L.Y., Sietsma J. and Van D.Z.S.* The Influence of Carbon Diffusion on the Character of the  $\gamma$ - $\alpha$  Phase Transformation in Steel // *ISIJ Int.* 2003. V. 43(5). P. 767.
22. *Dobuzhskaya A.B., Kolosova E.L., Syreyschikova V.I.* influence of microalloying with carbonitride-forming elements on the structure and properties of rail steel // *Phys. Met.* 1990. T. 70. № 3. С. 121–128.
23. *Wang K., Wang L.J., Cui W.F.* Effect of cerium sulphide particle dispersions on acicular ferrite microstructure development in steels // *J. Mater. Sci. Technol.* 2006. V. 22(2). P. 159–163.
24. *He K. and Edmonds D.V.* Formation of acicular ferrite and influence of vanadium alloying // *Mater. Sci. Technol.* 2002. V. 18. P. 289.