

文章编号:1000-582X(2001)06-0078-04

钒含量对 PD3 钢碳化钒析出的影响^{*}

刘天模¹,周守则¹,左汝林¹,梅东生²,邓建辉²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院,重庆 400044;2. 攀枝花钢铁公司,攀枝花 617000)

摘要:为了弄清钒在珠光体组织转变中的作用和沉淀析出的规律,通过电化学萃取分析结合透射电子显微镜观察研究了钒含量对 PD3 钢中碳化钒析出行为的影响。研究表明:PD3 钢的铁素体和渗碳体中固溶钒的饱和溶解度分别为 0.09% 和 0.23% 左右;当钢中钒含量低于 0.21% 时,钒主要以固溶形式存在,只有极少量的碳化钒质点无序析出;当钢中钒含量增加,超过饱和溶解度后,多余的钒则主要以碳化钒的形式析出;当钢中钒含量高于 0.21%,达到 0.33% 时,碳化钒将以无序状态和“相间沉淀”两种方式大量析出。

关键词:碳化钒;相间沉淀;析出

中图分类号:TG142.1⁺3;TG142.12

文献标识码:A

低碳钢中加入微量钒,可以在铁素体中析出碳化钒微粒,而奥氏体中溶解的碳化钒在转变时形成界面沉淀产生强化作用,对此,不少研究者进行过定量研究^[1]。由于碳化钒在奥氏体中有较高的溶解度,它们在一般的常化处理之后即沉淀析出,所以低碳钢中加入微量钒可起到较强的沉淀强化作用。

攀枝花钢铁公司生产的 PD3 重轨钢是含硅、钒的共析钢,其基体组织是珠光体。对于钒在珠光体组织转变中的作用,Edmonds 曾经指出^[2,3]:1) 钒促进了共析钢中晶界铁素体的形成;2) 含钒共析钢中的碳化钒质点可以在珠光体的铁素体相内以“相间沉淀”方式析出,在渗碳体附近存在无碳化钒沉淀区。然而,珠光体是由大量均匀分布的渗碳体强化相与铁素体基体相间而成,没有大块的先析铁素体存在。在这种情况下,微量钒还能否起到沉淀强化作用?碳化钒的析出规律有何变化?这些方面的研究报告还很少。笔者的目的在于通过电化学萃取分析和透射电子显微镜分析,弄清钒含量对 PD3 钢碳化钒析出的影响,找出其析出规律。

1 试验内容及方法

1.1 试验用钢

以 PD3 重轨钢为基础,改变钒含量,研究不同钒含量对 PD3 钢碳化钒析出的影响。试样状态为热轧正火态,其终轧温度为 900 °C。试验用钢的化学成分见表 1、

表中的化学成分为重量百分数。

表 1 试验用钢的化学成分

试样号	C	Si	Mn	V	S	P
1	0.80	0.63	1.07	< 0.01	0.005	0.013
2	0.79	0.63	1.05	0.12	0.005	0.013
3	0.79	0.62	1.29	0.21	0.007	0.013
4	0.78	0.59	1.28	0.33	0.009	0.014

1.2 电化学萃取分析

将 4 种不同钒含量的试样加工成直径为 20 mm,长为 70 mm 的圆柱形萃取样,测定极化曲线,选取合适的电解电流,确定合理的电解制度,进行电化学萃取。然后对萃取物进行化学相分离,并分析其钒含量。

1.3 透射电镜观察分析

用线切割机切下 10 mm × 10 mm × 0.3 mm 薄片试样,金相研磨至 0.05 mm,然后冲成 φ3 mm 的小圆片。用双喷电解减薄,制成供 TEM 观察的薄膜试样,在 H-600 型透射电镜下作电镜观察,并对析出的碳化钒质点进行选区电子衍射斑点标定,予以确认,其加速电压为 100 kV。

2 试验结果

2.1 钒在 PD3 钢中的分布

表 2 是 PD3 钢中各相钒含量的萃取分析结果,表中均为重量百分数。

* 收稿日期:2001-06-12

作者简介:刘天模(1953-),男,重庆人,重庆大学副教授、博士,从事材料科学及材料热处理方面的研究工作。

表2 不同相中的钒含量 %

试样号	钢中钒含量	铁素体中钒含量	渗碳体中钒含量	碳化钒析出量
1	< 0.01	0.006	未检出	未检出
2	0.12	0.091	0.195	0.019
3	0.21	0.106	0.232	0.094
4	0.33	0.095	0.225	0.261

从表2的数据可以看出,当钢中钒含量超过0.12%以后,铁素体和渗碳体中钒含量并不随钢中钒含量的增加而上升,钢中钒含量的增加只是导致碳化钒析出量增加。分析表中数据可知,钢中钒含量提高后,铁素体中钒含量大致稳定在0.09%左右,渗碳体中钒含量大致稳定在0.23%左右。这说明0.09%和0.23%是PD3钢中的钒在铁素体和渗碳体中的饱和溶解度。

2.2 PD3钢中碳化钒的析出

对各试样的珠光体形貌的大量观察表明:在2号和3号试样中的珠光体内没有明显的碳化钒质点析出,只有在较宽大的珠光体片内偶见无序的少许碳化钒质点。暗场观察可以发现这类质点位向关系往往并不一致,即暗场下不能得到这类质点同时呈现亮的视场,这说明此类质点不是通过“相间沉淀”析出的。从表2的数据可以知道,2号和3号试样的碳化钒析出量很少,只有0.019%和0.074%,所以TEM下不易发现碳化钒质点。从碳化钒的析出规律来看,电镜观察与萃取分析的结果是一致的。

3 分析与讨论

3.1 PD3钢中钒的分布特征

图1是钢中钒含量对碳化钒析出量的影响,图中横坐标为钢中的钒含量V,纵坐标为碳化钒析出量VC(均为重量百分数)。从图中可以看出,当钢中钒含量小于0.21%时,碳化钒的析出量很少,但当钢中钒含量超过0.21%,达到0.33%时,碳化钒析出量急剧增加。根据电镜观察的结果,钒含量在0.21%以下,只有极少量无序分布的碳化钒微粒析出,而含钒0.33%

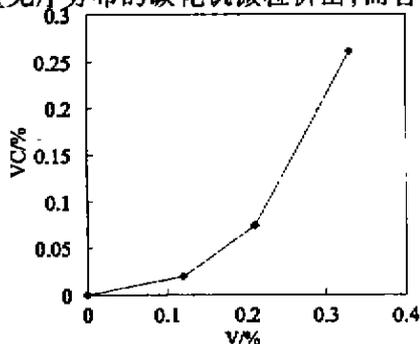


图1 钒含量对碳化钒析出的影响

的钢中则有大量的“相间沉淀”析出的碳化钒质点出现。这一事实说明PD3钢的钒含量存在着一个临界值,超过这个临界值,碳化钒的析出量和析出方式都会发生质的变化。从萃取分析和电镜观察的结果来看,这个临界值在0.21%~0.33%之间。

根据以上分析,我们不难看出,当钢中钒含量较低时,钒主要以固溶形式存在,即固溶于铁素体形成置换固溶体以及固溶于渗碳体形成合金渗碳体,而碳化钒析出很少;当钢中钒含量增加,铁素体和渗碳体中固溶钒达到饱和溶解度后,多余的钒则主要以碳化钒的形式析出。

3.2 奥氏体中碳化钒的析出规律

描述奥氏体中碳化钒沉淀析出规律的公式为:

$$\lg([V_0] \cdot [C_0]) = A - \frac{B}{T_0} \quad (1)$$

这就是著名的碳化钒固溶度积公式。这个公式表示了平衡条件下,温度为 T_0 时钒的溶解度。根据文献[4]得到的固溶度积公式:

$$\lg([V] \cdot [C])_T = 6.72 - \frac{9500}{T} \quad (2)$$

笔者对PD3钢的碳化钒析出量进行了计算,由于试验用钢终轧温度为900℃,所以温度 T 定为900℃,计算结果和试验结果列于表3,表中均为重量百分数。

表3 碳化钒析出量的计算值与实验值 %

试样号	钢中钒含量	碳化钒析出量的计算值	碳化钒析出量的试验值
2*	0.12	0.083	0.019
3*	0.21	0.194	0.094
4*	0.33	0.341	0.261

分析表3的数据,计算结果与试验结果差别较大。造成这种差别的主要原因是固溶度积公式所适用的状态与实际处理状态不同。

由于奥氏体中碳化钒沉淀析出是一个典型的扩散型转变过程,所以它的转变驱动力不仅要消耗在形成新的碳化钒/奥氏体界面上,而且还有一部分要用于各种合金元素再分配所需克服的扩散能垒。因此,分析碳化钒析出过程不仅要考虑热力学驱动力的作用,而且要考虑动力学扩散过程及冷却速度的影响。

根据以上分析可知,固溶度积公式描述的是一个热力学平衡状态,此时碳化钒沉淀析出的驱动力为零。所以,在 T_0 温度下,钒含量即使达到了 $[V_0]$,并不能发生碳化钒沉淀析出,只有进一步降低温度或提高钒含量才会有碳化钒沉淀产生。这是因为还需要积聚一定的驱动力来补偿相界面能的增加和促进钒原子、碳原

子的扩散。虽然降低温度可增加析出驱动力,但同时也使合金元素的扩散变得更加困难,这反过来又抑制了碳化钒的沉淀析出。在实际生产过程中,由于冷却速度较快,扩散受阻,所以其实际析出量大大低于根据固溶度积公式计算出的析出量。这说明用固溶度积公式来计算 PD3 钢的碳化钒析出量是不准确的。

3.3 铁素体中碳化钒的析出规律

铁素体中的碳化钒是在相变时以相间沉淀的方式析出的。相间沉淀是一个典型的共析转变过程。对这一过程的分析,既要考虑热力学驱动力的能量因素,也要考虑动力学过程的时间因素。对 PD3 钢而言,碳化钒的相间沉淀析出与通常的低碳低钒钢相比有三点不同:

第一,低碳低钒钢碳化钒的相间沉淀是在奥氏体向先析铁素体转变过程中发生的,析出温度较高;而 PD3 钢碳化钒的相间沉淀是在珠光体转变过程中发生的,析出温度较低。

第二,低碳低钒钢碳化钒的相间沉淀取决于铁素体和奥氏体的界面及其移动;而 PD3 钢不仅要受铁素体和奥氏体界面的影响,而且还要受珠光体转变过程中渗碳体形成的影响,析出方式更为复杂。

第三,低碳低钒钢相间沉淀发生时,碳和钒原子只能通过反应形成碳化钒或形成固溶体;而 PD3 钢中碳和钒原子既有可能进入渗碳体形成合金渗碳体,也有可能形成碳化钒,多个过程互相竞争,所以,相间沉淀只能在珠光体片间距较宽的铁素体区域内发生。

正是因为 PD3 钢的这些特点,所以 PD3 钢的碳化钒析出更加困难,而且冷却速度对其抑制作用更加强烈,同时碳化钒析出所需的热力学驱动力更高。正因为如此,PD3 钢中碳化钒的相间沉淀要受以下两种因素的制约:

一是冷却速度。当冷却速度较快时,珠光体片间距变细,铁素体平均自由程变小,碳和钒供给量不足,不易形成超过临界尺寸的碳化钒晶核,相间沉淀受到强烈的抑制。实验结果已证实了这一点。

二是钒含量。当钢中钒含量较低时,形成碳化钒的驱动力不够,钒更容易以固溶形式存在。当钢中钒含量升高,超过饱和溶解度时,形成碳化钒的热力学驱动力增强,就会发生碳化钒的相间沉淀,同时使珠光体片间距增大。这与实验结果是符合的。

从热力学的观点来看,钒是强碳化物形成元素,同时又是缩小 γ 区的元素,在 α -Fe 中有很高的溶解度。因此,在共析钢中,钒既有溶入铁素体中形成置换固溶体的趋势,又有析出碳化钒的趋势,同时钒还可溶入渗

碳体形成合金渗碳体。这三个过程互相影响,互相竞争,碳化钒质点能否析出,取决于三个过程竞争的结果。碳化钒形成的驱动力是体积自由能的降低(与钒和碳的亲合力有关),阻力是相界面界面能的增加,从这个意义上看,碳化钒质点必须要长大到一定大小才能稳定存在。所以,形成碳化钒需要足够高的钒含量以满足相变驱动力的需要,同时也需要集中大量的钒原子以保证形成的质点大于临界直径,也就是需要钒原子进行长距离扩散、聚集。钒含量越低,钒原子的扩散距离越长。根据计算,在钒含量为 0.1% 的 PD3 钢中,若要形成一个直径为 2 nm 的碳化钒质点,需要周围 34 nm 范围内所有的钒原子通过长程扩散聚集起来。由于 PD3 钢是珠光体钢,片间距很小,渗碳体分布均匀,所以钒溶入渗碳体不需要进行长程扩散。因此,当钢中钒含量较低时,钒原子更容易溶入渗碳体和铁素体中。当钢中钒含量不断增加时,铁素体和渗碳体中溶钒量很快达到饱和,多余的钒只能以碳化钒的方式析出,从电化学萃取分析的结果来看,此临界值大约在 0.1% ~ 0.2% 左右。

从动力学的角度看,PD3 钢中的碳化钒析出不仅与钒的扩散聚集有关,而且与珠光体形成动力学有关。珠光体转变是典型的扩散型相变,它的长大过程不仅存在碳的再分配,即由均匀碳含量的奥氏体分解为低碳的铁素体和高碳的渗碳体两相组织,而且合金元素也存在再分配。碳化物形成元素一般倾向于扩散进入渗碳体,形成合金渗碳体(Fe, V)₃C。在亚共析钢中大量的奥氏体/铁素体(A/F)相界面,有利于合金元素沿 A/F 相界面扩散而聚集,形成碳化物点列状排列的“相间沉淀”,所以弥散强化效果十分明显。共析钢的珠光体转变过程却是铁素体与渗碳体协同生长。因此,相当一部分 A/F 相界面被 A/Fe₃C 相界面所取代,钒在 A/F 相界面聚集到碳化钒析出的浓度就相对比较困难。部分靠近渗碳体界面的钒可以置换部分铁原子形成(Fe, V)₃C 的合金渗碳体,相应地在渗碳体附近构成无碳化钒析出区。根据电镜观察的结果,PD3 钢在钒含量低于 0.21% 时,仅有粗大的珠光体片内偶见碳化钒质点析出,从前面的分析可知,这些碳化钒质点是从奥氏体中析出的,说明此时还没有“相间沉淀”产生。显然,若冷却速度加快,珠光体片间距变细,相应的 A/F 界面变得更加细小,钒容易被渗碳体吸纳,碳化钒的“相间沉淀”析出将受到抑制。随钒含量增加,铁素体和渗碳体中溶解的钒很快达到饱和,“相间沉淀”的驱动力进一步加大,但同时钒的增加又会促使珠光体片间距变小,反过来抑制了“相间沉淀”。这种对“相间沉淀”的抑制与反抑制,将导致铁素体中

产生钒的过饱和固溶。从表3的数据可看出,钒含量为0.21%的3号试样没有发现“相间沉淀”,但其铁素体中溶钒量却达到0.126%,超过了饱和溶解度。若是钢中钒含量进一步增加,铁素体和渗碳体溶钒量达到饱和,而碳化钒析出所需的驱动力和扩散驱动力也已足够大,此时碳化钒的“相间沉淀”将突破珠光体转变过程的束缚,大量析出。而碳化钒的“相间沉淀”又将反过来影响珠光体生长过程,碳化钒形成过程对碳原子的争夺,反而使渗碳体的生长变得困难,从而导致珠光体片间距增大。从这个意义上讲,PD3钢中产生“相间沉淀”,就是碳化钒大量析出的临界点。

4 结论

1) PD3钢的铁素体中固溶钒的饱和溶解度大约为0.09%左右,渗碳体中固溶钒的饱和溶解度大约为0.23%左右。

2) 当PD3钢中钒含量较低时,钒主要以固溶形式存在,即固溶于铁素体中形成置换固溶体和固溶于渗碳体中形成合金渗碳体,且碳化钒析出较少。当钒含量增加,超过饱和溶解度后,多余的钒则主要以碳化钒的形式析出。

3) 冷却速度对碳化钒的析出有抑制作用。冷却速

度越快,珠光体片间距越细,碳化钒越不容易析出。

4) 对钒含量在0.2%以下的PD3钢而言,碳化钒不是钒的主要析出方式。只有当冷却速度比较慢,珠光体片间距较宽时,碳化钒才能在珠光体片间的铁素体区域或先析铁素体区域少量析出。

5) 钒含量为0.33%的PD3钢,在冷却过程中碳化钒可在奥氏体内无序析出,也可以“相间沉淀”方式在珠光体的铁素体相内呈点列状析出。

参考文献:

- [1] GLADMAN T. Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steels[J]. The Iron and Steel Institute, 1971, (2): 68 - 76.
- [2] HAN K, SMITH G D W, EDMONDS D V. Pearlite Phase Transformation in Si and V Steel [J]. Metallurgical and Material Transformation, 1995, 26A(7): 1 617 - 1 631.
- [3] PARSONS S A, EDMONDS D V. Microstructure and Mechanical Properties of Medium - carbon ferrite - pearlite Steel Microalloyed with Vanadium[J]. Material Science and Technology, 1987, 3(11): 894 - 904.
- [4] NARITA K. Physical Chemistry of the Groups Iva(Ti, Zr), Va(V, Nb, Ta) and the Rare Earth Elements in Steel [J]. Transaction ISIJ, 1975, 15(3): 145 - 152.

Effect of Vanadium Content on VC Precipitation in PD3 Steel

LIU Tian-mo¹, ZHOU Shou-ze¹, ZUO Fu-lin¹, MEI Dong-sheng², DENG Jian-hui²

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Panzhihua Steel and Iron Company, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In order to identify the affect of vanadium in pearlite transformation and the regularity of the precipitation, the effect of vanadium content on VC precipitation in PD3 steel has been studied by electrochemical extraction and TEM. The results show that the solid solubility limit of vanadium in the ferrite and Fe₃C is 0.09% and 0.23% respectively, that vanadium exist mainly as solid solution and a few VC particles are precipitated in disordered way in case of the vanadium content being below 0.21%, that VC particles are precipitated in excess of saturated solubility, and that a lot of VC particles are precipitated in disordered and “interphase precipitated” way in case of the vanadium content being above 0.21% and arrive at 0.33%.

Key words: vanadium carbide; interphase precipitation; separate out

(责任编辑 李胜春)