

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий
Кафедра термообработки и физики металлов

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ НИТРИДНЫХ ФАЗ В ПРОЦЕССАХ
ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ**

2024 22.04.01 Д19

Научный руководитель:

профессор, д.т.н., профессор Лобанов М.Л.

Нормоконтролер: Майсурадзе М.В.

Студент группы НМТМ-222003 Сацкий Д.Д.

Екатеринбург
2024

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит: 89 страниц, 5 таблиц, 43 рисунка, 66 источников.

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПНАЯ СТАЛЬ,
ИНГИБИТОРНАЯ ФАЗА, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ГОРЯЧАЯ
ПРОКАТКА, ALN, ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА, КОАГУЛЯЦИЯ,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе исследуется термодинамика и кинетика зарождения/роста вторых фаз при горячей прокатке и высокотемпературном отжиге электротехнической анизотропной стали типа Fe-3%Si.

Оценены возможности прогнозирования температуры выделения вторых фаз в зависимости от химического состава сплава при помощи программного обеспечения Thermo-Calc. Рассмотрен механизм коагуляции частиц вторых фаз в ходе нагрева.

В основе моделирования кинетики зарождения/роста и коагуляции стоит параболический закон и допущение бесконечности образца для диффундирующего объекта исследований.

Химические составы сталей взяты из литературы.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	7
1.1 Эффективное использование электроэнергии и необходимость её преобразования.....	7
1.2 Материалы, используемые при изготовлении магнитопроводов	9
1.3 Виды и свойства электротехнических сталей	14
1.4 Особенности производства электротехнических сталей	16
1.5 Эволюция структуры, текстуры и ИФ в ходе производства электротехнической анизотропной стали.....	23
1.6 Постановка задачи исследования	53
2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1 Материалы исследования	55
2.2 Методика моделирования термодинамики растворимости нитридов алюминия	56
2.3 Методика моделирования кинетики взаимодействия дисперсных фаз с твердыми растворами	57
2.4 Алгоритм моделирования кинетики взаимодействия дисперсных фаз с твердыми растворами	60
2.5 Алгоритм коагуляции частиц дисперсных фаз в ходе непрерывного нагрева.....	65
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	68
3.1 Результаты моделирования термодинамики выделения нитридов алюминия	68
3.2 Результаты моделирования кинетики выделения ингибиторных фаз....	71
3.3 Результаты моделирования коагуляции частиц дисперсных фаз в ходе непрерывного нагрева	74
3.4 Выводы.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	85

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЭАС –	электротехническая анизотропная сталь;
ЭС –	электротехническая сталь;
ВПС –	высокопроницаемая сталь;
Cu-AlN –	нитридно-медный метод;
МПИ –	метод приобретенного ингибитора;
ИФ –	ингибиторная фаза;
ГП –	горячая прокатка;
ХП –	холодная прокатка;
ВТО –	высокотемпературный отжиг;
ВО –	выпрямляющий отжиг;
РО –	рекристаллизационный отжиг;
ОО –	обезуглероживающий отжиг;
НР –	нормальный рост;
СР –	собирательная рекристаллизация;
ПР –	первичная рекристаллизация;
ВР –	вторичная рекристаллизация (аномальный рост зерен);
ХТО –	химико-термическая обработка.

ВВЕДЕНИЕ

Повседневную жизнь невозможно представить без использования электроэнергии. От мест выработки электричество течет под высоким напряжением – использовать ее в таком виде для бытовых целей невозможно. Поэтому необходимо использовать понижающие устройства – трансформаторы.

Одной из важнейших частей трансформатора является сердечник. На сегодняшний день самым распространенным материалом для производства сердечников служит электротехническая анизотропная сталь, а именно сплав Fe-3%Si.

Данный материал производится по довольно сложной цепочке, которая включает выплавку, горячую деформацию, отжиг, 1...2 цикла холодной деформации, отжиг для снятия напряжений, нормального роста зерна, высокотемпературный отжиг, химико-термическую обработку и поверхностную обработку готового продукта.

В ходе технологической цепи происходит ряд процессов преобразования структуры непрерывно литого сляба до вторично рекристаллизованных кристаллитов с Госсовской текстурой, которые обеспечивают высокие магнитные свойства.

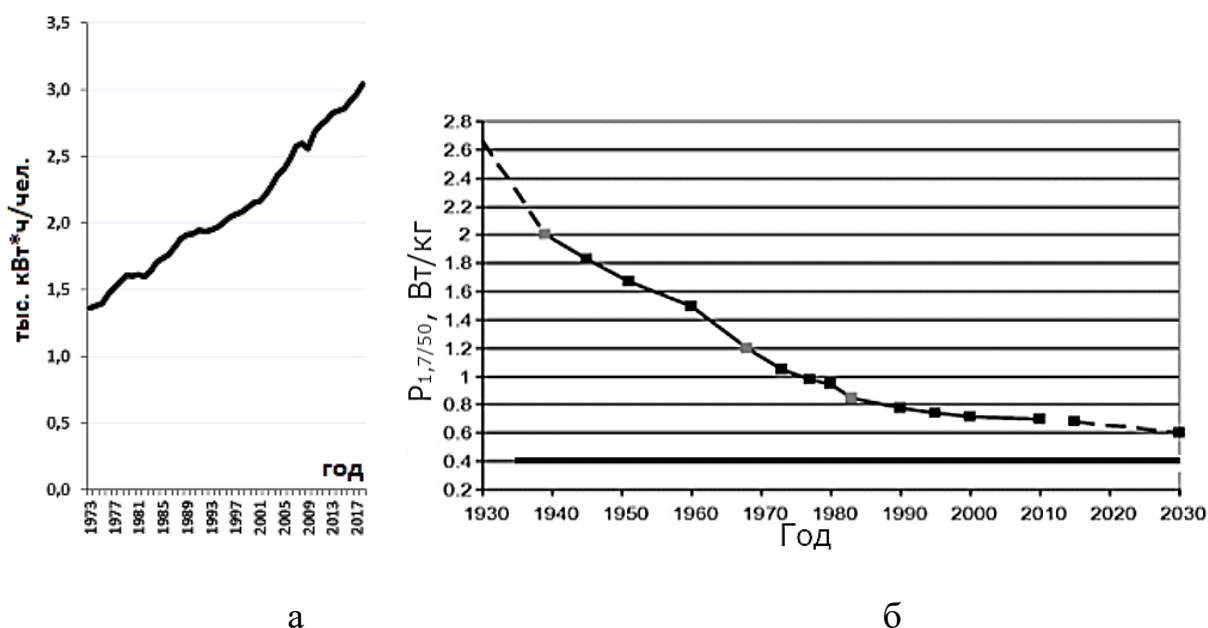
Одним из необходимых условий обеспечения протекания вторичной рекристаллизации является наличие мелкодисперсной ингибиторной фазы, которая тормозит нормальный рост зерен в ходе высокотемпературного отжига.

Проблема возникающей ингибиторной фазы заключается в том, что она формируется уже при выплавке и горячей деформации, а играет свою роль на одном из последних этапов производства.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Эффективное использование электроэнергии и необходимость её преобразования

Современные тенденции роста потребления электроэнергии диктуют строгие требования к энергетической промышленности (рисунок 1.1). Постоянное увеличение объемов производства электроэнергии затруднительно и расточительно, поэтому необходима оптимизация транспортировки и трансформации энергии для конечного использования [1 ; 2].



а - изменение годового потребления электроэнергии [1]; б - снижение магнитных потерь в сердечниках, изготовленных из стали [3]

Рисунок 1.1 Динамика увеличения использования электроэнергии и падение потерь на перемагничивание

Основной способ оптимизации транспортировки электроэнергии связан с увеличением мощности электрического тока в проводах:

$$P = IU, \quad (1.1)$$

где P – мощность тока, Вт; I – сила тока, А; U – напряжение в цепи, В. Также мощность рассчитывается как:

$$P = U^2/R, \quad (1.2)$$

где R – сопротивление в цепи, Ом.

Таким образом, мощность тока возможно повышать через увеличение напряжения в цепи до тысяч кВт, что непригодно и опасно для использования в быту, однако при транспортировке электроэнергии на большие расстояния от места производства до потребителя такое преобразование величины напряжения является безопасным и обоснованным. Устройство, которое преобразует или трансформирует электрическую энергию с одного напряжения на другое, называется трансформатором (рисунок 1.2).

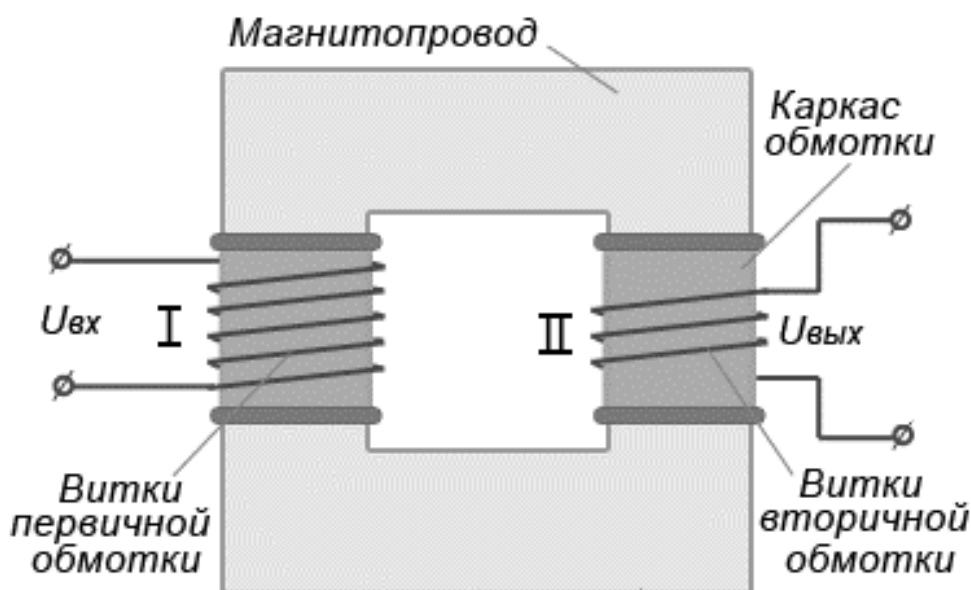


Рисунок 1.2 Принципиальная схема трансформатора

Простейший силовой трансформатор состоит из магнитопровода (сердечника) и двух обмоток, расположенных на стержнях магнитопровода. Обмотка I, называемая первичной, присоединена к источнику переменного тока (рисунок 1.2) на напряжение ($U_{вх}$). К обмотке II, называемой вторичной, подключен потребитель. Действие трансформатора основано на явлении электромагнитной индукции. При подключении первичной обмотки к источнику переменного тока в витках этой обмотки протекает переменный ток, который создает в магнитопроводе переменный магнитный поток. Замыкаясь в магнитопроводе, поток сцепляется с обеими обмотками (первичной и вторичной) и индуцирует в них ЭДС, при этом в катушке II образуется напряжение $U_{вых}$, сопровождающееся появлением в ней переменного тока другой величины (зависит от количества витков). Отношение напряжения в первичной катушке к напряжению во вторичной катушке называется коэффициентом трансформации ($k \sim U_{вх}/U_{вых}$), который показывает отношение значений напряжения, преобразуемого трансформатором.

Данный процесс также сопровождается потерей энергии (часть магнитного потока рассеивается в среде), величина которой зависит от

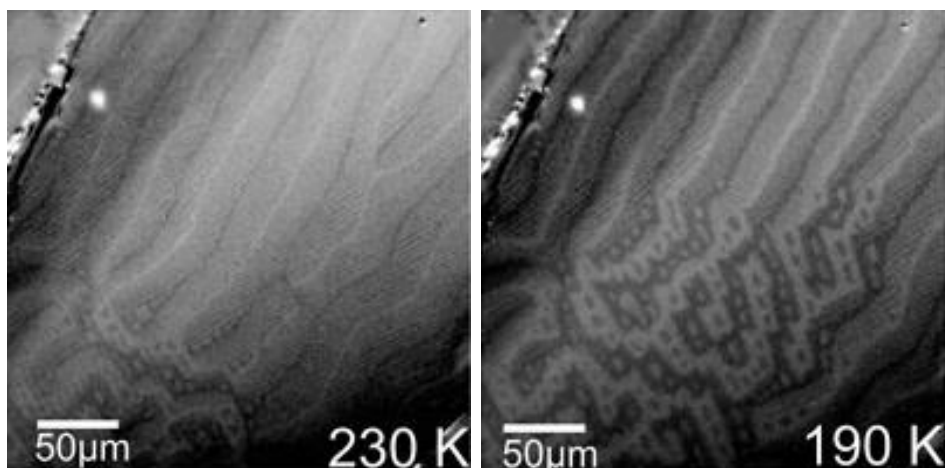
магнитопровода, а именно от материала его изготовления. Сердечники трансформаторов изготавливаются из железа и сплавов на его основе. Данный металл обладает свойством ферромагнетизма: для создания магнитного потока в железном сердечнике, охватывающем катушку, необходима значительно меньшая (в тысячи раз) величина тока, соответственно, потери энергии при данном процессе уменьшаются [4]. Однако оптимизация процесса трансформации электроэнергии через использование металлических сердечников не заканчивается. Некоторая часть энергии, возникающая в магнитопроводе, будет рассеиваться при перемагничивании. Величина таких потерь зависит от материала изготовления сердечника и его качества [4].

1.2 Материалы, используемые при изготовлении магнитопроводов

При производстве магнитопроводов используются магнитные материалы, которые применяются в технике с учетом их магнитных свойств и характеризуются способностью накапливать, хранить и трансформировать магнитную энергию.

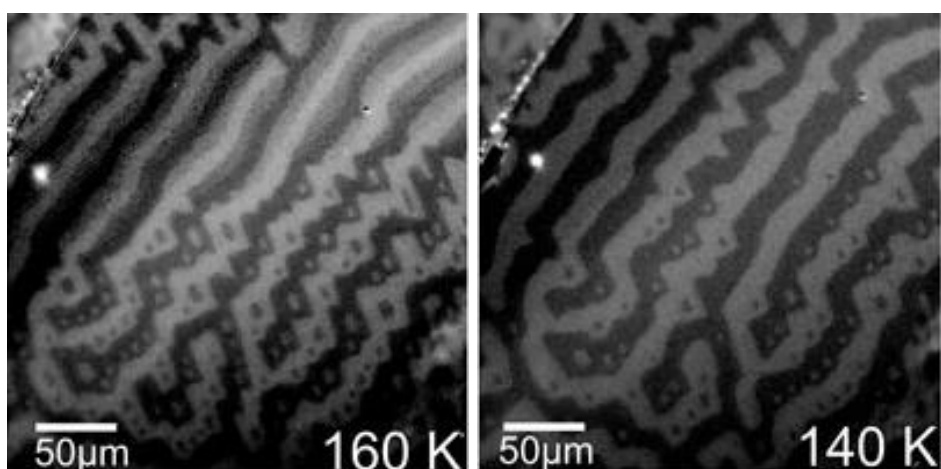
В зависимости от магнитных свойств (совпадения вектора магнитного поля вещества с вектором внешнего магнитного поля) все металлические материалы разделяют на парамагнетики, диамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики. Однако из всех указанных типов материалов наибольшую распространенность в качестве магнитных получили ферромагнетики вследствие своей способности к сильному намагничиванию.

Согласно современной теории ферромагнетизма основная особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что они состоят из областей самопроизвольного намагничивания (доменов), намагниченных до насыщения (рисунок 1.3). В образце, находящемся в размагниченном состоянии, домены располагаются так, что результирующая намагниченность образца равна нулю. Между соседними доменами имеются границы, ширина которых исчисляется долями микрона. Размеры доменов возрастают с увеличением длины образца (или кристаллитов в поликристаллическом материале), и их ширина составляет применительно к железокремнистому сплаву сотые и десятые доли миллиметра [5].



а

б



в

г

а – 230 К; б – 190 К; в – 160 К; г – 140 К

Рисунок 1.3 Доменная структура сплава DyMn_6Sn_6 при различных температурах [6]

Вектор намагниченности в граничном слое между противоположно намагниченными доменами постепенно поворачивается из одного направления в другое. При наложении магнитного поля определенной напряженности (H , А/м) на ферромагнитный образец происходит перестройка векторов намагниченности отдельных атомов в направлении поля (рисунок 1.4).

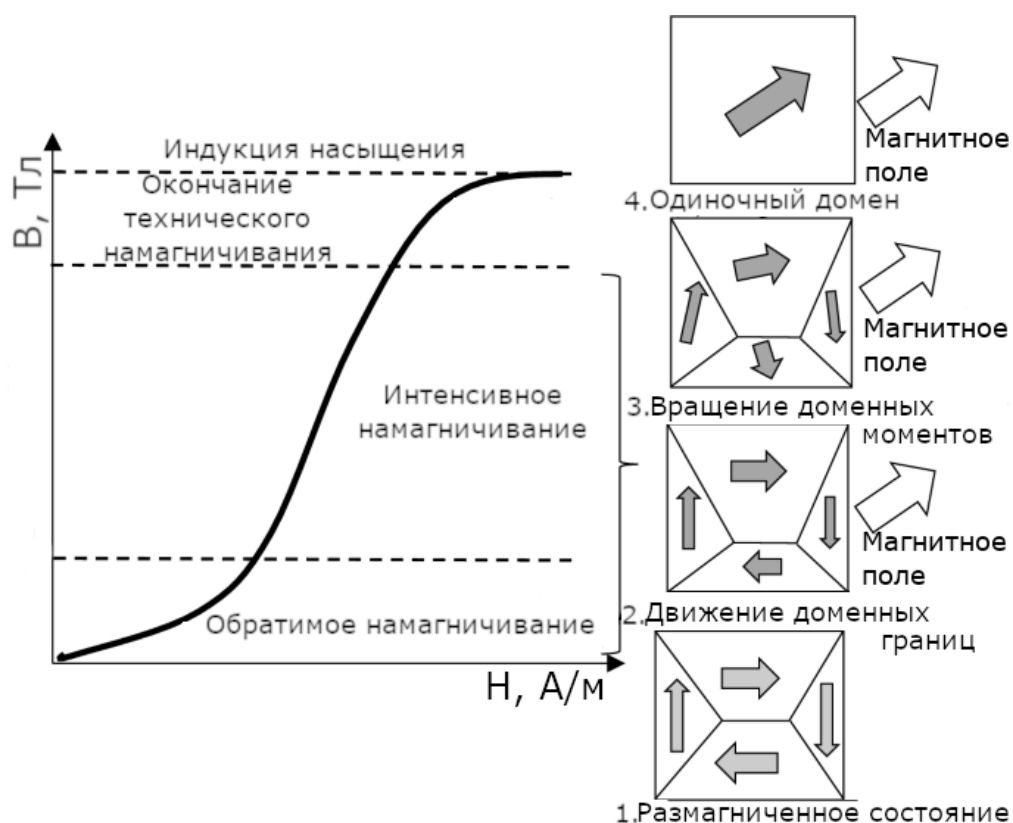


Рисунок 1.4 Изменение доменной структуры и магнитной индукции ферромагнетика при его намагничивании и размагничивании [7]

В размагниченном состоянии доменная структура ферромагнетика характеризуется разнонаправленностью векторов магнитных моментов, после помещения ферромагнетика во внешнее магнитное поле начинается процесс перемагничивания. На начальных этапах происходит постепенное движение доменных границ, далее начинается изменение направления векторов магнитных моментов каждого домена параллельно вектору магнитного поля [4].

Таким образом, процесс перемагничивания заключается в постепенном смещении доменных границ и вращения векторов намагниченности доменной структуры. По достижении индукции насыщения говорят, что ферромагнетик намагничен до насыщения, т. е. при дальнейшем увеличении напряженности внешнего магнитного поля намагниченность самого ферромагнетика увеличиваться не будет [4].

По мере уменьшения напряженности внешнего магнитного поля H ферромагнетик будет размагничиваться, а его доменная структура – постепенно возвращаться к исходному состоянию [4].

При полностью снятом внешнем магнитном поле ферромагнетик не размагничивается полностью, а характеризуется остаточной намагниченностью. Для того чтобы полностью размагнитить такой ферромагнетик, к нему необходимо приложить внешнее магнитное поле противоположного знака [4].

Значение напряженности внешнего магнитного поля противоположного знака, которое необходимо приложить для того, чтобы полностью размагнитить ферромагнетик, предварительно намагниченный до насыщения, называется коэрцитивной силой H_c (рисунок 1.5) [4].

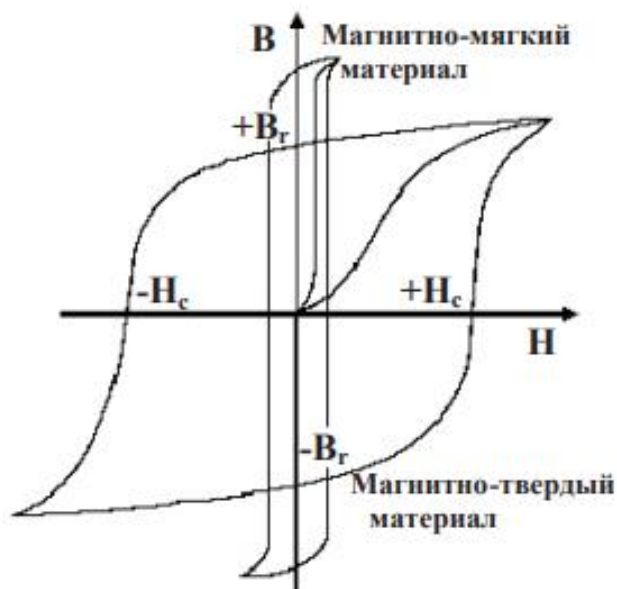


Рисунок 1.5 Петли гистерезиса для магнитно-мягкого и магнитно-твердого материалов [4]

После завершения полного цикла перемагничивания график намагниченности ферромагнетика замкнется в петлю (рисунок 1.5), называемой петлей гистерезиса. Потери магнитопровода на перемагничивание могут быть оценены как:

$$P = B_s * H_c, \quad (1.3)$$

где B_s – индукция насыщения, H_c – коэрцитивная сила. Из формулы можно понять: чем выше значение коэрцитивной силы, при неизменной индукции насыщения, тем выше потери при перемагничивании. По величине коэрцитивной силы, необходимой для перемагничивания, магнитопроводы делят на магнитно-мягкие и магнитно-твердые, соответственно, первые перемагничиваются легко, вторые трудно.

Согласно работам [4 ; 5] коэрцитивная сила описывается как энергия, возникающая в образце в результате местных изменений во внутренних напряжениях, примесях, размерах кристаллитов и т.д., данная величина изменяется в зависимости от положения границ доменов (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 Изменение энергии образца в зависимости от положения границы домена [4]

В присутствии полей напряжений граница не в состоянии сильно сместиться до предельного правого положения D до тех пор, пока энергия не увеличится до величины, дающей возможность границе пройти через точку B, соответствующую максимуму энергии границы. Эта картина коэрцитивного процесса объясняет тот факт, что коэрцитивные силы уменьшаются при уменьшении количества примесей, а также при снятии внутренних напряжений отжигом. Это является причиной магнитной «жесткости» сплавов, содержащих в структуре дисперсные фазы [4].

При производстве сердечников трансформаторов используют магнитно-мягкие материалы, так как они обладают наибольшей скоростью перемагничивания в сопровождении с минимальными потерями в ходе данного процесса. Магнитно-мягкие материалы подразделяются на: электротехнические стали (Fe–Si), аморфные и нанокристаллические магнитно-мягкие материалы, прецизионные магнитно-мягкие сплавы.

Наиболее распространенными материалами для изготовления магнитно-мягких магнитопроводов являются электротехнические стали (ЭС). Это связано с относительно небольшой стоимостью в сочетании с допустимыми параметрами магнитных потерь (P) и индукции (B). По этим причинам речь в данной работе пойдет именно об ЭС [4].

По ходу текста величина потерь на перемагничивание P будет указываться следующим образом: $P_{1,7/50} = 1,25$ Вт/кг – это значит, что магнитные потери сердечника, измеренные в поле с индукцией 1,7 Тл и частотой 50 Гц, составляют 1,25 Вт/кг; $B_{800} = 1,88$ Тл – это значит, что индукция B, возникающая в сердечнике при перемагничивании в магнитном поле, напряженностью 800 А/м равна 1,88 Тл.

1.3 Виды и свойства электротехнических сталей

1.3.1 Свойства электротехнических сталей

Листовая ЭС является важнейшим магнитно-мягким материалом, имеющим широкое применение в электротехнической промышленности. Данный материал представляет собой сплав железа с кремнием. Легирование железа кремнием производится с целью улучшения его магнитных и электрических свойств путем увеличения удельного электросопротивления, уменьшения констант магнитной кристаллографической анизотропии и магнитострикции, укрупнения величины зерна, раскисления жидкого металла в процессе выплавки и некоторой графитизации углерода [8].

Основным легирующим элементом в ЭС является кремний. При содержании кремния 6,8 мас. % магнитострикция насыщения равна нулю, а константа магнитной кристаллографической анизотропии в 3 раза меньше, чем у чистого железа. Введение кремния в железо приводит к существенному увеличению удельного электросопротивления стали, значительно большему, чем при введении других легирующих элементов. При изменении содержания кремния от 1 до 4 мас. % удельное электросопротивление сплава возрастает в 2,5 раза, что приводит к соответствующему уменьшению потерь на вихревые токи [8].

Введение кремния положительно сказывается на коэффициенте магнитного старения, который снижается от 6...8 % при 1 мас. % Si до 2...3 % при 4 мас. % Si. Увеличение содержания кремния приводит также к резкому снижению температурного коэффициента электрического сопротивления. Это обеспечивает в стали с повышенным содержанием кремния незначительную температурную зависимость потерь на вихревые токи [8].

Отрицательное действие кремния на магнитные свойства сводятся к снижению магнитной индукции насыщения. Также отрицательно кремний влияет на механические свойства сплавов. При увеличении содержания кремния значительно снижается пластичность сплавов, а также увеличивается их твердость и хрупкость. Поэтому для холоднокатаных марок стали используют содержание кремния не более 3,8...4,0 мас. %, а для горячекатаных – не более 4,8 мас. % [8].

Листовая ЭС как промышленный материал стала применяться с 1905 г. Потери в такой листовой стали составляли 2,2...4,4 Вт/кг при толщине листа 0,36 мм, максимальной индукции 1,0 Тл при частоте перемагничивания 60 Гц. К 1925 г. величина потерь в горячекатаной промышленной листовой стали снизились примерно до 1,5 Вт/кг и в настоящее время составляет около 0,95 Вт/кг. В 1934 г. стала известна текстурированная ЭС с ребровой текстурой (текстурой Госсса) и потерями 0,6...0,7 Вт/кг, а также с кубической текстурой и потерями 0,5...0,6 Вт/кг. Эти сорта относятся к холоднокатаной листовой стали.

Для получения необходимых характеристик к ЭС предъявляется целый ряд требований. Наиболее важными из них являются: 1) легкость намагничивания и перемагничивания (т.е. высокие значения магнитной проницаемости); 2) высокие значения магнитной индукции; 3) минимальные потери при перемагничивании. Выполнение первых двух требований определяет размеры и вес электрических обмоток и магнитных сердечников трансформаторов. Минимальные потери на перемагничивание определяют КПД трансформаторов и их рабочую температуру. Уровень потерь при перемагничивании определяется, главным образом, потерями на гистерезис и потерями на вихревые токи, которые зависят от площади петли гистерезиса, т.е. величины коэрцитивной силы материала.

Таким образом, ЭС представляют собой сплав железа с кремнием, а иногда с алюминием, при малом содержании углерода (углерод является вредной примесью, снижающей магнитные свойства).

1.3.2 Основные виды электротехнических сталей

ЭС подразделяется на следующие виды:

1. Электротехнические изотропные (динамные) стали;
2. Электротехнические анизотропные (трансформаторные) стали (ЭАС);
3. Релейные стали.

Особенностью электротехнических изотропных сталей является изотропия свойств – равнозначность физических свойств во всех направлениях материала. Изотропная сталь используется в магнитопроводах, в которых магнитный поток либо вращается, либо охватывает все направления в плоскости листа. Широко используется в электрических генераторах и моторах. В общем мировом производстве ЭС изотропная занимает около 70 %.

Магнитные свойства изотропной ЭС в наибольшей степени контролируются конечной текстурой и конечным средним размером зерна. Изотропная ЭС используется в ситуации, когда магнитное поле прикладывается во всех направлениях в плоскости листа. Для такого случая идеальной текстурой была бы аксиальная $\{100\}\langle 0vw \rangle$. В настоящее время нет экономичного способа производства такой текстуры. Поэтому во всем мире используют изотропную «неориентированную» сталь с многокомпонентной текстурой, в которой магнитные свойства определяются как среднее между значениями в направлении прокатки и поперечном направлении [9].

Таким образом, изотропия свойств достигается формированием в материале мелкозернистой структуры (оптимальный размер 150 мкм) с рассеянной текстурой, в которой преобладают семейства плоскостей $\{110\}$.

Электротехнические анизотропные (трансформаторные) стали обладают анизотропией свойств – различие свойств материала в различных направлениях этого материала, обратное от изотропии.

Получение высоких магнитных свойств в определенных направлениях полосы (анизотропию свойств) в трансформаторной стали обеспечивается формированием острой кристаллографической текстуры. В настоящее время разработаны способы получения трансформаторной стали с текстурой (110)[001], за счет реализации в материале процесса вторичной рекристаллизации (ВР) [4].

Релейные стали, как правило, представляют собой особо чистые низколегированные стали (основное требование — низкая коэрцитивная сила и высокая индукция насыщения) без специальной технологии производства. Нелегированные динамные стали могут использоваться как релейные. Поэтому далее релейные стали отдельно не рассматриваются [4].

Среди перечисленных выше ЭС при производстве сердечников трансформаторов используются ЭАС, также называемыми «трансформаторными».

1.4 Особенности производства электротехнических сталей

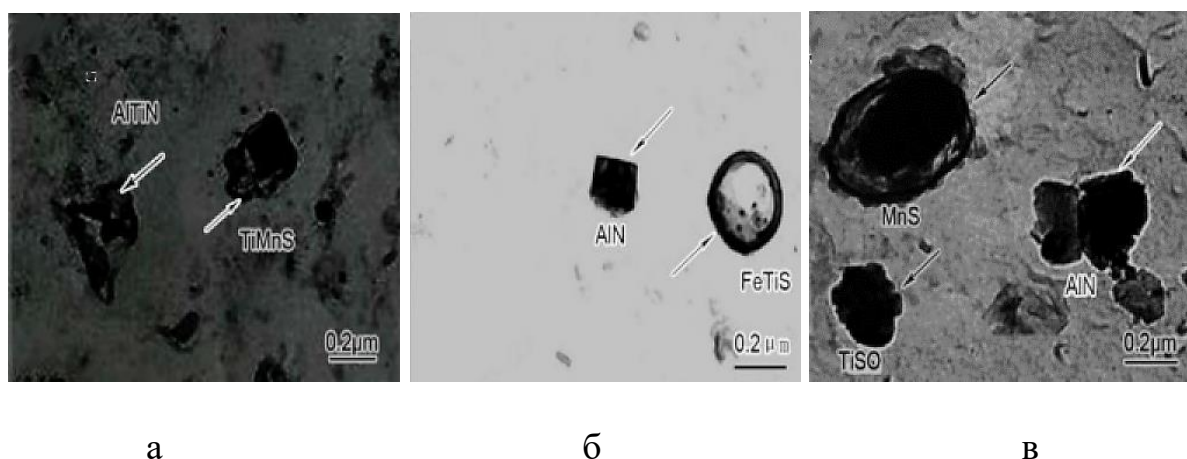
Как было сказано выше, электротехническую сталь производят с начала XX века [2]. Впервые кремнистая электротехническая сталь была получена в 1900 г., а её промышленное производство в качестве магнитно-мягкого материала началось в 1903 г. в Германии. В результате использования результатов научных исследований, которые проводил Гумлих в Германии, а также Баррет, Браун и Хэдфилд в Великобритании было обнаружено, что легирование сплавов на основе железа кремнием существенно повышает удельное электрическое сопротивление материала и, как следствие, уменьшает потери при перемагничивании на вихревые токи и гистерезис.

Изначально для производства трансформаторов использовали сталь с содержанием кремния до 5 мас. %. Такую сталь многократно прокатывали в горячем состоянии на станах дуо с толщины слитка (сутунки) до конечного размера, который обычно не превышал 0,4 мм. Известно, что удавалось получать и более тонкие листы, ведя процесс прокатки по методу так называемой пакетной прокатки. Далее листы покрывались противосварочным покрытием и отжигались в стопах при температуре 1100 °С и выше в течение продолжительного времени.

Листы, произведённые таким способом, назывались горячекатаной ЭС. Эффект анизотропии магнитных свойств монокристаллов железа по кристаллографическим направлениям был впервые описан в середине 20-х годов XX века исследователями К. Хондо и С. Кая: было отмечено, что ось <001> является осью легкого намагничивания [10]. Впервые применить данный эффект при промышленном производстве трансформаторной стали удалось американскому инженеру Н.П. Госсу в 30-х годах XX века. Госсом в патенте [11] было предложено проводить двукратную холодную прокатку (ХП) на многовалковых станах с промежуточным и конечным отжигами в проходных печах, что повышало анизотропию свойств стали.

Трансформаторная сталь, произведённая по методу Н.П. Госса, имела конечную толщину до 0,18 мм при концентрации кремния 2,9...3,6 мас. %, а сам метод стал основой для всех современных вариантов производства ЭАС [12].

Помимо кремния ЭАС дополнительно легируются элементами, которые при кристаллизации образуют дисперсные фазы в материале. Такими элементами являются Mn, S, Al, N, Se. Вторые фазы играют важнейшую роль в формировании необходимых свойств ЭАС благодаря торможению нормального роста (НР) некоторых зерен в ходе высокотемпературного отжига (ВТО). Из-за своего назначения дисперсные фазы принято называть «ингибиторные» [4]. К ним относятся: MnS, AlN, MnSe, Si₃N₄ (рисунок 1.7).



а – 0,80 мас. % Si; б – 1,57 мас. % Si; в – 2,52 мас. % Si

Рисунок 1.7 Морфология частиц вторых фаз, полученная растровым электронным микроскопом [11]

1.4.1 Значимость ингибиторной фазы в формировании конечных свойств ЭАС

Мэем Дж. и Тёрнбаллом Д. [13] было обнаружено положительное влияние дисперсных частиц MnS на конечные свойства ЭАС. Включения оказывают сильное влияние на характер микроструктуры и протекание процессов рекристаллизации [14 ; 15 ;16] в магнитно-мягких материалах. Это приводит к тому, что в зависимости от чистоты, условий выплавки и технологии обработки материала (от количества, формы, размеров и природы частиц) формируется та или иная структура и конечная кристаллографическая текстура, от которых, в свою очередь, в значительной степени зависят магнитные свойства магнитно-мягких материалов.

Под конечной кристаллографической текстурой понимают текстуру, образующуюся в процессе заключительного отжига холоднокатанного металла. В случае магнитно-мягких материалов стремятся создать такую сильную («острую») однокомпонентную текстуру отжига, при которой бы все

зерна ориентировались вдоль направления прокатки кристаллографическим направлением $\langle hkl \rangle$, являющегося для данного материала осью легкого намагничивания. Это, в свою очередь, создает острую магнитную текстуру, которая обеспечивает во всех зернах ориентацию векторов, близко совпадающих с направлением прокатки.

При температурах отжига, превышающих температуру протекания процессов возврата (отдыха), происходят процессы, объединенные термином «рекристаллизация». В общем случае рекристаллизацию можно определить как процесс образования и перемещения большеугловых границ. Именно в результате процесса рекристаллизации в материале возникает текстура отжига. По мере увеличения температуры отжига холоднодеформированного металла развиваются следующие этапы процесса рекристаллизации:

1. Первичная рекристаллизация (ПР) – процесс возникновения зародышей новых зерен (1 мкм), разделенных большеугловыми границами (БУГ), и их рост. В результате роста новых зерен и поглощения ими зерен деформированной матрицы образуется новая структура, свободная от созданных пластической деформацией напряжений (дислокаций). Движущая сила ПР в основном обусловлена различием плотностей дислокаций в зародыше и матрице [17].

2. Миграция БУГ в рекристаллизованном материале, происходящая с примерно одинаковой скоростью (НР зерна). В процессе НР распределение зерен по размерам и форме изменяются весьма незначительно. Основная движущая сила роста зерен при этом процессе связана с выигрышем зернограничной энергии вследствие уменьшения суммарной поверхности границ. Эта движущая сила определяется разницей в размерах контактирующих зерен и энергией границ, которые их разделяют [17].

Движущая сила НР зерен значительно меньше (примерно на три порядка) движущей силы ПР. Поэтому рост зерен протекает значительно медленнее и, что особенно важно, он более чувствителен к таким «внешним» воздействиям как присутствие частиц и растворенных примесей. Частицы и растворенные атомы могут препятствовать перемещению границ зерен при НР, другими словами, обуславливать силу торможения [17].

Включения оказывают наиболее заметное воздействие на стадии НР зерна. Частицы задерживают рост зерен, поэтому в магнитно-мягких материалах с повышенным содержанием вторых фаз величина зерна меньше, чем в чистом. Поскольку многие магнитно-мягкие материалы используют со структурой СР, то такое влияние включений сильно сказывается на их магнитных свойствах [17].

Тип развивающейся текстуры в ряде случаев может определяться не только количеством и дисперсностью, но и природой частиц. Так, например, исследование монокристаллов ЭАС в трех состояниях (рафинированном и содержащим частицы AlN или MnS), показало, что на стадии НР зерна (отжиг 1100 °С, 1 час) в рафинированном и содержащем сульфид MnS образцах преимущественно растут зерна ориентировки (140)[412], в то время как в

образце, содержащем нитрид алюминия (AlN), преимущественное развитие получают зерна с ориентировкой, близкой к ребровой $\{110\}\langle 100\rangle$. Это является проявлением так называемого эффекта ориентационного торможения роста зерен, суть которого состоит в том, что энергия поверхности раздела включение – матрица зависит от ориентировки зерен по отношению к включению, следовательно, от ориентировки растущего зерна [17].

3. Аномальный рост зерен (ВР) – это рост различных зерен с сильно отличающейся скоростью. В результате оказывается, что малое количество рекристаллизованных зерен растет за счет остальных, изменяя не только начальную структуру, но и текстуру всего материала. Основная движущая сила при ВР та же, что и при НР.

Необходимым условием развития ВР является торможение роста большинства зерен. В материалах с острой текстурой ПР торможение роста большинства зерен связано с низкой подвижностью границ зерен из-за слабой их разориентировки (структурная стабилизация матрицы) (рисунок 1.8). В материалах с рассеянной текстурой торможение границ зерен (стабилизацию структуры) можно осуществить частицами второй фазы и растворенными примесями.

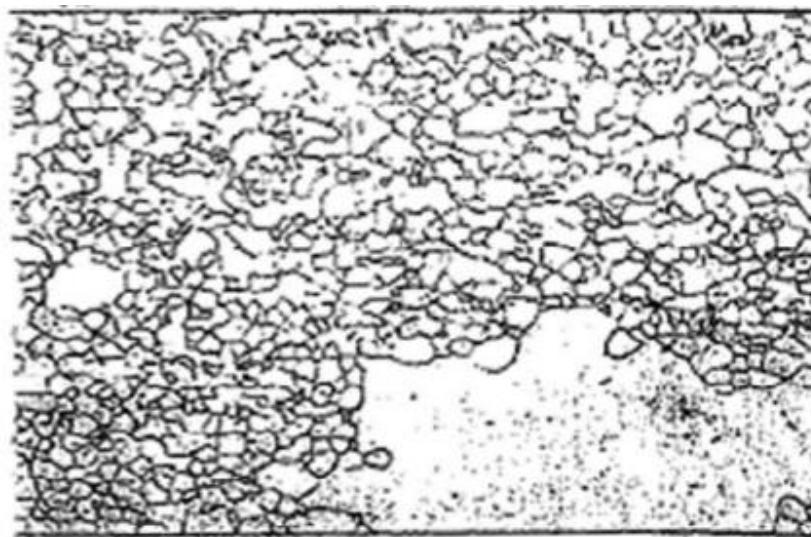


Рисунок 1.8 Микроструктура ЭАС в ходе ВР [17]

В условиях стабилизированной структуры повышенной способностью к росту обладает сравнительно небольшая часть зерен, движущая сила роста которых превосходит тормозящую силу. Это те зерна, которые имеют наибольшие размеры. По мере ослабления сил торможения (в результате растворения частиц второй фазы) они приобретают максимальную скорость роста. Эти зерна и будут определять характер текстуры ВР.

В сплаве Fe–3%Si заметный рост магнитных свойств связан с формированием структуры ВР, характеризующейся крупным зерном и оптимальным типом текстуры $\{110\}\langle 100\rangle$. Условием образования текстуры ВР в сплаве Fe–3%Si является присутствие некоторого оптимального

количества включений определенного размера, которые, как отмечалось выше, могут эффективно задерживать НР зерен и тем самым обеспечивать не только само развитие ВР, но и формирование необходимой кристаллической текстуры.

Следует подчеркнуть, что не любые включения благоприятствуют развитию ВР, а только те, которые могут растворяться. ВР начинает развиваться именно тогда, когда начинают растворяться частицы «нестабильных» фаз. Если в материале присутствуют в большом количестве нерастворимые частицы (например, Al_2O_3 , SiO_2), то ВР также не протекает.

В качестве включений, обеспечивающих формирование текстуры ВР $\{110\}\langle 100\rangle$ в Fe–3%Si, могут быть названы нитриды алюминия, ванадия, кремния и титана, карбиды ниобия, сульфиды железа, марганца, молибдена, меди, кремния, титана. Широкое практическое применение в качестве стабилизирующих фаз нашли частицы MnS и AlN [8 ; 18 ; 19].

1.4.2 Способы производства электротехнических анизотропных сталей

Технологические цепочки производства ЭАС принято именовать по элементам, образующих ингибиторную фазу (MnS – сульфидный, Cu, AlN – нитридно-медный) и способу ингибирования (метод приобретенного ингибитора).

В мировой практике в настоящее время наиболее широкое распространение получили три варианта производства ЭАС, различающиеся типом ингибирования, а, следовательно, химическим составом, последовательностью и режимами технологических операций [20].

Первым вариантом производства ЭАС по технологии компанией Armco Steel Corporation принято называть сульфидный вариант, разработанный в сороковых годах двадцатого века. Ингибиторной фазой (ИФ) в данной стали является сульфид марганца – MnS. Готовый материал имеет магнитную индукцию $B_{800} = 1,82$ Тл со средними потерями $P_{1,7/50} = 1,20$ Вт/кг. Основными технологическими операциями при производстве по сульфидному варианту после выплавки, разливки и получения слэбов требуемой геометрии является:

1) Горячая прокатка (ГП) слэбов на полосу толщиной 2,2...3,0 мм, включающая нагрев слэбов до температур 1350...1400 °С, их выдержку в высокотемпературных печах и непосредственно ГП.

2) Отжиг горячекатаного подката при температуре 950 °С с целью снятия напряжений с предыдущей обработки.

3) Первая ХП до толщины 0,55...0,70 мм.

4) Рекристаллизационный отжиг (РО) при температуре 900 °С, выдержка 5 минут в защитной атмосфере.

5) Вторая ХП на толщины 0,23...0,35 мм (конечная толщина).

6) Обезуглероживающий отжиг (ОО) при температуре 840 °С, выдержке 2 минут в защитной атмосфере (75 % H_2 + 25 % N_2).

7) ВТО со сложным законом нагрева, заключающийся в нагреве на низкотемпературную выдержку (НТВ) при температуре 650 °С и дальнейшая высокотемпературная выдержка (ВТВ) при температурах 1150...1200 °С.

8) Выпрямляющий отжиг (ВО) при 830 °С с нанесением электроизоляционного покрытия.

После резкого усовершенствования способа производства ЭАС фирмой Armco в 50-е годы XX века постепенно улучшаемые свойства стали стабилизировались, а производство материала подобного типа достигло уровня, когда дальнейшие возможности совершенствования технологии были исчерпаны [21].

Дальнейшие исследования и разработки позволили улучшить сульфидный вариант производства – благодаря дополнительному легированию углеродом и алюминием в качестве ИФ использовались MnS и AlN. Новейшая на тот момент технология производства ЭАС носит название сульфонитридный. Средняя магнитная индукция металла, получаемого по данной технологии, составляла $B_{800} = 1,88...1,94$ Тл и средними потерями $P_{1,7/50} = 1,00...1,04$ Вт/кг. Последовательность технологических операций [22]:

1) Нагрев слябов до температуры 1400 °С, выдержка и ГП на толщину 2,3 мм.

2) Отжиг горячекатаного подката при температуре 1130 °С, выдержка 2 минуты, охлаждение по сложному, жестко регламентированному закону.

3) ХП на конечные толщины 0,23...0,35 мм.

4) ОО при температуре 840 °С, выдержка 2 минуты в защитной атмосфере.

5) Нанесение термоизоляционного покрытия, ВТО, НТВ при 650 °С в защитной атмосфере, ВТВ при 1150...1200 °С в атмосфере сухого водорода.

6) ВО при температуре 830 °С с нанесением электроизоляционного покрытия.

В связи с высоким уровнем магнитных свойств и широким внедрением за рубежом промышленной технологии производства этот вид производства ЭАС изучается наиболее активно.

В России внедрение и дальнейшее развитие получил нитридно-медный вариант производства (Cu-AlN), являющийся улучшением уже существовавшего, но менее эффективного нитридного метода. Исследователями в [23] было обнаружено улучшение магнитных свойств за счет введения в металл при выплавке 0,4...0,6 мас. % Cu. Важно отметить, заметное повышение характеристик стали после введения Cu наблюдается только в Российском варианте производства. Магнитная индукция металла, получаемого по Cu-AlN составляет $B_{800} = 1,88...1,92$ Тл и средними потерями $P_{1,7/50} = 1,08...1,16$ Вт/кг. Последовательность технологических операций [4]:

1) Нагрев слябов до температуры 1250 °С, выдержка и дальнейшая ГП на толщину 2,5 мм.

2) Первая ХП на толщину 0,55...0,70 мм.

3) ОО при температуре 840 °С, выдержка 5 минут в защитной атмосфере.

4) Вторая ХП на конечную толщину 0,23...0,35 мм с нанесением термоизоляционного слоя.

5) ВТО в атмосфере сухого водорода, НТВ при 650 °С, ВТВ в диапазоне температур 1150...1200 °С.

6) ВО с нанесением электроизоляционного слоя.

Cu-AlN вариант производства ЭАС применяется Российскими производителями и на данный момент активно улучшается.

В шестидесятые годы двадцатого века японскими исследователями [21] был открыт новый способ производства ЭАС, позволяющий получать сталь с наивысшими магнитными свойствами. По способу ингибирования данный метод носит название приобретенного ингибитора (МПИ) – создатели выделяют важность повышенного легирования алюминием и добавления процесса азотирования в ходе производства.

В этом варианте производства ЭАС в качестве ИФ используются AlN и MnS. Сталь при выплавке характеризуется повышенным содержанием (по сравнению с сульфидным вариантом) углерода и алюминия. ЭАС, изготовленная по данной технологии, обладает магнитной индукцией $B_{800} = 1,90...1,94$ Тл – самой высокой для кремнистой стали. Это обеспечивается за счет формирования большого количества высокодисперсной ИФ в процессе термообработок и мощного силового воздействия на текстуру стали, каковой является однократная прокатка (степень деформации более 80 %, оптимальная 87 %). Магнитные потери $P_{1,7/50}$ у данной ЭАС являются самыми низкими: 0,95...1,10 Вт/кг (для толщины 0,30 мм). Размер зерна данного варианта стали составляет 8...25 мм, макроструктура отличается высокой изрезанностью границ зерен.

Основные операции [4]:

1) Нагрев слябов на температуру 1200 °С, ГП до толщины 2,3 мм.

2) Отжиг ГП при температуре 1130 °С, выдержка 2 минуты.

3) ХП до конечной толщины 0,23...0,35 мм.

4) ОО при температуре 840 °С, выдержка 2 минуты в защитной атмосфере.

5) Отжиг на НР при температуре 890 °С, 15 секунд.

6) Химико-термическая обработка (ХТО) при температуре 750 °С, выдержка 20 секунд в атмосфере 10 % аммиака.

7) Нанесение термоизоляционного слоя.

8) ВТО с НТВ при 650 °С в защитной атмосфере, дальнейшее ВТВ при 1150...1200 °С в водородной атмосфере.

9) Нанесение электроизоляционного покрытия и ВО при 830 °С.

На данный момент МПИ позволяет получать ЭАС с наивысшими магнитными свойствами и представляет значительный интерес.

В данной работе особое внимание уделено современному отечественному варианту производства (Cu-AlN) и МПИ, позволяющий получить ЭАС с наивысшими магнитными свойствами. Химический состав стали данных методов производства представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Химический состав сталей, выплавляемых по Cu-AlN методу и методу приобретенного ингибитора

Вариант (ингибиторная фаза)	Содержание элементов, мас. %						
	C	Si	Mn	S	Al	N	Cu
Нитридно-медный (AlN)	0,025	2,9	0,1	<	0,012	0,008	0,40
	... 0,040	... 3,2	... 0,3	0,01	... 0,018	... 0,013	... 0,60
Метод приобретенного ингибитора (AlN)	0,055	2,95	0,04	0,010	0,020	0,004	0,01
	... 0,095	... 3,35	... 0,07	... 0,025	... 0,032	... 0,010	... 0,10

ЭАС являются одним из самых трудно производимых стальных материалов, технологический процесс которых состоит из множества операций. Для достижения необходимого уровня физических и механических свойств ЭАС необходимо глубокое понимание процессов, протекающих в металле во время передела на всех участках технологической цепи. Более подробно эволюция структуры, текстуры и ИФ описана в следующей главе.

1.5 Эволюция структуры, текстуры и ИФ в ходе производства электротехнической анизотропной стали

1.5.1 Выплавка ЭАС

Как было сказано выше, помимо фазообразующих, единственным полезным элементом, добавляемым при производстве ЭАС является кремний, содержание которого находится в пределах 2,9...3,3 %. В связи с этим вся технология плавки и передела строится с таким расчетом, чтобы получить металл с минимальным содержанием примесей. Это достигается благодаря конвертерной выплавке стали.

Выплавка ЭАС осуществляется в кислородно-конвертерном цехе в 160-тонных кислородных конвертерах с последующей разливкой стали на машинах непрерывного литья заготовок вертикального типа в слябы размером (240...250) x (1120...1180) мм массой до 30 тонн.

Комплексная технология предусматривает продувку жидкой стали инертными газами, циркуляционное вакуумирование, внепечную обработку жидкой стали синтетическими шлаками и твердыми шлакообразующими смесями [19 ; 23].

Поскольку содержание кремния в ЭАС достаточно высоко, его растворение и равномерное распределение по всему объему металла составляет дополнительную сложность для сталеплавильщиков. В частности, для легирования ЭАС используют лишь «богатый ферросилиций», с содержанием кремния 65...75 мас. %. Помимо кремния заметное влияние на

магнитные свойства готовой продукции оказывают сера, марганец, углерод, азот и алюминий.

Сера является вредной примесью в ЭАС. Для глубокой десульфурации стали Cu-AlN варианта используется ее рафинирование шлаком восстановительного периода в процессе выпуска.

Марганец несколько повышает потери на гистерезис как карбидообразующий элемент, однако в пределах содержания 0,05...0,30 мас. %, которые используются в ЭАС, изготавливаемых по различным технологиям, не оказывает заметного влияния на магнитные свойства готового продукта.

Характеристики ИФ AlN, применяемой в Cu-AlN методе и МПИ зависят от содержания азота и алюминия в стали. Достаточно сложной задачей выплавки ЭАС является получение точной концентрации алюминия в связи с существенно различной степенью усвоения его металлом [4].

Верхний предел содержания азота ограничивается исключительно необходимостью получения бездефектной макроструктуры непрерывнолитых слябов. При недостаточной дегазации жидкой стали — высоких концентрациях водорода и повышенной концентрации азота (более 0,012 мас. %) — в поверхностной зоне слитков формируется дефект «подкорковый пузырь». Данный дефект (особенно в случае, если происходит окисление его поверхности) может приводить к появлению в процессе ГП и ХП новых дефектов полос стали, таких как «плены», разрывы по кромке, дыры и т.п. Кроме того, при уменьшении эффективного сечения затвердевших объемов слябов «подкорковый пузырь» может быть причиной прорыва корки на начальных стадиях разливки. Таким образом, верхний предел содержания азота при использовании эффективных средств для дегазации жидкой стали (вакуумирование, предварительное обезвоживание ферросилиция за счет его отжига) устанавливается 0,015 мас. %. При отсутствии возможностей для дегазации содержание азота в стали при выплавке ограничивают 0,012 мас. %.

Некоторое преимущество нитридов алюминия перед сульфидами марганца заключается в том, что необходимую плотность и дисперсность фазы можно получить при более низком нагреве слябов перед ГП. В Cu-AlN варианте используются 0,012...0,022 мас. % Al и 0,008...0,015 мас. % N. Максимальное количество алюминия ограничивается температурой, реально достижимой в печах перед ГП (1300 °С), обеспечивающей растворение крупных нитридов, выделившихся в процессе кристаллизации металла [4].

Медь не является фазообразующим элементом, однако оказывает положительное влияние на магнитную индукцию стали. Медь способствует повышению остроты ориентации (110)[001] ВР зерен, воздействуя на процессы формирования текстуры на более ранних стадиях эволюции структуры стали. Согласно литературным данным [23 ; 24], наличие меди влияет на процессы полигонизации и повышает температуру начала ПР ОЦК-твердого раствора на основе железа [4].

Наиболее вредной примесью в готовой ЭАС является углерод, который стабилизирует γ -фазу. Присутствие нескольких сотых процента углерода расширяет $(\alpha + \gamma)$ -область и сдвигает границу между $(\alpha + \gamma)$ - и α -областями на диаграмме состояния к 5...6 мас. % Si. Наличие α - γ превращения на последних стадиях обработки стали может приводить к возникновению фазового наклепа, измельчению зерна и нарушению кристаллографической текстуры, а, следовательно, к росту коэрцитивной силы и снижению магнитной проницаемости [4].

Роль углерода в сталях с нитридным ингибированием более важна. Являясь сильным аустенитообразующим элементом, углерод при нагреве перед высокотемпературной деформацией и в процессе самой ГП способствует образованию γ -фазы. Растворимость азота в аустените по сравнению с ферритом в несколько раз выше. По этой причине γ -фаза служит аккумулятором азота при температурах ГП. В процессе охлаждения после высокотемпературной деформации значительная часть азота фиксируется в продуктах распада аустенита (феррите и карбидах). При дальнейшей обработке за счет наличия областей с избыточным содержанием азота в стали выделяются дисперсные вторичные AlN, являющиеся лучшими ингибиторами НР зерна по сравнению с нитридами, выделившимися в процессе ГП [4 ; 8].

1.5.2 Структурные и текстурные характеристики непрерывно литых слэбов

Исследования ориентации зерен в слитке представляют значительный интерес, поскольку, с одной стороны, ориентация непосредственно связана с физическим процессом образования структуры, а с другой она может влиять на текстуру готового листа с определенной анизотропией физико-механических свойств.

В процессе отливки и структурообразования стального слитка одновременно происходят самые разнообразные физические процессы: тепловые, механические, гидродинамические и другие, которые характеризуются сравнительно небольшим числом групп симметрии воздействий. Ориентировка кристаллов является «отпечатком» симметрии совершившегося процесса структурообразования, сохраняющим информацию о физическом воздействии. Классическая макроструктура непрерывно-литых слэбов представлена на рисунке 1.9, а.

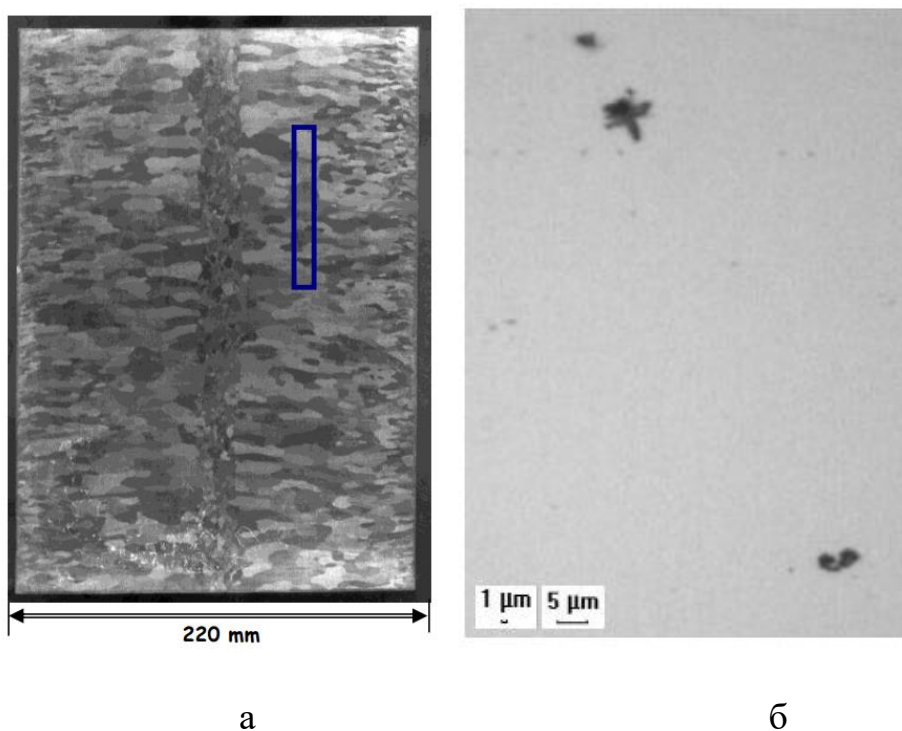
Наружная часть слитка состоит из небольших, хаотически расположенных зерен. В зоне столбчатой кристаллизации может возникать осевая текстура $\langle 100 \rangle$. Данная текстура не играет роли при формировании структуры ЭАС в процессе дальнейшей ее обработки, поскольку разрушается при ГП. Такая компонента наблюдается в разных металлах и сплавах с кубической решеткой и объясняется максимальным коэффициентом теплопроводности вдоль направления ребра куба. Во внутренней зоне

равноосных зерен ярко выраженной ориентации не наблюдается (рисунок 1.9, а) [4 ; 25].

Исследования в работе [26] показали, что основной ориентировкой вдоль высоты закристаллизовавшегося в изложнице слитка является $\langle 111 \rangle$, доля которой в пространственном распределении зерен по ориентировкам монотонно увеличивается от головной части слитка к донной. Кроме того, в головной части вдоль оси слитка наблюдается ориентировка $\langle 100 \rangle$, кубическая ориентировка характерна также и для узкой грани.

При кристаллизации непрерывнолитых слябов происходит выделение вторых фаз, в том числе ингибиторных для Cu-AlN и МПИ вариантов производства ЭАС. Температурный интервал выделения AlN находится в диапазоне от 1120...1230 °С и зависит от содержания алюминия и азота при выплавке. Авторы работ [27 ; 28] говорят о «прямоугольной» форме частиц AlN в полосе ЭАС, размер и плотность распределения которых зависит от скорости охлаждения сляба.

Слишком крупные частицы AlN не могут играть роль ингибитора при ВР, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах: значительная часть Al и N, сформировавшие крупные частицы, не могут принять участие в остановке роста зерна. В работе [29] исследовано распределение частиц AlN по толщине непрерывнолитого сляба (рисунок 1.9, б; рисунок 1.10).

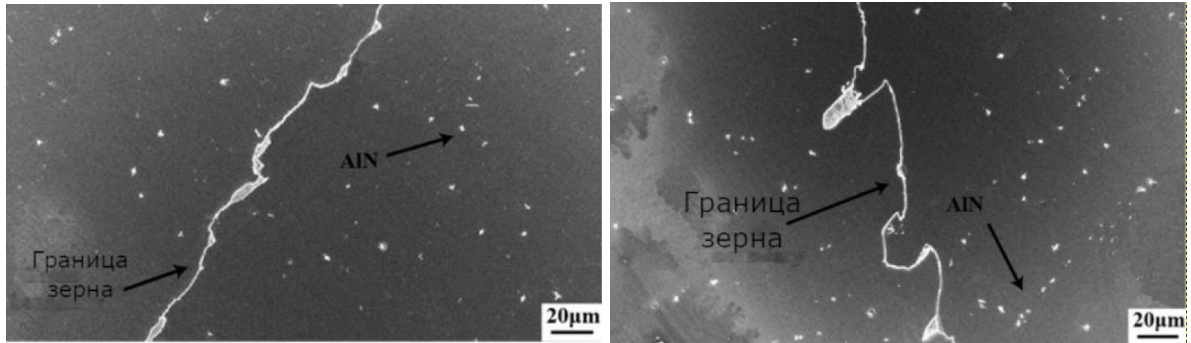


а – макроструктура (синяя область – место съемки изображения б); б – микроструктура с распределением сульфидов и нитридов

Рисунок 1.9 Макроструктура и микроструктура непрерывно-литых слябов ЭАС [26]

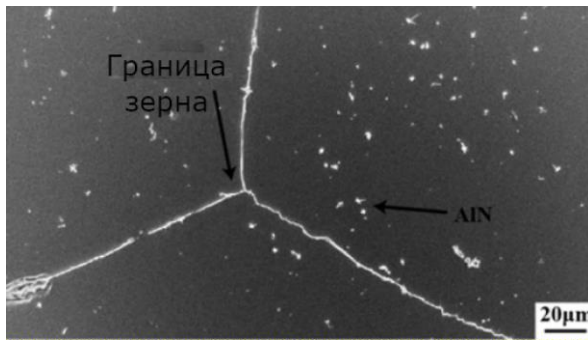
Авторы говорят о постепенном увеличении размера частиц AlN от края до центра сляба. Количество частиц ИФ на единицу площади заметно больше в центральной зоне равноосных кристаллитов (рисунок 1.10, г). Однако эти крупные частицы (~10 мкм) не несут вклад в развитие процесса ВР и должны быть растворены при гомогенизирующем отжиге (Cu-AlN метод производства).

При производстве ЭАС через МПИ, наоборот, используется нагрев слябов с неполным растворением выделившихся при кристаллизации частиц AlN.

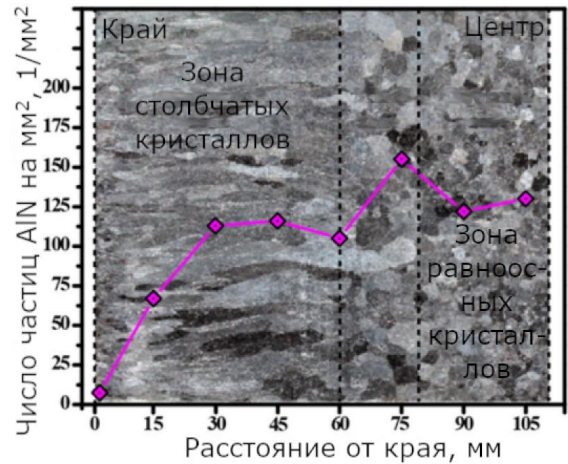


а

б



в



г

а, б, в – микроструктура непрерывнолитых слябов; г – численное распределение частиц по зонам сляба ЭАС; а – зона теплоотвода; б – зона столбчатых кристаллитов; в – зона равноосных кристаллитов

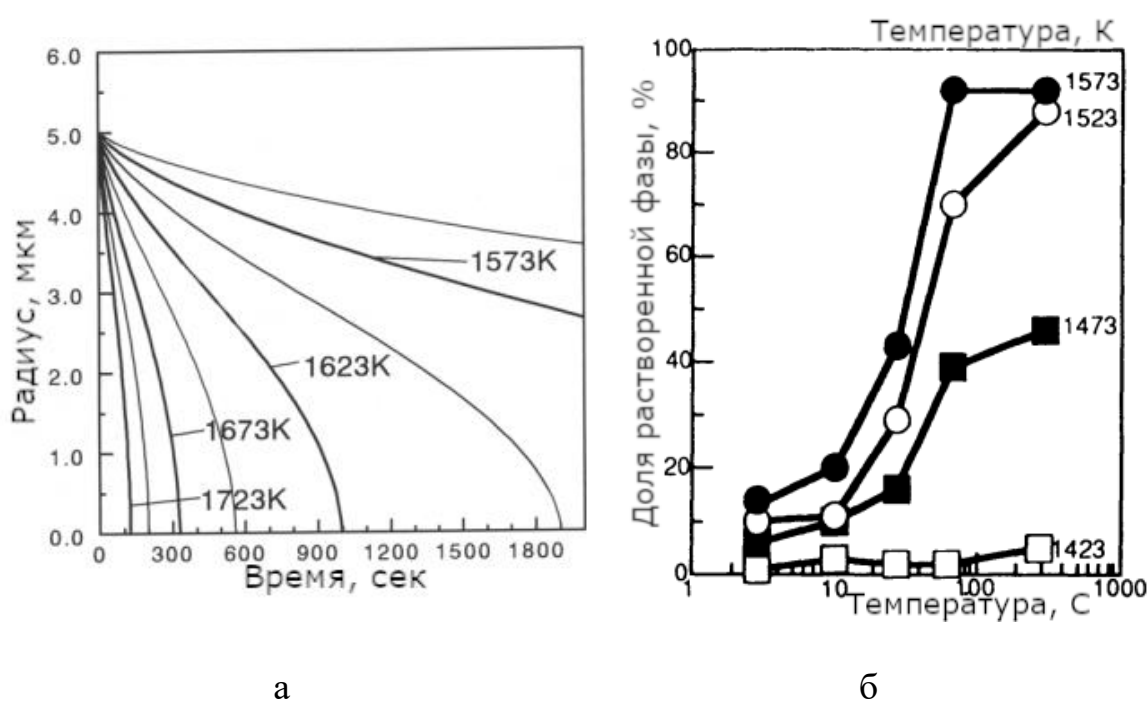
Рисунок 1.10 Распределение частиц AlN в микроструктуре и объеме сляба [29]

1.5.3 Высокотемпературный нагрев слэбов перед ГП

Перед ГП непрерывно-литые слэбы подвергаются нагреву на среднюю по сечению температуру 1250 °С, время выхода на целевую температуру составляет 3...4 часа.

Основной целью данной термической обработки является растворение выделившейся при ПР ИФ. Этот процесс является предпосылкой её равномерного и мелкодисперсного выделения в ходе ГП по всей длине, ширине и толщине полосы. Помимо вышесказанного, кратковременный нагрев слэбов оказывает влияние на текстуру слэба через уменьшение размеров исходного зерна и статической рекристаллизации в α -фазе в ходе ГП.

Согласно результатам работы [30] изменение времени нагрева и конечной температуры слэба влияет на интенсивность растворения ИФ (рисунок 1.11). Таким образом, при недостаточном нагреве слэба перед ГП возможен случай неполного растворения частиц ИФ, выделившихся при кристаллизации слэба, что отрицательно влияет на плотность ИФ и, следовательно, на протекание процесса ВР.



а – размер; б – доля

Рисунок 1.11 Изменение параметров растворенной ИФ в зависимости от характеристик высокотемпературного нагрева [30]

1.5.4 Горячая прокатка ЭАС

Высокотемпературная деформация является обязательной операцией в производстве любой листовой стали. Однако, если для большинства

углеродистых и малоуглеродистых сталей она заключается в основном в изменении геометрических размеров металла: от толстого сляба до относительно тонкой полосы, то для ЭАС ГП – это процесс, в ходе которого закладываются все основные структурные и текстурные предпосылки, определяющие в итоге высокие магнитные свойства готовой ЭАС.

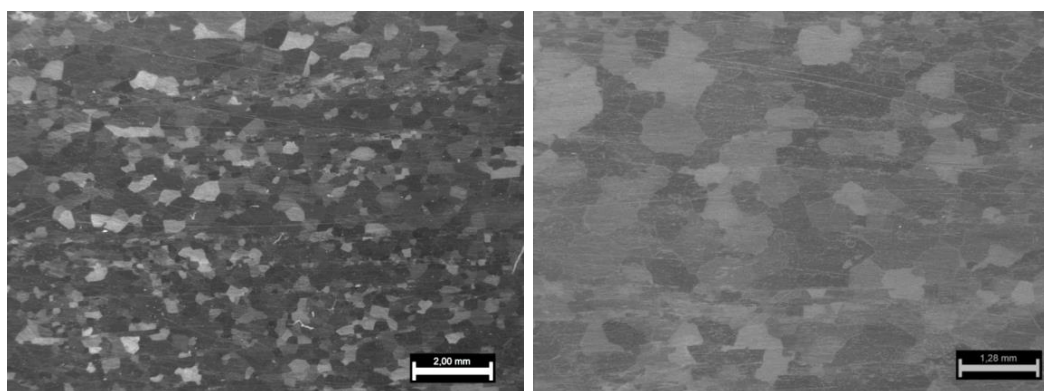
ГП полос осуществляют на непрерывных или полунепрерывных полосовых станах по определенному температурно-скоростному режиму и при оптимальных энергосиловых параметрах, обеспечивающих наиболее благоприятные значения напряжений сжатия и растяжения, условия сохранения сплошности металла при обработке и формировании структуры.

Одной из задач ГП является обеспечение эффективной прокатываемости (высокая пластичность и низкое сопротивление деформации), а другой – получение необходимой структуры и определенных механических характеристик стали после ГП [4 ; 31 ; 32].

1.5.4.1 Микроструктура черновой ГП

При черновой горячей деформации в первых пропусках литая структура сляба разрушается при обжатии, равном 50...60 %; столбчатые кристаллы измельчаются и формируется новая структура из равноосных зерен размером до 3,0 мм (рисунок 1.12), иногда наблюдаются строчки более крупных зерен, наличие которых обусловлено неравномерностью фазового состава стали при температурах ГП и зависит от условий прокатки и режима деформации.

В черновых пропусках прокатки процессы рекристаллизации вследствие высоких температур и высокой скорости их протекания успевают завершиться за время пауз между пропусками. Поэтому структура стали характеризуется в основном однородными по величине и равноосными зернами (рисунок 1.12) с текстурой рекристаллизации [31 ; 32 ; 33].



а

б

а – 0,035 мас. % С; б – 0,025 мас. % С

Рисунок 1.12 Микроструктура ЭАС после черновой прокатки с различным содержанием углерода [33]

1.5.4.2 Микроструктура чистовой ГП

В ходе дальнейшей прокатки полос до конечной толщины 2,0...2,8 мм возникает сильно выраженная неоднородность структуры по толщине и ширине полос: в центральных слоях – вытянутые деформированные зерна; в поверхностных – рекристаллизованные равноосные. Средний диаметр зерна в плоскости прокатки составляет 80...110 мкм (рисунок 1.13).

Неравномерность структуры после прокатки появляется в результате одновременного воздействия нескольких факторов: распределения обжатию по проходам, изменения температуры в течение прокатки и неравномерности температуры по толщине полосы.

В процессе чистовой ГП в очаге деформации поверхностные слои металла резко охлаждаются за счет интенсивного теплоотвода к более холодной поверхности валков, в результате чего деформация поверхностных слоев происходит при температурах ниже порога рекристаллизации. Повышение температуры поверхностных слоев полосы при выходе из валков за счет тепла внутренних слоев обеспечивает прохождение ПР. Важно отметить, по мере продвижения вглубь (по ширине) горячекатаной полосы размер рекристаллизованных кристаллитов увеличивается. Авторы работы [34] связывают это явление с изменением температуры по ширине полосы стали при ГП.

В центральных слоях полосы в результате сохранения их высокой температуры в ходе всей ГП релаксационные процессы проходят очень интенсивно, вследствие чего разупрочнение следует за деформацией практически без отставания. В этом случае энергетический уровень искажений структуры металла, накопленный ею к концу деформации, недостаточен для разупрочнения путем рекристаллизации, что приводит к развитию процессов полигонизации или возврата с образованием субструктуры. Этим и объясняется вытянутость зерен после прокатки даже при высоких температурах, а также наличие полигонизованной структуры и текстуры деформации в средних слоях полосы [4 ; 31 ; 32].

Ряд исследований [33 ; 34 ; 35] показал, что преимущественная ориентировка зерен в подповерхностной области горячекатаной полосы также, как и структура, сильно изменяется вдоль поперечного сечению заготовки.

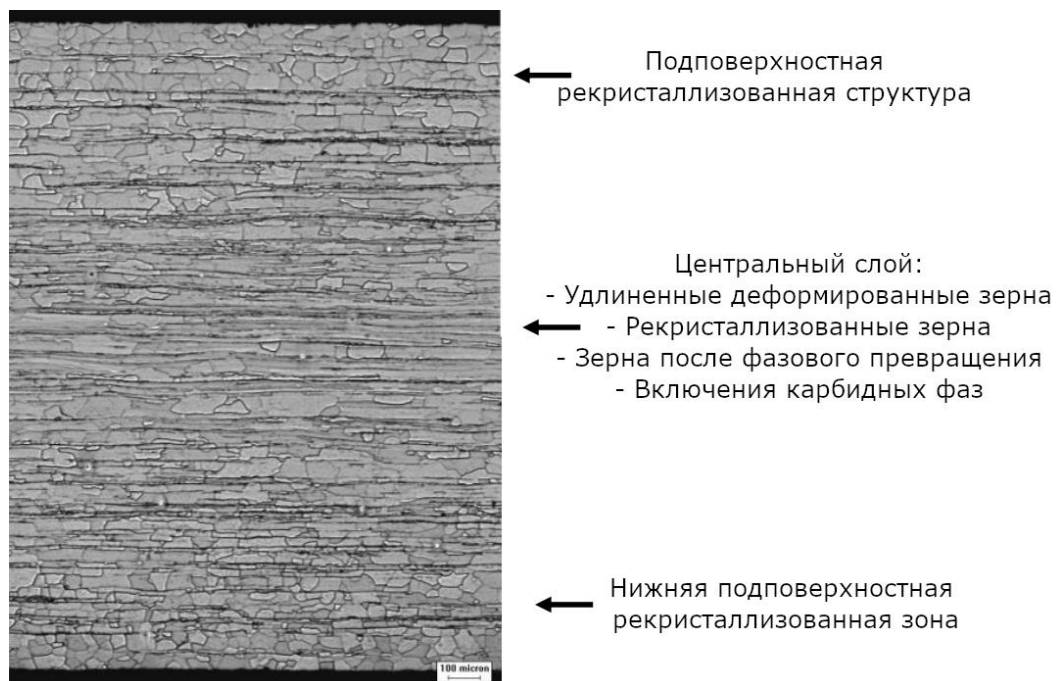


Рисунок 1.13 Схема расположения различных зон микроструктуры полосы ЭАС после чистовой ГП [27]

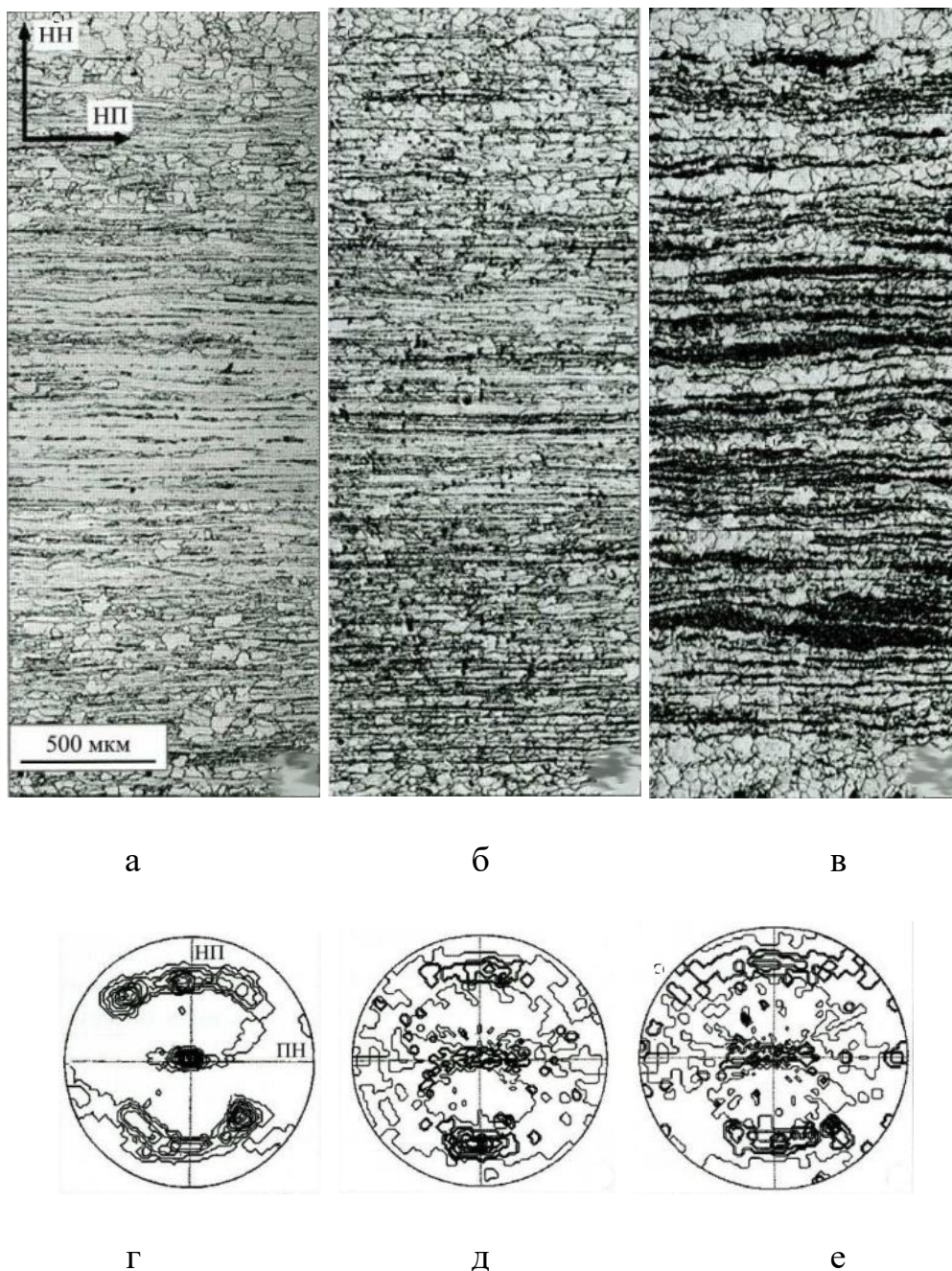
1.5.4.3 Формирование текстуры полосы ЭАС в ходе ГП

Выраженная кристаллографическая текстура формируется в ЭАС в процессе ГП вследствие направленного силового воздействия на материал.

Текстура подповерхностного слоя горячекатаного проката ЭАС состоит из компонент $\{110\}\langle 001\rangle$, $\{110\}\langle 112\rangle$ и при этом слабо зависит от температуры, степени обжатия и других параметров обработки. Ориентировка $\{110\}\langle 001\rangle$ является основной компонентой поверхностной текстуры деформации. В целом деформационная поверхностная текстура ЭАС совпадает с текстурой сдвига [36]. Центральная область полосы ЭАС независимо от параметров ГП всегда представлена следующими компонентами $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 111\rangle$ и соответствует текстуре ХП металлов с ОЦК-решеткой [36]. Компоненты текстур сдвига и прокатки оказываются повернутыми на 90° относительно друг друга вокруг ПН (рисунок 1.14).

Причины изменения преимущественных ориентировок полосы заключаются в различных напряженных состояниях металла по поперечному сечению, а также протекающем в ходе ГП фазовой перекристаллизации. Две зеркально симметричные подповерхностные зоны проходят деформацию в условиях несколько иной, нежели центральная зона. В них, помимо нормальных сжимающих напряжений, присутствуют также и тангенциальные растягивающие напряжения, возникающие в результате действия сил трения со стороны поверхности прокатных валков. Если сила трения, являющаяся практически постоянной в условиях отсутствия смазки при прокатке, соизмерима по величине с силой давления на металл (обжатия до 40 %), она

существенно изменяет напряженное состояние. Происходит отклонение направления действия результирующих напряжений от нормали к плоскости прокатки, вызывающее вслед за этим изменение текстуры подповерхностных слоев полосы с $\{100\}$ на $\{110\}$ (т. е. поворот текстуры в кристаллах на 90° вокруг оси, перпендикулярной к направлению прокатки, лежащей в плоскости прокатки).



а–в – микроструктура подката по всей толщине полосы; г–е – ППФ $\{110\}$, полученные с НН с горизонта $1/8$ толщины полосы; а, г – 0,024 мас. % С; б, д – 0,038 мас. % С; в, е – 0,062 мас. % С

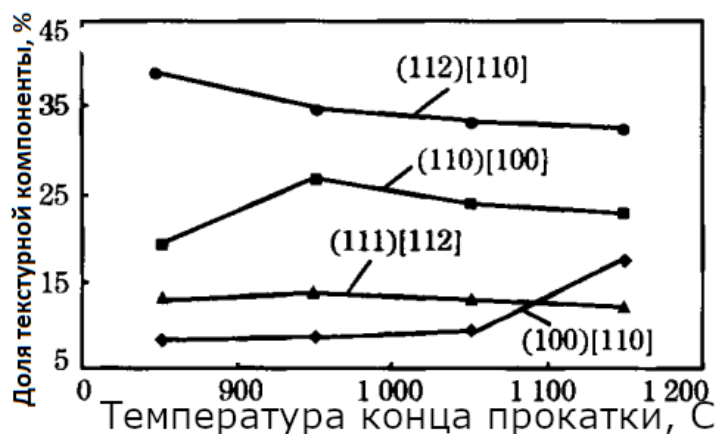
Рисунок 1.14 Микроструктура и текстура ГП ЭАС с различным содержанием углерода [37]

Наконец, узкие поверхностные зоны рекристаллизованных зерен имеют место на поверхности полосы при любых условиях прокатки, а наличие в их текстуре некоторого количества рассеянной ребровой ориентации объясняется постоянным присутствием тангенциального напряжения, вызывающего поворот текстуры при температуре ниже температуры начала рекристаллизации. Последующий разогрев после выхода металла из очага деформации за счет тепла внутренних его слоев приводит к быстрому повышению температуры поверхностных слоев, а также к интенсивному развитию рекристаллизационных процессов, приводящих к сильному рассеянию текстуры, в том числе и к ориентации $\{110\}$ [37].

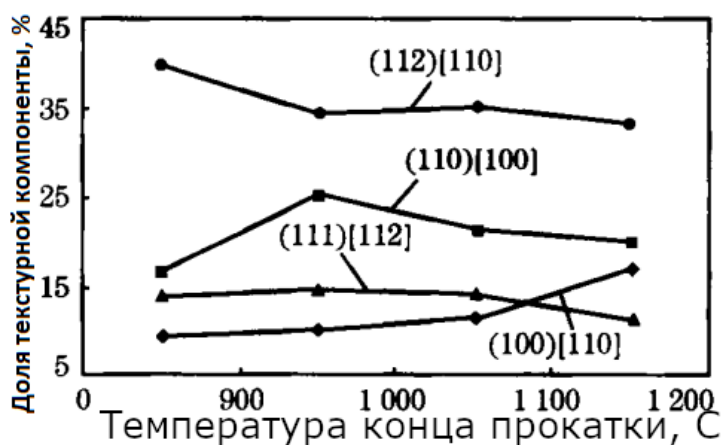
В ЭАС при любом варианте производства после выплавки содержится 0,02...0,06 мас. % углерода. При содержании углерода более 0,02 мас. % в температурном интервале чистовой ГП (1200...900 °С) в стали образуется аустенит, наличие которого, во-первых, уменьшает долю ферритной фазы, и, во-вторых, в условиях постоянного снижения температуры приводит к протеканию фазовой перекристаллизации ($\gamma \leftrightarrow \alpha$), сопровождаемой фазовым наклепом. Оба фактора приводят к рассеянию текстуры ГП. Следует отметить, горячекатаный подкат, из которого производится ЭАС методом МПИ, содержит максимальное количество углерода – 0,05...0,06 мас. %. Влияние углерода на формирование структуры и текстуры ЭАС показано на рисунке 1.14 [37].

Получение острой ребровой ориентации в подповерхностных зонах горячекатаного подката ЭАС является принципиально важным с точки зрения изготовления стали с высокими магнитными свойствами, поскольку именно в этих горизонтах полосы начинается аномальный рост зерен с совершенной текстурой $\{110\}$ во время ВТО. Исследование [38] показывает изменение текстурных компонент в ЭАС разных методов ингибирования в зависимости от температуры конца ГП (рисунок 1.15). Авторы говорят о снижении компоненты $(110)[100]$ по всей высоте листа при понижении температуры конца ГП в связи с замедлением рекристаллизационных процессов.

Как было сказано выше, кристаллиты с острой ребровой текстурой в подповерхностном слое полосы ЭАС являются источниками аномального роста зерна в ходе ВР. Однако этот процесс невозможен без наличия в металле ИФ определенной размерности и плотности.



а



б

а – ИФ AlN; б – ИФ MnS

Рисунок 1.15 Доля различных текстурных компонент в зависимости от температуры конца прокатки в поперечном сечении полосы [38]

1.5.4.4 Выделение ИФ в ходе ГП

Температура гомогенизирующего отжига непрерывнолитых слябов должна обеспечивать полное растворение ИФ, кристаллизовавшихся в ходе охлаждения сляба. При дальнейшей ГП ранее растворенные вторые фазы (в том числе ингибиторные) выделяются по листу ЭАС.

Помимо основной ИФ (AlN), играющей ключевую роль в протекании процесса ВР, в Cu-AlN варианте производства и МПИ во время ГП образуются ряд других фаз: α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, Si_{11,5}N₅O_{0,5}, (Si,Mn)N, (Al,Si)N [39 ; 40 ; 41]. Некоторые из них растворяются/покидают полосу в ходе дальнейших технологических операций.

При охлаждении металла в процессе ГП происходит распад участков аустенита, вследствие достаточно высоких скоростей охлаждения полосы

после прокатки избыточный по отношению к ферриту азот не успевает продиффундировать на значительные расстояния. Основная его часть остается зафиксированной в продуктах распада аустенита – в твердом α -растворе (в виде сегрегаций), в метастабильных нитридах кремния Si_3N_4 , образование которых статистически гораздо более вероятно, чем AlN , а также некоторая часть азота может легировать цементит (Fe_3CN).

Большая растворимость азота в аустените по сравнению с ферритом приводит к неравномерному распределению этого элемента по объему металла после завершения ГП. При средней объемной плотности частиц $2\text{--}4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в металле наблюдаются области существенно отличающиеся по количеству выделений, соответственно, характеризующиеся объемной плотностью частиц $0,3\text{--}0,7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $8\text{--}12 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Причем количество мест с повышенной концентрацией выделений на порядок меньше чем количество мест с минимальной плотностью вторых фаз. Весьма вероятно, что максимальная объемная плотность дисперсной фазы приходится на участки продуктов распада аустенита, а минимальная – на α -фазу, существовавшую в процессе ГП [42].

Таким образом, после чистой ГП микроструктура полосы ЭАС характеризуется участками рекристаллизованных зерен ((110)[001]) в поверхностных и подповерхностных слоях и участками полигонизованных зерен ((112)[110]) в центральной части полосы. Частицы AlN после ГП также распределены неравномерно: в местах бывшего аустенита их концентрация повышена.

1.5.5 Формирование микроструктуры и текстуры ЭАС в ходе ХП

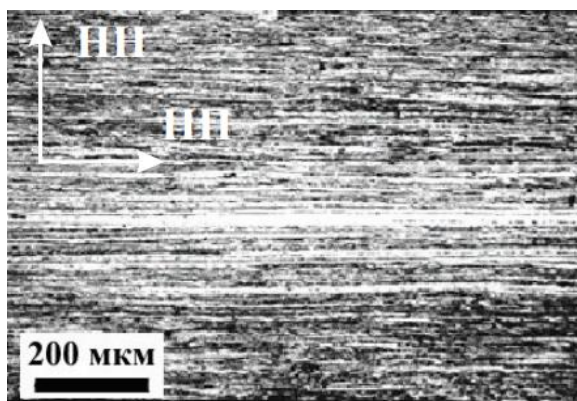
Целью ХП является равномерное утонение до необходимой или возможной толщины и получение хороших плоскостных характеристик полосы. Так, для двухстадийной ХП, разделенной ОО, характерной для схемы производства ЭАС Cu-AlN варианта, величина обжатия при первой ХП составляет $50\text{--}60\%$, при второй ХП равна $50\text{--}63\%$ (рисунок 1.16). В случаях варианта МПИ используется однократная ХП со степенью обжатия более 88% [4].

Важнейшим следствием пластической деформации поликристаллов является появление в них той или иной степени анизотропии свойств, так как под влиянием деформации беспорядочно ориентированные в начале зерна приобретают преимущественную кристаллографическую ориентировку, которую называют текстурой. То есть основные изменения вызваны тем, что каждый кристаллит поликристалла ориентирован в пространстве, а значит, и по отношению к внешним силам иначе, чем окружающие его соседние кристаллиты, от которых он отделен границами зерен [4].

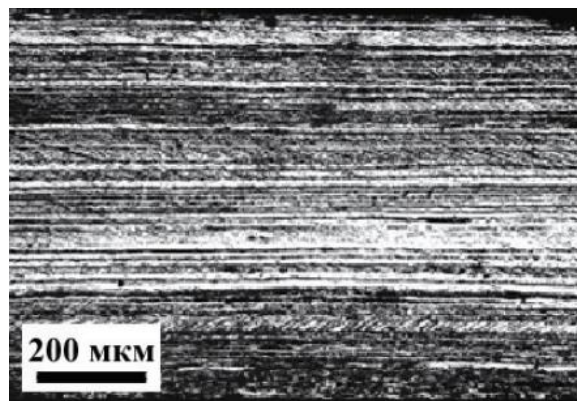
Поэтому, даже в том случае, когда поликристалл подвергается действию внешних напряжений наиболее простых по характеру анизотропии, например, одноосному растяжению, в разных кристаллитах скольжение начинается не

одновременно и идет по системам скольжения, различно ориентированным в пространстве. Следовательно, и изменение размеров (удлинение) у разных кристаллитов неодинаково в разных направлениях. По этой причине каждый кристаллит испытывает, помимо воздействия внешних сил, воздействие от соседних с ним кристаллитов, не совпадающее по направлению с первым [4].

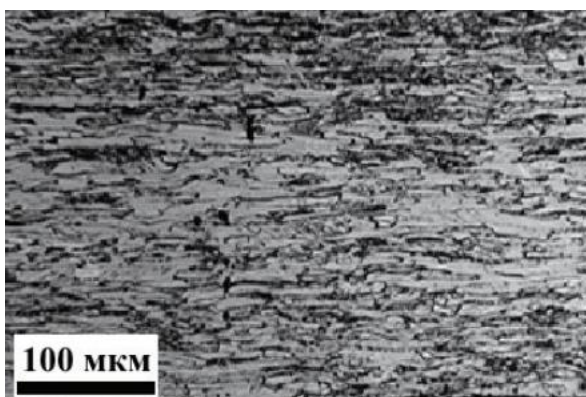
Авторы работы [43] продемонстрировали (рисунок 1.17) изменение текстуры полосы ЭАС после однократной прокатки с различными степенями обжатия.



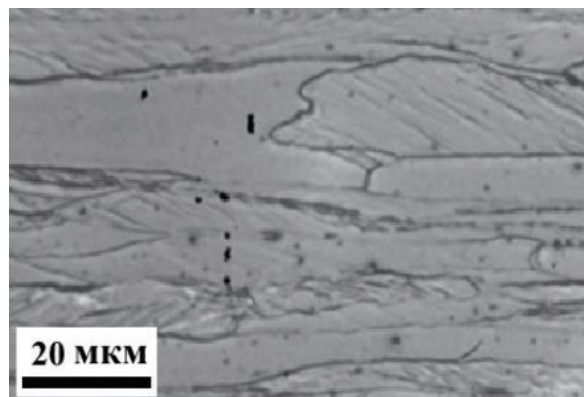
а



б



в



г

а, б – прокатка с 2,5 до 0,65 мм; в, г – прокатка с 0,65 до 0,30 мм

Рисунок 1.16 Микроструктура технического сплава Fe-3%Si после ХП [4]

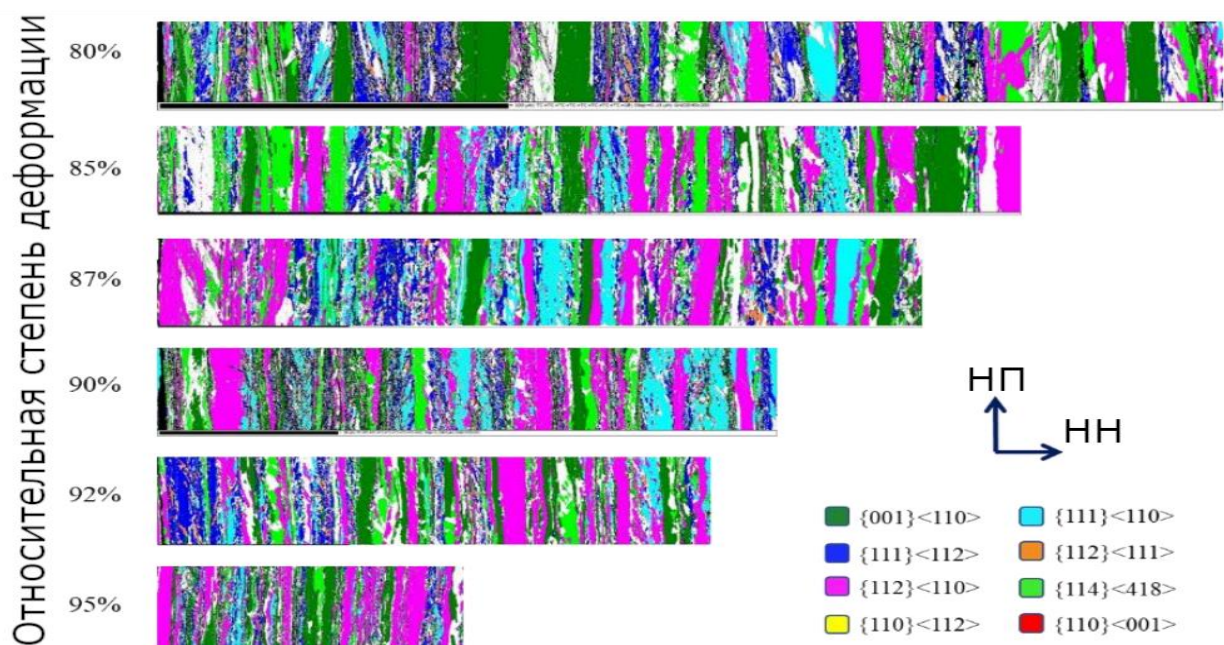


Рисунок 1.17 Распределение текстурных компонент ЭАС после однократной ХП с различной степенью обжатия [43]

1.5.5.1 Текстурные преобразования в ходе деформации скольжением

Деформация скольжением неоднородна по сечению полосы и различна от зерна к зерну, так же можно охарактеризовать ячеистую структуру (структура, формирующаяся при увеличении плотности дислокаций одного знака) и отдельные мезоструктурные составляющие: деформационные полосы, переходные полосы, полосы сдвига и т. д. – данные элементы микроструктуры вносят свой вклад в общую картину текстуры полосы ЭАС после ХП.

Основные текстурные компоненты после ХП (деформация скольжением) незначительно различаются в пределах прокатываемых сталей. Согласно работе [44] текстура холодной деформации должна состоять из компонент $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$.

Как было сказано выше, преимущественная ориентация кристаллитов после ГП характеризуется двумя основными компонентами: $\{110\}\langle 001\rangle$ в поверхностных и подповерхностных слоях и $\{110\}\langle 112\rangle$ в центральной части толщины полосы. В исследовании [45] показано влияние степеней деформации на различные текстурные компоненты в ОЦК металлах.

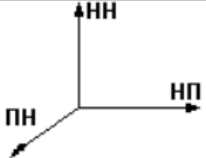
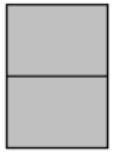
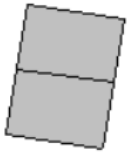
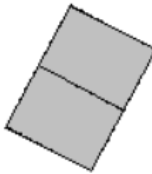
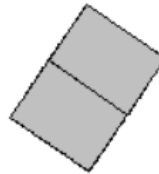
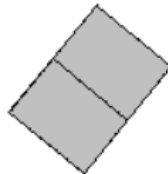
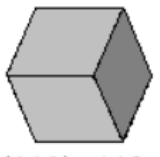
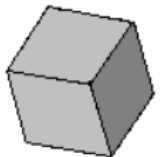
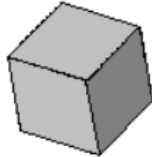
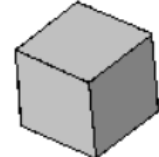
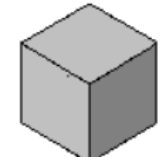
Деформация с большими степенями при ХП ОЦК монокристаллов приводит к ориентировкам, соответствующим основным типам текстур для ОЦК металлов, а именно: $(001)[110]$, двум ориентировкам из семейства $\{112\}\langle 110\rangle$, двум ориентациям из семейства $\{111\}\langle 110\rangle$ и двум ориентациям из семейства $\{111\}\langle 112\rangle$ (таблица 1.2). Данные ориентировки являются стабильными в том смысле, что при их деформации существуют системы скольжения, действие которых приводит к взаимно противоположным

поворотам решетки, т. е. данные системы уравнивают друг друга с сохранением ориентации решетки отдельного монокристалла (зерна). Интересным фактом является то, что $(001)[100]$ и $(110)[110]$ не появляются, как результат переориентации монокристалла любой исходной ориентировки и могут быть получены только путем их сохранения [44].

Также важно отметить с точки зрения реализации текстурной наследственности в ЭАС, что ориентировки $\{110\}\langle 001\rangle \pm \lambda$ (λ до 16°) при холодной деформации переориентируется в ориентировки $\{111\}\langle 112\rangle$, а ориентировка $\{110\}\langle 001\rangle \pm \lambda$ (λ от 16° до 35°) переориентируется в практически идеальную $\{111\}\langle 110\rangle$ [44].

Таким образом, при деформациях, осуществляемых преимущественно за счет скольжения дислокаций в текстуре поверхности наблюдаются те же ориентировки, что и в центральной. При этом в поверхностной области более выраженными являются ориентировки $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$ [44].

Таблица 1.2 Результаты численных расчетов переориентации ОЦК-решетки в процессе ХП в виде ориентации элементарных ячеек [44]

	Степень деформации, %			
	10	30	50	> 70
 $\{110\}\langle 001\rangle$				
 $\{110\}\langle 113\rangle$				

1.5.5.2 Текстурные преобразования в ходе деформации сдвигом

Среди мезоструктурных элементов особое место занимают полосы сдвига (ПС), являющиеся областями локализации деформации. Ряд авторов [45 ; 46 ; 47] подтверждают гипотезу о доминирующем влиянии данного элемента на формирование конечной текстуры и, соответственно, свойств ЭАС.

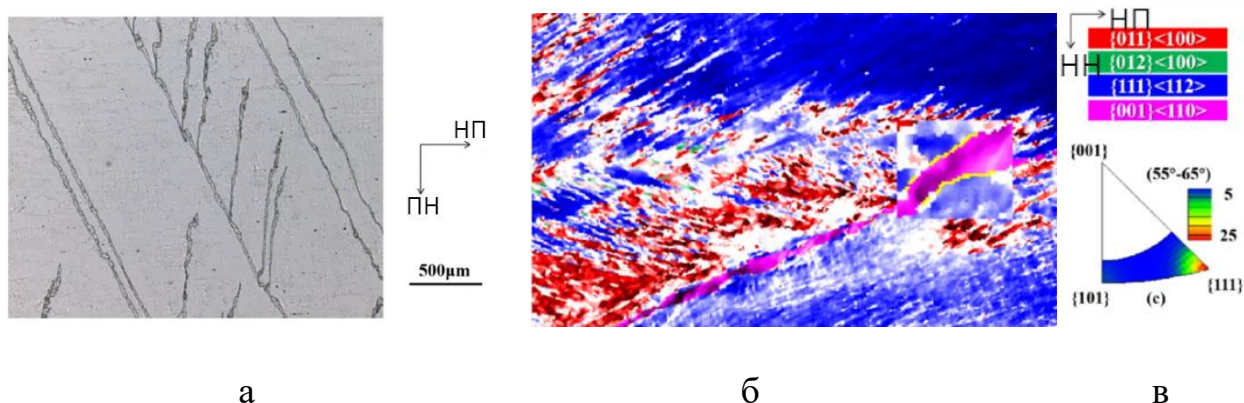
Полосы сдвига характерны для деформированных со степенью более 30 % тугоплавких ОЦК-металлов (α -Fe, β -Ti, β -Zr, Cr, Mo, W и т.п.). Образование ПС связано с увеличением плотности дислокаций и постепенным затруднением их скольжения. Особенностью ПС является не только наличие

необходимой для высоких свойств ЭАС ориентировки $\{110\}\langle 001\rangle$, но и формирование так называемой специальной границы с соседними зернами.

Специальными границами называют границы между кристаллитами в поликристаллических телах, которые обладают уникальным атомным строением, что меняет их энергию и способность к движению в ходе рекристаллизации [48].

В дальнейшем при ВТО ЭАС некоторые специальные границы проявляют повышенную подвижность при процессах рекристаллизации – это способствует аномальному росту зерен с ребровой ориентацией, поэтому их формирование при ХП является обязательным.

К специальным относятся границы решетки совпадающих узлов (PCY). PCY-границам присуще наличие общего атома у формирующих границу кристаллитов через некоторый интервал. По этому признаку принято наименование PCY границ как Σn , где n – номер атома, который принадлежит обоим решеткам. Например, PC, формирующиеся при ХП в зернах ориентации $\{111\}\langle 112\rangle$ имеют PCY границу $\Sigma 9$: каждый 9 атом границы принадлежит как решетки матрицы ($\{111\}\langle 112\rangle$), так и решетки PC ($\{110\}\langle 001\rangle$) (рисунок 1.18).



а – СЭМ, вертикальные параллельные полосы $\{110\}\langle 001\rangle$ в матрице $\{111\}\langle 112\rangle$; б – изображение PC в ориентационном контрасте; в – цветовая идентификация ориентировок и обратная полюсная фигура (ОПФ)

Рисунок 1.18 Микроструктура ЭАС толщиной 0,075 мм после однократной ХП [47]

PC формируются не во всех ориентировках ХП, а также зависят от ориентации кристаллита, в которых они образуются. Помимо $\Sigma 9$ при ХП ЭАС формируется PC с границами $\Sigma 5$, характерными ориентировками в которых являются $\{112\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 110\rangle$.

Как было сказано выше, образование PC с благоприятной Госсовской ориентировкой возможно при степенях обжатия более 30...60 %. Исследователи в работах [43 ; 49 ; 50] показали заметное снижение доли зерен с ориентировкой $(110)[001]$ в микроструктуре с увеличением степени обжатия

полосы. Данные выводы подтверждаются как для однократной ХП ($\varepsilon_1 > 90 \%$), используемой в МПИ производства, так и для двукратной ХП ($\varepsilon_2 > 60 \%$) характерной для Cu-AlN варианта производства.

1.5.5.3 Вторые фазы при ХП

После ГП распределение вторых фаз по толщине листа является неравномерным. В местах бывшего аустенита концентрация азота значительно выше, что связано с повышенной растворимостью этого элемента в ГЦК решетке. При полиморфном превращении излишки азота кристаллизуются в нитриды кремния, железа, хрома и алюминия. При этом частицы AlN, являющиеся ИФ, зарождаются не так интенсивно, как, например, Si_3N_4 с высоким коэффициентом диффузии обоих образующих элементов.

При ХП происходит заметное утонение полосы, сопровождающееся нагревом металла до температур 200...250 °С. При таких температурах какое-либо диффузионное перемещение «несхваченных» в фазу атомов Al или N маловероятно, это исключает возможность равномерного перераспределения этих элементов по полосе. С уменьшением толщины полосы ЭАС происходит пропорциональное уменьшение областей бывшего аустенита, богатых нитридами. Таким образом, после однократной ХП вторые фазы распределены по толщине также неравномерно (МПИ).

Наличие промежуточного ОО при производстве Cu-AlN методом позволяет распределить по полосе нитриды, выделившиеся после ГП в интервале температур 790...860 °С. Дальнейшая ХП на конечную толщину практически не влияет на выделившиеся при ОО частицы.

Таким образом, ХП ЭАС необходима для получения полосы конечной толщины и появления в микроструктуре ПС с ориентировкой (110)[001], которые являются очагами AP зерна при ВР.

1.5.6 Роль ОО в формировании текстуры и структуры ЭАС

ОО ЭАС, также являющийся рекристаллизационным, необходим для снижения содержания углерода в металле и формирования необходимого уровня магнитных свойств [43 ; 51]. Помимо отрицательного влияния углерода на магнитные свойства готовой продукции этот элемент также формирует карбиды и карбонитриды Fe(C,N) и др., содержащие в себе необходимый для образования ИФ азот.

Помимо обезуглероживания и окисления полосы при ОО происходит процесс рекристаллизации (Р) – образование новых, свободных от дефектов зерен за счет движения большеугловых границ. Ранее деформированный металл имеет повышенную плотность дислокаций, при достижении определенной температуры возникают зародыши «бездефектных» зерен,

дальнейший рост которых обусловлен разницей в энергиях между новыми зернами и деформированной матрицей – ПР.

После завершения ПР в металле обычно происходит НР зерен или СР – равномерное увеличение среднего размера зерен ПР за счет поглощения более крупными кристаллитами сравнительно мелких. После рекристаллизации механические свойства материала полностью восстанавливаются. В ходе ПР также образуется текстура отжига (текстура ПР). Таким образом после ОО микроструктура стали представлена равноосными кристаллитами с образовавшимся поверхностным слоем оксидов кремния (рисунок 1.19).

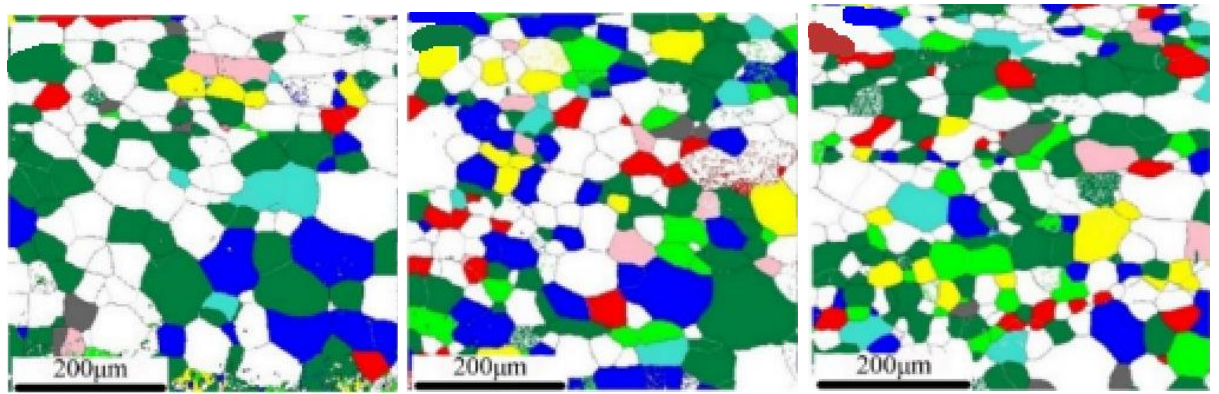
Как было сказано выше, после ПР в полосе ЭАС формируется текстура отжига. В работах [43 ; 51] изучены текстурные компоненты, присутствующие в полосе ЭАС после двукратной (Cu-AlN вариант производства, рисунок 1.19) и после однократной прокатки (МПИ, рисунок 1.20).

В процессе рекристаллизации поверхностного слоя ЭАС формируется текстура, повторяющая текстуру деформации. Особенно выделяются следующие ориентировки: $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$. Также по завершении рекристаллизации в материале наблюдается небольшое количество ориентировки $\{110\}\langle 001\rangle$ со степенью рассеяния до 16° вокруг НН и сильно рассеянных ориентировок, близких к $\{411\}\langle 148\rangle$ (рисунок 1.19).

Заметно уменьшение кристаллитов с ориентировкой $\{112\}\langle 110\rangle$ и увеличением $\{111\}\langle 112\rangle$. В работе [43] исследовано влияние скорости нагрева ОО после первой прокатки (Cu-AlN вариант) на текстуру и границы кристаллитов. С увеличением скорости нагрева уменьшается средний размер кристаллитов (менее 15 мкм при 30 °С/с), основными текстурными компонентами по толщине полосы являются $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$. Формирующиеся зерна с Госсовской ориентировкой имеют границы $\Sigma 9$ с описанными выше компонентами, что является ключевым фактором АН $\{110\}\langle 001\rangle$ зерен при ВР. Наибольшее количество зерен с ориентировкой $\{111\}\langle 112\rangle$ зарегистрировано при скорости нагрева 25 °С/с и выше. Также повышение скорости нагрева увеличивает долю $\Sigma 9$ границ в полосе.

В исследованиях [51 ; 52 ; 53] изучены структура и текстура ЭАС (МПИ) после различного времени выдержки в ходе ОО (рисунок 1.20).

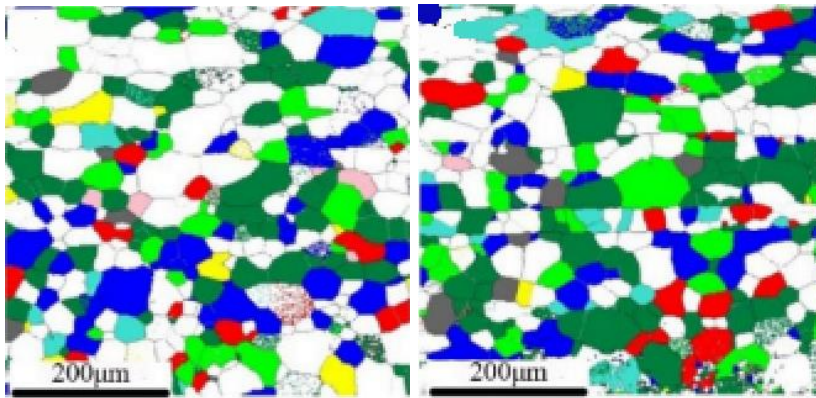
Результаты исследования влияния времени выдержки при ОО на текстурные компоненты ЭАС МПИ похожи на результаты, описанные для промежуточного ОО в Cu-AlN методе производства. Основными компонентами также являются $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$, однако в данном случае интенсивнее проявляется компонента $\{111\}\langle 110\rangle$. По окончании ОО большинство Госсовских зерен в полосе ЭАС окружено ориентировками $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$ с границами, близкими к $\Sigma 9$



а

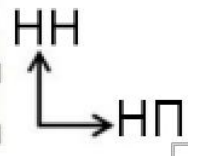
б

в



г

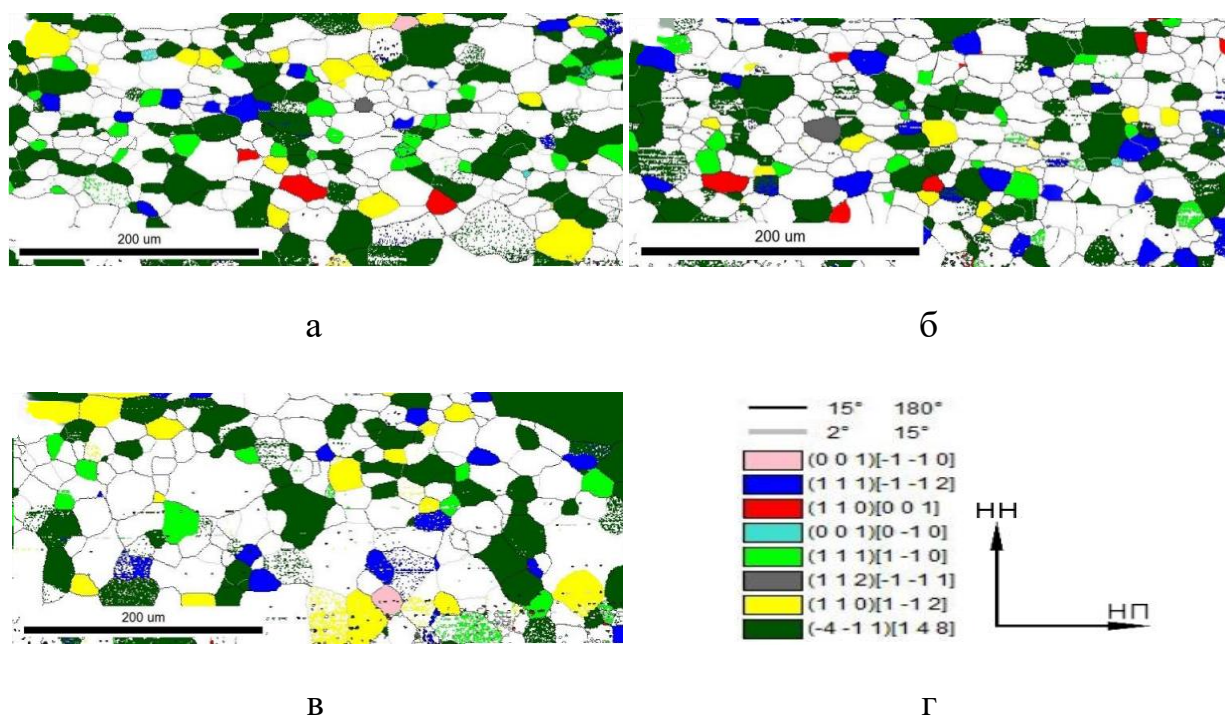
д



е

а – 10 °C/с; б – 15 °C/с; в – 20 °C/с; г – 25 °C/с; д – 30 °C/с; е – легенда

Рисунок 1.19 Ориентационные карты с несколькими подцветенными ориентировками после промежуточного обезуглероживания с различными температурами нагрева [43]

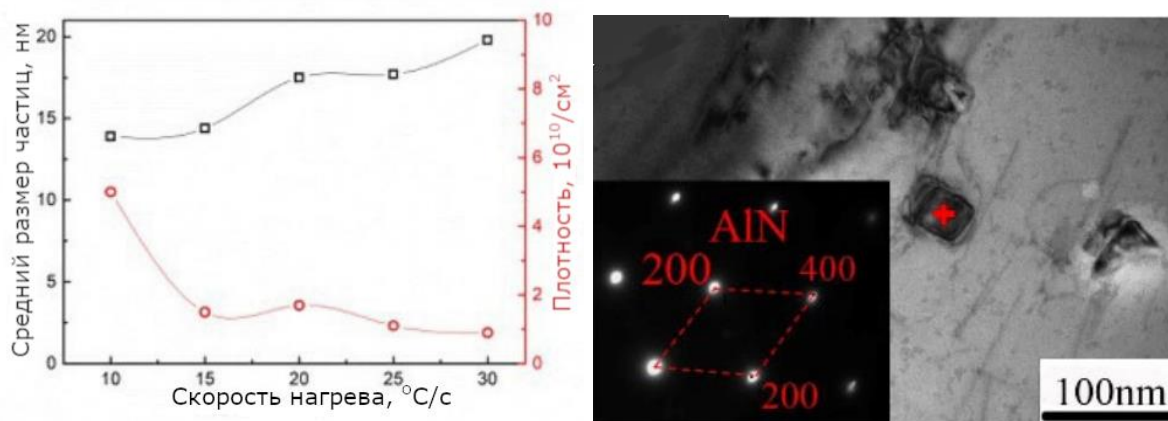


а – 3 мин.; б – 5 мин.; в – 7 мин.; г – легенда

Рисунок 1.20 Ориентационные карты ЭАС после ОО (850 °С) с различными выдержками [43]

Вторые фазы при ОО растворяются в ходе нагрева и высокотемпературной выдержки, после чего выделяются в матрице при охлаждении. С повышением скорости нагрева сокращается время нагрева, что может привести к недостаточной растворимости ранее выделившихся вторых фаз. Это приводит к уменьшению объема и равномерности выделения частиц ингибитора (рисунок 1.21).

После промежуточного отжига ИФ (AlN, MnS) малого размера равномерно выделяется в матрице ЭАС. Средний размер частиц, согласно [43] варьируется в пределах 14...20 нм, такой диаметр подходит под требования протекания ВР. На (рисунок 1.21, а) также заметно повышение среднего размера частиц ИФ с уменьшением их плотности, однако авторы утверждают, что такое уменьшение плотности не оказывает влияния на АР зерен. Важно отметить, вторые фазы, образованные в ходе ГП при температурах выше ОО не растворяются в ходе обезуглероживания, соответственно, не образуют ИФ и не участвуют в формировании будущего грунтового слоя.



а

б

а – изменение среднего размера ИФ и плотности в зависимости от скорости нагрева при ОО; изображение частицы AlN, б – полученные с помощью ПЭМ

Рисунок 1.21 Характеристики ИФ в ходе ОО [43]

1.5.7 Химико-термическая обработка ЭАС

Отжиг непрерывнолитых слябов перед ГП необходим для растворения неравномерно выделившихся при кристаллизации крупных нитридов и карбонитридов. В Cu-AlN варианте производства ЭАС нагрев до температур 1250...1300 °С позволяет достичь полного растворения вторых фаз с последующим их выделением в ходе ГП: такой метод называется врожденным ингибитором, так как вся ИФ выделяется в матрице благодаря снижению растворимости фазы с понижением температуры.

Авторами работ [52] был впервые предложен новый способ производства ЭАС с применением нормализационного отжига горячекатаных слябов при относительно низкой температуре (около 1150 °С) и ХТО (азотирование) между ОО и ВТО. Азотирование полосы ЭАС формирует «новый» ингибитор, участвующий в дальнейшем при ВТО. Такая ИФ называется приобретенной, а способ производства – методом приобретенного ингибитора (МПИ).

При производстве ЭАС МПИ азотирование является критически важным процессом, контролирующим объемную долю азота, проникающего диффузионным путем в полосу и формирующем AlN необходимых размеров. Азотирование проводится при температурах 750...800 °С в атмосфере 1...10 % аммиака. На поверхности полосы ЭАС при этом формируется оксидная пленка (рисунок 1.22).

ХТО может привести к увеличению среднего размера ранее рекристаллизованных зерен, а также к появлению укрупненных, относительно среднего размера, кристаллитов. Эти характеристики влияют на формирование острой текстуры при ВР [53 ; 54 ; 55 ; 56 ; 57 ; 58].

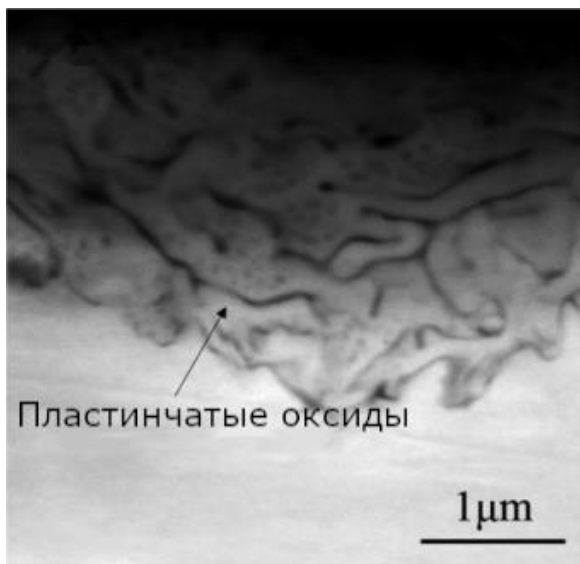
В работе [59] изучено влияние температуры ХТО на микроструктуру и текстуру полосы ЭАС. Средний размер зерен составляет 26...28 мкм с небольшой размерной гетерогенностью. Наибольшей объемной долей обладают зерна с ориентировкой $\{114\}\langle 481\rangle$, $\{001\}\langle 120\rangle$. ХТО при температурах 900...950 °С приводит к увеличению размера зерна на 1,1...1,6 мкм с заметным ростом отдельных зерен. При температурах 750...850 °С размер зерен, полнота обезуглероживания и насыщение полосы азотом являются оптимальными.

Введение ХТО японскими исследователями позволило получать высокопроницаемую сталь (ВПС), во всем мире именуемую НВ из-за высоких показателей магнитной индукции ($B_{800} > 1,92$ Тл). Такие значения достигаются благодаря высокой остроте текстуры готовой ЭАС.

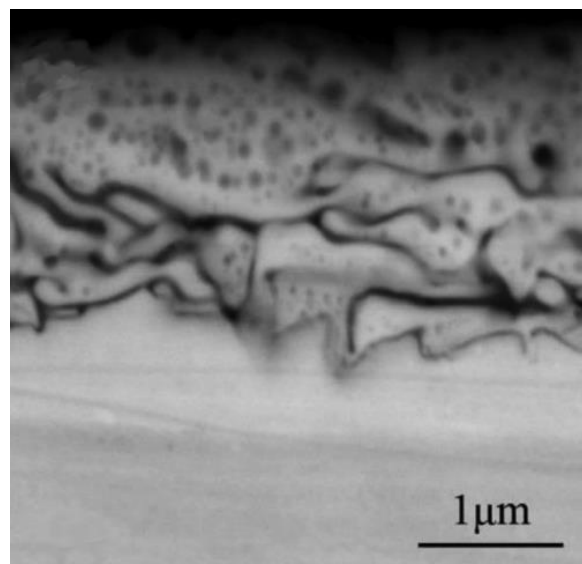
1.5.8 Высокотемпературный отжиг ЭАС

ВТО ЭАС является одним из заключительных процессов технологической цепи. Именно в ходе ВТО формируется преимущественно Госсовская ориентировка в полосе ЭАС, отвечающая за высокие показатели магнитной индукции.

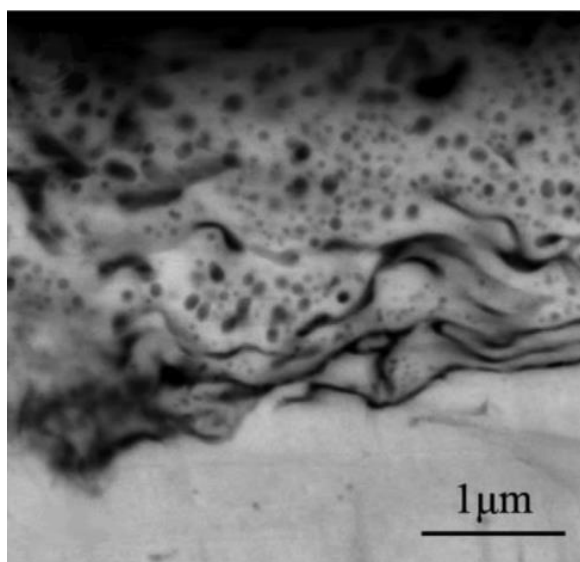
В процессе ВТО полоса ЭАС претерпевает ряд структурных и текстурных изменений. На начальных этапах нагрева полосы 20...600 °С происходят возврат и полигонизация, сопровождающиеся перераспределением точечных дефектов, а также частичной аннигиляции дислокаций. Дальнейший нагрев приводит к протеканию процесса рекристаллизации ранее деформированного металла (Cu-AlN метод) с образованием относительно бездефектной рекристаллизованной структуры. Повышение температуры приводит к последующему НР зерна (уменьшение зернограницной энергии, коалесценция кристаллитов), сопровождающийся коалесценцией (укрупнение больших и растворение мелких частиц AlN) ИФ. Нагрев до температур 1100...1160 °С приводит к протеканию ВР (растворение крупных частиц AlN, АР определенных кристаллитов), ответственный за получение крупных (10...40 мкм) зерен благоприятной ориентировки (110)[001]. В процессе высокотемпературной выдержки также удаляются примеси – азот, оставшийся после растворения частиц ИФ.



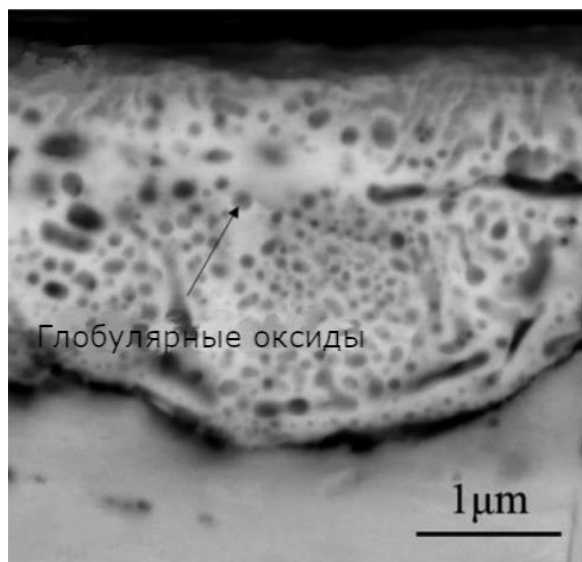
а



б



в



г

а – 0 с; б – 40 с; в – 90 с; г – 120 с

Рисунок 1.22 Микроструктура оксидного слоя после азотирования при температуре 750 °С с различной выдержкой [56]

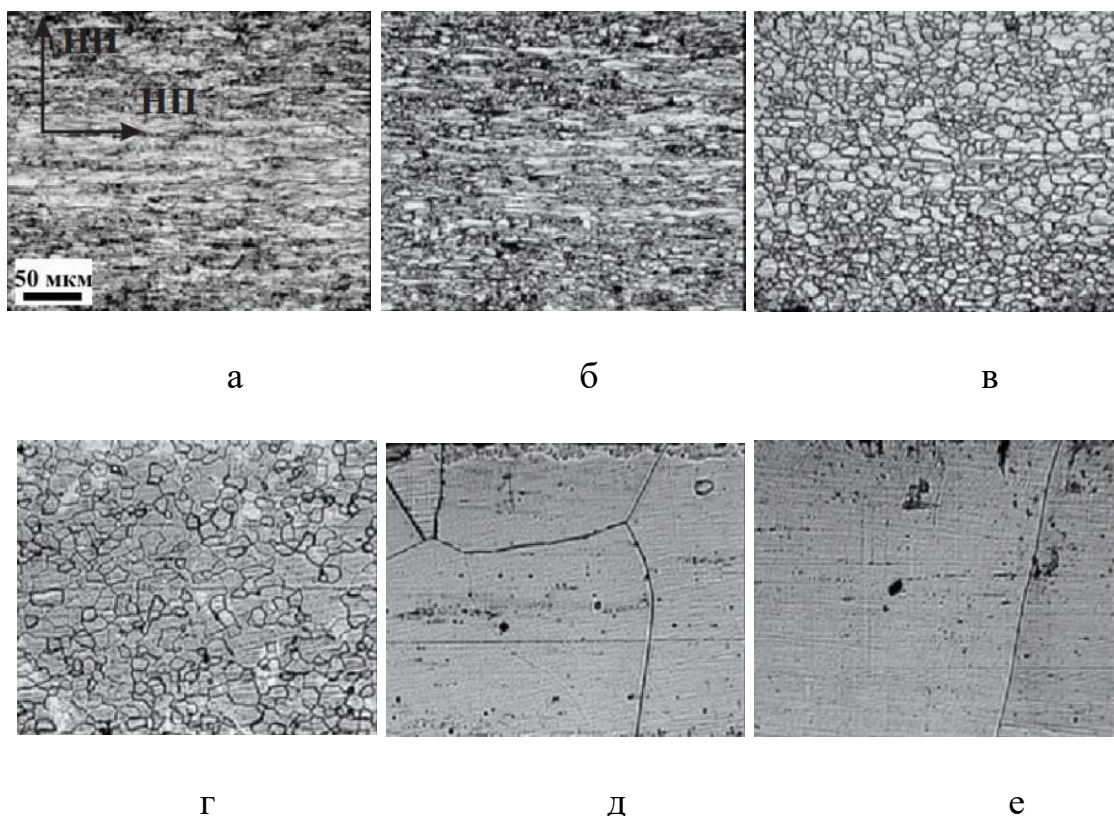
1.5.8.1 Структурные изменения ЭАС в ходе ВТО

ВТО является самым время-затратным процессом при производстве ЭАС обоими методами. Это связано с низкой скоростью нагрева металла в печах (15...20 °С/час), такой нагрев необходим для корректного протекания процесса ВР и равномерного прогрева рулонов в агрегатах ВТО. Полный

процесс ВТО занимает от 7 до 10 суток, что, помимо времени, также является затратным в экономическом плане [57 ; 58 ; 59].

Cu-AlN вариант производства включает двукратную ХП с промежуточным ОО, таким образом, перед ВТО металл, производимый по данной технологии имеет в структуре деформированные вытянутые зерна с высокой плотностью дислокаций. Как известно, рекристаллизация в заранее наклепанном металле протекает при заметно меньших температурах, из-за чего при производстве ЭАС таким методом, ВТО начинается с протекания процессов ПР (рисунок 1.23).

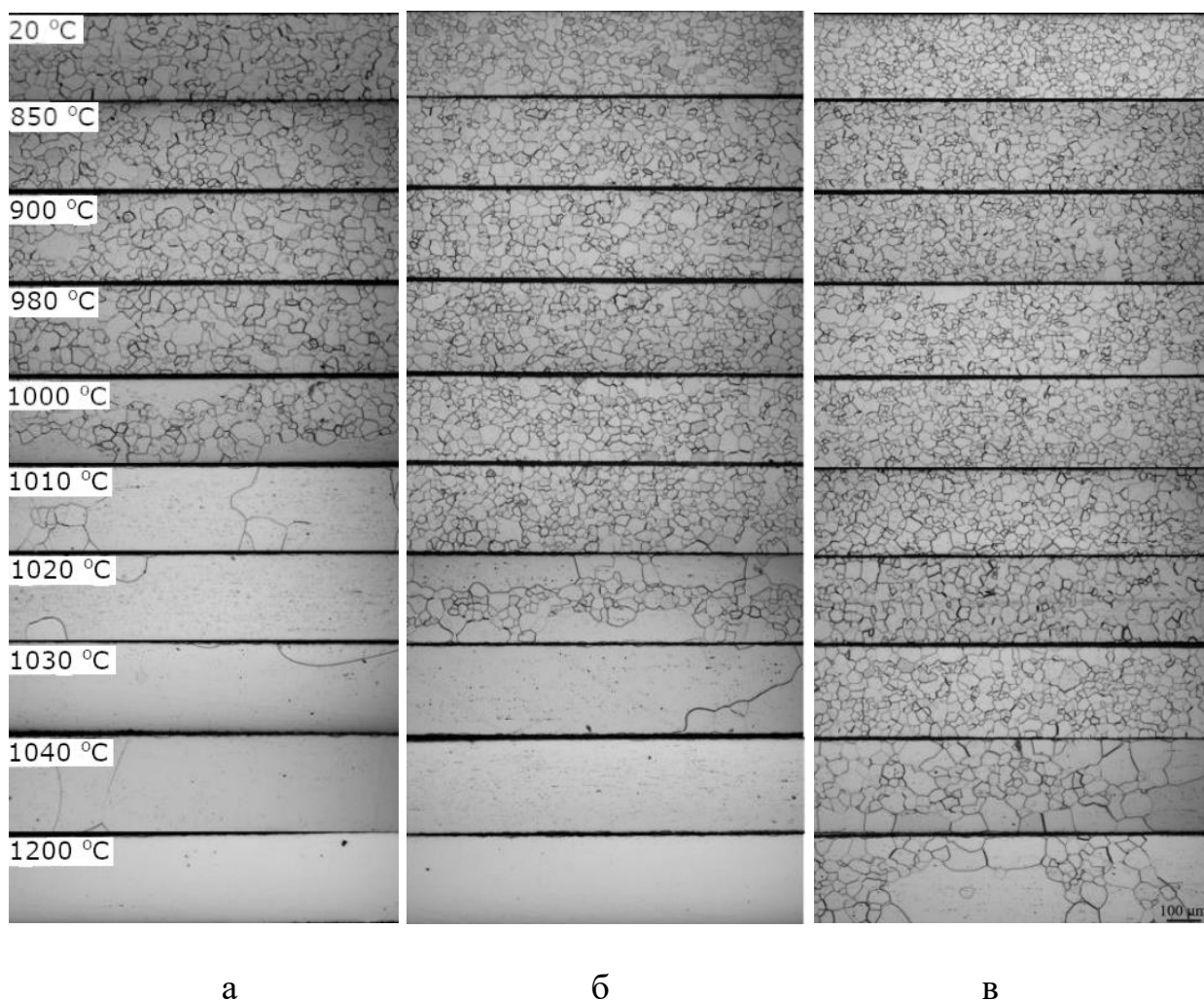
По достижению 1000 °С начинается селективный рост кристаллитов ориентировки (110)[001] и торможение роста зерен других ориентировок, этот процесс называется ВР, окончание которого характеризуется практически полным заполнением пространства металла сверхкрупными зернами с ориентировками $\{110\}\langle 001\rangle$ (совершенная текстура с максимальными магнитными свойствами). Авторами работ [47 ; 48 ; 49 ; 50] подтверждено, что на процесс ВР влияет не только единичное зерно с ориентировкой близкой к ребровой, но также соседние зерна, образующие с ним специальные разориентации – подвижные специальные границы близкие к $\Sigma 9$ или $\Sigma 5$.



а — ~500 °С, деформированная структура; б — ~600 °С, начало ПР; в — ~700 °С, завершение ПР, начало НР зерен; г — ~950 °С, начало рафинировки; д — ~1050 °С, незавершенная ВР; е — ~1150 °С, окончание ВР

Рисунок 1.23 Изменение микроструктуры ЭАС Cu-AlN варианта производства в процессе ВТО [4]

Однократная ХП с последующими отжигами, применяемые в МПИ производства ЭАС позволяют получать в полосе перед ВТО рекристаллизованную структуру. Нагрев до 800 °С не сопровождается каким-либо изменением структуры полосы, однако в интервале температур от 800 °С до 1050 °С НР зерна продолжается с последующей ВР (1050 °С) (рисунок 1.24).



а – 0,015 мас. % Al; б – 0,025 мас. % Al; в – 0,035 мас. % Al

Рисунок 1.24 Микроструктура полос ЭАС производства МПИ в ходе ВТО [59]

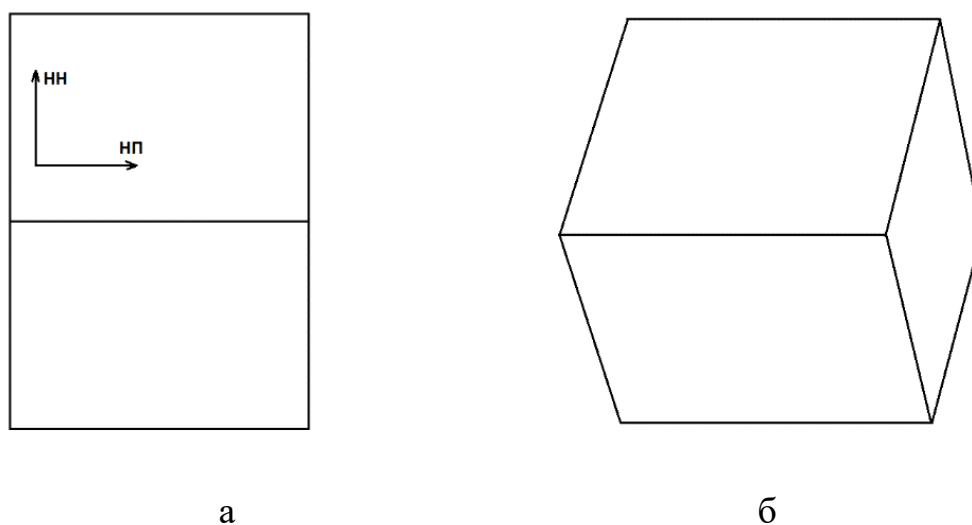
1.5.8.2 Текстурные преобразования в ЭАС в ходе ВТО

Помимо равномерного прогрева рулонов, скорость нагрева деформированного металла при отжиге оказывает влияние и на текстуру ПР. Для стали Cu-AlN варианта быстрый нагрев до температуры ПР неприемлем, поскольку подкат данного варианта стали характеризуется довольно рассеянной ребровой составляющей текстуры, которая рассеивается еще больше в случае быстрого нагрева при отжиге на ПР. Наличие большого количества несовершенно ориентированных ребровых зародышей ВР

приводит к рассеянию текстуры готовой ЭАС и существенно снижает ее магнитные свойства. Медленный нагрев (около 0,004 °С/с) до температуры ПР, использующийся при производстве Cu-AlN варианта ЭАС, еще на ранних стадиях процесса рекристаллизации позволяет образовывать зародыши совершенных ориентаций $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$. Получив размерное преимущество относительно субзерен окружающей матрицы, такие зародыши получают преимущество в развитии зерна ПР, что позволяет формировать более совершенную текстуру ПР, а, следовательно, и ВР и обеспечивает высокие магнитные свойства стали [4].

Основными ориентировками по окончании ПР является $\{111\}\langle 112\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{110\}\langle 115\rangle$. Последние две ориентировки из перечисленных являются благоприятными для формирования лучших значений магнитных свойств. Источниками образования кристаллитов с такими ориентировками являются ПС, сформированные при ХП зерен с ориентациями $\{112\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$.

Существует разница между ориентациями $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{110\}\langle 115\rangle$: небольшой поворот решетки $\{110\}\langle 115\rangle$ относительно оси НН приводит к потере «остроты» текстуры ЭАС, что снижает магнитную индукцию в готовой продукции (рисунок 1.25) вследствие невозможности формирования крупных магнитных доменов. Зависимость магнитных свойств от угла поворота кристаллитов плоскости (110) продемонстрирована на рисунке 1.26.

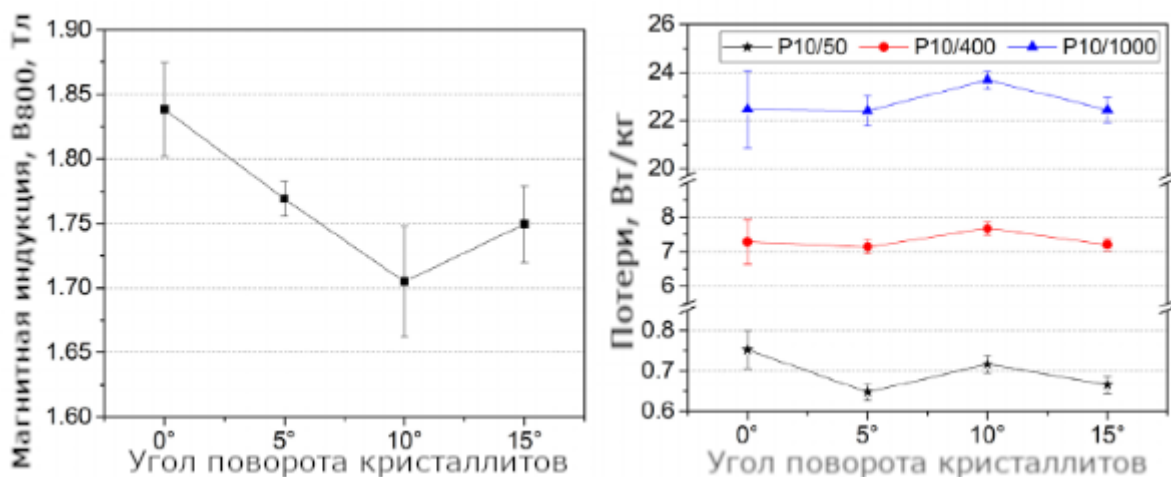


а

б

а – $\{110\}\langle 001\rangle$; б – $\{110\}\langle 115\rangle$

Рисунок 1.25 Пространственная ориентация некоторых ориентировок ВР в ЭАС



а

б

а – магнитная индукция; б – потери на перемагничивание

Рисунок 1.26 Изменение магнитных свойств полосы ЭАС в ходе увеличения угла поворота зерен плоскостью (110) вокруг поперечного направления [60]

Дальнейший НР зерна никак не изменяет основные текстурные компоненты в полосе, происходит лишь постепенный рост рекристаллизованных кристаллитов.

Последующий процесс ВР начинается с торможения роста кристаллитов ориентировок $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$. Причина остановки роста зерен связана с присутствием частиц ИФ (AlN) в полосе ЭАС. Нитриды алюминия являются барьерами для движения БУГ – если плоскость границы пересекает частицу, возникает сила торможения, обусловленная уменьшением зернограничной энергии на значение площади поперечного сечения этой частицы [58].

Однако остановки движения некоторых границ не происходит. Ранее отмечено – продолжают движение подвижные границы или РСУ-границы ($\Sigma 5$ и $\Sigma 9$). Одной из причин «игнорирования» частицами AlN этих границ может быть их определенная микроструктура. Нитридам алюминия, влияющих на рост зерна (10...50 нм) затруднительно закрепляться на малоэнергетичных РСУ-границах, вследствие чего их движение продолжается (границы кристаллитов $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{110\}\langle 115\rangle$ (рисунок 1.27).

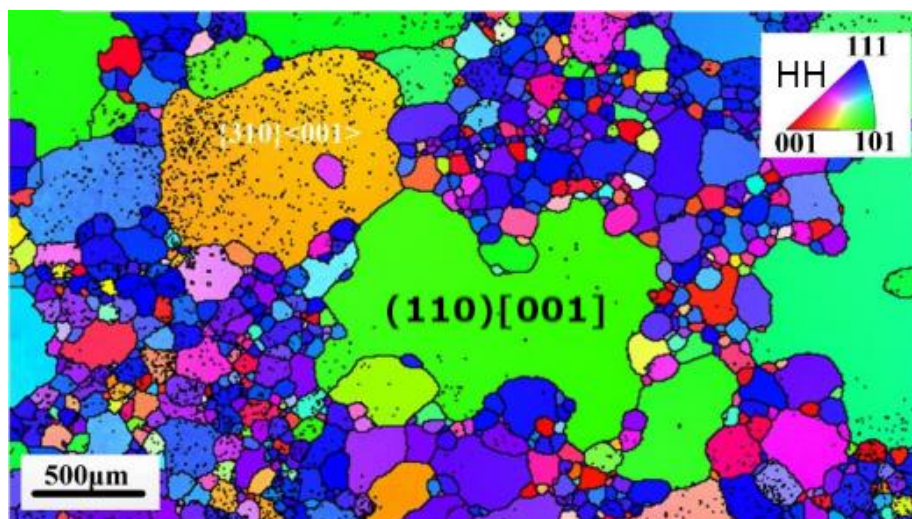
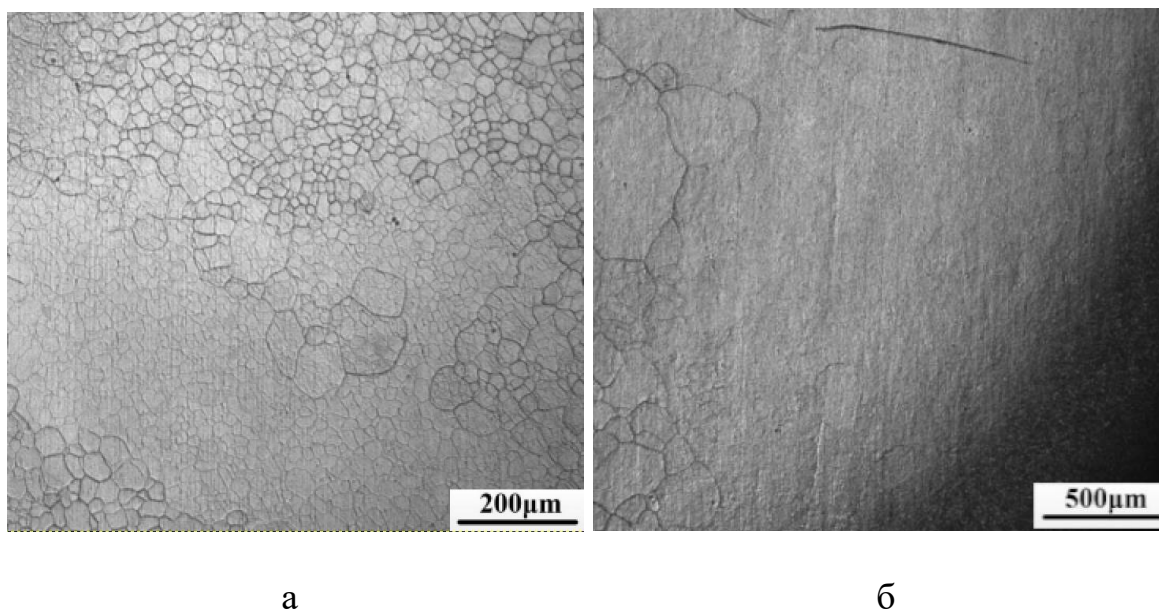


Рисунок 1.27 Ориентационная карта полосы ЭАС полученная с ранней стадии ВР [58]

Интересным является тот факт, что зародыши ВР с ориентацией $\{110\}\langle 001\rangle$ возникают в листах холоднокатаной стали в подповерхностных слоях на глубине $1/10 \dots 1/4$ от толщины листа, как раз в тех местах, где оказывается усиленной составляющая $\{111\}\langle uvw\rangle$ и уменьшенным размер зерна. В средних слоях листа условия менее благоприятны для формирования зародышей ВР.

Для различных технологий производства ЭАС необходимые условия развития ВР могут различаться. Обобщенно для всех вариантов технологий необходимым является присутствие в матрице $0,5 \dots 5\%$ зерен с ориентацией $\{110\}\langle 001\rangle$ и $25 \dots 50\%$ зерен типа $\{111\}\langle 112\rangle$, с размером зерна $8 \dots 25$ мкм, объемной доли ингибитора (AlN, MnS) около $0,015\%$, количеством частиц $10^{12} \dots 10^{14}$ шт./см³, размер частиц $5 \dots 50$ нм. Но даже при соблюдении этих условий ВР может не пойти [4].

Макроструктура готовой ЭАС (с удаленным электроизоляционным покрытием) достаточно сильно варьируется в зависимости от технологии ее производства. Однако даже в пределах одного технологического варианта в зависимости от химического состава стали и параметров ее обработки на различных переделах (деформационный и температурно-временной режим ГП, режимы РО, величина деформаций и тип стана при ХП, температурно-временной и газовый режим при ВТО и т.д.) макроструктура готовой стали может существенно отличаться по размеру и форме ВР-зерен (рисунок 1.28) [4].



а – время выдержки 540 секунд; б – время выдержки 850 секунд

Рисунок 1.28 Эволюция макроструктура полосы ЭАС в ходе ВТО при температуре 1100 °С [58]

1.5.8.3 Растворение ИФ в ходе ВТО

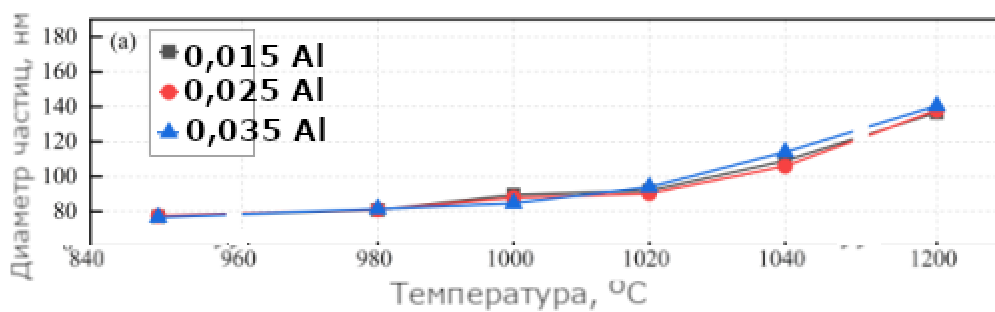
Высокие температуры, при которых протекают процессы ВР, также стимулируют постепенное растворение ранее образовавшихся частиц ИФ. Растворение термически нестабильных частиц AlN при ВТО необходимо как для освобождения границ для движения (ВР), так и рафинировки металла.

Рафинировкой полосы ЭАС называют процесс очищения металла от примесей, присутствие которых может отрицательно повлиять на магнитные потери, нерастворенные же частицы вторых фаз уменьшить индукцию.

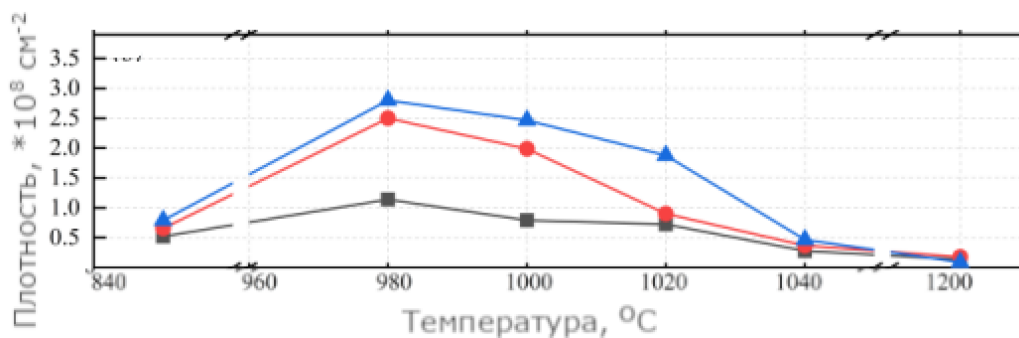
Авторами работы [59] было изучено поведение частиц AlN в ходе ВТО. Наличие атмосферы 25 % H₂ + 75 % N₂ при высоких температурах также приводит к некоторому запасению азота в полосе, что приводит к увеличению объемной доли AlN (рисунок 1.29).

Алюминий играет важную роль в равномерном распределении частиц ИФ по полосе ЭАС. Чем выше массовый процент алюминия в металле, тем выше температура начала ВР и магнитные свойства.

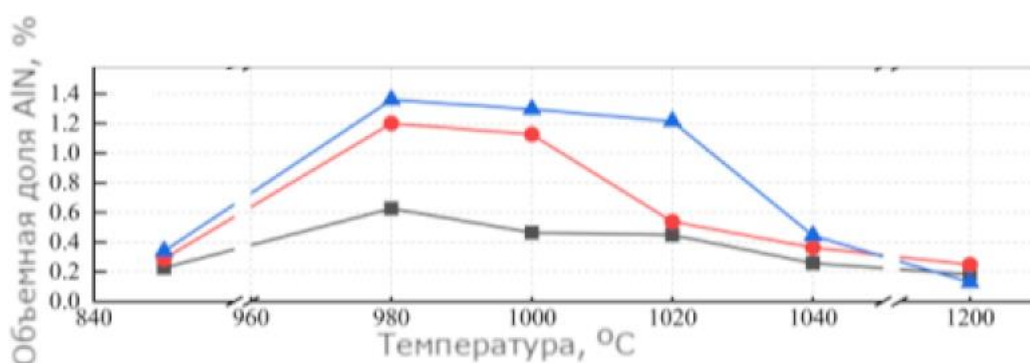
ВО является заключительным этапом производства ЭАС. Высокая температура, характерная при ВТО приводит к искривлению и короблению рулонов ЭАС. Для устранения послеотжиговых деформаций используется ВО, при котором происходит постепенное выравнивание полосы ЭАС. Помимо изменения геометрических характеристик, в ходе ВО на полосу наносится электроизоляционное покрытие, необходимое для эффективной работы полосы ЭАС в качестве сердечника трансформатора [4 ; 60].



а



б



в

а – средний диаметр частиц; б – плотность распределения; в – объемная доля

Рисунок 1.29 Некоторые характеристики частиц AlN в ходе ВТО [59]

1.6 Постановка задачи исследования

Создание эффективных материалов трансформаторов является принципиальной задачей. Технология производства ЭАС включает в себя множество структурно и текстурно значимых операций, чье корректное выполнение обязательно для получения высоких магнитных свойств готовой продукции.

Одним из важнейших компонентов, необходимых для достижения заданных магнитных свойств являются морфологические характеристики ИФ, которые играют главную роль в корректном протекании процессов при ВТО и образования крупных кристаллитов с преимущественной ориентировкой (110)[001] в полосе ЭАС.

ГП, находящаяся в начале технологической цепи, закладывает фундамент для формирования равномерной ИФ необходимых размеров. В дальнейшем, благоприятно сформированная при ГП ИФ сыграет свою роль при ВТО – процессе, ответственном за формирование конечной текстуры и структуры полосы ЭАС. Проблема заключается в том, что необходимая фаза возникает в стали на самых первых стадиях передела и закладывается при самой выплавке, а оказывает влияние лишь при последних этапах передела.

Целью работы является разработка и применение методик моделирования формирования нитридов алюминия при ГП, а также их коагуляции при ВТО ЭАС.

Поставленные задачи:

1. Разработка методики моделирования растворимости нитридов алюминия в электротехнических анизотропных сталях в температурном интервале горячей прокатки.

2. Разработка методики моделирования коагуляции нитридов алюминия при высокотемпературном отжиге электротехнических анизотропных сталей.

3. Применение методики моделирования растворимости нитридов алюминия при горячей прокатке электротехнических анизотропных сталей различных вариантов производства.

4. Применение методики моделирования коагуляции нитридов алюминия в ходе высокотемпературного отжига электротехнической анизотропной стали.

2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы исследования

При разработке методики моделирования эволюции нитридных выделений использовались химические составы: 1) ЭАС нитридно-медного варианта (таблица 2.1, вторая строка) и 2) стали, производимой по МПИ (близкой к ВПС, таблица 2.1, четвертая строка), содержание элементов в которой определялись на основе данных литературного обзора. Также в таблице 2.1 для модельных химических составов приведены вариации углерода, кремния, кислоторастворимого алюминия и азота, в пределах которых проводился анализ влияния перечисленных элементов на растворимость нитридов алюминия в ЭАС.

Таблица 2.1 Химические составы электротехнических анизотропных сталей (по выплавке) для предварительного моделирования эволюции нитридных выделений и их распределений в температурных интервалах кристаллизации и горячей прокатки

Вариант производства	Содержание элемента в стали, мас. %										
	C	Si	Mn	S	Als	N	Cu	P	Ni	Cr	Ti
ЭАС (нитридно-медный вариант)	0,030	3,1	0,3	0,006	0,015	0,01	0,54	0,01	0,05	0,05	0,003
Анализируемые вариации химического состава ЭАС	0,02...0,04	3,0...3,2	0,3	0,006	0,008...0,02	0,006...0,01	0,54	0,01	0,05	0,05	0,003
ВПС	0,054	3,2	0,1	0,007	0,026	0,008	0,05	0,025	0,05	0,12	0,002
Анализируемые вариации химического состава ВПС	0,045...0,065	3,1...3,3	0,1	0,007	0,016...0,040	0,004...0,012	0,05	0,025	0,05	0,12	0,002

Примечание — Als это кислоторастворимый алюминий

Приведенные в таблице 2.1 данные по химическим составам ЭАС используются для моделирования термодинамики процессов выделения и растворения фазы AlN в температурных интервалах кристаллизации и ГП сталей с применением программного обеспечения Thermo-Calc.

Моделирование коагуляции частиц AlN проводилось для средних хим. составов (таблица 2.1, первая и третья строка) для частиц различного размера: 5; 25; 50; 100; 200; 400 нм.

где $\bar{G}_i^{(j)}$ – химический потенциал компонента i в фазе j ; k – количество фаз, а m – число компонентов.

Мольные доли компонентов в каждой из фаз связаны соотношениями:

$$\sum_{i=1}^m X_i^{(j)} = 1, \quad (2.2)$$

а суммарный состав сплава связан с концентрациями компонентов в каждой из фаз следующим образом:

$$X_i = \sum_{j=1}^k \alpha_j X_i^{(j)}, \quad (2.3)$$

где α_j – доля фазы,

$$\sum \alpha_j = 1. \quad (2.4)$$

В настоящей работе для расчетов при моделировании использовался современный лицензированный программный комплекс Thermo-Calc версии 3.01, предназначенный для решения широкого класса задач, связанных с расчетом фазового и химического состава сложных термодинамических систем в состоянии равновесия или квазиравновесия. Особое внимание в нем уделено возможности исследования термодинамических систем с использованием существенно неидеальных моделей. Процедуры, входящие в состав комплекса, можно использовать в прикладных программах для исследования процессов с химическими превращениями. При помощи Thermo-Calc можно моделировать только такие процессы, в которых фактор времени можно игнорировать.

С использованием программного комплекса Thermo-Calc в настоящей работе для химических составов ЭАС и ВПС рассчитывались диаграммы сложных фазовых равновесий для интервалов температур существования систем в твердом состоянии, соответственно определялись температурные интервалы выделения (растворения) нитридных фаз, также анализировались влияния содержания C, Si, Al, N на границы данных интервалов.

2.3 Методика моделирования кинетики взаимодействия дисперсных фаз с твердыми растворами

При моделировании кинетики диффузионного взаимодействия частиц AlN с твердым раствором, составляющим основу ЭАС (феррит: Fe-3%Si) в настоящей работе использовались следующие приближения (допущения):

– AlN является соединением практически постоянного состава, вследствие чего диффузионный массоперенос происходит только в твердом растворе;

– объемная доля выделений, согласно данным аналитического обзора, весьма мала (порядка 10^{-3}), то есть велики расстояния между частицами по сравнению с их размерами;

– концентрации фазообразующих элементов в частице (Al и N) на несколько порядков превышают их содержание в твердом растворе;

– в силу малости концентраций (сотые доли процента) термодинамические свойства всех компонентов ЭАС (за исключением кремния) подчиняются законам бесконечно разбавленных растворов в области существования феррита. Соответственно можно считать, что для разбавленного матричного раствора диффузионный перенос компонента, входящего в состав дисперсной фазы, происходит только под действием его собственного градиента концентрации (2.5), причем сам коэффициент диффузии не зависит от концентрации [63];

– моделируемая система рассматривается как квазитрехкомпонентная, с учетом присутствия 3 мас. % кремния: (FeSi)-Al-N;

– общий массоперенос в системе определяется наименьшим собственным коэффициентом диффузии элемента замещения, в данном случае алюминия. Очевидно, что парциальный коэффициент диффузии азота, как элемента внедрения, многократно превышает коэффициент диффузии алюминия [62 ; 63 ; 64].

$$\frac{\partial C^{(s)}(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} = \text{div} \vec{J}^{(s)}(\vec{r}, \tau), \quad (2.5)$$

где $C^{(s)}(\vec{r}, \tau)$ - концентрация диффундирующего элемента в фазе с номером s в точке с радиус-вектором \vec{r} в момент времени τ ; $\vec{J}^{(s)}(\vec{r}, \tau)$ - поток диффундирующего элемента в фазе s в точке с радиус-вектором \vec{r} в момент времени τ ;

Все это позволяет для моделирования каждого изотермического шага использовать приближение стационарного поля или, другими словами, допущение о постоянстве потока элемента через любую сферическую поверхность окружающего частицу объема.

Для имитации взаимодействия большого числа частиц весь объем материала разбивался на одинаковые ячейки, повторяющие форму выделений, и рассматривалось взаимодействие выделения с твердым раствором в типичной ячейке согласно [65]. При этом размер ячейки L и плотность частиц (число частиц в единице объема) будут связаны следующим выражением (2.6):

$$L = \frac{1}{100} \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \text{ м}, \quad (2.6)$$

где ρ - плотность распределения частиц, $1/\text{см}^3$; π – число пи, 3,1415.

С учетом необходимости «усреднения» по всем диффузионным потокам, протекающим в системе, откажемся при моделировании от «традиционного» 2-го закона Фика (2.5), заменив его наиболее простым кинетическим диффузионным уравнением, так называемым параболическим законом [65], выведенным А. Эйнштейном из законов статистической физики:

$$L = \sqrt{kD\tau}, \quad (2.7)$$

где L – характеристический диффузионный путь, определяющий полуразмер области в которой реализуется диффузионный процесс; k – константа роста, причем при $k = 6$ число диффундирующих атомов, прошедших через любую поверхность внутри области размером L составляет $\sim 99\%$; τ – время диффузионного процесса, с; D – коэффициент диффузии наименее подвижного в системе элемента (в данном случае алюминия), который рассчитывается при температуре процесса (T , [K]) по уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.8)$$

где Q – энергия активации процесса, равная для диффузии алюминия в феррите 245,8 кДж/моль [66], D_0 – предэкспоненциальный множитель, равный для диффузии алюминия в феррите равная $5,15\text{E-}04$ м²/с [64], R – универсальная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(моль·К).

Размер $2L$ использовался при моделировании на каждом температурном шаге как размер ячейки твердого раствора, в которой появляется и растет частица дисперсной фазы.

В качестве основного термодинамического уравнения, дополняющего кинетические расчеты, использовались зависимости количества фазы AlN от температуры в массовых процентах, полученные при расчетах в Thermo-Calc. Эти зависимости аппроксимировались полиномами методом наименьших квадратов с помощью стандартного программного обеспечения Excel. При моделировании коагуляции полиномы заменялись функцией $m_{\text{AlN}}(T, [\text{Al}], [\text{N}])$, позволяющей учитывать концентрации фазообразующих элементов при формировании или растворении фазы.

Также с помощью Excel проводится пошаговое моделирование процессов возникновения и роста частиц фаз AlN на различных стадиях ГП ЭАС и ВПС и последующая коагуляция ингибитора в ходе непрерывного нагрева.

2.4 Алгоритм моделирования термодинамики формирования AlN в ходе горячей прокатки

Методика основана на построении «традиционного» произведения растворимости фазы в твердом растворе, но не по экспериментальным данным, а по численным результатам, полученным на основе расчетов в программной среде Thermo-Calc.

Для ЭАС и ВПС в пределах, указанных в таблице 2.1, вариаций содержаний Al и N с шагом 0,001 мас. % по обоим элементам рассчитываются массивы температур полного растворения AlN. По результатам обработки массивов строится логарифм произведения растворимости для ЭАС и ВПС.

Полученные логарифмы далее используются в качестве термодинамических уравнений совместно с кинетическими при численном моделировании процессов выделения фазы AlN при ГП без прямого обращения к расчетам в Thermo-Calc.

2.5 Алгоритм моделирования кинетики взаимодействия дисперсных фаз с твердыми растворами

Моделирование проводилось по следующему алгоритму:

1. В программу Thermo-Calc вводился химический состав стали (ЭАС или ВПС). Расчетами в модуле «Диаграмма свойств» определялись температура начала выделения AlN, зависимость массовой доли выделенной нитридной фазы от температуры – $m_{\text{AlN}}(T)$ (рисунок 2.1, а, б), а также зависимость от температуры массовой доли основного твердого раствора (феррита), в котором происходило возникновение и рост частиц AlN – $m_{\alpha}(T)$ (рисунок 2.2, а, б). Зависимости $m_{\text{AlN}}(T)$ и $m_{\alpha}(T)$ аппроксимировались полиномами, обеспечивающими необходимую степень точности (рисунок 2.1, в, г ; 2.2, в, г).

2. Температурная зависимость анализируемого слоя полосы стали от времени по данным таблицы 2.2 представлялась непрерывной функцией $T(\tau)$ (рисунок 2.3), а затем разбивалась на n временных интервалов (шагов), совпадающих с количеством проходов при ГП. Для каждого i -го интервала определялись: 1) время $\Delta\tau_i = \tau_i - \tau_{i-1}$ (где τ_i – время от начала ГП до окончания i -го интервала); 2) начальные и конечные температуры – T_{i-1} и T_i ; 3) массовые доли выделенной нитридной фазы в начале и конце интервала – $m_{\text{AlN}}(T_{i-1})$ и $m_{\text{AlN}}(T_i)$; 4) массовые доли феррита при температурах, соответствующих началу и концу интервала, – $m_{\alpha}(T_{i-1})$ и $m_{\alpha}(T_i)$; 5) степень деформации ε_i , соответствующая величине обжатий, которые реализуются на i -ом интервале.

При моделировании предполагалось, что в процессе каждого временного интервала (шага) диффузионные процессы (выделение и рост частиц AlN) реализуется в практически изотермических условиях при температуре, являющейся средней между T_{i-1} и T_i , при этом выделяется количество нитридной фазы $\Delta m_{\text{AlN}i} = m_{\text{AlN}}(T_i) - m_{\text{AlN}}(T_{i-1})$.

3. Для i -го интервала рассчитывался объем ячейки материала L_i^3 , в которой зарождается и растет частица AlN (где L_i – характеристический диффузионный путь равный $(6 \cdot D_i \cdot \Delta\tau_i)^{1/2}$, D_i – коэффициент диффузии, рассчитываемый при температуре равной $(T_{i-1} + T_i)/2$).

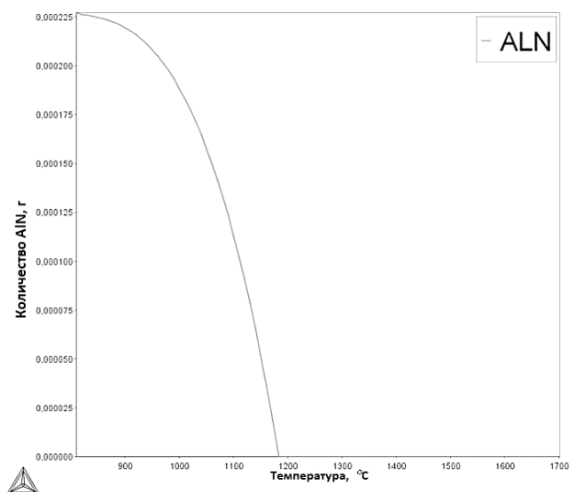
С учетом того, что все расчеты в Thermo-Calc проводились для системы массой $m_{\text{ЭАС}i} = 1$ г, определялось количество ячеек материала $N_{\text{ЭАС}i}$, в которых одновременно реализовался диффузионный процесс выделения AlN: $N_{\text{ЭАС}i} = m_{\text{ЭАС}i} / (\rho_{\text{ЭАС}} \cdot L_i^3)$, где $\rho_{\text{ЭАС}}$ – плотность ЭАС равная $7,65$ г/м³.

Для интервала, в процессе которого нитридная фаза только начинает выделяться (то есть реализуется условие $T_{i-1} \leq T_{\text{AlN}} \leq T_i$, где T_{AlN} – температура начала выделения фазы), предполагалось, что в каждой ячейке формируется лишь одна частица AlN, причем ее размер определяется массой вещества, рассчитанной в Thermo-Calc. То есть при $N_{\text{ЭАС}i} = N_{\text{чacAlNi}}$: $m_{\text{чacAlNi}} = \Delta m_{\text{AlNi}} / N_{\text{чacAlNi}}$. Последнее позволяет определить размеры частиц AlN по окончанию i -го шага: $d_{\text{AlNi}} = (m_{\text{чacAlNi}} / \rho_{\text{AlN}})^{1/3}$, где ρ_{AlN} – плотность фазы AlN, равная $3,26$ г/м³. Очевидно, что в данном случае размер частицы определяется в предположении, что ее форма близка к кубической (совпадает с данными литературы). Возможно также определение размеров частиц в предположении, что их форма близка к шарообразной: $d_{\text{AlNi}} = (6 \cdot m_{\text{чacAlNi}} / \rho_{\text{AlN}} \cdot \pi)^{1/3}$.

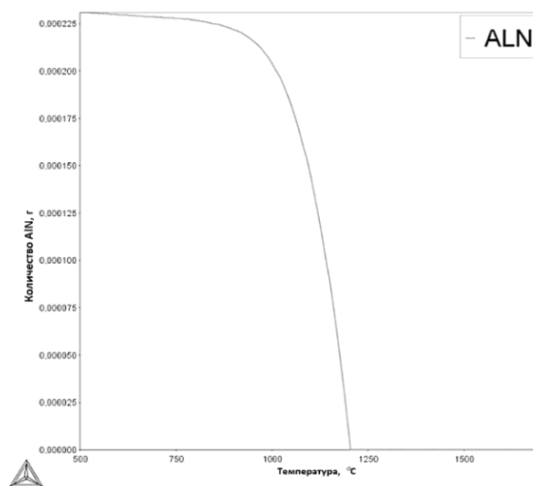
4. При переходе к следующему шагу ($i+1$) производился пересчет объема ячейки материала сплава $(L_{i+1})^3$, в соответствие с новым характеристическим диффузионным путем, изменившимся вследствие уменьшения температуры (то есть производилась перенормировка минимального пространства, в котором реализовывался процесс диффузии).

При пересчете (перенормировке) также учитывалось наличие аустенита в стали, во-первых, как фазы, являющейся источником азота при $\gamma \rightarrow \alpha$ – превращении, протекающем при понижении температуры, и, во-вторых, как объема, в котором выделение частиц AlN практически не происходило. Учет количества аустенита реализовывался за счет ввода в процедуру расчета значения $m_{\alpha}(T_{i+1})$ вместо величины $m_{\text{ЭАС}i}$, то есть количество ячеек для $i+1$ -го шага рассчитывалось как $N_{\text{ЭАС}i+1} = m_{\alpha}(T_{i+1}) / (\rho_{\text{ЭАС}} \cdot L_{i+1}^3)$.

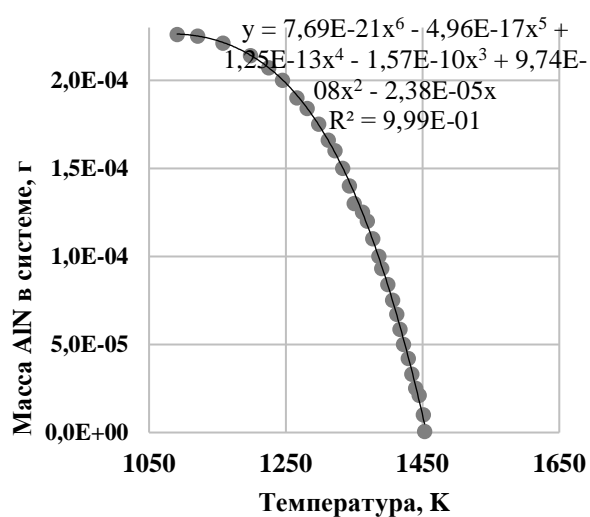
При моделировании процессов на $(i+1)$ -м шаге учитывалось возрастание количества ячеек, в которых происходит процесс выделения фазы. То есть после перенормировки учитывалось, что часть ячеек ($N_{\text{ЭАС}i}$) уже содержит частицу AlN, а в другой части ячеек ($N_{\text{ЭАС}i+1} - N_{\text{ЭАС}i}$) частицы только возникали. Соответственно вновь выделившаяся масса $\Delta m_{\text{AlNi}+1}$ расходовалась как на увеличение размеров частиц, появившихся на i -м шаге, так и на формирование новых более мелких частиц, появившихся на $(i+1)$ -м шаге. С учетом процедуры, описанной в пункте 3, рассчитывались размеры ранее существовавших и вновь возникающих частиц.



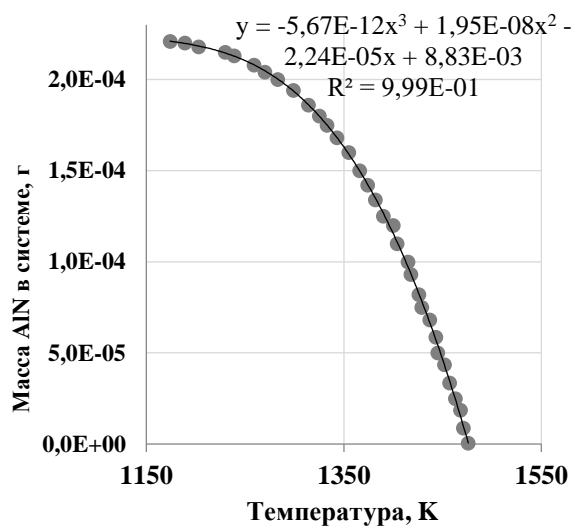
а



б



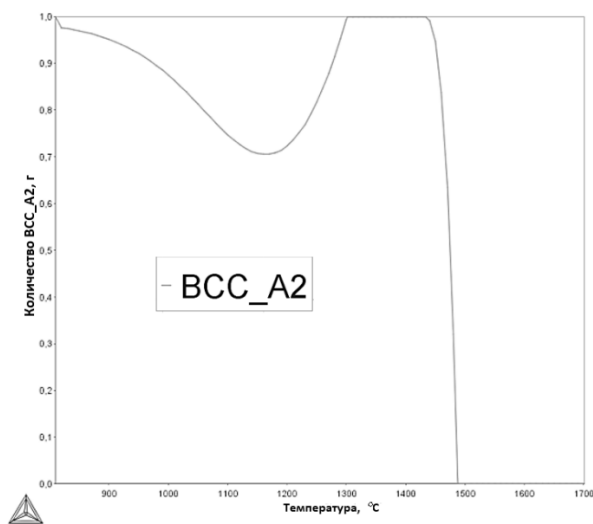
в



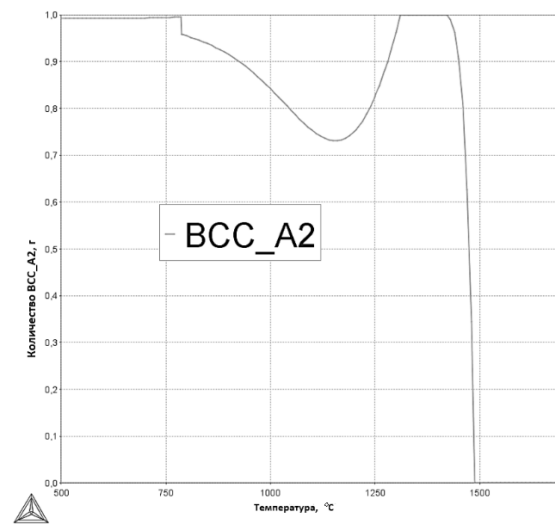
г

а, в – ЭАС; б, г – ВПС

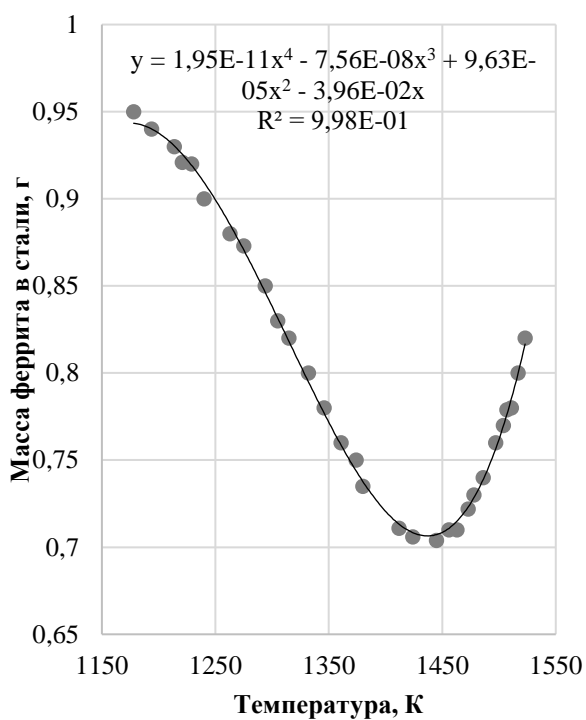
Рисунок 2.1 Зависимости от температуры массовых долей выделенной нитридной фазы $m_{\text{AlN}}(T)$ (а, б) и их аппроксимация полиномами (в, г)



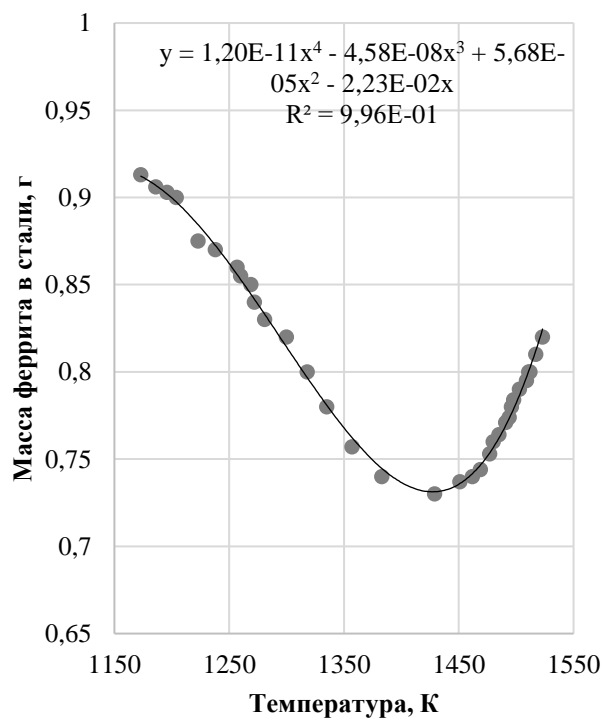
а



б



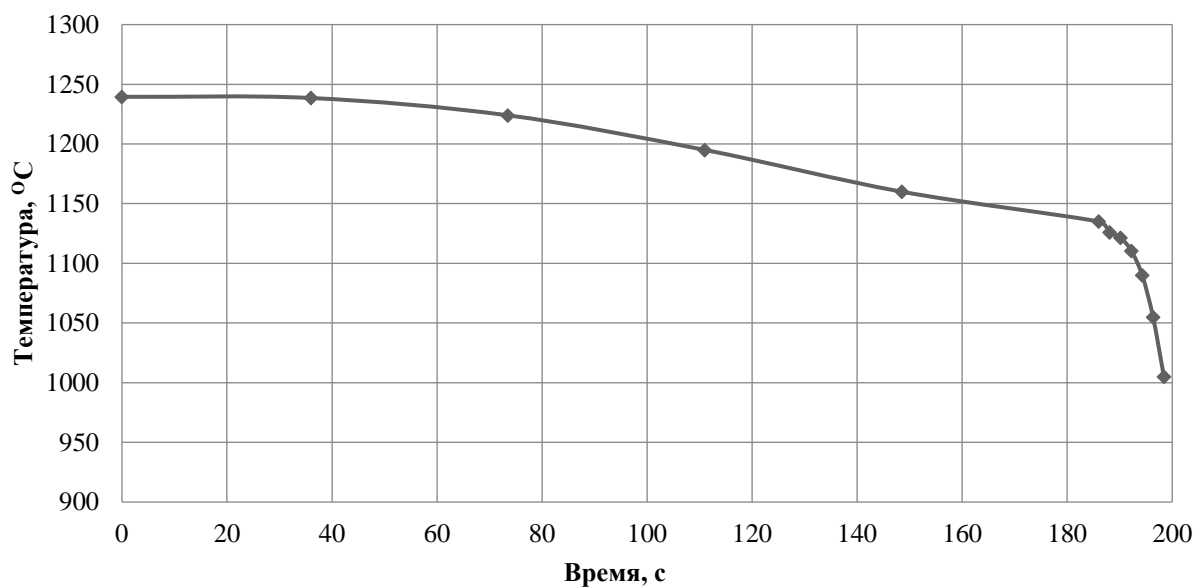
в



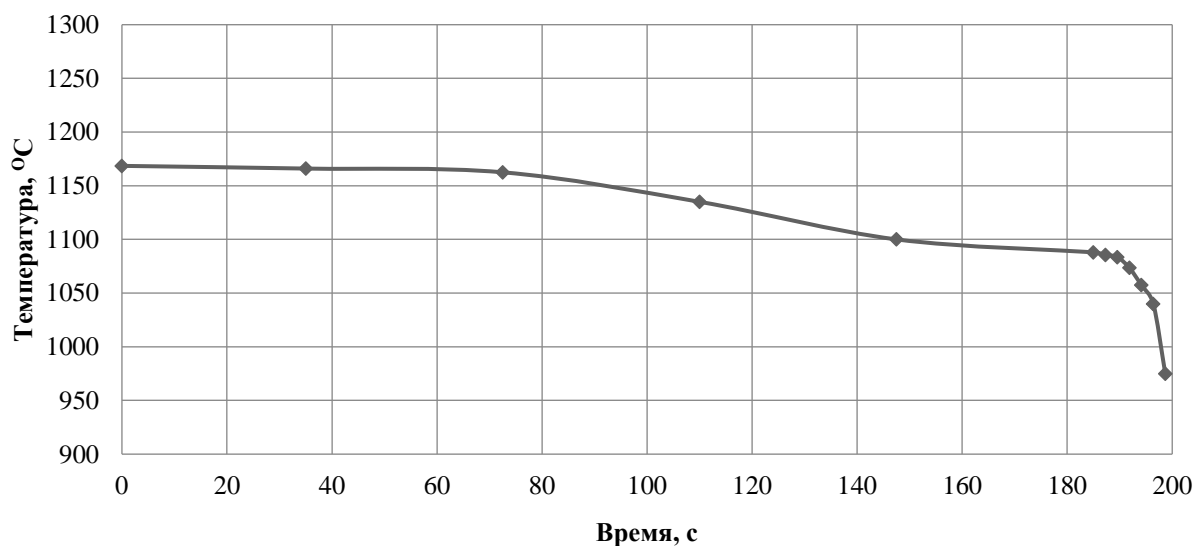
г

а, в – ЭАС; б, г - ВПС

Рисунок 2.2 Зависимости от температуры массовой доли феррита $m_{\alpha}(T)$, в котором происходило возникновение и рост частиц AlN (а, б) и их аппроксимация полиномами (в, г)



а



б

а – ЭАС; б – ВПС;

Рисунок 2.3 Зависимость температуры для $\frac{1}{4}$ толщины полосы от времени горячей прокатки стали, точками обозначены шаги разбиения процесса при его моделировании

При пересчете количества ячеек, количество которых равно минимальному количеству частиц, также учитывалась возможность увеличения их количества за счет изменения геометрических размеров проката при деформации. В предположении, что основным местом зарождения частиц фазы AlN являются границы зерен, «длина» которых

линейно увеличивается при деформации на каждой клетки, количество ячеек (частиц) на $i+1$ -шаге рассчитывалось с учетом степени деформации как:

$$N_{\text{ЭАС}i+1} = m_a(T_{i+1}) / (\rho_{\text{ЭАС}} \cdot L_{i+1}^3) / \varepsilon_i.$$

Примечание к пунктам 3, 4. Пошаговая процедура перенормировки элементарных диффузионных объемов материала предполагает допущение, что в каждом из объемов возникает и растет только одна частица фазы AlN. Процедура перенормировки может быть выполнена более адекватно, если заранее известен закон $n = f(T)$, где n – количество мест зарождения фазы при определенной температуре T , наиболее часто $f(T)$ строится в виде нисходящей экспоненты. Подобный закон может быть построен по точным количественным экспериментальным данным, полученным для конкретного места образца, для которого также должен быть известен закон его охлаждения при горячей деформации.

5. Процедура расчетов по пунктам «3» и «4» повторялась для каждого последующего шага. Таким образом, на каждом шаге возникал, а в дальнейшем увеличивался в размерах новый класс частиц.

2.6 Алгоритм коагуляции частиц дисперсных фаз в ходе непрерывного нагрева

Поэтапная коагуляция частиц ингибитора подобно моделированию кинетики строится на параболическом законе (2.7) и законе Аррениуса (2.8). С каждым i -ым шагом расчета увеличивается температура системы, коэффициент диффузии Al и, соответственно, расстояние, проходимое атомом, таким образом происходит постепенное увеличение размеров частиц AlN. Покидание азотом полосы ЭАС также учтено при помощи изменения массы AlN в системе и повышенным коэффициентом диффузии атомов внедрения.

Моделирование проводится по следующему алгоритму:

1) При помощи ранее полученного логарифма произведения растворимости и принципа сохранения массы в системе находится зависимость $M_{\text{AlN}}(T, [N_i], [Al])$ с учетом изменения содержания N в ходе нагрева. $[N_i]$ и $[Al]$ – содержание фазообразующих элементов в системе, мас. % Эл./100 грамм. В дальнейшем за i принимается номер шага.

2) Определяется скорость нагрева ($v = \text{const}, 15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$), температура начала моделирования (T_i , при $i = 0$ $800 \text{ }^\circ\text{C}$), начальное время τ_i (при $i = 0$ принять за 0 секунд) и начальный размер частицы (длина грани куба, d_i) в нм. Строится зависимость температуры от времени $T(\tau)$ и находятся коэффициенты линейного уравнения k и b , в дальнейшем необходимые для определения температуры системы (T_i) в момент времени (τ_i).

3) Объем частицы V_i находится через d_i^3 , масса частицы $m_{\text{AlNi}} = V_i * \rho_{\text{AlN}}$ ($\rho_{\text{AlN}} = 3260 \text{ кг}/\text{м}^3$). Через зависимость $M_{\text{AlN}}(T, [N_i], [Al])$ определяется масса всей фазы AlN в системе, M_{AlNi} .

В ходе расчета происходит повышение температуры системы, сопровождающееся постепенным растворением частиц AlN в матрице. В связи

с высокими температурами нагрева азот покидает $[N_i]$ металл все интенсивнее (коэффициент диффузии азота гораздо выше алюминия). В условиях постепенного снижения содержания азота возможность протекания процессов коагуляции затрудняется: в один момент рост частиц AlN останавливается в связи с отсутствием азота в полосе ЭАС. Для учета этого процесса (протекающего после нулевого шага расчета) в моделировании были сделаны следующие шаги.

4) Если $i \neq 0$: находится количество массы сформированной AlN , уменьшившейся в полосе за счет повышения температур: $dm_{AlNi} = M_{AlNi-1} - M_{AlNi}$. Вышедший из системы азот находится через стехиометрическое соотношение Al и N в соединении AlN : $m_{Ni} = (dm_{AlNi} * 14)/41$. Именно эта масса вычитается из концентрации азота в системе при последующих шагах. Таким образом находится содержание азота в системе, используемое при последующем шаге расчета: $[N_{i+1}] = [N_i] - m_{Ni}$.

5) Количество частиц AlN в 1 грамме стали (N_{AlNi}) определяется отношением $N_{AlNi} = M_{AlNi} / m_{AlNi}$. Находится объем одного грамма стали $V_S = 1/\rho_{ЭАС}$ ($\rho_{ЭАС} = 7650 \text{ кг/м}^3$). Размер одной ячейки стали, в которой находится одна частица AlN определяется как: $l_i = (V_S/N_{AlNi})^{1/3}$. Коэффициент диффузии Al при T_i (2.8) (D_{Ali}) и ранее рассчитанный размер ячейки стали l_{si} необходим для определения времени, за которое атом алюминия пройдет расстояние, равное размеру ячейки стали, эта величина названа временем заметного действия $t_{Di} = l_{si}^2/(6 * D_{Ali})$.

6) Ко времени заметного действия t_{Di} прибавляется доля от нее же: существует константа временного шага dt (0,1). Таким образом увеличенное время заметного действия считается как $dt_{Di} = t_{Di} + (dt * t_{Di})$. При дальнейших расчетах это время будет необходимо для оценки дифф. пути алюминия и, соответственно, нового размера частицы AlN .

7) По (2.7) находится характерный диффузионный путь алюминия l_{Ali} ($t = dt_{Di}$; $D = D_{Ali}$). Объем новой ячейки стали v_{si} находится через возведение в куб l_{Ali} . Далее необходимо найти количество новых ячеек в 1 грамме стали: $N_{Si} = V_S / v_{si}$. В каждой новой ячейке стали образуется частица AlN , ее масса определяется как: $m_{AlNноваяi} = M_{AlNi} / N_{Si}$. Заключительным этапом для первого шага расчета является определение нового размера частицы AlN в ячейке стали: $d_{AlNноваяi} = (m_{AlNноваяi} / \rho_{AlN})^{1/3}$. Это значение будет увеличиваться совместно с температурой системы.

8) Расчет повторяется с пункта 2, $i = 1$, к начальной величине времени τ_0 прибавляется увеличенное время заметного действия с прошлого шага: $\tau_i = \tau_0 + dt_{Di-1}$. При этой τ_i находится изменившаяся в условиях постоянного нагрева температура системы T_i . Также изменяется и начальный размер частицы AlN : $d_i = d_{AlNноваяi-1}$ и содержание азота в системе $[N_i]$.

Для оценки изменения ингибирующей способности I_i частиц в ходе нагрева применялось следующее выражение:

$$I_i = \frac{6 \cdot d_i^2 \cdot N_{AlNi}}{V_S}, \quad (2.8)$$

где d_i - размер частицы на i -ом шаге моделирования, м; N_{AlNi} - Количество частиц AlN в 1 грамме стали на i -ом шаге, шт; V_S – объем одного грамма стали.

Таким образом, с увеличением температуры будет происходить процесс коагуляции частиц ингибиторной фазы совместно с постепенным диффузионным покиданием азотом полосы.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Результаты моделирования термодинамики выделения нитридов алюминия

Обобщенные результаты проведенных термодинамических расчетов позволяют предложить методику быстрой оценки выбора температуры нагрева ЭАС (или ВПС) перед ГП, которая должна несколько превышать температуру полного растворения фазы AlN, сформировавшуюся в процессе кристаллизации стали. Данная методика основана на построении «традиционного» произведения растворимости фазы в твердом растворе [43], но не по экспериментальным данным, а по численным результатам, полученным на основе расчетов в программной среде Thermo-Calc.

Для ЭАС и ВПС в пределах, указанных в таблице 2.1, вариаций содержаний Al и N с шагом 0,001 мас. % по обоим элементам были рассчитаны массивы температур полного растворения AlN. По результатам обработки массивов были построены логарифмы произведения растворимости для ЭАС:

$$\lg[Al][N] = -12373 / T + 4,685, \quad (3.1)$$

и ВПС:

$$\lg[Al][N] = -12127 / T + 4,516, \quad (3.2)$$

где $[Al][N]$ – произведение концентраций соответствующих элементов, выраженная в мас. %; T – температура полного растворения AlN (температура начала выделения фазы), К.

Отметим, что выражения (3.1) и (3.2) могут быть использованы в качестве термодинамических уравнений совместно с кинетическими при численном моделировании процессов выделения фазы AlN при ГП без прямого обращения к расчетам в Thermo-Calc.

Выражения (3.1) и (3.2) легко преобразуются в уравнения для нахождения температуры полной растворимости фазы AlN в ЭАС (3.3, 3.4):

$$T = \frac{-12373}{\lg[Al][N] - 4,6854} \text{ К}, \quad (3.3)$$

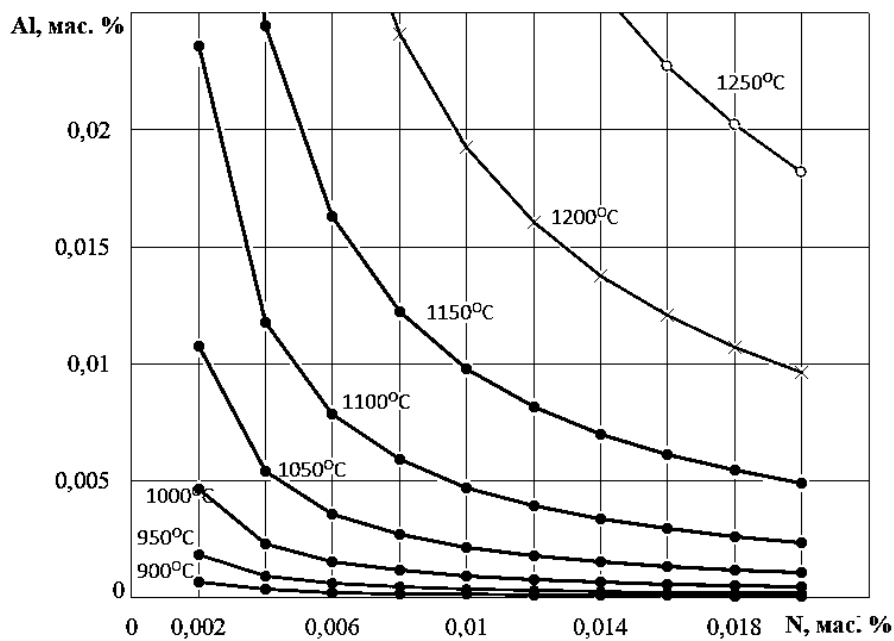
и в ВПС:

$$T = \frac{-12127}{\lg[Al][N] - 4,5161} \text{ К}. \quad (3.4)$$

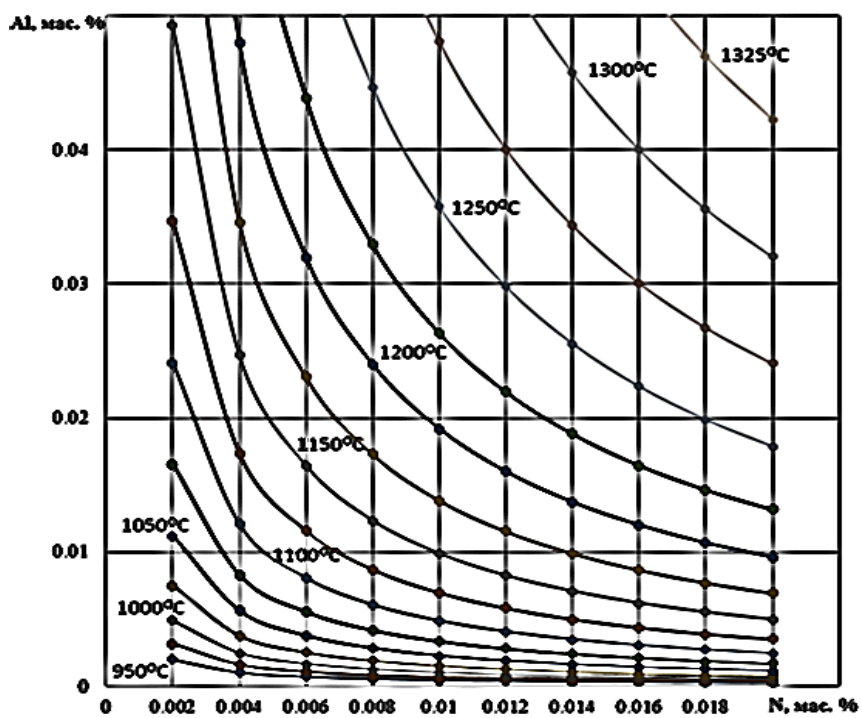
Также для быстроты оценки температуры полного растворения фазы AlN по соотношению количеств Al и N ЭАС и ВПС были построены номограммы (рисунок 3.1).

Таблица 3.1 Влияние легирующих и микролегирующих элементов на температуру начала выделения AlN (температуру полного растворения) в ЭАС и ВПС

Тип стали	Содержание элементов, мас. %				Температура начала выделения AlN, °C
	C	Si	Al	N	
ЭАС	0,02	3,1	0,015	0,011	1181
	0,03	3,1	0,015	0,011	1181
	0,04	3,1	0,015	0,011	1182
	0,002	3,1	0,015	0,011	1182
	0,03	3,0	0,015	0,011	1179
	0,03	3,1	0,015	0,011	1181
	0,03	3,2	0,015	0,011	1183
	0,03	3,1	0,008	0,011	1139
	0,03	3,1	0,015	0,011	1181
	0,03	3,1	0,022	0,011	1210
	0,03	3,1	0,015	0,006	1139
	0,03	3,1	0,015	0,011	1181
	0,03	3,1	0,015	0,016	1216
ВПС	0,045	3,2	0,026	0,008	1202
	0,055	3,2	0,026	0,008	1205
	0,065	3,2	0,026	0,008	1206
	0,002	3,2	0,026	0,008	1209
	0,055	3,1	0,026	0,008	1204
	0,055	3,2	0,026	0,008	1205
	0,055	3,3	0,026	0,008	1207
	0,055	3,2	0,016	0,008	1165
	0,055	3,2	0,026	0,008	1205
	0,055	3,2	0,040	0,008	1238
	0,055	3,2	0,026	0,004	1150
	0,055	3,2	0,026	0,008	1205
0,055	3,2	0,026	0,012	1238	



а



б

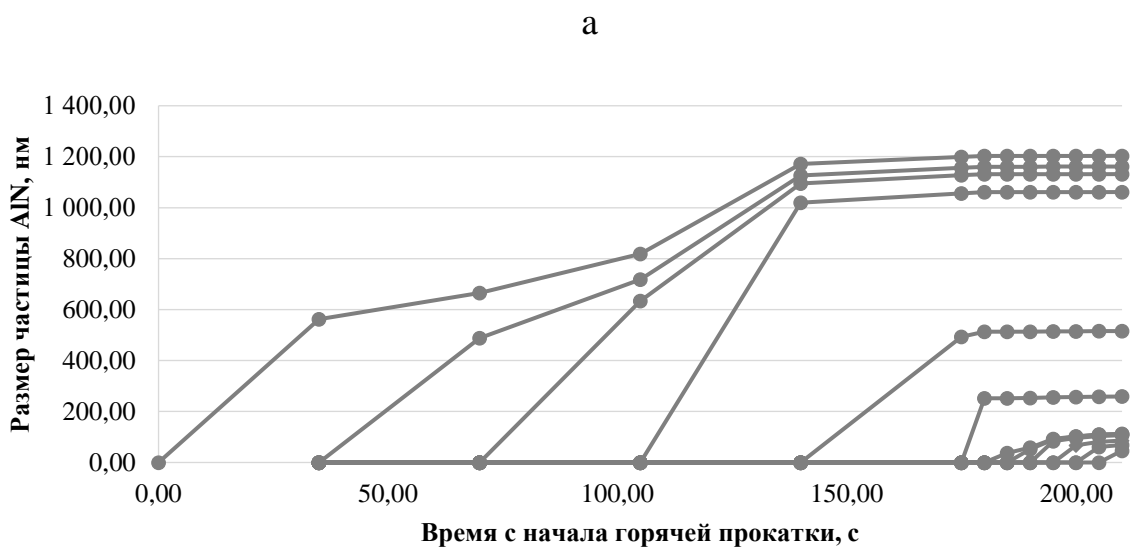
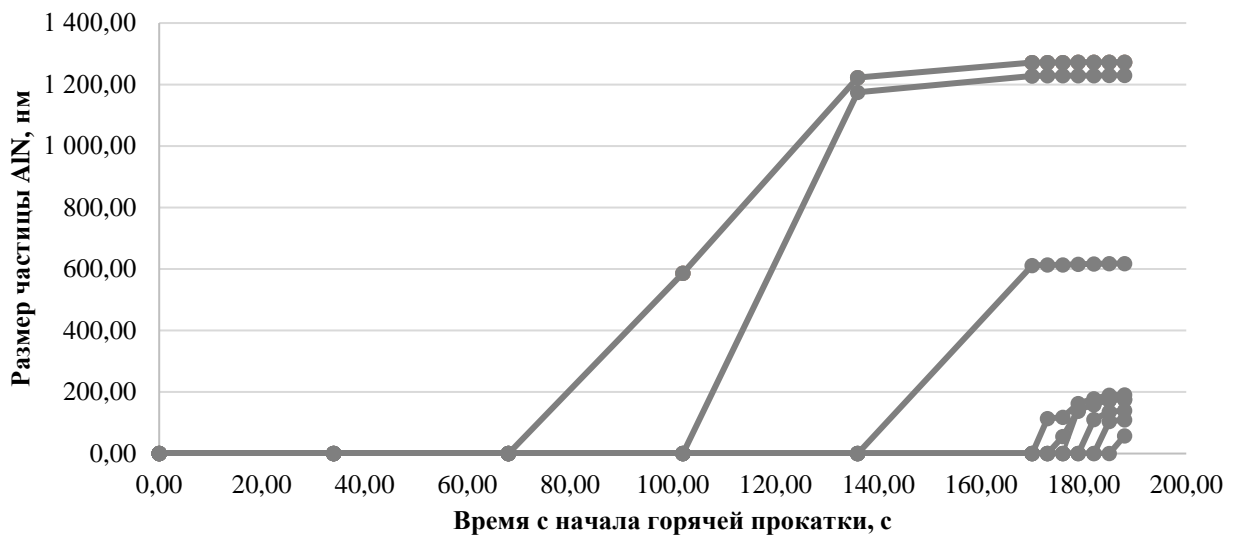
а – ЭАС нитридно-медный вариант; б – ВПС

Рисунок 3.1 Номограммы для определения температуры начала выделения (полного растворения) фазы AlN в зависимости от содержаний Al и N

3.2 Результаты моделирования кинетики выделения ингибиторных фаз

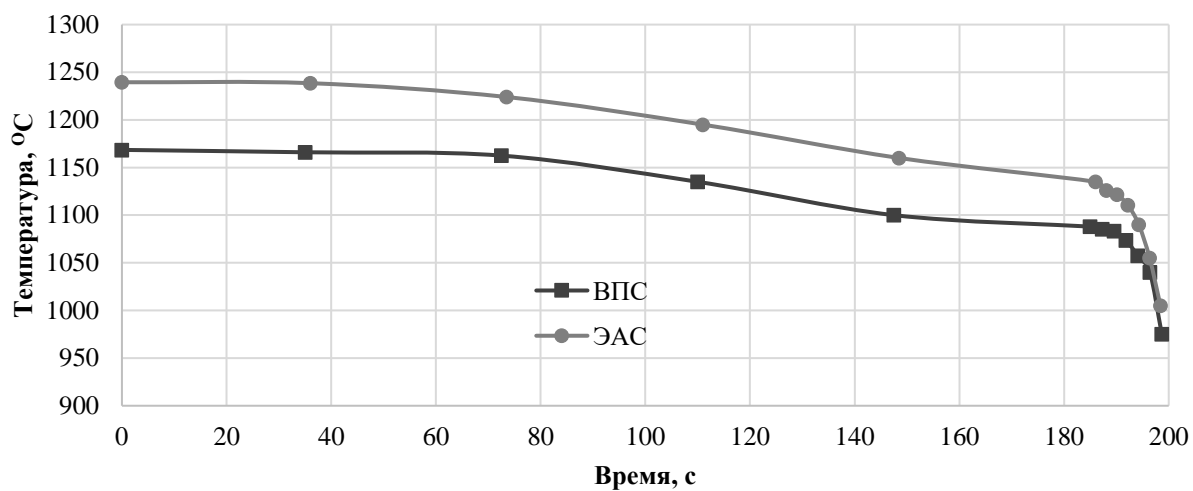
Результаты моделирования процессов выделения нитридов алюминия при ГП ЭАС и ВПС приведены на рисунках 3.2, 3.3, 3.4. Важно отметить, что даже сравнение режимов ГП ЭАС и ВПС (рисунок 3.3), проведенное по результатам демонстрационных расчетов, показывает существенную «разнонаправленность идеологий», заложенных в производство проката указанных сталей. Химический состав ВПС (количества и соотношения Al и N) «подобран» так, что несмотря на заметно более низкие температуры ГП по сравнению с ЭАС, выделение фазы AlN происходит на более ранних стадиях ГП, соответственно, в виде более крупных частиц (рисунок 3.2). Напротив, при прокатке ЭАС частицы AlN выделяются ближе к окончанию процесса ГП и, соответственно, имеют заметно меньшие размеры.

Очевидно, что подобные расчеты, выполняемые с большим количеством допущений, не могут полностью адекватно описывать процесс выделения частиц при горячей прокатке. Однако, они с достаточно высокой достоверностью показывают, как в соответствие с исходным химическим составом стали и термо-временными параметрами процесса горячей прокатки развертывается во времени («организуется») «запас» нитридной фазы в ЭАС и ВПС (рисунок 3.4) для обеспечения стабильного протекания процесса ВР при ВТО. Это позволяет использовать подобного рода моделирование как инструмент для относительной оценки сочетания химического состава стали после кристаллизации и температурно-временного режима ГП. В случае ВПС повышение запаса (массы) нитридной фазы, формирующейся при ГП, может достигаться как за счет некоторого повышения содержания кислоторастворимого алюминия при выплавке (при минимально необходимой концентрации азота), так и за счет обеспечения более высоких температур при черновой ГП, но не за счет температуры нагрева слябов перед ГП. В случае ЭАС нитридно-медного варианта, в которой требуется в процессе ГП обеспечить выделение максимального количества частиц AlN с минимальными размерами, требуется оптимальное соотношение алюминия и азота при выплавке (2:1 в мас. %), обеспечивающее наилучшую растворимость фазы, выделенной при кристаллизации, и при этом как можно более резкое снижение температур горячей прокатки после прохождения металлом температуры начала выделения фазы AlN.

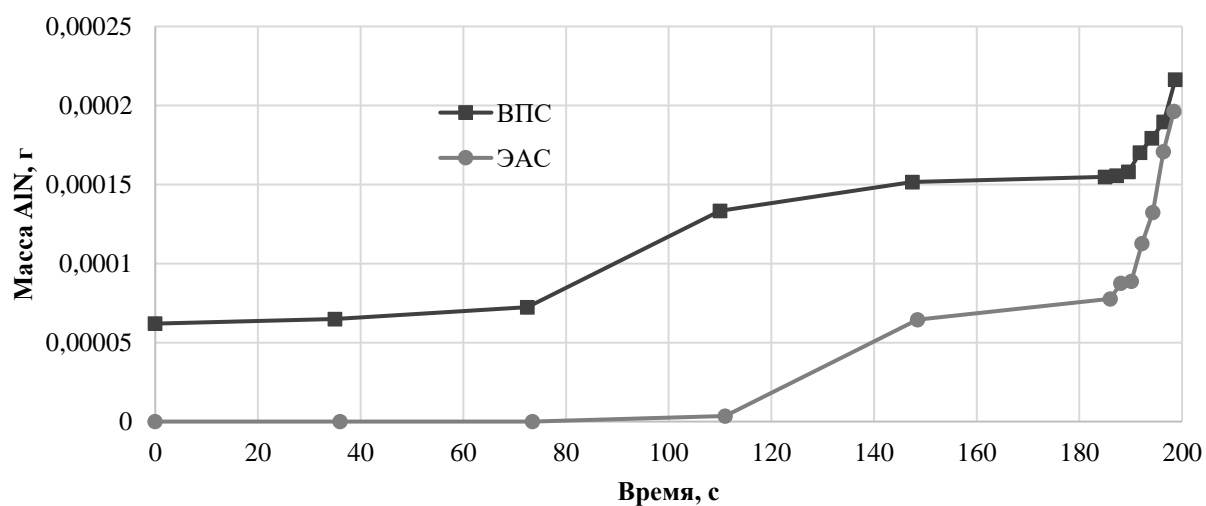


а – ЭАС; б - ВПС

Рисунок 3.2 Сравнение изменения размера частиц (каждая кривая соответствует росту частиц, выделившихся на определенной ступени) в ходе горячей прокатки для разных технологий производства ЭАС



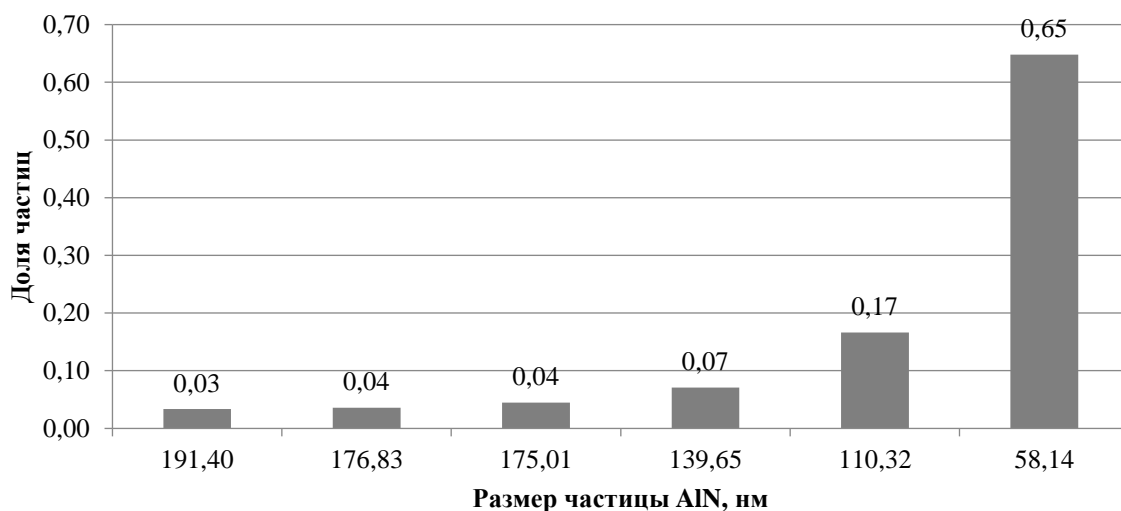
а



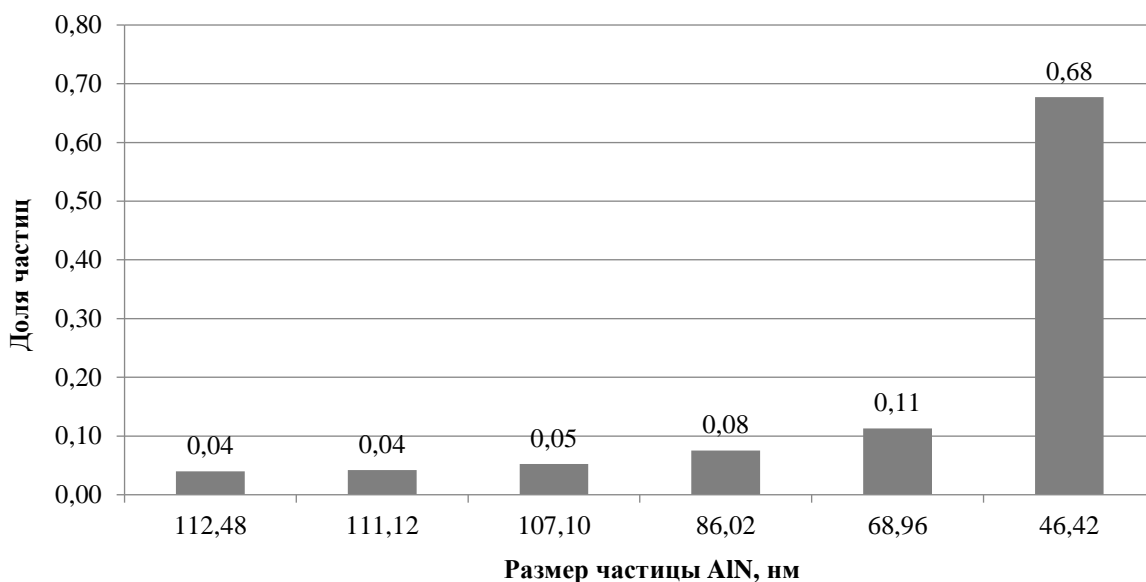
б

а – зависимости температуры от времени; б – изменение массы выделившейся фазы;

Рисунок 3.3 Сравнение режимов горячей прокатки ЭАС и ВПС



а



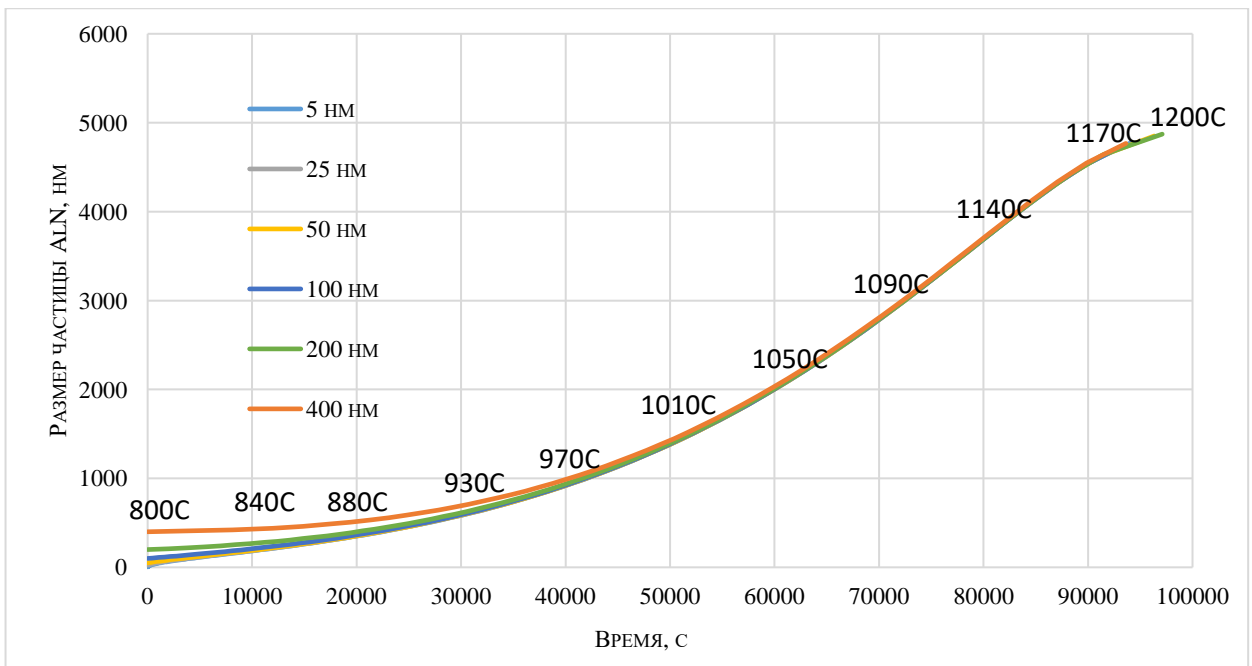
б

а – ЭАС; б – ВПС

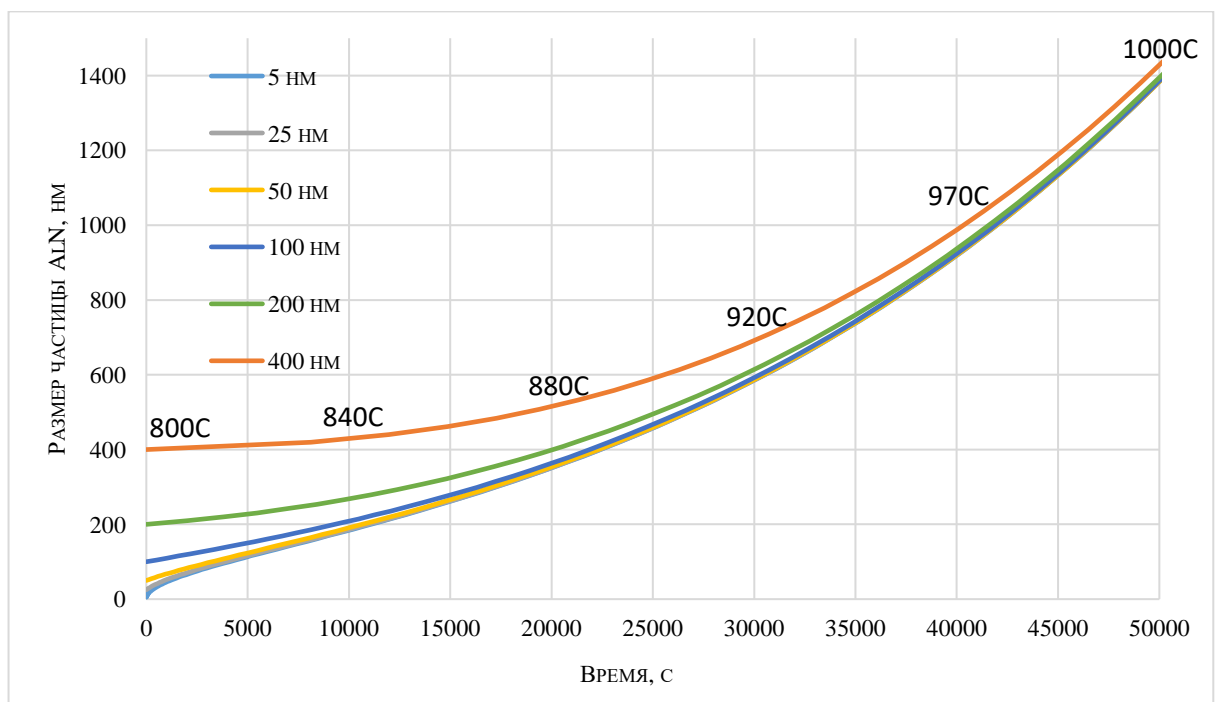
Рисунок 3.4 Сравнение режимов горячей прокатки ЭАС и ВПС через распределение частиц AlN по размерам

3.3 Результаты моделирования коагуляции частиц дисперсных фаз в ходе непрерывного нагрева

Результаты моделирования коагуляции частиц AlN без учета покидания азотом полосы представлены на рисунке 3.5.



а



б

а – в интервале от 800 до 1200°С; б – в интервале от 800 до 1000°С

Рисунок 3.5 Рост частиц AlN различных размеров в ходе непрерывного нагрева без ухода азота

В ходе высокотемпературного нагрева происходит постепенный рост частиц AlN всех размеров. При температуре около 1000 °С размеры частиц

становятся схожими (около 1,5 мкм), конечный размер (1200 °С) равен около 5 мкм. Остановка роста частиц связана с пересечением температуры растворения AlN – выше нее существование сформированных частиц невозможно, они растворяются.

Первоначальный размер частиц слабо влияет на процесс коагуляции: при относительно низких температурах происходит равномерный замедленный рост (800...930 °С), однако интервал температур от 930...1170 °С показывает ускорение роста частиц с выравниванием их размера. Дальнейший нагрев отмечает затухание роста, связанное с окончательным растворением AlN.

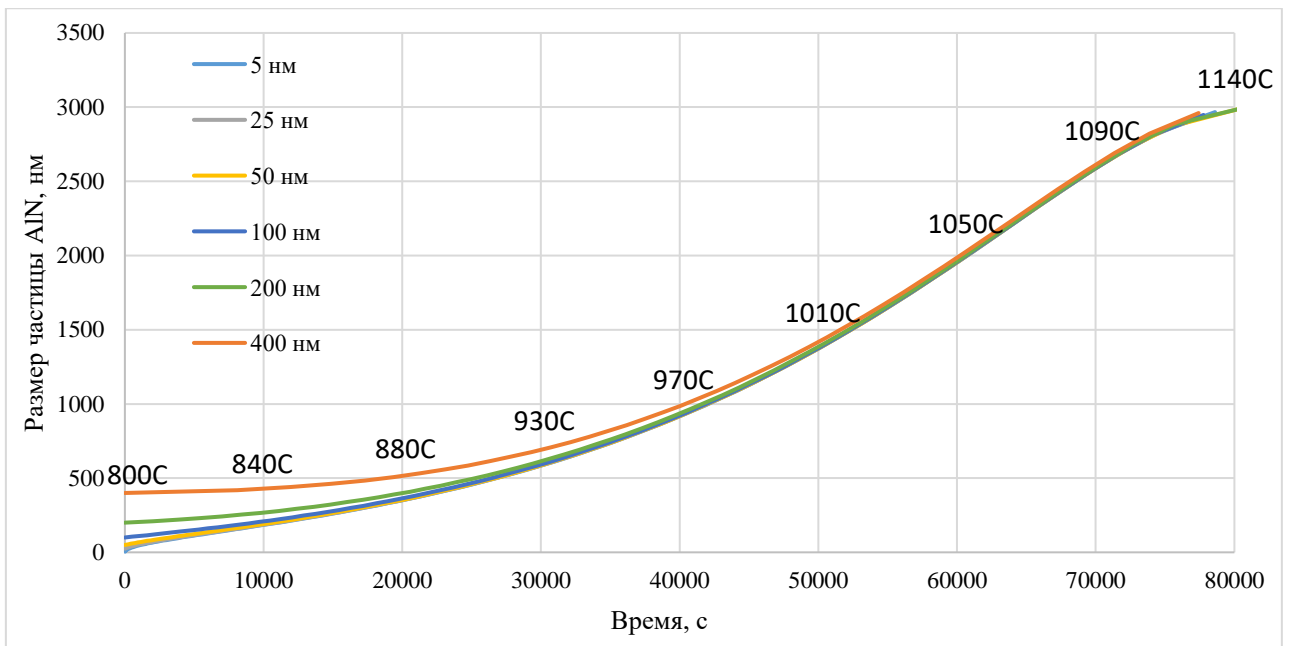
Моделирование показывает равнозначный рост частиц с увеличением температуры, таким образом, можно сделать вывод о значительном влиянии именно температуры системы и скорости ее увеличения на процессы коагуляции дисперсных фаз: повышение температуры значительно увеличивает коэффициент диффузии атомов алюминия, что позволяет последним перемещаться на «большие» расстояния и формировать крупные частицы ингибитора.

Важно отметить, модель не учитывает критический размер частиц, при котором в ходе нагрева происходит их растворение, поэтому планомерному росту могут быть подвержены частицы любого начального размера.

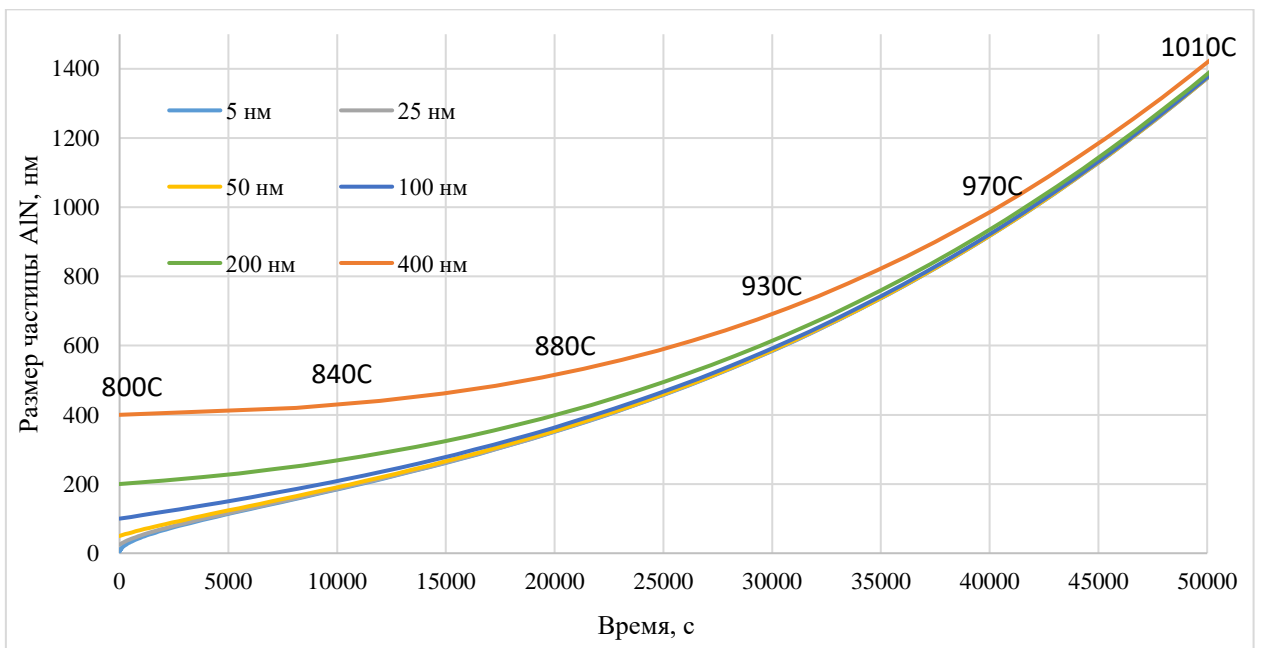
На рисунке 3.6 изображены кривые роста частиц AlN с учетом процесса ухода азота из полосы, происходящим в ЭАС при ВТО. Результаты демонстрируют схожую зависимость коагуляции от температуры, времени и начального размера частиц. Уменьшаются лишь температурно-временные рамки этапов ускоренного и затухающего роста: частицы также сравниваются в размерах при температуре около 1000⁰С, но стадия затухания наступает раньше, при температуре 1100 °С.

На рисунке 3.7 продемонстрировано сравнение роста частиц первоначального размера 100 нм с уходом азота и без.

Заметна разница в максимальном размере коагулированных частиц: с учетом постоянного ухода растворившегося в матрице азота предельный размер AlN составляет примерно 3,0 мкм, против 5,0 мкм в модели без учета ухода N. Действительно, с постепенным уменьшением содержания азота остается все меньше «строительного материала» для роста частиц ингибиторной фазы. Затухание роста происходит при температуре 1140 °С.



а



б

а – в интервале от 800 до 1200^oC; б – в интервале от 800 до 1000^oC

Рисунок 3.6 Рост частиц AlN различных размеров в ходе непрерывного нагрева с уходом азота

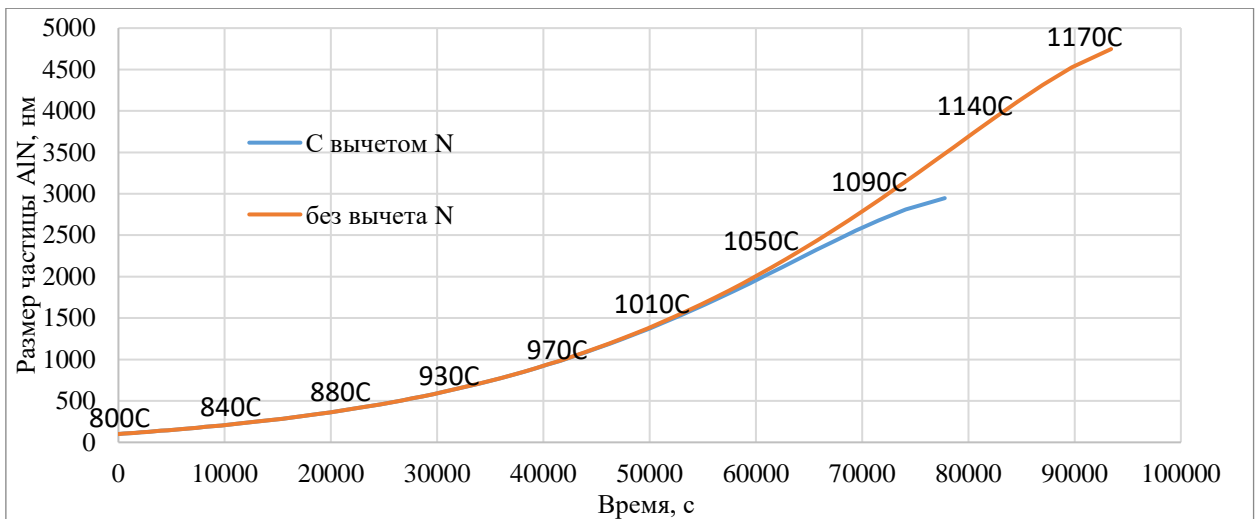


Рисунок 3.7 Сравнение кривых роста частиц AlN начального размера 100 нм с учетом ухода N и без

На рисунке 3.8 изображена зависимость ингибирующей способности частиц от изменения температуры системы. Из кривых заметно, при повышении температуры происходит ослабление ингибирующей способности частиц AlN. Зависимости для различных первоначальных размеров частиц отличаются в связи с резким уменьшением ингибирующей способности ингибитора из-за повышения размера дисперсных фаз и параллельным снижением их плотности.

При этом начальный размер частиц оказывает основное влияние на значение ингибирующей способности: интенсивная коагуляция мелкой дисперсной фазы приводит к более резкому снижению ингибирующей способности, что ведет к ранней инициации процесса ВР. Замедленное увеличение размеров крупных частиц приводит к более продолжительной стабилизации матрицы, что не позволяет протекать ВР в низких температурных интервалах.

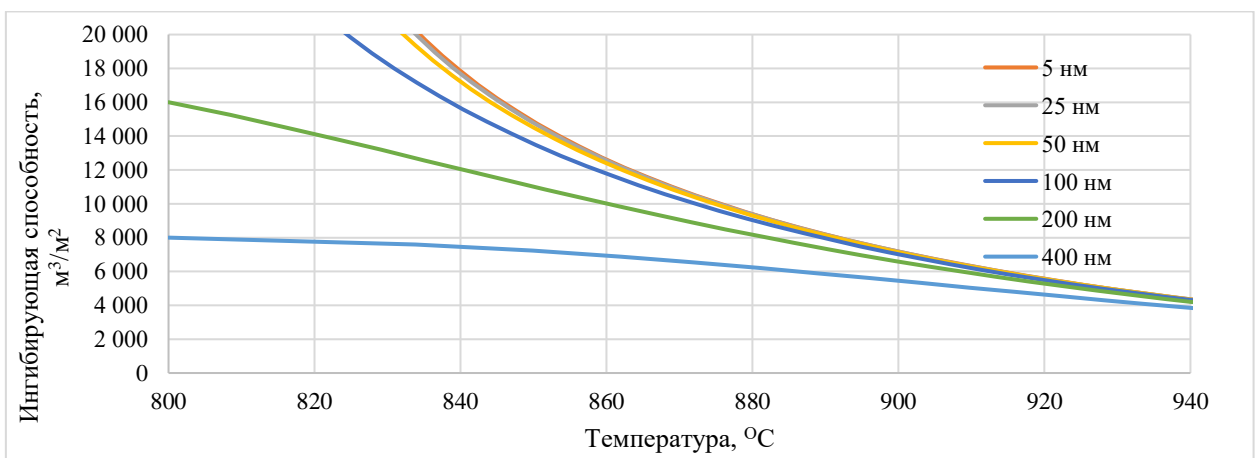
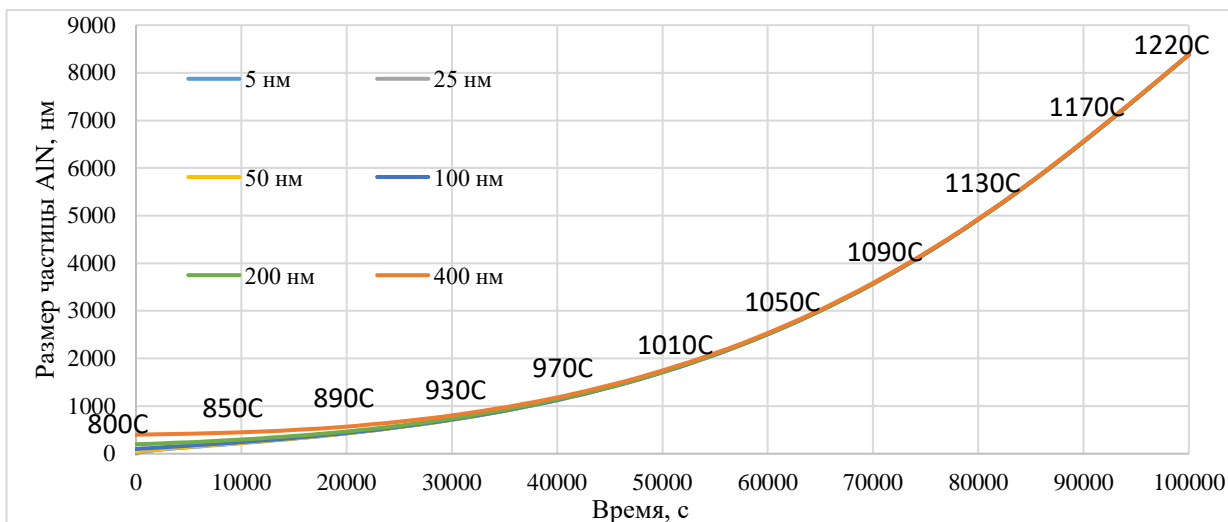
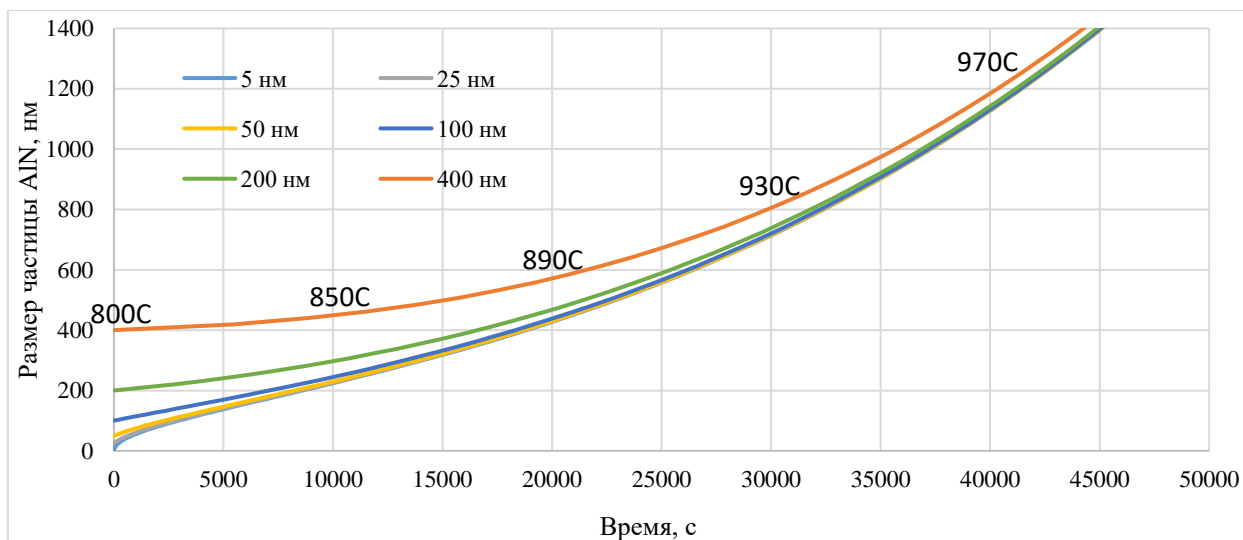


Рисунок 3.8 Изменение ингибирующей способности частиц различного начального размера от температуры

На рисунках 3.9...3.12 представлены кривые роста частиц AlN в ВПС. Рост происходит по тем же законам, однако из-за повышенного содержания фазообразующих элементов в металле протекает интенсивнее (рисунок 3.11). Это приводит к увеличенным итоговым значениям частиц (6000 нм) и поздним этапам остановки роста (повышается температура растворимости ИФ).



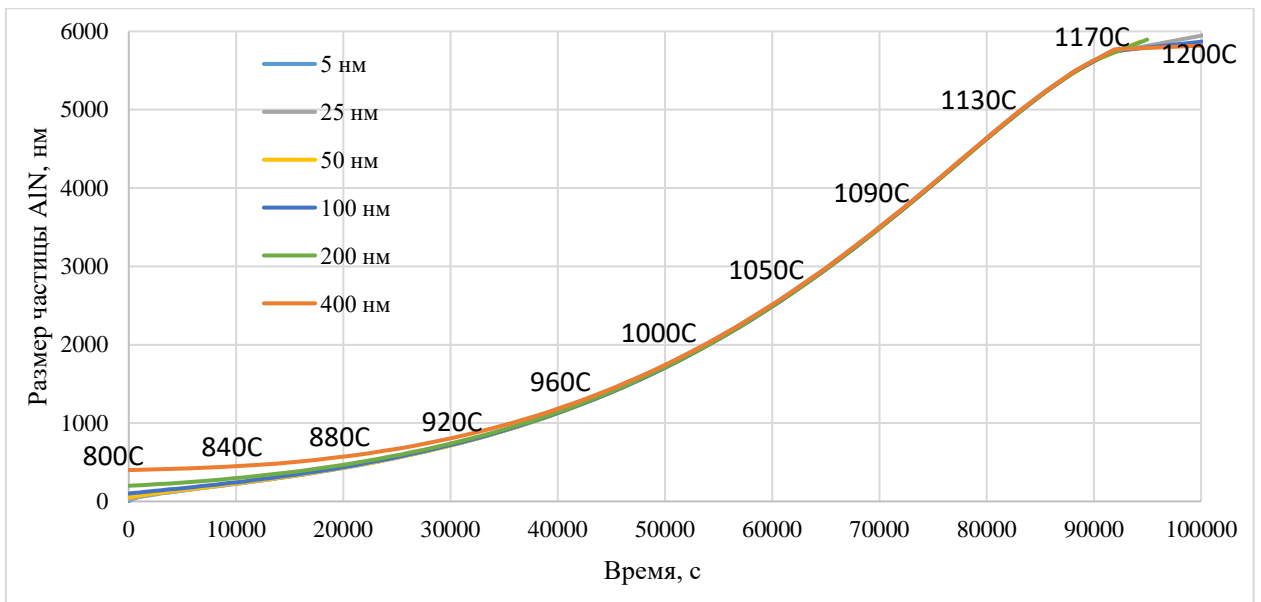
а



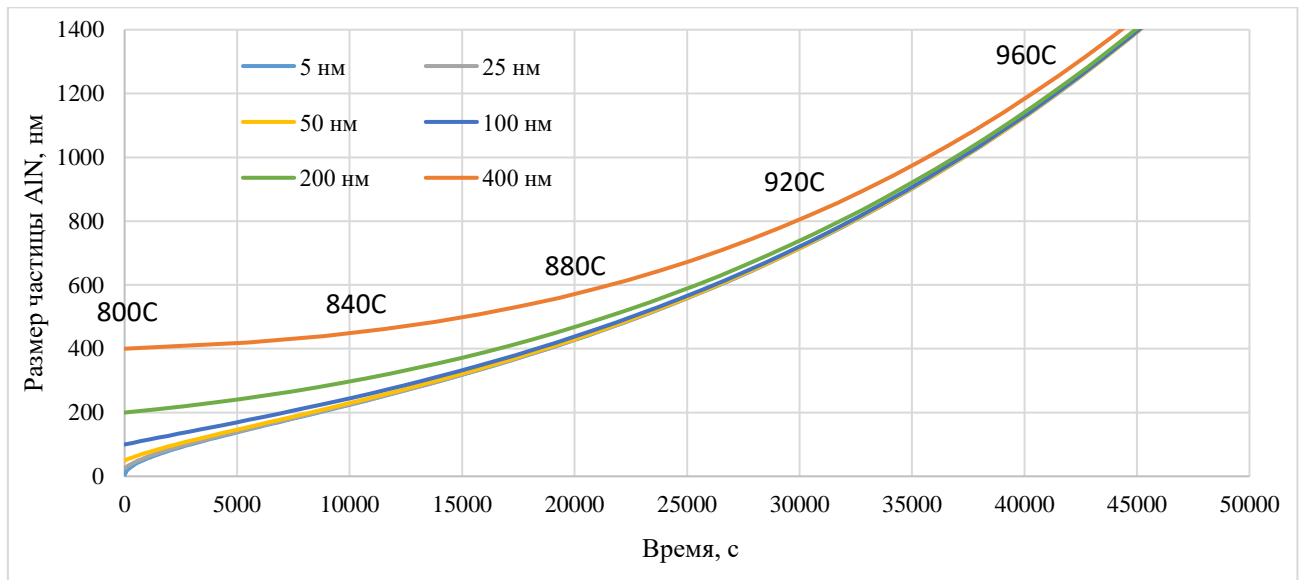
б

а – в интервале от 800 до 1200°C; б – в интервале от 800 до 1000°C

Рисунок 3.9 Рост частиц AlN ВПС различных размеров в ходе непрерывного нагрева без ухода азота



а



б

а – в интервале от 800 до 1200°C; б – в интервале от 800 до 980°C

Рисунок 3.10 Рост частиц AlN ВПС различных размеров в ходе непрерывного нагрева с уходом азота

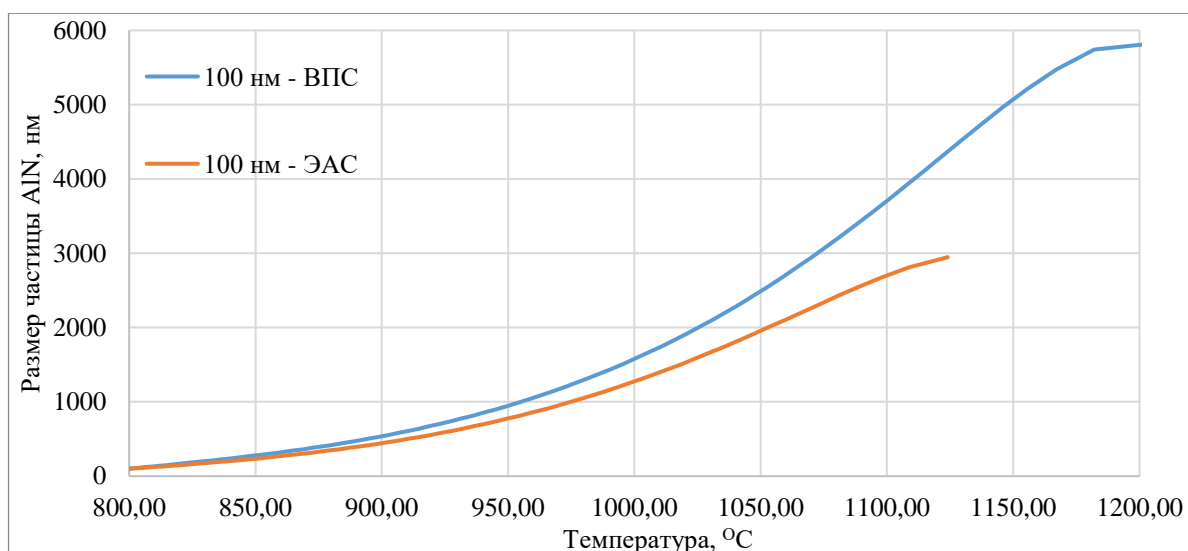


Рисунок 3.11 Сравнение роста частиц AlN ЭАС и ВПС размером 100 нм в ходе непрерывного нагрева с уходом азота

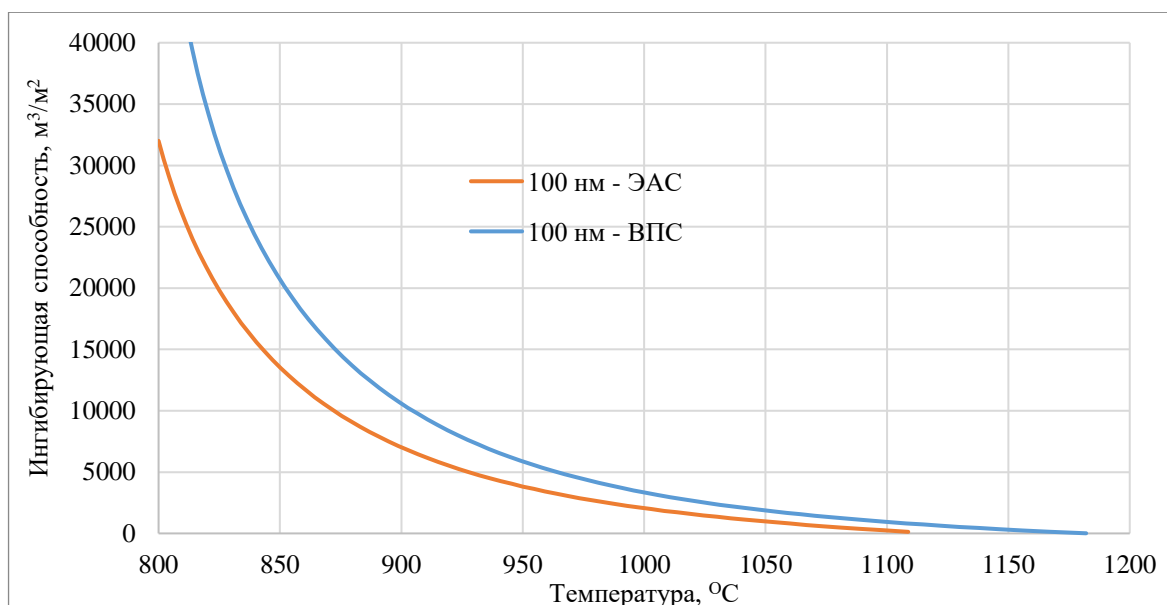


Рисунок 3.12 Сравнение ингибирующей способности частиц AlN ВПС и ЭАС в ходе непрерывного нагрева и ухода азота

На рисунке 3.12 изображено сравнение ингибирующих способностей частиц одинакового размера в ЭАС и ВПС. Сравнение показало разницу в ингибирующих способностях частиц при одинаковой температуре. В ВПС падение ингибирующей способности (рост частиц с уменьшением их плотности) протекает медленнее, что позволяет частицам сдерживать НР дольше и увеличивать температуру протекания ВР.

Повышенное содержание фазообразующих Al и N в системе позволяет при одной и той же температуре существовать большему количеству сформированных частиц ИФ в ВПС, чем в ЭАС, в связи с чем повышается плотность фазы и, соответственно, ингибирующая способность.

3.4 Выводы

1. На основе термодинамических расчетов и использования диффузионного параболического закона построена методика, позволяющая моделировать эволюцию частиц AlN в ходе горячей прокатки (ГП) и высокотемпературного отжига (ВТО) в электротехнических анизотропных сталях (ЭАС). Методика позволяет при любой температуре ГП и ВТО определять массовую долю AlN и её распределение по размерам.

2. Определены характеристики частиц AlN, формирующихся в ходе ГП двух различных способов производства ЭАС: нитридно-медного (AlN-Cu) и метода приобретенного ингибитора (МПИ). Продемонстрирована принципиальная разница в подходах к формированию ингибиторной фазы нормального роста зерен: при производстве ЭАС AlN-Cu-способом выделение частиц происходит на последних стадиях ГП, а МПИ предполагает формирование крупных частиц на начальных этапах ГП.

3. Проведены расчеты коагуляции частиц AlN в процессе ВТО при наличии свободного азота в системе или его ухода из полосы ЭАС в атмосферу. Показано, в случае ухода азота из полосы ЭАС процесс коагуляции и полного растворения частиц наступает в 1,5 раза быстрее, чем в случае его сохранения в системе.

4. Показано влияние начального размера частиц AlN на процесс их коагуляции и растворения при ВТО. Частицы разных начальных размеров увеличиваются с различными темпами, однако при температуре 1050 °С их размеры выравниваются и продолжается интенсивный рост с одинаковым для всех законом.

5. Показана разница процессов коагуляции и растворения частиц ингибиторной фазы в ЭАС AlN-Cu-способа и МПИ. Ингибирующая способность частиц AlN в ВПС в МПИ 1,6 раза выше, чем у частиц в ЭАС AlN-Cu-способе при одной и той же температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сочетания решения термодинамических уравнений, описывающих фазовые равновесия (феррит, аустенит, неметаллические фазы) в электротехнической анизотропной стали, полученных с использованием программного комплекса Thermo-Calc, и кинетического уравнения в виде параболического закона построена методика численного моделирования зарождения и роста частиц нитридной фазы, образующихся в процессе ГП. Методика позволяет рассчитать объемные и массовые доли нитридных выделений, их распределения по размерам в температурных интервалах кристаллизации и горячей прокатки в зависимости от вариаций химического состава.

Возможность применения методики продемонстрирована для двух составов, и, соответственно двух режимов горячей прокатки стали - электротехнической анизотропной стали нитридно-медного варианта и высокопроницаемой стали.

Демонстрационные расчеты показали существенно различные принципы работы с дисперсной фазой AlN в электротехнической анизотропной стали нитридно-медного варианта и высокопроницаемой стали. В электротехнической анизотропной стали нитридно-медного варианта содержания алюминия, азота и режим горячей прокатки подобраны так, чтобы фазы выделялись в как можно большем количестве, и, соответственно, имели как можно меньшие размеры, то есть выделение фазы должно происходить как можно ближе к концу горячей прокатки. В высокопроницаемой стали выделение фазы должно происходить на более ранних стадиях горячей прокатки, следствием чего является появление меньшего количества частиц, но существенно более крупных размеров. Разработанную методику можно рассматривать как инструмент для относительной оценки сочетания химического состава после кристаллизации и температурно-временного режима ГП с целью оптимизации параметров обработки как ЭАС, так и ВПС. Возможными управляющими элементами, ответственными за количество и дисперсность фазы AlN, являются как термокинетические и деформационные параметры процесса горячей прокатки стали, так и содержание в стали кислоторастворимого алюминия.

Методика моделирования коагуляции частиц ингибиторной фазы в ходе непрерывного отжига демонстрирует теоретический рост дисперсных фаз в ходе высокотемпературного отжига, позволяет проследивать процесс и предельный достигаемый размер частиц.

Проведены расчеты коагуляции частиц AlN на примере среднего химического состава электротехнической анизотропной стали. Ключевую роль в процессе роста оказывает температурно-временные законы нагрева, влияющие на коэффициент диффузии и, соответственно, средний пробег атомов алюминия. Исначальный размер частиц не влияет на итоговый размер частиц или закон их роста. Расчеты, проведенные с учетом диффузионного

ухода азота из полосы, демонстрируют значительное уменьшение итогового размера частиц и остановки процесса коагуляции, что связано с нехваткой фазообразующих элементов в полосе для роста фазы.

Крупные частицы AlN растут медленнее, чем мелкие, с чем связано их замедленное снижение ингибирующей способности. Тем самым, крупные частиц задерживают ВР до высоких температур. В ВПС повышенная плотность частиц позволяет сдерживать НР зерен дольше, чем в ЭАС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дзюба А. П. Особенности развития мирового топливно-энергетического комплекса в условиях глобальной структурной трансформации // Вестник Сургутского государственного университета. 2023. Т. 11, № 2. С. 6–19. DOI 10.35266/2312-3419-2023-2-6-19.
2. Редикульцев А.А., Цырлин М. Б. Производство электротехнических сталей: вчера, сегодня, завтра // Бюллетень «Черная металлургия». 2013. № 1. С. 44–63
3. Elgamli E., Anayi F. Advancements in Electrical Steels: A Comprehensive Review of Microstructure, Loss Analysis, Magnetic Properties, Alloying Elements, and the Influence of Coatings // *Appl. Sci.* 2023 V.13. P. 10283. <https://doi.org/10.3390/app131810283>.
4. Лобанов М. Л., Редикульцев А. А., Зорина М. А. Металлофизика материалов для электромашиностроения: учебное пособие. Мин-во науки и высшего образования РФ. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2019. 144 с.
5. Дружинин В. В. Магнитные свойства электротехнической стали. – М., «Энергия». 1974. 240 с.
6. Chen Z. Magnetic Domain Structure in Ferromagnetic Kagome Metal DyMn_6Sn_6 / Z. Chen, M. Li, C. Liu, Z. Ma, Y. Han, J. Gao, W. Wei // *Frontiers in Physics*. 2021. V. 9. P. 113–120.
7. Akagi F. Magnetic Domain Structures and Techniques in Micromagnetics Simulation / In: Fujisaki, K. (eds) *Magnetic Material for Motor Drive Systems. Engineering Materials* // Springer, Singapore. 2019.
8. Кекало И. Б., Самарин Б. А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. – М. : Металлургия, 1989. 496 с.
9. Гервасьева И. В., Зимин В. А. Текстуры и структурные преобразования в изотропной электротехнической стали // *Физика металлов и металловедение*. 2009. Т. 108, № 5. С. 482–493.
10. Кан Р. У., Хаазен П. Т. Физическое металловедение: В 3-х т., изд., перераб. и доп. / под. ред. Кана Р.У., Хаазена П.Т. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов: пер. с англ. – Москва: Металлургия. 1987. 663 с.
11. Патент США US1965559. Electrical sheet and method and apparatus for its manufacture and test. N.P. Goss. Опубл. 03.07.1934.
12. Пузанов М. П. Исследование напряженно-деформированного состояния процесса листовой прокатки трансформаторной стали с учетом анизотропии свойств: специальность 05.16.05 "Обработка металлов давлением": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Екатеринбург. 2019. 134 с.
13. May J. E., Turnbull D. Secondary recrystallization in silicon iron // *Trans Metall Soc AIME*. 1958. V. 212. P. 769–781.

14. Vipul J. Comprehensive study on the through-process Goss texture evolution in Fe-3.78 wt.%Si grain oriented electrical steel / Vipul J., [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. V. 309. P. 128428.
15. Park H. Abnormal grain growth induced by grain boundary segregation of yttrium in grain-oriented Fe-3%Si steel / Hyung-Ki Park, Chan-Hee Han // *Materials Characterization*, V. 146. 2018. P. 204-208.
16. Feng F. Inhibitor induced secondary recrystallization in thin-gauge grain oriented silicon steel with high permeability / F. Feng, Z. Yuanxiang // *Materials & Design*, V. 105. 2016. P. 398-403
17. Hayakawa Y. Mechanism of secondary recrystallization of Goss grains in grain-oriented electrical steel / Yasuyuki Hayakawa // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017. V. 18. P. 480-497
18. Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: МИСиС, 2005. 432 с.
19. Трансформаторная сталь. Н. М. Чуйко, Е. И. Мошкевич, А. Т. Перевязко, Ю. П. Галицкий. – М.: Изд-во «Металлургия». 1970. С. 264.
20. Шабанов В.А. Особенности структурообразования и оптимизации процессов производства анизотропной электротехнической стали при наличии азотосодержащих ингибиторов собирательной рекристаллизации / Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. Екатеринбург. УГТУ. 1998. 150 с.
21. Тагучи С. Современное состояние развития электротехнических сталей // Тэцу то Хагане. 1976. Т. 62, № 7. С. 905–915.
22. Ларионова К. В. Моделирование растворения и коалесценции ингибиторной фазы в трансформаторной стали: специальность 05.16.01 "Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Екатеринбург. 1999. 119 с.
23. Миндлин Б.И. Изотропная электротехническая сталь. / Б.И. Миндлин, В.П. Настич, А.Е. Чеглов. М.: Интермет Инжиниринг, 2006, 240 с.
24. Лобанов М. Л. Влияние содержания меди, исходной структуры и схемы обработки на магнитные свойства сверхтонкой электротехнической анизотропной стали / М. Л. Лобанов, Г. М. Русаков, А. А. Редикульцев // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114, № 7. С. 609.
25. Бочков Н.Г. Исследование ориентации зерен промышленного стального слитка / Н.Г. Бочков, В.И. Славов, В.Т. Сосипатров, В.В. Чубарова, Е.С. Поклад // *Структура и свойства электротехнической стали*. Свердловск, 1977. Т.2, С.16–18.
26. Evolution of Microstructure and Texture for Electrical Steels - Non-Grain Oriented (NGO) vs Grain Oriented Electrical Steels (GO): Part 2 : GO / Schneider, J. [et al.] 2021. 178 p.
27. Swift W. Kinetics of MnS precipitate coarsening in 3pct Si-Fe sheet / W. Swift // *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*. 1973. V. 4. P. 153-157

28. Li Y. Inhomogeneous Distribution of Second Phase Particles in Grain Oriented Electrical Steels / Y. Li, M. Weimin // *Journal of Materials Science & Technology*. V. 27. 2011. P. 1120-1124
29. Li X. Precipitation Behavior of AlN in High-Magnetic-Induction Grain-Oriented Silicon Steel Slab /X. Li., M. Wang // *JOM*. 2019. V. 71. P 108–116.
30. Muraki M. Development of high-temperature hot-rolling process for grain-oriented silicon steel. / Muraki M., Ozaki Y // *JMEP*. 1996. V. 5. P. 323–327
31. Лифанов В.Ф. Прокатка трансформаторной стали. / В.Ф. Лифанов. М., «Металлургия», 1975. 200 с.
32. Кононов А. А. Влияние режимов горячей прокатки на размер зерна анизотропной электротехнической стали / А. А. Кононов // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2014. № 2(195). С. 128-133.
33. Kononov A. Austenite-ferrite transformation in grain-oriented electrical steel during hot rolling. / A. Kononov, A. Naumov // *METAL*. 2014. 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings.
34. Урицкий А. Г. Формирование структуры и текстуры по ширине полосы ферритной стали при горячей прокатке / А. Г. Урицкий, А. А. Редикульцев, С. В. Смирнов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2014. Т. 57, № 10. С. 42–46.
35. Wang Y. Effect of Hot Rolling on Texture, Precipitation, and Magnetic Properties of Strip-Cast Grain-Oriented Silicon Steel / Y. Wang, [et al.] // *Steel research international*. 2016. V. 87. P. 53–67.
36. Hölscher M. Relationship between rolling textures and shear textures in f.c.c. and b.c.c. metals / M. Hölscher [et al.] // *Acta metallurgica et materialia*. 1994. V. 42, No. 3. P. 879–886.
37. Лобанов М.Л. Влияние углерода на формирование текстуры электротехнической стали Fe – 3% Si при горячей прокатке. / М.Л. Лобанов и др. // М., *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 12 (714). 2014 г.
38. Gheorghies C. Evolution of Texture in Grain Oriented Silicon Steels / C. Gheorghies, A. Doniga // *Journal of Iron and Steel Research, International*. V. 16. Issue 4. 2009. P. 78-83
39. Turkdogan E.T. Silicon nitrides: some physico-chemical properties / E.T. Turkdogan, [et al.] // *J. Appl. Chem*. 1958. V.8. P.296–302.
40. Hardie D. Crystal structures of silicon nitride. / D. Hardie // *Nature*. 1957. V.180 P.332–333.
41. Wild S. The crystal chemistry of new metal–silicon–nitrogen ceramic phases / S. Wild. // *Symposium on Special Ceramics*, V. 5. 1970. P. 289–297.
42. Harase J. Coincidence Grain Boundary and (100)[001]. Secondary Recrystallization in Fe-3%Si / J. Harase, [et al.] // *Acta Met. Mater*. 1990. V. 38
43. Gong J. Investigation of microstructure and texture as related to primary recrystallization of grain-oriented silicon steel / J. Gong, [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. 2023. V. 13. P. 656-665.

44. Беляевских А. С. Моделирование переориентации кристаллической решетки / А. С. Беляевских, Е. М. Лобанова // XV Международная научно-техническая уральская школа-семинар металлургов – молодых ученых: Екатеринбург. 2014. С. 3–6.
45. Hutchinson B. Deformation Substructures and Recrystallisation // *Materials Science Forum*. 2007. P. 13–22.
46. Park J. T. Evolution of recrystallization texture in nonoriented electrical steels / J. T. Park, J. A Szpunar // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 3037–3051.
47. Zhang B. Twinning Behavior in Cold-Rolling Ultra-Thin Grain-Oriented Silicon Steel / B. Zhang, [et al.] // *Crystals*. 2021. V.11. P.187–196.
48. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения: учеб.пособие / Под ред. В.П.Зломанова. М. БИНОМ. Лаб.знаний, 2009.- 400 с.
49. Ushioda K. Role of shear bands in annealing texture formation in 3%Si-Fe (111)[11-2] single crystals / K. Ushioda, W.B. Hutchinson // *ISIJ International*. 1989. V. 29. No.10. P. 862–867.
50. Fan L. Effect of Secondary Cold Rolling Reduction Rate on Secondary Recrystallization Behavior of CGO Steel / L. Fan, [et. al] // *Metals*. 2023. V. 13. P.289–296.
51. Tian X. Effect of Holding Time of Decarbonization Annealing on Recrystallization in Fe-3.2%Si-0.047Nb% Low-Temperature Oriented Silicon Steel / X. Tian, [et al.] // *Crystals*. 2021. V.11. P.1209–1214.
52. He C. Effect of normalizing on textures of thin-gauge grain-oriented silicon steel / C. He, [et al.] // *Acta Metallurgica Sinica Chinese Edition*. 2016. V.52. P.1063-1069.
53. Harase J. Effect of cold rolling reduction on the secondary recrystallization in 3%Si-Fe alloy / J. Harase // *J. Jpn. Inst. Met.* 1990. V.54 P.381-397.
54. Wen P. In-situ measurement and numerical simulation of nitriding kinetics of grain-oriented silicon steel / P. Wen, [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 78–93.
55. Fu B. Primary Recrystallization Behaviors of Hi-B Steel with Lower Initial Nitrogen Produced by the Thin Slab Casting and Rolling Process/ B. Fu, [et al.] // *Metals*. 2021. V.11. P.189–203.
56. Kumano T. Effect of nitriding on grain oriented silicon steel bearing aluminum (the second study) / T. Kumano, [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V. 304. P. 90–106.
57. Wang L. Effects of High-Temperature Annealing Atmosphere on the Secondary Recrystallization Behavior and Magnetic Properties of Fe-3.2%Si-0.055%Nb Grain-Oriented Silicon Steel / L. Wang, [et al.] // *Materials*. (2022). V. 15. P. 890–902.
58. Wang Y. Secondary Recrystallization Behavior in Fe-3%Si Grain-Oriented Silicon Steel Produced by Twin-Roll Casting and Simplified Secondary Annealing / Y. Wang, [et al.] // *Metals*. 2020. V.10, P.34–56.

59. Gao Q. Characteristic of Precipitate Evolution during High Temperature Annealing in Grain-Oriented Silicon Steel / Q. Gao, [et al.] // *Metals*. 2022. V. 12. P.824–846.

60. Wang Y. Correlations between Initial Goss Orientations with Different Deviation Angles and Evolution of Microstructure and Texture in Ultrathin Grain-Oriented Silicon Steels / Y. Wang, [et al.] // *Steel research international*. 2020. V. 92. P.109–116.

61. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1972. 328 с.

62. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. 208 с.

63. Гольдштейн М.И., Попов В.В. Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали. М.: Металлургия, 1989. 200 с.

64. Жуковский В.М., Петров А.И. Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах / Учебное пособие в 2-х ч. Ч. 1. – Свердловск: изд-во Ур. ун-та, 1987. 168 с.

65. Лобанов М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие. / Лобанов М. Л., Зорина М. А. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 100 с.

66. Хесснер Ф. Рекристаллизация металлических материалов. Пер. с англ., под ред. Ч.В. Копецкого. М., «Металлургия», 1982. 352 с.