

СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 6, 2021

Электрические и магнитные свойства

- О неоднородности перемагничивания электротехнической стали в линейно-поляризованных магнитных полях
В. Ф. Тиунов 567
- Магнитные свойства и структура сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ с наведенной магнитной анизотропией
В. А. Лукшина, Н. В. Дмитриева, Е. Г. Волкова, Д. А. Шишкин 574
- Формирование однонаправленной магнитной анизотропии в спиновом клапане, содержащем слой Dy
Л. И. Наумова, Р. С. Заворницын, М. А. Миляев, М. В. Макарова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов 581
- Повышение коэрцитивной силы порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ механическим измельчением с применением поверхностно-активных веществ
Д. А. Колодкин, А. Г. Попов, В. С. Гавико 588
-

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Кинетика роста зерна при нагреве никеля, деформированного сдвигом под давлением
Л. М. Воронова, М. В. Дегтярев, Т. И. Чашухина 600
- Металлографическое исследование схождения медных цилиндрических оболочек при различной интенсивности взрывного нагружения
В. И. Зельдович, А. Э. Хейфец, Н. Ю. Фролова, А. А. Дегтярев, Е. Б. Смирнов, Е. В. Шорохов 608
- Механохимически стимулированные реакции восстановления оксида железа алюминием
Т. Ф. Григорьева, Т. Ю. Киселева, С. А. Петрова, Т. Л. Талако, С. В. Восмерилов, Т. А. Удалова, Е. Т. Девяткина, А. А. Новакова, Н. З. Ляхов 614
-

Прочность и пластичность

- Хладостойкие стали. Структура, свойства, технологии
Е. И. Хлусова, О. В. Сыч, В. В. Орлов 621
- Влияние содержания Zr и Er на структуру и свойства сплава $\text{Al}-5\text{Si}-1.3\text{Cu}-0.5\text{Mg}$
Р. Ю. Барков, А. С. Просвиряков, М. Г. Хомутов, А. В. Поздняков 658
- Влияние деформационно-термического воздействия на формирование структуры и механических свойств низкоуглеродистой конструкционной стали
С. Н. Сергеев, И. М. Сафаров, А. П. Жилев, Р. М. Галеев, С. В. Гладковский, Д. А. Двойников 665
-
-

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'782:537.623

О НЕОДНОРОДНОСТИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ В ЛИНЕЙНО-ПОЛЯРИЗОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2021 г. В. Ф. Тиунов*

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: tiunov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Исследованы особенности перемагничивания листовой электротехнической стали Fe–3% Si с различной степенью текстурованности. Обнаружено, что полосовые образцы даже с очень острой ребровой текстурой $\{110\}\langle 001 \rangle$ имеют неоднородную магнитную проницаемость по длине полосы. Установлено, что причина этой неоднородности связана с различным размером кристаллитов и с разной ориентацией их намагниченности I_s относительно направления прокатки исследуемых образцов. Показано, что для снижения магнитных потерь анизотропной электротехнической стали путем искусственного дробления ее ДС целесообразно нанесение локально деформированных зон не на всю поверхность образцов, а лишь на участки с максимальной магнитной проницаемостью.

Ключевые слова: электротехническая сталь Fe–3% Si, магнитные потери, доменная структура, локально деформированные зоны

10.31857/S0015323021060115

ВВЕДЕНИЕ

Среди магнитомягких материалов, идущих на изготовление сердечников всевозможных электрических устройств, наиболее широко используются аморфные сплавы на основе железа и кобальта, а также анизотропные электротехнические стали (АЭС) (сплав Fe–3% Si) с ребровой текстурой $\{110\}\langle 001 \rangle$. Аморфные материалы в основном применяют в качестве сердечников трансформаторов, работающих при повышенных частотах перемагничивания (десятки и сотни килогерц). В настоящее время, как и ранее, ведутся работы, направленные на улучшение функциональных характеристик данных сплавов, например, [1, 2].

Вторая группа материалов – АЭС широко используется для изготовления магнитопроводов силовых трансформаторов, электродвигателей, генераторов и других электрических машин, работающих при промышленной частоте перемагничивания. Одним из важнейших показателей качества АЭС является уровень ее полных удельных магнитных потерь P_n (Вт/кг) на перемагничивание. Данная сталь состоит из относительно крупных кристаллических зерен, имеющих широкую 180-градусную доменную структуру (ДС).

Намагниченность ее полосовых доменов I_s ориентирована вдоль оси $\langle 001 \rangle$, близкой по направлению к оси текстуры. Из-за сравнительно большой ширины полосовых доменов доля вихрековых потерь P_v в АЭС весьма значительна и составляет порядка 70% величины полных потерь P_n [3]. По этой причине усилия многих исследователей, направленные на поиски путей снижения магнитных потерь, связаны с поиском способа уменьшения в первую очередь их вихрековой составляющей. Одним из эффективных путей снижения величины P_v является искусственное дробление ДС готовой АЭС путем обработки ее поверхности технологическим лазером (лазерное скрайбирование), например, [4–7], либо механическим нанесением локально деформированных зон [8]. Вблизи этих магнитоструктурных барьеров появляются локальные магнитные заряды, и соответственно, магнитные поля рассеяния, величина которых частично компенсируется возникающими клиновидными доменами. Последние в процессе изменения магнитного поля прорастают в новые полосовые домены и тем самым способствуют дроблению исходной 180-градусной ДС. Этот процесс приводит как к снижению величины полных магнитных потерь стали в среднем на 10–16% в зависимости от ее толщины

[4, 7], так и сопровождается уменьшением коэрцитивной силы на 12–25%. В работе [5] в результате оптимизации работы лазера и выбора оптимального расстояния между обработанными зонами удалось достичь аномально высокого снижения полных потерь $P_{1.5/50}$ почти на 38%. В рассмотренных работах структурные барьеры наносили через определенные линейные интервалы, определяемые опытным путем в предположении однородности магнитных свойств обрабатываемых образцов. Однако проведенные исследования на эшштейновских полосах АЭС [9, 10] показали, что магнитная проницаемость, магнитные потери в различных участках полосы заметно отличаются друг от друга. Было высказано предположение, что подобное расхождение главным образом связано с различной ориентацией намагниченности I_s кристаллитов относительно направления прокатки. Отметим, что наблюдаемое ранее [11] существенное расхождение величины магнитных потерь в отдельных зернах образцов Fe–3% Si авторы связывали также с различной ориентацией намагниченности исследованных зерен. Наибольшие потери наблюдали в кристаллитах с полосовой 180-градусной ДС, то есть в зернах, в которых направление I_s совпадало с направлением прокатки образцов. Все это указывает на то, что дополнительную обработку поверхности целесообразно проводить не по всей длине полосы, а выборочно — лишь на участках с наибольшей магнитной проницаемостью. Намагниченность кристаллитов этих участков I_s ориентирована наиболее близко к оси текстуры. В связи с этим в этих кристаллитах имеется сравнительно крупная 180-градусная ДС и поэтому искусственное дробление этой ДС приведет к наибольшему эффекту снижения магнитных потерь рассматриваемых участков. Сказанное подтверждается результатами работы [6], в которой максимальный эффект снижения магнитных потерь после лазерной обработки наблюдается в образцах Fe–3% Si, имеющих в исходном состоянии наибольшую величину магнитных потерь. Напротив, дробление ДС участков образца со сравнительно мелкой ДС может привести даже к росту гистерезисных потерь P_r вследствие увеличения граничной энергии, связанного с возникновением новых 180- и 90-градусных доменных границ. Сказанное подтверждают результаты работы [12], показывающие неэффективность лазерной обработки зерен, кристаллографическая плоскость которых {110} отклонена от плоскости листа на угол $\beta \geq 3^\circ$. Кроме того, как отмечено в этой работе и в [13], лазерное скрайбирование приводит к нарушению сплошности электроизоляционного покрытия электротехнической стали и, соответственно, к коррозии ее поверхности в процессе эксплуатации магнитопроводов электрических машин.

Целью настоящей работы является выявление характера и степени неоднородности магнитной проницаемости образцов электротехнической стали различной текстурованности, причин, приводящих к этой неоднородности, а также влияния ее на процесс искусственного дробления ДС с целью снижения магнитных потерь.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследованы образцы анизотропной холоднокатаной стали марки 3407, 3412, изотропной холоднокатаной стали марки 2412, а также горячекатаной стали марки 1212. Образцы имели форму полос размером $(500-280) \times 30 \times (0.35-0.27)$ мм, используемых для аппарата Эшштейна. Перемагничивание образцов осуществляли с помощью электромагнита с межполюсным расстоянием 150 мм. Образцы устанавливали на полюса электромагнита, намагничивающие катушки которого подключали через коммутатор к источнику постоянного тока. Изменяя с помощью коммутатора направление намагничивающего тока электромагнита, определяли величину индукции $B_m(n)$ в разных участках n эшштейновской полосы, отстоящих друг от друга на 10 мм. Измерения проводили с помощью небольшой измерительной катушки, надетой на исследуемый образец и подключенной к милливексметру М119. Это позволяло определять изменение магнитного потока при коммутации тока электромагнита, и, соответственно, индукцию образца $B_m \sim C\alpha/WS$. Здесь C — постоянная прибора, α — его показания при коммутации тока, WS — число витков измерительной катушки и ее поперечное сечение, соответственно. Все измерения проводили при фиксированном значении намагничивающего тока $I = 1.0$ А. Погрешность определения B_m не превышала 5.0%. Детально методика измерения индукции изложена в работе [9]. Для объяснения особенностей изменения индукции на разных участках эшштейновских полос выявляли вид их кристаллитов, путем стравливания изоляционного покрытия образцов в соляной кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 1 показаны изменения магнитной индукции $B_m(n)$, измеренной в разных участках n ($n = 0.1-28$) вдоль длины 3-х эшштейновских полос АЭС марки 3412. Линейные расстояния между соседними участками равны 10 мм. Из приведенных кривых видно, что индукция во всех трех случаях существенно различна в разных областях образцов. Например, для образца № 3 максимальное различие в B_m (участки № 2 и № 17) составляет почти 30%. В образце № 2 это расхождение свыше 50%

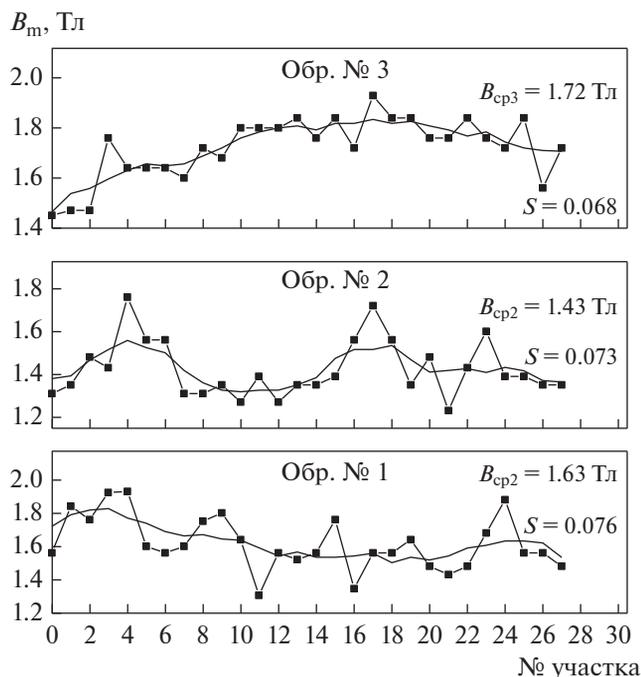


Рис. 1. Изменение магнитной индукции вдоль длины эпштейновских полос образцов № 1–3.

(участки № 4 и № 11). Подобная картина расхождения наблюдается и в образце № 1.

Поскольку все измерения проводили при неизменном значении тока э/магнита $I = 1.0$ А, то выявленное, например, максимальное значение индукции в определенных участках полосы означает, что и величина их магнитной проницаемости μ_m также максимальна. Действительно, по определению $\mu_m = B_m/H_i$, в свою очередь внутреннее поле в образце равно $H_i \approx 0.4\pi\omega I/L_{cp}$, ω – число витков намагничивающей обмотки э/магнита, L_{cp} – длина средней силовой линии.

При измерениях ω , $L_{cp} = \text{const}$, учитывая, что ток в э/магните также был неизменным $I = 1$ А, то отсюда и следует $\mu_m \sim B_m$. На рисунке прямые, параллельные оси ординат, соответствуют среднему значению индукции полосы B_{cp} . Видно, что ее величина в образцах одной и той же марки стали существенно различается, что говорит о различной степени текстурованности рассматриваемых образцов. Так, в образце № 3 значение $B_{cp} = 1.72$ Тл превышает соответствующее значение $B_{cp} = 1.43$ Тл, для образца № 1 почти на 20%. Используя терминологию, введенную Янусом [14], можно говорить в данном случае о наличии по листовой неоднородности магнитной проницаемости. Она проявляется в ее различии в разных образцах, вырезанных из различных участков листовой электротехнической стали. Кроме того, из рисунка нетрудно заметить, что на всех образцах

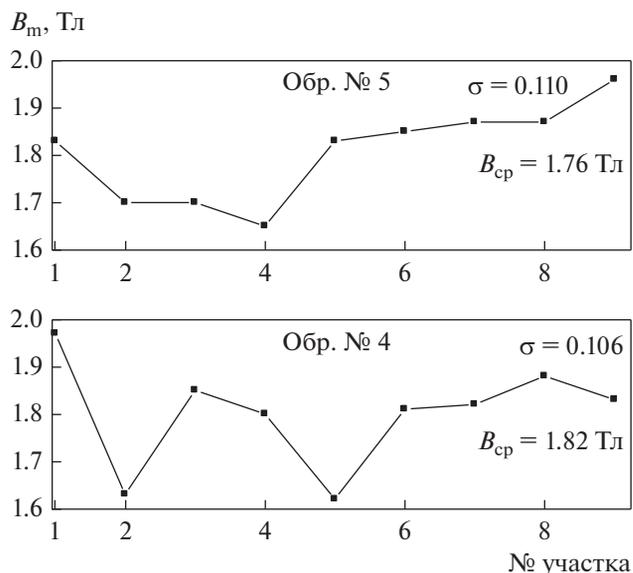


Рис. 2. Изменение магнитной индукции вдоль длины эпштейновских полос № 4, 5 (сталь марки 3407).

имеется также внутрилистная неоднородность магнитной проницаемости μ_m , связанная с ее различием по длине исследуемых образцов. Для количественной оценки неоднородности магнитной проницаемости в образцах вычисляли среднее квадратическое отклонение B_{mi} относительно среднего значения индукции B_{cp} .

Согласно ГОСТу 8.736–2011 среднее квадратическое отклонение среднего арифметического (оценки измеряемой величины), содержащей n результа-

тов измерений, равно $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$.

Здесь x_i – значение индукции B_{mi} , измеренной на i -ом участке полосы, \bar{x} – средняя индукция B_{cp} по всей длине полосы. Соответственно, для образцов № 1, 2, 3 (рис. 1) получили следующие значения: $S_1 = 0.076$; $S_2 = 0.073$; $S_3 = 0.068$. Видно, что в образце № 3 разброс индукций B_{mi} относительно их среднего значения B_{cp} был меньше, чем в образцах № 1, № 2. Аналогичные измерения локальной индукции $B_m(n)$ были проведены на двух эпштейновских полосах (№ 4, 5) АЭС марки 3407. На рис. 2 приведены кривые изменения индукции по длине этих образцов. Оказалось, что значения их средней индукции равные $B_{cp4} = 1.82$ Тл, $B_{cp5} = 1.76$ Тл пределах погрешности измерений совпали друг с другом. При этом среднее квадратическое отклонение индукции также различается несущественно и составляет $S_4 = 0.063$ и $S_5 = 0.064$. Несмотря на относительно небольшую величину последней, в разных участках данных образцов, как нетрудно заметить из рис. 2, наблюдается значительное расхождение индукции. Например, на об-

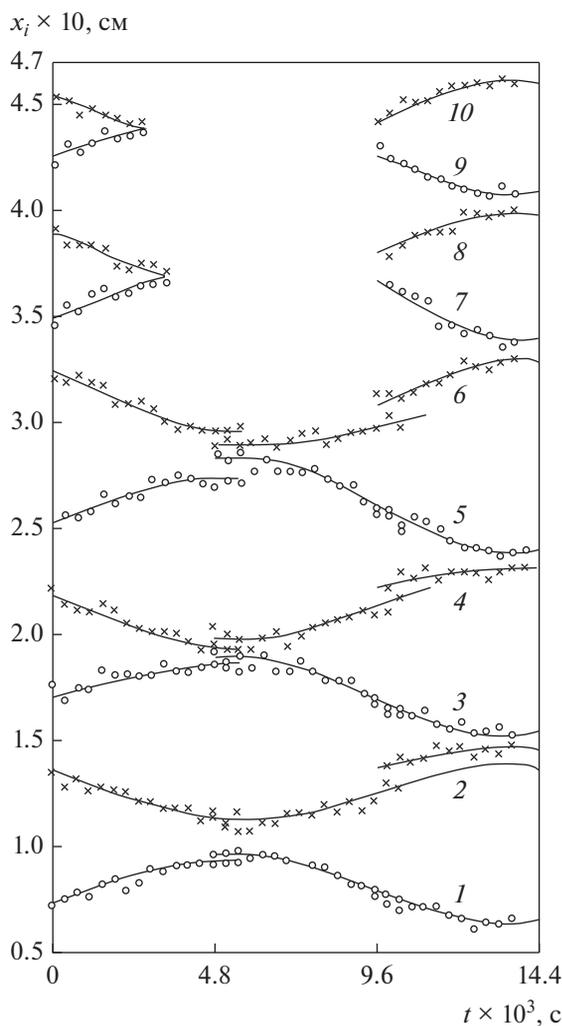


Рис. 3. Временная зависимость положения доменных границ в кристаллите поликристаллического образца, $f = 60$ Гц, $B_m = 1.5$ Тл.

разце 4 это различие на участках № 1 и 2 достигало около 20%.

Таким образом, на всех исследованных образцах выявлена внутрилистная неоднородность магнитной индукции. Ее заметная полистная неоднородность наблюдается лишь на образцах с наименьшей степенью текстурованности. Заметная полистная неоднородность магнитных свойств АЭС отмечена во многих работах. Например, в [4] было найдено, что полные магнитные потери $P_{1.7/50}$ образцов, вырезанных из разных участков АЭС марки М111-30Р ($B_{800} \approx 1.88$ Тл), отличаются почти на 20%. В [15] показано, что на образцах, вырезанных из начального и конечного участков рулонной стали Fe-3% Si, магнитные потери $P_{1.7/50}$ меняются от 1.08 до 1.60 Вт/кг, т.е. почти на 50%. Авторы этой работы попытались объяснить причины полистной неоднородности стали различием дислокационных структур материала при

высокотемпературном отжиге, применяемом для снятия рулонной кривизны стали.

Внутрилистную неоднородность магнитной проницаемости в разных кристаллитах можно связать, в первую очередь, с их различной разориентацией намагниченности I_s как относительно направления прокатки, так и относительно плоскости образцов. Действительно, в сплавах Fe-Si с кубической объемно-центрированной кристаллической решеткой выполняется соотношение вдоль основных направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$: $\mu_{100} > \mu_{110}, \mu_{111}$. Исходя из этого, следует ожидать, что в областях, где намагниченность большинства кристаллитов I_s совпадает или отклонена на небольшие углы α и β от направления прокатки или от плоскости полосы, соответственно, магнитная проницаемость должна быть наибольшей. Напротив, в участках полосы с кристаллитами, имеющими заметную разориентацию намагниченности I_s относительно направления прокатки, значение μ должно быть меньше, чем в первом случае. Сказанное подтверждается прямыми наблюдениями за динамикой ДС, проведенными ранее [16] на поликристаллических образцах Fe-3% Si в виде полосок размерами $100 \times 5.0 \times 0.35$ мм. На рис. 3 изображены зависимости изменения положения $x_i = x_i(t)$ десяти 180-градусных доменных границ одного из исследованных кристаллитов шириной 5.0 мм. Его поверхность совпадает с кристаллографической плоскостью $\{110\}$, а ось легкого намагничивания $\langle 001 \rangle$ — с направлением магнитного поля. Сплошные линии представляют собой синусоиды или их отдельные участки, построенные по экспериментально найденным значениям x_i . Нетрудно заметить, что доменные границы (ДГ) при синусоидальном изменении индукции совершают синусоидальные, синфазные колебания. Из рисунка видно также, что различные части одного и того же кристаллита намагничиваются крайне неоднородно. Часть его поверхности значительное время находится в состоянии насыщения вследствие “схлопывания” 7–8 и 9–10 границ на поверхности образца. Другая его часть, перемагничиваемая 1–6 границами, далека от состояния насыщения. Дополнительные наблюдения ДС показали, что первый участок исследованного кристаллита окружен кристаллитами, близкими по ориентации поверхности и осей легкого намагничивания к рассматриваемому кристаллиту; вторая же часть соседствует с кристаллитами, далекими от ориентации осей легкого намагничивания исследованного кристаллита. Подобная ориентация намагниченности в указанных участках образца и приводит к тому, что скорости смещения 7–10 доменных границ намного выше скоростей движения 1–6 границ. Это показывает, что различные кристаллиты перемагничиваются крайне неоднородно и эта неод-

нородность приводит к повышенным магнитным потерям образцов. Известно [17], что вихретоковые потери образца, перемагничиваемого смещением 180-градусных границ пропорциональны величине. $P_{вт} \sim \sum v_i^2$, где v_i – скорость смещения i -границы. При этом, как показано в [18], при неоднородном смещении границ, когда их скорости различны, магнитные потери намного выше их значений, чем при однородном движении доменных границ. Ниже будет рассмотрено влияние искусственного дробления ДС на степень однородности перемагничивания образцов и магнитные потери.

В настоящей работе помимо образцов АЭС выявляли характер неоднородности магнитной проницаемости в образцах нетекстурованной (марка 2412) и изотропной (марка 1212) электротехнической стали. Как показали измерения, в указанных образцах, в отличие от образцов №№ 1–5, магнитная проницаемость оставалась неизменной по всей длине эпштейновской полосы. Для выявления причин такого различия сопоставляли размеры кристаллитов для всех образцов. Оказалось, что в текстурованных образцах №№ 1–5 средний размер кристаллитов составлял около 25.0 мм², в нетекстурованной стали их размер не превышал 12.0 мм², а в горячекатаной стали размер кристаллитов был порядка 0.8–1.0 мм². По-видимому, различием размеров кристаллитов и разной ориентацией их намагниченности и объясняется различный характер перемагничивания сопоставимых образцов. Действительно, величина магнитного потока, пронизывающего измерительную катушку с поперечным сечением S , равна $\Phi = SB_m(n)\sin\varphi$, где φ – угол между плоскостью катушки и направлением оси легкого намагничивания I_s кристаллитов. При высокой степени текстурованности полосы намагниченность большинства ее зерен I_s ориентирована преимущественно вдоль направления прокатки. Учитывая, что такая сталь имеет сравнительно крупное зерно, то разориентация I_s даже у небольшого числа зерен должна приводить к заметному снижению магнитного потока вследствие уменьшения нормальной составляющей $B_m(n)$ к плоскости катушки, что и наблюдается на ранее приведенных рисунках. В отличие от этого, в нетекстурованной холоднокатаной и горячекатаной стали с некоторой степенью неопределенности можно считать, что направление намагниченности кристаллитов I_s разориентировано равновероятно относительно направления прокатки. Вследствие этого индукция $B_m(n)$ в разных участках полос рассматриваемых сталей должна быть примерно одинаковой, что и выявлено при измерениях.

Предположения о целесообразности избирательной обработки подтверждаются, например,

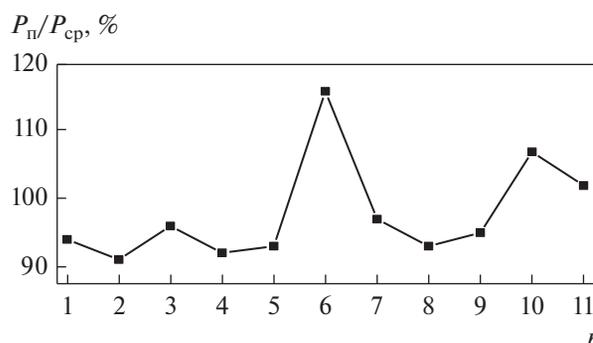


Рис. 4. Относительное изменение полных магнитных потерь вдоль длины эпштейновской полосы АЭС типа 3405.

результатами работы [20]. В ней в образцах АЭС типа 3405 выявлена существенная внутрилистная неоднородность полных магнитных потерь. Результаты измерений иллюстрируются на рис. 4, где приведено относительное изменение полных магнитных потерь P_n/P_{cp} в разных участках одной из исследованных полос. Здесь P_n – значение полных потерь, измеренных в n -ом участке полосы; $P_{cp}(100\%)$ – их средняя величина по всей длине полосы. Значение P_n определяли с помощью небольшого приставного датчика на участке образца длиной 25 мм. Данная зависимость получена при $B_m = 1.5$ Тл и $f = 50$ Гц.

Видно, что величина потерь по длине полосы заметно различается. Так, например, значение потерь, определенное на 2-м, 4-м участках, ниже их среднего значения для всей полосы почти на 10%. Напротив, величина потерь 6-го участка превышает их среднюю величину почти на 18%.

В работе предполагается, что аномально высокие значения потерь участков 6 и 10 связаны, в первую очередь, с относительно большой шириной полосовых доменов 180-градусной ДС. Для проверки этого предположения на указанные участки электроэрозионным способом через каждые 5.0 мм наносили локально деформированные зоны. После указанной обработки потери рассматриваемых участков снизились соответственно на 25 и 18%. В дальнейшем магнитооптическим эффектом Керра выявляли ДС исследованных участков. Оказалось, что большую часть участка 6 занимали четыре относительно крупных кристаллита с полосовой 180-градусной ДС, намагниченность доменов которой I_s была ориентирована строго вдоль полосы. Аналогичный вид 180-градусной ДС с подобной ориентацией доменов наблюдали в большинстве кристаллитов и другого исследованного участка 10. Заметное снижение магнитных потерь рассмотренных участков после искровой обработки обусловлено, по-видимому, значительным дроб-

лением их ДС, имеющей в исходном состоянии (до обработки) относительно крупные размеры.

О целесообразности выборочной обработки образцов также свидетельствуют, например, результаты ранее упомянутой работы [2], проведенной на образцах анизотропной стали марки М111-30Р. В ней наибольший эффект снижения магнитных потерь (25%) после лазерного скрайбирования наблюдали на образце, имеющем в исходном состоянии (до обработки) максимальную величину потерь. Авторы не обсуждали причину подобного изменения магнитных потерь. Однако можно предположить, что максимальное снижение потерь рассматриваемого образца обусловлено заметным дроблением крупной 180-градусной ДС, имеющейся в его исходном состоянии. Во-вторых, в работе выявлено, что степень полистной неоднородности магнитных потерь образцов существенно снижается после лазерной обработки их поверхности. По-видимому, такое поведение потерь связано, в первую очередь, с выравниванием средней ширины полосовых доменов L -кристаллитов после лазерной обработки. Действительно, учитывая, что основную долю полных магнитных потерь составляет их вихретоковая составляющая $P_v \sim L/d$ [19], где d – толщина образца, и принимая во внимание зависимость средней ширины доменов L от их длины D как $L \approx D^{1/2}$ [18], нетрудно видеть, что при нанесении барьеров длина полосовых доменов в крупных кристаллитах уменьшается и становится близкой к величине D , равной расстоянию между структурными барьерами. Это и приводит, по-видимому, к выравниванию как средней ширины доменов, так и потерь на разных образцах после лазерной обработки.

Таким образом, в образцах листовой АЭС Fe–3% Si обнаружена неоднородность магнитной проницаемости по длине полосы. Выявлены вероятные причины, приводящие к рассмотренной неоднородности перемагничивания исследованных образцов. Полученные результаты работы могут быть использованы для оптимизации режимов обработки стали путем искусственного дробления ее ДС с целью снижения уровня магнитных потерь.

ВЫВОДЫ

1. На всех исследованных образцах АЭС Fe–3% Si {110}<001> выявлена заметная внутрилистная неоднородность магнитной проницаемости. Ее полистная неоднородность наблюдается в образцах с наименьшей степенью текстурированности.

2. Причина внутрилистной неоднородности магнитной проницаемости образцов Fe–3% Si обусловлена как различием размеров кристаллитов, так и различием отклонения их намагничен-

ности I_s относительно направления прокатки образцов.

3. Показано, что применяемое искусственное дробление ДС АЭС с целью снижения ее магнитных потерь целесообразно осуществлять путем нанесения локально деформированных зон не на всю поверхность образца, а лишь на участки с наибольшим значением магнитной проницаемости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит”, № АААА-А18-118020290129-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скулкина Н.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Чекис В.И., Денисов Н.Д., Некрасов Е.С. Влияние полимерного покрытия на магнитные характеристики ленты аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 142–148.
2. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Чекис В.И., Денисов Н.Д. Температура формирования полимерного покрытия и магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 615–621.
3. Дружинин В.В. Магнитные свойства электротехнической стали // М.: Энергия, 1974. 240 с.
4. Rauschera P., Hauptmann J., Beyer E. Laser scribing of grain oriented electrical steel under the aspect of industrial utilization using high power laser beam sources // Physics Procedia. 2013. V. 41. P. 312–318.
5. Petryshynets I., Puchyr V., Kovarc F., Sebek M. Effect of laser scribing on soft magnetic properties of conventional grain-oriented silicon steel // Acta Physica Polonica. 2017. T. 131. P. 777–779.
6. Григорьянц А.Г., Шишов А.Ю., Фунтиков В.А. Технология локальной лазерной обработки электротехнической анизотропной стали диодными лазерами прямого действия // Технология машиностроения. 2017. № 8. С. 37–42.
7. Zhang J., Chen Z., Li Z., Zhang W., Long J., Chen F. Morphology and magnetic properties of grain-oriented steel scribed using different picosecond lasers // Applied Physics A. 2020. T. 126(5). P. 327. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3438-3>
8. Тиунов В.Ф., Соколов Б.К., Губернаторов В.В. Влияние деформированных зон на динамическое поведение доменной структуры и магнитных потерь в кристаллах Fe–3 мас. % Si // ФММ. 1991. № 11. С. 79–84.
9. Тиунов В.Ф., Корзунин Г.С. Контроль неоднородности магнитной проницаемости листовой анизотропной электротехнической стали // Дефектоскопия. 2019. № 3. С. 46–49.
10. Тиунов В.Ф. О влиянии неоднородности перемагничивания анизотропной электротехнической стали Fe–3% Si на магнитные потери во вращающихся магнитных полях // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 876–881.
11. Overshott K.J., Blundell M.G. Power loss, domain wall motion and flux density of neighbouring grains in

- grain-oriented 3% silicon-iron // IEEE Trans. Mag. 1984. V. Mag-20. P. 1551–1553.
12. Буханова И.Ф., Дивинский В.В., Журавель В.М. Лазерная обработка пластин магнитопроводов силовых трансформаторов // Электротехника. 2004. № 1. С. 39–42.
 13. Пужевич Р.Б., Каренина Л.С. Дефекты электроизоляционного покрытия, образующиеся в процессе лазерной обработки электротехнической анизотропной стали, и их влияние на магнитные свойства // Дефектоскопия. 2011. № 4. С. 17–21.
 14. Янус Р.И. О полистной неоднородности магнитных свойств электротехнического железа // ФММ. 1955. № 1. Вып. 1. С. 84–91.
 15. Соколов Б.К., Драгошанский Ю.Н., Матвеева В.С., Цирлин М.Б., Минеев Ф.В., Пужевич Р.Б. Неоднородность магнитных свойств анизотропной электротехнической стали и особенности дислокационных структур // Дефектоскопия. 2004. № 11. С. 68–78.
 16. Тиунов В.Ф., Зайкова В.А., Шур Я.С. Динамика 180-градусных доменных границ и электромагнитные потери в кристаллах Fe–3% Si // ФММ. 1979. Т. 47. Вып. 3. С. 539–548.
 17. Williams H., Shockley W., Kittel C. Investigation of the domain wall motion velocity // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 1090–1102.
 18. Зайкова В.А., Старцева И.Е., Филиппов Б.Н. Доменная структура и магнитные свойства электротехнических сталей. М.: Наука, 1982. 270 с.
 19. Pry R.H., Bean C.P. Calculation of the energy loss in magnetic sheet materials using a domain model // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 532–533.
 20. Тиунов В.Ф. Измерительное устройство для непрерывного контроля магнитных потерь рулонной электротехнической стали // Дефектоскопия. 2004. № 4. С. 67–72.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 532.782:539.216.2:537.622.4

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СПЛАВА $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ С НАВЕДЕННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

© 2021 г. В. А. Лукшина^{a, b, *}, Н. В. Дмитриева^a, Е. Г. Волкова^a, Д. А. Шишкин^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: lukshina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.06.2020 г.

После доработки 02.02.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Для сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, представляющего собой классический Файнмет с введенными в него 10 ат. % Ni за счет Fe, рассмотрено влияние температуры и продолжительности нанокристаллизующего отжига в присутствии растягивающих напряжений (термомеханическая обработка – ТМехО) на магнитные свойства, магнитную анизотропию и структуру. При всех рассмотренных температурах ТМехО (480–550°C) в исследуемом сплаве возникает наведенная магнитная анизотропия (НМА) типа “легкая плоскость”. Величина растягивающих напряжений в процессе ТМехО была равной 200 МПа. В процессе ТМехО с минимальной температурой наводится наименьшая по величине константа НМА (200 Дж/м³). Для этого требуется наибольшая из рассматриваемого диапазона продолжительность ТМехО – 4 ч. При температурах 540–550°C достаточно ТМехО в течение 10 мин для создания НМА с максимальной величиной константы ~2000 Дж/м³. Показана связь структурного состояния (фазового состава) сплава с магнитными свойствами, с НМА. Так, рост коэрцитивной силы с увеличением продолжительности ТМехО при 540–550°C (как и при 520°C) связан с появлением в сплаве тетрагональной фазы. Фаза твердого раствора $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$ и Fe_3Si -фаза формируются раньше, при продолжительности обработки 10 мин. Уменьшение константы НМА с увеличением продолжительности ТМехО при 540–550°C от 10 мин до 1 ч, скорее всего, происходит за счет изменения объемных долей структурных компонент сплава с отрицательной и положительной магнитострикцией.

Ключевые слова: файнмет с добавкой никеля, нанокристаллизующий отжиг в присутствии растягивающих напряжений, магнитные свойства, магнитная анизотропия, структура

DOI: 10.31857/S0015323021060073

ВВЕДЕНИЕ

Магнитомягкие аморфные и нанокристаллические сплавы широко применяют в настоящее время в различных областях промышленности, так как по своим магнитным характеристикам они не уступают, а зачастую и превосходят свои кристаллические аналоги. Чтобы понять возможные области применения сплавов, исследователи работают в области изменения магнитных свойств [1, 2], выявления дополнительных процессов, происходящих при кристаллизации материала из аморфного состояния [3–5]. Появились работы, в которых предлагается в классический Файнмет на основе Fe [6–9] или Fe–Co [10] вводить никель, как элемент, способный улучшить коррозионную стойкость и механические свойства. В работах исследовано влияние содержания никеля на фазовый состав [6–8], на величину намагниченности сплавов [8–10]. Показано [8, 9], что никель в определенных концентрациях способствует увеличению

константы магнитной анизотропии, возникающую при нанокристаллизации в присутствии магнитного поля. Однако увеличение содержания никеля в сплавах (более 6 и 10 ат. % соответственно) приводит к росту коэрцитивной силы [8, 9] и потерь на перемагничивание [9]. Влияние нанокристаллизации в присутствии растягивающих напряжений на магнитные свойства рассмотрено только качественно [11] по поведению петель гистерезиса, без оценки константы наведенной поперечной магнитной анизотропии. Такие оценки были сделаны в работе [12].

В наших предыдущих работах [12, 13] рассмотрено влияние введения 10 ат. % никеля в классический Файнмет на его магнитные свойства, магнитную анизотропию и структуру при нанокристаллизующем отжиге (НО) при 520°C. Было установлено следующее.

Введение 10 ат. % никеля в нанокристаллический сплав $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ не влияет на тип

магнитной анизотропии, наведенной в процессе НО в присутствии растягивающей нагрузки (ТМехО). Так же, как в классическом Файнмете наводится поперечная магнитная анизотропия типа “легкая плоскость”.

Фазовый состав образцов исследуемого сплава после НО и ТМехО при 520°C определяется продолжительностью обработок. При кристаллизации, как в присутствии растягивающей нагрузки, так и без нее, с увеличением продолжительности отжига от 10 мин до 1 ч в сплаве формируются нанокристаллы твердого раствора $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$ и фазы Fe_3Si . При дальнейшем увеличении продолжительности отжига от 1 до 4 ч в сплаве появляется тетрагональная фаза $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$.

Показана связь структурного состояния (фазового состава) сплава $\text{Fe}_{63,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ с его магнитными свойствами и типом наведенной магнитной анизотропии. Так, формирование нанокристаллов твердого раствора $\alpha\text{-(Fe, Ni)Si}$ и фазы Fe_3Si с отрицательной магнитострикцией является причиной возникновения поперечной магнитной анизотропии в сплаве в процессе нанокристаллизующего отжига в присутствии растягивающей нагрузки. Появляющаяся в сплаве тетрагональная фаза $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$ при увеличении продолжительности отжига от 1 до 4 ч приводит к росту коэрцитивной силы в образцах изучаемого сплава.

Настоящая работа является продолжением исследования, начатого в работах [12, 13]. Чтобы выяснить режимы термических обработок материала, не приводящих к существенному ухудшению свойств, представляется необходимым расширить диапазон температур нанокристаллизующего отжига изучаемого сплава. Целью настоящей работы было исследование магнитных свойств, магнитной анизотропии и структуры сплава $\text{Fe}_{63,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений при температурах в диапазоне $480\text{--}550^\circ\text{C}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемый сплав в виде ленты толщиной 20 мкм, шириной 1 мм получен в аморфном состоянии закалкой из расплава на вращающийся массивный диск. Нанокристаллизующий отжиг в присутствии растягивающих напряжений проводили на воздухе. Величина растягивающих напряжений в процессе обработки $\sigma = 200$ МПа. Температуру обработки варьировали в диапазоне $480\text{--}550^\circ\text{C}$, продолжительность – от 10 мин до 4 ч.

Магнитное состояние полосовых образцов длиной 100 мм контролировали по петлям гистерезиса, измеренным вдоль длинной стороны образца в полях до ± 16000 А/м в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсацион-

ного микроверметра Ф-190. Для образцов сплава после ТМехО из петель гистерезиса определяли коэрцитивную силу H_c , максимальную индукцию B_m , и оценивали константу наведенной магнитной анизотропии $K_u = -0.5M_sH_s$, где M_s – намагниченность насыщения, H_s – поле насыщения. Погрешности измерения магнитных свойств составляли 3% для H_c , и 7% для B_m . Погрешность определения K_u – 10%.

Структура образцов сплава исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 200СХ. Образцы для исследования электрополировали в электролите ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$). Данные для расчета среднего размера зерна и гистограмм распределения зерен по размерам были получены в процессе обработки темнопольных снимков. Размер зерна измеряли методом секущих, для каждого образца было обчислено около 300 зерен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из указанного выше диапазона температур нанокристаллизующего отжига нами были выбраны пять температур: 480, 500, 520 [12, 13], 540 и 550°C . На рис. 1 представлены петли гистерезиса образцов сплава в зависимости от продолжительности ТМехО при этих температурах. Из рисунка видно, что петли гистерезиса образцов после ТМехО, измеренные вдоль ленты, наклонные с постоянной проницаемостью в широком диапазоне магнитных полей. Последнее свидетельствует о том, что в сплаве наводится магнитная анизотропия с направлением легкого намагничивания, перпендикулярным длинной стороне ленты (поперечная магнитная анизотропия). Определенные из петель гистерезиса значения коэрцитивной силы и константы НМА приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из табл. 1 и рис. 1 и 2 видно, что коэрцитивная сила образцов сплава сильно возрастает после ТМехО при температурах $520\text{--}550^\circ\text{C}$ с ростом продолжительности обработки до 4 и 1 ч соответственно. Чтобы оценить влияние размера зерна на величину H_c , были построены гистограммы распределения зерен по размерам (рис. 3) и определены значения среднего размера зерна (табл. 2). Гистограммы распределения зерен по размерам для образцов после ТМехО при 520°C 1 и 4 ч приведены в работе [13].

Из табл. 2 видно, что средний размер зерна образцов исследуемого сплава после ТМехО при температурах в диапазоне от 480 до 550°C при указанных выдержках практически не изменяется (с учетом погрешности измерения). На гистограммах распределения зерен по размерам после ТМехО (рис. 3) появление крупных зерен размером более 20–25 нм с ростом продолжительности

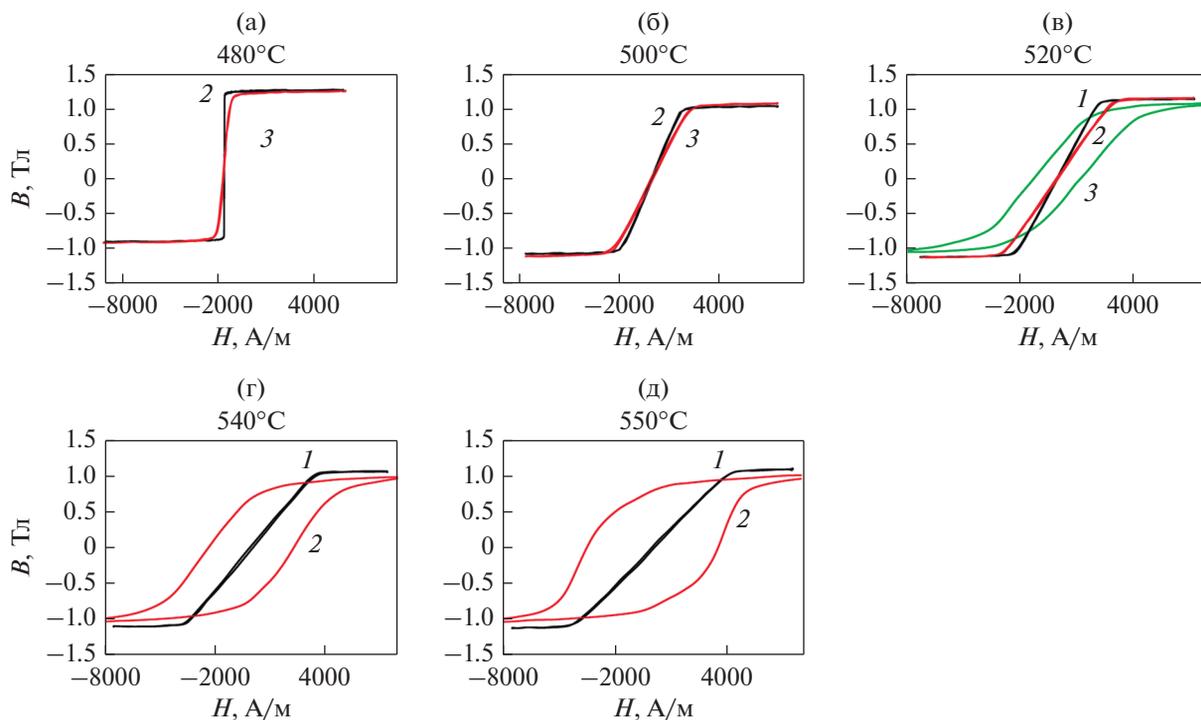


Рис. 1. Петли гистерезиса образцов исследуемого сплава после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа при 480 (а), 500 (б), 520 (в), 540 (г) и 550°C (д). Кривые 1 – продолжительность обработки 10 мин, 2 – 1 ч, 3 – 4 ч.

обработки не наблюдается. Однако в работе [13] нами было получено, что в сплаве после ТМехО при 520°C продолжительностью 2.5 и 4 ч появляются зерна размером более 25 нм. Было показано [13], что относительное количество этих зерен незначительно (2–7% от общего количества зерен), примерно одинаковое для ТМехО продолжительностью 2.5 и 4 ч, и оно не может приводить к наблюдаемому росту коэрцитивной силы при 520°C с увеличением продолжительности обработки до 4 ч: коэрцитивная сила после ТМехО в течение 4 ч по сравнению с 2.5 ч примерно в 2.5–3 раза больше [12].

Таким образом, рост H_c в исследуемом сплаве после ТМехО при температурах 520–550°C с увеличением продолжительности обработок не свя-

зан ни с изменением среднего размера зерна, ни с появлением крупных зерен.

Из табл. 1 и рис. 1 и 2 видно, что после ТМехО при 480°C в течение 1 ч константа НМА очень маленькая: 10 Дж/м³. В то же время в классическом Файнмете после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа в течение 1 ч при этой температуре наводится магнитная анизотропия с $K_u = 1500$ Дж/м³. С увеличением продолжительности обработки при 480°C до 4-х часов константа K_u , наводимая в исследуемом сплаве, увеличивается до 200 Дж/м³.

Обратимся к снимкам структуры и картинам микродифракции сплава после ТМехО при 480°C в течение 1 и 4 ч (рис. 4). По анализу картин микродифракции (рис. 4а и 4в) можно сказать, что

Таблица 1. Величина H_c и K_u образцов исследуемого сплава после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа в зависимости от температуры обработки, T , и ее продолжительности, t

Продолжительность ТМехО, t	Температура ТМехО, T , °C									
	480		500		520		540		550	
	H_c , А/м	K_u , Дж/м ³	H_c , А/м	K_u , Дж/м ³	H_c , А/м	K_u , Дж/м ³	H_c , А/м	K_u , Дж/м ³	H_c , А/м	K_u , Дж/м ³
10 мин					25	1240	90	1920	67	2320
1 час	2	10	32	960	44	1680	2320	1650	3500	1280
4 часа	16	200	62	1280	1250	1700				

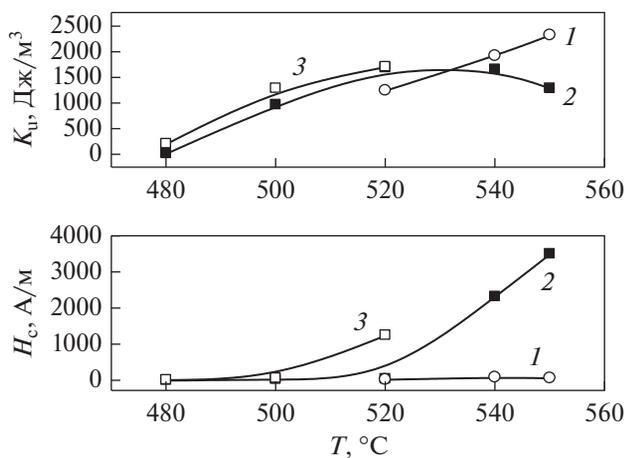


Рис. 2. Значения H_c и K_c образцов исследуемого сплава в зависимости от температуры ТМехО с $\sigma = 200$ МПа при продолжительностях обработки t : 10 мин, 1 и 4 ч (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

формируются нанокристаллы твердого раствора α -(Fe, Ni)Si и, возможно, фаза Fe_3Si , хотя кольца фазы Fe_3Si при данных обработках на картинах микродифракции не видны, видимо, очень мелкие выделения. В работе [13] нами показано, что эти фазы ответственны за формирование в исследуемом

сплаве поперечной наведенной магнитной анизотропии в процессе ТМехО при 520°C. На снимках структуры и картине микродифракции после ТМехО при 480°C в течение 1 ч (рис. 4а и 4б) хорошо видно, что осталось достаточно большое количество аморфной фазы. Снимки структуры и картина микродифракции после ТМехО в течение 4 ч показывают, что количество закристаллизованной фазы увеличивается. Но аморфная фаза присутствует, и ее достаточно хорошо видно.

Таким образом, введение никеля в классический Файнмет замедляет кристаллизацию в исследуемом сплаве, что приводит при данной температуре к значительному снижению объема нанокристаллической фазы в сплаве и, следовательно, к малой величине K_c . Аналогичный результат был получен ранее в работе [8]: увеличение содержания никеля в сплаве $\text{Fe}_{72,5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_{1,1}\text{Nb}_{1,9}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{14,3}\text{B}_{8,7}$ ($x = 0-12.7$ ат. %) более 6 ат. % снижает скорость кристаллизации в нем.

При температуре ТМехО 500°C (рис. 1 и 2, табл. 1) константа НМА по сравнению с ТМехО при 480°C увеличилась примерно в 100 раз при продолжительности обработки 1 ч и в 6 раз при продолжительности обработки 4 ч. Это говорит о том, что с ростом температуры обработки объем нанокристаллической фазы увеличился.

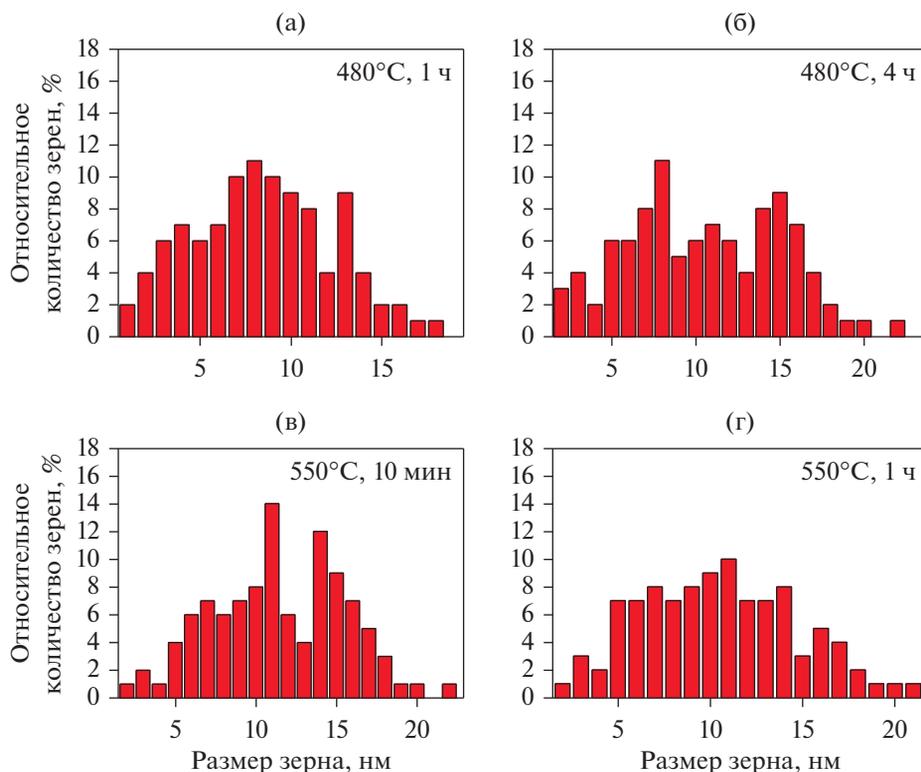


Рис. 3. Гистограммы распределения зерен по размерам после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа при 480 (а, б) и 550°C (в, г) в течение 10 мин (в), 1 (а, г) и 4 ч (б).

Таблица 2. Средний размер зерна образцов исследуемого сплава после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа в зависимости от температуры обработки и ее продолжительности

Продолжительность ТМехО	Средний размер зерна, нм (± 2 нм)		
	480°C	520°C	550°C
10 мин	—	—	12
1 ч	9	10	10
4 ч	11	12	—

Термомеханическая обработка при 520°C эффективна в исследуемом сплаве уже при продолжительности обработки 10 мин. Ее влияние на магнитные свойства, магнитную анизотропию и структуру сплава описано в работах [12, 13]. Было показано [12], что при обработке 520°C при $\sigma = 200$ и 290 МПа в исследуемом сплаве наводится практически такая же по величине константа НМА, что и в классическом Файнмете при аналогичных условиях. Процесс наведения магнитной анизотропии в исследуемом сплаве замедлен по сравнению с классическим Файнметом: требуется большее время для достижения максимальной при данной температуре константы НМА [12]. В этом проявляется снижение скорости кристаллизации в исследуемом сплаве за счет введения никеля при $\sigma \leq 200$ МПа. Несмотря на появление в сплаве

тетрагональной фазы [13], которая, как следует из данных [6], имеет положительную магнитострикцию, в работе [12] было получено, что с увеличением продолжительности обработки от 1 до 4 ч при 520°C константа НМА практически не изменяется в пределах погрешности ее определения. Это свидетельствует о том, что объем фаз с отрицательной магнитострикцией (фаза твердого раствора α -(Fe, Ni)Si и Fe_3Si фаза), ответственных за НМА, не изменяется с ростом продолжительности обработки от 1 до 4 ч при 520°C. В работе [13] нами было сделано предположение, что при 520°C реализуется механизм формирования тетрагональной фазы, описанный в [7]. А именно: с увеличением времени обработки при продолжающейся диффузии атомов Ni в фазу твердого раствора α -(Fe, Ni)Si, последняя, вследствие дестабилизации кристаллической микроструктуры, распадается на фазу Fe_3Si и тетрагональную фазу $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1.5}$. Появление фазы Fe_3Si позволяет сохранить объем фаз с отрицательной магнитострикцией в сплаве, что обеспечивает постоянство константы НМА с ростом продолжительности обработки до 4 ч.

Увеличение температуры ТМехО до 540–550°C при продолжительности обработки 10 мин позволяет получить максимальное значение константы НМА (~ 2000 Дж/м³) по сравнению с другими режимами ТМехО. При этом H_c остается

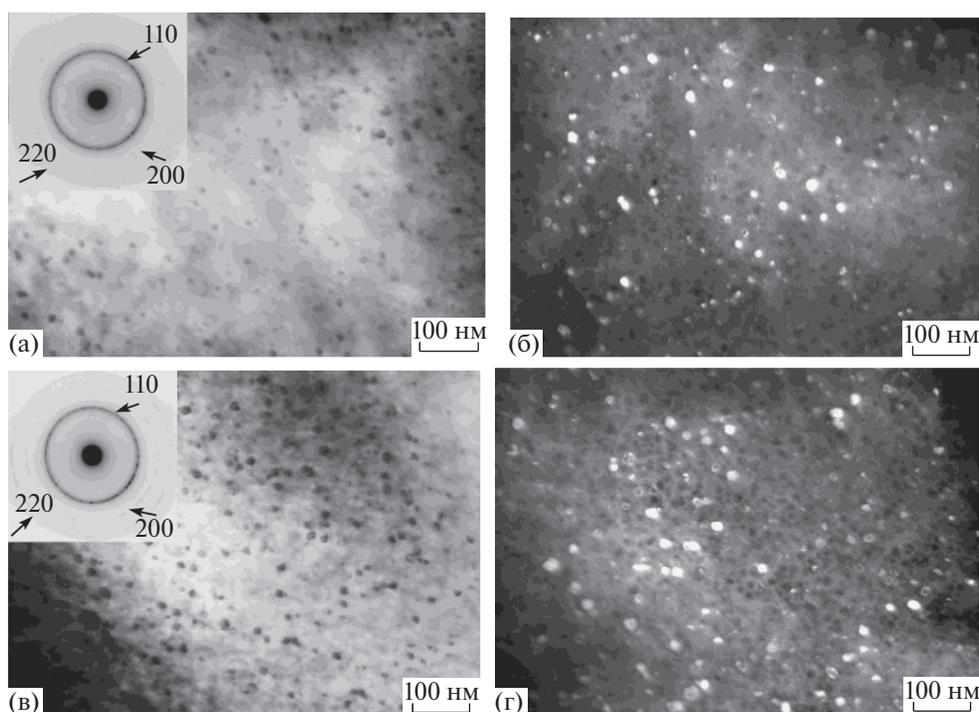


Рис. 4. Структура сплава после ТМехО 480°C продолжительностью: а, б – 1; в, г – 4 ч. Светлопольные изображения и картины микродифракции, стрелками показаны кольца твердого раствора α -(Fe, Ni)Si (а, в); темнопольные изображения в рефлексах (110) $_{\alpha$ -(Fe, Ni)Si (б, г).

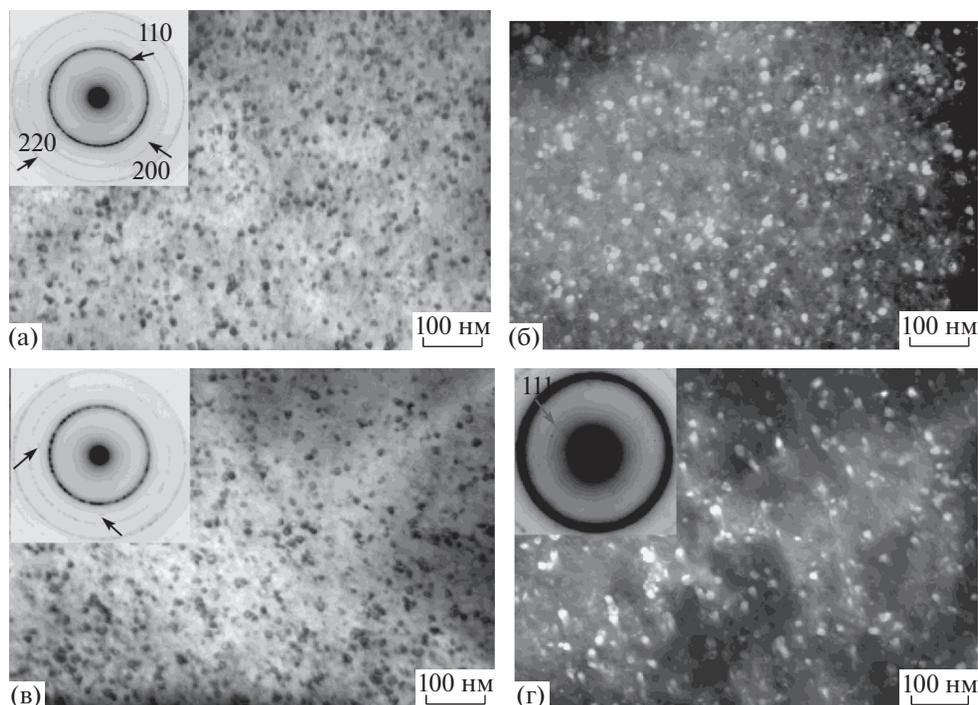


Рис. 5. Структура сплава после ТМехО с $\sigma = 200$ МПа при 550°C в течение 10 мин (а, б) и 1 ч (в, г). Светлопольные изображения и картины микродифракции (а, в), на (а) стрелками указаны кольца твердого раствора $\alpha\text{-(Fe,Ni)Si}$, на (в) стрелками показаны рефлексы фазы $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$, темнопольные изображения (б, г), на (г) показан увеличенный фрагмент картины микродифракции (в), стрелкой показано кольцо $111_{\text{Fe}_3\text{Si}}$.

меньше 100 А/м (рис. 1, 2 и табл. 1). Однако при увеличении продолжительности ТМехО при температурах 540 и 550°C до 1ч коэрцитивная сила возрастает в 26 и 52 раза, а K_u уменьшается на 16 и 45% соответственно.

На рис. 5 представлены результаты структурных исследований образца после ТМехО при 550°C в течение 10 мин и 1 ч. Из анализа картин микродифракции (рис. 5а и 5в) следует, что образуются нанокристаллы твердого раствора $\alpha\text{-(Fe,Ni)Si}$, которые хорошо видны на светлопольном и темнопольном изображениях структуры и фазы Fe_3Si . На рис. 5г показан увеличенный фрагмент картины микродифракции, где стрелкой показано кольцо, соответствующее $111_{\text{Fe}_3\text{Si}}$.

На картине микродифракции для образца после ТМехО 550°C 10 мин (рис. 5а) рефлексы, которые можно было бы отнести к тетрагональной фазе $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$, не видны. Кроме того, магнитные характеристики свидетельствуют о том, что тетрагональной фазы нет, так как коэрцитивная сила всего 67 А/м. На темнопольном снимке (рис. 5б) не видно зерен с характерной для тетрагональной фазы структурой.

На картине микродифракции после ТМехО при 550°C 1 ч (рис. 5в) видны одиночные рефлексы, которые можно отнести к фазе $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$. По-

явление в структуре сплава тетрагональной фазы может приводить к росту H_c в сплаве так же, как это было показано для сплава после ТМехО при 520°C при увеличении продолжительности обработки до 4 ч. Следует отметить, что появление тетрагональной фазы при кристаллизации классического Файнмета с 10% никеля наблюдается уже после выдержки при 550°C в течение 0.5 ч [7]. Таким образом, в сплаве после ТМехО 550°C 1 ч присутствуют нанокристаллы твердого раствора $\alpha\text{-(Fe,Ni)Si}$, фазы Fe_3Si и $\text{Fe}_3\text{NiSi}_{1,5}$. Т.е. так же, как при ТМехО 520°C , ответственными за НМА является фаза твердого раствора $\alpha\text{-(Fe,Ni)Si}$ и фаза Fe_3Si . НМА определяется объемом этих фаз и их магнитоупругими свойствами. Наблюдаемое уменьшение константы K_u с увеличением длительности выдержки при ТМехО от 10 мин до 1 ч позволяет предположить, что объем этих фаз уменьшился и увеличился объем фаз с положительной магнитострикцией. Одна из возможных причин этого может быть в том, что механизм формирования тетрагональной фазы при 550°C отличается от такового при более низких температурах (например, 520°C) [7]. Предполагается, что с ростом температуры до 550°C стартует процесс диффузии никеля в Fe_3Si -фазу, приводящий к ее дестабилизации и трансформации в тетрагональную фазу [7]. Для подтверждения этого пред-

положения требуется проведение дальнейших структурных исследований с оценкой объемных долей структурных компонент сплава с отрицательной и положительной магнитострикцией.

ВЫВОДЫ

1. При температурах ТМехО менее 520°C по мере дальнейшего уменьшения температуры обработки константа НМА сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ уменьшается, а время достижения ее максимального значения увеличивается. При этом константа НМА исследуемого сплава меньше константы НМА классического Файнмета, полученной при аналогичных условиях обработки, что обусловлено снижением скорости кристаллизации исследуемого сплава по сравнению с Файнметом из-за содержащегося в его составе никеля.

2. При температурах ТМехО 520–550°C с ростом продолжительности обработки в сплаве формируется тетрагональная фаза, приводящая к росту коэрцитивной силы.

3. При температурах ТМехО 540–550°C, в отличие от 520°C, с ростом продолжительности обработки в исследуемом сплаве константа НМА уменьшается, что может свидетельствовать об изменении объемных долей структурных компонент сплава с отрицательной и положительной магнитострикцией.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) при частичной поддержке Программы УрО РАН (проект № 18-10-2-5). Электронно-микроскопические исследования выполнены в отделе электронной микроскопии Центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скулкина Н.А., Иванов О.А., Мазеева А.К., Кузнецов П.А., Степанова Е.А., Блинова О.В., Михалицына Е.А. Процессы намагничивания в лентах аморфных магнитомягких сплавов // ФММ. 2018. Т. 119. № 2. С. 137–143.
2. Дмитриева Н.В., Лукшина В.А., Волкова Е.Г., Филиппов Б.Н., Потапов А.П. Магнитные свойства, термическая стабильность магнитомягкого сплава $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{88}\text{Hf}_4\text{Mo}_2\text{Zr}_1\text{V}_4\text{Cu}_1$, нанокристаллизованного в присутствии переменного магнитного поля // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 993–1000.
3. Цепелев В.С., Стародубцев Ю.Н., Зеленин В.А., Катаев В.А., Белозеров В.Я., Конашков В.В. Дилатометрический анализ процесса нанокристаллизации магнитомягкого сплава $\text{Fe}_{72.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14}\text{B}_9$ // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 584–588.
4. Степанова Е.А., Волчков С.О., Лукшина В.А., Шишкин Д.А., Худякова Д.М., Larrañaga A., Курляндская Г.В. Структура, магнитные свойства и магнитный импеданс быстрозакаленных лент сплавов на основе FINEMET в исходном состоянии и после термической обработки // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1052–1058.
5. Букреев Д.А., Деревянко М.С., Моисеев А.А., Кузьмина А.С., Курляндская Г.В., Семиров А.В. Магнитные свойства и высокочастотный импеданс нанокристаллических лент в температурном диапазоне от 300 до 723 К // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1039–1044.
6. Agudo P., Vazquez M. Influence of Ni on structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($0 \leq x \leq 25$) alloys // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 023901.
7. Duhaj P., Švec P., Sitec J., Janičkovič D. Thermodynamic, kinetic and structural aspects of the formation of nanocrystalline phases in $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ alloys // Mater. Sci. Eng. 2001. V. A304–306. P. 178–186.
8. Катаев В.А., Стародубцев Ю.Н., Михалицына Е.А., Белозеров В.Я., Цынгалов Р.В. Магнитные свойства и индуцированная анизотропия в нанокристаллическом сплаве $\text{Fe}_{72.5-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_{1.1}\text{Nb}_{1.9}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{14.3}\text{B}_{8.7}$ // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 589–594.
9. Yoshizawa Y., Fujii S., Ping D. H., Ohnuma M., Hono K. Magnetic properties of nanocrystalline FeMCuNbSiB alloys (M: Co, Ni) // Scr. Mater. 2003. V. 48. P. 863–868.
10. Jia Y.Y., Wang Z., Shi R.-M., Yang J., Kang H.-J., Lin T. Influence of Ni addition on structure and magnetic properties of FeCo-based Finemet-type alloys // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 073917.
11. Iturriza N., Fernandez L., Ipatov M., Vara G., Pierna A.R., del Val J.J., Chizhik A., Gonzalez J. Nanostructure and magnetic properties of Ni-substituted finemet ribbons // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. e74–e77.
12. Лукшина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 346–351.
13. Лукшина В.А., Дмитриева Н.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. Структура сплава $\text{Fe}_{63.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, нанокристаллизованного в присутствии растягивающих напряжений // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1243–1249.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.26:537.622.4

ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ В СПИНОВОМ КЛАПАНЕ, СОДЕРЖАЩЕМ СЛОЙ Dy

© 2021 г. Л. И. Наумова^а, Р. С. Заборницын^{а, *}, М. А. Миляев^а,
М. В. Макарова^а, В. В. Проглядо^а, В. В. Устинов^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: zavornitsyn@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Исследована зависимость температуры Нееля от толщины нанослоя диспрозия. Показано, что температурный интервал, в котором происходит переход от парамагнитного к антиферромагнитному состоянию зависит от микроструктуры и толщины слоя диспрозия. Спиновые клапаны на основе сплава CoFe с диспрозием в качестве антиферромагнитного слоя изготовлены магнетронным напылением. Показано, что однонаправленная анизотропия формируется в интерфейсе CoFe/Dy. Направление поля обменного сдвига зависит от направления магнитного момента слоя CoFe при формировании обменного взаимодействия.

Ключевые слова: диспрозий, спиновый клапан, магнитосопротивление, геликоидальное упорядочение, однонаправленная анизотропия

DOI: 10.31857/S0015323021060085

ВВЕДЕНИЕ

Исследование магнетизма наноструктур, содержащих слои редкоземельных (RE) и переходных (TM) металлов, перспективно для создания новых магнитных материалов [1–5].

Редкоземельный металл диспрозий обладает гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой. Температура Кюри Dy составляет $T_C = 85$ К. В температурном интервале $T_C - T_N$, где $T_N \approx 179$ К – температура Нееля, наблюдается геликоидальная магнитная структура [6]. В геликоидальной фазе результирующий момент каждой базисной плоскости ГПУ-решетки подвернут на некоторый угол относительно момента в соседней базисной плоскости.

Переход парамагнетик–антиферромагнетик является переходом второго рода. В работе [7] сообщается о существовании антиферромагнитных кластеров в матрице парамагнитной фазы. Количество и размер кластеров уменьшается с ростом температуры, и парамагнитная фаза становится гомогенной при температуре на 30–50 К выше T_N . Вышеперечисленные значения характерны для объемного диспрозия в отсутствие внешнего магнитного поля.

С уменьшением толщины слоя диспрозия в составе наноструктур T_N уменьшается [8], а зна-

чение среднего угла поворота между магнитными моментами в геликоиде увеличивается [9].

В составе наноструктур между слоями RE и TM формируется антиферромагнитное обменное взаимодействие и возникает поле обменного сдвига, действующее в температурном интервале существования антиферромагнитной фазы [10–12].

В работах [13, 14] мы оценивали изменение угла между магнитными моментами на границах слоя диспрозия в составе спинового клапана.

По данным работ [11, 15, 16], на границе RE и TM за счет диффузии возникает интерфейсная область, в которой образуются аморфные соединения, обладающие высокой T_C и большой дисперсией осей анизотропии [1, 17].

В данной работе мы исследуем особенности формирования обменного сдвига в интерфейсе CoFe/Dy в составе спинового клапана.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Спиновые клапаны $(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{Cr}_{40}(5)/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(4.5)/\text{Cu}(4)/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(2)/\text{Dy}(t_{\text{Dy1}})/\text{Ta}(6)$, где $t_{\text{Dy1}} = 20, 30, 40, 50$ и 60 нм и структуры $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(2)/\text{Dy}(t_{\text{Dy2}})/\text{Ta}(6)$, где $t_{\text{Dy2}} = 15, 20, 30, 50, 70, 90$ и 150 нм получены магнетронным напылением на подложках из стекла в магнитном поле 80 Э, приложенном в плоскости подложки. Здесь

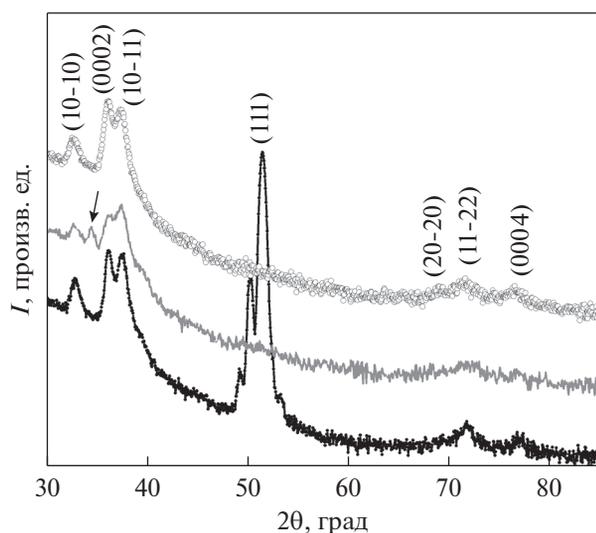


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные для $\text{CoFe}(2)/\text{Dy}(t_{\text{Dy}})/\text{Ta}(6)$ при $t_{\text{Dy}} = 30$ и 20 нм (верхний и средний спектр) и для спинового клапана $\text{NiFeCr}(5)/\text{CoFe}(4.5)/\text{Cu}(4)/\text{CoFe}(2)/\text{Dy}(30)/\text{Ta}(6)$ (нижний спектр).

и далее толщины слоев приведены в скобках в нанометрах. В спиновых клапанах толщина соседнего с Dy слоя CoFe выбрана малой (2 нм), так как при уменьшении толщины закрепленного слоя поле обменного сдвига увеличивается [18].

Сопротивление измеряли четырехконтактным способом при протекании тока в плоскости пленки на образцах размером 2×8 мм с напыленными при помощи маски медными контактными площадками. Сформированная при напылении ось легкого намагничивания (ОЛН) направлена параллельно короткой стороне образца. Магнитное поле при охлаждении и измерении было направлено вдоль ОЛН перпендикулярно направлению тока. Полевые и температурные зависимости сопротивления получены в интервале температур 85–293 К. Магнитосопротивление определяли как $\Delta R/R_s = [(R(H) - R_s)/R_s]$, где $R(H)$ – сопротивление образца в магнитном поле, R_s – сопротивление в поле насыщения. В тех случаях, когда магнитное насыщение достигнуто не было, в частности при $T \leq 243$ К, магнитосопротивление рассчитывалось относительно сопротивления в максимальном приложенном при измерении магнитном поле ± 18 кЭ.

Исследования микроструктуры проведены с помощью рентгеновской дифракции в излучении $\text{CoK}\alpha$.

Интерфейсная область CoFe/Dy увеличивается со временем из-за диффузии. Для минимизации толщины интерфейса измерения проводили в течение 10 дней после изготовления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования микроструктуры. На рис. 1 показаны дифрактограммы, полученные для наноструктуры $\text{CoFe}/\text{Dy}/\text{Ta}$ и спинового клапана $\text{NiFeCr}/\text{CoFe}/\text{Cu}/\text{CoFe}/\text{Dy}/\text{Ta}$. Для спинового клапана самый интенсивный пик относится к семейству плоскостей (111) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Пик является общим для Cu и CoFe из-за близости параметров ГЦК структуры. Отсутствие остальных характерных пиков свидетельствует об аксиальной текстуре $\langle 111 \rangle$ в слоях Cu и CoFe. Пик (111) окружен сателлитами. Такие сателлиты появляются при малом расслоении кристаллической решетки слоев и высоком совершенстве интерфейсов в $\text{CoFe}/\text{Cu}/\text{CoFe}$ части наноструктуры, ответственной за спин-зависимое рассеяние электронов [19, 20].

Остальные рефлексы на дифрактограмме спинового клапана получены от ГПУ-структуры поликристаллического слоя Dy. Текстуальные исследования показали, что ширина на полувысоте (FWHM) кривой качания (ω -скан) вокруг пика (0002) составляет 17° . Таким образом, слой Dy является поликристаллическим и обладает слабо-выраженной текстурой $\langle 0002 \rangle$.

В структурах $\text{CoFe}/\text{Dy}/\text{Ta}$, как и в спиновом клапане, слой Dy напыляли на CoFe и покрывали защитным слоем Ta. Все рефлексы дифрактограмм наноструктур с $t_{\text{Dy}} = 30$ –150 нм относятся к ГПУ Dy. Для образца с толщиной слоя диспрозия $t_{\text{Dy}} = 20$ нм имеется дополнительный пик (отмечен стрелкой на рис. 1), расположенный между (10-10) и (0002) Dy. Этот пик по положению совпадает с рефлексом (11-22) гексагональной структуры интерметаллического соединения $\text{Dy}_2\text{Co}_{8.5}\text{Fe}_{8.5}$ [21].

Появление дополнительного пика обусловлено тем что при уменьшении номинальной толщины t_{Dy} , соотношение между толщиной интерфейса CoFe/Dy и толщиной диспрозия растет.

Текстуальные исследования показали, что при увеличении t_{Dy} FWHM кривой качания вокруг пика (0002) уменьшается (рис. 2), т.е. текстура $\langle 0002 \rangle$ становится более совершенной.

Температура формирования антиферромагнитного упорядочения в нанослое диспрозия. Все температурные зависимости сопротивления, полученные для $\text{CoFe}/\text{Dy}(t_{\text{Dy}2})/\text{Ta}$, имеют характерный перегиб, идентифицирующий переход парамагнетик–антиферромагнетик [6, 21]. На рис. 3 в качестве примера показана температурная зависимость электросопротивления и производной электросопротивления по температуре для структуры $\text{CoFe}/\text{Dy}(70)/\text{Ta}$. Разница между температурами T_1 и T_2 , соответствующими локальным максимуму и минимуму на $R(T)$, характеризует температурный интервал, в котором происходит магнитный фазовый пере-

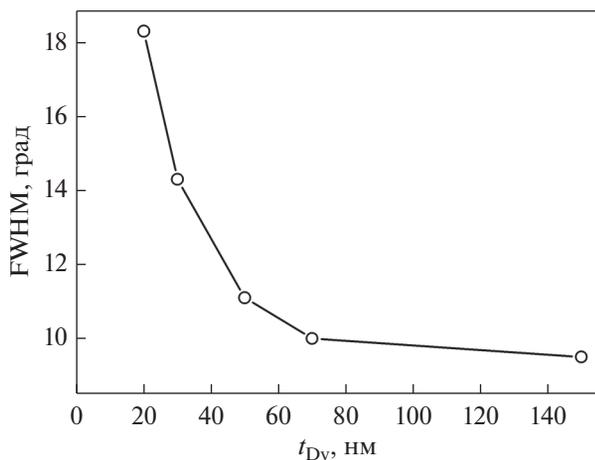


Рис. 2. Зависимость ширины на полувысоте кривой качания вокруг пика (0002) от толщины слоя диспрозия в CoFe/Dy/Ta.

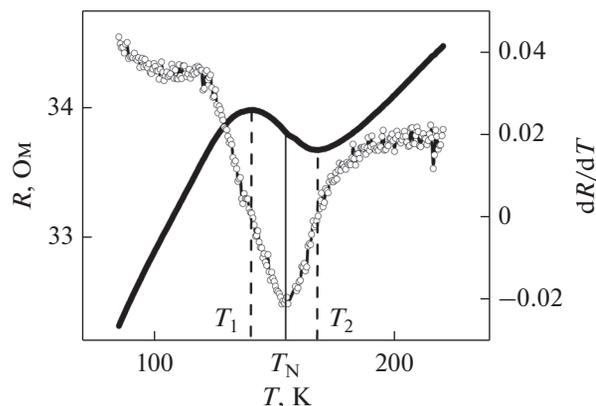


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления и производной сопротивления по температуре для CoFe/Dy(70)/Ta.

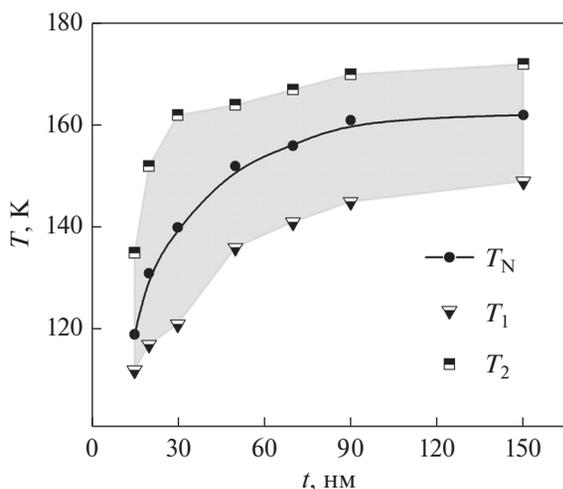


Рис. 4. Зависимость температуры перехода парамагнетик–антиферромагнетик от толщины слоя диспрозия для серии структур CoFe/Dy(t_{Dy_2})/Ta.

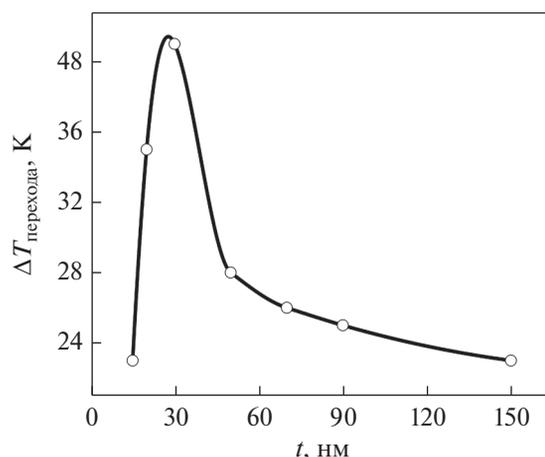


Рис. 5. Зависимость величины интервала перехода парамагнетик–антиферромагнетик от толщины слоя диспрозия для серии структур CoFe/Dy(t_{Dy_2})/Ta.

ход. Вероятно, в этом температурном интервале магнитная структура диспрозия представлена антиферромагнитными кластерами внутри матрицы парамагнитной фазы [7]. Оценка T_N произведена по минимуму производной dR/dT (рис. 3).

На рис. 4 показаны зависимости T_N , T_1 и T_2 от толщины слоя Dy. С уменьшением t_{Dy_2} температура Нееля уменьшается, что согласуется с результатами, полученными в работах [13, 14].

Величина температурного интервала ($\Delta T_{\text{перехода}}$), в котором происходит магнитный переход, сложным образом зависит от толщины слоя диспрозия (рис. 5). При уменьшении t_{Dy_2} от 150 до 30 нм $\Delta T_{\text{перехода}}$ увеличивается, а при дальнейшем уменьшении t_{Dy_2} от 30 до 15 нм — уменьшается. Мы полагаем, что такой характер зависимости обусловлен

следующим. Фазовый переход парамагнетик — антиферромагнетик происходит в определенном температурном интервале, величина которого определяется конкуренцией двух факторов — совершенством кристаллической текстуры и соотношением количества атомов на поверхности и в объеме слоя. При уменьшении толщины Dy текстура (0002) становится менее совершенной (рис. 2) и $\Delta T_{\text{перехода}}$ увеличивается. При толщине Dy меньше 30 нм существенным становится увеличение доли поверхностных атомов в слое диспрозия. В интерфейсе CoFe/Dy магнитные моменты атомов диспрозия упорядочены антиферромагнитным обменом с атомами ТМ, магнитный порядок устанавливается для меньшего количества атомов, и $\Delta T_{\text{перехода}}$ уменьшается.

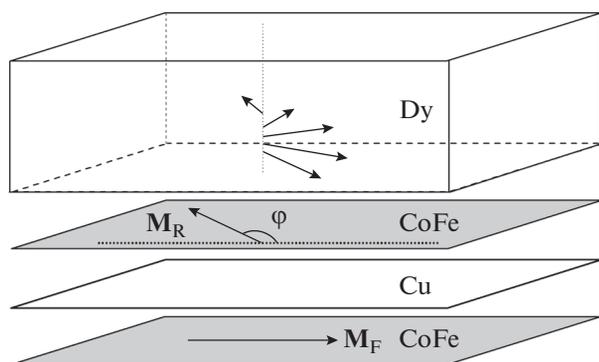


Рис. 6. Схема спиновое клапана. Стрелками показаны магнитные моменты свободного и референтного слоя и фрагмент магнитного геликоида в Dy. Буферный и защитный слои не показаны.

Однонаправленная анизотропия в спиновом клапане на основе диспрозия. В спиновых клапанах слой диспрозия имеет то же окружение, что и в исследованных трехслойных структурах CoFe/Dy/Ta (рис. 6).

Свободный слой CoFe отделен слоем Cu от соседствующего с диспрозием референтного слоя. Сопротивление наноструктуры зависит от угла (φ) между магнитными моментами свободного (M_F) и референтного (M_R) слоев. Мы предполагаем, что при переходе парамагнетик–антиферромагнетик в интерфейсе CoFe/Dy формируется антиферромагнитное обменное взаимодействие и возникает эффективное обменное поле H_{ex} . Оно действует на M_R , и появляется однонаправленная анизотропия, характеризуемая осью однонаправленной анизотропии (ОАА). Появление однонаправленной анизотропии меняет форму магниторезистивной кривой.

Полевые зависимости магнитосопротивления были измерены для спиновых клапанов с толщиной слоя диспрозия 20, 30, 50 и 60 нм. Спиновый клапан охлаждали в магнитном поле 20 Э до температуры 85 К, затем измеряли полевые зависимости магнитосопротивления при фиксированных температурах из интервала 85–293 К в диапазоне полей –18–18 кЭ. На рис. 7 для примера показаны некоторые магниторезистивные кривые, полученные для спиновое клапана со слоем диспрозия толщиной 30 нм. При $T = 293$ К величина максимального магнитосопротивления мала из-за того, что толщина слоев CoFe/Cu/CoFe, ответственных за спин-зависимое рассеяние мала по сравнению с толщиной слоя Dy. С понижением температуры вклад спин-независимого рассеяния уменьшается и магнитосопротивление растет. Для всех исследованных образцов на магниторезистивных кривых полученных при $T \leq 243$ К магнитное насыщение достигнуто не было. Известно [6], что для поликристаллического диспрозия

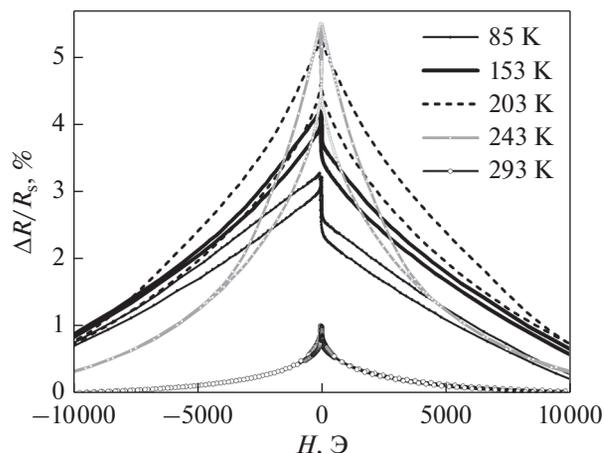


Рис. 7. Полевые зависимости магнитосопротивления спиновое клапана NiFeCr(5)/CoFe(4.5)/Cu(4)/CoFe(2)/Dy(30)/Ta(6), измеренные при разных температурах.

энергия одноосной магнитокристаллической анизотропии велика и магнитное насыщение не достигается даже при 80 кЭ. Важно отметить, что для исследуемых наноструктур увеличение поля насыщения происходит, когда слой диспрозия еще находится в парамагнитном состоянии, в частности при $T \approx 243$ К. Вероятно, это связано с тем, что сплав Co–Fe–Dy в интерфейсе CoFe/Dy переходит в ферромагнитное состояние. При температурах ниже точки Кюри сплава Co–Fe–Dy референтный магнитный слой становится двойным, поэтому отсутствие магнитного насыщения под действием магнитного поля может быть связано с выстраиванием локальных магнитных моментов в Co–Fe–Dy вдоль направления поля. Показанные на рис. 7 магниторезистивные кривые отражают характерную для всех спиновых клапанов тенденцию изменения формы $\Delta R/R_s(H)$ зависимости при изменении температуры.

Все магниторезистивные кривые, измеренные при $T < T_2$ (рис. 3, 4), имеют признаки однонаправленной анизотропии. Например, зависимости $\Delta R/R_s(H)$, измеренные при $T = 85$ и 153 К (рис. 7), несимметричны относительно $H = 0$.

Резкий скачок магнитосопротивления в области малых полей происходит из-за поворота M_F . Отметим, что при изменении поля от $+H$ до $-H$ и от $-H$ до $+H$ сопротивление резко возрастает и падает, соответственно. Такая форма зависимости $\Delta R/R_s(H)$ в малых полях характерна для обменно-связанных спиновых клапанов.

При $T > T_2$ признаки однонаправленной анизотропии исчезают. В частности, магниторезистивные кривые, измеренные при $T = 203$ К, симметричны относительно $H = 0$ (рис. 7).

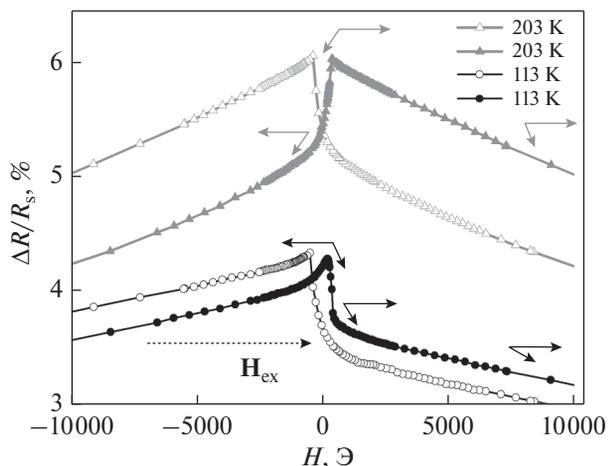


Рис. 8. Полевые зависимости магнитосопротивления спинового клапана NiFeCr(5)/CoFe(4.5)/Cu(4)/CoFe(2)/Dy(20)/Ta(6) при $T = 113$ и 203 К. Заполненными и незаполненными символами показаны нисходящие и восходящие ветви петли гистерезиса. Длинными и короткими стрелками показаны направления магнитных моментов M_F и M_R , соответственно.

Для спиновых клапанов с разной толщиной слоя диспрозия получены схожие наборы $\Delta R/R_s(H)$ зависимостей и замечена одна и та же тенденция изменения формы магниторезистивной кривой в зависимости от температуры измерения.

Вероятно, закрепление магнитного момента референтного слоя реализуется за счет обменного взаимодействия в интерфейсе Co–Fe–Dy, однако для формирования однонаправленной анизотропии остальная часть слоя диспрозия должна находиться в антиферромагнитном состоянии.

Формирование различных направлений ООА. Используем полевую зависимость магнитосопротивления для получения информации об изменении направления M_F и M_R при перемагничивании спиновых клапанов.

Рассмотрим, как происходит перемагничивание прилежащего к диспрозию слоя CoFe до и после формирования однонаправленной анизотропии, на примере спинового клапана с толщиной слоя диспрозия $t_{Dy} = 20$ нм. На рис. 8 показаны полевые зависимости магнитосопротивления, измеренные при $T = 203$ и 113 К, т.е. при температурах выше и ниже T_N (рис. 4). Более крутые участки на магниторезистивных кривых (рис. 8) соответствуют повороту M_F , а на более пологих изменение сопротивления происходит из-за поворота M_R .

При изменении поля от $+H$ до $-H$ не видно качественного различия в характере $\Delta R/R_s(H)$ зависимостей, измеренных при $T = 203$ и 113 К (незаполненные символы на рис. 8). Однако, когда поле

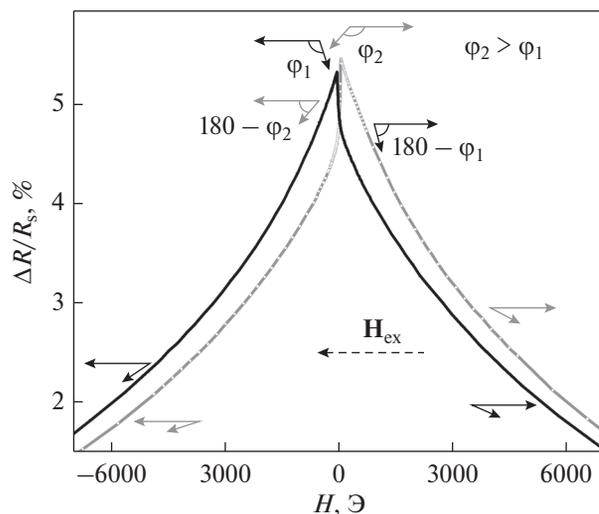


Рис. 9. Полевая зависимость магнитосопротивления спинового клапана NiFeCr(5)/CoFe(4.5)/Cu(4)/CoFe(2)/Dy(50)/Ta(6) при $T = 153$ К. Темной и светлой линией показаны нисходящая и восходящая ветви петли гистерезиса. Длинными и короткими стрелками показаны магнитные моменты M_F и M_R . Темные стрелки относятся к восходящей ветви петли гистерезиса, светлые – к нисходящей.

изменяется от $-H$ до $+H$ (заполненные символы на рис. 8), при $T = 203$ К перемагничивание свободного слоя сопровождается резким увеличением сопротивления, а при $T = 113$ К – резким уменьшением.

Интерпретируя полевые зависимости сопротивления при изменении поля от $-H$ до $+H$, можно предположить следующее. При $T = 203$ К в момент поворота M_F проекция M_R на положительное направление поля отрицательна. При повороте M_F его проекция меняется с отрицательной на положительную, угол между M_F и M_R увеличивается и сопротивление резко возрастает. Температура 113 К соответствует полностью сформированной антиферромагнитной фазе, и к моменту переворота M_F магнитный момент M_R уже направлен так, что его проекция на положительное направление поля положительна, так как на M_R действует эффективное поле обменного сдвига H_{ex} (рис. 8). В этом случае при перемагничивании свободного слоя угол между M_F и M_R уменьшается и сопротивление резко падает. Поле H_{ex} появляется при переходе Dy в антиферромагнитное состояние. Формируется однонаправленная анизотропия, и магниторезистивная кривая становится несимметричной.

При температурах, соответствующих начальному этапу формирования антиферромагнитного упорядочения в Dy (рис. 4) и однонаправленной анизотропии в спиновом клапане, полевые зависимости магнитосопротивления имели характерный вид, показанный на рис. 9. При повышении

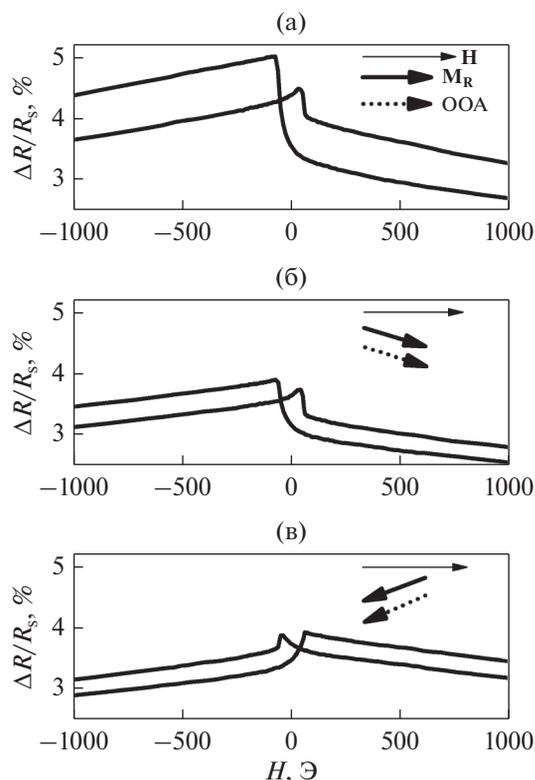


Рис. 10. Магниторезистивные кривые спинового клапана NiFeCr(5)/CoFe(4.5)/Cu(4)/CoFe(2)/Dy(50)/Ta(6) при $T = 85$ К измеренные после охлаждения в поле 9 кЭ (а), 20 Э (б), 5 Э (в). Стрелками показаны ООА, M_R и поле, приложенное при охлаждении.

температуры магниторезистивная кривая становится симметричной, а при понижении принимает характерный для спинового клапана вид. На начальном этапе формирования однонаправленная анизотропия проявляется лишь в различии максимального магнитосопротивления, измеренного в малом положительном и отрицательном поле (рис. 9), т.е. соответствующие максимумам на магниторезистивной кривой углы φ_1 и φ_2 не одинаковы. Это различие возникает потому, что эффективное обменное поле H_{ex} способствует или препятствует повороту M_R при изменении поля от $+H$ до $-H$ или от $-H$ до $+H$, соответственно.

Для того чтобы выяснить, от чего зависит направление поля H_{ex} и, соответственно, ООА, были проведены следующие эксперименты. Спиновые клапаны охлаждали от $T > T_N$ до $T < T_N$, а именно, от 293 до 85 К, при различных фиксированных величинах магнитного поля. При переходе через T_N происходило формирование однонаправленной анизотропии. Затем при $T = 85$ К измеряли полевую зависимость магнитосопротивления.

На рис. 10 показаны магниторезистивные кривые, измеренные при $T = 85$ К после охлаждения в полях 9 кЭ, 20 и 5 Э. Для получения поля 5 Э

вначале было установлено поле -2 кЭ, а затем путем плавного уменьшения и изменения направления получили поле 5 Э, в котором провели охлаждение. Таким образом, поля величиной 9 кЭ и 20 Э соответствуют восходящей, а поле 5 Э — нисходящей ветви петли гистерезиса (рис. 9).

Магниторезистивные кривые, показанные на рис. 10а, 10б, имеют разную величину максимального магнитосопротивления. Это обусловлено тем, что после охлаждения в поле 9 кЭ поле H_{ex} и ООА отклонены от H на меньший угол, чем после охлаждения в поле 20 Э. Известно, что в спиновых клапанах магнитосопротивление максимально, если ООА $\parallel H$ [23, 24]. Для спиновых клапанов, охлажденных в полях 9 кЭ и 20 Э, высокорезистивное состояние реализуется в области отрицательных полей, и проекция H_{ex} на H положительна (рис. 10а, 10б). Иначе выглядит магниторезистивная кривая, измеренная после охлаждения в поле 5 Э. В этом случае высокорезистивное состояние спинового клапана реализуется в области положительных полей и проекция H_{ex} на H отрицательна.

Важно отметить, что во всех трех случаях поле при охлаждении было направлено одинаково, однако в спиновых клапанах сформировались различные по направлению ООА. На рис. 9 показано, как меняется направление M_R при перемагничивании спинового клапана на начальном этапе формирования антиферромагнитного упорядочения в Dy. В полях 9 кЭ и 20 Э проекция M_R на H положительна. Если в поле 5 Э прийти по нисходящей ветви, то проекция M_R на H отрицательна из-за гистерезиса перемагничивания. Таким образом, сформированные ООА направлены не вдоль приложенного при охлаждении поля, а сонаправлены с M_R в момент формирования однонаправленной анизотропии (рис. 10, вставки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спиновых клапанах и наноструктурах CoFe/Dy/Ta поликристаллический слой диспрозия обладает слабовыраженной текстурой $\langle 0002 \rangle$. Совершенство текстуры повышается с увеличением толщины слоя диспрозия.

С увеличением толщины диспрозия от 15 нм температура Нееля существенно возрастает, а при толщине слоя, превышающей 90 нм, зависимость становится более пологой. Температурный интервал, в котором происходит переход парамагнетик—антиферромагнетик, сложным образом зависит от толщины слоя Dy. Характер зависимости определяется конкуренцией совершенства кристаллической текстуры и соотношения между количеством атомов диспрозия на границе и в объеме слоя.

В интерфейсе CoFe/Dy в процессе фазового перехода парамагнетик – антиферромагнетик формируется однонаправленная анизотропия и возникает поле обменного сдвига. Направление поля обменного сдвига совпадает с направлением магнитного момента в соседнем с диспрозием слое CoFe при магнитном фазовом переходе.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ (тема “Спин” ААААА18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-02-00057). Структурные исследования выполнены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raasch D. Recording characteristics of Dy-FeCo based magneto-optical disks in comparison to other MO materials // IEEE Trans. on Magn. 1993. V. 29. № 1. P. 34–40.
2. Wochele R.E., Houten H., Duchateau J.P.W.B., Kloosterboer H.J.G., Verhoeven J.A.T., Vlimmeren R., Legierse P.E.J., Gravesteijn D.J., Wright C.D., Borg H.J., Heitmann H., Heemskerck J. Information storage materials, 2. Optical Recording // ULLMANN’S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011. V. 19. P. 102–170.
3. Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. Biological applications of rare-earth based nanoparticles // ACS Nano. 2011. V. 5. № 11. P. 8488–8505.
4. Sabdenov Ch.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A., Gorbunov D.I., Tereshina I.S., Andreev A.V., Zvezdin A.K. Magnetic-field induced phase transitions in intermetallic rare-earth ferrimagnets with a compensation point // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. P. 551–558.
5. Scheunert G., Heinonen O., Hardeman R., Lapicki A., Gubbins M., Bowman R.M. A review of high magnetic moment thin films for microscale and nanotechnology applications // J. Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 1–44.
6. Белов К.П., Левитин Р.З., Никитин С.А. Ферро- и антиферромагнетизм редкоземельных металлов // УФН. 1964. Т. 82. № 3. С. 449–498.
7. Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., Gschneider K.A., Pecharsky V.K. Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 184410(1–17).
8. Dumesnil K., Dufour C., Mangin Ph., Marchal G. Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy films and in Dy/Er superlattices // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 9. P. 6407–6420.
9. Dumesnil K., Dufour C., Mangin Ph., Marchal G., Hennon M. Magnetoelastic and exchange contributions to the helical-ferromagnetic transition in dysprosium epitaxial films // Europhys. Lett. 1995. V. 31. № 1. P. 43–48.
10. Fust S., Mukherjee S., Paul N., Stahn J., Kreuzpaintner W., Boni P., Paul A. Realizing topological stability of magnetic helices in exchange-coupled multilayers for all-spin-based system // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 33986(1–14).
11. Shan Z.C., Sellmyer D.J. Magnetism of rare-earth-transition-metal nanoscale multilayers // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 16. P. 433–445.
12. Chen K., Lott D., Radu F., Choueikani F., Otero E., Ohresser P. Observation of an atomic exchange bias effect in DyCo₄ film // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 18377(1–8).
13. Заворницын Р.С., Наумова Л.И., Миляев М.А., Макарова М.В., Криницина Т.П., Проглядо В.В., Устинов В.В. Неколлинеарное магнитное упорядочение в слое диспрозия и магнитотранспортные свойства спинового клапана, содержащего структуру CoFe/Dy/CoFe // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 688–695.
14. Naumova L.I., Milyaev M.A., Zavornitsyn R.S., Krinitsyna T.P., Proglyado V.V., Ustinov V.V. Spin valve with a composite dysprosium-based pinned layer as a tool for determining Dy nanolayer helimagnetism // Current App. Phys. 2019. V. 19. P. 1252–1258.
15. Haskel D., Srajer G., Pollmann J., Lang J.C., Nelson C.S., Jiang J.S., Bader S.D. Enhanced interfacial magnetic coupling of Gd/Fe multilayers // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 20. P. 1–4.
16. Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Устинов В.В. Магнитотранспортные свойства псевдоспиновых клапанов CoFe/Cu/CoFe/Dy в условиях интердиффузии слоев диспрозия и ферромагнитного сплава CoFe // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 464–470.
17. Vas’kovskiy V.O., Adanokova O.A., Kudyukov E.V., Stepanova E.A., Rusalina A.S., and Balymov K.G. Magnetism of Dy–Co system amorphous films // AIP Conference Proceedings 2019. V. 2174. P. 020161-1–020161-5.
18. Kools J.C.S. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 32. № 4. P. 3165–3184.
19. Milyaev M., Naumova L., Proglyado V., Krinitsina T., Bannikova N., Ustinov V. High GMR effect and perfect microstructure in CoFe/Cu multilayers // IEEE Trans. Magn. 2019. V. 55. № 4. P. 2300904(1–4).
20. Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Павлова А.Ю., Максимова И.К., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Устинов В.В. Высокочувствительные сенсорные элементы на основе спиновых клапанов с антиферромагнитным межслойным взаимодействием // ФММ. 2019. Т. 120. № 7. С. 710–716.
21. Radwanski R.J., Figiel H., Krop K., Warchol S. Spontaneous magnetostriction in Dy₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₇ compounds // Solid State Comm. 1982. V. 41. № 12. P. 921–923.
22. Boys D.W., Legvold S. Thermal Conductivities and Lorenz Functions of Dy, Er, and Lu single crystals // Phys. Rev. 1968. V. 174. № 2. P. 377–384.
23. Labrune M., Kools J.C.S., Thiaville A. Magnetization rotation in spin-valve multilayers // JMMM. 1997. V. 171. P. 1–15.
24. Наумова Л.И., Миляев М.А., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Каменский И.Ю., Устинов В.В. Безгистерезисные спиновые клапаны с неколлинеарной конфигурацией магнитной анизотропии // ФТТ. 2014. Т. 56. № 6. С. 1082–1087.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.624:537.624.8

ПОВЫШЕНИЕ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ ПОРОШКОВ $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Д. А. Колодкин^{а, *}, А. Г. Попов^{а, б}, В. С. Гавико^{а, б}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бИнститут естественных наук и математики, Уральский Федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kolodkin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Проведено систематическое исследование влияния процесса механического измельчения нитрида $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ в вибрационной мельнице, включая отношение массы шаров и порошка m , времени измельчения t_{mill} , среды измельчения и концентрации дополнительных вводимых поверхностно-активных веществ (ПАВ), с целью выявления оптимальных параметров, обеспечивающих наиболее высокий уровень гистерезисных свойств магнитно-анизотропного порошка. Показано, что при увеличении m от 15 до 50 прирост коэрцитивной силы H_c порошка на начальных стадиях измельчения ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч) существенно ускоряется, при этом около 80% частиц имеют размер менее 1 мкм. С увеличением длительности помола ($t_{\text{mill}} > 4$ ч) коэрцитивная сила продолжает увеличиваться, однако удельная остаточная намагниченность σ_r и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ начинают снижаться из-за развивающегося процесса агломерации частиц, приводящего к ухудшению текстуремости порошка. Добавка ПАВ к защитным жидкостям заметно интенсифицирует процесс и ускоряет кинетику роста H_c на начальных стадиях измельчения при $m = 15$. Наилучшей комбинацией магнитных гистерезисных свойств $\sigma_r \geq 135$ Гс см³/г, $H_c \geq 8$ кЭ и $(BH)_{\text{max}} \geq 18$ МГс Э обладают порошки, измельченные в 5%-ных растворах олеиновой кислоты в ацетоне и капроновой кислоты в толуоле, а также в 1%-ном растворе метилкапроата в толуоле.

Ключевые слова: порошок $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, механическое измельчение, поверхностно-активное вещество, гистерезисные свойства

DOI: 10.31857/S001532302106005X

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-анизотропные порошки соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ являются одним из наиболее перспективных материалов для производства магнитопластов [1–3], металлопластов [4–6] и субмикрорекристаллических магнитов, спеченных при низкой температуре методом искрового плазменного спекания (ИПС или SPS – spark plasma sintering) [7–14]. Исходные порошки для изготовления анизотропных магнитов Sm–Fe–N должны иметь высокие значения остаточной индукции B_r и коэрцитивной силы H_c . Восстановительная диффузия [15–18] и механическое измельчение [19–22] – наиболее распространенные методы для получения таких порошков. Крупнозернистые порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ с размером частиц 20–100 мкм после азотирования обладают низкой коэрцитивной силой (0.5–1.5 кЭ). Их H_c повышается с уменьшением размера частиц D менее 1 мкм и приближением к однодоменному состоянию. Экспериментальная оценка размера однодоменно-

сти составляет 0.3 мкм [23]. Уменьшить размер частиц порошка Sm–Fe–N менее, чем 2–3 мкм методом традиционного измельчения в вибрационных, шаровых или струйных мельницах представляет собой сложную проблему. Увеличение времени измельчения и применение высокоэнергетических шаровых мельниц для приготовления тонких порошков приводит к образованию агломератов субмикронных частиц, которые не только препятствуют текстурованию порошка в магнитном поле, уменьшая его остаточную намагниченность, но и снижают коэрцитивную силу. Более того, Wang с соавторами показали, что по сравнению с высокоэнергетическим измельчением низкоэнергетический шаровой помол оказывается более приемлемым для повышения H_c и B_r порошков [21]. Таким образом, оптимизация процесса получения анизотропных ультрадисперсных порошков Sm–Fe–N становится ключевой задачей.

Одним из активно разрабатываемых подходов к приготовлению субмикронных и наноструктури-

рованных магнитных порошков интерметаллидов является механическое измельчение в среде защитных жидкостей с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [24–29]. Согласно теории Ребиндера [30], молекулы и/или атомы ПАВ, взаимодействуя с поверхностью частиц порошка, уменьшают их поверхностную энергию и снижают механическую прочность материала. Под действием капиллярных сил молекулы ПАВ мигрируют по стенкам микротрещин и, развивая в них высокое внутреннее давление, способствуют дополнительному измельчению частиц порошка. С другой стороны, мелкие частицы, свежие сколы которых покрыты мономолекулярным слоем ПАВ, понижающим поверхностную энергию, в значительно меньшей степени склонны к образованию агломератов и последующей “холодной сварке” частиц под воздействием ударов шаров. Таким образом, действие ПАВ способствует формированию субмикронных порошков с узким распределением частиц по размерам.

Олеиновая кислота (ОК), растворенная в гептане, является наиболее часто используемым поверхностно-активным веществом для приготовления субмикронных частиц $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [31–34]. Однако из-за высокой температуры кипения (360°C) ОК очень трудно удалить с поверхности частиц, а ее остатки значительно ухудшают коррозионную стойкость порошка. Окисление порошка происходит особенно интенсивно, если он используется для консолидации методом SPS. Не было представлено убедительного объяснения широкого использования ОК, и лишь несколько исследований отклонились от этой тенденции. В частности, в предшествующей работе мы проводили измельчение порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, применяя в качестве ПАВ порошок стеарата цинка, растворенный в толуоле [35].

В настоящем исследовании мы расширили ряд ПАВ, растворенных в различных защитных жидкостях, для получения субмикронных магнитотвердых порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ измельчением в вибрационной мельнице. Представлены результаты по оптимизации соотношения массы шаров и порошка, времени измельчения, концентрации ПАВ и среды измельчения, которые обеспечивают наиболее высокий уровень магнитных гистерезисных свойств магнитно-анизотропного порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав $\text{Sm}_{2,08}\text{Fe}_{17}$ был изготовлен на Уральском электромеханическом заводе по технологии strip-casting [35]. Скорость вращения колеса при разливке составляла около 1 м/с. Пластинки сплава $\text{Sm}_{2,08}\text{Fe}_{17}$ имели толщину 0.2–0.3 мм и ширину около 3 см. Сплав гомогенизировали при температуре 1000°C в течение 1 ч. Для получения

порошков пластинки сплава предварительно гидрировали в течение 4 ч при температуре 250°C и давлении водорода 2 атм. Гидрированный сплав измельчали в ступке до размера частиц менее 56 мкм и затем азотировали в течение 4 ч при температуре 500°C в смеси газов H_2 и N_2 при давлении 2 атм. Для полного удаления водорода после азотирования порошок дополнительно отжигали в вакууме при 350°C , 1 ч. Концентрацию азота x в нитриде $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ контролировали взвешиванием порошка до и после азотирования. Азотированные порошки измельчали в вибрационной мельнице при соотношении массы шаров m_b и порошка m_p от 15 до 50 в среде толуола, гексана, гептана и ацетона с добавками поверхностно-активных веществ. В качестве ПАВ использовали олеиновую, капроновую кислоту и метиловый эфир капроновой кислоты (метилкапроат). Все операции по загрузке, выгрузке и сушке гидрированного, азотированного и измельченного порошка осуществляли в перчаточном боксе, заполненном азотом. Концентрация остаточного кислорода в боксе не превышала 200 ppm. Перед измерением магнитных характеристик азотированные порошки текстуровали в магнитном поле напряженностью 12 кЭ и затем намагничивали в импульсном магнитном поле напряженностью 60 кЭ. Кривые размагничивания измеряли с помощью вибрационного магнетометра Lake Shore с максимальным намагничивающим полем 17 кЭ. Данные рентгеновской дифракции получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Изображения микроструктуры порошков получены на настольном сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX, оборудованном микроанализатором.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование влияния соотношения масс шаров и порошка на интенсивность измельчения

Интенсивность процесса измельчения контролировали изменением соотношения масс шаров и загружаемого порошка. На рис. 1 (а–г) показаны кривые размагничивания и зависимости магнитных параметров порошков (рис. 1д–1з), измельченных в толуоле, от времени измельчения t_{mill} и соотношения масс шары/порошок $m = m_b/m_p$. С увеличением t_{mill} при $m \leq 40$ максимальная удельная намагниченность σ_{17} , измеренная в максимальном намагничивающем поле $H = 17$ кЭ, сначала несколько увеличивается, а после достижения максимума при $t_{\text{mill}} = 2$ ч монотонно снижается. При $m = 50$ максимум на зависимости $\sigma_{17}(t_{\text{mill}})$ отсутствует. Значения σ_{17} определяются намагниченностью насыщения материала порошка, но, в большей мере, степенью текстуры порошков. Повышение σ_{17} при увеличении времени измельчения до 2 ч связано с тем, что часть частиц,

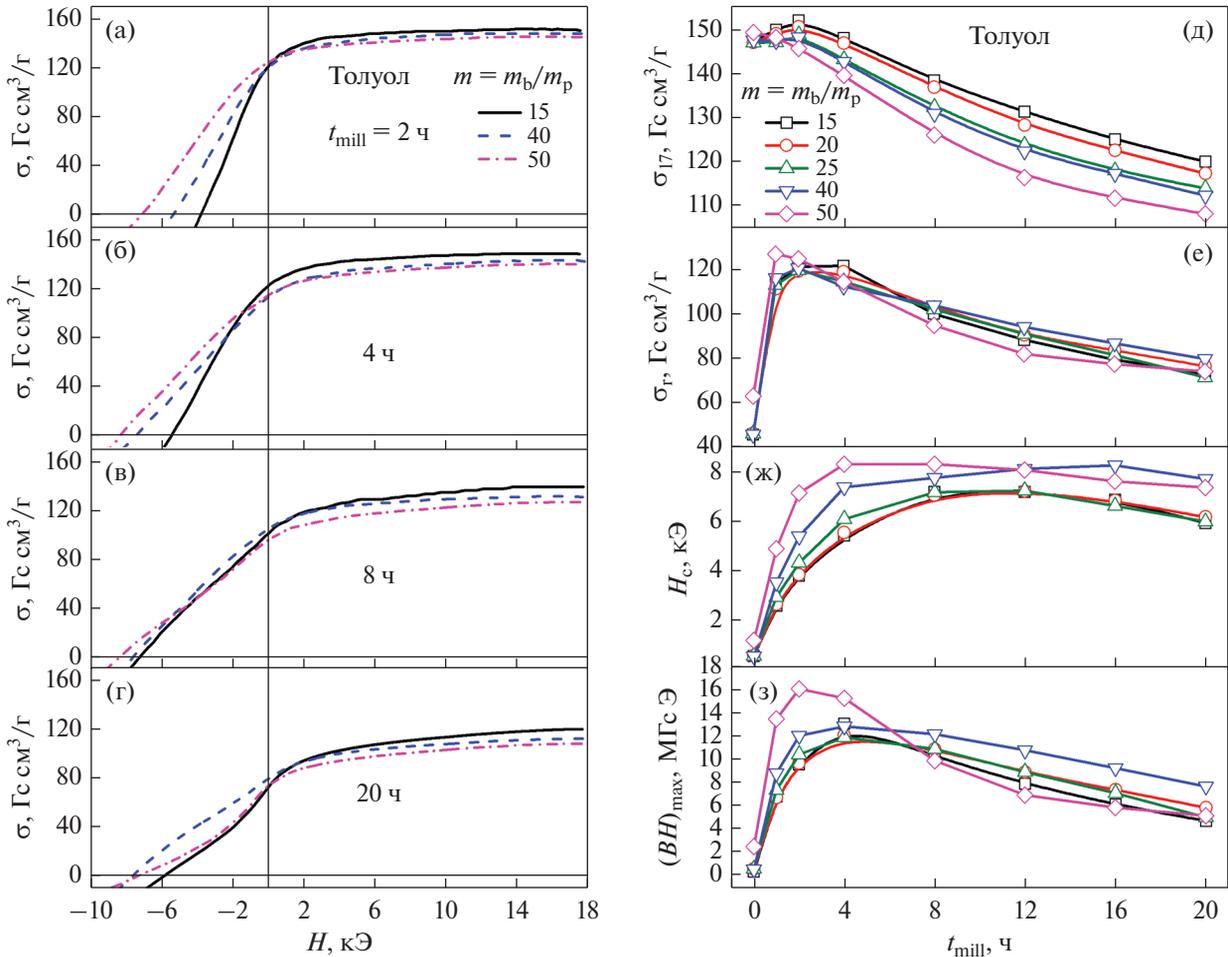


Рис. 1. Кривые размагничивания (а–г) и зависимости магнитных параметров порошков (д–з) от времени измельчения t_{mill} в толуоле и соотношения масс шаров и порошка m .

которые после азотирования оказались в поликристаллическом состоянии, разбивается на монокристаллические фрагменты, и степень текстуры порошка, ориентированного в магнитном поле, повышается. Монотонное снижение σ_{17} при $t_{\text{mill}} > 2$ ч обусловлено тремя основными причинами: увеличением доли мелких частиц, повышением плотности дефектов и малоугловых границ в частицах и образованием поликристаллических агломератов субмикронных зерен. Все три эффекта проявляются тем сильнее, чем больше m .

Коэрцитивная сила порошков (рис. 1ж) резко увеличивается при непродолжительном времени измельчения и возрастает тем быстрее, чем больше m . Как правило достигается максимум H_c , положение которого смещается к меньшим значениям t_{mill} с увеличением m . Значения удельной остаточной намагниченности σ_r (рис. 1е) зависят как от поведения $\sigma_{17}(t_{\text{mill}})$, так и $H_c(t_{\text{mill}})$. Отчетливый максимум σ_r достигается при $t_{\text{mill}} = 4$ ч в порошке, измельченном при $m = 15$, и сдвигается к 1 ч при $m = 50$. Наиболее высокое максимальное

энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ реализовано интенсивным измельчением порошка при соотношении $m = 50$ в течение 2 ч. Однако такой режим измельчения приводит к наиболее быстрому снижению как σ_r , так и $(BH)_{\text{max}}$ из-за прогрессирующего процесса агломерации частиц.

Структурное состояние порошков рассмотрим на примере образцов, полученных измельчением с малыми и большими значениями m и t_{mill} . На рис. 2 показаны кривые размагничивания порошков, выбранных для структурного исследования. Исходный азотированный порошок (кривая размагничивания I) имеет низкую коэрцитивную силу $H_c = 1.34$ кЭ и самое высокое значение $\sigma_{17} = 151.3$ Гс см 3 /г. Измельчение порошков в течение 4 ч существенно увеличивает H_c , но при этом значения σ_r и σ_{17} начинают снижаться. После длительного измельчения (20 ч), помимо продолжающегося снижения σ_r и σ_{17} порошков, ухудшается прямоугольность кривых размагничивания, что свидетельствует о неоднородности гистерезисных свойств частиц порошков.

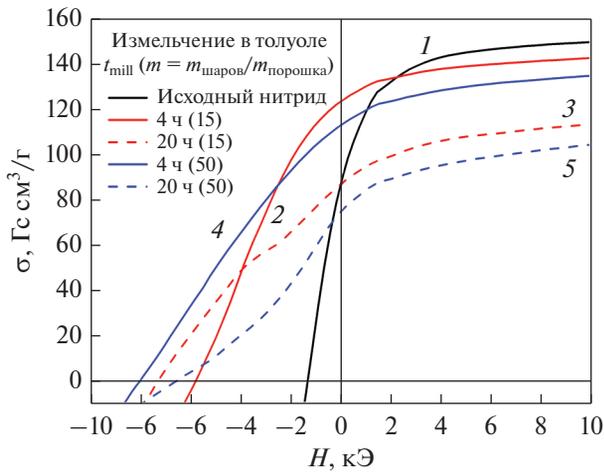


Рис. 2. Кривые размагничивания порошков исходного нитрида (1), измельченного порошка в среде толуола в течение 4 (2) и 20 ч (3) при $m = 15$, в течение 4 (4) и 20 ч (5) при $m = 50$.

На рис. 3 показано сравнение дифрактограмм исходного азотированного порошка и порошков, измельченных в толуоле с соотношением масс шаров и порошка $m = 15$ и 50 в течение 4 и 20 ч. Фазовый состав и параметры решетки фаз представлены в табл. 1. Исходный азотированный порошок оказывается практически однофазным. Количество V магнитомягкой фазы α -Fe в нем не

превышает 1.8%. Значения параметров a и c ромбоэдрической решетки фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ исходного сплава составляли 8.553 и 12.443 Å соответственно. Параметры a и c фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ азотированного порошка существенно увеличились, что указывает на то, что значение $x \approx 3$, т.е. атомы азота почти полностью заселяют позиции внедрения $9e$ [22, 36, 37]. После измельчения при соотношении $m = 15$ в течение 4 ч дифракционные линии фазы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ несколько уширяются, указывая на уменьшение размера зерен. Сильное уширение линий этой фазы после измельчения в течение 20 ч (рис. 3в) происходит не только из-за уменьшения размера зерен, но также и вследствие повышения плотности дефектов, на что указывает 10-кратное увеличение степени деформации. Количество фазы α -Fe при этом возрастает до 10.6%. Оба этих фактора приводят к появлению множества частиц с пониженной H_c , и на кривой размагничивания (кривая 3 на рис. 2) появляется перегиб, свидетельствующий о неоднородности магнитной твердости порошка. Наиболее высокая коэрцитивная сила реализована интенсивным измельчением при соотношении $m = 50$ в течение 4 ч. Несмотря на это, объемная доля фазы α -Fe в этом порошке составила 4.3% (рис. 3г), наиболее оптимальное структурное состояние порошка с областями когерентного рассеяния (ОКР) от фазы 2:17 в 24 нм позволило достичь $H_c = 8.2$ кЭ. Увеличение времени измельчения до 20 ч при $m = 50$ при-

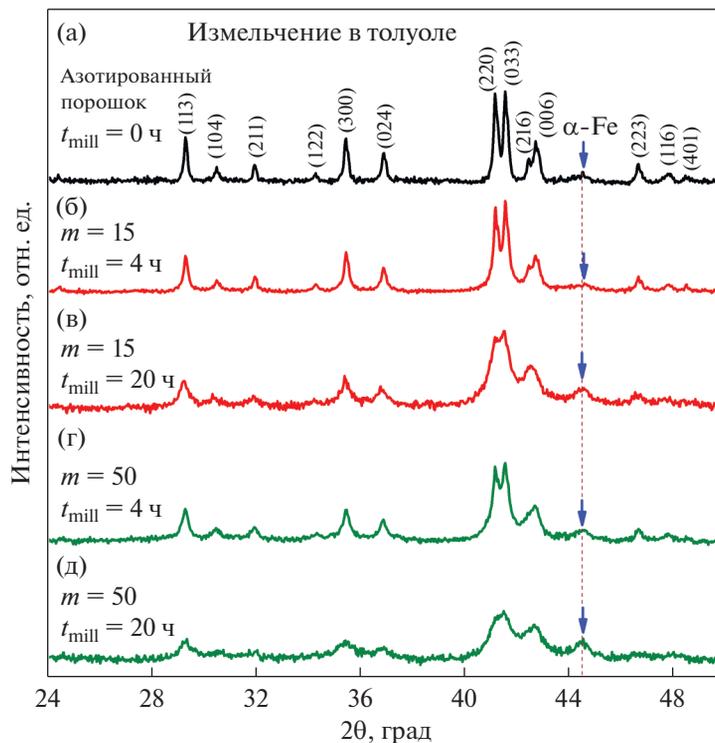


Рис. 3. Дифрактограммы исходного азотированного порошка и порошков, измельченных в толуоле с соотношением масс шаров и порошка $m = 15$ и $m = 50$ в течение 4 и 20 ч.

Таблица 1. Фазовый состав и параметры решетки фаз

<i>m</i>	<i>t</i> _{mill} , ч	Фазовый состав						
		Sm ₂ Fe ₁₇ N _x					α-Fe	
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , %	ОКР, нм	деформация, %	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , %
	0	8.761	12.692	98.2	100–120	0.08	2.865	1.8
15	4	8.762	12.694	98.1	35	0.01	2.885	1.9
	20	8.772	12.725	89.4	12	0.10	2.884	10.6
50	4	8.765	12.705	95.7	24	0.10	2.883	4.3
	20	8.761	12.679	86.7	10	1.00	2.883	13.0

вело к ярко выраженному эффекту “замола”. Количество фазы α-Fe повысилось до 13%, линии фазы 2:17 существенно уширились, что позволяет судить о начале процесса ее аморфизации. Эти структурные изменения привели к снижению H_c и к появлению прогиба на кривой размагничивания (кривая 5 на рис. 2).

На рис. 4 показана микроструктура исходного азотированного порошка и порошков, измельченных при соотношении $m = 15$ и 50 в течение 4 и 20 ч. Гистограммы распределения частиц по размерам в этих порошках представлены на вставке (рис. 4б, 4в). Для исходного азотированного порошка (рис. 4а) распределение частиц по размерам является бимодальным (рис. 4б). Наряду с частицами размером ~30–50 мкм порошок состоит из большого количества (>30%) мелких частиц размером менее 10 мкм. Средний размер частиц d_{cp} исходного порошка, определенный из анализа микроснимков, составил 17.9 мкм.

Измельчение порошка при соотношении $m = 15$ в течение 4 ч (рис. 4г) привело к уменьшению размера частиц до $d_{cp} = 0.94$ мкм. Коэрцитивная сила порошка при этом повысилась до 5.8 кЭ (кривая 2 на рис. 2). Распределение частиц по размерам сохранило бимодальный характер (рис. 4б). Количество мелких частиц размером менее 0.7 мкм выросло до 60%, а количество частиц размером, близким к состоянию однодоменности (<0.3 мкм) [23], составило более 15%. Крупные и мелкие частицы имеют тенденцию к слипанию, образуя блоки. Магнитный момент субмикронных частиц оказывается недостаточным для преодоления сил взаимодействия с крупными частицами и идеального выстраивания своих осей легкого намагничивания вдоль ориентирующего магнитного поля при текстурировании. Этот фактор наряду с повышением плотности дефектов и малоугловых границ в частицах приводит к снижению значений σ_{17} и σ_r текстурированного порошка. После измельчения в течение 20 ч (рис. 4д) доля частиц с $d_{cp} < 1$ мкм составила более 80%, а количество частиц размером, близким к состоянию однодоменности, превысило 25% (рис. 4б). Это привело к увеличению H_c до 7.3 кЭ (кривая 3 на рис. 2). Однако в процессе длительного помола под воздей-

ствием удара шаров мелкие частицы подвергаются холодной сварке и формированию поликристаллических агломератов субмикронных зерен с разориентированными осями легкого намагничивания. На рис. 4д такие агломераты показаны стрелками. Появление агломератов становится дополнительным фактором, способствующим снижению σ_{17} и σ_r . Кроме того, как было отмечено выше, количество магнитомягкой фазы α-Fe возрастает до 10.6%, и это наряду с неоднородностью распределения частиц по размерам приводит к появлению перегиба на кривой размагничивания.

В сравнении с $m = 15$ более интенсивное измельчение при $m = 50$ привело к смещению гистограммы распределения частиц порошка по размерам в сторону меньших значений (рис. 4в). После 4 ч помола распределение частиц по размерам стало более однородным. Количество мелких частиц с $d_{cp} < 1$ мкм в этом порошке увеличилось до 80%, а значение d_{cp} снизилось до 0.74 мкм. Это наиболее оптимальное структурное состояние порошка обеспечило повышение значения H_c до 8.06 кЭ. В результате сильной агломерации после измельчения в течение 20 ч при $m = 50$ порошок представляет совокупность крупных поликристаллических пластинок, которые, как показывает изображение с большим увеличением на вставке рис. 4ж, состоят из субмикронных зерен. Доля частиц размером менее 0.3 мкм в этих агломератах выросла до 60%. Следует отметить, что из-за эффекта агломерации частиц порошки после измельчения в течение 20 ч дают более высокую оценку величины d_{cp} как при $m = 15$ (1.01 мкм), так и при $m = 50$ (1.39 мкм) по сравнению с порошками, измельченными 4 ч. Измельчение 20 ч при $m = 50$ привело к самым низким значениям σ_{17} и σ_r , понижению H_c до 5.82 кЭ и существенному ухудшению прямоугловости кривой размагничивания (рис. 2, кривая 5). Причинами снижения гистерезисных характеристик являются интенсивный процесс агломерации частиц и появление большого количества фазы α-Fe.

Таким образом, наиболее благоприятным сочетанием магнитных гистерезисных параметров σ_{17} , σ_r , H_c и $(BH)_{max}$ обладают порошки после из-

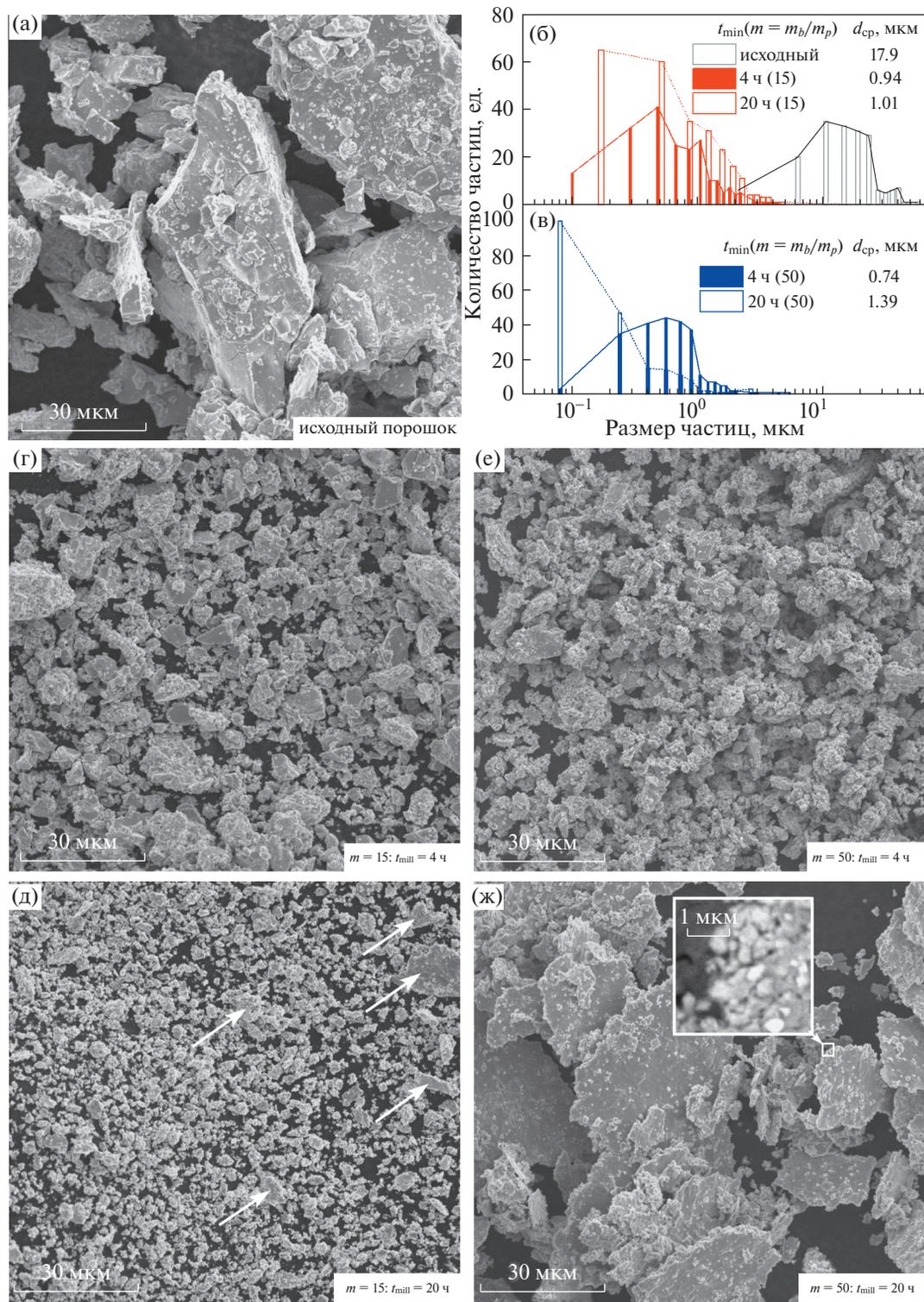
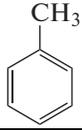
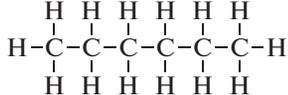
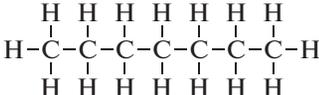
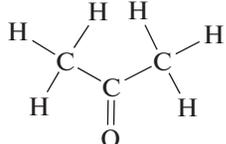


Рис. 4. Микроструктура порошка исходного нитрида (а) и порошков после измельчения в толуоле в течение 4 (г) и 20 ч (д) при $m = 15$; 4 (е) и 20 ч (ж) при $m = 50$; гистограммы распределения по размерам частиц исходного порошка и порошков после измельчения в толуоле в течение 4 и 20 ч при $m = 15$ (б) и при $m = 50$ (в).

мельчения при $2 \leq t_{\text{mill}} \leq 4$ ч. В дальнейших экспериментах по выбору оптимальных условий измельчения в различных защитных жидкостях с применением добавки нескольких ПАВ мы по-

прежнему будем проводить помол до $t_{\text{mill}} = 20$ ч, однако более пристальное внимание будет уделено изменению гистерезисных свойств порошков на начальной стадии измельчения.

Таблица 2. Свойства жидкостей – защитных сред

Защитная жидкость	Формула	Структурная форма	Молярная масса, M (г/моль)	Плотность, ρ (г/см ³)	Динамическая вязкость, η (мПа с)	Температура кипения, T_b (°C)
Толуол	C_7H_8		92.14	0.8669	0.584	110.62
Гексан	C_6H_{14}		86.18	0.6548	0.307	68
Гептан	C_7H_{16}		100.21	0.6795	0.414	98.42
Ацетон	C_3H_6O		58.08	0.7899	0.325	56.1

3.2. Влияние химии рабочих жидкостей (толуол, ацетон, гексан, гептан) на кинетику свойств порошков при измельчении

При измельчении порошков использовали не только толуол, но и другие органические защитные жидкости: гексан, гептан и ацетон. Химические формулы и некоторые свойства этих жидкостей представлены в табл. 2. Основные требования, которые предъявляются к защитным жидкостям, это недопустимость растворения кислорода воздуха и отсутствие химического взаимодействия с материалом порошка. Поскольку эти жидкости в последующих экспериментах планировались для использования в качестве растворителей добавок ПАВ, то предстояло выяснить, в какой степени их собственные свойства оказывают влияние на магнитные характеристики измельчаемого порошка.

Толуол относится к аренам – циклическим органическим соединениям. В молекуле толуола один атом водорода, связанный с углеродом бензольного кольца, замещен на метильную группу CH_3 . Гексан и гептан относятся к классу алканов – ациклических углеводородов линейного строения, содержащих только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Молекулы гексана и гептана состоят из шести и семи связанных друг с другом метиленовых групп CH_2 , соответственно. Ацетон относится к насыщенным кетонам – органическим веществам, в молекулах которых карбоксильная группа CO связана с двумя метильными группами CH_3 . Наличие атома кислорода в этой структуре предопределяет возможность поверхностно активного воздействия молекул ацетона на частицы

измельчаемого порошка. Как следует из табл. 2, толуол обладает наибольшими значениями ρ , η и T_b , ацетон – наименьшими M и T_b .

На рис. 5 показана зависимость магнитных свойств от времени измельчения t_{mill} для порошков, измельченных в толуоле, гексане, гептане и ацетоне при соотношениях масс шаров и порошка $m = 15$ (а–г) и $m = 50$ (д–з). На начальных стадиях измельчения ($t_{mill} \leq 4$ ч) с соотношением $m = 15$ наиболее низкие значения H_c имеют порошки, измельченные в толуоле и гексане. Кроме того, порошки после измельчения в толуоле имеют самые низкие значения σ_r и $(BH)_{max}$ при всех временах измельчения. С другой стороны, ацетон, обладающий свойствами ПАВ, обеспечивает наиболее высокие значения σ_r , H_c и $(BH)_{max}$ порошков в широком интервале времен измельчения. После измельчения порошка в ацетоне в течение 8 ч его $(BH)_{max}$ достигло 18.2 МГсЭ. Однако при интенсивном измельчении при $m = 50$ активный ацетон по сравнению с пассивным толуолом дает лишь небольшой выигрыш в значениях H_c при $2 \leq t_{mill} \leq 8$ ч (рис. 5ж). Более низкими значениями $(BH)_{max}$ при всех временах измельчения обладали порошки, измельченные в ацетоне (рис. 5з). Таким образом, интенсивный помол в ацетоне при $m = 50$ не обеспечил существенного повышения уровня магнитных свойств, но позволил получить максимальные значения H_c и $(BH)_{max}$ за более короткие времена измельчения ($t_{mill} \leq 4$ ч). На основании этого результата в последующих экспериментах по измельчению порошка с добавками ПАВ, таких как олеиновая, капроновая кислоты и метилкапроат был использован более мягкий режим помола в вибромельнице при $m = 15$.

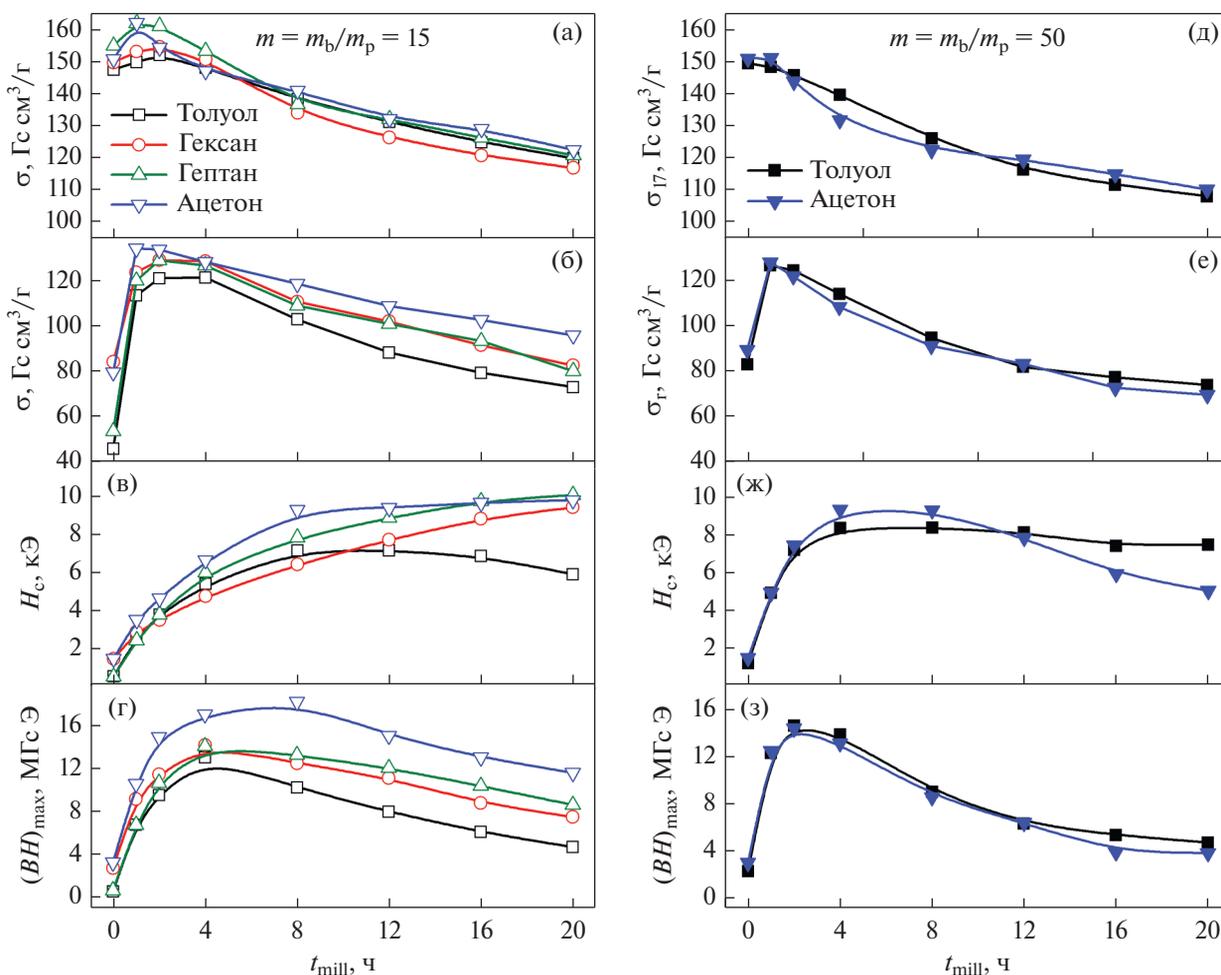


Рис. 5. Зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне: (а–г) для соотношения масс шаров и порошка $m = 15$ и (д–з) $m = 50$.

3.3. Влияние поверхностно-активных веществ на интенсивность измельчения и кинетику свойств измельченных порошков

Для интенсификации измельчения на начальных стадиях применяли добавки ПАВ. Химические формулы и некоторые свойства использованных ПАВ представлены в табл. 3. Молекулы использованных ПАВ имеют цепную структуру.

Они легко поляризуются со стороны карбоксильных групп COOH , и полярными концами активно взаимодействуют с поверхностью измельчаемых частиц металлического сплава.

3.3.1. Влияние концентрации олеиновой кислоты, добавляемой в гептан при измельчении, на магнитные свойства порошка. Раствор олеиновой кислоты (ОК) в гептане наиболее часто используется

Таблица 3. Свойства ПАВ

ПАВ	Химическая формула Рациональная формула	Описание	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
Олеиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Мононенасыщенная жирная кислота	282.46	0.895	360
Капроновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Одноосновная предельная карбоновая кислота	116.16	0.920	203
Метилкапроат	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	Метильный эфир капроновой кислоты	130.19	0.884	152

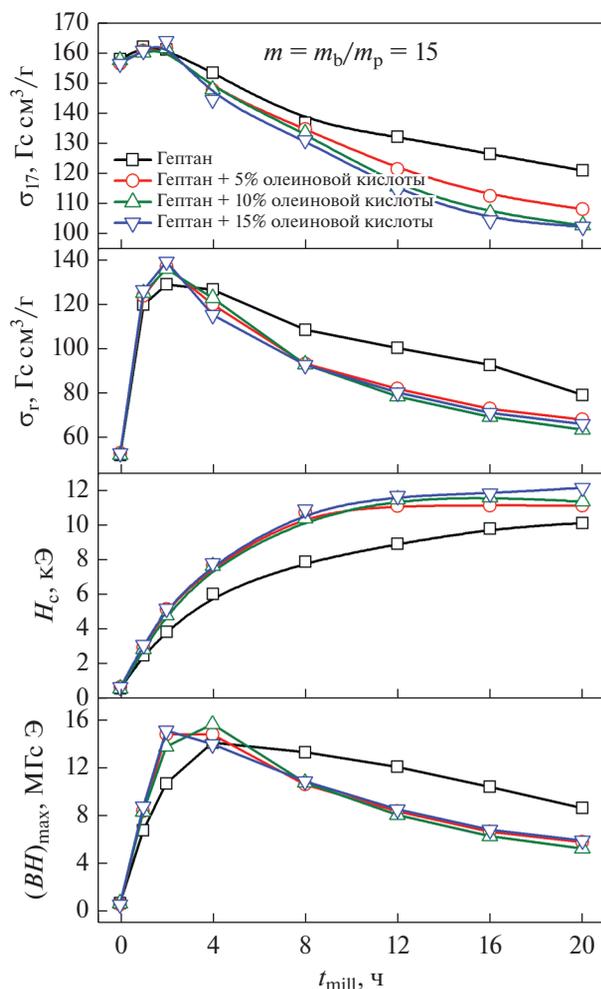


Рис. 6. Зависимости магнитных свойств от t_{mill} и концентрации олеиновой кислоты, добавляемой в толуол.

в качестве поверхностно активной среды для получения субмикросталлических и нанокристаллических порошков интерметаллических соединений механическим измельчением [31–34]. Концентрация ОК при этом варьируется в очень широких пределах от нескольких единиц до 100% по отношению к массе порошка. В своем эксперименте мы использовали концентрации ОК 0, 5, 10 и 15%; зависимости магнитных свойств от t_{mill} показаны на рис. 6. Добавка ОК при всех концентрациях увеличивает как скорость прироста H_c , так и саму величину H_c . Вследствие этого на начальной стадии процесса измельчения наблюдается прирост значений σ_r ($t_{\text{mill}} \leq 2$ ч) и $(BH)_{\text{max}}$ ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч). При дальнейшем увеличении t_{mill} значения σ_m , σ_r и $(BH)_{\text{max}}$ порошков, измельченных с добавкой ПАВ, быстро понижаются из-за ухудшения текстуруемости порошка подобно тому, как это имело место при увеличении соотношения m .

Сушка порошка, измельчаемого с повышенной концентрацией ОК, затруднена. После испа-

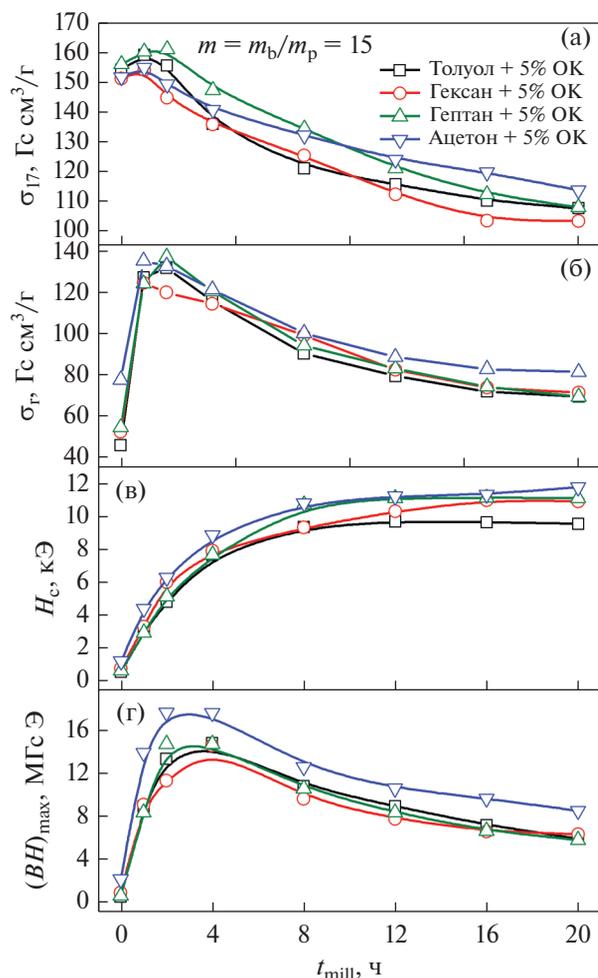


Рис. 7. Зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне при $m = 15$ и добавке 5% ОК.

рения гептана порошок представляет собой маслянистую пасту. Для того чтобы продолжать дальнейшее экспериментальное исследование такого порошка приходится проводить длительную и тщательную его промывку в органических растворителях (гексан, ацетон, толуол). Поскольку оказалось, что магнитные свойства порошков не критическим образом изменяются при увеличении концентрации ОК от 5 до 15%, в дальнейших экспериментах мы использовали преимущественно 5%-концентрацию как олеиновой кислоты, так и других ПАВ.

3.3.2. Влияние добавки олеиновой кислоты в различные защитные жидкости на магнитные свойства порошка. Олеиновую кислоту добавляли также в толуол, гексан и ацетон. На рис. 7 показана зависимость магнитных свойств порошков от времени измельчения в толуоле, гексане, гептане и ацетоне с добавкой 5% ОК при $m = 15$. Сравнивая зависимости гистерезисных характеристик от t_{mill} на этом рисунке и на рис. 5, где приведены подоб-

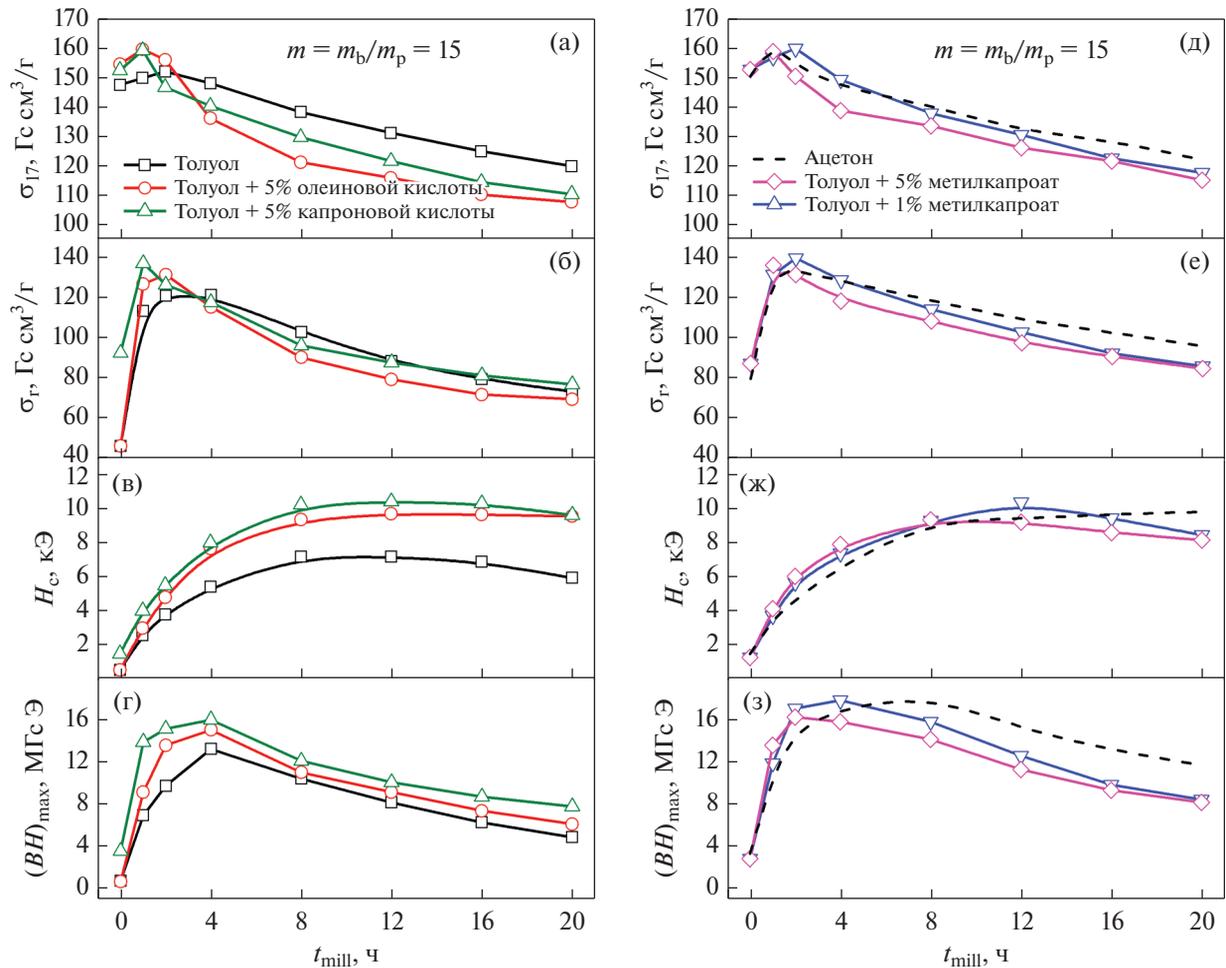


Рис. 8. Зависимость магнитных свойств порошков от t_{mill} в толуоле для соотношения масс шаров и порошка $m = 15$ без добавки ПАВ, с добавкой 5% ОК и КК (а–г), с добавкой 1 и 5% метилкапроата (д–ж).

ные данные об измельчении порошков в чистых жидкостях, следует отметить их качественное подобие. Отличительной особенностью является более быстрый рост H_c на начальной стадии измельчения ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч). Прирост H_c от введения 5% ОК в интервале $2 \leq t_{\text{mill}} \leq 4$ ч составляет 2–4 кЭ. Наибольший прирост H_c наблюдается у порошков, измельченных в толуоле и гексане, однако самая высокая коэрцитивная сила сохраняется у порошка, измельченного в ацетоне. В результате ускоренной кинетики роста H_c максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 18$ МГс Э для этого порошка достигается после 2–4 ч измельчения, а не после 8 ч, как это имело место при помоле без добавки ОК.

3.3.3. Влияние добавки в толуол капроновой кислоты и метилкапроата на магнитные свойства. Ранее Grouse с соавторами для приготовления наноструктурного порошка SmCo_5 использовали в качестве ПАВ широкий ряд карбоновых кислот [27]. Они показали, что применение в качестве ПАВ карбоновых кислот с меньшей, чем ОК, молекулярной массой способствует не только более

легкому удалению с поверхности измельченных частиц слоя адсорбированных молекул, но и способствует достижению меньшего размера частиц и, как следствие, повышению H_c порошков. Опираясь на результаты этой работы, при измельчении порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ мы использовали капроновую кислоту (КК) с меньшей молярной массой, а также метилкапроат (МК), являющийся эфиром КК. Ранее метилкапроат был нами успешно применен при измельчении порошка сплава Nd–Fe–В, который далее был задействован в PLP-технологии (PLP – pressless process – процесс без прессования) [38]. На рис. 8 (а–г) сравниваются зависимости магнитных свойств от t_{mill} для порошков, измельченных в толуоле, а также с добавкой в толуол 5% олеиновой и капроновой кислот. Значения H_c и $(BH)_{\text{max}}$ оказываются самыми высокими при добавке КК при всех временах измельчения. Отличительной особенностью добавки метилкапроата в толуол заключается в том, что при достаточно быстром повышении H_c при увеличении t_{mill} до 8 ч значения σ_m и σ_r сни-

жаются достаточно медленно (рис. 8д–8ж). В результате максимальные значения $(BH)_{\max}$ достигаются при высоком уровне H_c . Уменьшение концентрации метилкапроата от 5 до 1% способствует повышению значений σ_m , σ_r и $(BH)_{\max}$. Отметим, что добавка 1% метилкапроата в толуол превратила его из самой малоэффективной защитной жидкости при измельчении в активную среду, похожую на поверхностно-активный ацетон по своему воздействию на структуру и магнитные свойства порошка. Для сравнения зависимости магнитных свойств порошка от времени измельчения в ацетоне на рис. 8 (д–з) приведены пунктирными линиями.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведена детальная оптимизация процесса измельчения в вибрационной мельнице порошка $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, синтезированного из сплава типа strip-casting отечественного производства. В результате системного исследования влияния на структуру и магнитные свойства порошка ряда ПАВ, вводимых в защитные органические жидкости при измельчении, получены магнитно-анизотропные порошки $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ с максимальным энергетическим произведением $(BH)_{\max}$ более 18 МГс Э. Эти порошки обладают наилучшей комбинацией магнитных гистерезисных свойств среди аналогов, реализованных в России [36, 37, 39, 40].

На основании полученных результатов сделаны следующие основные выводы:

1. Показано, что интенсивность процесса измельчения порошка в толуоле возрастает по мере увеличения соотношения масс шаров и порошка $m = m_b/m_p$ от 15 до 50. При увеличении времени измельчения t_{mill} до 2–4 ч доля субмикронных частиц приближается к 80%, значение H_c повышается до 8 кЭ, а $(BH)_{\max}$ достигает максимума. Длительное измельчение ($t_{\text{mill}} > 4$ ч) приводит к ухудшению текстуруемости порошка и прямоуглольности кривых размагничивания из-за повышения плотности дефектов и малоугловых границ в частицах, усиления процесса агломерации частиц и возрастания объемной доли магнитомягкой фазы α -Fe.

2. Установлено, что органические жидкости (толуол, гексан, гептан и ацетон), используемые для предотвращения контакта порошка с кислородом воздуха, оказывают различное влияние на магнитные свойства измельчаемого порошка. Наиболее низкими гистерезисными свойствами обладал порошок, измельченный в толуоле, имеющем самые высокие значения плотности, динамической вязкости и температуры кипения. С другой стороны, порошок, измельченный в ацетоне, который проявляет свойства поверхностно-активного вещества, имел наилучшее сочетание гистерезисных характеристик, включая $(BH)_{\max} \geq 18.2$ МГс Э, при $t_{\text{mill}} = 8$ ч и $m = 15$.

3. Введение поверхностно-активных добавок к защитным жидкостям позволило существенно интенсифицировать процесс измельчения на начальных стадиях ($t_{\text{mill}} \leq 4$ ч) и, соответственно, ускорить кинетику роста H_c . Наилучшее сочетание магнитных гистерезисных свойств $\sigma_r \geq 135$ Гс см³/г, $H_c \geq 8$ кЭ и $(BH)_{\max} \geq 18$ МГс Э получено при измельчении порошка в растворе 5% олеиновой кислоты в ацетоне. Подобные характеристики удалось реализовать при добавках 5% капроновой кислоты и 1% метилкапроата в толуол, которые превратили толуол из самой пассивной в наиболее активную защитную жидкость при измельчении.

Работа была выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5). Рентгеноструктурные исследования и измерения магнитных свойств проведены в Центре коллективного пользования Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki S., Miura T., Kawasaki M. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Bonded Magnets with High Performance // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. № 6. P. 2815–2817.
2. Makita K., Hirose S. Coercivity of Zn evaporation-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ fine powder and its bonded magnets // J. Alloys Compd. 1997. V. 260. № 1–2. P. 236–241.
3. Yamaguchi W., Soda R., Takagi K. Metal-coated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powders with an oxide-free direct metal-metal interface // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. 166101.
4. Otani Y., Moukarika A., Sun H., Coey J.M.D., Devlin E., Harris I.R. Metal bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ magnets // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 9. P. 6735–6737.
5. Rodewald W., Wall B., Katter M., Velicescu M., Schrey P. Microstructure and magnetic properties of Zn- or Sn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 10. P. 5899–5901.
6. Matsuura M., Shiraiwa T., Tezuka N., Sugimoto S., Shoji T., Sakuma N., Haga K. High coercive Zn-bonded Sm–Fe–N magnets prepared using fine Zn particles with low oxygen content // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 452. P. 243–248.
7. Tokita M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 1993. V. 30. № 11. P. 790–804.
8. Saito T. Production of Sm–Fe–N bulk magnets by spark plasma sintering method // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 369. P. 184–188.
9. Zhang D., Yue M., Zhang J. Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ sintering magnets prepared by spark plasma sintering // J. of Rare Earths. 2006. V. 24. № 1. Sup. 1. P. 325–328.
10. Saito T. Structures and magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced by the spark plasma sintering method // J. Mater. Res. 2007. V. 22. № 11. P. 3130–3136.
11. Takagi K., Nakayama H., Ozaki K. Microstructural behavior on particle surfaces and interfaces in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

- powder compacts during low-temperature sintering // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. № 15. P. 2336–2341.
12. *Prabhu D., Sepehri-Amin H., Mendis C.L., Ohkubo T., Hono K., Sugimoto S.* Enhanced coercivity of spark plasma sintered Zn-bonded Sm–Fe–N magnets // *Scripta Materialia*. 2012. V. 67. № 2. P. 153–156.
 13. *Dudina D.V., Mukherjee A.K.* Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // *J. Nanomaterials*. 2013. V. 11. ID 625218.
 14. *Saito T., Deguchi T., Yamamoto H.* Magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced from Cu-plated Sm–Fe–N powder // *AIP Advances*. 2017. V. 7. 056204.
 15. *Kawamoto A., Ishikawa T., Yasuda S., Takeya K., Ishizaka K., Iseki T., Ohmori K.* $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powder made by reduction and diffusion method // *IEEE Trans. Magn.* 1999. V. 35. P. 3322–3324.
 16. *Lee J., Kang S., Si P., Choi C.* The influence of mechanical milling on the structure and magnetic properties of Sm–Fe–N powder Produced by the reduction-diffusion process // *J. Magnetism*. 2011. V. 16. № 2. P. 104–107.
 17. *Okada S., Suzuki K., Node E., Takagi K., Ozaki K., Enokido Y.* Preparation of submicron-sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ fine powder with high coercivity by reduction-diffusion process // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 1617–1623.
 18. *Okada S., Suzuki K., Node E., Takagi K., Ozaki K., Enokido Y.* Improvement of magnetization of submicron-sized high coercivity $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder by using hydrothermally synthesized sintering-tolerant cubic hematite // *AIP Advances*. 2017. V. 7. 056219.
 19. *Wendhausen P.A.P., Gebel B., Eckert D., Müller K.-H.* Effect of milling on the magnetic and microstructural properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ permanent magnets // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 6018–6020.
 20. *Kobayashi K., Skomski R., Coey J.M.D.* Dependence of coercivity on particle size in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 222. № 1–2. P. 1–7.
 21. *Wang J.L., Li W.Z., Zhong X.P., Gao Y.H., Qin W.D., Tang N., Lin W.G., Zhang J.X., Zhao R.W., Yan Q.W., Yang Fu-ming* Study on high performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 222. № 1–2. P. 23–26.
 22. *Xing M., Han J., Wan F., Liu S., Wang C., Yang J., Yang Y.* Preparation of anisotropic magnetic materials by strip casting technique // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 3248–3250.
 23. *Mukai T., Fujimoto T.* Kerr microscopy observation of nitrogenated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 103. № 1–2. P. 165–173.
 24. *Chakka V.M., Altuncevhair B., Jin Z.Q., Li Y., Liu J.P.* Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 8. 08E912.
 25. *Yue M., Wang Y.P., Poudyal N., Rong C.B., Liu J.P.* Preparation of Nd–Fe–B nanoparticles by surfactant-assisted ball milling technique // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. № 7. 07A708.
 26. *Poudyal N., Rong C., Liu J.P.* Effects of particle size and composition on coercivity of Sm–Co nanoparticles prepared by surfactant-assisted ball milling // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. № 9. 09A703.
 27. *Crouse C.A., Michel E., Shen Y., Knutson S.J., Hardenstein B.K., Spowart J.E., Leontsev S.O., Semiatin S.L., Horwath J., Turgut Z., Lucas M.S.* Effect of surfactant molecular weight on particle morphology of SmCo_5 prepared by high energy ball milling // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 7. 07A724.
 28. *Zhao L., Akdogan N.G., Hadjipanayis G.C.* Hard magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ flakes nitrogenized at lower temperature // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 554. P. 147–149.
 29. *Ullah M., Ali Md.E., Hamid Sh.B.A.* Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure – a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 37. P. 1–14.
 30. *Ребиндер П.А., Шукин Е.Д.* Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // *УФН*. 1972. Т. 108. № 1. С. 3–42.
 31. *Ma X.B., Li L.Z., Liu S.Q., Hu B.Y., Han J.Z., Wang C.S., Du H.L., Yang Y.C., Yang J.B.* Anisotropic Sm–Fe–N particles prepared by surfactant-assisted grinding method // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 612. P. 110–113.
 32. *Yue M., Li Y.Q., Liu R.M., Liu W.Q., Guo Z.H., Li W.* Abnormal size-dependent coercivity in ternary Sm–Fe–N nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 637. P. 297–300.
 33. *Lu C., Hong X., Bao X., Gao X., Zhu J.* Changing phase equilibria: A method for microstructure optimization and properties improvement in preparing anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powders // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 784. P. 980–989.
 34. *Li Y., Wang F., Liu J.P., Wang F., Wang S., Zhang J.* Fabrication of remarkably magnetic-property-enhanced anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nanoflakes by surfactant assisted ball milling at low temperature // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. 166191.
 35. *Kolodkin D.A., Popov A.G., Protasov A.V., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Kavita S., Prabhu D., Gopalan R.* Magnetic properties of $\text{Sm}_2 + \alpha\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders prepared from bulk and strip-cast alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 518. 167416.
 36. *Менушенков А.П., Савченко А.Г., Иванов В.Г., Иванов А.А., Щетинин И.В., Менушенков В.П., Руднев И.А., Рафальский А.В., Жуков Д.Г., Платунов М., Вилхельм Ф., Роголев А.* Влияние процессов азотирования и гидрирования на магнитные свойства и структуру сплава $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$: анализ ХМCD данных // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107. № 4. С. 232–236.
 37. *Shchetinin I.V., Bordyuzhin I.G., Sundeev R.V., Menushenkov V.P., Kamynin A.V., Verbetsky V.N., Savchenko A.G.* Structure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ alloys after severe plastic deformation by high pressure torsion // *Materials Letters*. 2020. V. 274. 127993.
 38. *Popov A.G., Gaviko V.S., Shchegoleva N.N., Golovnia O.A., Gorbunova T.I., Hadjipanayis G.C.* Effect of addition of esters of fatty acids on the microstructure and properties of sintered Nd–Fe–B magnets produced by PLP // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 386. P. 134–140.
 39. *Тарасов В.П., Игнатов А.С., Кутенов Д.А.* Разработка способов повышения коррозионной стойкости магнитотвердых материалов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ // *Металлург*. 2016. № 11. С. 74–76.
 40. *Кутенов А.В., Тарасов В.П., Игнатов А.С.* Оптимизация режимов азотирования порошков сплавов $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ // *Металлург*. 2016. № 12. С. 59–62.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24:539.25

КИНЕТИКА РОСТА ЗЕРНА ПРИ НАГРЕВЕ НИКЕЛЯ,
ДЕФОРМИРОВАННОГО СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. Л. М. Воронова^а, *, М. В. Дегтярев^а, Т. И. Чашухина^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: highpress@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии исследованы процессы рекристаллизации в ходе отжига продолжительностью до 16ч никеля с ячеистой, смешанной и субмикроструктурной структурой, полученной деформацией сдвигом под давлением. Отжиги в интервале температур 200–350°C не позволяют получить рекристаллизованную структуру со средним размером зерна менее 1 мкм. Наименьший размер рекристаллизованное зерно имеет после отжига при 300°C никеля с СМК-структурой, полученной в результате деформации $e = 9$. При отжиге СМК-никеля кинетика нормального роста зерна не реализуется. Обсуждаются причины обнаруженной немонотонной зависимости размера рекристаллизованного зерна от температуры и времени отжига СМК-никеля.

Ключевые слова: никель, сдвиг под давлением, рекристаллизация, структура, текстура

DOI: 10.31857/S0015323021060127

ВВЕДЕНИЕ

Создание в металлах и сплавах при деформации сильно неравновесного субмикроструктурного состояния приводит к снижению температуры начала рекристаллизации [1–3]. Это создает видимость низкой термической стабильности такой ультрадисперсной структуры [4, 5]. При этом переход к более равновесному состоянию в процессе отжига может осуществляться по двум сценариям [6, 7]: путем роста отдельных центров рекристаллизации [8, 9] или за счет одновременного совершенствования границ и формы образующих структуру микрокристаллитов [10–12]. В первом случае рекристаллизованные зерна еще до их взаимного столкновения достигают размеров более 1 мкм, и формирование рекристаллизованной субмикроструктуры оказывается невозможным. Во втором формируется стабильная структура сового типа с правильной формой и взаимно уравновешенными тройными стыками рекристаллизованных зерен при сохранении их субмикронного размера как, например, в СМК-железе [7, 10, 11].

Наши предыдущие исследования показали [13, 14], что температура рекристаллизации умеренно деформированного никеля со структурой ячеистого типа близка к 200°C, поэтому при более низкой температуре возможна только низкотемпературная рекристаллизация СМК структуры, обу-

словленная наличием микрокристаллитов (фактически готовых зародышей рекристаллизации [15]). Низкотемпературная рекристаллизация никеля со смешанной (содержащей дислокационные ячейки и микрокристаллиты) и СМК-структурой развивается через рост отдельных центров и требует при 100–150°C многочасовой изотермической выдержки. При этом доля площади, занятой рекристаллизованными зернами, после отжига при 150°C в течение 64 ч не превышает 10% [13, 14]. Различие низкотемпературной рекристаллизации СМК-структуры никеля и железа заключается в том, что закон нормального роста зерна в первом случае не выполняется. Следует отметить, что рекристаллизация по закону нормального роста обеспечивает получение однородной мелкозернистой структуры, демонстрирующей высокую термическую стабильность [7, 10, 16].

Повышение температуры отжига до 200°C приводит к стремительному развитию рекристаллизации СМК-никеля, которая завершается за 10 мин, при этом средний размер рекристаллизованных зерен составляет 3–5 мкм. Однако полученной структуре свойственна значительная размерная неоднородность. Так как 200°C – это температура термоактивируемого образования центров рекристаллизации [13, 14] в исследованном никеле, то, возможно, что крупные зерна выросли из микрокристаллитов, образованных в ходе деформации, а мелкие зерна образовались в ходе отжига термоак-

тивационным путем. Дальнейшее повышение температуры отжига очевидно приведет к повышению как скорости зарождения, так и скорости роста зерна. Хорошо известно, что это соотношение определяет конечный размер рекристаллизованного зерна [16]. Кроме того, на рост зерна влияет взаимная разориентировка зерен (текстура). Например, в работе [17] показано, что при рекристаллизации СМК-ниобия при 700°C (вблизи температуры термоактивированного зарождения) снижение скорости роста зерна, обусловленное текстурным торможением, обеспечивает выполнение кинетического закона нормального роста. Открытым остается вопрос, существуют ли такие условия (тип деформационной структуры, температура и длительность отжига), при которых в никеле на стадии первичной рекристаллизации реализуется кинетика нормального роста зерна. Решению данного вопроса посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на монокристаллическом никеле (99.98 мас. % Ni), деформированном сдвигом под давлением 6 ГПа в наковальнях Бриджмена из сплава ВК6 при комнатной температуре (20°C). Образцы диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм вырезали из монокристалла таким образом, чтобы их поверхность была параллельна плоскости {111}. В результате деформации на 15°, 180°, 2 и 7 полных оборотов наковальни (на расстоянии 1.5 мм от центра образца истинная деформация – e , составила 1.4, 5, 7, 9 соответственно) в никеле была получена структура различного типа: ячеистая, смешанная и СМК. Подробное описание данного метода деформации и расчет истинной деформации приведены в [18], а характеристика и параметры структуры, полученной при указанной выше деформации – в [14]. Средний размер ячеек и микрокристаллитов в смешанной ($e = 5$) и в СМК ($e = 7$ и $e = 9$)-структурах составлял 0.13±0.01 мкм. Следует отметить, что по данным калориметрических исследований [14], СМК-структура, полученная после поворота наковальни на 2 и 7 оборотов, различалась величиной запасенной энергии деформации: 3.4 и 2.6 Дж/г соответственно. Снижение запасенной энергии было следствием динамического возврата.

Изотермический отжиг деформированных образцов проводили в вакуумной (10^{-5} Па) печи при температурах 200–350°C с шагом 50°C, продолжительность выдержки варьировали от 5 мин до 16 ч. Колебания температуры в изотермической зоне печи не превышали 5°C. Максимальная температура нагрева (350°C) была ограничена температурой магнитного фазового перехода, который

по данным [19] влияет на рекристаллизованную структуру никеля.

Измерения твердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н на расстоянии 1.5 мм от центра образца, полученные значения усредняли по результатам 10 измерений.

Структурные исследования осуществляли в плоскости сдвига на расстоянии 1.0–1.5 мм от центра образца методами оптической металлографии (Neophot 32) и электронной сканирующей микроскопии (QUANTA-200 Philips с приставкой для анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов). Анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, шаг сканирования в зависимости от дисперсности структуры изменяли от 0.25 до 3.5 мкм, а площадь сканирования – от 0.03 до 0.45 мм². При анализе из рассмотрения исключали точки с индексом конфиденциальности (CI) ниже 0.1 и зерна, содержащие 4 и менее пикселей. Для определения количественных характеристик структуры методом EBSD (среднего размера зерна, типа границ, текстуры, доли площади, занятой зернами определенной ориентировки) увеличение при съемке выбирали таким образом, чтобы анализируемая область включала не менее 200 зерен. При анализе разориентировки зерен не рассматривали границы с углом разориентировки менее 2°, и традиционно относили границы с углом разориентировки >15° к большеугловым границам (БУГ) [20]. Средний размер зерна оценивали по методу случайных секущих [21]. По отношению среднеквадратичного отклонения к среднему размеру зерна рассчитывали коэффициент вариации линейных размеров [22]. При EBSD-анализе отношение среднего размера зерна к шагу сканирования составляло 6–14, а количество неиндексированных точек было <1%, что обеспечило погрешность определения размера зерна менее 10% [20]. При определении компонент текстуры задавали отклонение 5° от идеальной ориентировки. Перед измерением твердости и структурными исследованиями образцы подвергали электролитической полировке в растворе хромовой ангидрида в ортофосфорной кислоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение при отжиге твердости никеля со структурой различного типа, полученной в результате деформации сдвигом под давлением (СПД). Если в структуре никеля присутствуют микрокристаллиты (структуры смешанного типа и СМК, $e > 5$), то при всех исследованных температурах резкое снижение твердости до уровня 1 ГПа происходит за первые 5–10 мин в зависимости от температуры отжига.

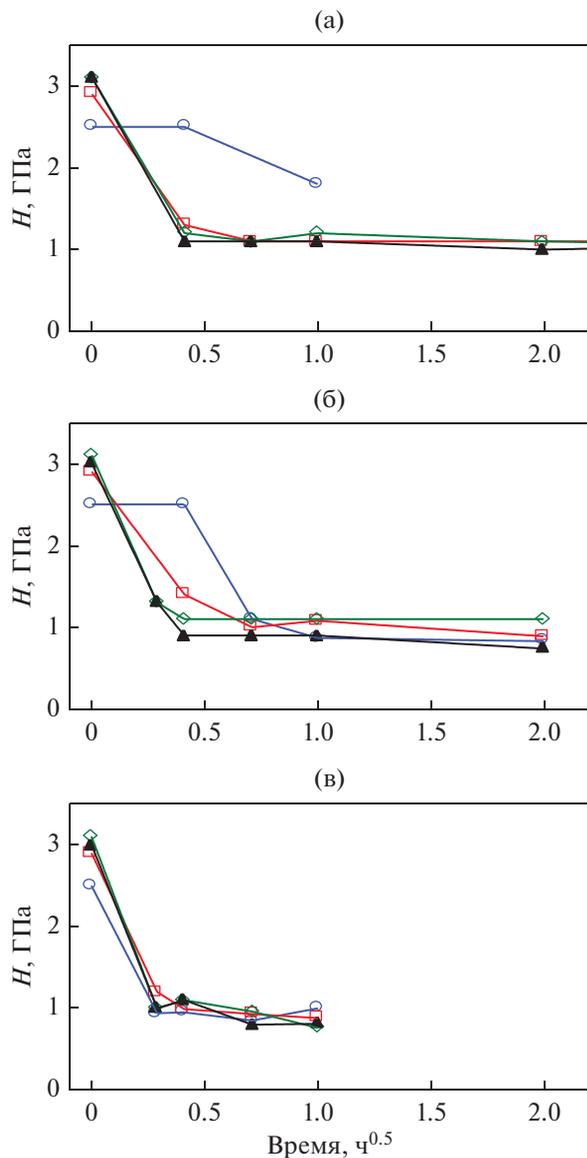


Рис. 1. Изменение при отжиге твердости никеля со структурой различного типа, полученной в результате СПД; температура отжига: а – 200, б – 250, в – 350°C. \circ – $e = 1.4$, \square – $e = 5$, \diamond – $e = 7$, \blacktriangle – $e = 9$.

При увеличении времени выдержки значения твердости остаются неизменными. Также ведет себя твердость никеля с ячеистой структурой в результате отжига при 350°C (рис. 1в). При более низкой температуре (200 и 250°C) в течение первых 10 мин твердость не снижается, а уровень 1 ГПа достигается при 250°C через 30 мин, а при 200°C этот уровень не достигается и после выдержки 1 ч (рис. 1а, 1б). По-видимому, такой характер изменения твердости связан с рекристаллизацией. В никеле с ячеистой структурой инкубационный период рекристаллизации при 250°C составляет около 10 мин, а наличие микрокристаллитов приво-

дит к развитию рекристаллизации при всех исследованных температурах без инкубационного периода. Твердость рекристаллизованного никеля не зависит от типа деформационной структуры.

На рис. 2 приведены кинетические кривые роста зерна при различных температурах отжига никеля в зависимости от типа структуры. Видно, что отжиги в интервале температур 200–350°C не позволяют получить такую рекристаллизованную структуру, средний размер зерна которой не превышает 1 мкм. При этом наибольший размер рекристаллизованного зерна получен при отжиге никеля с ячеистой структурой (рис. 2а), а наименьший – при отжиге в аналогичных условиях никеля с СМК-структурой, полученной после максимальной деформации ($e = 9$). Все зависимости размера зерна от времени отжига немонотонные, т.е. закон нормального роста зерна не выполняется: как повышение температуры отжига, так и увеличение времени выдержки не всегда сопровождается увеличением размера зерна. В соответствии с изменением твердости, рекристаллизация СМК и смешанной структуры завершается через 10 мин выдержки. Однако зависимости на рис. 2 показывают, что размер зерна может уменьшаться при увеличении времени выдержки, т.е. после завершения рекристаллизации.

Проведенные нами ранее структурные исследования [23] показали, что для завершения рекристаллизации смешанной и СМК-структуры в зависимости от величины деформации и температуры отжига необходима выдержка от 10 мин до 1 ч. Отжиги никеля с ячеистой структурой продолжительностью до 1 ч при исследованных температурах к завершению рекристаллизации не приводят. Таким образом, отжиг в данном температурном интервале (200–350°C) можно считать низкотемпературным, несмотря на то, что в данных условиях возможно образование зародышей рекристаллизации термоактивационным путем. Увеличение продолжительности отжига до 4 ч в настоящей работе привело к завершению рекристаллизации ячеистой структуры при 350°C, а при 250°C доля рекристаллизованной структуры с увеличением времени выдержки не изменилась (рис. 3). В никеле с исходно ячеистой структурой размер рекристаллизованного зерна увеличивается с увеличением температуры отжига и времени выдержки (рис. 2а), что согласуется с классическими представлениями о рекристаллизации [16].

В структуре смешанного типа (содержащей дислокационные ячейки и разориентированные микрокристаллиты) вышеуказанное классическое развитие рекристаллизации нарушается (рис. 2б): нет прямой (однозначной) зависимости размера зерна от температуры отжига. Видно, что наиболее крупное зерно формируется в результате отжига при 250°C, а наиболее мелкое –

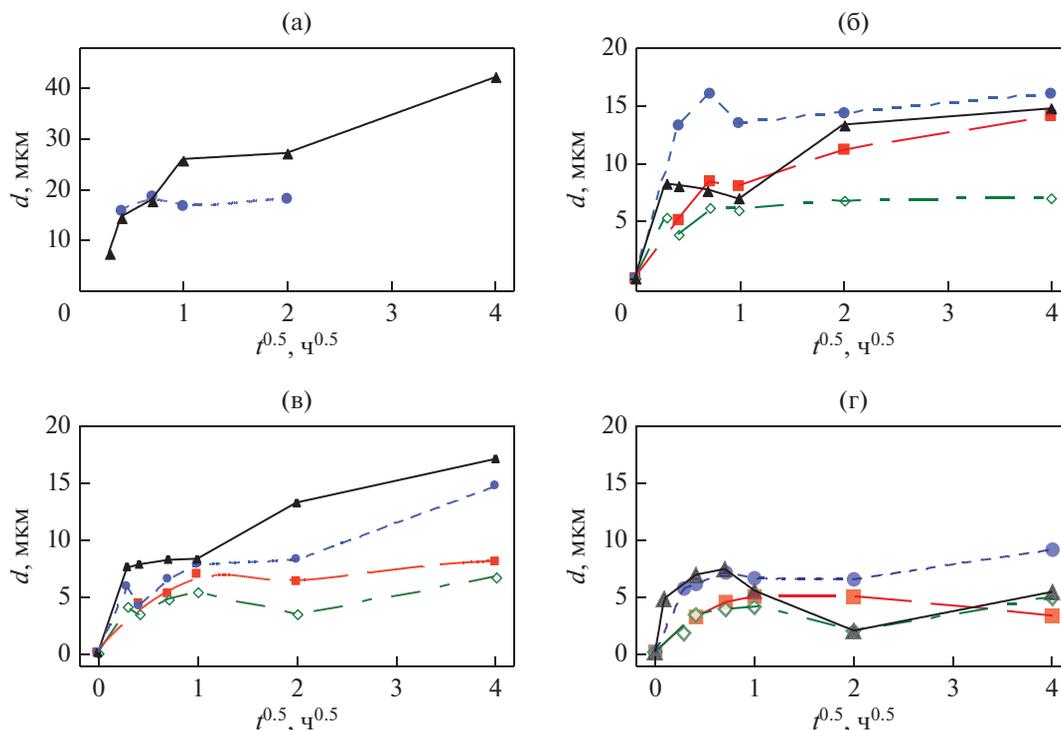


Рис. 2. Кинетические кривые роста зерна при различных температурах отжига никеля в зависимости от типа структуры: а – ячеистая, б – смешанная, в – СМК, $e = 7$, г – СМК, $e = 9$. ■ – 200, ● – 250, ◇ – 300, ▲ – 350°C.

при 300°C. Как было показано в работе [23], причиной этого может быть, с одной стороны, рост по механизму непрерывной рекристаллизации микросталлитов, сформированных при деформации, и возникновение в ячеистой структуре зародышей термоактивационным путем по механизму прерывистой рекристаллизации и их рост, и, с другой стороны, зависимость от температуры отжига соотношения скорости зарождения и скорости роста. Аналогичную сложную зависимость среднего размера зерна от температуры и длительности отжига наблюдали при отжиге материалов после деформации, немного превышающей критическую. В этом случае также одновременно протекают два процесса – рост некоторых зерен из числа исходных и термоактивируемое образование и рост новых зерен [16]. Следует отметить, что в никеле с исходной структурой смешанного типа при отжиге длительностью более 1 ч (после завершения первичной рекристаллизации) при всех исследованных температурах уменьшения размера рекристаллизованного зерна не происходит (рис. 2б).

В СМК-структуре, как и в структуре смешанного типа, наблюдается нарушение зависимости размера рекристаллизованного зерна от температуры отжига (рис. 2в, 2г). Кроме этого, наблюдается уменьшение размера рекристаллизованного зерна при увеличении длительности отжига более

1 ч, в частности, в результате отжига при 300°C, 4 ч после деформации с $e = 7$ (рис. 2в) и в результате отжига при 300, 350°C, 4 ч и 200°C, 16 ч после деформации с $e = 9$ (рис. 2г). Как правило, в структуре при этом наблюдаются мелкие зерна по границам крупных (рис. 4а). Дальнейшее увеличение длительности отжига может привести к развитию как собирательной рекристаллизации, так и вторичной рекристаллизации (рис. 4б и 4в соответственно). В результате собирательной рекристаллизации при увеличении выдержки при 300°C от 4 до 16 ч коэффициент вариации линейных размеров зерен уменьшается от 1.3 до 1.0 (исходная деформация $e = 7$) и от 1.5 до 0.8 (исходная деформация $e = 9$). Подобная немонотонная зависимость размера рекристаллизованного зерна от температуры или длительности отжига была обнаружена при исследовании железа разной степени чистоты и ниобия с СМК-структурой [11, 24, 25]. Вероятно, это является специфической особенностью СМК-материалов.

В работе [26] предложено объяснение данного явления, основанное на изменении неравновесного состояния границ зерен в процессе низкотемпературного отжига субмикросталлитических материалов. По мнению авторов, СМК-материалы в исходном состоянии содержат систему зернограницных нанопор. В этом случае при отжиге может осуществляться не только переход

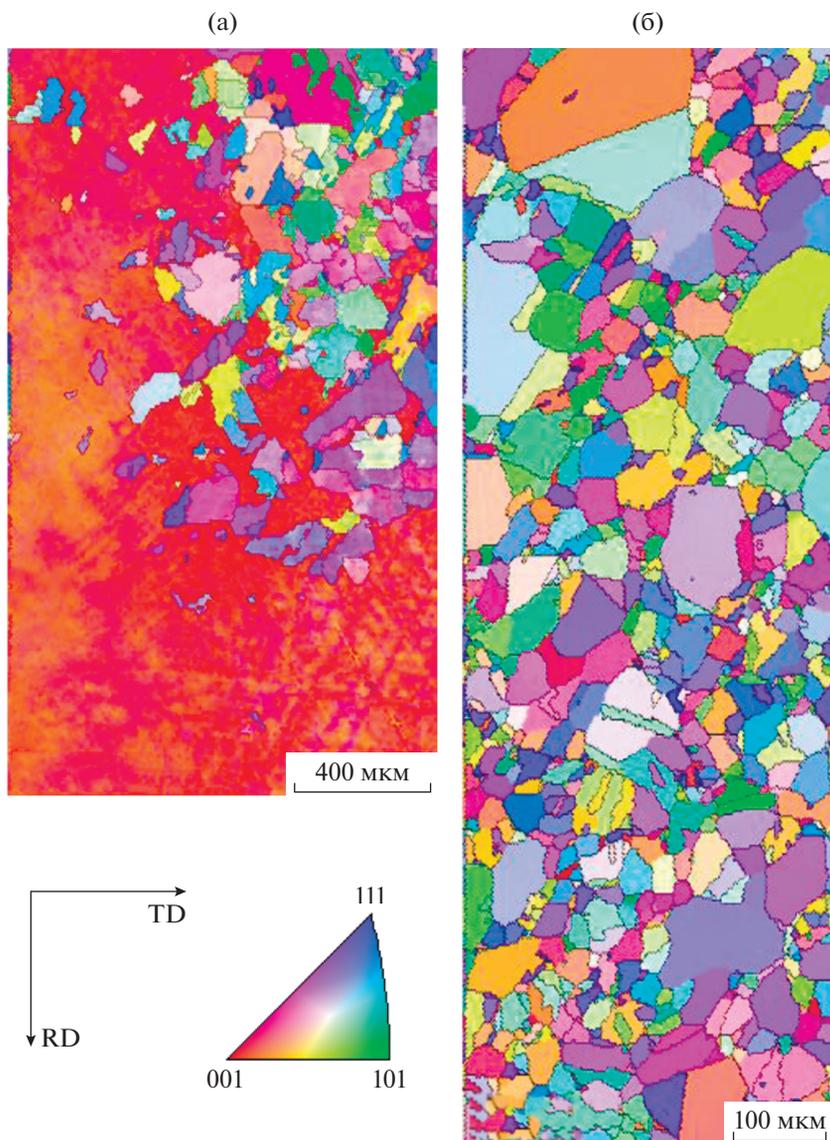


Рис. 3. Ориентационные карты в цветах обратной полюсной фигуры (EBSD-анализ) для никеля с исходной ячеистой структурой после отжига в течение 4 ч при 250 (а) и 350°C (б). Черные линии – БУГ.

границ в равновесное состояние, но и наоборот, увеличение степени неравновесности границ зерен, вызванное изменением их неравновесного свободного объема в процессе растворения пор. Авторы подчеркивают, что неравновесное состояние границ зерен может сохраняться при отжиге в течение длительного времени. Возможно, это является причиной многократного термически активируемого зарождения и немоного изменения размера рекристаллизованного зерна. Скорость роста зерна при отжиге СМК-структуры соответствует запасенной энергии деформации: в никеле с большей запасенной энергией ($e = 7$) наблюдается большая скорость роста рекристаллизованного зерна (рис. 2в, 2г).

Чтобы оценить возможность текстурного торможения роста зерна, был проведен анализ микротекстуры. На рис. 5 приведены обратные полюсные фигуры (ОПФ), характеризующие микротекстуру никеля после деформации и отжига. Согласно структурным исследованиям, в никеле с ячеистой структурой отжиг при 250°C, 4ч не привел к завершению рекристаллизации, и сохранилась кубическая компонента текстуры (001) $\langle 100 \rangle$ (рис. 3а, 5а), являющейся одной из составляющих полной текстуры деформации [27]. Доля площади образца, на которой фиксируется кубическая текстура, составляет 50%. Как показано в [28], в поликристаллическом никеле на начальных стадиях деформации формируется текстура простого сдвига (001) $\langle 110 \rangle$, направление в которой

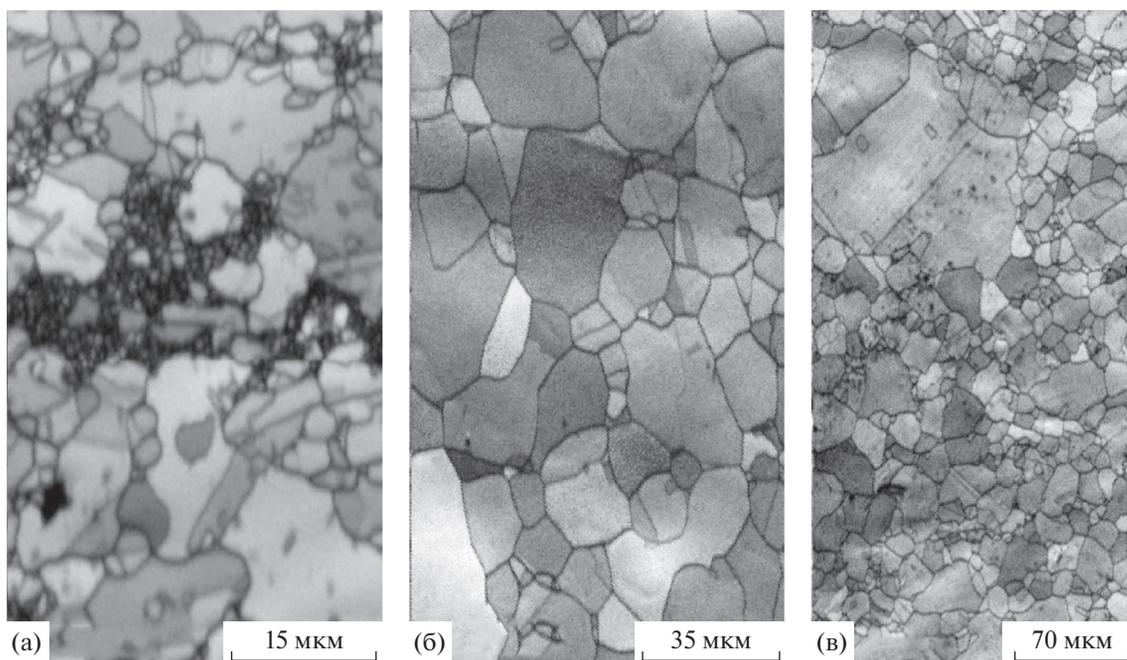


Рис. 4. Микроструктура никеля с исходной СКМ структурой ($\epsilon = 9$) после отжига: а – 300°C, 4 ч, б – 300°C, 16 ч, в – 350°C, 16 ч. EBSD-анализ, восстановленное изображение.

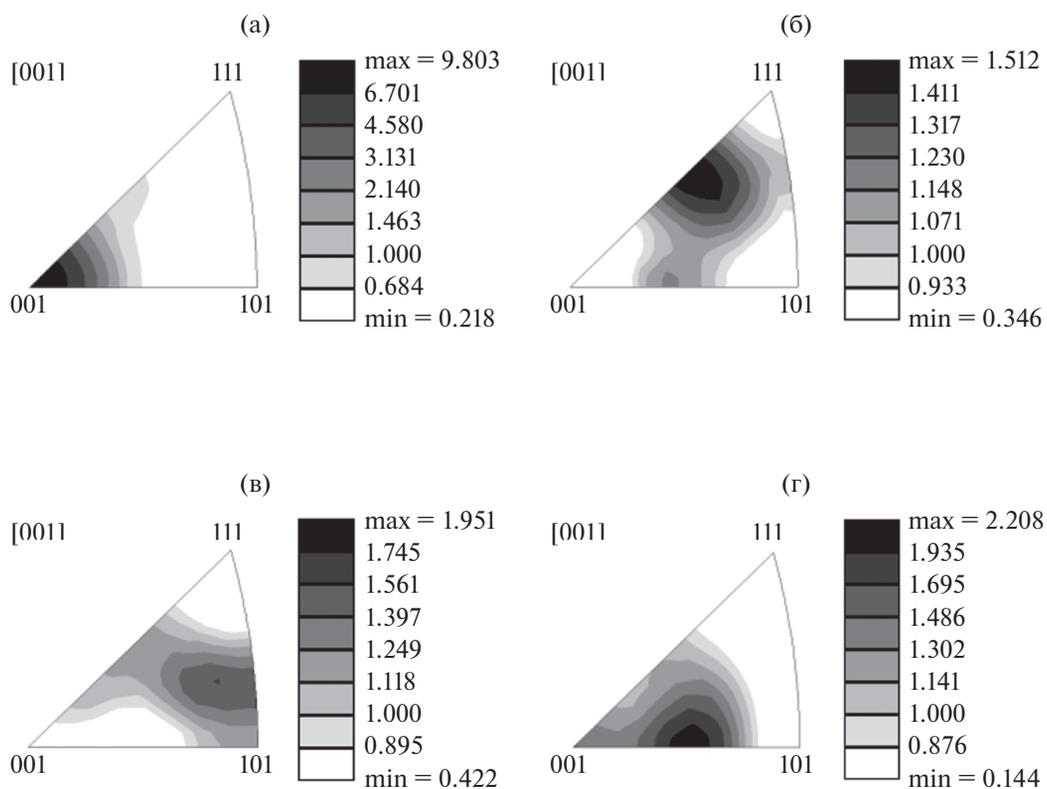


Рис. 5. Обратные полюсные фигуры, полученные в никеле после деформации и отжига в течение 4 ч при 250 (а, в, г) и 350°C (б). а, б – $\epsilon = 1.4$, в – $\epsilon = 5$, г – $\epsilon = 7$.

неустойчиво при продолжении деформации. После формирования СМК-структуры, доли и этой и кубической компонент незначительны [27, 28].

Завершение первичной рекристаллизации ячеистой структуры при повышении температуры отжига до 350°C привело к снижению доли кубической компоненты текстуры до 2% (рис. 5б), при этом достаточно большая доля площади (30%) оказалась занятой зернами с ориентировкой (321). В структуре смешанного типа также наблюдается преимущественное формирование зерен данной ориентировки (рис. 5в): доля площади, занятой ими, составляет около 40 и 30% соответственно после отжига при 250°C, 4 ч и 350°C, 4 ч. При отжиге СМК-никеля преобладают зерна с ориентировками (321) и (027). Согласно [29], последняя присуща компоненте текстуры, которая возникла в результате двойникования зерен кубической ориентировки. Доля площади, занятой данными зернами, при разных температурах колеблется между 20 и 30%. Снижение доли кубической компоненты текстуры при отжиге ячеистой структуры и отсутствие какой-либо острой текстуры при отжиге смешанной и СМК-структур свидетельствуют об отсутствии как ориентированного зарождения, так и ориентированного роста при рекристаллизации никеля. Таким образом, при отжиге ГЦК-Ni, деформированного сдвигом под давлением, не формируется текстура рекристаллизации, в отличие, например, от ОЦК-Nb [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В никеле, независимо от типа структуры, полученной при деформации, отжига в интервале температур 200–350°C не позволяют получить рекристаллизованную структуру со средним размером зерна менее 1 мкм. Наиболее крупное рекристаллизованное зерно формируется при отжиге никеля с ячеистой структурой, а наименьшее – при отжиге в аналогичных условиях никеля с СМК-структурой, полученной после максимальной деформации ($\epsilon = 9$).

В никеле с СМК-структурой на стадии первичной рекристаллизации кинетика нормального роста зерна не реализуется.

Наложение процессов непрерывной и прерывистой рекристаллизации и сложное влияние температуры на скорость зарождения и роста приводит в СМК-никеле к немонотонной зависимости размера зерна от температуры и времени отжига. После завершения рекристаллизации при увеличении времени выдержки размер зерна может уменьшаться, возможно, вследствие формирования зародышей на границах, сохранивших при отжиге неравновесное состояние. Подобная немонотонная зависимость размера рекристаллизованного

зерна от температуры или длительности отжига была обнаружена при исследовании чистого железа, железа технической чистоты (армко) и ниобия с СМК-структурой.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Давление” Г.р. № АААА-А18-118020190104-3. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят Н.В. Николаеву и В.П. Пилюгина за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu K.* Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures // *Nature Reviews. Materials.* 2016. V. 1. P. 16019.
2. *Popov V.V., Popova E.N.* Behavior of Nb and Cu–Nb Composites under Severe Plastic Deformation and Annealing // *Mater. Trans.* 2019. V. 60. № 7. P. 1209–1220.
3. *Попов В.В., Попова Е.Н., Кузнецов Д.Д., Столбовский А.В., Пилюгин В.П.* Термическая стабильность структуры никеля, полученной кручением под высоким давлением в жидком азоте // *ФММ.* 2014. Т. 115. С. 727–736.
4. *Gubicza J., Chinh N.Q., Dobatkin S.V., Khosravi E., Langdon T.G.* Stability of Ultrafine-Grained Microstructure in FCC Metals Processed by Severe Plastic Deformation // *Key Engineering Materials.* 2011. V. 465. P. 195–198.
5. *Zhou X., Li X.Y., Lu K.* Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size // *Science.* 2018. V. 360. P. 526–530.
6. *Андреевский Р.А.* Термическая стабильность наноматериалов // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 10. С. 967–981.
7. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M.* Thermal Stability of a Submicrocrystalline Structure of Metals and Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2018. V. 119. № 13. P. 1329–1332.
8. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Грязнов М.Ю.* Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. III. Аномальный рост зерен. Модель // *ФММ.* 2004. Т. 97. № 1. С. 3–8.
9. *Алёшин А.Н.* Кинетические константы аномально-го роста зерен в нанокристаллическом никеле // *ФТТ.* 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 401–408.
10. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чащухина Т.И.* О термической стабильности микрокристаллической структуры в однофазных металлических материалах // *ДАН.* 2002. Т. 386. № 2. С. 180–183.
11. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Рекристаллизация ультрадисперсной структуры чистого железа, сформированной на разных стадиях деформационного наклепа // *ФММ.* 2007. Т. 104. № 3. С. 275–286.
12. *Xue Wang, Ping Li, Kemin Xue.* Strain effect on grain refinement and thermal stability of ultrafinegrained mo-

- lybdenum processed by severe plastic deformation // Procedia Manufacturing. 2018. V. 15. P. 1487–1494.
13. *Красноперова Ю.Г., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Реснина Н.Н.* Рекристаллизация никеля при нагреве ниже температуры термоактивируемого зарождения // ФММ. 2015. Т. 116. № 1. С. 83–90.
 14. *Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Krasnoperova Yu.G., Resnina N.N.* Effect of dynamic recovery on structure formation in nickel upon high-pressure torsion and subsequent annealing // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 155–164.
 15. *Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И., Дегтярев М.В.* Особенности низкотемпературной рекристаллизации никеля и меди // ФММ. 1986. Т. 62. Вып. 3. С. 566–570.
 16. *Горелик С.С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
 17. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Кинетика рекристаллизации ниобия с субмикроструктурной структурой // ФММ. 2019. Т. 120. № 10. С. 1036–1042.
 18. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P.* Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 6039–6050.
 19. *Islamgaliev R.K., Chmelik F., Kuzel R.* Thermal structure changes in copper and nickel processed by severe plastic deformation // Mat. Sci. and Eng. 1997. A234–236. P. 335–338.
 20. *Humphreys F.J.* Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3833–3854.
 21. *Салтыков Н.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 375 с.
 22. *Новиков В.Ю.* Вторичная рекристаллизация. М.: Металлургия, 1990. 128 с.
 23. *Красноперова Ю.Г., Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И.* Влияние температуры отжига на рекристаллизацию никеля с ультрадисперсной структурой различного типа // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 279–286.
 24. *Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L., Gapontseva T., Levit V.* Evolution of microstructure and microtexture upon recrystallization of submicrocrystalline niobium // Int. J. Ref. Metals & Hard Mater. 2020. V. 86. P. 105117.
 25. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* Низкотемпературная рекристаллизация субмикроструктурной структуры армо-железа и стали 30Г2Р // ФММ. 2004. Т. 98. № 1. С. 93–102.
 26. *Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Огородников А.Е.* Исследование эволюции диффузионных свойств неравновесных границ зерен при отжиге субмикроструктурных материалов // Letters on Materials. 2019. V. 9. № 1. P. 107–112.
 27. *Zhang H.W., Huang X., Phippan R., Hansen N.* Thermal behavior of Ni (99.967% and 99.5% purity) deformed to an ultra-high strain by high pressure torsion // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 1698–1707.
 28. *Korzniikova E.A., Mironov S.Yu., Korznikov A.V., Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Microstructural evolution and electro-resistivity in HPT nickel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 556. P. 437–445.
 29. *Bhattacharjee P.P., Joshi M., Chaudhary V.P., Gatti J.R., Zaid M.* Texture Evolution During Cross Rolling and Annealing of High-Purity Nickel // Met. and Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2707–2716.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3:621.7.044:620.186

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СХОЖДЕНИЯ
МЕДНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ПРИ РАЗЛИЧНОЙ
ИНТЕНСИВНОСТИ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ

© 2021 г. В. И. Зельдович^{а, *}, А. Э. Хейфец^а, Н. Ю. Фролова^а,
А. А. Дегтярев^б, Е. Б. Смирнов^б, Е. В. Шорохов^б

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бФГУП «РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина, а/я 245, Снежинск, Челябинской обл., 456770 Россия

*e-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2021 г.

Исследован процесс высокоскоростного схождения медных цилиндрических оболочек диаметром 48 мм и толщиной стенки 4 мм при различной интенсивности взрывного нагружения. Описаны два структурных механизма потери устойчивости фронта радиальной деформации. Представлена схема структурных изменений, отражающая последовательные стадии процесса схождения. Выявлена взаимосвязь числа выступов на поверхности оболочек при их гофрировании с интенсивностью взрывного нагружения. Обнаружено, что высокоскоростная деформация в продольном направлении имеет при схождении пульсирующий характер. Установлено, что в центре сошедшей оболочки температура повышается до $\sim 500^\circ\text{C}$, а при высокоскоростном захлопывании откольных пор бывает выше 1000°C .

Ключевые слова: схождение медных оболочек, взрывное нагружение, высокоскоростная деформация, металлография, макро- и микроструктура, потеря устойчивости при схождении, захлопывание откольных пор

DOI: 10.31857/S0015323021060139

ВВЕДЕНИЕ

Схождение цилиндрических оболочек под действием взрыва является одним из методов экстремального воздействия на материалы. Поэтому исследование взрывного схождения оболочек представляет большой интерес для физического металловедения. Взрывное нагружение оболочек состоит в комбинированном воздействии на материал оболочки ударной волны и последующей высокоскоростной деформации [1–3]. Амплитуда давления ударной волны при скользящей детонации обычно составляет 10–20 ГПа, скорость деформации при инерционном схождении оболочки к оси симметрии – 10^4 – 10^5 1/с [3–5]. При взрывном нагружении цилиндрических оболочек были обнаружены новые структуры. В низкоуглеродистой стали было обнаружено явление баротермической закалки, в результате которой возникла мартенсито-перлитная структура с высокой твердостью [3, 4]. При схождении массивной медной оболочки высокоскоростная деформация происходила с образованием чередующихся мезополос с различной степенью деформации [5, 6].

Исследование структурных изменений при схождении оболочек позволяет зафиксировать особенности процесса, которые трудно обнаружить другими методами, и получить начальные условия для построения упруго-пластических моделей схождения. Сравнение структур в центре цилиндров, полученных при схлопывании массивных медной и стальной оболочек, показало, что температура в центре возрастает до значений выше температуры плавления меди (1083°C), но ниже, чем стали (1550°C). С использованием реперных точек (температур плавления и рекристаллизации) был выполнен расчет изменения температуры вдоль радиуса массивного медного цилиндра в момент его схлопывания [5].

Для того чтобы произошло схлопывание оболочки в сплошной цилиндр, подбирают такие условия нагружения, чтобы к концу схождения вся кинетическая энергия оболочки при инерционном схождении была израсходована на энергию деформации. Однако необходимо знать, как происходит процесс схождения в материале оболочки при недостатке и при избытке подводимой энергии. Цель настоящей работы – исследование

Таблица 1. Толщина слоя ВВ и результат схождения

№№ оболочек	1	2	3	4	5
Толщина слоя, мм	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Число выступов	6	9	12		
Результат нагружения	Неполное схождение	Нарушена симметрия	Полное схождение	Начало разлета	Разлет

влияния интенсивности взрывного нагружения на процесс схождения. При этом режимы нагружения подбираются таким образом, чтобы были реализованы три варианта схождения: оптимальный режим, режим с недостатком подводимой энергии и с ее избытком.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цилиндрические оболочки из меди М1 диаметром 48 мм, толщиной стенки 4 мм и длиной 200 мм окружали цилиндрическим слоем пластического взрывчатого вещества (ВВ). Возбуждение детонационной волны в ВВ осуществляли с торца оболочки с помощью кольцевой системы иницирования. В результате взрыва вдоль боковой поверхности оболочек распространялась скользящая детонационная волна, под действием которой происходило схождение оболочки к оси симметрии. Интенсивность нагружения изменяли за счет изменения толщины слоя ВВ. Толщина слоя и результат нагружения представлены в табл. 1. Оболочки были приготовлены из отожженных прутков, микроструктура меди в исходном недеформированном состоянии состояла из зерен размером 200–300 мкм с многочисленными двойниками отжига. Для исследования макро- и микроструктуры были сделаны поперечные разрезы цилиндров, полученных при схождении оболочек. Металлографические исследования были выполнены на микроскопе ЕР1УР 2, фольги просматривали на электронном микроскопе Technai G2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид и макроструктура поперечных разрезов нагруженных оболочек показали, что режимы нагружения отвечают поставленной задаче. Интенсивность нагружения оболочки № 1 было недостаточной для схлопывания. Оболочки № 4 и № 5 были нагружены при избытке подводимой энергии. Оболочки № 2 и № 3 были нагружены по оптимальному для полного схождения режиму.

Деформация оболочек

В ранее выполненной работе [7] было показано, что медная оболочка таких же размеров как в настоящей работе при слабой интенсивности нагружения (при толщине слоя ВВ 2 мм) разделилась при отколе на два кольца, и внутреннее кольцо не сошло. Этот результат аналогичен полученному при схождении откольных слоев в стальных оболочках [8].

В оболочке № 1 разделение на кольца не произошло, но образовались большие откольные полости, расположенные под выступами (рис. 1а). В центральной части оболочки высокоскоростная деформация привела к возникновению выбросов, аналогичных описанным в [7]. Выбросы имеют гидродинамическое происхождение [7, 9], но медь в выбросах не испытывала плавления. Микроструктура на участке выброса состоит из субзерен размером 200–400 нм. Субзерна бывают как равноосные (рис. 2а), так и удлиненные (рис. 2б). Полученная структура свидетельствует о том, что произошла большая пластическая деформация, как, например, в пластических струях при сварке взрывом, описанных Рыбиным [10].

В оболочках № 2 и № 3, нагруженных по оптимальному режиму, разделение на кольца также не произошло, но возникли кольцевые зоны откольных повреждений, которые разделили оболочки на внутреннюю и наружную зоны (рис. 1б, 1в). В оболочке № 3 схождение внутренней зоны закончилось формированием фигуры в виде цветка (рис. 1в), как описано в [7]. Очевидно, что эта правильная фигура получилась в результате смыкания выбросов. В оболочке № 2 из-за нарушения симметрии вместо цветка возникли беспорядочные локализованные течения (рис. 1б). Заметим, что в центре оболочки № 3 осталась небольшая полость. При схождении оболочки № 4 (на участке оболочки, где не было разлета) полость отсутствовала (рис. 1г). В центре образовалась небольшая округлая зона, в которой началась рекристаллизация. Значит, температура в центре этой оболочки повысилась до ~500°C. Очевидно, что такая разница в схождении оболочек № 3 и № 4 связана с увеличением интенсивности нагружения. В остальном структура в приведенных поперечных сечениях хорошо воспроизводится.

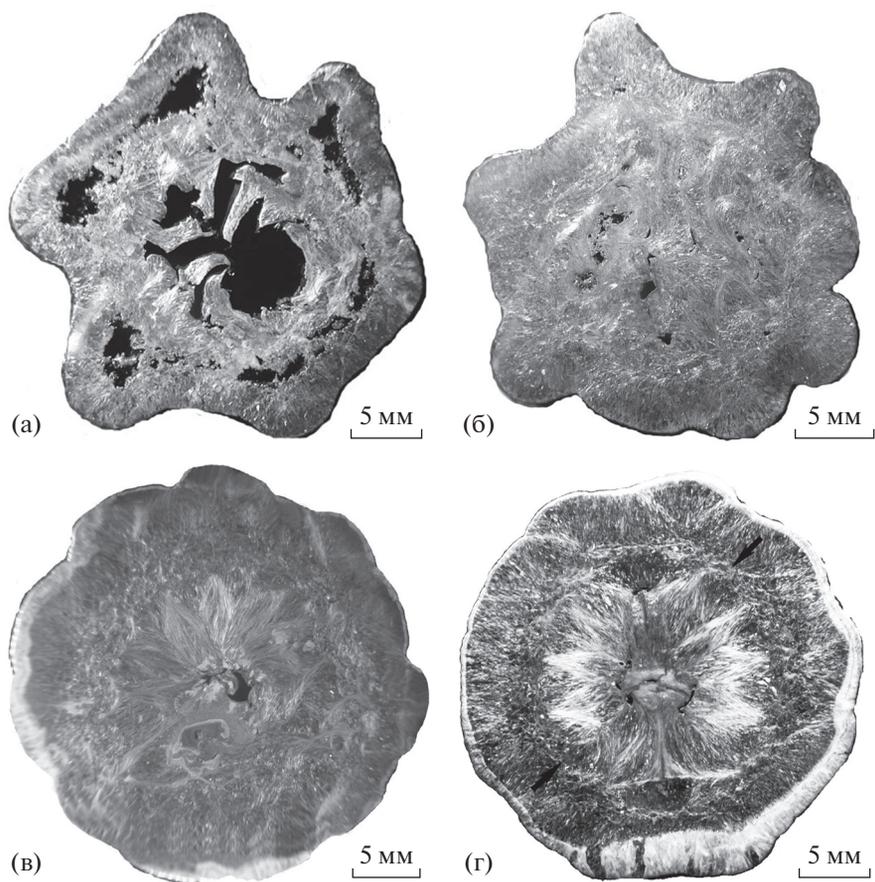


Рис. 1. Макроструктура оболочек в поперечном сечении. Оболочка № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 4 (г).

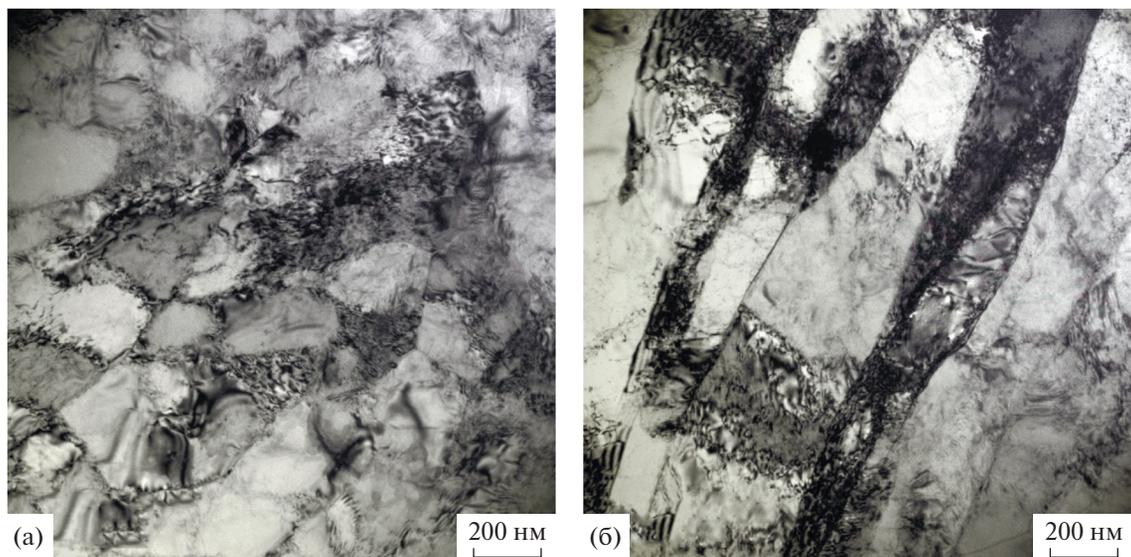


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки структуры в участке выброса. Равноосные (а) и удлиненные (б) суб-зерна.

Процесс схождения данных оболочек можно разделить на четыре стадии, как показано на схеме (рис. 3). В исходной оболочке (позиция 1) под действием ударной волны образуется зона откольных повреждений (позиция 2). Поры и трещины откольного происхождения располагаются в средней части по толщине оболочки. При дальнейшем инерционном схождении происходит высокоскоростная деформация меди (позиции 3–5). Оболочка становится толще, поэтому зона откольных явлений расширяется. Поры и трещины залечиваются при деформации, при этом формируется средняя зона хаотической деформации. Внутренняя и наружная поверхности оболочки теряют форму круга, возникают выступы и вмятины (позиция 3), происходит гофрирование. Это означает, что теряется устойчивость гладкого фронта деформации. Авторы [11] наблюдали такое явление при нагружении металлических труб с помощью высокого гидростатического давления. В нашем случае деформация является высокоскоростной, вследствие чего при схождении оболочек наблюдаются эффекты, связанные с высокой скоростью деформирования. В местах вмятин образуются полосы локализованной деформации, расположенные под углом 45 градусов к поверхности (позиция 3). При дальнейшем схождении указанные процессы продолжают. Потеря устойчивости фронта деформации “усиливается”, на внутренней поверхности оболочки возникают выбросы – пластические струи (позиция 4). На последней стадии схождения выбросы сливаются (позиция 5), но сохраняются границы их соприкосновения, похоже на трещины. В центре полученного цилиндра температура повышается до температуры рекристаллизации меди, $\sim 500^{\circ}\text{C}$ (позиция 5). В центральной части цилиндра деформационная картина имеет вид цветка. Таким образом, потеря устойчивости фронта радиальной деформации осуществляется по двум структурным механизмам; назовем их деформационный и гидродинамический.

На внешней поверхности первых трех оболочек образуются выступы и вмятины (рис. 1а–1в). Число выступов увеличивается с увеличением интенсивности нагружения (см. табл. 1), но их высота уменьшается. Эффект зависимости числа выступов от величины давления при гидростатическом обжатии металлических труб обсуждался в работе [12]. В оболочке № 4 выступы “сглаживаются”. При схождении массивной медной оболочки, при толщине слоя ВВ 40 мм, гофрирование поверхности не наблюдалось [5]. Следовательно, при достаточно большой интенсивности нагружения фронт деформации на внешней поверхности сходящейся оболочки не теряет устойчивость [9]. Из табл. 1 следует, что отношение числа выступов (1 : 1.5 : 2) приблизительно такое же, как отношение квадратов толщин слоев ВВ (1 : 1.4 : 1.8).

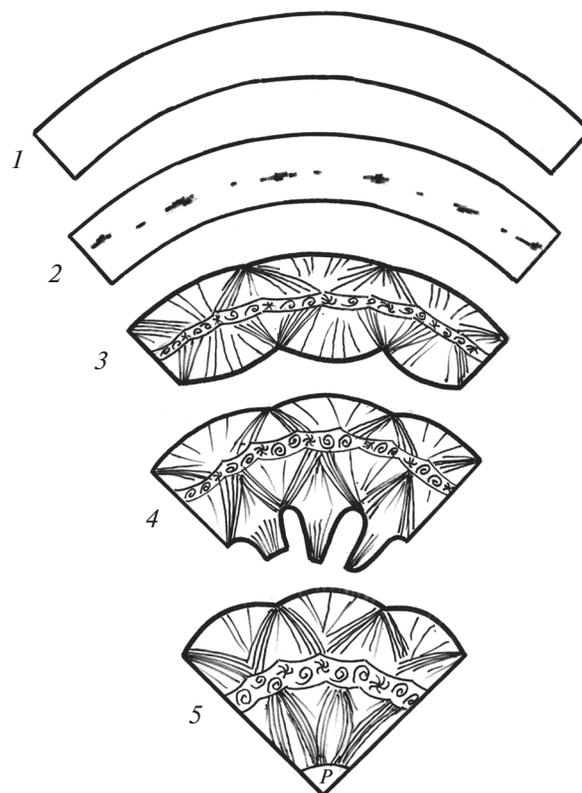


Рис. 3. Схема процессов при схождении оболочек, представленная на секторе поперечного сечения.

Значит, число выступов при гофрировании данных оболочек приблизительно прямо пропорционально квадрату энергии, сообщенной оболочке при взрыве, и, следовательно, квадрату ее кинетической энергии. Этот результат важен для анализа устойчивости фронта деформации в процессе высокоскоростного схождения оболочек.

Рассмотрим, как происходит деформация при избытке подводимой энергии. На рис. 4а представлен внешний вид нагруженной оболочки № 4. Видно, что по длине оболочки возникло два участка разрушения (разлета), разделенных участками схождения. Положение центров участков разлета указано стрелками. Расстояние между центрами этих участков равно половине длины оболочки, 100 мм. В оболочке № 5 разлет привел к полному разрушению и распаду оболочки на части. Значит, на начальной стадии разлета процесс носит периодический (пульсирующий) характер, при котором участки полного схождения чередуются с участками разлета. На рис. 4б представлена макроструктура в поперечном сечении оболочки № 4 на участке разлета (сравн. с рис. 1г). Разлет происходит под действием растягивающих напряжений при отражении волн от центра схождения. Разрушение при разлете не имеет центральной симметрии, как могло быть при строгой симмет-



Рис. 4. Внешний вид нагруженной оболочки № 4 (а) и макроструктура в поперечном сечении в месте разлета (б). Зоны разлета указаны стрелками.

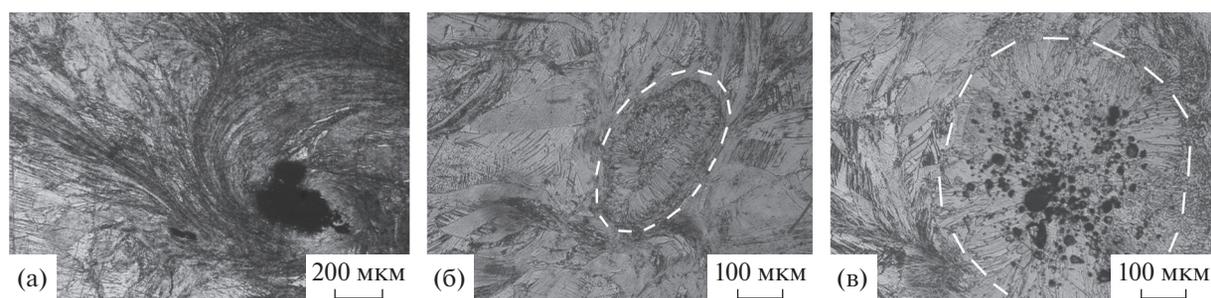


Рис. 5. Микроструктуры, образующиеся при заживании откольных пор. Вихревая деформация (а), столбчатые кристаллы (б), столбчатые кристаллы и мелкие поры (в).

рии нагружения в изотропном материале. Очевидно, что трещины возникают на ослабленных участках микроструктуры, в частности в средней зоне хаотической деформации, и в определенной степени наследуют картину схождения.

Пульсирующий характер деформации при схождении цилиндрической оболочки под действием скользящей детонации в режиме нагружения с избытком энергии может быть объяснен попеременным возрастанием и сбросом напряжений в продольном (осевом) направлении. Существование таких напряжений приводит к деформации вдоль оси оболочки; эта деформация показана в [3]. Напряжения в продольном направлении складываются с радиальными, и повышают общий уровень напряжений. Таким образом проявляется потеря устойчивости фронта осевой деформации.

Откольные явления

В оболочках, нагруженных с недостатком и избытком подводимой энергии, были обнаружены особенности откольных явлений, не наблюдавшиеся ранее. В оболочке № 1 под выступами образовались большие откольные полости (рис. 1а). Данный эффект объясняется разной степенью

деформации вдоль разных радиусов. Вдоль радиуса, соответствующего вмятине, скорость и степень деформации больше, чем вдоль радиуса, соответствующего выступу. Это приводит к тому, что в одних участках откол залечивается, а в других “растягивается”.

В оболочке № 4 были найдены три случая заживания откольных пор, представленные на рис. 5. На рис. 5а показана вихревая деформация вокруг поры, которая приводит к “затеканию” материала в пору и ее заполнению. Такой способ заживания описан в [7]. Другой случай показан на рис. 5б. При заживании поры образовалась округлая область, заполненная столбчатыми кристаллами. Область обведена штриховой линией. Полученная структура указывает на то, что при заживании произошло плавление и последующая кристаллизация меди. При локализации высокоскоростной деформации вокруг поры энергия деформирования перешла в теплоту, и заживание (захлопывание) поры привело к повышению температуры до температуры плавления меди, 1083°C. Третий случай показан на рис. 5в. Круглая область, обведенная штриховой линией, заполнена по краям столбчатыми кристаллами. В центральной части области присутствует большое количество мелких пор размером от нескольких микрометров до десятков микрометров.

Происхождение мелких пор может быть связано с усадкой при кристаллизации. Однако возможна другая причина. Столбчатые кристаллы по краям большой поры свидетельствуют о том, что медь плавилась. Температура расплава была выше температуры плавления меди. Так как внутри поры был вакуум, то на внутренней поверхности поры могло происходить кипение жидкой меди. Образовавшиеся при кипении пузырьки зафиксировались в материале в виде микропор при быстрой кристаллизации расплава. Таким образом, повышение температуры при захлопывании откольных пор может быть гораздо больше, чем в центре цилиндра при схождении оболочки.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние интенсивности взрывного нагружения на схождение медных цилиндрических оболочек. Показано, что потеря устойчивости фронта радиальной деформации может происходить по двум структурным механизмам. Предложена схема структурных изменений, описывающая процессы, происходящие при схождении исследованных оболочек.

2. Обнаружен периодический (пульсирующий) характер осевой деформации при нагружении оболочки скользящей детонационной волной с интенсивностью, немного превышающей необходимую для полного схождения.

3. Найдена взаимосвязь между числом выступов при гофрировании внешней поверхности исследованных оболочек и интенсивностью взрывного нагружения.

4. Обнаружены эффекты залечивания откольных пор при высокоскоростной деформации, сопровождающиеся повышением температуры выше температуры плавления меди.

Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственной программы по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Забабихин Е.И., Забабихин И.Е.* Явления неограниченной кумуляции. М.: Наука, 1988. 172 с.

2. *Огородников В.А.* Вязкость и ее роль в динамических процессах. ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, Саров. 2012. 238 с.
3. *Хейфец А.Э., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В.* Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистой стали, происходящие при схлопывании цилиндрической оболочки // ФММ. 2017. Т. 118. № 7. С. 715–724.
4. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В.* Деформационно-температурные процессы, происходящие при схлопывании толстой цилиндрической оболочки из стали 20 // ФММ. 2015. Т. 116. № 3. С. 300–308.
5. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Долгих С.М., Гаан К.В., Шорохов Е.В.* Деформационные и термические процессы, происходящие при высокоскоростном схлопывании массивной цилиндрической оболочки из меди // ФММ. 2018. Т. 119. № 6. С. 573–581.
6. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Шорохов Е.В.* Структурные превращения в меди при высокоскоростной деформации, происходящей при схождении массивной цилиндрической оболочки под действием взрыва // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 446–451.
7. *Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Смирнов Е.Б., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В.* Металлографическое исследование структурных изменений в меди, происходящих при схождении цилиндрических оболочек // ФММ. 2019. Т. 120. № 4. С. 352–359.
8. *Иванов А.Г., Софронов В.Н., Тюнькин Е.С.* Особенности осесимметричного схождения откольных слоев в стальных цилиндрических оболочках // ПМТФ. 1984. № 3. С. 125–127.
9. *Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Дегтярев А.А., Шорохов Е.В., Смирнов Е.Б., Долгих С.М., Коваль А.В.* Деформационные явления при схождении металлических цилиндрических оболочек. Потеря устойчивости // ФГВ. 2019. № 4. С. 92–102.
10. *Рыбин В.В., Ушанова Э.А., Золоторевский Н.Ю.* Особенности строения разориентированных структур в бислойной пластине медь–медь, полученной сваркой взрывом // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 63–72.
11. *Каменецкий Б.И., Киселев В.В.* Исследование процессов пластической деформации цилиндрических оболочек жидкостью высокого давления // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. 2007. № 7. С. 11–18.
12. *Долгих Д.В., Киселев В.В.* Управление деформированием круговой цилиндрической оболочки // Известия РАН. Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 55–68.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.463+549.517.2+546.62+669.017.165

МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА АЛЮМИНИЕМ

© 2021 г. Т. Ф. Григорьева^{а, *}, Т. Ю. Киселева^б, С. А. Петрова^с, Т. Л. Талако^д, С. В. Восмерилов^а,
Т. А. Удалова^{а, е}, Е. Т. Девяткина^а, А. А. Новакова^б, Н. З. Ляхов^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^дНациональная академия наук Беларуси, Отделение физико-технических наук,
пр. Независимости, 66, Минск, 220072 Республика Беларусь

^еНовосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и мёссбауэровской спектроскопии изучены продукты механохимического восстановления оксида железа алюминием. Показано, что при стехиометрическом соотношении оксида железа и алюминия продукты механохимической реакции содержат железо, α - Al_2O_3 и большое количество шпинели (герцинит), которое незначительно уменьшается при увеличении времени механической активации. По данным мёссбауэровской спектроскопии, при увеличении содержания алюминия в два раза по сравнению со стехиометрическим процесс восстановления оксида железа идет быстрее, а избыток алюминия взаимодействует с восстановленным железом с формированием интерметаллических фаз Fe_xAl_y , преимущественно моноалюминиды железа FeAl , упроченного частицами α - Al_2O_3 . При трехкратном превышении содержания алюминия над стехиометрическим процесс механохимического восстановления замедляется, и в продуктах возрастает количество интерметаллидов Fe_xAl_y с большим содержанием алюминия.

Ключевые слова: механохимический синтез, оксид железа, алюминий, герцинит, интерметаллические соединения системы железо–алюминий

DOI: 10.31857/S0015323021060036

ВВЕДЕНИЕ

Основная часть современных жаростойких сталей и сплавов – это материалы, формирующие при окислении на своей поверхности сплошную защитную оксидную пленку на основе Al_2O_3 . Известно, что потенциально перспективными жаростойкими материалами являются алюминиды железа, никеля и др., представляющие интерес как конструкционные материалы благодаря высокой удельной прочности. Одним из методов получения таких композиционных материалов является механохимический синтез. Несмотря на то, что энтальпии образования интерметаллических соединений (ИМС) невелики [1], механохимически были синтезированы многочисленные ИМС [2–5], в том числе алюминиды никеля, железа, меди, золота [6–10]. Изучено влияние интенсивных пластических деформаций на формирование ИМС [11–14]. Особый интерес в качестве жаропрочного материала представляет

моноалюминид железа, однако его прочность уменьшается при температурах выше 600°C при сохранении высокой коррозионной стойкости. Чтобы повысить устойчивость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Однако когезионная прочность композитов на основе моноалюминиды железа ограничена невысокой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз. Решение этой проблемы становится возможным, если в процессе механохимического синтеза алюминиды железа одновременно формируются устойчивая керамическая фаза, например, оксид алюминия. В этом случае для механохимического синтеза становятся перспективными высокоэнергетические системы, среди которых наибольший тепловой эффект наблюдается для реакции восстановления оксида железа алюминием, в ходе которой образуются как моноалюминид железа, так и оксид алюминия.

Механохимическое восстановление оксидов более активными металлами проводилось Шаффером и МакКормиком [15].

При механической активации (МА) стехиометрической смеси Fe_3O_4 с алюминием реакция идет в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16]. В продуктах реакции содержатся сферические частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что указывает на то, что температура была выше точки плавления Al_2O_3 (2325 К), по крайней мере, в некоторых частях барабана. По данным рентгенофазового анализа, непосредственно перед иницированием реакции в образце присутствуют только Fe_3O_4 и Al. Как и в большинстве механо-стимулированных реакций, иницированию реакции предшествует незначительное химическое взаимодействие. Были также исследованы образцы, взятые сразу же после окислительно-восстановительной реакции. Так как внутри барабана достигалась очень высокая температура, предполагалось образование только конечных продуктов, $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако в образце были найдены следы исходных реагентов и значительное количество герцинита FeAl_2O_4 .

Аналогичные результаты были получены при восстановлении алюминием гематита Fe_2O_3 [17]. Стехиометрическая смесь порошков разбавлялась 25 вес. % Al_2O_3 для уменьшения температуры реакции. Механостимулированная реакция наблюдается только при очень интенсивной механоактивации в мельнице SPEX при использовании восьми стальных шаров $\varnothing 8$ мм и восьми таких же шаров $\varnothing 10$ мм для активации 5 г порошка. В продуктах, проанализированных сразу же после окислительно-восстановительной реакции, содержался промежуточный сложный оксид FeAl_2O_4 , часть алюминия была растворена в фазе ОЦК-Fe.

Целью работы было изучение возможности снижения содержания шпинели в продуктах механохимического восстановления оксида железа Fe_2O_3 алюминием при образовании моноалюминида железа FeAl в качестве основной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали порошки оксида железа Fe_2O_3 (ТУ 6-09-5346-87) и металлического алюминия ПА-4.

Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, рассчитанной на полное восстановление оксида железа, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навес-

ка обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Мёссбауэровские спектры регистрировали на лабораторном мёссбауэровском спектрометре MS1101Em с использованием радиоактивного источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Калибровку спектрометра осуществляли относительно стандарта $\alpha\text{-Fe}$. Модельную расшифровку спектров проводили с помощью программы Univem. В расшифровке полученных спектральных данных использованы значения сверхтонких параметров спектров из работ по мёссбауэровским исследованиям систем Fe–Al [18–20] и оксидов железа [21].

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$, время в точке 1100 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [22] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 [23]. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref [24]. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [25] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрической состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$

Реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ является одной из самых экзотермичных среди металлотермических с участием оксида железа ($\Delta H \approx 752 \text{ кДж/моль}$) [27].

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза показало, что после 30 с МА реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний (ν) связи Fe–O наблюдается сдвиг полосы от 525 до 555 см^{-1} (рис. 1а, 1б), обусловленный изменениями в структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Увеличение времени МА до 60 с (рис. 1в) ведет к появлению в спектре четких интенсивных полос, характерных для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с двумя максимумами при 640 и 610 см^{-1} , относящимися к колебаниям $\nu \text{ Al–O}$ октаэдра $[\text{AlO}_6]$, и при $465 \text{ см}^{-1} - \delta[\text{AlO}_6]$ [28]. Дальнейшая МА не изменяет ИК-спектра продукта.

Рентгеноструктурный анализ (рис. 2) показал, что МА смеси оксида железа и алюминия стехиометрического состава в течение 120 с приводит к

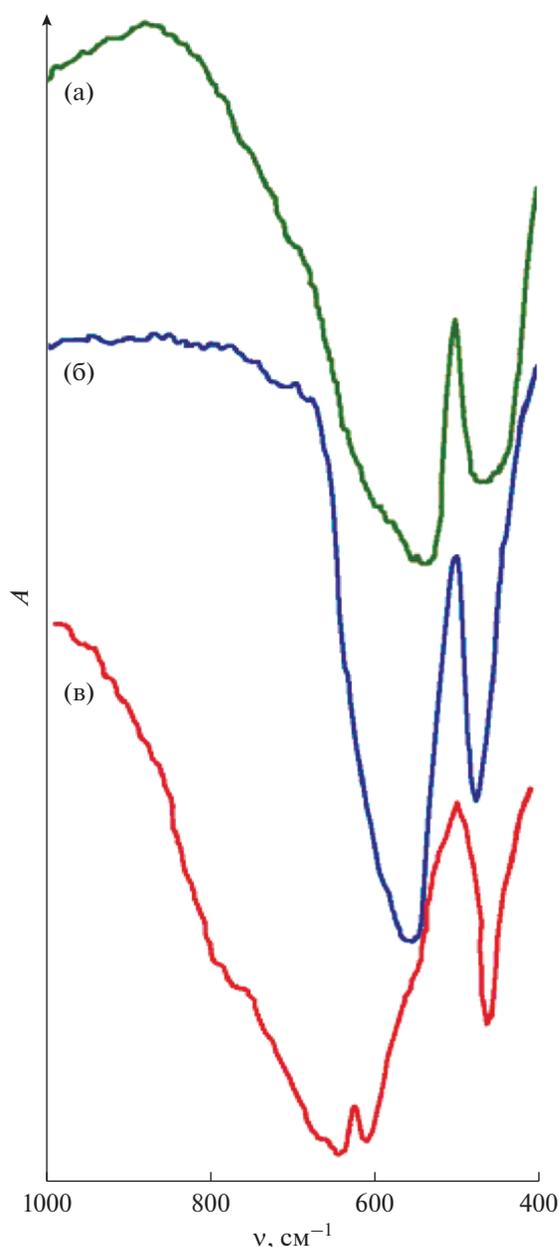


Рис. 1. ИК-спектры смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, исходной (а) и после МА в течение 30 (б) и 60 с (в). A – оптическая плотность, отн. ед.

восстановлению оксида железа алюминием и образованию в продуктах реакции около 21 мас. % шпинели FeAl_2O_4 (табл. 1).

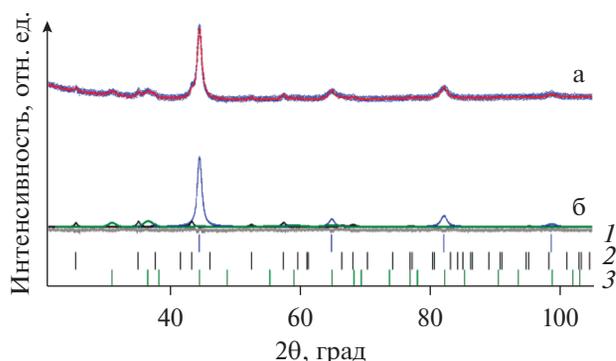


Рис. 2. Дифрактограммы смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ после МА в течение 120 с: а – эксперимент, б – разложение на компоненты методом Ритвельда. 1 – $\alpha\text{-Fe}$, 2 – Al_2O_3 , 3 – FeAl_2O_4 .

Мёссбауэровские спектры после 40 с МА фиксируют восстановленное железо ($\alpha\text{-Fe}$) и небольшой остаток исходного оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), появляется подспектр с параметрами магнетита Fe_3O_4 , дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe-Al (Fe_2Al_5 , FeAl_2) и подспектр железо-алюминиевой шпинели, герцинита $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ [29] (значительное количество, сопоставимое со свободным $\alpha\text{-Fe}$) (рис. 3а, табл. 2). Увеличение времени МА до 120 с ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$ и небольшому снижению содержания шпинели (рис. 3б, табл. 2).

Составы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$

По данным мессбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза по сравнению со стехиометрическим $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ почти весь расходуется уже за 40 с МА, как и в стехиометрической смеси (рис. 3в, табл. 2). Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe_2Al_5 и FeAl_2 . Часть $\alpha\text{-Fe}$ остается в виде свободного металла. Увеличение времени

Таблица 1. Фазовый состав смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ после МА в течение 120 с

Состав	Фаза	Пространственная группа	a , нм	c , нм	V , нм ³	Количество фазы, мас. %
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$	$\alpha\text{-Fe}$	$Im-3m$	0.2874(1)	–	0.0237(1)	50.2(7)
	Al_2O_3	$R-3c$	0.4762(2)	1.2986(7)	0.2551(2)	28.3(8)
	FeAl_2O_4	$Fd-3m$	0.8117(4)	–	0.5348(8)	21.5(8)

Таблица 2. Результаты фазового анализа методом мёсбауэровской спектроскопии продуктов МА смесей Fe₂O₃ + 2Al, Fe₂O₃ + 4Al и Fe₂O₃ + 6Al. ($H_{\text{эфф}}$ – эффективное магнитное поле на ядре ⁵⁷Fe, δ – изомерный сдвиг, Δ – квадратичное расщепление, Γ – экспериментальная ширина линии, S – площадь подспектра)

Образец	Время МА, с	$H_{\text{эфф}}$, (± 2) кЭ	δ , (± 0.02) мм/с	Δ , (± 0.02) мм/с	Γ , (± 0.02) мм/с	S , (± 1) %	Фазовый состав	
Fe ₂ O ₃ + 2Al	40	512	0.36	-0.18	0.32	5	α -Fe ₂ O ₃	
		494	0.33	0.62	0.32	3	Fe ₃ O ₄	
		460	0.64	0.01	0.32	4	Fe ₃ O ₄	
		330	-0.05	0.01	0.27	37	α -Fe	
			0.85	1.79	0.77	45	Fe _{2-x} Al _x O ₄	
			0.16	0.96	0.45	4	Fe ₂ Al ₅	
			0.23		0.48	2	FeAl	
	120	325	-0.08	0.01	0.28	65	α -Fe(Al)	
			0.87	1.78	0.77	29	Fe _{2-x} Al _x O ₄	
			0.25	0.45	0.35	4	Fe ₂ Al ₅	
			0.20		0.40	2	FeAl	
	Fe ₂ O ₃ + 4Al	40	512	0.36	-0.2	0.27	4	α -Fe ₂ O ₃
			490	0.25	-0.35	0.27	3	Fe ₃ O ₄
			460	0.46	0.02	0.29	3	Fe ₃ O ₄
329			0.0	-0.01	0.27	14	α -Fe	
			0.16	0.41	0.30	19	FeAl ₂	
			0.27	0.44	0.29	4	Fe ₂ Al ₅	
			0.20		0.36	53	FeAl	
120		325	0.03	0.01	0.42	8	α -Fe(Al)	
			0.15	0.40	0.30	19	FeAl ₂	
			0.24	0.49	0.27	4	Fe ₂ Al ₅	
			0.18		0.39	53	FeAl	
Fe ₂ O ₃ + 6Al		40	512	0.29	-0.18	0.30	72	α -Fe ₂ O ₃
			490	0.28	-0.26	0.77	8	Fe ₃ O ₄
			460	0.46	0.00	0.75	11	Fe ₃ O ₄
			0.19	0.47	0.50	2	FeAl ₂	
			0.15	0.41	0.40	2	Fe ₂ Al ₅	
			0.23		0.50	5	FeAl	
	120	515	0.24	-0.02	0.45	4	α -Fe ₂ O ₃	
			0.18	0.43	0.36	41	Fe ₂ Al ₅	
			0.23	0.44	0.38	55	FeAl ₂	

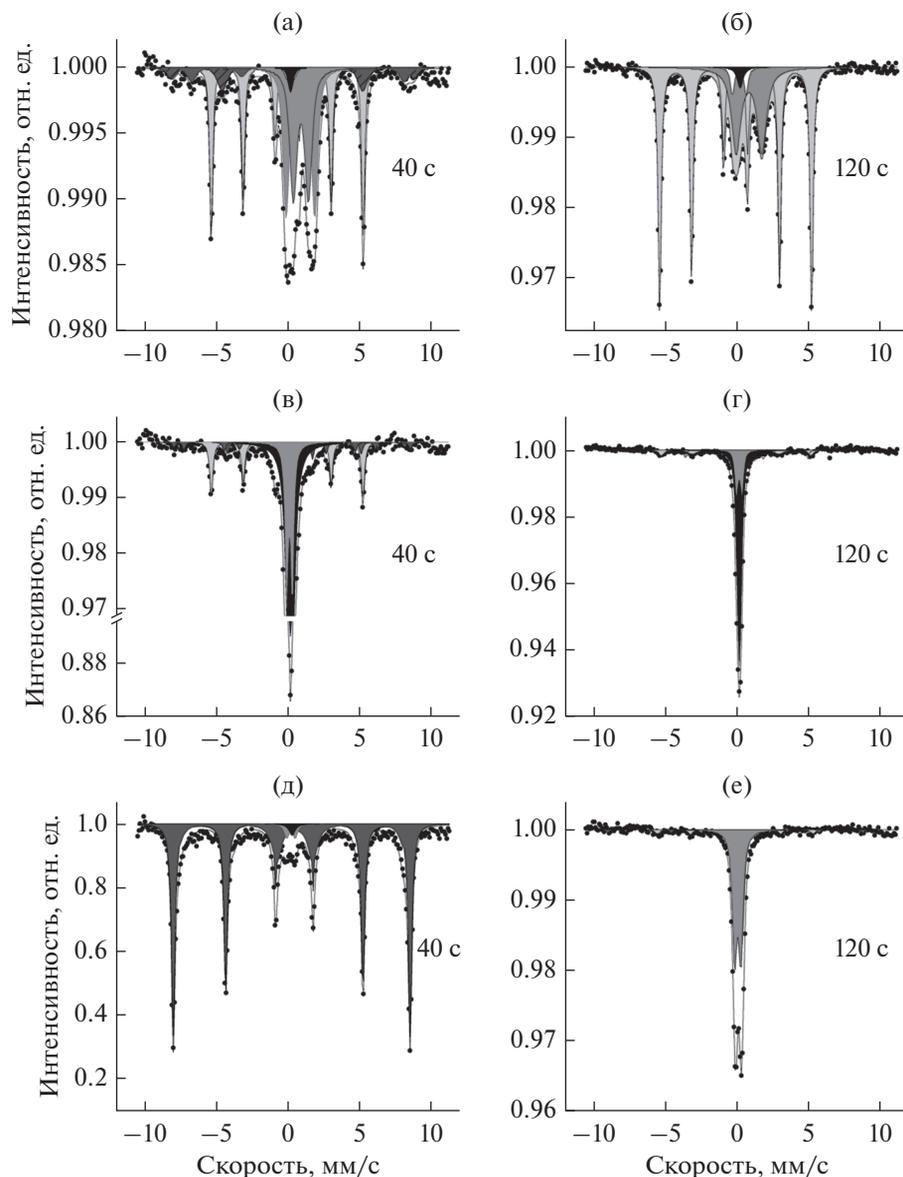


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (а, б), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ (в, г) и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ (д, е) после МА в течение 40 (а, в, д) и 120 с (б, г, е).

МА до 120 с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe_2Al_5 и FeAl_2 , фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ (рис. 3г, табл. 2).

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мёссбауэровской спектроскопии (рис. 3д, табл. 2), в процессе МА такой смеси в течение 40 с на восстановление расходуется менее 30% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, появляются Fe_3O_4 и небольшие количества интерметаллидов Fe_2Al_5 , FeAl_2 и FeAl . После 120 с МА продукт представляет собой смесь интерметалли-

дов Fe_2Al_5 и FeAl_2 и незначительного количества α -оксида железа.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 4) фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется только после 60 с МА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что избежать образования нежелательной промежуточной фазы — шпинели, можно при проведении механостимулированной реакции восстановления оксида железа двукратным избытком алюминия. В качестве основной фазы формирует-

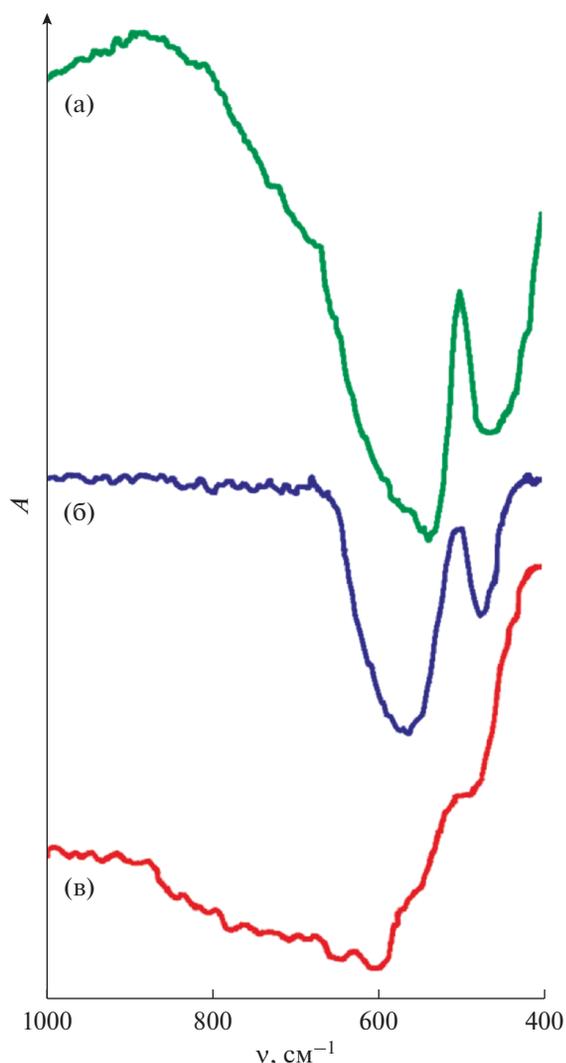


Рис. 4. ИК-спектры смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$, исходной (а) и после МА в течение 40 (б) и 60 с (в). A – оптическая плотность, отн. ед.

ся моноалюминид железа, упрочненный частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке грантов БРФФИ № Т20Р-037 и РФФИ № 20-53-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miedema AR, de Chatel PF, de Boer FR. Cohesion in alloys – fundamentals, of a semi-empirical model // *Physica B + C*. 1980. V. 100. Is. 1. P. 1–28.
2. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Усп. химии*. 2001. Т. 70. № 1. С. 52–71.
3. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Коньгин Г.Н., Фомин В.М., Загайнов А.В. Сравнительный анализ механизмов и кинетики механического сплавления в системах

$\text{Fe}(75)\text{X}(25)$; $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ // *ФММ*. 2002. Т. 93. № 3. С. 93–104.

4. Елсуков Е.П., Дорофеев Г.А., Ульянов А.Л., Загайнов А.В. Структурно-фазовые превращения при механическом сплавлении системы $\text{Fe}(50)\text{Ge}(50)$ // *ФММ*. 2003. Т. 95. № 5. С. 88–95.
5. Елсуков Е.П., Ульянов А.Л., Порсев В.Е., Колодкин Д.А., Загайнов А.В., Немцова О.М. Особенности механического сплавления высококонцентрированных сплавов $\text{Fe}-\text{Cr}$ // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 2. С. 165–170.
6. Иванов Е.Ю., Григорьева Т.Ф., Голубкова Г.В., Болдырев В.В., Фасман А.Б., Михайленко С.Д. Механохимический синтез алюминидов никеля // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*. 1988. Вып. 6. С. 80–83.
7. Григорьева Т.Ф., Голубкова Г.В., Иванов Е.Ю. Образование пересыщенных твердых растворов при МС кристаллических никеля и алюминия // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*. 1989. Вып. 5. С. 107–110.
8. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Болдырев В.В. Влияние размерного фактора и концентрации электронов на степень пересыщения твердых растворов на основе меди, полученных механохимическим синтезом // *Неорганич. материалы*. 1996. Т. 32. № 1. С. 41–43.
9. Свиридова Т.А., Шевчуков А.П., Шелехов Е.В., Борисова П.А. Использование механического сплавления и последующего отжига для получения интерметаллида CuAl_2 // *ФММ*. 2011. Т. 112. № 4. С. 378–392.
10. Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Антонов Б.Д. Структура интерметаллида Al_2Au , полученного методом механосинтеза // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 7. С. 693–702.
11. Счастливец В.М., Зельдович В.И. Влияние экстремальных воздействий на структуру и свойства сплавов // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 9. С. 909–912.
12. Воронина Е.В., Аль Саеди А.К., Иванова А.Г., Аржеников А.К., Дулов Е.Н. Структурно-фазовые превращения в процессе приготовления упорядоченных тройных сплавов систем $\text{Fe}-\text{Al}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{V}, \text{Mn}$) с использованием механосплавления // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1314–1321.
13. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ульянов А.Л., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И. Деформационно-индуцированные структурно-фазовые превращения при механосинтезе Fe -фуллерит в толуоле // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 9. С. 936–945.
14. Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Влияние давления на процессы формирования и эволюции наноструктуры в пластически деформируемых металлах и сплавах // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 6. С. 654–660.
15. Schaffer G.B., McCormic P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // *Scripta Met.* 1989. V. 23. № 6. P. 835–838.
16. Takacs L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying // *Mater. Lett.* 1992. V. 13. Is. 2–3. P. 119–124.
17. Concas G., Corrias A., Manca E., Morongiu G., Paschina G., Spano G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling // *Z. Naturforsch., A*. 1998. V. 53. № 5. P. 239–244.

18. *Checchetto R., Tosello C., Miotello A., Principi G.* Structural evolution of Fe–Al multilayer thin films for different annealing temperatures // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. № 5. P. 811–821.
19. *Cardellini F., Contini V., Gupta R., Mazzone G., Montone A., Perin A., Principi G.* Microstructural evolution of Al–Fe powder mixtures during high-energy ball milling // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. № 10. P. 2519–2527.
20. *Kiseleva T.Yu., Grigor'eva T.F., Gostev D.V., Potapkin V.B., Falkova A.N., Novakova A.A.* Structural Study of Fe–Al Nanomaterial Produced by Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Moscow University Physics Bulletin*. 2008. V. 63. № 1. P. 55–60.
21. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. John Wiley & Sons, 2006. 703 p.
22. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
23. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD Release 2015.
24. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys. 2003.
25. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65–71.
26. DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
27. *Подергин В.А.* Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
28. *Tarte P.* Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra // *Spectrochimica Acta, Part A*. 1967. V. 23. № 7. P. 2127–2143.
29. *Andreozzi G.B., Baldi G., Barbardini G.P., Di Benedetto F., Romanelli M.* ^{57}Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment // *J. European Ceramic Society*. 2004. V. 24. № 5. P. 821–824.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 621.789:669.14.019.29

ХЛАДОСТОЙКИЕ СТАЛИ. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИИ

© 2021 г. Е. И. Хлусова^а, *, О. В. Сыч^а, В. В. Орлов^б

^аНИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

^бАО “НПО “ЦНИИТМАШ”, ул. Шарикоподшипниковская, 4, Москва, 115088 Россия

*e-mail: npk3@crism.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 07.02.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

Представлены отечественные достижения и результаты исследований в области создания низкоуглеродистых хладостойких свариваемых сталей, поставляемых в виде листового проката, для судостроения: корпусов ледоколов, танкеров, газовозов, судов ледового плавания, морских стационарных платформ. Приведены требования Российского морского регистра судоходства к химическому составу, сортаменту и механическим свойствам хладостойких конструкционных низкоуглеродистых марок стали, их аттестации и текущее состояние дел в области разработки хладостойких сталей в России и за рубежом. Рассмотрены особенности и принципы легирования и микролегирования низкоуглеродистых хладостойких свариваемых сталей различной прочности от 315 до 960 МПа, механизмы упрочнения и повышения сопротивления хрупким разрушениям при низких температурах. Изложены требования и технологические способы формирования структуры стали, обеспечивающей необходимую хладостойкость, подробно описаны особенности структуры хладостойкой стали, представлены рекомендации по дальнейшему совершенствованию свойств и качества хладостойких сталей.

Ключевые слова: хладостойкая сталь, индекс “Агс”, фазовые превращения, термомеханическая обработка, закалка с прокатного нагрева, отпуск, механические свойства, работоспособность, трещиностойкость, параметры структуры, феррит, бейнит, мартенсит, EBSD-анализ

DOI: 10.31857/S0015323021060048

ВВЕДЕНИЕ

Хладостойкость характеризует способность материала противостоять хрупким разрушениям при низких температурах. С появлением сварных конструкций, и в частности, цельносварных корпусов кораблей и судов, возникла проблема предотвращения их хрупких разрушений, которые сначала были многочисленны. К 1970 г. было зафиксировано более 250 аварий на судах со сварными корпусами, часто суда разрушались внезапно и в тихую погоду.

Проблемой предотвращения и изучением хрупких разрушений сталей и сварных соединений при низких температурах в России занимались Давиденков, Трефилов, Разов, Ужик, Шевандин, Шульте, Шимелевич, Крошкин, Горьнин, Мешков, Гольдштейн и другие ученые [1–9]. Установлены причины хрупких разрушений, критерии оценки пригодности и методы оценки склонности стали к хрупкости при низких температурах.

Основным путем предотвращения хрупких разрушений конструкций является выбор материалов, обладающих достаточно высокой пластичностью и хладостойкостью при минимальной

температуре эксплуатации (расчетной температуре), а основным критерием обычно выступает величина работы (энергии) удара малых образцов при заданной температуре испытаний (обычно ниже температуры эксплуатации на 20–40°C), требования к данному критерию возрастают с увеличением толщины листового проката.

В 1940-х годах у нас в стране были созданы стали марок 09Г2, 09Г2С и 10ХСНД, которые обеспечивали сопротивление хрупким разрушениям при температурах до –20°C и длительное время успешно применялись для строительства морской техники. Первая отечественная хладостойкая судостроительная сталь марки СХЛ-4 (в современной документации она имеет обозначение D40S и по химическому составу близка к стали 10ХСНД) была освоена в промышленности в послевоенные годы, поставлялась после закалки с отпуском и была применена для строительства крупных кораблей [8]. Затем, в 1970-х годах решение задач круглогодичной навигации по Северному морскому пути потребовало строительства атомных ледоколов, лихтеровозов, судов снабже-

ния, для которых были разработаны и применены более прочные хладостойкие стали.

В 1970–1980-е годы в ЦНИИ КМ “Прометей” (сегодня НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”) были разработаны марганцевоникелевая и хромоникельмолибденовая стали марок 10ГНБ и АБ-1 (12ХН2МД) с хладостойкостью до -60°C [10, 11], которые производились ограниченными партиями с применением энергозатратных технологий. Они использовались при строительстве 12-ти самоподъемных буровых плавучих платформ типа “Каспий” и 10-ти полупогружных платформ типа “Шельф” для Баренцева и Охотского морей, корпусов атомных ледоколов “50 лет Победы”, “Таймыр” и “Вайгач”. На базе этих сталей была разработана высокопрочная сталь марки АБ2Р (12ХН5МДФ) с пределом текучести не менее 690 МПа для листового проката толщиной до 130 мм, предназначенная для реек самоподъемных буровых платформ (применена для СПБУ “Арктическая”).

Впоследствии выполненные исследования позволили разработать в 80-е годы хладостойкие до температур эксплуатации -20°C (а в ряде случаев до $-40...-60^{\circ}\text{C}$) строительные и судостроительные стали с пределом текучести 390 МПа и выше. Созданию хладостойких низколегированных сталей посвящены работы Приданцева, Малышевского, Легостаева, Солнцева, Одесского и других ученых [10–18].

За рубежом, в США, Японии, Канаде, Норвегии, Южной Корее, Швеции, Финляндии и некоторых других странах освоение производства конструкционных сталей для гражданского судостроения активными темпами шло в 1960–1970-х годах. Наибольшим опытом обладала Финляндия, которая осуществляла строительство ледоколов и судов ледового класса, в том числе по заказу Советского Союза.

В отечественной промышленности до начала 2000-х годов применялись хладостойкие стали различных классов и уровня легирования: строительные и мостовые стали марок 09Г2С, 10ХСНД, 17Г1С, 15ГФ, 16Г2АФ, и др. [15–18], судостроительные стали с гарантированным уровнем работы (энергии) удара при температуре -40°C , которые поставлялись по ГОСТ 5521–93. Однако характеристики этих сталей уступали зарубежным требованиям по качеству металла, уровню физико-механических свойств, технологичности и другим параметрам. Кроме того, отличался и объем контролируемых свойств.

В полной мере это несоответствие проявилось при проектировании и начале строительства морской ледостойкой платформы для месторождения “Приразломное”. Требования зарубежной нормативно-технической документации, заложенные в этом проекте, существенно превышали

требования ГОСТ 5521–93, а российской промышленностью массово не производились хладостойкие стали с гарантированным уровнем работы (энергии) удара при температуре испытаний – 60°C (категории F¹), которые требовались для верхнего строения платформы.

Повышение хладостойкости и трещиностойкости судостроительных сталей достигалось преимущественно за счет дополнительного легирования никелем в сочетании с хромом и молибденом и совершенствования режимов термической обработки (закалки с отпуском). Однако повышение уровня легирования и использование энергоемких технологических процессов приводило к существенному росту затрат, что особенно проблематично в связи с огромной материалоемкостью конструкций для арктического шельфа.

Так, только для строительства опорной части (кессона) стационарных добывающих платформ типа “Приразломная” требуется более 70 тыс. т хладостойкой хорошо свариваемой стали повышенной прочности (с нормируемым пределом текучести 315, 355 и 390 МПа). Объем применения хладостойких свариваемых сталей с пределом текучести не менее 355, 390 и 500 МПа на один ледокол составляет от 1000 до 6000 т, на танкер – до 5000 т. Для разведочно-поисковых плавучих самоподъемных буровых платформ, плавучих кранов, применяемых для монтажа секций стационарных платформ в арктических условиях, необходимы стали с гарантированным пределом текучести 500 МПа и выше. В целом, потребность в хладостойких сталях для арктических конструкций, атомных ледоколов, судов ледокольного типа и конструкций береговой инфраструктуры составляет десятки тысяч тонн в год.

Анализ условий эксплуатации конструкций на шельфе северных морей России, выполненный Крыловским научным центром по результатам арктических экспедиций, показал, что для морских нефтегазодобывающих и разведывательных платформ характерно совместное воздействие: низких температур (расчетная температура до -50°C); ветроволновых нагрузок (с июня по октябрь) со скоростью ветра до 47–59 м/с и высотой волны до 15–17 м, вызывающих циклические нагрузки (до 10^7 за период эксплуатации); динамических нагрузок от сейсмического (до 8–9 баллов по шкале Рихтера на шельфе о. Сахалин) и ледового воздействий (тяжелая ледовая обстановка с ноября по март месяц включительно, толщина ровного льда 1.5–2.0 м); повторно-статических и циклических нагрузок, вызванных эксплуатацией нефтебурового оборудования платформ; длитель-

¹ Для судостроительных сталей повышенной и высокой прочности в зависимости от температуры испытаний образцов на ударный изгиб действуют следующие обозначения: А – 0°C , D – -20°C , E – -40°C , F – -60°C .

ное коррозионное воздействие морской воды и льда.

Освоение шельфовых месторождений нефти и газа и создание конструкционных сталей за рубежом началось еще в 50-е годы (в Канаде, Норвегии, Мексиканском заливе, на шельфе Анголы), однако полностью использовать зарубежный опыт в части создания материалов для морских конструкций в России невозможно, поскольку климатические условия эксплуатации конструкций на шельфе российских морей значительно сложнее.

Проблеме предотвращения хрупких разрушений конструкций морских стационарных платформ придавалось большое значение с самого начала освоения бассейнов северных морей, и формулировка наиболее жестких требований к хладостойкости конструкционных сталей, по-видимому, обеспечила отсутствие отрицательного опыта подобных разрушений. Факторами, объективно увеличивающими опасность хрупких разрушений морских стационарных платформ по отношению к судовым конструкциям, являются: использование элементов больших толщин (до 50–70 мм для плоских и ферменных конструкций, до 150 мм – для реек самоподъемных буровых установок), а также повышение прочности используемых сталей. Однако практический опыт успешной эксплуатации был накоплен лишь для открытых морских бассейнов (Северное и Норвежское моря) с минимальными (расчетными) температурами эксплуатации не ниже -10°C , а также для конструкций, установленных в море Бофорта ($T_p = -20^{\circ}\text{C}$). Необходимость освоения месторождений бассейна Арктики, где температуры достигают $-45\text{...}-50^{\circ}\text{C}$ (Печерское море), и дальневосточных морей ($-35\text{...}-40^{\circ}\text{C}$) потребовала особого подхода к созданию хладостойких сталей.

За рубежом для ледоколов и морских сооружений применялись высокопрочные стали марок STE 690, NAXTRA–70 фирмы Тиссен; японские стали N-Tuf, HT60, HT80; стали типа HSLA (США); шведские стали типа OX; стали типа RAEXE POLAR (Финляндия) и др. [19]. Наиболее известными марками строительных сталей за рубежом являются стали марок HSLA и A537 (США), Grade 50 (Англия), HSB55 (Германия), Welten 80 (Япония) с гарантированными пределом текучести от 335 до 500 МПа и хладостойкостью от -10 до -60°C [20, 21]. В отличие от российских, это, как правило, марганцевые стали с содержанием углерода не более 0.18% с небольшими добавками никеля (0.1–0.6%), меди (0.1–0.3%), микролегированные ниобием, ванадием и титаном совместно или раздельно.

Несмотря на высокую надежность разработанные хладостойкие конструкционные стали отечественного производства к началу 21 века были неконкурентоспособны по отношению к зару-

бежным аналогам по экономическим причинам. Фактически это привело к вытеснению отечественных производителей металлопродукции, как это произошло в проектах “Сахалин-1” и “Сахалин-2”, и передаче проектирования зарубежным компаниям, использующим свои спецификации на материалы, часто не отвечающие требованиям надежной эксплуатации при предельно тяжелых условиях арктического шельфа России.

Устранению этого несоответствия и были посвящены все дальнейшие работы ученых-металлологов и практиков-технологов металлургических заводов в 2000–2020-х годах по освоению технологий производства нового поколения хладостойких судостроительных сталей в России, которые и рассматриваются в настоящем обзоре.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Основные требования к судостроительным сталям в настоящее время нормируются ГОСТ Р 52927–2015 [22] и базируются на требованиях Российского морского регистра судоходства (РМРС), которые, в свою очередь, скоординированы с требованиями Международной ассоциации классификационных обществ (IACS). Эти требования в основном были сформулированы к середине 60-х годов, а в последние годы существенно переработаны и дополнены применительно к условиям эксплуатации морской техники в экстремальных условиях.

Для строительства судов, ледоколов и морских технических сооружений, эксплуатирующихся при низких температурах, в соответствии с требованиями IACS, “Правилами классификации и постройки морских судов” (часть XIII “Материалы”) [23] и “Правилами классификации, постройки и оборудования плавучих буровых установок и морских стационарных платформ” [24] РМРС в настоящее время применяются стали нормальной, повышенной и высокой прочности с гарантированным пределом текучести от 235 до 500 МПа и нормируемыми значениями работы удара на образцах с острым надрезом при температурах испытаний от -20 до -60°C (категорий хладостойкости D, E и F), поставляемые по ГОСТ Р 52927–2015.

Стали более высокой прочности (категорий 620–960 МПа) поставляются по техническим условиям, согласованным с РМРС.

Стали нормальной прочности (с гарантированным пределом текучести 235 МПа) представлены марганцевыми сталями ($\leq 1.0\%$ Mn) с добавками алюминия, ванадия, титана и/или ниобия для измельчения зерна и могут содержать небольшие добавки никеля (до 0.4%). Содержание углерода в сталях ограничивается значением 0.21% для стали нормальной прочности категории хладостойкости D (испытания при температуре

Таблица 1. Требования [23, 24] к химическому составу судостроительных сталей (в мас. %)

Категория прочности	Сталь нормальной прочности	Сталь повышенной прочности		Сталь высокой прочности	
Категория хладостойкости	A	A–E	F, Arc	A–D	A–D
	B			E–F	E–F
	D			после ТМСП	после QT
	E				
C_{\max}	0.21	0.18	0.16	0.16	0.18
	0.21			0.14	
	0.21				
	0.18				
Mn_{\max}	2.5xC	0.9–1.6	0.90–1.60	1.0–1.7	1.70
	0.80				
	0.70				
	0.60				
Si_{\max}	0.50	0.50	0.50	0.60	0.80
	0.35				
	0.35				
	0.35				
Al_{\min}	0.015	0.015	0.015	0.02	0.018
P_{\max}	0.035	0.035	0.025	0.025	0.025
				0.020	0.020
S_{\max}	0.035	0.035	0.025	0.025	0.015
				0.010	0.010
Cu_{\max}	–	0.35	0.35	0.55	0.50
Cr_{\max}	–	0.20	0.20	0.50	1.50
Ni_{\max}	–	0.40	0.80	2.00	2.00
Mo_{\max}	–	0.08	0.08	0.50	0.70
Nb	–	0.02–0.05	0.02–0.05	0.05	0.06
V	–	0.05–0.10	0.05–0.10	0.12	0.12
Ti_{\max}	–	0.02	0.02	0.05	0.05

–20°C), и значением 0.18% для стали категории E (испытания при температуре –40°C). Для сталей более высоких категорий прочности (повышенной – с пределом текучести 315–390 МПа; высокой – 420 МПа и более) и хладостойкости содержание углерода ограничивается $\leq 0.12\%$ и может быть снижено в зависимости от состояния поставки, а в качестве легирующих элементов используются добавки марганца, никеля, меди и хрома, в небольшом количестве – молибдена.

Содержание вредных примесей (серы и фосфора) в указанных сталях ограничивается: не более 0.005 и 0.010% соответственно. Самые жесткие требования по примесным элементам в российской нормативно-технической документации установлены для хладостойких сталей и сталей улучшенной свариваемости.

Требования к химическому составу судостроительных сталей в соответствии с требованиями “Правил...” РМРС [23, 24] приведены в табл. 1.

Требования к стали для работы при низких температурах (хладостойкая сталь категории F) в “Правилах...” РМРС изложены в специальном разделе. В 2012 г. Российским морским регистром судоходства введены в действие требования к сталям с индексом “Arc” (арктического назначения). Согласно “Правилам...” РМРС, “Arc” – символ, добавляемый к обозначению марки стали, для которой выполнен комплекс испытаний по программе РМРС с целью определения дополнительных характеристик хладостойкости и трещиностойкости, удовлетворяющих соответствующим требованиям, предъявляемым к сталям улучшенной свариваемости. Рядом с индексом “Arc” указывается расчетная (минимальная) температура эксплуатации материала T_d^2 (без знака “минус”),

² T_d – минимальная расчетная температура эксплуатации материала, до которой данная сталь может быть использована для любых конструктивных элементов без ограничений.

Таблица 2. Требования к механическим свойствам сталей

Категория	Предел текучести R_{eH} или $R_{p0.2}$, min, МПа	Временное сопротивление R_m , МПа	Относительное удлинение A_5 , %	Относительное сужение в направлении толщины Z_z , %	Работа удара, KV_T , Дж
				Не менее	
D, E, F32 (Z25, Z35, W), arc Td	315	440–570	22	35	50
D, E, F36 (Z25, Z35, W), arc Td	355	490–630	21	35	50
D, E, F40 (Z25, Z35, W), arc Td	390	510–660	20	35	50
D, E, F420 (Z25, Z35, W), arc Td	420	530–680	19	35	80
D, E, F460 (Z25, Z35, W), arc Td	460	570–720	17	35	80
D, E, F500 (Z25, Z35, W), arc Td	500	610–770	16	35	80
D, E, F620 (Z25, Z35, W), arc Td	620	720–890	15	35	80
D, E, F690 (Z25, Z35, W), arc Td	690	770–940	14	35	80
D, E, F750 (Z25, Z35, W), arc Td	750	800–970	14	35	80
D, E, F890 (Z25, Z35, W), arc Td	890	940–1100	11	35	80
D, E, F960 (Z25, Z35, W), arc Td	960	980–1150	10	35	80

до которой сталь может быть использована для любых конструкционных элементов без ограничений. Принципиальным отличием сталей с индексом “Arc” от сталей категории F является то, что характеристики работоспособности листового проката и сварных соединений из таких сталей должны гарантироваться технологией их производства.

Сталь может поставляться после нормализации (N), контролируемой прокатки (CR), термомеханической обработки (ТМСР) или закалки (с печного или прокатного нагрева) с отпуском (QT, $Q_{пн}T$ соответственно). Следует отметить, что для изготовления хладостойкой стали в настоящее время преимущественно используется термомеханическая обработка или закалка с отпуском. Нормализация, как правило, не позволяет обеспечить хладостойкость при температурах испытания ниже -20°C (для листов толщиной более 40 мм), а при контролируемой прокатке толщина и вовсе ограничена 25 мм.

Современные, общие для всех судокорпусных конструкций, требования по величине работы удара листовой стали с незначительными отклонениями в ту или иную сторону могут быть выражены соотношениями:

$$KV_L [\text{Дж}] \geq 0.1\sigma_{0.2} [\text{МПа}], \quad (1)$$

$$KV_T \geq 0.7 KV_L, \quad (2)$$

где KV_L , KV_T – работа удара при температуре испытаний, полученная на образцах, вырезанных вдоль и поперек направления проката, соответственно.

В части установления норм на работу удара “Правила...” РМРС гармонизированы с аналогичными системами выбора материалов конструкцией морской техники других классификационных обществ и национальных стандартов. Основные отличия “Правил...” РМРС от этих документов связаны с необходимостью обоснования выбора материалов для расчетных температур ниже -30°C , характерных для арктических и дальневосточных морей России.

Требования к механическим свойствам хладостойких сталей, в том числе с индексом “Arc”, в соответствии с ГОСТ Р 52927–2015 и техническими условиями, согласованными РМРС, представлены в табл. 2.

Требования к величине работы удара превышают соответствующие требования “Правил...” РМРС и зарубежных стандартов.

Дополнительные требования по пластичности устанавливаются для Z – сталей: относительное сужение Z на образцах, вырезанных в направлении толщины листа, должно быть более 25 (Z25) или 35 (Z35) %.

Основным фактором, вызывающим образование слоистых разрывов, является наличие в листах неметаллических включений типа MnS, реже SiO_2 , Al_2O_3 в виде малодеформированных лепестков или сильнодеформированных пластин. Кроме того, при аттестационных испытаниях металла, проводимых его производителем для получения свидетельства о признании РМРС, предусматриваются испытания на склонность стали к деформационному старению (контроль работы удара KV на продольных или поперечных образцах после де-

Таблица 3. Требования к критическим температурам $T_{к6}$ и NDT к сталям с индексом “Arc” [23, 24]

Толщина проката, мм	NDT, °C					$T_{к6}$, °C				
	Arc20	Arc30	Arc40	Arc50	Arc60	Arc20	Arc30	Arc40	Arc50	Arc60
25–30	–35	–45	–55	–65	–75	–20	–30	–40	–50	–60
31–40	–40	–50	–60	–70	–80	–5	–15	–25	–35	–45
41–50	–45	–55	–65	–75	–85	+ 5	–5	–15	–25	–35
51–60	–50	–60	–70	–80	–90	+ 5	0	–10	–20	–30
Более 60	–50	–60	–70	–80	–90	+ 5	0	–5	–10	–15

Таблица 4. Требования к значениям CTOD для ОМ и ЗТВ к сталям с индексом “Arc” [23, 24]

Толщина, мм	CTOD при T_d , мм, не менее									
	ОМ					ЗТВ				
	F_{32W}^{Arc} F_{36W}^{Arc}	F_{40W}^{Arc} F_{420W}^{Arc}	F_{460W}^{Arc} F_{500W}^{Arc}	F_{620W}^{Arc}	F_{690W}^{Arc}	F_{32W}^{Arc} F_{36W}^{Arc}	F_{40W}^{Arc} F_{420W}^{Arc}	F_{460W}^{Arc} F_{500W}^{Arc}	F_{620W}^{Arc}	F_{690W}^{Arc}
25–30	0.15	0.15	0.20	0.20	0.25	0.10	0.10	0.10	0.15	0.20
31–35	0.15	0.15	0.20	0.20	0.25	0.10	0.15	0.15	0.20	0.25
36–50	0.20	0.20	0.25	0.25	0.30	0.10	0.15	0.15	0.20	0.25
51–70	0.20	0.25	0.30	0.30	0.35	0.15	0.20	0.20	0.25	0.30
Более 70	0.25	0.25	0.30	0.35	0.35	0.15	0.20	0.20	0.25	0.30

формации и изотермической выдержки при температуре 250°C).

В качестве характеристик работоспособности для основного металла используются температуры вязко-хрупкого перехода, определяемые на крупногабаритных пробах – $T_{к6}^3$, DWTT⁴, нулевой пластичности NDT⁵, а также критическое раскрытие в вершине трещины CTOD для основного металла и сварных соединений.

Требования к характеристикам хладостойкости стали с индексом “Arc” по критическим температурам $T_{к6}$ и NDT представлены в табл. 3, к трещиностойкости по критерию критического раскрытия в вершине трещины CTOD при температуре T_d для основного металла (ОМ) и металла зоны термического влияния (ЗТВ) – в табл. 4.

³ $T_{к6}$ – критическая температура хрупкости (вязко-хрупкого перехода), при которой в изломе образца натурной толщины с концентратором в виде надреза при трехточечном статическом изгибе до разрушения наблюдается не менее 70% волокнистой составляющей.

⁴ DWTT – критическая температура хрупкости (вязко-хрупкого перехода), соответствующая 70% волокнистой составляющей в изломе образца натурной толщины с острым надрезом, разрушаемого при ударном нагружении со скоростью 5–8 м/с (испытании падающим грузом).

⁵ NDT – критическая температура хрупкости (“температура нулевой пластичности”), определяемая как максимальная температура, при которой происходит разрушение образца стандартных размеров с хрупкой наплавкой и инициирующим трещину надрезом при ударном нагружении.

Необходимость применения хладостойких сталей различной категории прочности определяется районом эксплуатации и типом платформы: плавучие (ПБУ – полупогружные, самоподъемные), МСП – гравитационные (стационарные) с опорой на морское дно, буровые (ограниченный период эксплуатации) или добывающие (круглогодичная эксплуатация).

Выбор основного металла корпусных конструкций осуществляется в зависимости от толщины, значения расчетной температуры и ответственности рассматриваемого узла (тяжести последствий при разрушении), определяемой категорией узла (специальные, основные или второстепенные) или группой связи (для буровых установок). Листовой прокат и его сварные соединения должны пройти сертификацию на соответствие требованиям РМРС, а поставщик должен иметь одобрение РМРС на производство стали, что регламентировано процедурами, гармонизированными с международными требованиями.

Результаты сертификационных испытаний судокорпусных сталей, поставляемых ранее по ГОСТ 5521–93, показали, что достижение заданных требований по трещиностойкости для металла сварных соединений из этих сталей представляет крайне сложную задачу.

В связи с невозможностью проведения высокого отпуска сварных конструкций из-за больших габаритов нагреваемого металла в зоне тер-

мического влияния при сварке должно минимизироваться изменение физических и механических свойств стали, особенно коррозионно-механической прочности.

В работе [25] выявлены основные структурные факторы, определяющие уровень трещиностойкости сварного соединения из низколегированной стали. Установлена тенденция к повышению значений $CTOD_{ЗТВ}$ по мере измельчения исходного аустенитного зерна и уменьшения объемной доли бейнита реечной морфологии на крупнозернистом участке ЗТВ сварного соединения.

С целью повышения гарантируемого уровня трещиностойкости металла в зоне термического влияния сварного соединения необходимо существенное снижение твердости металла в ней за счет уменьшения (на 20–30%) значений углеродного эквивалента $C_{эқв}$ и параметра трещиностойкости при сварке $P_{см}$, которые выступают косвенными показателями свариваемости [26, 27]:

$$C_{эқв} = C + \frac{Mo + Cr + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} + \frac{Mn}{6}, \% \quad (3)$$

$$P_{см} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn + Cr + Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B, \% \quad (4)$$

Снижение содержания углерода, марганца, хрома, молибдена в сочетании с регламентированным содержанием микролегирующих элементов обеспечивает за счет снижения закаливаемости минимальное повышение твердости в ЗТВ сталей повышенной и высокой прочности, что уменьшает склонность к образованию холодных трещин. При этом снижение содержания карбидообразующих элементов в сочетании с пониженным содержанием углерода способствует гомогенизации аустенита при высокоскоростном нагреве под сварку, повышению химической однородности в ЗТВ сварного соединения и однородности протекания фазовых превращений в процессе охлаждения после сварки.

Хладостойкость стали, как известно, определяется состоянием границ зерен, наличием примесей внедрения и их взаимодействием с дислокациями, выделением избыточных фаз, размером зерна. С этой точки зрения для стали всех категорий прочности важными являются все технологические переделы — выплавка, горячая пластическая и термическая обработки.

Резко отрицательное влияние на хладостойкость оказывают сера, фосфор и примеси внедрения: водород, кислород и азот. С увеличением содержания серы растет количество сульфидных включений, играющих роль концентраторов напряжений, возрастает анизотропия ударной вязкости [28]. Охрупчивающее влияние фосфора

сказывается в обогащении им межзеренных границ из-за сильной ликвации, а также из-за образования концентраторов напряжений — фосфидной эвтектики. Азот, блокируя дислокации, также охрупчивает сталь. Наиболее опасным следствием наличия азота в низколегированной стали является снижение ударной вязкости, повышение порога хладноломкости, а также проявление склонности к деформационному старению, поэтому его содержание ограничивают величиной 0.008%. Качество стали по содержанию вредных примесей (серы, фосфора), неметаллических включений и газов важное значение имеет и для обеспечения хорошей свариваемости, в том числе при пониженных (до -20°C) температурах окружающего воздуха при сварке корпусных конструкций в открытых доках.

При создании хладостойких сталей последнего поколения в металлургических технологиях были реализованы: снижение содержания углерода, снижение степени сегрегаций в непрерывнолитом слябе, повышение чистоты стали от вредных примесей (серы, фосфора), примесей цветных металлов, газов и неметаллических включений, глобуляризация сульфидных включений.

Поскольку упрочнение за счет измельчения элементов структуры — единственный способ одновременного повышения прочности и сопротивления хрупким разрушениям, при создании хладостойких сталей необходимо использовать технологические процессы, обеспечивающие формирование высокодисперсных структур. Наиболее значительное повышение дисперсности структуры на микро- и мезоуровне может быть достигнуто при пластической деформации в результате повышения плотности дислокаций, самоорганизации дислокационных структур и формирования разориентированных микрообластей [29–32].

В соответствии с установленными Холлом и Петчем, развитыми Рыбиным, Трефиловым, Мильманом, Фирстовым и другими учеными закономерностями, повышение предела текучести $\sigma_{0.2}$ определяется вкладом твердорастворного упрочнения атомами углерода (σ_c), легирующих элементов замещения (σ_z) и вкладами от различных элементов тонкой структуры (частиц σ_q , дислокаций σ_d , большеугловых $\sigma_{буг}$ и малоугловых границ $\sigma_{муг}$), а понижение температуры хрупко-вязкого перехода $T_{пер}$ низкоуглеродистой стали зависит от размера структурного элемента на микро- и субмикроуровне:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \sigma_c + \sigma_z + \sigma_{муг} + \sigma_{буг} + \sigma_q + \sigma_d; \quad (5)$$

$$T_{пер} = A - B \ln d^{-1/2}, \quad (6)$$

где σ_0 — напряжение трения решетки, d — размер “эффективного” зерна или субзерна, A , B — постоянные металла.

Основной вклад в упрочнение низкоуглеродистых сталей с экономным легированием вносят границы раздела и дислокации, их плотность может регулироваться при реализации контролируемых режимов пластической деформации. Необходимым условием является измельчение зерна за счет микролегирования ванадием, ниобием и/или титаном, введением алюминия.

Вязко-хрупкий переход связан со снижением энергоемкости процесса разрушения и обусловлен приростом предела текучести при низких температурах, а также трансформацией микромеханизма разрушения. Когда запас пластичности в металле оказывается недостаточным из-за наличия различных дефектов, реализуются условия локального микроскола.

При хрупком разрушении сначала возникает очаг хрупкого излома — микротрещина, которая постепенно развивается до критических размеров. На второй стадии, которая и является самой опасной, происходит лавинообразное распространение трещин в конструкции. Важнейшим качеством стали, определяющим ее работоспособность при низкой температуре, является способность к пластическому деформированию при минимальных рабочих температурах и торможению всегда имеющихся в конструкции микротрещин.

В работах Завьялова, Крошкина, Сахина, Горынина и других ученых было показано, что сталь, имеющая волокнистое строение излома после разрушения крупногабаритных проб, значительно менее склонна к хрупким разрушениям и развитию в ней трещин, чем сталь с кристаллическим изломом. Установлено [33], что при температурах выше верхнего порога хрупкости, когда излом является полностью волокнистым, количество деформированных слоев зерен исчисляется десятками, а когда излом становится полностью кристаллическим, количество деформированных слоев зерен резко снижается и при температуре ниже порога хрупкости исчисляется единицами. Это обуславливает значительное различие в механической энергии, затрачиваемой на деформацию зерен, и как следствие — резкое различие в сопротивлении стали возникновению и развитию трещин. В связи с этим волокнистое строение излома при минимально возможных температурах эксплуатации является одним из надежных критериев работоспособности конструкционной стали. Поэтому для оценки качества судостроительной стали в России обязательным условием являются испытания на статический изгиб при низких температурах на крупногабаритных пробах для определения вязко-хрупкого перехода, а при сдаточных испытаниях — испытания при комнатной температуре с оценкой доли волокнистой составляющей в изломе (для судостроительных сталей в зависимости от категории прочности нормируется от 65 до 90%).

Необходимо отметить, что в подавляющем большинстве исследований эффективность методов повышения хладостойкости материала: измельчение структуры, легирование никелем или другими атомами замещения, снижение содержания S, P и примесей внедрения (N, O), контролируется исключительно по изменениям температурных зависимостей ударной вязкости. При сдаточных испытаниях определением работы удара по сути оценивается однородность качества металла и воспроизводимость технологии [34].

Крайне мало работ, в которых систематически анализируется влияние различных факторов на параметры трещиностойкости или результаты определения критических температур вязко-хрупкого перехода по другим методикам, предусматривающим испытания полнотолщинных проб. Недостаточно разработаны и физические представления о механизмах изменения вязкости и хладостойкости при воздействии различных факторов.

В литературе наиболее известна формулировка локального критерия хрупкого разрушения в следующем виде (схемы Давиденкова, Копельмана, Мешкова [2, 6]):

$$\sigma_{\max} \geq S_c, \quad (7)$$

где σ_{\max} — максимальное главное напряжение; S_c — температурнезависимая характеристика материала — истинное напряжение отрыва.

При обосновании этого критерия принимается, что величина S_c соответствует напряжениям распространения так называемой “гриффитовской” микротрещины, образовавшейся в объеме зерна, через структурный барьер в соседнее зерно. В такой схеме условие хрупкого разрушения определяется единственным структурно-чувствительным фактором — размером зерна (или размером элемента субструктуры), определяющим эффективную длину скопления дислокаций перед структурным барьером.

Более сложный критерий разрушения, учитывающий критические условия зарождения, страгивания и распространения микротрещины, предложен и экспериментально подтвержден в [35, 36]. Формулируемые здесь условия разрушения содержат ряд структурно-чувствительных параметров.

В основе металловедческих подходов к созданию хладостойких конструкционных сталей лежат достаточно подробно изученные за последние 10–15 лет взаимосвязи между легированием, кинетикой фазовых превращений, термомодеформационными режимами горячей пластической деформации, параметрами ускоренного охлаждения, закалки, высокотемпературного отпуска, с одной стороны, и формирующейся структурой, механическими свойствами, характеристиками работоспособности, с другой стороны. Этими вопросами применительно к конструкционным сталям за-

нимались ЦНИИ конструкционных материалов “Прометей” (с 70-х годов прошлого века как отраслевой институт судостроения), ЦНИИ Черной металлургии им. И.П.Бардина, Институт физики металлов УрО РАН, ЦНИИПСК им. Мельникова, Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН и некоторые другие коллективы [37–43].

В результате были предложены принципы легирования и разработаны технологии производства листового проката из судостроительных категорий прочности 235–690 МПа толщиной до 70 мм [43, 44] и трубных с пределом текучести не менее 500–690 МПа [45] толщиной до 35 мм хладостойких сталей, изложенные ниже.

Наличие в стали углерода, являющегося упрочняющим элементом и образующего с ферритом твердый раствор внедрения, приводит к снижению подвижности дислокаций и, как следствие, к повышению прочности стали и увеличению ее склонности к хрупкому разрушению. Углерод понижает величину ударной вязкости и повышает порог хладноломкости [46]. С повышением содержания углерода увеличивается закаливаемость стали в ЗТВ, проявляющаяся в увеличении твердости, и связанная с этим опасность появления холодных трещин сварных соединений.

Учитывая необходимость обеспечения высокой свариваемости, максимальное содержание углерода в хладостойких сталях для арктических конструкций не должно превышать 0.10–0.12%, а содержание легирующих элементов должно быть минимально возможным. Для листового проката, изготавливаемого термомеханической обработкой, целесообразно ограничение содержания углерода до 0.05–0.07% для марганцевых и марганцево-никелевых сталей и до 0.07–0.10% для хромоникельмолибденовых сталей, обязательно микролегирование ванадием, ниобием и титаном по отдельности или в комбинации, при этом их суммарное содержание не должно превышать 0.12%, раскисление алюминием для измельчения зерна.

Ограничение по содержанию углерода создает известные трудности в получении высокой прочности конструкционной стали, предписывая компенсацию снижения вклада углерода в упрочнение соответствующим легированием, применением контролируемой прокатки, термомеханической обработки и др.

Очевидно, что с понижением содержания углерода роль ферритной составляющей в упрочнении и обеспечении других свойств стали возрастает, так как при этом снижается содержание карбидной фазы, повышается количество растворенных в феррите карбидообразующих элементов.

В связи с этим приобретает особое значение и легирование стали, которое должно обеспечить получение необходимых свойств феррита – высо-

кой прочности, пластичности, ударной вязкости, сопротивления хрупкому разрушению и др. [47].

Легирование стали марганцем, медью, кремнием несколько повышает прокаливаемость, а также прочность феррита. Однако эффективность применения марганца в качестве легирующего элемента для низкоуглеродистой стали большой прочности не имеет перспективы вследствие [33]: резкого увеличения чувствительности к перегреву уже при содержании марганца около 1%; значительного развития склонности к отпускной хрупкости при концентрации марганца свыше 1.5% в сочетании с неизбежным наличием в стали фосфора; высокого взаимодействия марганца с футеровкой печи и образования, в противовес известному десульфуризирующему действию малых его добавок, большого количества неметаллических включений, способствующих развитию анизотропии механических свойств. Кремний вызывает значительное искажение кристаллической решетки α -железа и увеличивает сопротивление движению дислокаций, повышает твердость феррита и усиливает склонность к хрупкому разрушению.

Все основные легирующие элементы замещения судостроительных сталей – Cr, Ni, Mo, V, Mn, Ti относятся к α -переходным металлам 4 и 5 периодов периодической системы элементов Менделеева. Григоровичем [48] рассмотрена возможность построения теории, объясняющей структуру металла, на основе модели коллективизированных валентных электронов, взаимодействующих с кристаллической решеткой, и образования направленных связей подвалентными электронами внешних оболочек ионов. Коллективизированные электроны осуществляют металлическое взаимодействие атомов в первой координационной сфере в направлениях $\langle 100 \rangle$. На металлическое взаимодействие ионов с коллективизированными электронами, которое обуславливает пластичность и вязкость стали, накладываются более жесткие, направленные вдоль ребер куба ковалентные связи, которые могут при значительном перекрытии орбиталей приводить к охрупчиванию металла. Многовалентные элементы с ортогональной конфигурацией d - или p -электронов в твердых растворах (молибден, ванадий, хром, кремний и др.), усиливая ковалентную компоненту межатомной связи, понижают сопротивление хрупким разрушениям [48, 49].

Авторы работы [50] отмечают, что, подавляя ковалентные связи в ОЦК-решетке определенным легированием и формируя субструктуру в кристаллической подсистеме, можно получать высокую пластичность при низких температурах деформации. Ковалентная составляющая может быть существенно ослаблена путем введения эле-

ментов со сферической конфигурацией оболочки подвалентных электронов.

В первую очередь, для легирования хладостойких сталей должно быть отдано предпочтение элементам со сферической конфигурацией подвалентных электронов. Одним из наиболее перспективных элементов среди рассмотренных выше является никель. Не снижая электронной концентрации при переходе в твердый раствор железа, никель заменяет ковалентные жесткие обменные связи металлическими, что, по-видимому, обуславливает его известное влияние как элемента, повышающего сопротивление хрупким разрушениям. Также влияние никеля определяется еще и тем, что он ослабляет взаимодействие дислокаций с атомами внедрения и сопротивление кристаллической решетки движению свободных дислокаций, приводя к повышению пластичности и трещиностойкости стали [51]. В сталях повышенной прочности его содержание не превышает 0.8%, а в хладостойких судостроительных сталях высокой прочности может достигать 2–3%.

При растворении в железе нескольких элементов их действие, как правило, не суммируется, еще в большей степени действие элементов усложняется, когда превращения в твердом растворе определяются также возможностью образования карбидной фазы и ее природой.

Можно считать, что в низкоуглеродистых низколегированных улучшаемых сталях кремний, марганец и никель входят в состав феррита. Медь малорастворима в феррите, однако ее растворимость повышается в присутствии никеля [52]. Молибден и хром, как правило, частично входят в состав карбидной фазы и легируют феррит, а ниобий, ванадий и титан практически целиком связаны в специальные карбиды. Молибден эффективно повышает устойчивость карбидной фазы и, следовательно, отпускостойкость стали. Самое же благоприятное воздействие молибдена состоит в ослаблении отпускной хрупкости при улучшении конструкционных сталей. Для обеспечения хорошей свариваемости содержание легирующих элементов и в первую очередь углерода и хрома в стали необходимо ограничивать.

Влияние микролегирующих добавок проявляется в основном в твердом состоянии при образовании растворов внедрения или замещения, воздействии на степень дисперсности зерен и неметаллических включений, на строение границ зерен, тонкую структуру и нейтрализацию влияния вредных примесей.

Ванадий и ниобий как микролегирующие элементы по их влиянию достаточно близки и образуют однотипные карбиды и нитриды. Вместе с тем карбидообразующая способность у ниобия выше, чем у ванадия.

Карбонитриды ниобия растворяются в аустените в намного большем количестве и при более низких температурах, чем карбиды ванадия. Ниобий оказывает благоприятное влияние на свойства стали, поскольку способствует формированию мелкого зерна в прокате за счет подавления рекристаллизации аустенита перед $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением [53–57].

Частицы карбонитридов ванадия более дисперсны, поскольку выделяются при относительно низкой температуре и обеспечивают упрочнение микролегированной стали за счет дисперсионного твердения. Введение ванадия в количестве (0.05–0.20%) повышает прочностные свойства стали на 10–13%, как в горячекатаном состоянии, так и после закалки и отпуска [58–61]. Ванадий является очень эффективным элементом для сдерживания статической рекристаллизации.

При одновременном действии двух факторов — измельчения зерна и дисперсионного твердения за счет исключительно мелких и равномерно распределенных частиц второй фазы — может быть достигнуто значительное упрочнение при вводе сравнительно небольших количеств микролегирующих элементов [58, 61].

Для получения требуемых свойств хладостойких сталей обычно используют комплексное легирование в пределах, допустимых требованиями РМРС, с учетом выбранной технологии изготовления.

Принципы легирования хладостойких судостроительных низколегированных сталей с пределом текучести не менее 235–460 МПа заключаются в следующем:

- понижение содержания углерода (до 0.05–0.07 мас. %, особенно при использовании термомеханической обработки (ТМО)) для обеспечения высокой пластичности, вязкости и хладостойкости, снижения объемной доли карбидной фазы;

- использование для создания сталей с гарантированным пределом текучести 235–315 МПа марганцевой композиции легирования, 355–460 МПа — марганцево-никелевой композиции легирования;

- легирование марганцевых сталей марганцем в количестве 0.6–1.6 мас. %, марганцево-никелевых сталей — в количестве 0.9–1.6 мас. %;

- введение малых добавок никеля (0.10–0.40 мас. %) в сталях с ферритно-перлитной структурой для повышения вязкости и хладостойкости;

- введение малых добавок никеля и меди (в сумме до 0.6–1.0 мас. %) и молибдена (до 0.10 мас. %) в стали с ферритно-бейнитной структурой для обеспечения доли бейнита не менее 30–50%, повышения вязкости и хладостойкости, предотвра-

шения роста зерна и формирования феррита по границам зерен в зоне термического влияния сварного соединения;

– микролегирование ванадием и ниобием в количестве не более 0.03–0.06 мас. % каждого, реже – титаном в количестве не более 0.012–0.015 мас. %, позволяющими контролировать размер зерна в процессе нагрева и горячей пластической деформации, в процессе самоотпуска после ускоренного охлаждения при ТМО, а также при сварке;

– обеспечение чистоты стали по содержанию серы (не более 0.005 мас. %), фосфора (не более 0.010 мас. %), азота (не более 0.008 мас. %), неметаллических включений (не более 2 номера по ГОСТ 1778).

В высокопрочных экономнолегированных хладостойких сталях (с пределом текучести не менее 500–960 МПа), предназначенных для работы в Арктике, должно быть снижено содержание углерода до $C \leq 0.12\%$, а в ряде случаев – ниже 0.10% для исключения хрупких разрушений и повышения свариваемости при строительстве и монтаже. Компенсировать упрочняющее влияние углерода следует комплексным легированием никелем, хромом, медью и молибденом (с добавками марганца) и микролегированием. При этом химический состав стали должен гарантировать формирование бейнитной или бейнитно-мартенситной структуры высокопрочной стали в достаточно широком интервале скоростей охлаждения, что позволит обеспечить отсутствие продуктов диффузионного ферритно-перлитного превращения по всей толщине листового проката (важно для толстолистового проката).

С этой точки зрения необходимо учитывать влияние горячей пластической деформации в аустенитной области на фазовые превращения, поскольку современные высокопрочные хладостойкие экономнолегированные стали изготавливаются преимущественно закалкой с прокатного нагрева с высокотемпературным отпуском (ЗПН + О), для наиболее ответственных конструкций предпочтительно использование закалки с печного нагрева с отпуском.

К настоящему моменту в России разработана серия экономнолегированных хладостойких сталей с индексом “Arc” с гарантированным пределом текучести 355, 390, 420, 460, 500, 620, 690, 750 МПа, осуществляется разработка сталей с гарантированным пределом текучести 890 и 960 МПа в соответствии с требованиями “Правил...” РМРС для проектирования и строительства судов ледового плавания, научно-исследовательских судов, ледоколов, в том числе повышенной мощности, и морских платформ различных типов.

Во многом этому способствовал ряд значительных технических преобразований, произо-

шедших в отечественной металлургической промышленности за последние 10–20 лет и позволивших обеспечить совершенствование технологии производства хладостойких судостроительных, трубных и строительных марок стали. В первую очередь, это касается технологий выплавки и прокатки.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Выплавка хладостойких сталей производится в конвертерных или электродуговых печах с раскислением и вакуумной дегазацией, модифицированием кальцием и другими элементами.

Применение внепечной обработки металла с точки зрения резкого снижения вредных примесей и газов в металле, модифицирования неметаллических включений, а также защита жидкого металла от вторичного окисления в процессе разлива позволяет получить листовую сталь с высоким уровнем пластичности в направлении толщины листа и гарантировать отсутствие слоистых разрушений в процессе сварки Т-образных соединений.

В работе [62] установлено, что на работу удара, прочностные характеристики и относительное удлинение при одноосном растяжении образцов, изготовленных в направлении толщины листа из судостроительной стали, влияют морфология и распределение неметаллических включений, имеющих металлургическую природу. Крупные включения и их скопления длиной более 150 мкм облегчают процесс разрушения, приводя к появлению расщеплений и понижению уровня работы удара и пластичности при испытании на растяжение, в том числе в Z-направлении.

Причинами снижения работы удара и относительного сужения в направлении толщины листа низкоуглеродистой низколегированной стали служат также наличие химической неоднородности в структуре листов из-за недостаточной проработки структуры в процессе горячей пластической деформации при ТМО и наследование осевой рыхлости и химической неоднородности исходного сляба.

Появление недопустимых расщеплений в изломах образцов натурной толщины при статических и динамических испытаниях обусловлено наличием в листовом прокате слоистой неоднородной структуры и протяженных границ раздела [63, 64]. В ферритно-перлитных сталях такими границами являются границы между ферритом и перлитными колониями, вытянутыми в направлении прокатки, в ферритно-бейнитных сталях – границы между ферритными полосами и вытянутыми областями речного бейнита типа видман-

штедтовой структуры. Зарождаясь на границах раздела, трещины могут распространяться как по границам, так и по телу зерен феррита, примыкающих к таким границам.

Изменение режима термомеханической обработки стали с ферритно-перлитной и ферритно-бейнитной структурой с целью обязательного измельчения зерна при динамической и первичной статической рекристаллизации в γ -области позволяет получить плотный вязкий без значительных расщеплений излом образцов при статических и динамических испытаниях.

Таким образом, при создании хладостойких судостроительных сталей важно учитывать не только соотношение структурных составляющих, но и их морфологическое подобие, что способствует формированию смеси структурных элементов с приблизительно одинаковыми размерными и морфологическими признаками. Были сформулированы общие принципы выбора оптимальной структуры низкоуглеродистой хладостойкой свариваемой стали, обладающей высокой устойчивостью к воздействию статических, динамических и циклических нагрузжений и коррозионной среды:

- морфологическое подобие структурных составляющих (размер зерен, субзерен, плотность дислокаций, дисперсность карбидной фазы);
- повышение дисперсности структуры аустенита и превращенной структуры;
- исключение формирования протяженных границ раздела в стали со смешанной структурой и протяженных пластинчатых карбидов на них.

Эта задача решается как за счет выбора химического состава, позволяющего в достаточно широком интервале варьировать скорости охлаждения без изменения характера протекания фазовых превращений, так и путем последовательного измельчения структуры на каждом этапе технологической цепочки.

По характеру структурного отклика на термомеханическое воздействие можно выделить четыре эффекта:

- 1) измельчение аустенитного зерна за счет динамической рекристаллизации при горячей пластической деформации в высокотемпературной области (выше температуры рекристаллизации);
- 2) создание развитой субструктуры в аустените за счет фрагментации и полигонизации при пластической деформации при температурах ниже пороговой температуры рекристаллизации на 100–250°C;
- 3) формирование дисперсных конечных структур за счет фазового превращения в заданной области в процессе охлаждения;
- 4) формирование развитой субзеренной структуры в конечной (превращенной) фазе при пла-

стической деформации ниже температуры A_{r3} (для сталей с ферритно-перлитной структурой).

Структурное состояние деформированного аустенита во многом определяет процессы структурообразования при последующем фазовом превращении. Было установлено, что в случае деформации исходного аустенита в кристаллографическом спектре увеличивается доля малоугловых разориентировок, что можно объяснить фрагментацией аустенита и наследованием малоугловых разориентировок деформационного происхождения [65, 66]. Горячая пластическая деформация в области фрагментации аустенита приводит к увеличению количества дислокационных границ во внутреннем объеме областей бейнитного феррита. Средние размеры структурных элементов, образованных такими границами, уменьшаются после предварительной деформации со степенью $\epsilon = 30\%$ при температуре 900°C от ~2 до 0.5–0.6 мкм, границы реек бейнита и мартенсита искривляются, что препятствует образованию протяженных пластинчатых карбидов.

Для разработки режимов термомеханической обработки, обеспечивающих максимально возможное измельчение зеренной и субзеренной структуры низкоуглеродистых сталей, предшествующими исследованиями была получена детальная информация о влиянии размера исходного аустенитного зерна и степени его фрагментации на кинетику фазового превращения, тип и количественные характеристики формирующихся ферритных, ферритно-бейнитных и бейнитно-мартенситных структур [67, 68].

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ЗЕРНА ПРИ НАГРЕВЕ И ПРОТЕКАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ И СТАТИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АУСТЕНИТЕ ХЛАДОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Основное влияние на процессы роста зерна аустенита при нагреве и процессы рекристаллизации в низко- и экономнолегированных судостроительных сталях оказывают микролегирующие элементы. Ниобий в количестве 0.02% эффективно замедляет рост зерна и обеспечивает получение мелкозернистой стали (номер 9–11 по ГОСТ 5639) – рис. 1.

Большие количества ниобия не столь эффективны, но усиливают дисперсионное твердение. Для получения такого же эффекта упрочнения содержание ванадия должно быть в 2–3 раза выше количества ниобия.

В типичных условиях прокатки добавка в низкоуглеродистую сталь уже 0.03% ниобия полностью подавляет рекристаллизацию аустенита при температурах около 950°C. По сравнению с мик-

родобавками ванадия, ниобий при меньшем количестве обеспечивает торможение рекристаллизации аустенита при более высоких температурах прокатки.

Микролегирование карбонитридообразующими элементами, особенно ниобием и титаном, препятствует динамической и метадинамической рекристаллизации и способствует снижению ее интенсивности [53]. Это воздействие отмечается уже при температуре 1000–1100°C [70], но наиболее сильно оно проявляется при температурах ниже 950°C. Процессы выделения карбонитридов ниобия и титана значительно ускоряются под влиянием деформации аустенита. Инициированное деформацией выделение карбонитридных фаз наиболее интенсивно протекает при 925–875°C. Именно в этом интервале резко замедляется рекристаллизация сталей, микролегированных ниобием или титаном, относительно скорости процесса в нелегированной стали.

В низколегированной марганцевой стали, содержащей 0.03% ниобия, при температуре деформации 1000°C для различных степеней деформации от 20 до 80% наблюдается формирование динамически рекристаллизованного аустенитного зерна со средним диаметром 14–15 мкм (рис. 2а).

После деформации со степенью 20% при температуре 950°C формируется около 25% нерекристаллизованных аустенитных зерен (рис. 2б), при температуре 900°C – следы динамической рекристаллизации полностью отсутствуют (рис. 2в). Полное прохождение динамической рекристаллизации при температурах 900–950°C наблюдается при степени деформации не менее 80% (рис. 2г), что недостижимо при прокатке.

В табл. 5 представлены температурные интервалы протекания рекристаллизационных процессов в низколегированной марганцевой стали, микролегированной ниобием, при реализуемых в промышленных условиях степенях деформации 15–20% за проход (табл. 5).

В хромоникельмедьмолибденовой стали в условиях дробной горячей прокатки процессы динамической и, следовательно, метадинамической рекристаллизации маловероятны, а основным механизмом формирования мелкозернистой структуры аустенита является статическая рекристаллизация в паузах между последовательными деформациями [55, 72].

Для высокопрочной хромоникельмедьмолибденовой стали замена ванадия на ниобий способствует получению в результате горячей прокатки более однородной и мелкодисперсной структуры аустенита за счет ряда позитивных эффектов: а) ограничение роста зерен при нагреве заготовки под прокатку; б) сдерживание динамической рекристаллизации, которая в силу технологических ограничений может быть лишь частичной, при-

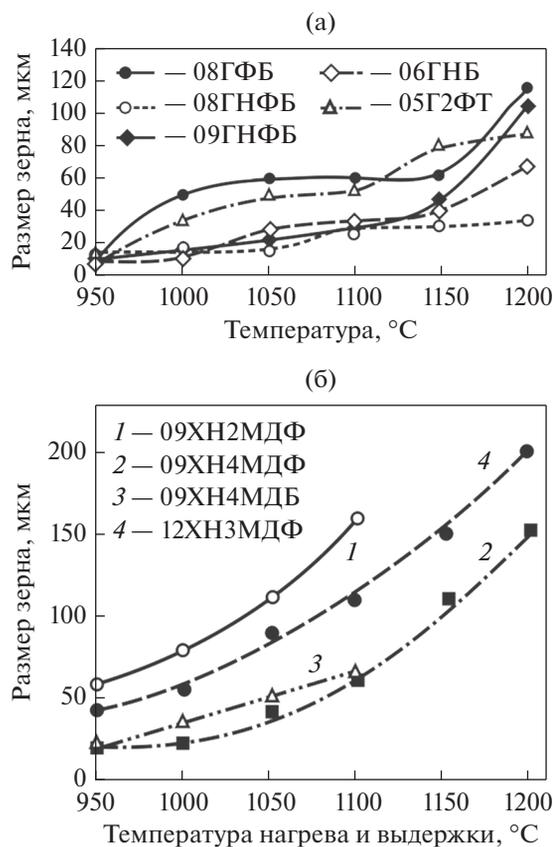


Рис. 1. Изменение размера аустенитного зерна при нагреве низколегированных (а) и среднелегированных высокопрочных (б) сталей [69].

вода к структурной неоднородности; в) предотвращение роста новых зерен после завершения роста первичной статической рекристаллизации в паузах между обжатиями на высокотемпературной (черновой) стадии прокатки; г) расширение температурного диапазона фрагментации, которая формирует в зернах аустенита новые границы после прекращения его рекристаллизации.

В то же время, чтобы сохранить эффективность многократной статической рекристаллиза-

Таблица 5. Температурные интервалы рекристаллизационных процессов низколегированной марганцевой стали, микролегированной ниобием [71]

Тип рекристаллизации		
Динамическая	Метадинамическая	Статическая
Не менее 1000°C	1000–950°C	900°C после выдержки в течение не менее 5 мин

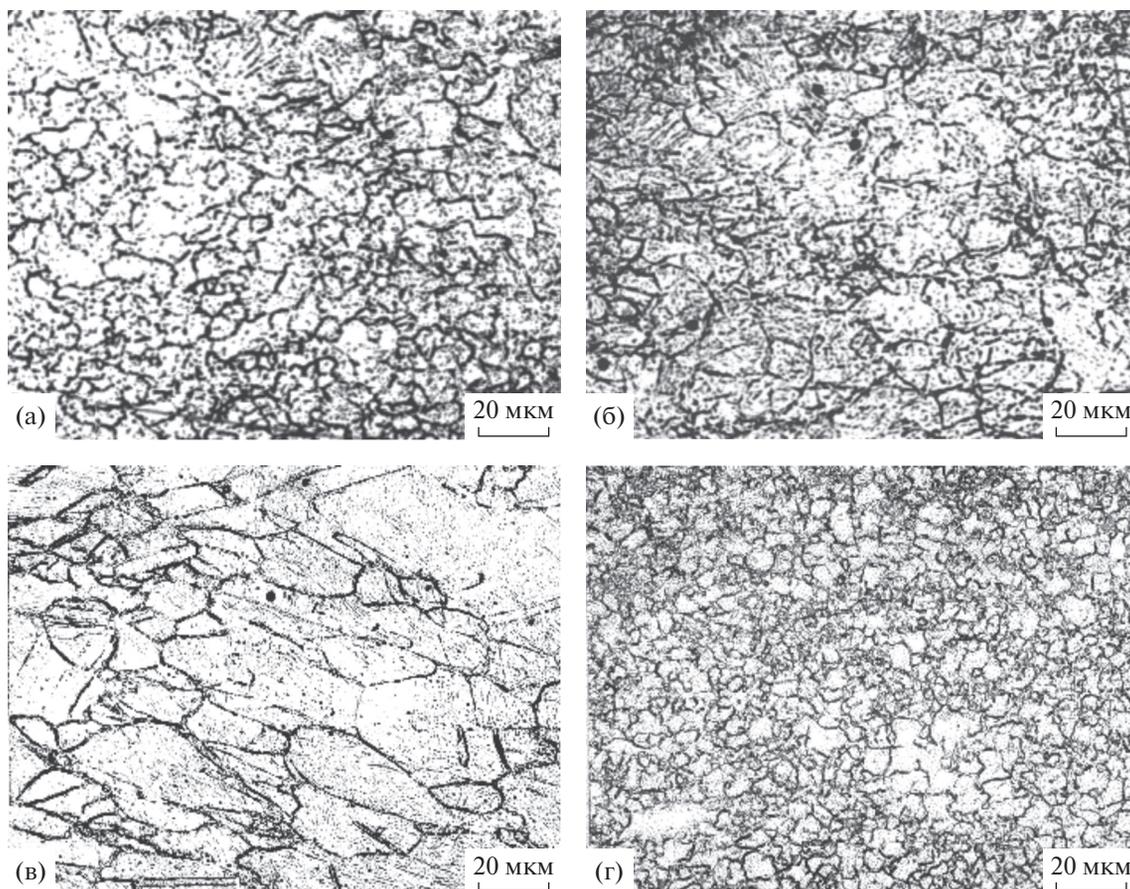


Рис. 2. Величина аустенитного зерна низколегированной стали после деформации со степенью 20% при температуре 1000 (а); 950 (б) и 900°С (в) и со степенью 80% при температуре 900°С (г) без выдержки [71].

ции в измельчении зерен аустенита, режимы дробной прокатки экономнолегированной стали должны корректироваться с учетом замедления рекристаллизации при микролегировании ниобием. Для этого необходимо соответственно увеличивать долю обжатия заготовки в верхней части температурного диапазона прокатки ($T > 1050^{\circ}\text{C}$) [55].

Процесс фрагментации при температурах $T < T_{\text{пр}} \approx 850^{\circ}\text{C}$ также способен обеспечить формирование в хромоникельмедьмолибденовой стали мелкодисперсной структуры аустенита с большеугловыми разориентировками между внутренними микрообластями зерен, однако для этого требуется накопление истинной деформации порядка единицы (63% утонения листа), что при указанных температурах связано с серьезными технологическими ограничениями. Для преодоления подобных ограничений необходимо повышать температуру начала статической рекристаллизации $T_{\text{пр}}$ за счет введения микролегирующих элементов.

Таким образом, микролегирующие элементы в судостроительной стали во многом определяют

процессы, протекающие при горячей пластической деформации перед ускоренным охлаждением.

Современное прокатное оборудование позволяет использовать автоматизированные технологии горячей пластической деформации за счет возможности проведения высокоскоростной прокатки; высокоточного управления температурной схемой деформации [73, 74], степенью и дробностью обжатий [75], временем междеформационных пауз [72].

Для одновременного повышения всех эксплуатационных характеристик конструкционной стали наиболее эффективна термомодеформационная обработка (с контролируемым охлаждением до заданной температуры – УО, или до комнатной – ЗПН), проводимая на мощных прокатных станах, оснащенных установками ускоренного охлаждения. Обработка должна учитывать вышеописанные физические процессы в высокотемпературной и низкотемпературной области при горячей деформации [29, 54, 72, 76–90], а также фазовые превращения при охлаждении, что обеспечит формирование конечной превращенной структуры заданной степени дисперсности и морфологии.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКО- И ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

В силу своего легирования судостроительные стали в состоянии поставки (термомеханическая обработка, закалка с прокатного нагрева с отпуском) отличаются смешанной структурой: ферритно-перлитной, ферритно-бейнитной или бейнитно-мартенситной. Прокаливаемость стали определяется также толщиной листа и скоростью охлаждения.

Легирующие элементы (Mn, Cr, Cu, Ni, Mo) увеличивают устойчивость переохлажденного аустенита, обуславливая формирование низкотемпературных продуктов превращения аустенита с более высокой дисперсностью. Продукты диффузионного превращения снижают прочностные характеристики и сопротивление стали высокой прочности хрупким разрушениям, поэтому легирование стали с гарантированным пределом текучести 500 МПа и более должно обеспечивать протекание при охлаждении в листовом прокате требуемой толщины сдвигового превращения в промежуточной или мартенситной области. Сильные карбидообразующие элементы (ванадий, ниобий, молибден) увеличивают прокаливаемость стали, если растворены в аустените, и уменьшают ее, если связаны в карбиды или карбонитриды.

Ниобий и ванадий оказывают влияние на кинетику $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. С одной стороны, эти элементы сдерживают рост зерна аустенита при нагреве, благодаря чему способствуют уменьшению его устойчивости в области температур ферритно-перлитного превращения, смещают бейнитную область на термодинамических диаграммах распада аустенита при непрерывном охлаждении в сторону более высоких скоростей охлаждения, повышают критические точки начала и конца распада аустенита. С другой стороны, присутствуя в виде частиц избыточной фазы, могут служить дополнительными местами зарождения новой фазы и способствовать снижению устойчивости аустенита [90].

В деформированном аустените существенно ускоряется зарождение ферритных зерен на исходных аустенитных границах [91]. Анализ, проведенный в работе [92], показал, что этот эффект нельзя объяснить просто увеличением числа потенциальных мест зарождения на границах. Характер кривых превращения удается воспроизвести, только предположив значительное понижение энергетического барьера для зарождения новой фазы. При этом оказывается, что повышение движущей силы превращения за счет запасенной энергии деформированной субструктуры аустенита слишком мало для обеспечения наблюдаемого ускорения превращения [92]. Остается

предположить, что снижение барьера зарождения связано преимущественно с повышением энергии самих границ за счет повышения степени их дефектности и с формированием приграничной деформированной субструктуры.

Для сталей с более высоким содержанием легирующих элементов более существенное повышение критической точки начала превращения обусловлено увеличением эффективной межфазной поверхности аустенита и ростом числа центров зарождения феррита. Устойчивость аустенита к перлитному превращению, которое наблюдается при более высоких скоростях охлаждения, снижается в деформированном состоянии по сравнению с недеформированным.

Вследствие того, что превращение аустенита по второй ступени (бейнитное) имеет признаки как диффузионного, так и бездиффузионного, деформация аустенита оказывает на него двоякое действие. С одной стороны, повышается температура начала и окончания бейнитного превращения, с другой стороны, бейнитная область на термодинамической диаграмме расширяется вправо в сторону меньших скоростей охлаждения.

Деформация аустенита влияет на кинетику превращения за счет того, что ускоряется зарождение новой фазы на границах зерен и появляются дополнительно места зарождения внутри зерна [92, 93] – рис. 3.

В то же время необходимо учитывать определенное тормозящее действие деформации: границы фрагментов и субзерен являются барьерами для роста зерна. Во фрагментированной структуре аустенита местами, где зарождение наиболее энергетически выгодно, появляются участки большеугловых границ деформационного происхождения [29]. Скорость внутризеренного зарождения первичных элементов бейнита пропорциональна удельной площади поверхности таких участков. Эта величина, в свою очередь, пропорциональна удельной площади поверхности субграниц и доле границ деформационного происхождения с углами разориентировки более 8° среди них.

Положительным влиянием горячей пластической деформации в аустенитном состоянии можно считать расширение интервала бейнитного превращения к более низким скоростям охлаждения, что позволяет получать структуру бейнита, обуславливающую повышение прочностных характеристик, в большем диапазоне технологических режимов и, главное, толщин листов.

Низкое содержание углерода и микролегирующих элементов, повышающих стабильность аустенита, обуславливают формирование в сталях бейнита гранулярного типа с минимальным содержанием бейнита реечной морфологии, снижающего сопротивление хрупким разрушениям вследствие

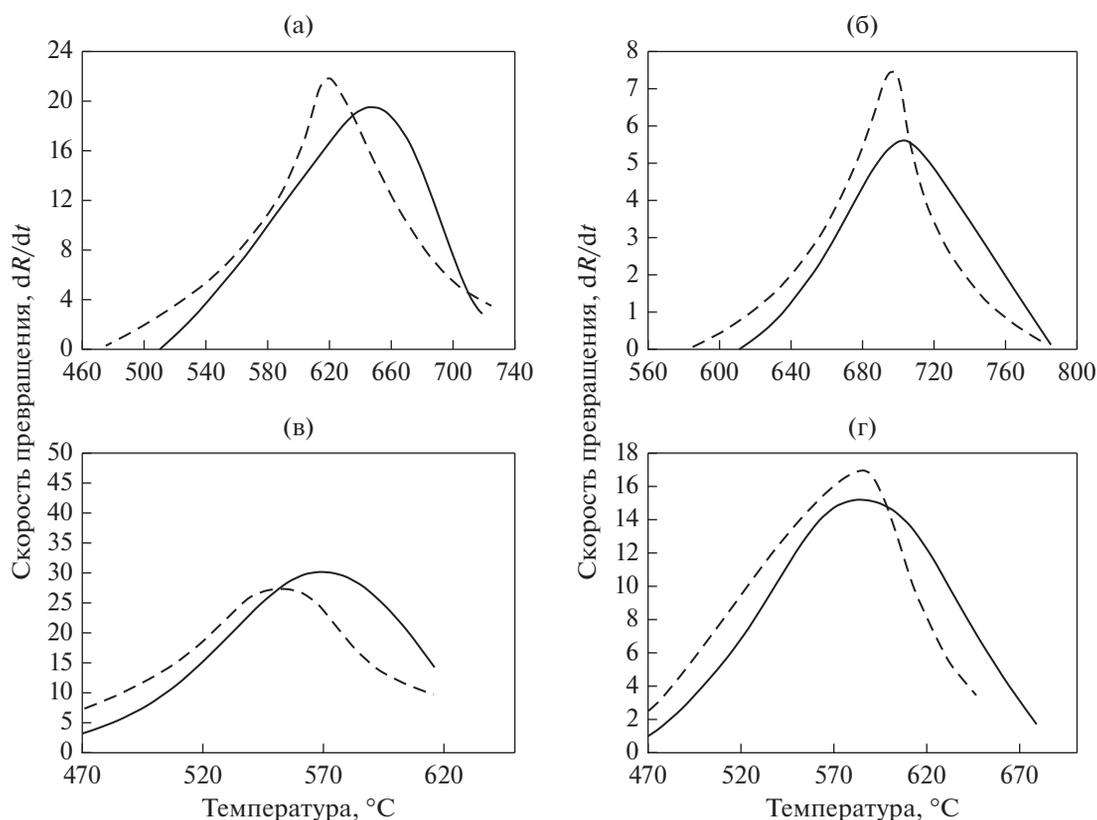


Рис. 3. Влияние предварительной горячей деформации на скорость фазового превращения микролегированных сталей марок 06ГНФБ (а, б) и 09ХН2МД (в, г): а – $v_{\text{охл}} = 25^\circ\text{C}/\text{с}$, б – $v_{\text{охл}} = 5^\circ\text{C}/\text{с}$; в – $v_{\text{охл}} = 50^\circ\text{C}/\text{с}$, г – $v_{\text{охл}} = 20^\circ\text{C}/\text{с}$ [93]. Сплошная линия – без деформации, пунктирная – с деформацией в аустенитной области.

формирования протяженных пластинчатых карбидов по границам реек.

Структура деформированного аустенита наследуется при бейнитном превращении, а разориентировки на границах фрагментов в бейнитных областях не только наследуются, но и увеличиваются [93].

Низколегированные марганцевые и марганцево-никелевые стали с гарантированным пределом текучести 315–460 МПа. Проведены комплексные исследования фазовых и структурных превращений в низколегированных судостроительных сталях с различным углеродным эквивалентом $C_{\text{эКВ}} = 0.20\text{--}0.45\%$ (за счет варьирования содержания углерода и основных легирующих элементов – марганца, никеля, меди и молибдена) в диапазоне скоростей охлаждения от 5 до $30^\circ\text{C}/\text{с}$, характерном для охлаждения поверхности и середины по толщине листового проката до 100 мм в промышленных условиях. Во всем этом диапазоне можно обеспечить формирование ферритно-перлитно-бейнитной структуры при значениях $C_{\text{эКВ}} = 0.20\text{--}0.25\%$ (для стали категории прочности 315 МПа) – рис. 4а, ферритно-бейнитной структуры при $C_{\text{эКВ}} = 0.29\text{--}$

0.40% (для сталей категорий 355–460 МПа) – рис. 4б, 4в.

С увеличением значений $C_{\text{эКВ}}$ уменьшается доля феррита при одновременном увеличении бейнитной составляющей, что и обеспечивает повышение прочностных характеристик. Дальнейшее повышение значений $C_{\text{эКВ}}$ до 0.43–0.45% в низколегированной стали может привести к формированию преимущественно бейнитной структуры с бейнитом различной морфологии при скоростях охлаждения не менее $5^\circ\text{C}/\text{с}$ (рис. 4г).

Экономнолегированные хромоникельмольбденные стали с гарантированным пределом текучести 500–960 МПа. В сталях со значениями $C_{\text{эКВ}} = 0.51\text{--}0.59\%$ с суммарным содержанием (Ni + Cu + Mo) $\sim 2.5\text{--}3.0\%$ при содержании Cr – 0.5–0.7% в диапазоне скоростей охлаждения (от $5^\circ\text{C}/\text{с}$ и более), характерных для закалки листов толщиной до 50 мм, формируется бейнитно-мартенситная или мартенситная структура (рис. 5б, 5в). Снижение суммарного содержания элементов, стабилизирующих аустенит, до 2% не позволяет обеспечить требуемую прокаливаемость стали в листах больших толщин (рис. 5г). Повышение содержания хрома до 1% и более при суммарном содержа-

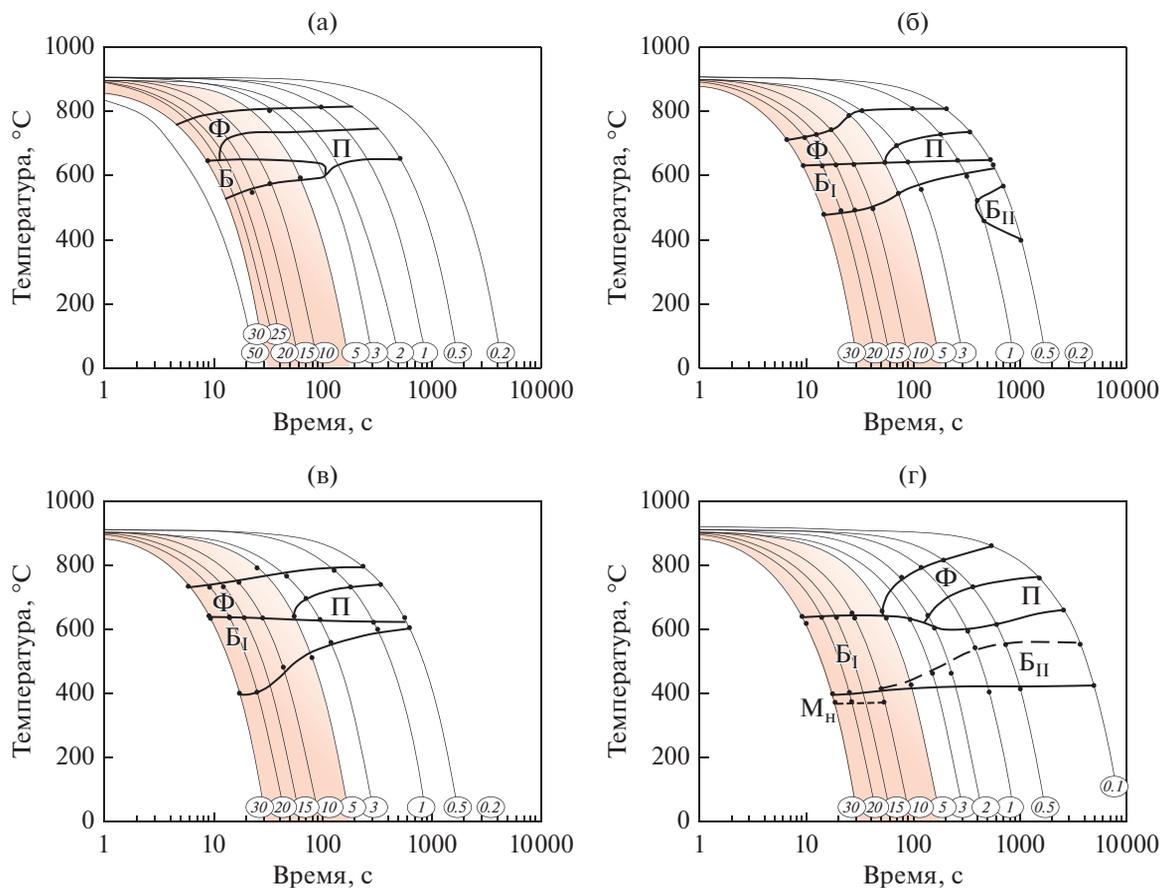


Рис. 4. Термокинетические диаграммы $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения мелкозернистого деформированного аустенита низколегированных сталей с различным углеродным эквивалентом: а – $C_{\text{ЭКВ}} = 0.21\%$, б – $C_{\text{ЭКВ}} = 0.29\%$, в – $C_{\text{ЭКВ}} = 0.38\%$, г – $C_{\text{ЭКВ}} = 0.44\%$.

нии ($\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mo}$) $\sim 2.0\text{--}2.5\%$ способствует протеканию ферритного превращения при скоростях охлаждения $5\text{--}10^\circ\text{C/s}$ (рис. 5а), характерных для охлаждения середины по толщине листов не менее 30 мм [94].

Управление вышеописанными структурообразующими процессами (ростом зерна, рекристаллизацией, фрагментацией, полигонизацией, фазовыми превращениями) путем варьирования температурно-деформационно-скоростных условий проведения горячей прокатки и ускоренного охлаждения позволяет изменять не только соотношение и морфологию структурных составляющих, но и воздействовать на размер структурных элементов.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

На текущем этапе при разработке технологий производства листового проката из хладостойких сталей наиболее значимыми являются вопросы гарантированного обеспечения характеристик рабо-

тоспособности судостроительных хладостойких сталей различной прочности при снижении затрат на их производство.

В качестве технологических схем производства для низколегированных сталей на российских металлургических заводах выбрана двухстадийная термомеханическая обработка с ускоренным охлаждением (ТМО + УО), а для экономнолегированных сталей высокой прочности – закалка с прокатного нагрева с регламентацией режимов горячей пластической деформации и последующим высоким отпуском (ЗПН + О).

Низколегированные стали категорий прочности 235–315 МПа. Для низкоуглеродистых судостроительных сталей массового производства с гарантированным пределом текучести 235–315 МПа установлено, что окончательная (чистовая) горячая пластическая деформация листового проката должна начинаться вблизи и завершаться несколько ниже критической точки $A_{3\text{z}}$ (на $20\text{--}40^\circ\text{C}$), что позволяет сформировать максимально возможное число зародышей феррита на границах аустенитных зерен, а также обеспечить формирование разви-

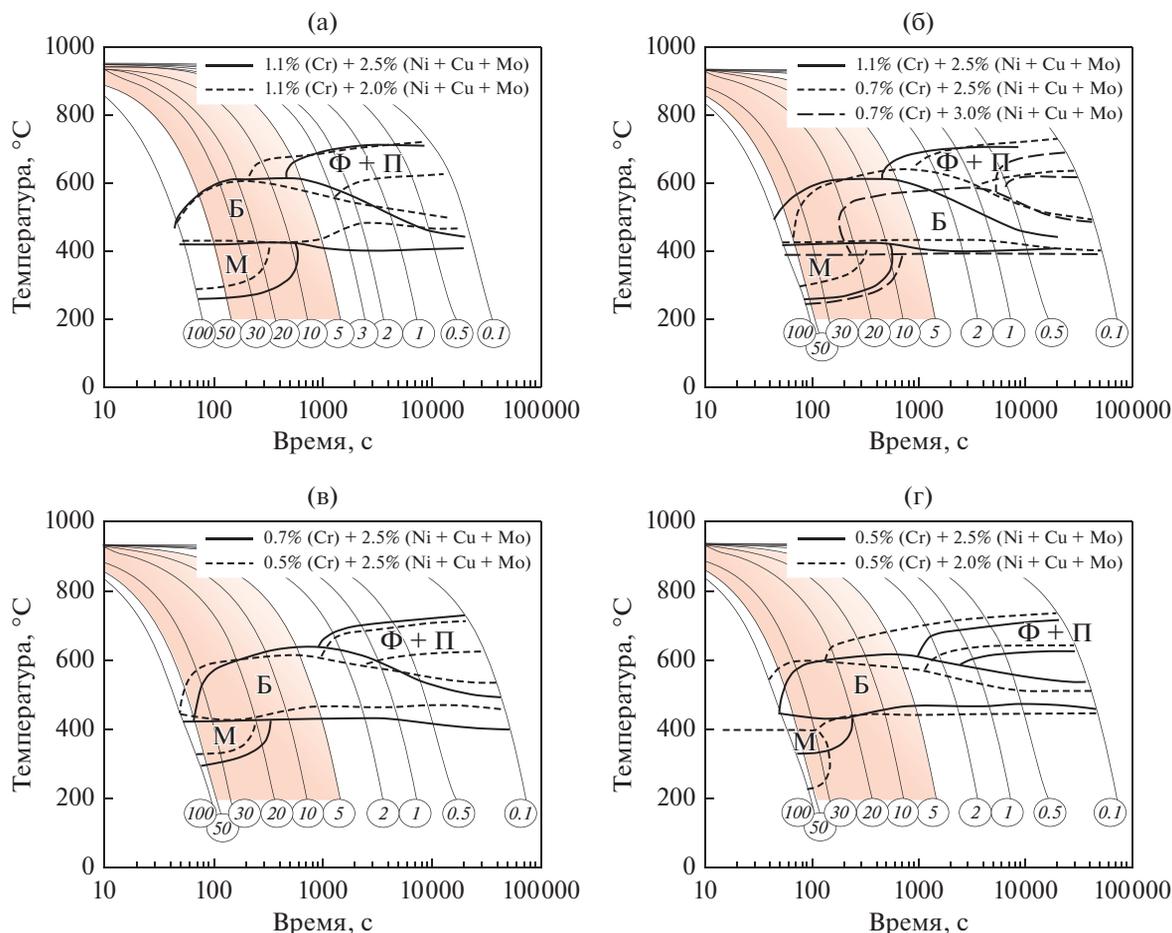


Рис. 5. Термокинетические диаграммы $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения мелкозернистого недеформированного аустенита экономнолегированных высокопрочных сталей с различным содержанием хрома и суммарного содержания никеля, меди и молибдена [94]: а – 1.1% Cr при $(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mo}) = 2.0$ и 2.5%; б – 0.7% Cr при $(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mo}) = 2.5$ и 3.0%; в – 2.5% $(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mo})$ при Cr = 0.5 и 0.7%; г – 0.5% Cr при $(\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Mo}) = 2.5$ и 2.0%.

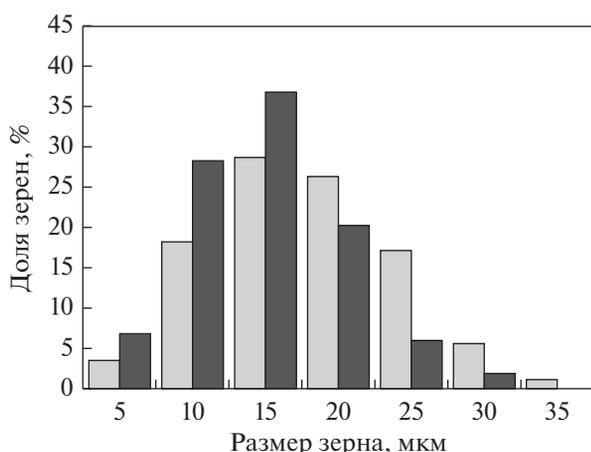


Рис. 6. Распределение ферритных зерен стали по размерам: □ – после динамической рекристаллизации аустенита; ■ – после деформации мелкозернистого аустенита в области его фрагментации [93].

той субструктуры в феррите за счет его незначительного наклепа и прохождения процесса полигонизации [93].

Деформация мелкозернистого аустенита в области его фрагментации приводит к измельчению ферритного зерна (рис. 6), а снижение температуры деформации ниже точки A_{r3} способствует дополнительному упрочнению за счет повышения плотности дислокаций (рис. 7а) и малоугловых границ деформационного происхождения (рис. 7б) [93].

Благодаря применению рациональных технологических схем обработки используется упрочняющее действие мельчайших нановыделений сложных карбонитридов микролегирующих элементов, размером и объемной плотностью которых можно управлять, регулируя температурно-деформационные режимы прокатки, а также параметры ускоренного охлаждения [93].

За счет выделения нанодисперсных (размером 5–10 нм) частиц карбонитридов ванадия и нио-

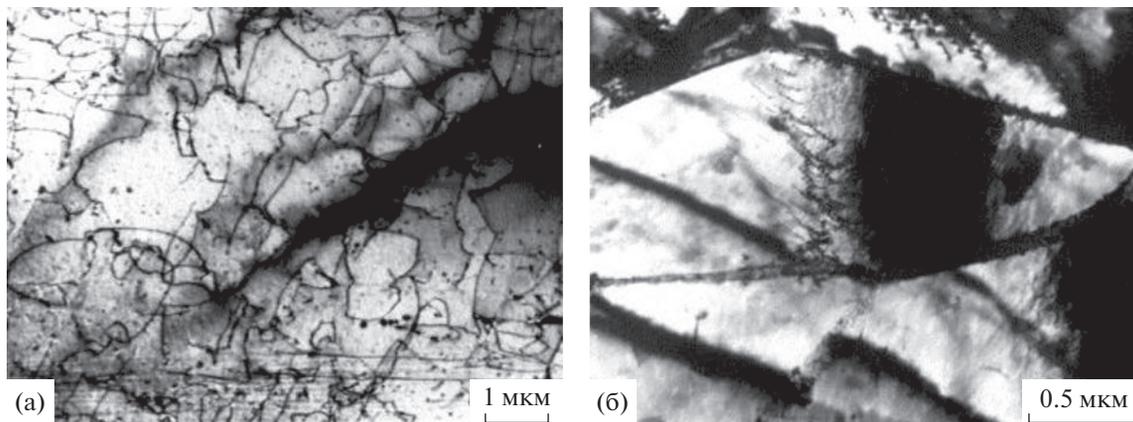


Рис. 7. Тонкая структура низколегированной ферритной стали марки 06ГФБ после термомеханической обработки с ускоренным охлаждением [93]. а – Дислокации, б – МУГ.

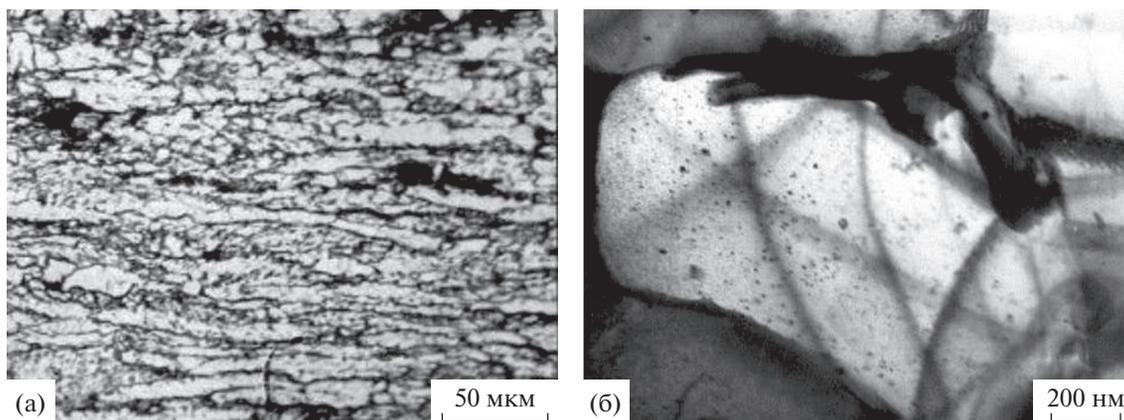


Рис. 8. Формирование ультрамелкозернистой структуры (а) и наноразмерных карбидных выделений (б) в низколегированной стали ферритно-перлитного класса [93].

бия (рис. 8) происходит повышение предела текучести микролегированной марганцевой стали марки 05ГФБТ до значений 500–550 МПа, которое сопровождается одновременным улучшением ударной вязкости при температурах испытаний от -60 до -80°C (рис. 9). Отмечается положительное влияние ванадия на ферритно-перлитные стали [93].

Таким образом, сочетание высокой прочности и сопротивления хрупким разрушениям листового проката из низколегированных ферритно-перлитных сталей может быть достигнуто за счет значительного измельчения ферритного зерна в результате проведения чистой стадии термомеханической обработки в диапазоне температур A_{r3} – ($A_{r3} - (20 - 40^{\circ}\text{C})$), и использования комплексного микролегирования такими элементами, как V, Nb, Al, Ti. При этом хорошая свариваемость стали обеспечена за счет низкого содержания углерода и ограничения параметра трещиностойкости при сварке R_{cm} до 0.16–0.18%.

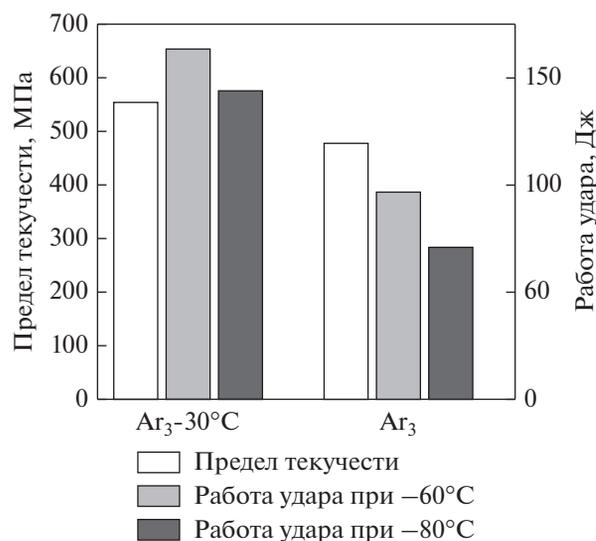


Рис. 9. Влияние температуры окончания прокатки на значения предела текучести и работы удара при низких температурах испытаний низколегированной ферритной-перлитной стали [93].

Низколегированные стали категорий прочности 355–390 МПа. Листовой прокат из низколегированных хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 355–390 МПа изготавливается также преимущественно по технологии термомеханической обработки с ускоренным охлаждением (ТМО + УО). Наибольшие проблемы с обеспечением хладостойкости возникают при изготовлении листового проката толщиной свыше 40 мм, для которого должна контролироваться работа удара при низких температурах испытаний на образцах, вырезанных не только от поверхности, но и из середины по толщине листов.

Системные исследования, направленные на создание технологий производства листового проката из хладостойких судостроительных сталей для Арктики, в том числе с индексом “Arc”, позволили установить, что для формирования заданной квазиоднородной ферритно-бейнитной структуры, параметры которой незначительно различались бы на поверхности, четверти и в середине по толщине листа, и для обеспечения гарантированных характеристик работоспособности использования традиционных технологических подходов недостаточно.

Установлено, что на черновой (высокотемпературной) стадии деформацию целесообразно проводить с максимальными обжатиями по возрастающей схеме и с повышением температурного интервала при увеличении углеродного эквивалента $C_{э\text{кв}}$ низколегированной стали.

Авторами был предложен способ управления морфологией, соотношением и размерами структурных составляющих в конечной ферритно-бейнитной структуре низколегированной стали путем реализации различных температурных схем деформации с регламентируемыми обжатиями на чистовой стадии прокатки, как изотермической, так и по возрастающему (с разогревом подката за счет проведения высокоскоростной пластической деформации) или убывающему температурному графику в узком диапазоне температур [73].

Для низколегированных сталей с пределом текучести не менее 355–390 МПа на чистовой (завершающей) стадии наиболее эффективно применение изотермической схемы прокатки при температуре ниже пороговой температуры рекристаллизации аустенита на 200–250°C, способствующей формированию максимально возможного количества центров зарождения новых зерен для получения дисперсной ферритно-бейнитной структуры.

Деформация при постоянной температуре приводит к снижению в ферритно-бейнитной структуре доли речного бейнита, повышению дисперсности структурных составляющих и формированию бейнита гранулярной морфологии в сочетании с квазиполигональным ферритом,

обеспечивая повышение стабильности вязко-пластических характеристик и сопротивления хрупкому разрушению.

Охлаждение листового проката из низколегированных сталей категорий прочности 355–390 МПа проводится до температур, соответствующих верхней и средней части бейнитного превращения, где нераспавшийся по диффузионному механизму при более высоких температурах аустенит претерпевает превращение по смешанному механизму.

Структура листового проката толщиной 50 мм, изготовленного по вышеописанным режимам термомеханической обработки с ускоренным охлаждением, преимущественно представляет собой смесь структурных составляющих с близкими морфологическими признаками (квазиполигонального феррита и бейнита гранулярной морфологии) (рис. 10а, 10в). Квазиполигональный феррит характеризуется развитым субзерненным строением и высокой плотностью дислокаций – $1.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, близкой к плотности дислокаций гранулярного бейнита ($2.0\text{--}2.2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) – рис. 10в. Доля квазиполигонального феррита по толщине листового проката достигает 40–45%, доля бейнита речной морфологии, равномерно распределенного по сечению шлифа, не превышает 15%.

Результаты EBSD-анализа показали, что размер структурных элементов при заданном угле толерантности 15° составляет в среднем 15.2 мкм, при 5° – 7.2 мкм (рис. 10б). Это свидетельствует о том, что области гранулярного и речного бейнита, а также зерна квазиполигонального феррита существенно фрагментированы, что подтверждается исследованиями тонкой структуры на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 10в).

Формирование в низколегированных сталях категорий прочности 355–390 МПа такой структуры гарантирует получение в листовом прокате толщиной 50 мм высокой хладостойкости и трещиностойкости при низких температурах испытаний: значения работы удара при температурах испытаний –40 и –60°C составляют не ниже 150 Дж, температуры вязко-хрупкого перехода $T_{\text{кб}}$ и нулевой пластичности NDT – минус 15 и минус 65°C, соответственно. Полученные значения критических температур хрупкости удовлетворяют требованиям к новым хладостойким сталям с индексом “Arc40”. При этом среднее значение критического раскрытия в вершине трещины СТОД при температуре испытаний –60°C, составляющее 1.26 мм, существенно превосходит предъявляемые требования даже к сталям с индексом “Arc60” – не менее 0.20 мм. Вероятно, границы раздела с разориентировками 5°–15° наряду с границами с разориентировкой более 15° вносят вклад в сопротивление зарождению и распространению трещины, что объясняет высокие значения трещиностойкости стали.

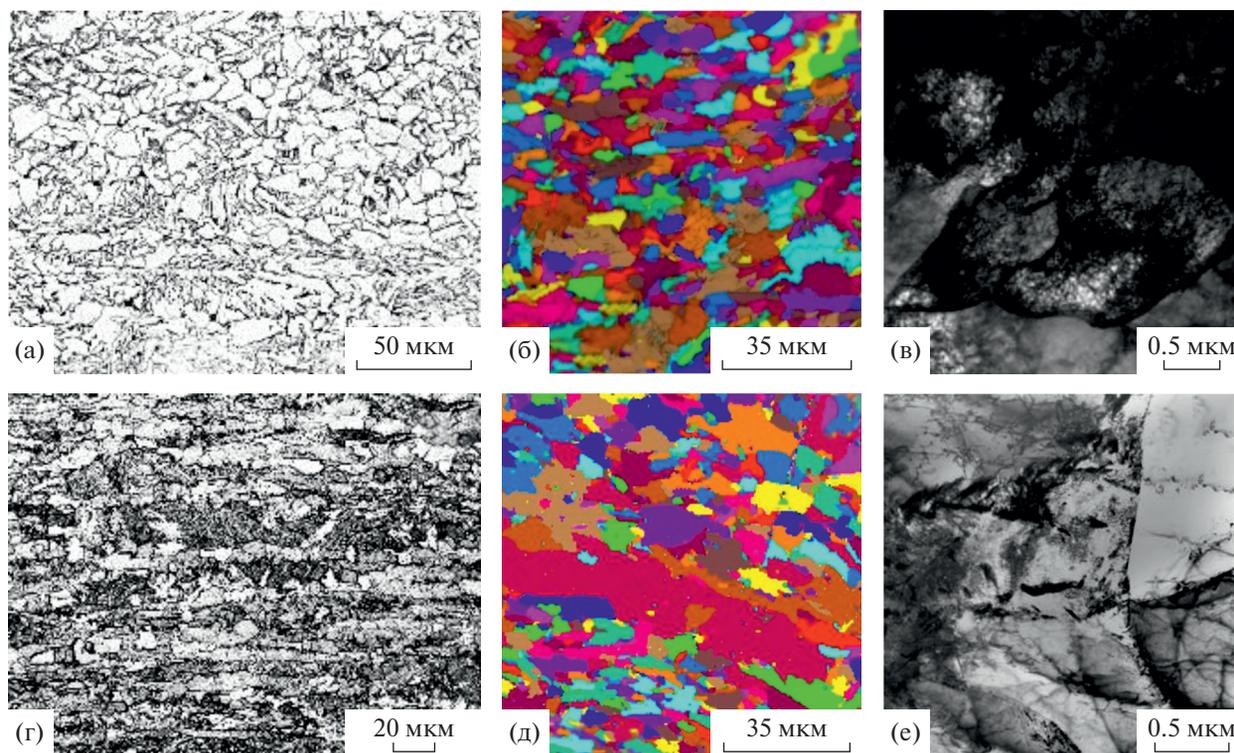


Рис. 10. Структура листовой низколегированной стали категорий прочности 355–390 МПа, изготовленной по технологии ТМО + УО: а–в – по “оптимальным” режимам; г–е – при отклонениях от “оптимальных” режимов.

Формирование ферритно-бейнитной структуры с выраженной структурной анизотропией в направлении прокатки и разносторонностью (размеры ферритных зерен варьируются от 1 до 25 мкм – рис. 10д), а также наличие значительной (до 15%) доли перлитоподобного бейнита (участков полигонального феррита с вырожденным перлитом у границ) (рис. 10г, 10е) позволяет обеспечить требуемые прочностные характеристики, однако приводит к значительному понижению хладостойкости и трещиностойкости стали. Значения критических температур хрупкости составляют $T_{к6} = +5^{\circ}\text{C}$ и $\text{NDT} = -40^{\circ}\text{C}$, среднее значение критического раскрытия в вершине трещины СТОД при температуре испытаний -40°C находится на нижнем пределе требований 0.15 мм.

Таким образом, сочетание требуемой прочности, пластичности, вязкости и характеристик работоспособности при низких температурах в листовом прокате толщиной до 50 мм из низколегированных судостроительных сталей с гарантированным пределом текучести 355–390 МПа обеспечивается за счет формирования квазиоднородной по толщине листового проката ферритно-бейнитной структуры с близкими по морфологии структурными составляющим и их развитым субзерненным строением (что подтверждается наличием значительного количества малоугловых границ – ~33–35%), с долей квазиполигонального феррита

не превышающей 45%, а бейнита речной морфологии – $\leq 15\%$. При этом, согласно EBSD-данным, при заданном угле толерантности $\theta_1 = 5^{\circ}$ количество структурных элементов размером не более 5 мкм должно составлять ~30%, не более 10 мкм – ~70%, а средний размер структурных элементов – 6–8 мкм по всей толщине листового проката.

Низколегированные стали категорий прочности 420–460 МПа. Листовой прокат толщиной до 50–60 мм из низколегированных хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 420–460 МПа также изготавливается по технологии термомеханической обработки с ускоренным охлаждением (ТМО + УО) до температур, соответствующих средней и нижней части бейнитного превращения. На завершающей (чистой) стадии прокатки используется возрастающий график в узком (не более 30°C) диапазоне температур на $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ниже пороговой температуры рекристаллизации аустенита, обеспечивающих формирование развитой субзерненной структуры в аустените за счет процессов полигонизации и фрагментации.

Повышение прочностных характеристик по отношению к свойствам сталей категорий прочности 355–390 МПа достигается за счет снижения в структуре листового проката с гарантированным пределом текучести 420–460 МПа доли

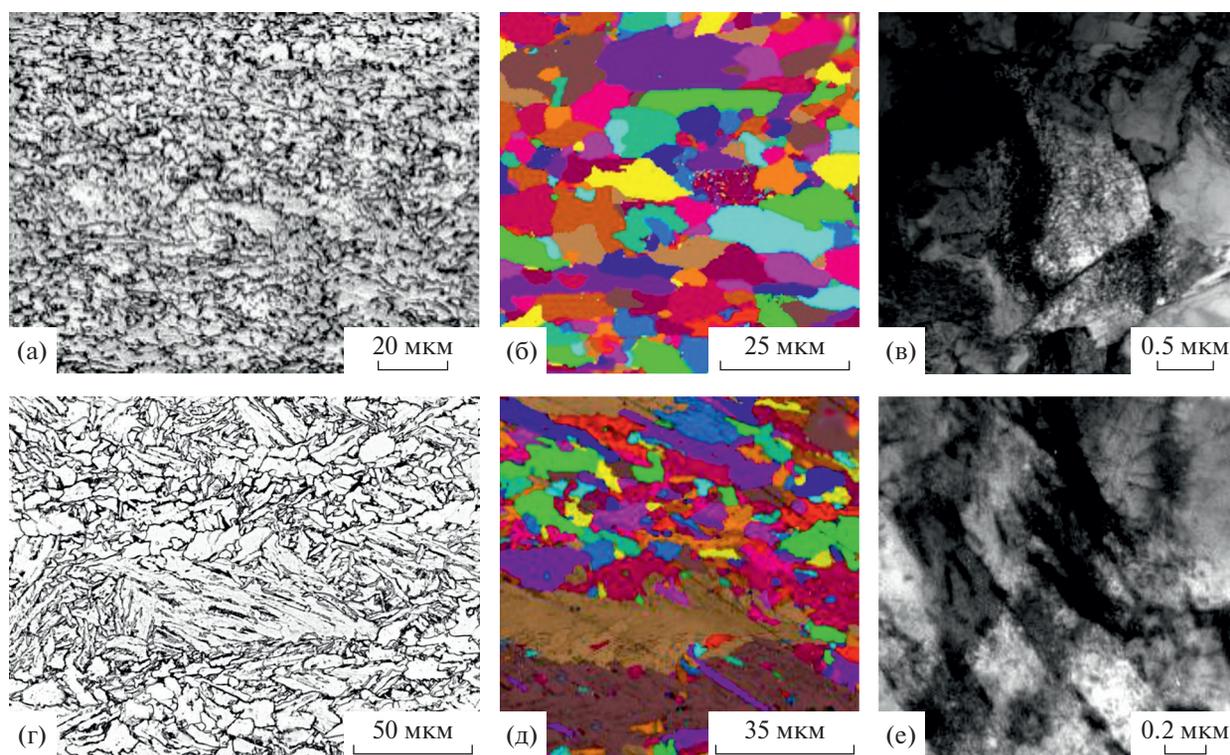


Рис. 11. Структура листовой низколегированной стали категорий прочности 420–460 МПа, изготовленной по технологии ТМО + УО: а–в – по “оптимальным” режимам; г–е – при отклонениях от “оптимальных” режимов.

квазиполигонального феррита – не более 30%, и формирования преимущественно бейнитной структуры гранулярной морфологии (рис. 11а, 11в), а также небольшого увеличения количества реечного бейнита – с 15 до 20% по всей толщине листа. При этом средний размер структурных элементов при заданном угле толерантности 15° составляет 13.3 мкм, а размер структурных элементов, определенный при заданном угле толерантности 5° , практически не изменился по сравнению с соответствующим параметром в стали категорий прочности 355–390 МПа – 7.8 мкм (рис. 11б).

Формирование такой структуры без значительного количества крупных областей реечного бейнита, образовавшихся в пределах бывших нерекристаллизованных аустенитных зерен, вытянутых вдоль направления прокатки, обеспечивает высокую хладостойкость толстолистового проката. Значения работы удара вплоть до температуры испытаний -80°C составляют не менее 200 Дж. Полученные значения критических температур хрупкости – $T_{\text{кб}} = -20^\circ\text{C}$, $\text{NDT} = -75^\circ\text{C}$ полностью соответствуют требованиям к сталям с индексом “Arc40”. При этом обеспечивается высокий уровень трещиностойкости – среднее значение критического раскрытия в вершине трещины СТOD при температуре испытаний -40°C составляет 0.72 мм при требованиях не менее 0.20–0.25 мм.

При формировании анизотропной ферритно-бейнитной структуры с существенной долей протяженных областей реечного бейнита (рис. 11е), декорированных ферритными зёрнами (рис. 11г), температура вязко-хрупкого перехода $T_{\text{кб}}$ повышается до $+15^\circ\text{C}$, температура нулевой пластичности NDT – до -25°C , а среднее значение критического раскрытия в вершине трещины СТOD при температуре испытаний -40°C понижается до 0.08 мм, что не отвечает требованиям.

Таким образом, сочетание требуемой прочности, пластичности, вязкости и характеристик работоспособности при низких температурах в листовом прокате толщиной до 50–60 мм из низколегированных сталей с гарантированным пределом текучести 420–460 МПа обеспечивается за счет формирования квазиоднородной по толщине листового проката ферритно-бейнитной структуры с бейнитом преимущественно гранулярной морфологии при содержании квазиполигонального феррита до 20–30%, характеризующейся развитой субструктурой деформационного происхождения (доля МУГ – $\sim 40\%$). Доля бейнита реечной морфологии не должна превышать 20%.

Повышение кратности деформации при прокатке для ферритно-бейнитных сталей приводит к измельчению структурных элементов и увеличению количества мелкодисперсного квазиполигонального феррита, который способствует повы-

шению вязко-пластических характеристик. При формировании преимущественно бейнитной структуры повышение дробности деформации не оказывает положительного влияния. В связи с этим при производстве бейнитных сталей необходимо при прокатке обеспечивать максимально возможные обжатия за один проход [75].

Дополнительным методом измельчения структуры становится формирование карбидов и карбонитридов размером 10–50 нм в аустените и в конечной структуре микрولةгированной стали. В результате исследований влияния ванадия на морфологию бейнитной структуры установлено, что дополнительное введение в сталь ванадия в количестве 0.03%, увеличивая число центров образования новой фазы до начала $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения (нитридов и карбонитридов ванадия), интенсифицирует процесс выделения квазиполигонального феррита и повышает критическую точку A_{T1} , обеспечивая формирование преимущественно гранулярных структур [95].

При этом в низколегированных сталях с бейнитной структурой гранулярного типа и развитой субструктурой (после термомеханической обработки со ступенчатым охлаждением) при последующем отпуске наблюдается эффект дисперсионного твердения, причем введение 0.03% ванадия обуславливает повышение прочности на 40–50 МПа. Технологии, базирующиеся на принципах управляемого выделения карбидов и карбонитридов при ступенчатом охлаждении или высокотемпературном отпуске, являются весьма перспективным направлением развития производства высокопрочных низколегированных сталей (что использовано при разработке технологии ЗПН + О для производства листового проката толщиной 61–100 мм из сталей с гарантированным пределом текучести 420–460 МПа) [96].

Разработка температурно-деформационных схем прокатки для изготовления листов больших толщин (свыше 60 мм) требует особого подхода.

В листовом прокате толщиной 80–100 мм из низколегированных сталей, изготовленном по технологии ЗПН + О, при использовании одностадийной деформации в поверхностных слоях формируется отпущенная бейнитно-мартенситная структура с размером областей реечного бейнита до 80 мкм, в середине по толщине – бейнитная структура, представляющая собой участки бейнита гранулярной и реечной морфологии при наличии крупных областей реечного бейнита размером до 120 мкм и ферритных зерен размером до 20 мкм. Такая структура не позволяет обеспечить стабильные показатели работы удара при температуре испытаний -60°C в образцах, вырезанных из середины по толщине листового проката (14–213 Дж при среднем значении 146 Дж) [96].

Проведение деформации по двухстадийной схеме позволяет в листовом прокате обеспечить получение бейнитной структуры допустимой степени неоднородности по его толщине, а также размеров областей отпущенного бейнита реечного типа не более 30–40 мкм для листов толщиной 80 мм и 50–60 мкм – для листов толщиной 100 мм. Коэффициент анизотропии⁶ такой структуры по толщине составляет $K_a = 0.78–1.09$ для проката толщиной 80 мм и $K_a = 0.87–1.14$ для проката толщиной 100 мм, а полученный уровень работы удара при температуре испытаний -60°C в середине по толщине – 189–207 Дж и 168–198 Дж соответственно [96].

Экономнолегированные стали категорий прочности 500–620 МПа. Высокий уровень прочностных и вязко-пластических свойств (относительного удлинения до 22.5%, работы удара при температуре испытаний -60°C – не менее 200 Дж) листового проката толщиной до 50 мм из экономнолегированных хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 500–620 МПа обеспечивается при использовании специальных режимов закалки с прокатного нагрева с отпуском (ЗПН + О), реже (в ограниченных толщинах) – после ТМО + УО.

Из-за более высокого содержания легирующих элементов в хромникельмедьмолибденовых сталях, микрولةгированных ниобием, основным механизмом измельчения аустенитной структуры на черновой (высокотемпературной) стадии прокатки является многократная статическая рекристаллизация, протекание которой в полной мере может быть обеспечено путем постепенного увеличения междеформационных пауз между последовательными обжатиями по мере понижения температуры на черновой стадии в области протекания частичной динамической и статической рекристаллизации аустенита (1150–1000 $^\circ\text{C}$) [55]. Однако крайне важно исключить чрезмерно длительные выдержки между проходами, а также ограничить продолжительность промежуточного подстуживания для предотвращения процесса собирательной рекристаллизации в аустените.

На чистой (завершающей) стадии прокатки для сталей категорий прочности 500–620 МПа с индексом “Arc40” целесообразно использование убывающего температурного графика прокатки в достаточно узком диапазоне температур (не более 40–50 $^\circ\text{C}$) с началом при температуре ниже пороговой температуры рекристаллизации аустенита на 50–70 $^\circ\text{C}$, исключающего наклеп аустенита и обеспечивающего создание развитой субзеренной структуры в аустените за счет процессов динамической полигонизации и фрагментации.

⁶ Коэффициент анизотропии характеризует наличие и выраженность приоритетной ориентации структурных составляющих [97–99].

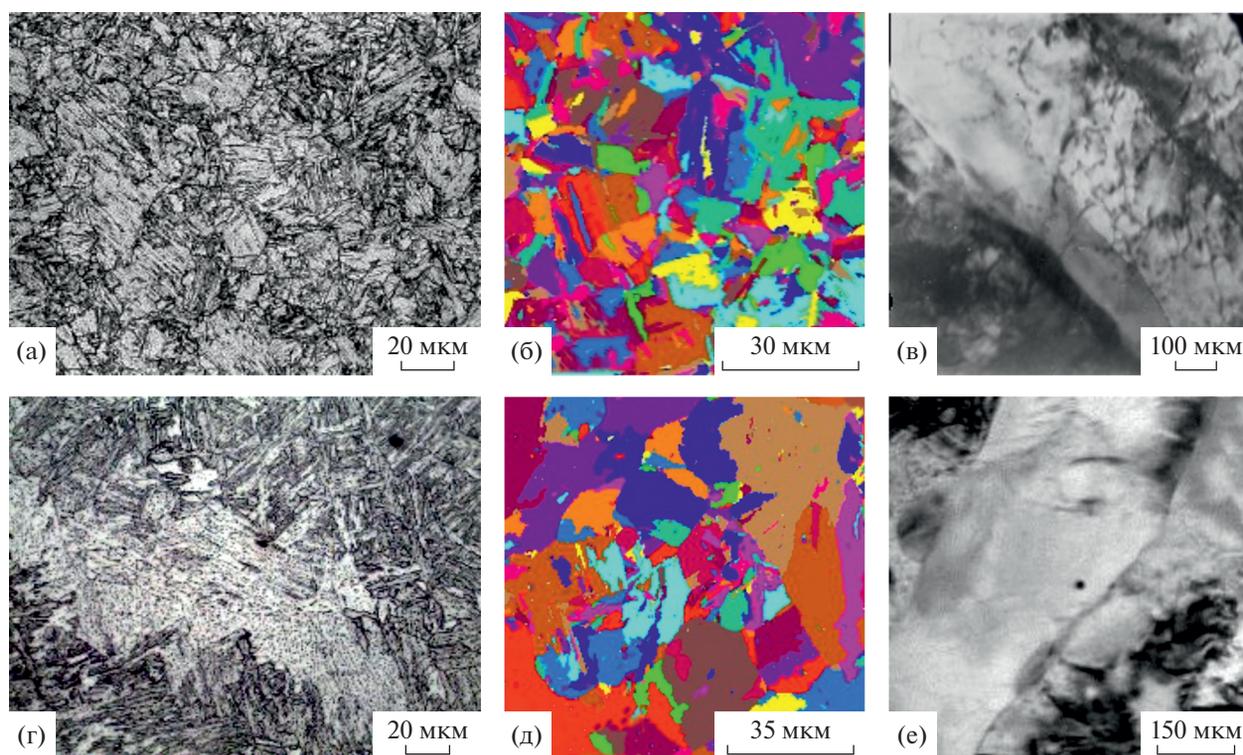


Рис. 12. Структура листового экономнолегированной стали категорий прочности 500–620 МПа, изготовленной по технологии ЗПН + О: а–в – по “оптимальным” режимам; г–е – при отклонениях от “оптимальных” режимов.

Формирование квазиизотропной по толщине листового проката бейнитно-мартенситной структуры позволяет обеспечить высокую прочность при требуемой трещиностойкости и хладостойкости стали. При этом структура представляет собой смесь бейнита гранулярной и речной морфологии со средним размером структурных элементов – 12,2 мкм при заданном угле толерантности 15° и 9,4 мкм при заданном угле толерантности 5° (рис. 12б) и мартенсита речного и неречного типа, доля которого зависит от толщины листового проката. Значения работы удара при температуре испытаний -80°C составляют 159–288 Дж. Полученные значения температур вязко-хрупкого перехода $T_{\text{кб}} = -55^\circ\text{C}$ и нулевой пластичности $\text{NDT} = -75^\circ\text{C}$ удовлетворяют требованиям к хладостойким сталям с индексами “Arc40”–“Arc50”. Среднее значение критического раскрытия в вершине трещины CTOD при температуре испытаний -40°C составляет 0,45 мм при требованиях не менее 0,25 мм.

В случае, когда бейнитная составляющая в структуре крайне неоднородна вследствие неравномерного протекания следующих процессов:

- рекристаллизации в аустените при горячей пластической деформации, вследствие чего при последующем закалочном охлаждении формируются крупные области речного бейнита в преде-

лах бывших нерекристаллизованных аустенитных зерен,

- разупрочнения при отпуске, приводящего к образованию крупных отпущенных областей по соседству с областями с сохранившейся речной структурой (рис. 12г, 12е),

наблюдается значительное ухудшение хладостойкости стали (в частности, повышение температуры $T_{\text{кб}}$ до $+20^\circ\text{C}$, NDT до -40°C). В таком случае EBSD-анализ показывает укрупнение среднего размера структурных элементов с разориентировками на границах более 15° до 19,2 мкм (рис. 12д).

Таким образом, в листовом прокате толщиной до 50 мм из экономнолегированных сталей с гарантированным пределом текучести 500–620 МПа сочетание требуемой прочности, пластичности, вязкости и характеристик работоспособности при низких температурах обеспечивается за счет формирования квазиизотропной по толщине листового проката бейнитно-мартенситной структуры с высокой долей малоугловых границ – $\sim 45\text{--}55\%$, бейнитом речной и гранулярной морфологии, долей мартенсита от 10 до 50%, при отсутствии ферритной составляющей. При заданном угле толерантности $\theta_c = 5^\circ$ количество структурных элементов размером не более 5 мкм должно составлять $\sim 20\text{--}25\%$, не более 10 мкм – не менее 55%, а средний размер структурных эле-

ментов – 7.5–11 мкм по всей толщине листового проката.

Экономнолегированные стали категорий прочности 690–960 МПа. Листовой прокат из экономнолегированных хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 690–960 МПа толщиной до 50 мм изготавливается по технологии закалки с прокатного нагрева с высокотемпературным отпуском.

В работе [72] установлено, что в высокопрочных сталях хромникельмедьмолибденовой композиции легирования, микролегированных ниобием, температура начала динамической рекристаллизации лежит выше 1100°C при степенях деформации не менее 20% за проход, в связи с чем обеспечить полноту ее протекания при существующих технологических ограничениях прокатного оборудования невозможно. Это приводит к нежелательной структурной неоднородности, когда мелкие рекристаллизованные зерна сосуществуют с крупными деформированными, при этом разнотерность не устраняется и при метадинамической рекристаллизации. В сталях данных категорий прочности так же, как и в менее прочных сталях с гарантированным пределом текучести 500–620 МПа, единственным механизмом формирования однородной мелкозернистой структуры аустенита остается статическая рекристаллизация.

В сочетании с измельчением исходного аустенитного зерна на высокотемпературной (черновой) стадии горячей прокатки за счет управления процессами статической рекристаллизации в междеформационных паузах важным является выбор температурно-деформационных схем прокатки на низкотемпературной (чистовой) стадии прокатки.

Предложенный в работе [73] принцип управления параметрами структуры в низколегированных сталях за счет варьирования температурной схемы деформации на чистовой стадии по возрастающему, убывающему графику и при постоянной температуре был использован и для высокопрочных сталей. В работе [74] показано, что для формирования аустенитного зерна размером не более 16 мкм с развитой субструктурой деформационного происхождения, горячую пластическую деформацию на завершающей (чистовой) стадии прокатки следует проводить при постоянной температуре ниже температурного порога статической рекристаллизации на 50–70°C с постоянной степенью обжатия 12–13% за проход. Применение такого технологического приема позволяет повысить прочностные характеристики стали на 50–100 МПа без изменения уровня легирования.

Для наиболее ответственных элементов морских конструкций используется сталь, изготавливаемая закалкой с отпуском. Требуемый уровень механических свойств в стали с бейнитно-мартенситной структурой может быть получен толь-

ко после высокого отпуска. Низкий отпуск обеспечивает высокие прочностные характеристики и низкие значения пластичности и вязкости.

Формирование дисперсной бейнитно-мартенситной структуры (рис. 13а), состоящей преимущественно (до 75–80%) из реечного мартенсита (РМ) с высокой плотностью дислокаций ($2.3–2.9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) (рис. 13в), обуславливает как требуемые прочностные характеристики, так и необходимую хладостойкость и трещиностойкость. Второй структурной составляющей в таких сталях является мартенсит самоотпуска (высокотемпературный мартенсит) с плотностью дислокаций, близкой к наблюдаемой в РМ, и дисперсными карбидами размером 40–50 нм при их объемной плотности $1.5 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Такая структура позволяет получить гарантированный предел текучести 690 МПа и более, относительное удлинение не менее 15% и работу удара не менее 80 Дж при температуре –40...–60°C. Полученные значения критических температур хрупкости $T_{к6} = -55^\circ\text{C}$ и $\text{NDT} = -75^\circ\text{C}$ близки к значениям для менее прочных сталей категорий прочности 500–620 МПа, соответствия требованиям к хладостойким сталям с индексами “Arc40”–“Arc50”.

В экономнолегированных сталях с гарантированным пределом текучести 690–960 МПа с бейнитно-мартенситной структурой преимущественно сдвиговый характер превращения способствует значительному измельчению структурных элементов как с границами с разориентировкой более 15°, так и более 5° (пакеты, блоки, субблоки) [100–102], что позволяет сохранить также требуемую трещиностойкость (значения критического раскрытия в вершине трещины CTOD не менее 0,30 мм) при данном уровне прочности. Так, в сталях категорий прочности 690–750 (рис. 13б) и 890–960 МПа средний размер структурных элементов при заданном угле толерантности 15° составляет 9.7 и 9.0 мкм, а при 5° – 7.0 и 5.1 мкм соответственно.

При технологическом отклонении от “оптимальных” температурно-деформационных режимов прокатки в экономнолегированных сталях с гарантированным пределом текучести 690–750 МПа может быть сформирована неоднородная преимущественно бейнитная структура с протяженными областями бейнита реечной морфологии (рис. 13г, 13д) при наличии ферритной составляющей (рис. 13е). Это приводит к понижению всех механических свойств при одновременном повышении значений критических температур хрупкости – $T_{к6}$ до 0°C и NDT до –45°C.

Следует отметить, что для сталей с гарантированным пределом текучести 890–960 МПа существенно ограничен углеродный эквивалент, который косвенно оценивает их свариваемость, а также уровень легирования. В настоящее время в России и за рубежом проводятся исследования по созданию экономнолегированных судостроительных сталей

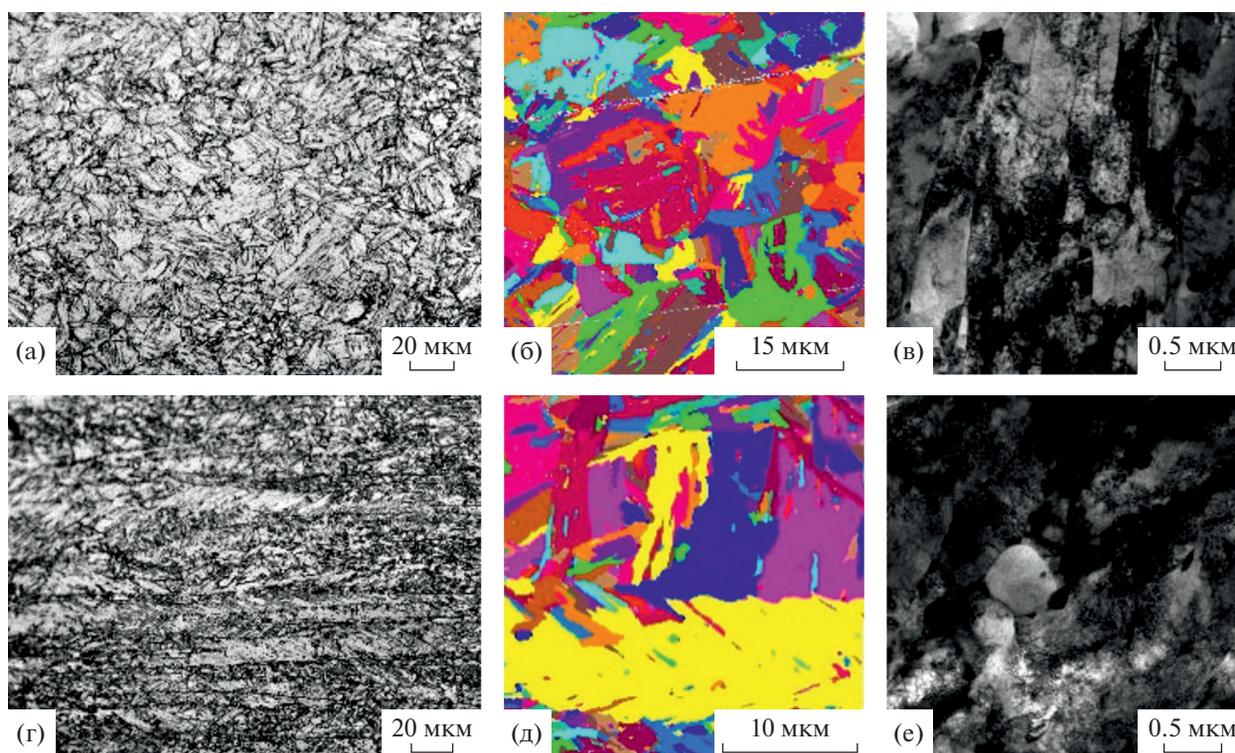


Рис. 13. Структура листовой экономнолегированной стали категорий прочности 690–750 МПа, изготовленной по технологии ЗПН + О: а–в – по “оптимальным” режимам; г–е – при отклонениях от “оптимальных” режимов.

гражданского назначения с пределом текучести 890 МПа и выше [103].

Таким образом, в листовом прокате толщиной до 50 мм из экономнолегированных сталей с гарантированным пределом текучести 690–960 МПа сочетание требуемой прочности, пластичности, вязкости и характеристик работоспособности при низких температурах обеспечивается за счет формирования квазиизотропной по толщине листового проката бейнитно-мартенситной структуры с высокой плотностью дислокаций и развитой субструктурой при доле реечного мартенсита до 75–80%.

При этом для экономнолегированных сталей категорий прочности 690–960 МПа параметры бейнитно-мартенситной структуры определяются композицией их легирования.

УСТАНОВЛЕННЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЛЕГИРОВАНИЕМ, РАЗЛИЧНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ СТРУКТУРЫ, ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ХЛАДОСТОЙКОСТИ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Требуемые для высокопрочных “Агс”-сталей характеристики работоспособности при низких температурах в толстолистовом прокате обеспечиваются только при соблюдении всех вышеописанных разработанных технологических приемов прокатки и закалки с прокатного нагрева.

Взаимосвязи “легирование–
характеристики работоспособности”

Установлено, что для обеспечения стабильного сочетания прочности, работы удара по толщине, а также характеристик работоспособности при низких температурах, определяемых на полнотолщинных образцах, в листовом прокате из хладостойких низко- (толщиной до 100 мм) и экономнолегированных (толщиной до 50 мм) сталей, в том числе с индексом “Агс”, необходимо сужение диапазонов содержания углерода и основных легирующих элементов, заданных в ГОСТ 52927–2015 и “Правилах...” РМРС, а также выбор рационального микролегирования [104].

Так, во всем диапазоне рассматриваемых толщин листового проката 30–60 мм достижение заданных характеристик хладостойкости – температур вязко-хрупкого перехода $T_{к6}$ и нулевой пластичности NDT, а также высокой трещиностойкости по критерию критического раскрытия в вершине трещины CTOD при температурах от –40 до –60°C обеспечивается в низколегированных сталях с гарантированным пределом текучести 355–460 МПа, легированных Mn, при суммарном содержании (Ni + Cu) не более 1.0% [104], рис. 14.

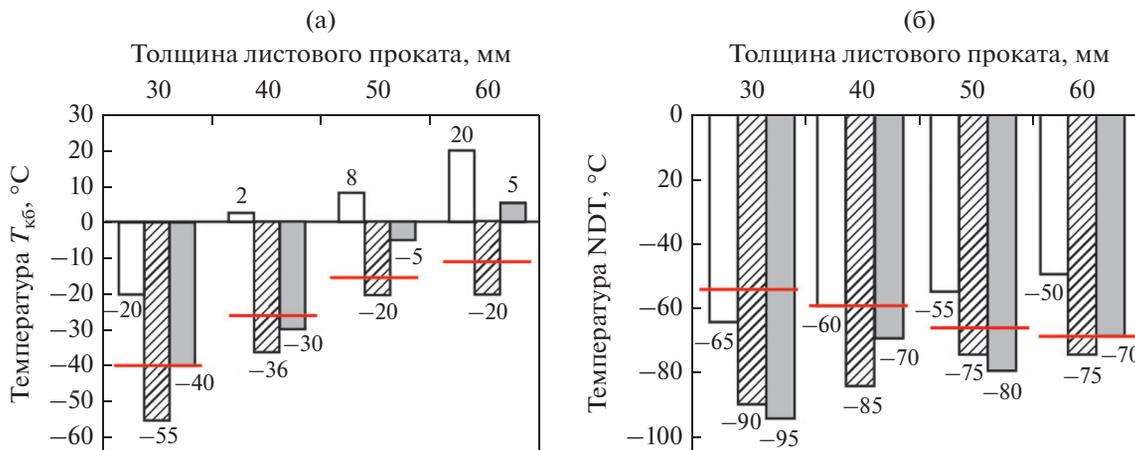


Рис. 14. Минимальные значения критических температур хрупкости $T_{к6}$ (а) и NDT (б) для листового проката толщиной 30–60 мм из низколегированных сталей с различным содержанием основных легирующих элементов (линии – требования): белые столбики – (1.35–1.40)% Mn без Ni и Cu; заштрихованные столбики – (1.15–1.20)% Mn + (0.85–0.90)% (Ni + Cu); серые столбики – (1.15–1.20)% Mn + (1.15–1.20)% (Ni + Cu) [104].

Значительно сложнее сохранить требуемый комплекс механических свойств в сочетании с характеристиками хладостойкости и трещиностойкости в экономнолегированных сталях категорий прочности 500–960 МПа. Это связано с тем, что выбранные диапазоны содержания основных легирующих элементов высокопрочной стали (марганца, никеля, меди, хрома и молибдена) при ограничении значений углеродного эквивалента $C_{эКВ}$ должны обеспечивать требуемую прокаливаемость по всей толщине листового проката до 50 мм, а в соответствии с новейшими требованиями “Правил...” РМРС – и до 100 мм.

Так, например, в экономнолегированных сталях с $C_{эКВ}$ 0.41% (~1% (Ni + Cu + Mo)) и 0.46% (0.5% Cr + 2.0% (Ni + Cu + Mo)), несмотря на высокий уровень работы удара при температуре испытаний -60°C , удается обеспечить уровень прочностных характеристик, соответствующий только категории прочности 500 МПа. Увеличение значений $C_{эКВ}$ до 0.51–0.61% позволяет обеспечить уровень прочности, удовлетворяющий требованиям к сталям категорий 620–750 МПа. При этом высокие значения работы удара вплоть до температуры испытаний -80°C можно получить при использовании различных композиций легирования: 0.5% Cr + 2.5% (Ni + Cu + Mo) при $C_{эКВ}$ = 0.51%; 0.7% Cr + 2.5% (Ni + Cu + Mo) при $C_{эКВ}$ = 0.54%, 0.7% Cr + 3.0% (Ni + Cu + Mo) при $C_{эКВ}$ = 0.59% (рис. 15) [104]. При этом в листовом прокате толщиной 40–50 мм обеспечиваются низкие значения температур вязко-хрупкого перехода $T_{к6}$ = $-55...-72^{\circ}\text{C}$ и температуры нулевой пластичности NDT = $-75...-105^{\circ}\text{C}$, что соответствует требованиям к хладостойким сталям с индексами “Arc40”–“Arc60”.

При увеличении толщины листового проката из экономнолегированных сталей с гарантированным пределом текучести 500–750 МПа более 50 мм снижается скорость охлаждения в середине по толщине, что при недостаточном содержании легирующих элементов увеличивает вероятность формирования неравномерной по толщине структуры с крупными областями гранулярного и речного бейнита. В связи с этим для увеличения прокаливаемости стали при закалке листового проката в толщинах 51–100 мм целесообразно увеличения содержания Cr до 1.10–1.20% при суммарном содержании Ni и Cu – 2.25–2.35% [104].

Следует отметить, что использование экономичного легирования для изготовления толстолистового проката из высокопрочных сталей значи-

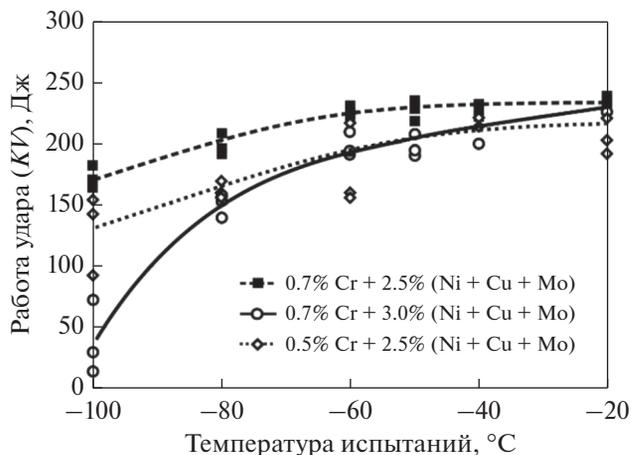


Рис. 15. Влияние содержания Cr и суммарного содержания (Ni + Cu + Mo) на значения работы удара при пониженных температурах [104].

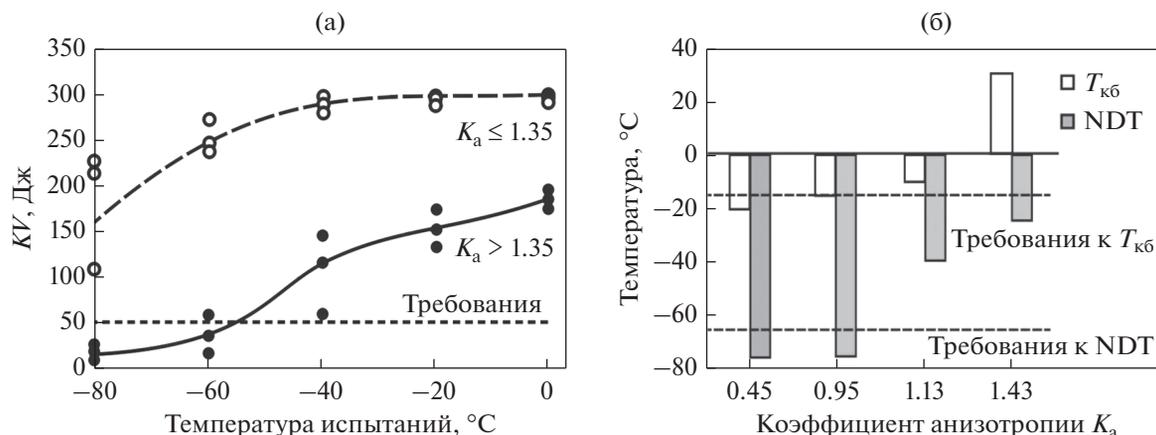


Рис. 16. Влияние коэффициента анизотропии структуры низколегированной стали на характеристики хладостойкости листового проката: работу удара при низких температурах испытаний (а) и критические температуры хрупкости $T_{кб}$ и NDT (б) [105].

тельно ограничивает область температур, в которой обеспечиваются требуемые значения критического раскрытия в вершине трещины СТOD.

Взаимосвязи “параметры структуры—характеристики работоспособности”

Для гарантированного обеспечения характеристик работоспособности листового проката толщиной до 100 мм, дополнительно к уже описанному общим представлением об “оптимальной” структуре, должны выполняться и другие важные требования, гораздо более жесткие, чем предъявлялись ранее к судостроительным сталям категорий хладостойкости D, E и F.

Важным подходом к оценке квазиизотропной структуры хладостойких сталей, который не учитывался ранее, но определяет получение высокой хладостойкости и трещиностойкости, является не только разработка количественных требований к ключевым параметрам структуры, но нормирование диапазона изменения их значений по толщине листового проката, характеризующего допустимую степень неоднородности и анизотропии (разницы между минимальным и максимальным значениями). При этом ключевые параметры структуры, определяющие характеристики работоспособности, существенно отличаются для сталей с различной структурой.

Низколегированные стали с ферритно-бейнитной структурой. Для гарантированного обеспечения характеристик работоспособности в листовом прокате из низколегированных сталей с пределом текучести не менее 355–460 МПа, изготавливаемом по технологии термомеханической обработки с ускоренным охлаждением, должны выполняться комплексные требования к различным морфологическим и кристаллогеометрическим параметрам

структуры, в том числе, структурной анизотропии, морфологии, дисперсности и соотношению структурных составляющих, объемной доле и размерам областей бейнита речечной морфологии, а также к ряду “тонких” параметров структуры, оцениваемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и автоматизированного анализа дифракционных картин обратного рассеяния электронов (EBSD-анализа) [105, 106].

На рис. 16 продемонстрировано влияние структурной анизотропии, определяемой коэффициентом анизотропии K_a [97–99], на результаты испытаний на ударный изгиб и значения критических температур $T_{кб}$ и NDT для листового проката больших толщин из низколегированных сталей. Так, в листовом прокате толщиной до 100 мм из низколегированных сталей с пределом текучести не менее 355–460 МПа для обеспечения высокой работы удара при температурах испытаний $-60...-80^\circ\text{C}$ значения K_a не должны превышать 1.35 (рис. 16а) при максимально допустимой разнице по толщине листов -0.50 [104, 105].

При этом для получения гарантированных характеристик работоспособности, удовлетворяющих требованиям к хладостойким сталям с индексом “Arc40”, необходимо ужесточение требований к допустимому значению K_a — не более 1 (рис. 16б) [105]. Немаловажно, что данные требования внесены в “Правила...” РМРС — 2019 г. [23, 24].

На рис. 17 представлено влияние “тонких” параметров ферритно-бейнитной структуры листового проката толщиной 50–60 мм из низколегированной стали, определенных в различных точках по толщине листов с помощью EBSD-анализа, на значения температур $T_{кб}$ и NDT и критического раскрытия в вершине трещины СТOD при температуре испытаний не выше -40°C .

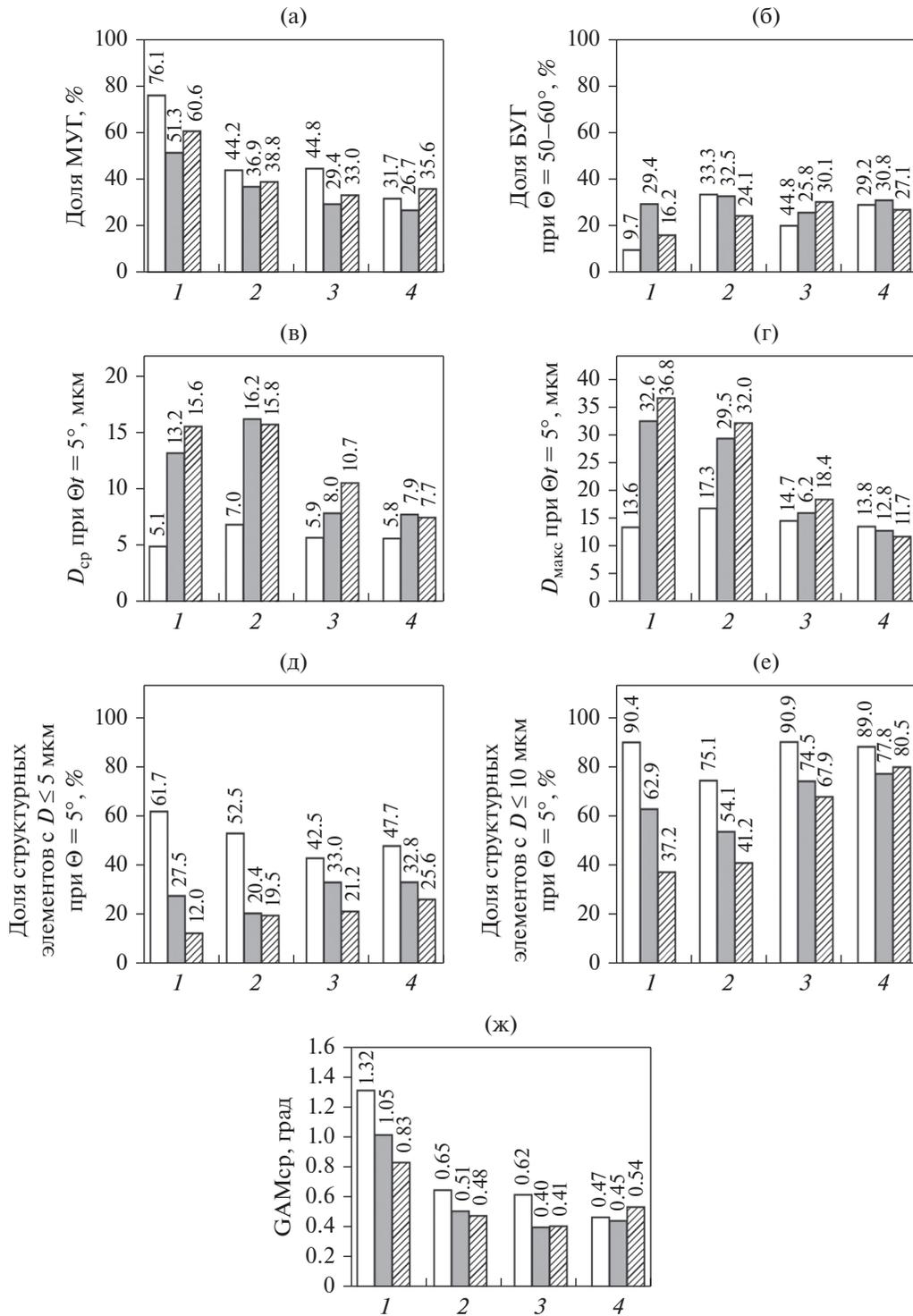


Рис. 17. Влияние параметров ферритно-бейнитной структуры листового проката толщиной 50–60 мм из низколегированной стали, определенных с помощью EBSD-анализа, на характеристики работоспособности ($T_{\text{к6}}$, NDT, CTOD): 1 – $T_{\text{к6}} = +15^\circ\text{C}$, NDT = -75°C , CTOD $^{-40} = 0.13$ мм; 2 – $T_{\text{к6}} = +10^\circ\text{C}$, NDT = -50°C , CTOD $^{-40} = 1.24$ мм; 3 – $T_{\text{к6}} = -15^\circ\text{C}$, NDT = -65°C , CTOD $^{-40} = 0.23$ мм; 4 – $T_{\text{к6}} = -20^\circ\text{C}$, NDT = -75°C , CTOD $^{-40} = 1.2$ мм; белые столбики – вблизи поверхности, серые столбики – в четверти по толщине листа, заштрихованные столбики – в середине по толщине листа [104].

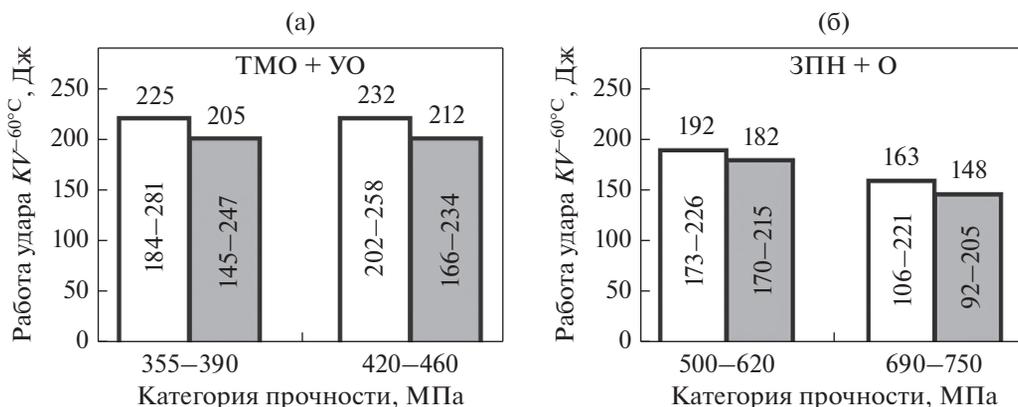


Рис. 18. Значения работы удара при температуре испытаний -60°C для листового проката толщиной 40–50 мм из низко- и экономнолегированных сталей с индексом “Arc”, изготовленного по технологиям ТМО + УО (а) и ЗПН + О (б): светлые столбики – вблизи поверхности, темные столбики – в середине по толщине листа [96].

Установлено [104], что гарантированные характеристики работоспособности листового проката из низколегированных сталей категорий прочности 355–460 МПа с индексом “Arc”, изготовляемого по технологии ТМО + УО, достигаются при следующих ограничениях значений параметров структуры и их максимально допустимой разницы (Δ) по толщине листов:

– доля малоугловых границ % МУГ – 25–40% при $\Delta\% \text{МУГ} \leq 15\%$ (рис. 17а),

– доля большеугловых границ, соответствующих углам разориентировки $\theta = 50^{\circ}$ – 62.5° , % БУГ не менее 20% при $\Delta\% \text{БУГ} \leq 15\%$ (рис. 17б),

– средний размер структурных элементов D_{cp} при заданном угле толерантности $\theta_t = 5^{\circ}$ – не более 11 мкм при $\Delta D_{\text{cp}} \leq 5$ мкм (рис. 17в),

– максимальный размер структурных элементов $D_{\text{макс}}$ при заданном угле толерантности $\theta_t = 5^{\circ}$ – не более 20 мкм при $\Delta D_{\text{макс}} \leq 5$ мкм (рис. 17г),

– доля элементов структуры размером D не более 5 и 10 мкм при заданном угле толерантности $\theta_t = 5^{\circ}$ – не менее 20% и 65% соответственно при $\Delta\% D_{\leq 5\text{мкм}}$ и $\Delta\% D_{\leq 10\text{мкм}}$ не более 25% (рис. 17д, 17е);

– усредненная величина кривизны кристалла GAM_{cp} – не более 0.65° $\Delta \text{GAM}_{\text{cp}} \leq 0.25^{\circ}$ (рис. 17ж).

Экономнолегированные стали с бейнитной и бейнитно-мартенситной структурой. Для высокопрочных экономнолегированных сталей с пределом текучести не менее 500–960 МПа, изготавливаемых по технологическим закалкам с прокатного нагрева с высокотемпературным отпуском, основными структурными параметрами являются размер бывшего аустенитного зерна (БАЗ) $D_{\text{БАЗ, ср.}}$ и степень его неоднородности $D_{\text{БАЗ, макс.}} - D_{\text{БАЗ, мин}}$ по толщине листового проката [74], средний размер и доля структурных элементов заданного размера при углах толерантности $\theta_t = 5^{\circ}$ и 15° , а также соотно-

шение структурных составляющих (мартенсита и бейнита различной морфологии с оценкой плотности дислокаций, объемной доли карбидных выделений в теле и по границам зерен и субзерен).

В работах [106–109] показано, что при формировании бейнитной или бейнитно-мартенситной структуры важным является создание “эффективных зерен”, разделенных большеугловыми границами. Именно от таких кристаллических элементов, которыми могут быть не только пакеты, но и отдельные блоки, а также структурные элементы с границами деформационного происхождения и углами разориентировки θ между ними не менее 5° , зависит обеспечение высокой хладостойкости и трещиностойкости высокопрочных сталей.

Однако это требует более детальных исследований особенностей внутреннего строения бейнита и мартенсита в хромникельмедиомолибденовых сталях (реек, пакетов и блоков [100, 109–111]), что стало возможным с разработкой и применением новых методов аттестации структуры высокопрочных сталей с помощью EBSD-анализа [101, 109, 112–114] в совокупности с результатами ПЭМ.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛАДОСТОЙКОСТИ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА ИЗ НИЗКО- И ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

На рис. 18 и 19 продемонстрированы характеристики хладостойкости (значения работы удара при температуре испытаний -60°C , критических температур вязко-хрупкого перехода $T_{\text{кб}}$ и нулевой пластичности NDT) для листового проката толщиной 40–50 мм из “Arc”-сталей с гарантированным пределом текучести от 355 до 750 МПа, изготовленного по оптимизированным технологическим процессам – ТМО + УО и ЗПН + О [96].

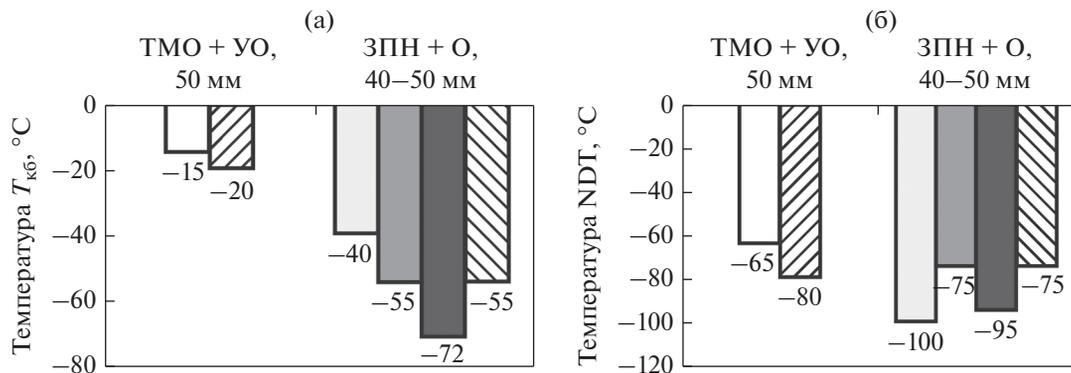


Рис. 19. Результаты определения критических температур хрупкости $T_{к6}$ (а) и NDT (б) для листового проката толщиной 40–50 мм из низко- и экономнолегированных сталей с индексом “Агс” категорий прочности: белые столбики – 355–390 МПа, заштрихованные столбики (в левую сторону) – 420–460 МПа, светло-серые столбики – 500 МПа, темно-серые столбики – 620 МПа, темные столбики – 690 МПа, заштрихованные столбики (в правую сторону) – 750 МПа [96].

В работе [96] также показано, что высокий уровень работы удара при температуре испытаний -60°C может быть получен и для листового проката толщиной 80–100 мм из низколегированных сталей категории хладостойкости F с гарантированным пределом текучести 355–390 МПа (по технологии ТМО + УО) и 420–460 МПа (по технологии ЗПН + О), рис. 20.

При этом полученные характеристики хладостойкости листового проката из низко- и экономнолегированных сталей различного спектра прочности гарантируются разработанными энергосберегающими технологиями (ТМО + УО и ЗПН + О) за счет формирования квазиизотропной заданной структуры допустимой степени неоднородности и анизотропии по толщине листов.

ХЛАДОСТОЙКОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ЗОНЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ (ЗТВ) СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При высоком уровне механических свойств и характеристик работоспособности основного металла, обеспечение стабильных показателей хладостойкости и трещиностойкости металла ЗТВ сварных соединений остается сложной задачей.

Проведенный комплекс испытаний сварных соединений подтвердил удовлетворительную свариваемость листового проката из хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 355–750 МПа при погонной энергии до 3.5 кДж/мм. Для сварных соединений листового проката толщиной 40–60 мм из низколегированных, категорий прочности 355–390 МПа (рис. 21а), и экономнолегированных, категорий прочности 500–750 МПа (рис. 21б), хладостойких сталей достигнут высокий уровень работы удара при температуре испытаний -60°C на образцах с надре-

зом как по линии сплавления (ЛС), так и на расстоянии 2 и 5 мм от нее (ЛС + 2, ЛС + 5) [96].

Полученные средние значения критического раскрытия в вершине трещины СТOD сварных соединений свидетельствуют о высокой трещиностойкости металла ЗТВ при температуре испытаний -40°C как для низколегированных, так и экономнолегированных хладостойких сталей (рис. 21в) [96].

Повышение погонной энергии при сварке до 6 кДж/мм при изготовлении сварных соединений из низколегированных сталей приводит к существенному снижению средних значений работы удара. Наиболее низкие значения получены для образцов с надрезом по ЛС из-за формирования крупнозернистой бейнитной структуры внутри бывших аустенитных зерен размером до 200 мкм, с интенсивным выделением карбидной фазы по их границам. При этом работа удара и трещино-

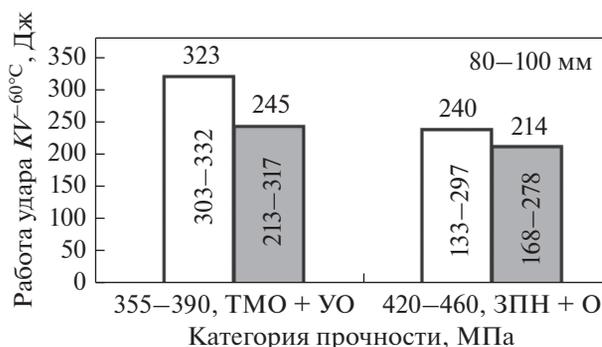


Рис. 20. Значения работы удара при температуре испытаний -60°C для листового проката толщиной 80–100 мм из низколегированных сталей: светлые столбики – вблизи поверхности, темные столбики – в середине по толщине листа [96].

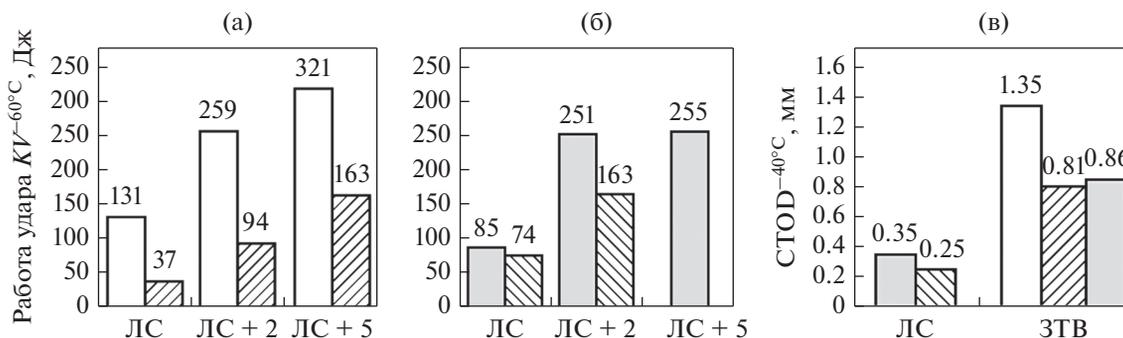


Рис. 21. Средние значения работы удара KV при температуре испытаний -60°C (а, б) и критического раскрытия в вершине трещины CTOD (в) ЗТВ сварных соединений из низко- и экономнолегированных “Arc”-сталей категорий прочности: белые столбики – 355–390 МПа при погонной энергии 3.5 кДж/мм, заштрихованные столбики (в левую сторону) – 355–390 МПа при погонной энергии 6 кДж/мм, светло-серые столбики – 500 МПа при погонной энергии 3.5 кДж/мм, заштрихованные столбики (в правую сторону) – 750 МПа при погонной энергии 2.6 кДж/мм [96].

стойкость металла ЗТВ существенно превышает требования “Правил...” РМРС [96].

Более подробно результаты исследования структуры и свойств ЗТВ сварных соединений из низко- и экономнолегированных хладостойких сталей для арктического применения рассмотрены в работах [115–125].

Высокая хладостойкость и трещиностойкость металла ЗТВ свидетельствует о возможности применения разработанных материалов для сварных конструкций, эксплуатирующихся в сложных климатических условиях Арктики. Применение при сварке высокопроизводительных процессов без потери хладостойкости металла в ЗТВ сварных соеди-

нений позволяет снизить трудоемкость сварочных работ на судостроительных заводах не менее чем на 30%.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ

Производство листового проката из хладостойких сталей широкого спектра прочностных характеристик освоено на ПАО “Магнитогорский металлургический комбинат”, ПАО “Северсталь”, ООО “ОМЗ-Спецсталь” и АО “Уральская сталь”, табл. 6. Разработанные материалы уже использованы для строительства ледокольного флота, морской и инженерной техники (в том числе,

Таблица 6. Хладостойкие стали для Арктики, освоенные на крупнейших металлургических комбинатах

Категории прочности, МПа	Категория хладостойкости	Максимальная толщина проката, мм	Исходная заготовка	Технология производства
315	D, E, F	70	Сляб	ТМО + УО
355	D, E, F	100	Сляб	ТМО + УО
	Arc	50	Слиток	ТМО + УО
390	D, E, F	100	Сляб	ТМО + УО
	Arc	50	Слиток	ТМО + УО
420	D, E, F	60	Сляб	ТМО + УО
	D, E, F	61–100	Сляб	ЗПН + О
	Arc	50	Сляб	ТМО + УО
460	D, E, F	60	Сляб	ТМО + УО
	D, E, F	61–100	Сляб	ЗПН + О
	Arc	50	Сляб	ТМО + УО
500	D, E, F, Arc	60	Сляб, слиток	ЗПН + О
620	D, E, F, Arc	60	Сляб, слиток	ЗПН + О
690	D, E, F, Arc	50	Сляб, слиток	ЗПН + О
750	D, E, Arc	40	Слиток	ЗПН + О
890	D, E	50	Сляб	ЗПН + О
960	D, E	50	Сляб	ЗПН + О

судов ледового плавания, ледостойких морских платформ, а также подъемно-транспортного оборудования, обеспечивающего разведку и освоение нефтегазовых месторождений, территорий береговой линии), эксплуатирующейся в арктических условиях. За период 2010–2018 гг. осуществлены поставки около 500 тыс. тонн высококачественного листового проката из ледостойких марок низко- и экономнолегированных сталей категорий прочности от 315 до 690 МПа по различным заказам ведущих судостроительных предприятий РФ [96].

Хладостойкий листовой прокат использован для строительства крупнейших в мире атомных ледоколов проектов “Арктика”, “Сибирь” и “Урал”, дизель-электрического ледокола проекта Aker ARC 130 A, а также самого большого в мире многофункционального линейного дизель-электрического ледокола “Виктор Черномырдин” и других судов, рекомендован для строительства ледокола “Лидер” с мощностью энергетической установки 110 МВт.

Новые высоконадежные хладостойкие стали категорий прочности 315–750 МПа с индексом “Arc”, отвечающие современным требованиям “Правил...” РМРС–2017 и основного национального стандарта на поставку судостроительных сталей – ГОСТ Р 52927–2015, предполагается использовать при проектировании и обеспечении материалами строительства сложной морской техники арктического назначения на ПАО “Выборгский судостроительный завод”, АО “Балтийский завод”, ПАО “Северная верфь”, АО “Адмиралтейские верфи”, АО “ПО “Севмаш”, АО “Дальневосточный завод “Звезда”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новым этапом развития производства высоконадежных хладостойких сталей, в особенности с индексом “Arc”, стала разработка прецизионных режимов термомеханической обработки с ускоренным охлаждением и закалки с прокатного нагрева, базирующихся на последовательном измельчении зеренной и субзеренной структуры за счет управления основными структурообразующими процессами (ростом зерна, рекристаллизацией, фрагментацией, полигонизацией, фазовыми превращениями).

При этом технологические воздействия направлены на снижение структурной анизотропии, получение заданного соотношения и морфологии структурных составляющих, выполнение определенных требований к “тонким” параметрам структуры, а также обеспечение допустимой степени неоднородности структуры по толщине листов, что и гарантирует высокую работоспособность при

низких температурах листового проката различного уровня прочности.

Непрерывное совершенствование технологических процессов производства хладостойких сталей на основе фундаментальных и прикладных исследований способствует повышению надежности и безопасности эксплуатации сложной морской техники арктического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульте Ю.А. Хладостойкие стали. М.: Металлургия, 1970. 224 с.
2. Давиденков Н.Н. Динамическая прочность и хрупкость металлов. Киев: Наукова думка, 1981. Т. 1. 704 с.
3. Шевандин Е.И. Методика оценки склонности стали к хрупкому разрушению по виду излома // Заводская лаборатория. 1959. № 12. С. 1497–1512.
4. Разов И.А. Хрупкие разрушения сварных конструкций и их связь с напряженным состоянием и склонностью стали к хрупкости. В сборнике “Хладостойкость стали и стальных конструкций”. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1971. С. 71–86.
5. Канфор С.С. Корпусная сталь. Л.: Судпромгиз, 1960. 376 с.
6. Мешков Ю.Я., Пахаренко Г.А. Структура металла и хрупкость стальных изделий. Киев: Наукова думка, 1985. 268 с.
7. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 310 с.
8. Крошкин А.А. Судостроительные корпусные стали. Л.: Судпромгиз, 1957. 342 с.
9. Завьялов А.С., Горынин И.В. Листовая корпусная сталь марки АК-25 // Труды ЦНИИ-48. 1956. № 3. С. 6–24.
10. Легостаев Ю.Л., Карчевская Н.И., Харчевников В.П. Хладостойкая низколегированная сталь // Митом. 1987. № 11. С. 60–62.
11. Горынин И.В., Легостаев Ю.Л., Грищенко Л.В., Малышевский В.А. Высокопрочные стали для корпусов судов, морских сооружений и глубоководной техники // Прогрессивные материалы и технологии. 1996. № 2. С. 23–24.
12. Приданцев М.В., Давыдова Л.Н., Тамирина И.А. Конструкционные стали: Справочник. М.: Металлургия, 1980. 288 с.
13. Шульте Ю.А., Маслов А.А., Томкин Ю.В., Воронин В.П., Косой Л.Ф., Малышевский В.А., Лепехов В.И., Носоченко О.В., Кулик Н.Н. Производство конвертерной стали с повышенной хладостойкостью // Сталь. 1988. № 12. С. 24–27.
14. Малышевский В.А., Грищенко Л.В. Высокопрочная хладостойкая свариваемая сталь для корпусов судов арктического плавания, ледоколов и плавучих установок / Сб. “Судостроительная промышленность”, ЦНИИ “Румб”. 1988. С. 45–50.

15. Солнцев Ю.П., Степанов Г.А. Конструкционные стали и сплавы для низких температур. М.: Металлургия, 1985. 271 с.
16. Солнцев Ю.П., Титова Т.И. Стали для Севера и Сибири. СПб.: Химиздат, 2002. 352 с.
17. Солнцев Ю.П. Хладостойкие стали и сплавы. СПб.: Химиздат, 2005. 480 с.
18. Одесский П.Д., Ведяков И.И., Горпинченко В.М. Предотвращение хрупких разрушений металлических строительных конструкций. М.: СП “Интермет Инжиниринг”, 1998. 220 с.
19. Бусыгин В.В., Легостаев Ю.Л., Масленников А.В. Современное состояние и перспективы применения стали повышенной прочности в зарубежном судостроении. Обзорно-аналитическая информация. ЦНИИ “Румб”, 1983. 92 с.
20. Morrison W.B. Microalloyed steels for Offshore application // Microalloying 95. Pittsburg, eds. Korchynsky N. et. al. Warrendale. USA. 1995. P. 105–116.
21. Tamemhiro H., Yamada N., Matsuda H. Effect of the thermo-mechanical control process on the properties of HSLA steels // Trans ISIJ. 1985. № 25. P. 54–61.
22. ГОСТ Р 52927–2015. Прокат для судостроения из стали нормальной, повышенной и высокой прочности. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2015, 92 с.
23. НД № 2-020101-095. Правила классификации и постройки морских судов. Часть XIII. Материалы. С-Пб.: Российский морской регистр судоходства, 2019. 201 с.
24. НД № 2-020201-013. Правила классификации, постройки и оборудования плавучих буровых установок и морских стационарных платформ. С-Пб.: Российский морской регистр судоходства, 2019. 484 с.
25. Терещенко Н.А., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Маковецкий А.Н., Шандер С.В. Влияние структуры на статическую трещиностойкость и характер разрушения сварных соединений из трубных сталей класса прочности K60 // ФММ. 2017. Т. 118. С. 743–751.
26. Макаров Э.Л. Холодные трещины при сварке легированных сталей. М.: Машиностроение, 1981. 248 с.
27. Гривняк И. Свариваемость сталей. М.: Машиностроение, 1984. 216 с.
28. Горицкий В.М., Гусева И.А., Лушкин М.А., Шнейдеров Г.Р. Сравнение коэффициентов анизотропии ударной вязкости на образцах Шарпи конструкционных сталей, изготовленных по Евро нормам и стандартам России // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 10. С. 78–83.
29. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение материалов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
30. Рыбин В.В. Закономерности формирования мезоструктур в ходе развитой пластической деформации // Вопр. материаловедения. 2002. № 1(29). С. 11–33.
31. Панин В.Е., Панин А.В. Масштабные уровни пластической деформации и разрушения наноструктурных материалов // Нанотехника. 2005. № 3. С. 28–42.
32. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990. 225 с.
33. Гудремон Э.А. Специальные стали. М.: Металлургия, 1960. Т. 1, 2. 1638 с.
34. Штремель М.А., Арабей А.Б., Глебов А.Г., Пышминцев И.Ю., Есеев Т.С., Абакумов А.И. О нормировании хладноломкости толстолистовой стали. Часть II. Пороги хладноломкости в испытаниях труб // Деформация и разрушение материалов. 2017. № 7. С. 28–39.
35. Margolin B.Z., Gulebko A.G., Shvetsova V.A. Prediction of the fracture toughness of reactor steels in the probability statement on the local approach. Report 1 // Прикладная механика. 1999. Т. 20. № 1. С. 5–20.
36. Margolin B.Z., Gulebko A.G., Shvetsova V.A. Prediction of the fracture toughness of reactor steels in the probability statement on the local approach. Report 2 // Прикладная механика. 1999. Т. 35. № 4. С. 5–22.
37. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Егорова Л.Ю., Гервасьева И.В., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Влияние термомеханической обработки на хладостойкость низколегированной низкоуглеродистой свариваемой стали // ФММ. 2010. Т. 109. № 3. С. 314–320.
38. Урцев В.Н., Корнилов В.Л., Шмаков А.В., Краснов М.Л., Стеканов П.А., Платов С.И., Мокшин Е.Д., Урцев Н.В., Счастливец В.М., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Формирование структурного состояния высокопрочной низколегированной стали при горячей прокатке и контролируемом охлаждении // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1335–1344.
39. Чурюмов А.Ю., Поздняков А.В. Моделирование эволюции микроструктуры металлических материалов в процессе горячей пластической деформации и термической обработки // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1162–1186.
40. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Ключева С.Ю., Гервасьева И.В., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Микроструктура и свойства низкоуглеродистой свариваемой стали после термомеханического упрочнения // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 507–516.
41. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Дельгадо Рейна С.Ю., Голосиенко С.А., Пазилова У.А., Хлусова Е.И. Влияние термомеханической обработки на сопротивление хрупкому разрушению низкоуглеродистой низколегированной стали // ФММ. 2015. Т. 16. № 2. С. 199–209.
42. Настич С.Ю., Матросов М.Ю. Структурообразование высокопрочных трубных сталей при термомеханической обработке // Металлург. 2015. № 9. С. 46–54.
43. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Принципы легирования, фазовые превращения, структура и свойства хладостойких свариваемых судостроительных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 1. С. 9–15.
44. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Хладостойкие стали для технических средств освоения арктического шельфа // Вопр. материаловедения. 2009. № 3(59). С. 108–126.

45. Орлов В.В. Принципы управляемого создания структурных элементов наноразмерного масштаба в трубных сталях при значительных пластических деформациях // Вопросы материаловедения. 2011. № 2(66). С. 5–17.
46. Козвонин В.А., Шацов А.А., Рясов И.В., Закирова М.Г., Генералова К.Н. Структура, фазовые превращения, механические свойства и хладостойкость низкоуглеродистых мартенситных сталей // ФММ. 2016. Т. 117. С. 862–870.
47. Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Высокопрочные свариваемые улучшаемые стали. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2016. 212 с.
48. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.
49. Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов. М.: Металлургиздат, 1955. 332 с.
50. Панин В.Е., Деревягина Л.С., Лемешев Н.М., Корзников А.В., Панин А.В., Казаченок М.С. О природе низкотемпературной хрупкости сталей с ОЦК-решеткой // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 6. С. 5–12.
51. Саррак В.И., Энтин Р.И. О влиянии процессов взаимодействия дислокаций с атомами внедрения на хрупкое разрушение железа. В книге: Физическая природа хрупкого разрушения металлов. Киев: Наукова думка, 1965. С. 120–124.
52. Медь в черных металлах / Сборник статей. Под ред. И. Ле Мэя, Л.М.-Д. Шетки. Пер. с англ. И.Д. Марчуковой, А.Н. Штейнберга под ред. О.А. Банных. М.: Металлургия, 1988. 310 с.
53. Одесский П.Д., Смирнов Л.А. О применении ванадия и ниобия в микролегированных сталях для металлических конструкций // Сталь. 2005. № 6. С. 116–123.
54. Fernandez A.I., Uranga P., Lopez B., Rodrigues-Ibabe J.M. Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb–Ti microalloyed steels // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 361. P. 367–376.
55. Сошина Т.В., Зисман А.А., Хлусова Е.И. Влияние микролегирования ниобием на рекристаллизационные процессы в аустените низкоуглеродистых легированных сталей // Вопр. материаловедения. 2013. № 1(73). С. 31–36.
56. Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Моделирование размера аустенитного зерна микролегированных сталей на основе моделирования эволюции карбонитридных выделений // ФММ. 2015. Т. 116. № 11. С. 1184–1191.
57. Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали // ФММ. 2018. Т. 119. С. 817–826.
58. Wilson J.A., Craven A.J., Li Y., Baker T.N. Dispersion strengthening in vanadium microalloyed steels processed by simulated thin slab casting and direct charging. Part 2 – Chemical characterisation of dispersion strengthening precipitates // Materials Science and Technology. 2007. V. 23. P. 519–527. <https://doi.org/10.1179/17432807X161330>
59. Голиков И.Н., Гольдштейн М.И., Мурзин И.И. Ванадий в стали. М.: Металлургия, 1968. 496 с.
60. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамические расчеты карбонитридообразования в малоуглеродистых низколегированных сталях с V, Nb и Ti // ФММ. 2014. Т. 115. № 1. С. 74–81.
61. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Моделирование эволюции ансамбля выделений в сталях с V и Nb // ФММ. 2015. Т. 116. № 4. С. 337–387.
62. Малахов Н.В., Мотовилина Г.Д., Хлусова Е.И., Казаков А.А. Структурная неоднородность и методы ее снижения для повышения качества конструкционных сталей // Вопр. материаловедения. 2009. № 3(59). С. 52–64.
63. Фарбер В.М., Хотинев В.А., Беликов С.В., Селиванова О.В., Лежнин Н.В., Морозова А.Н., Карабанов М.С., Жияков А.Ю. Расщепления в сталях, испытывавших контролируруемую прокатку и последующее ускоренное охлаждение // ФММ. 2016. Т. 117. № 4. С. 422–436.
64. Пышминцев И.Ю., Арабей А.Б., Фарбер В.М., Хотинев В.А., Лежнин Н.В. Лабораторные критерии трещиностойкости высокопрочных сталей для труб магистральных газопроводов // ФММ. 2012. Т. 113. № 4. С. 433–439.
65. Нестерова Е.В., Золоторевский Н.Ю., Титовец Ю.Ф., Хлусова Е.И. Наследование разориентаций и модель формирования структуры бейнита в низкоуглеродистых сталях под влиянием деформации аустенита // Вопр. материаловедения. 2011. № 4(68). С. 17–26.
66. Счастливец В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Клюева С.Ю., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Влияние температуры распада аустенита на морфологию бейнита и свойства низкоуглеродистой стали после термомеханической обработки // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 457–467.
67. Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В. Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением // ФММ. 2018. Т. 119. С. 582–589.
68. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Варнак О.В., Мальцева А.Н. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на хрупкость низкоуглеродистой стали // ФММ. 2018. Т. 119. С. 205–210.
69. Коджаспиров Г.Е., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Физическое моделирование процессов термомеханической обработки и управление структурой конструкционной стали // Вопр. материаловедения. 2009. № 3(59). С. 65–84.
70. Матросов М.Ю., Эфрон Л.И., Кичкина А.А., Лясоцкий И.В. Исследование микроструктуры микролегированной ниобием трубной стали после различных режимов контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением // МиТОМ. 2008. № 3. С. 44–49.
71. Сыч О.В., Круглова А.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. Особенности формирования структуры и свойств стали 10Г2ФБ после горячей пластической деформации // Сталь. 2013. № 1. С. 56–62.
72. Хлусова Е.И., Зисман А.А., Сошина Т.В. Построение и использование карт структурных измене-

- ний при горячей деформации аустенита низкоуглеродистой стали 09ХН2МДФ для оптимизации промышленных технологий // *Вопр. материаловедения*. 2013. № 1(73). С. 37–48.
73. Сыч О.В., Хлусова Е.И., Орлов В.В., Круглова А.А. Усовершенствование химического состава и технологических режимов производства штрипса К65–К70 (Х80–Х90) на базе имитационного моделирования // *Металлург*. 2013. № 2. С. 50–58.
 74. Пазилова У.А., Хлусова Е.И., Князюк Т.В. Влияние режимов горячей пластической деформации при закалке с прокатного нагрева на структуру и свойства экономнолегированной высокопрочной стали // *Вопр. материаловедения*. 2017. № 3(91). С. 7–19.
 75. Коротовская С.В., Орлов В.В., Хлусова Е.И. Управление процессами структурообразования при термомеханической обработке судостроительных и трубных сталей унифицированного химического состава // *Металлург*. 2014. № 5. С. 71–78.
 76. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Изд-во МИСиС. 2005. 432 с.
 77. Коджаспиров Г.Е., Рудской А.И., Рыбин В.В. Физические основы и ресурсосберегающие технологии изготовления изделий пластическим деформированием. СПб.: Наука. 2006. 349 с.
 78. Хастеркамн Ф., Хулка К., Матросов Ю.И., Морозов Ю.Д., Эфрон Л.И., Столяров В.И., Чевская О.Н. Ниобийсодержащие низколегированные стали. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 94 с.
 79. Рыбин В. В., Рубцов А.С., Коджаспиров Г.Е. Структурные превращения в стали при прокатке с различной степенью и дробностью деформации // *ФММ*. 1984. Т. 58. № 4. С. 774–781.
 80. Brown E.L., De Ardo A.J. On the origin of equiaxed austenite grains that result from the hot rolling of steel // *Metallurgical Transactions*. 1981. V. 12A. P. 39–47.
 81. Bianchi J.G., Kariainen L.P. Modelling of dynamic and metadynamic recrystallization during bar rolling of a medium carbon spring steel // *J. Mater. Proces. Techn.* 2005. № 160. P. 267–277.
 82. Olasolo M., Uranga P., Rodriguez-Ibabe J.M., Lypetz B. Effect of austenite microstructure and cooling rate on transformation characteristics in a low carbon Nb–V microalloyed steel // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V. 528. P. 2559–2569.
 83. Miao C.L., Shang C.J., Zhang G.D., Subramanian S.V. Recrystallization and strain accumulation behaviors of high Nb-bearing line pipe steel in plate and strip rolling // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 4985–4992.
 84. Pereda B., Fernandez A.I., Lopez B. Effect of Mo on dynamic recrystallization behavior on Nb–Mo microalloyed steels // *ISIJ International*. 2007. V. 47. № 6. P. 860–868.
 85. Hodgson P.D., Zahiri S.H., Whale J.J. The static and metadynamic recrystallization behavior of an X60 Nb microalloyed steel // *ISIJ International*. 2004. V. 44. № 7. P. 1224–1229.
 86. Dehgan-Manshadi A., Barnett M., Hodgson P. Hot deformation and recrystallization of austenitic stainless steel: Part 1. Dynamic recrystallization // *Metal. Mater. Trans.* 2008. V. 39A. P. 1359–1370.
 87. Morito S., Saito H., Ogawa T., Furuhashi T., Maki T. Effect of austenite grain size on the morphology and crystallography of lath martensite in low carbon steels // *ISIJ International*. 2005. V. 45. № 1. P. 91–94.
 88. Зисман А.А., Хлусова Е.И., Сошина Т.В. Исследование рекристаллизации аустенита стали 09ХН2МД в условиях горячей прокатки методом релаксации напряжений // *Вопр. материаловедения*. 2012. № 2(70). С. 16–28.
 89. Частухин А.В., Рингинен Д.А., Хадеев Г.Е., Эфрон Л.И. Кинетика статической рекристаллизации аустенита микролегированных ниобием трубных сталей // *Металлург*. 2015. № 12. С. 33–38.
 90. Частухин А.В., Рингинен Д.А., Эфрон Л.И., Астафьев Д.С., Головин С.В. Разработка моделей структурообразования аустенита для совершенствования стратегий горячей прокатки трубных сталей // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2016. № 3. С. 39–53.
 91. Lacroix S., Bréchet Y., Véron M. Influence of deformation on austenite to ferrite transformation in low carbon steels: experimental approach and modeling / in *Austenite Formation and Decomposition*, by ed. E.V. Damm and M. Merwin. Warrendale, PA: ISS/TMS, 2003.
 92. Hanlon D.N., Sietsma J., S. van der Zwaag. The effect of plastic deformation of austenite on the kinetics of subsequent ferrite formation // *ISIJ Int*. 2001. V. 9. P. 1028–1036.
 93. Горынин И.В., Рыбин В.В., Мальшевский В.А., Хлусова Е.И., Нестерова Е.В., Орлов В.В., Калинин Г.Ю. Экономнолегированные стали с наномодифицированной структурой для эксплуатации в экстремальных условиях // *Вопр. материаловедения*. 2008. № 2(54). С. 7–19.
 94. Сыч О.В., Голубева М.В., Хлусова Е.И. Разработка хладостойкой свариваемой стали категории прочности 690 МПа для тяжелонагруженной техники, работающей в арктических условиях // *Тяжелое машиностроение*. 2018. № 4. С. 17–25.
 95. Сыч О.В., Круглова А.А., Счастливцев В.М., Табачикова Т.И., Яковлева И.Л. Влияние ванадия на дисперсионное упрочнение при отпуске высокопрочной трубной стали с различной исходной структурой // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 12. С. 1321–1331.
 96. Сыч О.В. Научно-технологические основы создания хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 315–750 МПа для Арктики. Часть 2. Технология производства, структура и характеристики работоспособности листового проката // *Вопр. материаловедения*. 2018. № 4(96). С. 14–41.
 97. Казаков А.А., Киселев Д.В. Современные методы оценки качества структуры металлов на основе панорамных исследований с помощью анализатора изображений Thixomet // *Перспективные материалы. Учебное пособие*. Т. 5. Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2013. 421 с.
 98. Kazakov A., Kiselev D., Pakhomova O. Quantitative description of microstructure for structure-property relationships of pipeline plate steel // *CIS Iron and Steel Review*. 2012. № 1. С. 4–12.
 99. Kazakov A.A., Kiselev D.V. Industrial application of Thixomet image analyzer for quantitative description

- of steel and alloys microstructure // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016. Т. 5. № 4. С. 294–301.
100. Takayama N., Miyamoto G., Furuhashi T. Effects of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel // *Acta Materialia*. 2012. V. 60. P. 2387–2396.
101. Зисман А.А., Золоторевский Н.Ю., Петров С.Н., Хлусова Е.И., Яшина Е.А. Панорамный кристаллографический анализ эволюции структуры при отпуске низкоуглеродистой мартенситной стали // *МиТОМ*. 2018. № 3(753). С. 10–17.
102. Miyamoto G., Iwata N., Takayama N., Furuhashi T. Quantitative analysis of variant selection in ausformed lath martensite // *Acta Mater*. 2012. V. 60. P. 1139–1148.
103. Таланов О.П., Настич С.Ю., Никитин В.Н., Денисов С.В., Ширяев О.П., Кудряков Е.А., Богач Д.И., Трайно А.И., Кураш В.С. Освоение производства высокопрочной износостойкой свариваемой стали с пределом текучести более 950 Н/мм² для несущих металлоконструкций // *Металлург*. 2013. № 10. С. 62–66.
104. Сыч О.В. Научно-технологические основы создания хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 315–750 МПа для Арктики. Часть 1. Принципы легирования и требования к структуре листового проката // *Вопр. материаловедения*. 2018. № 3(95). С. 22–47.
105. Сыч О.В., Хлусова Е.И. Стали для Арктики // *Neftgaz. RU*. 2020. № 5. С. 50–55.
106. Lambert-Perlade A., Gourgues A.F., Besson J. Mechanisms and modeling of cleavage fracture in simulated heat-affected zone microstructures of a high-strength low alloy steel // *Metal. Mater. Trans. A*. 2004. V. 35A. P. 1039–1053.
107. Guo Z., Lee C.S., Morris J.W.Jr. On coherent transformations in steel // *Acta Mater*. 2004. V. 52. P. 5511–5518.
108. Vyouchul H., Chang G.L., Sung-Joon K. Low-temperature toughening mechanism in thermomechanically processed high-strength low-alloy steels // *Metal. Mater. Trans. A*. 2011. V. 42A. P. 717–728.
109. Золоторевский Н.Ю., Зисман А.А., Панпурин С.Н., Титовец Ю.Ф., Голосяенко С.А., Хлусова Е.И. Влияние размера зерна на деформационную субструктуру аустенита на кристаллогеометрические особенности бейнита и мартенсита низкоуглеродистых сталей // *МиТОМ*. 2013. № 10(700). С. 39–48.
110. Счастливец В.М., Блинд Л.Б., Родионов Д.П., Яковлева И.Л. Структура пакета мартенсита в конструкционных сталях // *ФММ*. 1988. Т. 66. С. 759–768.
111. Morito S., Huang X., Furuhashi T., Maki T., Hansen N. The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels // *Acta Mater*. 2006. V. 54. P. 5323–5331.
112. Зисман А.А., Петров С.Н., Пташник А.В. Количественная аттестация бейнито-мартенситных структур высокопрочных легированных сталей методами сканирующей электронной микроскопии // *Металлург*. 2014. № 11. С. 91–95.
113. Petrov R., Kestens L., Wasilkowska A., Houbaert Y. Microstructure and texture of a lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 447. P. 285–297.
114. Wright S.I., Nowell M.M., Field D.P. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction // *Microscopy and Microanalysis*. 2011. V. 17. P. 316–329.
115. Сыч О.В., Хлусова Е.И., Пазилова У.А., Яшина Е.А. Структура и свойства зоны термического влияния низколегированных хладостойких сталей для арктического применения // *Вопр. материаловедения*. 2018. № 2(94). С. 30–51.
116. Сыч О.В., Голубева М.В., Хлусова Е.И. Исследование структуры и свойств сварных соединений из высокопрочной хладостойкой стали марки 09ХГН2МД, полученных электродуговой и лазерной сваркой // *Тяжелое машиностроение*. 2018. № 7–8. С. 23–32.
117. Хлусова Е.И., Орлов В.В. Изменение структуры и свойств в зоне термического влияния сварных соединений из низкоуглеродистых судостроительных и трубных сталей // *Металлург*. 2012. № 9. С. 63–76.
118. Голи-Оглу Е.А. Влияние постсварочной термической обработки на микротвердость сварного соединения термомеханически упрочненной стали для фиксированных морских платформ // *Сталь*. 2016. № 5. С. 54–56.
119. Пазилова У.А., Ильин А.В., Круглова А.А., Мотовилова Г.Д., Хлусова Е.И. Влияние температуры и скорости деформации на структуру и характер разрушения высокопрочных сталей при имитации термического цикла сварки и послесварочного отпуска // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 6. С. 1–10.
120. Костин В.А., Григоренко Г.М., Позняков В.Д., Жданов С.Л., Соломийчук Т.Г., Зубер Т.А., Максименко А.А. Влияние термического цикла сварки на структуру и свойства микролегированных конструкционных сталей // *Автоматическая сварка*. 2012. № 12. С. 10–16.
121. Кархин В.А. Тепловые процессы при сварке. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2013. 646 с.
122. Seok Gyu Lee, Dong Ho Lee, Seok Su Sohn, Woo Gyeom Kim, Kyung-Keun Um, Ki-Seok Kim, Sunghak Lee. Effects of Ni and Mn addition on critical crack tip opening displacement (CTOD) of weld-simulated heat-affected zones of three high-strength low alloy (HSLA) steels // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. № 697. P. 55–65.
123. Bhadeshia H.K.D.H., Honeycombe R. *Steels: Microstructure and Properties*. Elsevier Ltd. Oxford, UK, 2006. 290 p.
124. Komizo Y., Fukada Y. CTOD properties and M-A constituent in the HAZ of C-Mn microalloyed steel. // *Quarterly J. Japan Weld. Soc.* 1988. V. 6. № 1. P. 41–46.
125. Cao R., Li J., Liu D.S., Ma J.Y., Chen J.H. Micromechanism of decrease of Impact Toughness in coarse-grain heat-affected zone of HSLA steel with increasing welding heat input // *Metal. Mater. Trans. A*. 2015. V. 46A. № 7. P. 2999–3014.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Zr И Er НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg

© 2021 г. Р. Ю. Барков^{а, *}, А. С. Просвиряков^а, М. Г. Хомутов^а, А. В. Поздняков^а

^аНИТУ “МИСисС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: barkov@misis.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Проведено исследование влияния добавок циркония и эрбия на структуру и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg в литом состоянии, после закалки и старения слитка и деформированного листа. Увеличение содержания циркония и эрбия с 0.15 до 0.2 мас. % каждого приводит к существенному эффекту модифицирования, сравнимому с модифицированием лигатурой AlTi₃B₁. Размер зерна при этом уменьшается с 200 до 80 мкм, в то время как в сплаве без добавок размер зерна достигает 750 мкм. Исследуемые сплавы имеют существенно больший предел текучести при сжатии как при комнатной температуре (290–295 МПа), так и при 200°C (230–235 МПа), за счет меньшего размера зерна и большего количества фаз кристаллизационного происхождения. При этом образование эрбий-содержащей фазы нерастворимой в процессе гомогенизации перед закалкой несколько снижает содержание меди в твердом растворе. Увеличение содержания циркония и эрбия повышает температуру начала рекристаллизации, и при этом не оказывает существенного влияния на свойства деформированных сплавов после их закалки и старения: предел текучести составляет 271–285 МПа, предел прочности – 337–378 МПа и относительное удлинение – 6.7–17.5%.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, цирконий, эрбий, микроструктура, фазовый состав, старение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021060024

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий в алюминии [1–5] и деформируемых алюминиевых сплавах системы Al–Mg [6–8] способствует достаточно эффективному упрочнению за счет выделения дисперсоидов в процессе отжига слитков при температурах выше 375°C. Скандий существенно повышает упрочняющий эффект [9–11], но является весьма дорогостоящей добавкой. Редкоземельный элемент эрбий представляется альтернативной заменой скандию согласно исследованиям последних лет [12–31]. Эрбий совместно с цирконием и без него способствует образованию L₁-дисперсоидов в процессе отжига слитков, повышая прочность и температуру начала рекристаллизации алюминия [12–17], магналиев [18–23], сплавов на основе системы Al–Cu [24–27] и силуминов [28–32]. Добавки эрбия и циркония приводят к образованию сложных фаз кристаллизационного происхождения, повышают механические свойства как при комнатной, так и при повышенной температурах сплавов Al–7Si–0.4Mg (A356) [28–31] и Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg (типа АК5М) [32].

Настоящее исследование направлено на определение влияния содержания эрбия и циркония на структуру и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg. Как известно, силумины с содержанием кремния более 4 мас. % отличаются хорошей технологичностью при литье [33–36], при этом невысокое содержание кремния должно обеспечить хорошую технологичность при обработке давлением, а добавки циркония и эрбия снизить склонность к разупрочнению в процессе отжига после деформации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы составов Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg–0.15Zr–0.15Er (AlSiErZr_{0.15}) и Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg–0.2Zr–0.2Er (AlSiErZr_{0.2}) выплавлены в печи сопротивления из Al (99.99 мас. %), магния (99.9 мас. %), лигатур Al–53.5Cu, Al–12Si, Al–5Zr и Al–8Er. Для сравнения использовали базовый сплав Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg (AlSi) и тот же сплав, модифицированный лигатурой AlTi₃B₁ из расчета введения 0.15 мас. % Ti (AlSiTi_{0.15}). Разливку проводили в графитовую изложницу с внутренней полостью шири-

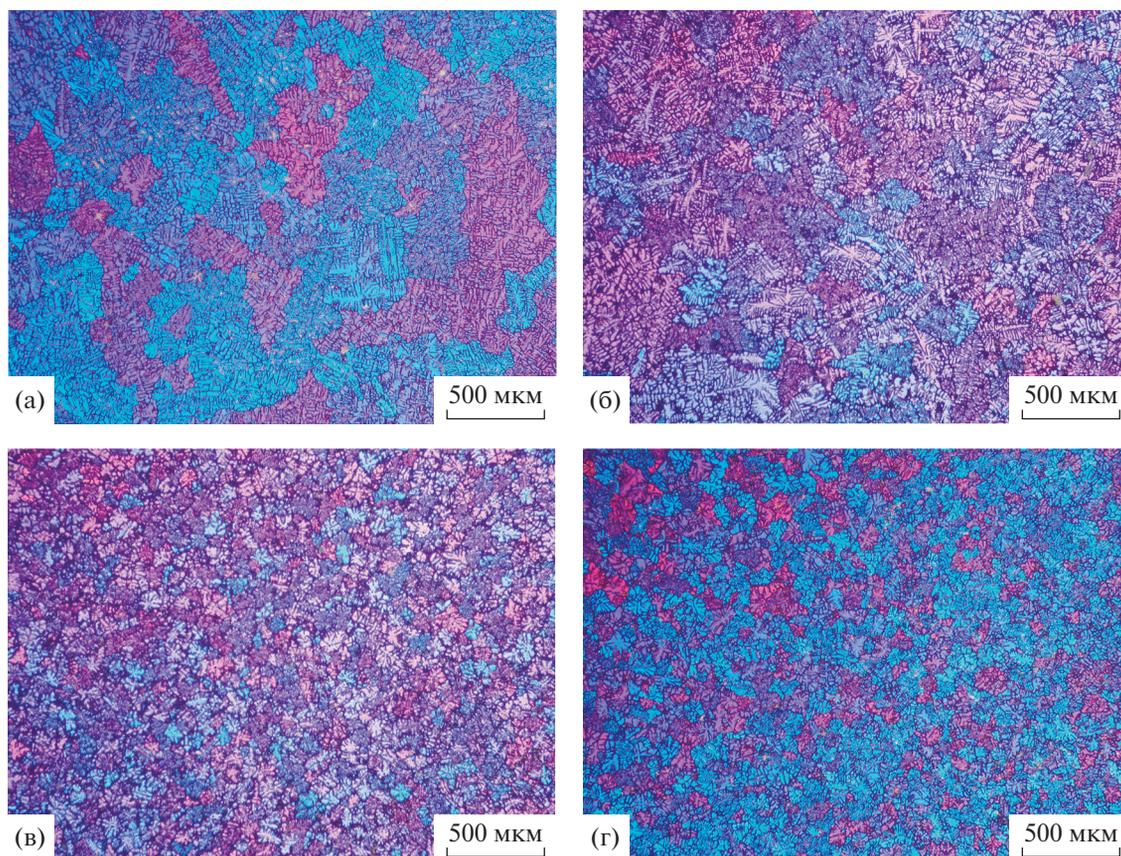


Рис. 1. Зеренная структура слитков исследованных сплавов: а – базовый сплав Al–Si, б – сплав AlSiErZr_{0,15}, в – сплав AlSiErZr_{0,2}, г – сплав AlSiTi_{0,15}.

ной 30 мм, толщиной 15 мм и высотой 150 мм. Скорость охлаждения составила примерно 15 К/с.

Термическую обработку проводили в печах “Nabertherm” и “SNOL” с вентилятором и точностью поддержания температуры 1°C. Слитки после термической обработки (гомогенизация 495°C, 3 ч + закалка) были прокатаны до толщины 8 мм при температуре 460–480°C и до 1 мм при комнатной температуре.

Подготовку шлифов для микроструктурных исследований производили на шлифовально – полировальной установке Struers Laborpol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (СМ) Neophot 30 и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMN с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80.

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса (HV) при нагрузке 5 кг и времени выдержки под нагрузкой 15 с, ошибка в определении не превышала 3 HV. Испытания на растяжение образцов, изготовленных из 1 мм листов, проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roll Z250 серии Allround в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Испытания на

сжатие при комнатной и повышенной температурах проводили на комплексе Gleeble-3800.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зеренная структура исследованных сплавов. В базовом сплаве AlSi (рис. 1а) размер зерна варьируется в интервале 150–750 мкм. Добавки циркония и эрбия по 0.15 мас. % приводит к видимому измельчению зеренной структуры – размер зерна в среднем составляет 200 мкм (рис. 1б). Увеличение содержания циркония и эрбия до 0.2 мас. % (в сумме 0.4 мас. %) позволяет существенно снизить размер зерна до 80 мкм (рис. 1в). Такая же зеренная структура формируется в сплаве, модифицированном 0.15 мас. % Ti (рис. 1г).

Литая микроструктура сплавов и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области представлены на рис. 2. Структура исследуемых сплавов представлена алюминиевым твердым раствором (Al), эвтектикой ((Al) + Si) и светлыми включениями избыточных фаз θ (Al₂Cu), Q(Al₅Cu₂Mg₈Si₆) и (Al, Si, Mg, Cu, Er). Аналогич-

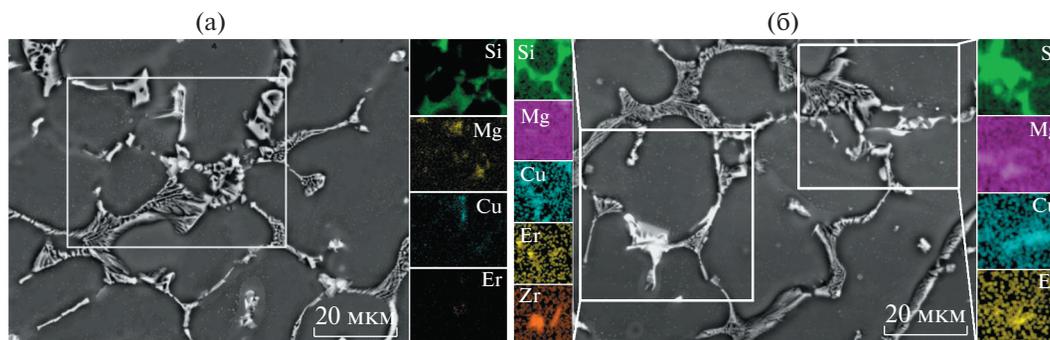


Рис. 2. Литая микроструктура (СЭМ) сплавов AlSiErZr015 (а) и AlSiErZr02 (б) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белые прямоугольники).

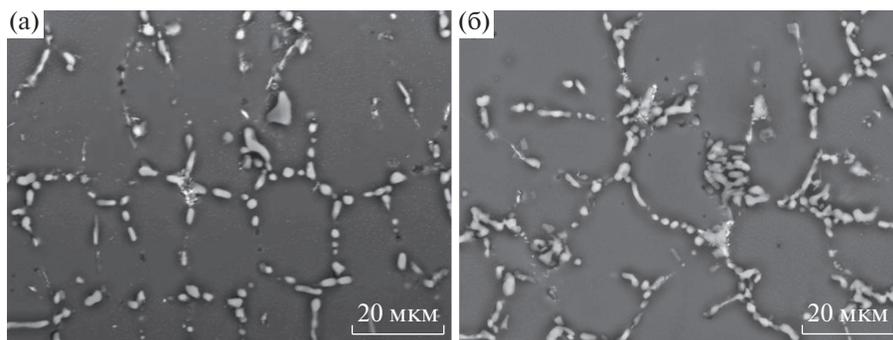


Рис. 3. Эволюция микроструктуры (СЭМ) литых сплавов AlSiErZr015 (а), AlSiErZr02 (б) в процессе гомогенизации в течение 3 ч перед закалкой с 495°C.

ная структура сформирована в сплаве с меньшим содержанием эрбия и циркония [32]. В сплаве AlSiErZr_{0.2} отмечено наличие иглообразных первичных кристаллов фазы, обогащенной цирконием и эрбием (распределение элементов между фазами в левом прямоугольнике на рис. 2б). Выделения первичных кристаллов фазы Al₃(Zr, Er) являются эффективными центрами зарождения первичного алюминия ввиду близости параметра решетки, что подтверждает высокую модифицирующую способность исследуемых добавок. В результате можно отметить, что для достижения эффективного модифицирования зерна и избежания образования избыточных грубых первичных кристаллов сплав необходимо легировать эрбием и цирконием от 0.15 до 0.2 мас. % каждого.

В процессе гомогенизации перед закалкой при 495°C происходит фрагментация и сфероидизация кремния и растворение неравновесного избытка фаз θ и Q (рис. 3), в результате которого концентрация легирующих элементов в твердом растворе увеличивается (табл. 1). Полное растворение неравновесного избытка фаз происходит после 3 ч отжига, когда концентрация меди и магния в твердом растворе достигает максимума (табл. 1). Светлые включения фаз, обогащенных

эрбием, не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации (рис. 3). Концентрация Er и Zr в твердом растворе составляет 0.1–0.2 мас. %. При этом в сплаве AlSiErZr_{0.2} фиксируется несколько меньшее содержание меди в твердом растворе, чем в сплаве AlSiErZr_{0.15} (табл. 1). Это, вероятно, связано с образованием большего количества эрбий-содержащих фаз (ввиду большей концентрации эрбия в сплаве), которые не растворяются при гомогенизации.

После трех часов гомогенизации при 495°C литые сплавы были закалены и состарены в течение разного времени при температурах 150, 180 и 210°C. Старение имеет характерные особенности: с увеличением температуры уменьшается время достижения пиковой твердости, максимальная твердость достигнута после старения при 150 и 180°C (рис. 4).

При этом твердость исследуемых сплавов в среднем на 5–10 HV выше, чем твердость базового сплава [32], что связано с влиянием дисперсидов фазы Al₃(Er, Zr), образованной в процессе гомогенизации. Похожие результаты получены в работах [26, 27]. При этом можно отметить, что больший прирост твердости при старении выявлен в сплаве с меньшим содержанием эрбия и циркония, вероятно, за счет несколько большей степени

Таблица 1. Изменение концентрации легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе в зависимости от времени гомогенизации перед закалкой

Элемент	AlSi [32]				AlSiErZr015				AlSiErZr02			
	литой	1 ч	3 ч	5 ч	литой	1 ч	3 ч	5 ч	литой	1 ч	3 ч	5 ч
Cu	0.5	1.3	1.5	1.5	0.5	1.3	1.4	1.5	0.5	1.2	1.3	1.3
Si	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.6	0.9	0.9	0.9
Mg	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4
Er	–	–	–	–	0.1–0.2							
Zr	–	–	–	–	0.1–0.2							

Таблица 2. Предел текучести при сжатии (МПа) при комнатной и повышенной температурах закаленных сплавов, состаренных на максимальную твердость

Сплав	20°C	200°C
AlSi [32]	240 ± 1	178 ± 1
AlSiErZr [32]	238 ± 3	188 ± 2
AlSiErZr015	290 ± 6	230 ± 8
AlSiErZr02	295 ± 15	235 ± 15

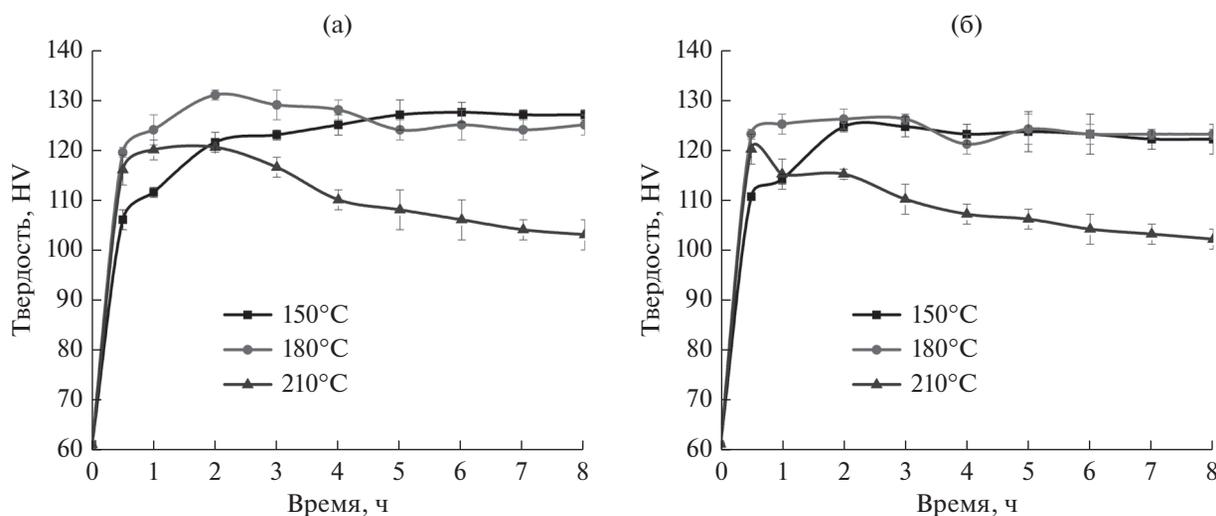
легирования алюминиевого твердого раствора после гомогенизации. Максимальный прирост твердости отмечен после двух часов старения при 180°C.

В табл. 2 представлены результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах закаленных сплавов, состаренных на максимальную твердость. Предел текучести исследуемых сплавов при комнатной температуре существенно выше, чем в базовом сплаве и сплаве с добавками эрбия и циркония по 0.1 мас. % (AlSiErZr). Большой предел текучести в первую очередь объясняет-

ся меньшим размером зерна. Что так же совместно с большим количеством эрбий-содержащих фаз, позволяет получить существенно больший предел текучести при 200°C – примерно на 50 МПа выше (табл. 2).

Закаленные сплавы после прокатки отжигали при 495°C с выдержкой 10 мин, закаливали и старили при температурах 150, 180 и 210°C. После закалки с 495°C исходно деформированные сплавы имеют рекристаллизованную структуру. При этом в обоих сплавах размер зерна составляет 8–12 мкм, что примерно соответствует зеренной структуре сплава с меньшим количеством циркония и эрбия [32]. Старение после закалки деформированных листов (рис. 5) проходит примерно так же, как и старение после закалки слитков (рис. 4). При этом несколько больший прирост твердости достигнут после старения при 150°C за счет того, что деформация, накопленная при прокатке, активизирует низкотемпературное старение.

Рекристаллизация в исследуемых сплавах начинается в интервале 300–350°C (рис. 6) так же, как и в сплаве без добавок и с меньшим их коли-

**Рис. 4.** Зависимости твердости от времени и температуры старения закаленных сплавов AlSiErZr_{0.15} (а) и AlSiErZr_{0.2} (б).

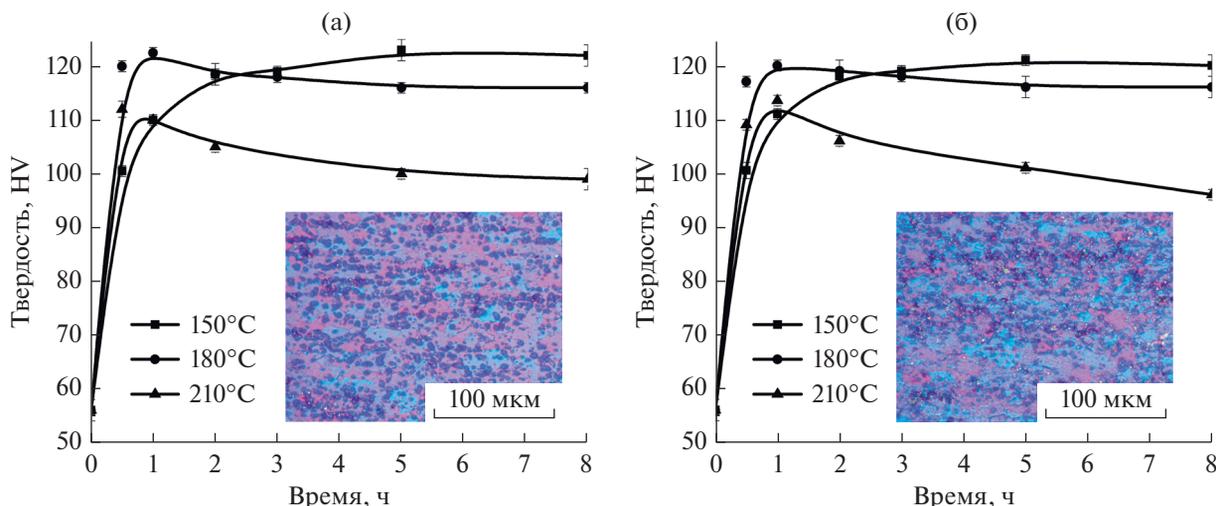


Рис. 5. Зависимости твердости от времени и температуры старения сплавов $\text{AlSiErZr}_{0.15}$ (а) и $\text{AlSiErZr}_{0.2}$ (б) после прокатки и закалки с 495°C с выдержкой 10 мин. На вставках приведена структура сплавов после прокатки и закалки.

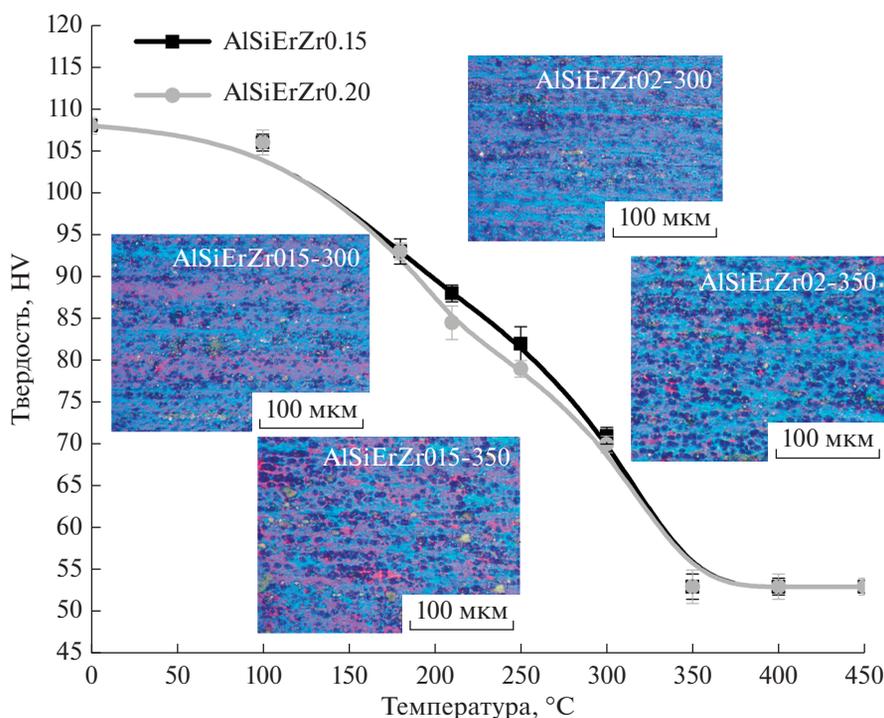


Рис. 6. Зависимости твердости от температуры отжига в течение 1 ч деформированных сплавов $\text{AlSiErZr}_{0.15}$ и $\text{AlSiErZr}_{0.2}$ и зеренная структура после отжига при 300 и 350°C .

чеством [32]. Однако исходно деформированные сплавы $\text{AlSiErZr}_{0.15}$ и $\text{AlSiErZr}_{0.2}$ после часового отжига при 350°C имеют частично рекристаллизованную структуру (вставки микроструктур на рис. 6).

В деформированном состоянии исследованные сплавы имеют предел текучести в интервале $338\text{--}343$ МПа при небольшом удлинении в 3% . Закалка деформированных листов с 495°C с по-

следующим старением приводит к достижению предела текучести $271\text{--}285$ МПа, пределу прочности $337\text{--}378$ МПа и относительному удлинению $7\text{--}18\%$. При этом сплав с малыми добавками циркония и эрбия имеет более высокие характеристики как прочности, так и пластичности (табл. 3).

Тот же уровень свойств достигнут в сплаве с добавками циркония и эрбия по 0.1 мас. % [32]. Единственное отличие свойств после прокатки,

Таблица 3. Характеристики механических свойств после испытаний на растяжение в деформированном и отожженном состояниях

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
	AlSiErZr015			AlSiErZr02		
Деформированное	338 ± 3	365 ± 4	3 ± 1	343 ± 5	368 ± 3	3 ± 1
Отжиг 150°C, 4 ч	260 ± 2	372 ± 2	18 ± 3	259 ± 2	368 ± 3	14 ± 2
Отжиг 150°C, 8 ч	276 ± 1	378 ± 1	15 ± 3	273 ± 3	377 ± 3	17 ± 1
Отжиг 180°C, 4 ч	283 ± 1	362 ± 1	13 ± 1	285 ± 2	362 ± 2	13 ± 2
Отжиг 180°C, 8 ч	280 ± 2	353 ± 2	12 ± 1	285 ± 3	350 ± 8	11 ± 1
Отжиг 210°C, 1 ч	271 ± 2	338 ± 2	11 ± 2	271 ± 1	337 ± 4	7 ± 1

заключается в большем пределе текучести после низкотемпературного старения при 150°C, при этом отмечена наибольшая пластичность 14–18%.

ВЫВОДЫ

Определено влияние добавок циркония и эрбия по 0.15 и 0.2% на структуру и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg в литом состоянии, после закалки и старения слитка и деформированного листа. При этом выявлены следующие особенности:

– введение добавок циркония и эрбия приводит к существенному эффекту модифицирования, сравнимому с модифицированием лигатурой AlTi₅B₁: при увеличении содержания добавок размер зерна уменьшается с 200 до 80 мкм, при 750 мкм в базовом сплаве;

– увеличение содержания добавок приводит к уменьшению содержания меди в твердом растворе, связанному с увеличением доли эрбий-содержащей фазы нерастворимой в процессе гомогенизации перед закалкой;

– исследуемые сплавы имеют существенно больший предел текучести на сжатие как при комнатной температуре (290–295 МПа), так и при 200°C (230–235 МПа), за счет меньшего размера зерна и большего количества фаз кристаллизационного происхождения;

– увеличение содержания циркония и эрбия несколько повышает температуру начала рекристаллизации, и при этом не оказывает существенного влияния на свойства деформированных сплавов после закалки и старения.

– для повышения эксплуатационных характеристик исследуемого сплава можно рекомендовать введение циркония и эрбия по 0.15–0.2 мас. % каждого.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zariff A., Chaudhury C., Suryanarayana A.* TEM study of decomposition behavior of a melt-quenched Al–Zr alloy // *Metallography*. 1984. V. 17. P. 231–250.
2. *Nes E.* Precipitation of the metastable cubic Al₃Zr-phase in superperitectic Al–Zr alloys // *Acta Metall.* 1972. V. 20. P. 499–506.
3. *Xin-yu Ü., Er-jun G., Rometsch P., Li-juan W.* Effect of one-step and two-step homogenization treatments on distribution of Al₃Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2012. V. 22. P. 2645–2651.
4. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 1182–1195.
5. *Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N.* Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 114–127.
6. *Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K., Mochugovskiy A.G., Zadorozhnyy M.Yu., Tabachkova N.Yu., Golovin I.S.* Effect of homogenisation treatment on precipitation, recrystallisation and properties of Al–3% Mg–TM alloys (TM = Mn, Cr, Zr) // *Mater. Des.* 2016. V. 109. P. 197–208.
7. *Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy V.K.* Precipitation behavior of L12 Al₃Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // *Mat. Char.* 2018. V. 139. P. 30–37.
8. *Ma Y., Mishra R.S.* Development of ultrafine-grained microstructure and low temperature (0.48 Tm) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr // *Scr. Mater.* 2005. V. 53. P. 75–80.
9. *Fuller C.B., Seidman D.N.* Temporal evolution of the nanostructure of Al₃(Sc, Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates // *Acta Mater.* 2005. V. 53(20). P. 5415–5428.
10. *Золоторевский В.С., Доброжинская Р.И., Чевекин В.В., Хамнагдаева Е.А., Поздняков А.В., Левченко В.С., Бесогонова Е.С.* Эволюция структуры и механических свойств листов из сплава Al–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr за счет накопленной деформации при прокатке // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 11. С. 1207–1214.

11. Золоторевский В.С., Доброжинская Р.И., Чеверкин В.В., Хамнагдаева Е.А., Поздняков А.В., Левченко В.С., Бесогонова Е.С. Прочность и субструктура листов из сплава Al–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr // ФММ. 2017. Т. 118. № 4. С. 429–436.
12. Zhang Y., Gao K., Wen S., Huang H., Nie Z., Zhou D. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al₃Er precipitate in Al–Er binary alloy // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 27–34.
13. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergistic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al–Er–Zr alloy // Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 592–595.
14. Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature // J. Alloys Compd. 2013. V. 574. P. 92–97.
15. Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotarevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // J. Alloys Compd. 2018. V. 765. P. 1–6.
16. Pozdnyakov A.V., Osipenkova A.A., Popov D.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of Low Additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the Structure and Hardness of Alloy Al–0.2% Zr–0.1% Sc // Met. Sci. Heat Treat. 2017. V. 58. № 9–10. P. 537–542.
17. Поздняков А.В., Барков Р.Ю. Влияние примесей на фазовый состав и свойства нового сплава системы Al–Y–Er–Zr–Sc // Металлург. 2019. № 1. С. 65–70.
18. Song M., Du K., Huang Z.Y., Huang H., Z.R. Nie, Ye H.Q. Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al–Mg–Er alloy during high-cycle fatigue // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 409–419.
19. Hao H.L., Ni D.R., Zhang Z., Wang D., Xiao B.L., Ma Z.Y. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Er sheets jointed by friction stir welding // Mater. and Des. 2013. V. 52. P. 706–712.
20. Wen S.P., Wang W., Zhao W.H., Wu X.L., Gao K.Y., Huang H., Nie Z.R. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al–Mg–Er–Zr alloys // J. Alloys Compd. 2016. V. 687. P. 143–151.
21. Yang Dongxi, Lixiaoyan, Hedingyong, Huanghui. Effect of minor Er and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn alloy (5083) welded joints // Mater. Sci. & Eng. A. 2013. V. 561. P. 226–231.
22. Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al–Mg–Mn–Zr–Sc–Er alloy // Mat. Let. 2017. V. 202. P. 116–119.
23. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Tabachkova N.Yu., Portnoy V.K. The mechanism of L12 phase precipitation, microstructure and tensile properties of Al–Mg–Er–Zr alloy // Mater. Sci. & Eng. A. 2019. V. 744. P. 195–205.
24. Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Сарсенбаев Ж., Кхамеес Е., Просвирыков А.С. Эволюция микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава системы Al–Cu–Er // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 668–672.
25. Амер С.М., Барков Р.Ю., Яковцева О.А., Поздняков А.В. Сравнительный анализ структуры и свойств квазибинарных сплавов Al–6.5Cu–2.3Y и Al–6Cu–4.05Er // ФММ. 2020. Т. 121. № 5. С. 528–534.
26. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // Mater. Sci. and Techn. 2020. V. 36. № 4. P. 453–459.
27. Amer S.M., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Prosviryakov A.S., Bazlov A.I., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Phase composition and mechanical properties of a novel precipitation strengthening Al–Cu–Er–Mn–Zr alloy // Applied Sciences (Switzerland). 2020. V. 10(15). P. 5345.
28. Hu X., Jiang F., Ai F., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 21–27.
29. Shi Z.M., Wang Q., Zhao G., Zhang R.Y. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 626. P. 102–107.
30. Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Er addition to Al–Si–Mg-based casting alloy: effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 1234–1244.
31. Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al–7Si–0.4Mg alloy modified with 0.25% Er // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 713. P. 151–160.
32. Барков Р.Ю., Мочуговский А.Г., Хомутов М.Г., Поздняков А.В. Влияние малых добавок Zr и Er на фазовый состав и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. P. 173–180.
33. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
34. Eskin D.G., Suyitno, Katgerman L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys // Prog. in Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 629–711.
35. Zolotarevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al–Si–Cu–Mg casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. Cast Met. Res. 2014. V. 27. № 4. P. 193–198.
36. Золоторевский В.С., Поздняков А.В., Чурюмов А.Ю. Поиск перспективных композиций для создания новых многофазных литейных сплавов на основе матрицы Al–Cu–Mg с использованием термодинамических расчетов и математического моделирования // ФММ. 2012. Т. 113. № 11. С. 1111–1120.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.14:539.4.015

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

© 2021 г. С. Н. Сергеев^а, *, И. М. Сафаров^а, А. П. Жилиев^а,
Р. М. Галеев^а, С. В. Гладковский^б, Д. А. Двойников^б

^аИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Ст. Халтурина, 39, Уфа, 450001 Россия

^бИнститут машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: nikocem17@gmail.com

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 12.02.2021 г.

Различными методами деформационно-термической обработки получена ультрамелкозернистая (УМЗ) структура равноосного и волокнистого типа в низкоуглеродистой конструкционной стали 05Г2МФБТ (Fe–2Mn–Mo–V–Nb–Ti). Установлено, что сталь с УМЗ структурой имеет более высокие прочностные свойства. Показано, что применение разных схем деформации позволяет получить волокнистую или равноосную УМЗ структуру с неодинаковой дисперсностью карбидных частиц. Обнаружено, что формирование в стали УМЗ структуры волокнистого типа приводит к повышению сопротивления хрупкому разрушению по сравнению с мелкозернистой структурой, получаемой в стали после контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Стандартные испытания на ударный изгиб показали, что сталь с волокнистой УМЗ структурой характеризуется более высокими характеристиками ударной вязкости и более низкой температурой вязко-хрупкого перехода.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, ударная вязкость, ультрамелкозернистая структура

DOI: 10.31857/S0015323021060097

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка перспективных конструкционных материалов и режимов их упрочнения, обеспечивающих повышенную надежность и долговечность деталей, узлов и элементов машиностроительных конструкций ответственного назначения для эксплуатации в условиях статических и динамических нагрузок в широком температурном диапазоне. К таким материалам относятся экономнолегированные низкоуглеродистые стали, широко применяемые в настоящее время в промышленности благодаря возможности достижения необходимого комплекса механических свойств при хорошей технологичности и сравнительно невысокой себестоимости [1, 2]. Однако к существенным недостаткам данных сталей относятся недостаточно высокий уровень прочности и характерное для ОЦК-металлов резкое снижение сопротивления хрупкому разрушению при низких климатических температурах [3, 4]. Одним из путей повышения прочностных характеристик и снижения температуры порога хладноломкости низкоуглеродистых конструкционных сталей является создание в них ультра-

мелкозернистой (УМЗ) и нанокристаллической (НК) структуры такими методами интенсивного деформационного воздействия как РКУ-прессование [5] и всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) [6].

Другая возможность повышения ударной вязкости при комнатной и пониженных температурах связана с формированием в конструкционных ферритных и феррито-перлитных сталях различного состава структуры слоисто-волокнистого типа в процессе горячей прокатки [7, 8] или теплой прокатки при температурах отпуска предварительно закаленных сталей [9]. Последний деформационно-термический режим обработки получил название “темпформинга” [10]. В ряде отечественных и зарубежных работ показано, что создание в низкоуглеродистых сталях волокнистой УМЗ структуры может приводить как к повышению уровня ударной вязкости и смещению температуры порога хладноломкости в область более низких температур [11, 12], так и появлению аномального максимума на температурной зависимости поглощенной энергии удара [13]. В последнем случае повышение поглощенной энергии удара сталей при достижении температурной

Таблица 1. Химический состав стали 05Г2МФБТ, вес. %

Fe	C	Mn	Si	V	Nb	P	S	Mo	Ti
Основа	0.054	1.61	0.26	0.025	0.059	0.009	0.0012	0.192	0.023

области вязко-хрупкого перехода связывается с проявлением эффекта “вязкости расслоения” (“Delamination toughening”) [14]. Однако, несмотря на то что вопросы о влиянии волокнистой УМЗ структуры на механические свойства низкоуглеродистых сталей достаточно подробно освещены в научной литературе, сущность явления аномального прироста характеристик ударной вязкости с понижением температур испытаний остается до конца не изученной и требует дальнейшего детального анализа. Следует отметить, что влияние теплой деформации прокаткой на процессы структурообразования, механические свойства при растяжении и температурные зависимости характеристик ударной вязкости низкоуглеродистых сталей $C \approx 0.1\text{--}0.15\%$ в отличие от среднеуглеродистых сталей $C \approx 0.4\text{--}0.6\%$ [14, 15] до сих пор малоизучено. В связи с этим был проведен анализ влияния интенсивного деформационного воздействия методами ВИК и теплой прокатки при температуре 550°C на эволюцию структуры и текстуры, механические свойства при растяжении и температурные зависимости характеристик ударной вязкости низкоуглеродистой конструкционной стали 05Г2МФБТ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исходном состоянии образцы стали 05Г2МФБТ размером $20 \times 20 \times 100$ мм были получены после контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Элементный состав стали 05Г2МФБТ приведен в табл. 1. В целях получения УМЗ структуры волокнистого и равноосного типа дополнительно провели деформацию теплой прокаткой и ВИК. Прокатку проводили на стане МКУ-280 на калибровочных валках с четырьмя валками прямоугольного сечения за несколько проходов до конечного сечения прутков $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм}$ с относительным сужением за один проход $\psi = 10\text{--}15\%$ при температуре 550°C . Суммарная накопленная истинная деформация оценивалась по формуле: $e = \sum \ln(F_{i-1}/F_i)$, где F_{i-1} и F_i – начальная и конечная площадь поперечного сечения прутка на каждом этапе прокатки. Накопленная истинная деформация после прокатки составила $e = 2.7$.

Деформацию всесторонней изотермической ковкой для получения относительно равноосной структуры проводили на гидравлическом прессе модели ПА 2638 при температуре 550°C , в интервале скоростей деформации $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Сум-

марная накопленная истинная деформация составила $e = 10.5$.

Структурные исследования стали проводили методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Тонкую структуру стали исследовали на просвечивающем электронном микроскопе “JEM 2000EX” фирмы JEOL. Параметры микроструктуры определяли методом автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ) на растровом электронном микроскопе “Tescan Mira 3LMH”. Расчет проводился на программном обеспечении CHANNEL 5 с шагом сканирования от 50 до 200 нм. Доля индцированных по шести Кикучи-линиям картин дифракции составила не менее 80% от общего числа измеренных точек. Критерием разделения границ на малоугловые и большеугловые (МУГ и БУГ) служила разориентировка 15° . При этом не учитывались границы с разориентировкой менее 2° из-за недостаточной точности их определения [16].

Статистические испытания на растяжение плоских образцов типа I проводили согласно ГОСТ 1497–84 на универсальном динамометре “INSTRON-1185” при комнатной температуре со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Испытания на ударный изгиб стандартных образцов типа 11 с V-образным надрезом глубиной 2 мм, ориентированным по “тормозящему” (“crack arrester”) типу [17], проводили согласно ГОСТ 9454–78 на инструментированном маятниковом копре “Tinius Olsen IT542M” в интервале температур от 20°C до минус 196°C . С использованием программного обеспечения копра были построены диаграммы ударного нагружения в координатах “нагрузка–перемещение” в интервале температур от 20°C до минус 196°C . По результатам обработки диаграмм нагружения согласно рекомендациям ГОСТ 22848–77 было проведено разделение общей энергии удара (A) на составляющие – работу на зарождение (A_z) и на распространение трещины (A_p). Показатель динамической трещиностойкости (J_{id}) рассчитывали по методике, описанной в работе [18]:

$$J_{id} = 2A_z/B(W - a),$$

где B – ширина образца, W – высота образца, a – длина концентратора напряжений (надреза). Механические характеристики усредняли по результатам испытаний не менее 3 идентичных образцов, а величина разброса не превышала $\pm 2.5\%$.

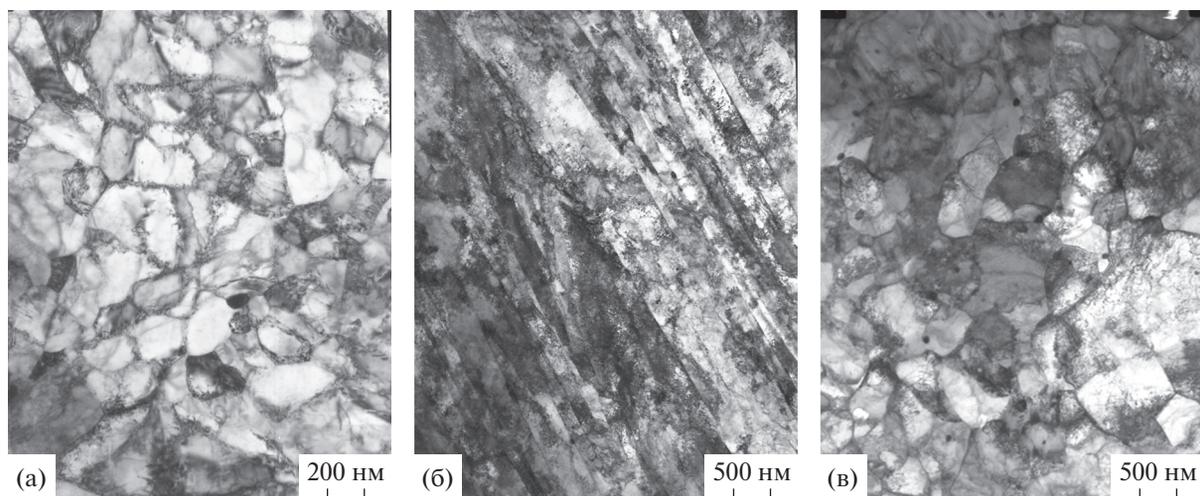


Рис. 1. Микроструктура стали 05Г2МФБТ: а – после теплой прокатки в поперечном сечении; б – после теплой прокатки в продольном сечении; в – после всесторонней изотермическойковки.

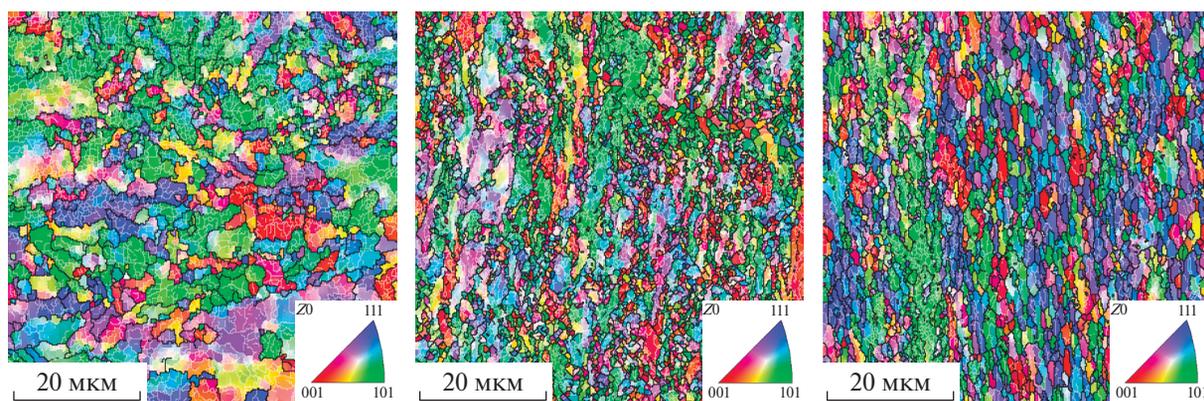


Рис. 2. Ориентационная EBSD-карта микроструктуры стали 05Г2МФБТ в поперечном сечении: а – после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения; б – после теплой прокатки; в – после всесторонней изотермическойковки; с наложенной схемой границ зерен (черные) и субзерен (белые).

Фрактографический анализ поверхности разрушения образцов проводили на растровом электронном микроскопе “Tescan Vega 3SBH”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением структура стали 05Г2МФБТ полностью совпадает с описанной в [19] бейнитной структурой со средним размером зерен 5–10 мкм.

После теплой прокатки сформировалась УМЗ структура с сильно вытянутыми зернами со средним поперечным размером зерен 600 ± 150 нм. В продольном сечении длина волокон составила 20–30 мкм. Частицы карбидов распределены по границам волокон (рис. 1б). В отличие от прокатки, после всесторонней изотермическойковки во всех сечениях структура равноосная со средним

размером зерен 800 ± 150 нм, в которых наблюдается повышенная плотность дефектов. Границы зерен в основном имеют вид, характерный для деформированной структуры, то есть широкие и извилистые, имеют повышенную плотность дефектов и отличаются высокой неравновесностью. При этом также присутствуют ровные и тонкие более равновесные границы, типичные для рекристаллизованных зерен.

Проведенный дополнительно EBSD-анализ позволил оценить процессы, прошедшие при разных методах деформационно-термической обработки.

На рис. 2 представлены EBSD-карты микроструктуры стали 05Г2МФБТ после трех разных режимов деформационно-термического воздействия. Наглядно видно, какие изменения произошли в структуре, полученной контролируемой прокат-

Таблица 2. Значение доли малоугловых, большеугловых и специальных границ (всех типов), среднего размера зерен стали 05Г2МФБТ после разных режимов обработки

Режим обработки	Доля МУГ, %	Доля БУГ, %	Доля специальных границ, %	Средний размер зерен/субзерен, мкм
После контролируемой прокатки (поперечное сечение)	26	71	4	5.1
После контролируемой прокатки (продольное сечение)	28	68	5	4.1
После теплой прокатки при 550°C (поперечное сечение)	48	45	7	0.6
После теплой прокатки при 550°C (продольное сечение)	36	57	8	–
После ВИК при 550°C (поперечное сечение)	45	48	7	0.9
После ВИК при 550°C (продольное сечение)	34	57	9	0.8

кой, в результате последующей теплой прокатки или всесторонней изотермической ковки.

Приведенные в табл. 2 результаты показали, что после контролируемой прокатки в поперечном и продольном сечении доля МУГ примерно одинаковая и составляет 26 и 28% соответственно, доля специальных границ не превышает 5% в обоих сечениях.

Проведение теплой прокатки при температуре 550°C привело к существенному повышению доли МУГ в стали 05Г2МФБТ до 48% в поперечном сечении, а в продольном до 36%, доля специальных границ изменилась не существенно и возросла до 8% в обоих сечениях. Существенные отличия в доле МУГ в поперечном и продольном сечениях свидетельствуют о неравновесности процессов деформирования при теплой прокатке, а также о дальнейшем измельчении структуры, в том числе за счет формирования субзерен. При этом субструктурное упрочнение происходит интенсивнее в поперечном сечении по сравнению с продольным, что вызвано особенностью схемы деформации. Аналогичная картина наблюдается в низкоуглеродистой стали после ВИК, с той лишь разницей, что в поперечном сечении доля МУГ по сравнению с параметром структуры после теплой прокатки несколько ниже, то есть 45 и 48% соответственно.

При этом из рис. 2 видно, что микроструктура стали после ковки остается незначительно вытянутой перпендикулярно последнему направлению осадки. Отметим, что исследование методом EBSD-анализа, в отличие от проведенных исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показало наличие в микроструктуре после теплой прокатки как областей с зернами малого размера, так и крупных вытянутых

зерен с развитой субзеренной структурой внутри. В то же время после всесторонней изотермической ковки наблюдается более однородная структура, при этом на фоне вытянутых зерен присутствуют мелкие равноосные зерна той же ориентировки. Такие существенные отличия в структуре после разных схем деформирования обусловлены, по-видимому, различным характером развития процессов динамической рекристаллизации и полигонизации.

Проведенный анализ полюсных фигур (рис. 3) показал, что двухкомпонентная текстура прокатки исходного состояния после теплой прокатки становится более острой, в ней начинает преобладать аксиальная компонента. Это связано с тем, что в использованной схеме деформирования в четырехвалковом калибре отсутствует поперечное “течение” металла, и деформация преимущественно идет вдоль направления прокатки, что и приводит к преимущественному формированию одноосевой компоненты текстуры. При ВИК образцы испытывают деформационное воздействие осадкой со сменой оси деформации на каждом переходе, при этом идет размытие исходной текстуры прокатки и разворот полюсных максимумов по трем осям образца.

Результаты механических испытаний, представленные в табл. 3, показывают, что даже в состоянии поставки сталь имеет высокие значения прочностных характеристик и ударной вязкости. Это обусловлено сформировавшейся в материале при контролируемой прокатке и последующем ускоренном охлаждении бейнитной структурой [20, 21] со средним размером зерен 5–10 мкм, основной вклад в упрочнение вносит измельчение зерен и субзерен.

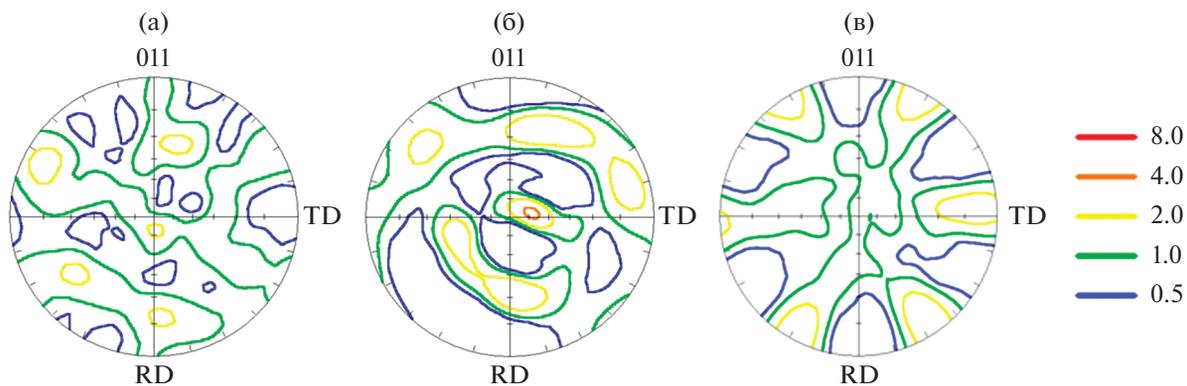


Рис. 3. Прямые полюсные фигуры образцов стали 05Г2МФБТ в поперечном сечении: а – после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения; б – после теплой прокатки; в – после всесторонней изотермической ковки.

Проведение дополнительной теплой прокатки привело к повышению значений $\sigma_{0.2}$ и σ_B по сравнению с параметрами в исходном состоянии с 700 до 1000 МПа и снижению величины δ с 21 до 17%. Различия между значениями временного сопротивления разрыву и условного предела текучести в продольном и поперечном сечении не превышают 10%. Напротив, ударная вязкость стали при комнатной температуре после теплой прокатки увеличивается, достигая значения $KCV^{20} > 3.38$ МДж/м² (полностью не разрушенный образец). Таким образом, формирование волокнистой УМЗ структуры приводит к повышению в 1.5 раза прочностных характеристик стали за счет зеренного, субзеренного и дисперсионного упрочнения.

Сформированная в ходе ВИК смешанная зеренно-субзеренная УМЗ структура, также как и структура после теплой прокатки, повышает прочностные характеристики на 60%, при этом достигается наибольшее соотношение значений $\sigma_{0.2}/\sigma_B = 0.97$, свидетельствующее о снижении резерва деформационного упрочнения стали и соответственно, ресурса ее пластической деформируемости. При этом по сравнению с исходным состоянием происходит снижение значений относительного удлинения с 21 до 13% и ударной вязкости при комнатной температуре с 3.15 до 2.20 МДж/м².

Проведенные ударные испытания с понижением температуры от комнатной до точки кипения

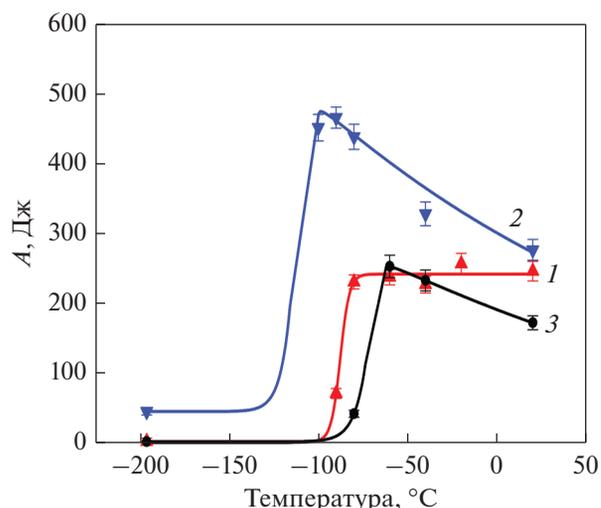


Рис. 4. Температурная зависимость работы разрушения стали 05Г2МФБТ: 1 – после контролируемой прокатки; 2 – с волокнистой УМЗ структурой; 3 – с равноосной УМЗ структурой.

жидкого азота показали, что после ВИК за счет интенсивного деформационного упрочнения стали происходит снижение работы удара и динамической трещиностойкости (рис. 4 и 5) при температурах +20, -40 и -80°C, а также смещение температуры вязко-хрупкого перехода примерно на 20°C в область более высоких температур.

Таблица 3. Механические характеристики низкоуглеродистой стали 05Г2МФБТ в поперечном сечении образца

05Г2МФБТ	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}/\sigma_B$	δ , %	KCV^{20} , МДж/м ²
После контролируемой прокатки	612	685	0.89	21	3.15
После теплой прокатки	1017	1080	0.94	17	>3.38
После ВИК	1056	1093	0.97	13	2.20

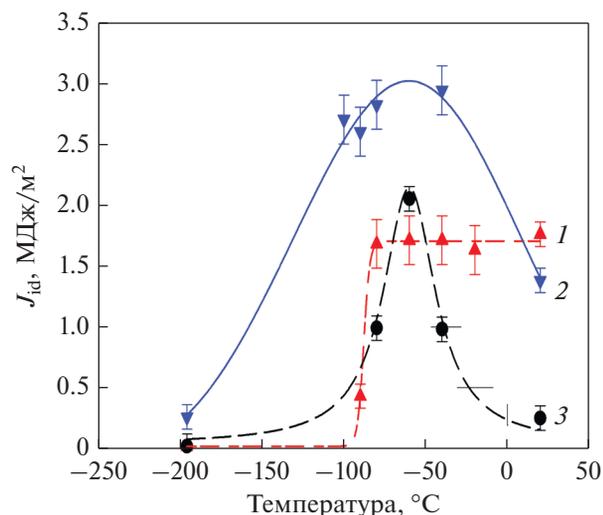


Рис. 5. Температурная зависимость динамической трещиностойкости стали 05Г2МФБТ: 1 – после контролируемой прокатки; 2 – с волокнистой УМЗ структурой; 3 – с равноосной УМЗ структурой.

Увеличение дефектности структуры в процессе ВИК понижает способность стали сопротивляться зарождению и распространению трещины, что способствует снижению характеристик ударной вязкости при низких температурах. В то же время при температуре испытания минус 60°C наблюдается аномальный прирост значений A и, особенно, J_{id} (рис. 4 и 5). В наибольшей степени аномальный прирост характеристик ударной вязкости стали 05Г2МФБТ после дополнительной теплой прокатки наблюдается в интервале температур от -40 до -100°C (рис. 4 и 5).

Следует отметить, что максимум значений работы удара A после теплой прокатки достигается при температуре -90°C , что соответствует температуре порога хладноломкости после исходной контролируемой прокатки. Подобный аномальный прирост характеристик ударной вязкости ав-

торами [10] объясняется проявлением эффекта “вязкости расслоения” в низкоуглеродистых малолегированных сталях, наблюдаемым при температурах вблизи порога хладноломкости. Преимущества в показателях ударной вязкости стали с волокнистой УМЗ структурой, полученной в результате теплой прокатки, по сравнению с характеристиками стали после исходной контролируемой прокатки и дополнительной ВИК сохраняются и при температуре жидкого азота (рис. 4 и 5).

Обобщая полученные результаты, можно отметить, что в стали 05Г2МФБТ после обработки по различным режимам при ударных испытаниях ниже температуры минус 70°C в зависимости от типа УМЗ структуры реализуются разные механизмы зарождения и распространения трещины, о чем также свидетельствует и фрактографический анализ поверхности изломов. Так, при минус 80°C на диаграммах нагружения четко видно изменение стадийности процессов разрушения ударного образца (рис. 6).

На диаграмме ударного нагружения образцов стали в исходном состоянии при минус 80°C наблюдается хрупкий скачок (рис. 6а), и это сопровождается снижением работы удара и динамической трещиностойкости (рис. 4 и 5) при сохранении преимущественно вязкого ямочного микростроения излома (рис. 7а). В состоянии после теплой прокатки при температуре испытания минус 80°C достигаются наиболее высокие значения работы ударного нагружения ($A = 420$ Дж) и динамической трещиностойкости ($J_{id} = 2.8$ МДж/м²), что хорошо согласуется с типичным для разрушения с расслоениями скачкообразным видом диаграммы ударного нагружения (рис. 6б) и формированием излома “террасного типа” [13] (рис. 7б). Для образцов стали после ВИК, испытанных при температуре минус 80°C, диаграмма нагружения имеет типичный для хрупкого разрушения вид (рис. 6в), а

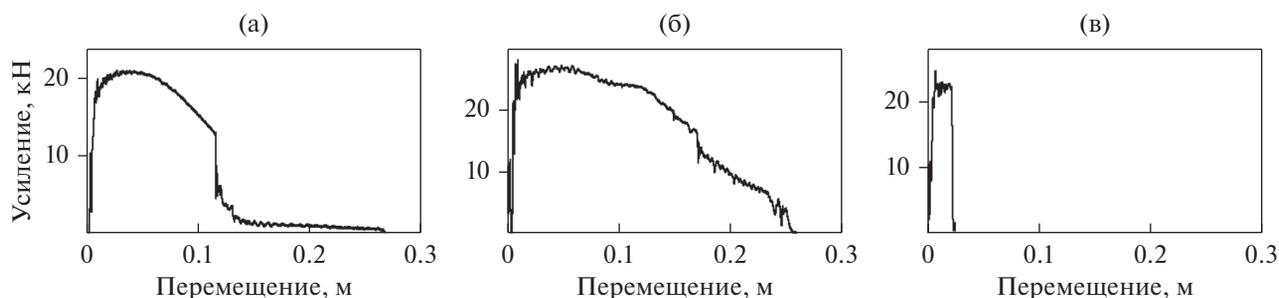


Рис. 6. Диаграммы ударного нагружения образцов стали 05Г2МФБТ при температуре испытания минус 80°C: а – после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения; б – после теплой прокатки; в – после всесторонней изотермической ковки.

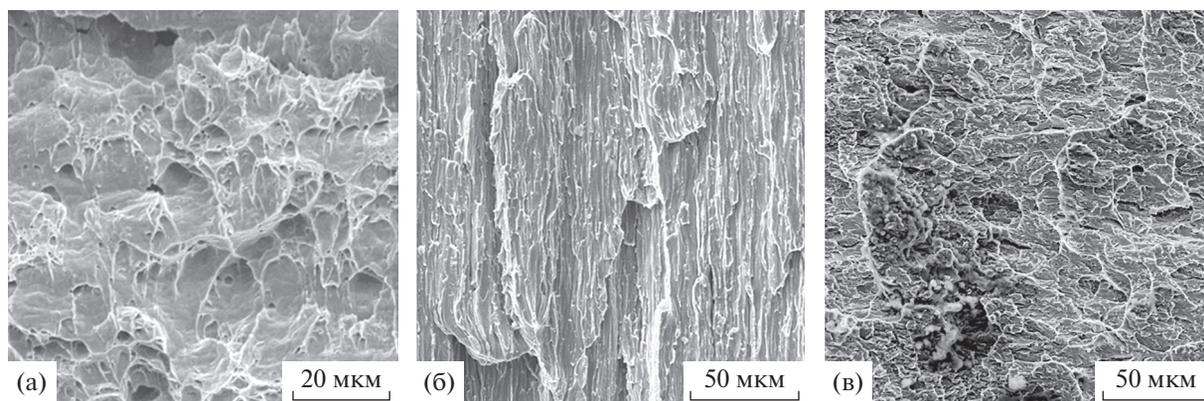


Рис. 7. Микростроение поверхности изломов стали при температуре испытания минус 80°C: (а) после контролируемой прокатки и последующего ускоренного охлаждения; (б) после теплой прокатки; (в) после всесторонней изотермическойковки.

в изломе образца преобладает квазискольный рельеф поверхности роста трещины.

ВЫВОДЫ

1. Исходная бейнитная структура стали 05Г2МФБТ, полученная контролируемой прокаткой, со средним размером зерен 5–10 мкм после теплой прокатки преобразовалась в волокнистую УМЗ структуру со средним размером зерен в поперечном сечении 0.6 мкм. После всесторонней изотермическойковки (ВИК) структура стали становится более равноосной в продольном и поперечном сечениях и характеризуется средним размером зерен 0.80 ± 0.15 мкм. Наибольшая доля БУГ (68–71%) во всех сечениях достигается после контролируемой прокатки, а наименьшая – в поперечном сечении образцов после теплой прокатки (45%) и ВИК (48%).

2. Формирование в стали УМЗ структуры волокнистого и равноосного смешанного типа при проведении теплой прокатки и ВИК приводит к росту прочностных характеристик по сравнению с параметрами в исходном состоянии в 1.6–1.7 раза до уровня соответственно $\sigma_b = 1080$ МПа и $\sigma_b = 1093$ МПа при сохранении повышенной пластичности (17% и 13%) и ударной вязкости при комнатной температуре (3.38 и 2.20 МДж/м²).

3. После деформации стали ВИК происходит снижение работы ударного нагружения и динамической трещиностойкости при температурах +20, –40 и –80°C, а также смещение температуры вязко-хрупкого перехода. В то же время в состоянии после ВИК при температуре испытания минус 60°C, наблюдается аномальный прирост значений A и, особенно, J_{id} .

4. В состоянии после теплой прокатки в интервале температур испытаний –40...–100°C наблюдается аномальный рост работы ударного нагру-

жения и динамической трещиностойкости стали 05Г2МФБТ, который обусловлен формированием волокнистой УМЗ структуры и проявлением эффекта “вязкости расслоения” при температурах вблизи порога хладноломкости.

5. Для изученных режимов деформационной обработки выявлена взаимосвязь между полученными при температуре –80°C характеристиками ударной вязкости стали, видом диаграмм ударного нагружения и микростроением поверхности изломов. В образцах после теплой прокатки выявлен характерный для разрушения с расслоением рельеф излома “террасного” типа.

Исследования выполнены на базе ЦКП ИПСМ РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов” совместно с ЦПК “Пластометрия” ИМАШ УрО РАН.

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета по госзаданию ИПСМ РАН и ИМАШ УрО РАН на 2019–2021 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Софрыгина О.А., Жукова С.Ю., Битюков С.М., Пышминцев И.Ю. Разработка экономно-легированных сталей для изготовления высокопрочных труб нефтяного сортамента по api spec5ct // Известия вузов. Черная металлургия. 2010. № 7. С. 43–49.
2. Клейнер Л.М., Кобелев К.А., Гребеньков С.К., Ларин Д.М. Новый класс конструкционных сталей в машиностроение // Металлургия машиностроения. 2011. № 5. С. 39–40.
3. Павлов В.А. Физические основы холодной деформации ОЦК металлов. М.: Наука, 1978. 208 с.
4. Чернов В.М., Кардашев Б.К., Мороз К.А. Хладноломкость и разрушение металлов с разными кристаллическими решетками – дислокационные механизмы // Журн. технической физики. 2016. Т. 86. Вып. 705. С. 57–64.

5. *Валиев Р.З., Клевцов Г.В., Клевцова Н.А., Фасенюк М.В., Кашапов М.Р., Рааб А.Г., Караваева М.В., Ганеев А.В.* Влияние режимов равноканального углового пресования и последующего нагрева на прочность и механизм разрушения стали 10 // Деформация и разрушения материалов. 2013. № 1. С. 21–25.
6. *Сафаров И.М., Корзников А.В., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Гладковский С.В., Пышминцев И.Ю.* Аномалия температурной зависимости ударной вязкости низкоуглеродистой стали с ультрамелкозернистой структурой // ДАН. 2017. Т. 466. № 3. С. 289–292.
7. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И. Л., Терещенко Н.А., Табатчигова Т.И.* Эффект повышения ударной вязкости при формировании слоистой структуры в процессе горячей прокатки ферритной стали // ДАН. Техническая физика. 2010. Т. 433. № 1. С. 42–45.
8. *Мирзаев Д.А., Шабуров Д.В., Яковлева И.Л., Панов А.В., Елохина Л.В.* Исследование причин повышения вязкости ферритной стали 08X18T1 в результате повторной горячей прокатки // ФММ. 2004. Т. 98. № 3. С. 90–98.
9. *Dolzhenko A., Yanushkevich Z., Nikulin S.A., Belyakov A., Kaibyshev R.* Impact toughness of an S700MC-type steel: Tempforming vs ausforming // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 723. P. 259–268.
10. *Inoue T., Yin F., Kimura Y., Tsuzaki K., Ochiai S.* Delamination effect on impact properties of ultrafine-grained low-carbon steel processed by warm caliber rolling // Metal. Mater. Trans. A. 2010. V. 41A. P. 341–355.
11. *Сергеев С.Н., Сафаров И.М., Корзников А.В., Галеев Р.М., Гладковский С.В., Двойников Д.А.* Влияние теплой прокатки на структуру и механические свойства низкоуглеродистой трубной стали // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 1. С. 51–54.
12. *Сафаров И.М., Корзников А.В., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Гладковский С.В., Бородин Е.М., Пышминцев И.Ю.* Прочность и ударная вязкость низкоуглеродистой стали с волокнистой УМЗ структурой // ФММ. 2014. Т. 115. № 3. С. 315–323.
13. *Kimura Y., Inoue T., Tsuzaki K.* Tempforming in medium-carbon low-alloy steel // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 577S. P. S538–S542.
14. *Kimura Y., Inoue T., Yin F. and Tsuzaki K.* Delamination Toughening of Ultrafine Grain Structure Steels Processed through Tempforming at Elevated Temperatures // ISIJ International. 2010. V. 50. № 1. P. 152–161.
15. *Kimura Y., Inoue T.* Influence of Warm Tempforming on Microstructure and Mechanical Properties in an Ultra-high-Strength Medium-Carbon Low-Alloy Steel // Metal. Mater. Trans. A. 2013. V. 44A. P. 560–576.
16. *Даниленко В.Н., Миронов С.Ю., Беляков А.Н., Жилиев А.П.* Применение EBSD анализа в физическом материаловедении (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 2. С. 28–46.
17. *Embury J.D., Petch N.J., Wraith A.E., Wright E.S.* The fracture of mild steel laminates // Trans. of Metall. S. AIME. 1967. V. 239. P. 114–118.
18. *Ботвина Л.П.* Разрушение: Кинетика, механизмы, общие закономерности. М.: Наука, 2008. 334 с.
19. *Эфрон Л.И.* Металловедение в “большой” металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.
20. *Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев Н.В.* Наблюдение мартенситно-аустенитной составляющей в структуре низкоуглеродистой низколегированной трубной стали // ФММ. 2020. Т. 121. № 4. С. 396–402.
21. *Лобанов М.Л., Пышминцев И.Ю., Урцев В.Н., Данилов С.В., Урцев Н.В., Редикульцев А.А.* Текстура наследственности в феррито-мартенситной структуре низколегированной стали после контролируемой термомеханической обработки // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1279–1285.