

Публичное акционерное общество «Новолипецкий металлургический комбинат»,
Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-
исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина»

На правах рукописи

РОЛДУГИНА АННА СЕРГЕЕВНА

**ВЛИЯНИЕ СЕГРЕГАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ И СТРУКТУРЫ НА
РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ
АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛОВА**

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Цыганов Игорь Анатольевич

Липецк – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Общие понятия и история развития электротехнических сталей.....	11
1.2 Эволюция кристаллографической текстуры и свойств в процессе производства электротехнических анизотропных сталей	19
1.3 Влияние олова на формирование кристаллографической текстуры и свойств электротехнической анизотропной стали.....	37
1.3.1 Роль легирования оловом в формировании кристаллографической текстуры ЭАС.....	37
1.3.2 Зависимость степени сегрегации олова на границах зерен от температуры	41
1.3.3 Влияние олова на первичную рекристаллизацию в ЭАС	44
1.3.4 Влияние олова на вторичную рекристаллизацию в ЭАС	44
1.3.5 Влияние олова на формирование поверхности в ЭАС	47
1.4 Постановка цели и задач работы	50
Глава 2. Материалы и методы исследования	52
2.1 Материалы исследования	52
2.2 Методы исследования.....	53
2.2.1 Физическое моделирование	53
2.2.2 Пробоподготовка	54
2.2.3 Исследование структуры материала	55
2.2.4 Анализ кристаллографической текстуры материала	56
2.2.5 Анализ распределения элементов в приповерхностной области материала	56
2.2.6 Исследование тонкой структуры материала	57
2.2.7 Измерение магнитных свойств материала	57
Глава 3. Кинетика начальных этапов первичной рекристаллизации в сплавах с различным содержанием олова.....	58
Выводы по главе 3.....	67
Глава 4. Влияние легирования элементами, склонными к сегрегации на границах зерен, на формирование кристаллографической текстуры в ЭАС	68

4.1 Исследование общих закономерностей формирования текстуры в ЭАС на начальных этапах ПР	68
4.2 Влияние элементов, склонных к сегрегации на границах зерен, на формирование текстуры на начальных этапах ПР	72
4.3 Влияние легирования оловом на эффект применения высокоскоростного нагрева перед обезуглероживанием	78
Выводы по главе 4	88
Глава 5. Механизм протекания вторичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали с различными содержаниями олова	90
5.1 Исследование общих закономерностей протекания вторичной рекристаллизации в ЭАС с различными содержаниями олова	90
5.2 Исследование закономерностей формирования текстуры вторичной рекристаллизации в ЭАС	97
5.3 Оценка магнитной индукции электротехнической анизотропной стали на основании остроты текстуры	112
5.4 Исследование доменной структуры в ЭАС после вторичной рекристаллизации	116
Выводы по главе 5	118
Глава 6. Влияние сегрегационных эффектов на процессы окисления и азотирования в электротехнических анизотропных сталях	120
6.1 Влияние легирования оловом на диффузионные процессы при химико-термической обработке ЭАС	120
6.2 Влияние легирования оловом на свойства зоны внутреннего окисления в процессе обезуглероживания и азотирования	123
6.2.1 Фазовый и химический состав соединений в зоне внутреннего окисления ЭАС с различными содержаниями олова	123
6.2.2 Влияние олова на протекание фазовых превращений в процессе химико-термической обработки	134
6.2.3 Исследование сегрегации олова на границах раздела фаз	138
Выводы по главе 6	139
Заключение	140
Список литературы	142

Введение

Актуальность темы исследования

Ускоренное развитие технологических производств в России ставит новые задачи перед энергетической индустрией. Сокращение потерь электроэнергии позволяет значительно повысить экономическую эффективность промышленных предприятий и положительно сказывается на экологической обстановке. Одним из способов снизить магнитные потери при передаче электроэнергии является улучшение свойств магнитомягких материалов, используемых в энергетическом комплексе.

Среди магнитомягких материалов одним из наиболее широко используемых является электротехническая анизотропная сталь (ЭАС). Данный материал применяется в изготовлении сердечников трансформаторов и обеспечивает низкие потери в процессе перемагничивания. Особые магнитные свойства ЭАС обеспечиваются в первую очередь кристаллографической текстурой этого материала. В конечном продукте ЭАС создается макроструктура из зерен феррита размером порядка десятков мкм, которые формируются в процессе аномального роста при вторичной рекристаллизации на конечном этапе высокотемпературного отжига. Для достижения высоких магнитных свойств кристаллографическая текстура макрозерен должна быть представлена ребровой текстурой (текстура Госса). В данной кристаллографической текстуре направление легкого намагничивания в ОЦК-железе $\langle 001 \rangle$ совпадает с направлением изменения магнитного потока при перемагничивании трансформатора, что позволяет достичь низких потерь при перемагничивании. Для улучшения конечных магнитных свойств ЭАС необходимо повышать степень совершенства текстуры Госса в конечном продукте. Кристаллографическая текстура в конечном продукте ЭАС зависит от многих факторов, в том числе от кристаллографической текстуры ЭАС на различных переделах технологической цепочки и от системы ингибирования.

На данный момент основным продуктом класса ЭАС в России является ЭАС производства ПАО НЛМК, получаемая по классической медно-нитридной технологии, созданной на Новолипецком комбинате в 1960-х гг. Медно-нитридная технология основана на методе врожденного ингибитора, при которой ингибирующие частицы дисперсной фазы выделяются на этапах горячей прокатки и нормализации. В последние годы считается актуальным метод приобретенного ингибитора, который включает насыщение металла азотом в процессе химико-термической обработки после холодной прокатки, и получение дополнительного ингибитора вследствие этого. Данный метод производства ЭАС позволяет получить материал с более высокой магнитной индукцией и сниженными магнитными потерями. При производстве ЭАС по методу приобретенного ингибитора для усиления ингибирующей силы при первичной и вторичной рекристаллизации зачастую применяется легирование элементами, склонными к сегрегации на границах зерен, например, оловом. Легирование ЭАС оловом влияет на кристаллографическую текстуру продукта на различных переделах, однако механизмы этих эффектов мало изучены. Известно также, что легирование оловом влияет и на структуру ЭАС, кинетику процессов, состояние поверхности и дисперсных фаз, поскольку сегрегация олова происходит не только на границах зерен, но и на границах раздела фаз и на поверхности.

Степень разработанности темы исследования

Существенный вклад в изучение темы формирования свойств ЭАС внесли советские ученые Молотиллов Б.М., Глезер А.М., Чеглов А.Е., Драгошанский Ю.Н., Губернаторов В.В., Гервасьева И.В.. В современный период широко известны работы Лобанова М.Л.. Среди зарубежных ученых проводили исследования по данной тематике J.Narase, S. Nakashima, K. Takashima, S. Cicale, S.Fortunati. Однако вопрос влияния на свойства ЭАС элементов, склонных к сегрегации на границах раздела фаз, затрагивался редко, и на данный момент отсутствует полное понимание механизмов влияния сегрегации на процессы формирования свойств в ЭАС.

В связи с этим, представляет интерес изучение эффекта легирования оловом на характеристики ЭАС на различных технологических переделах при производстве высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали по методу приобретенного ингибитора.

Цель работы – определение механизмов влияния сегрегации олова на формирование и эволюцию кристаллографической текстуры и структуры в процессе производства электротехнической анизотропной стали.

Задачи исследования:

1. Описать процесс первичной рекристаллизации ЭАС с различным содержанием олова и влияние олова на кинетику этого процесса.
2. Определить механизм, который отвечает за формирование текстуры ЭАС при первичной рекристаллизации.
3. Определить влияние олова и различных режимов отжига холоднокатаного проката ЭАС на рост зерен с определенными кристаллографическими ориентировками, а также на структуру и кристаллографическую текстуру ЭАС после первичной рекристаллизации.
4. Выявить причины формирования различных текстурных компонент в процессе вторичной рекристаллизации ЭАС. Описать влияние легирования оловом на структуру и кристаллографическую текстуру ЭАС после вторичной рекристаллизации.
5. Изучить влияние легирования оловом на морфологию оксидов и распределение элементов в зоне внутреннего окисления, формирующейся в процессе обезуглероживания и азотирования ЭАС.
6. Применить полученные данные для управления текстурой и структурой ЭАС путем изменения технологического режима и добавления элементов, склонных к сегрегации на границах зерен, при внедрении метода приобретенного ингибитора.

Объект исследования – промышленный листовой прокат электротехнической анизотропной стали после различных технологических переделов.

Предмет исследования – механизмы текстуро- и структурообразования в электротехнической анизотропной стали, производимой по методу приобретенного ингибитора, на различных этапах технологической цепочки и влияние сегрегации олова на границах раздела фаз и на поверхности на эти механизмы.

Научная новизна:

1. Уточнен вклад сегрегационного ингибирования за счет дополнительного легирования ЭАС оловом в формирование структуры и кристаллографической текстуры первичной и вторичной рекристаллизации при производстве ЭАС с высокой магнитной индукцией.
2. На основании экспериментальных данных вычислены параметры уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами в случае первичной рекристаллизации для ЭАС с различными химическими составами и с различным содержанием олова.
3. Установлен преимущественный механизм текстурообразования в ЭАС при первичной рекристаллизации. Определено влияние олова на формирование кристаллографической текстуры ЭАС при первичной рекристаллизации.
4. Разработана методика анализа остроты кристаллографической текстуры в конечном продукте ЭАС. Выведена формула для вычисления магнитной индукции на основании параметров остроты кристаллографической текстуры и их распределения.
5. Получены новые данные о формировании кристаллографической текстуры в процессе аномального роста при вторичной рекристаллизации в ЭАС: выявлены причины аномального роста кристаллографических ориентировок, отличных от текстуры Госсса и причины наличия в структуре зерен, не поглощенных при аномальном росте зерен на этапе вторичной рекристаллизации.
6. Определены особенности влияния химического состава на протекание вторичной рекристаллизации в комплексно - легированной ЭАС.
7. Определен механизм влияния олова на морфологию оксидов в зоне внутреннего окисления ЭАС и на процесс ХТО.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Полученные результаты исследования позволяют совершенствовать и развивать технологию производства стали с высокой магнитной индукцией по методу приобретенного ингибитора.
2. Определены факторы, влияющие на формирование кристаллографической текстуры в ЭАС после первичной рекристаллизации при нагреве перед ХТО (обезуглероживание + азотирование).
3. Выявлен эффект легирования ЭАС оловом на протекание процесса ХТО. На основании сделанных наблюдений можно определить оптимальное содержание олова для успешного протекания процесса ХТО.
4. Определено влияние легирования оловом на формирование кристаллографической текстуры первичной рекристаллизации. На основании полученных данных можно сделать вывод о содержании олова, которое обеспечивает получение кристаллографической текстуры, благоприятной для последующего аномального роста зерен Госсса.
5. Разработана методика по анализу остроты кристаллографической текстуры в конечном продукте ЭАС методом EBSD.

Методология и методы исследования:

Работа выполнена в соответствии с наиболее актуальными методиками исследования на основе приборной базы Управления по исследованиям и разработкам новых продуктов ПАО «НЛМК». Физическое моделирование процесса первичной рекристаллизации на образцах ЭАС было выполнено с помощью дилатометра DIL 805 A/D (T/A Instruments). Моделирование высокоскоростного нагрева перед обезуглероживанием и азотированием проводили на термомеханическом симуляторе Gleeble 3800. Физическое моделирование вторичной рекристаллизации проводили в лабораторных печах. Исследование кристаллографической текстуры выполняли на двулучевом электронно-ионном микроскопе Scios2 (ThermoFischer) с использованием EBSD-приставки XFlash (Bruker). Исследование тонкой структуры осуществляли с применением просвечивающего электронного микроскопа Talos F200i

(ThermoFischer), а пробоподготовку для просвечивающей электронной микроскопии выполняли методом lift-out на двулучевом электронно-ионном микроскопе Scios2. Исследование состава соединений на поверхности и в приповерхностной области проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе JPS-9010MX (JEOL).

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования кристаллографической текстуры и уравнения кинетики первичной рекристаллизации для ЭАС с различными химическими составами и с различным содержанием олова, полученные в результате физического моделирования процесса рекристаллизации;
2. Данные о преимущественном механизме формирования кристаллографической текстуры при первичной рекристаллизации;
3. Данные о влиянии химического состава на формирование кристаллографической текстуры в ЭАС на этапе первичной рекристаллизации при различных скоростях нагрева;
4. Описание механизма аномального и нормального роста зерен в ЭАС с различными химическими составами и с различным содержанием олова при вторичной рекристаллизации;
5. Результаты исследования структуры и фазового состава зоны внутреннего окисления в ЭАС с различным содержанием олова;
6. Данные о влиянии олова на кинетику процессов обезуглероживания и азотирования.

Степень достоверности результатов исследований подтверждается достаточным объемом статистики проведенных измерений, проверкой получаемых результатов различными методами и использованием актуальных методик исследования.

Личный вклад автора

Автором проведены комплексные металлографические исследования промышленных и лабораторных образцов ЭАС, полученных по прогрессивной технологии производства методом приобретенного ингибитора, сформулированы

гипотезы, проведено научно-теоретическое обоснование проведенных экспериментов, выполнены подготовка и проведение экспериментов, анализ данных, обобщение полученных результатов и подготовка научных публикаций.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на III научной конференции «Бардинские чтения» (ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, г. Москва, 2023), научно-технической конференции «Электротехническая сталь 2024» (МИСиС, г. Москва, 2024), X Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (г. Воронеж, 2024); конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Сочи, 2024).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 12 печатных изданиях, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 2 статьи в базе данных Scopus.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Материал изложен на 155 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка, 2 таблицы. Библиографический список включает 123 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Общие понятия и история развития электротехнических сталей

На долю электротехнических сталей приходится более 90% мирового объема производства магнитомягких материалов (рисунок 1, [1]). При этом около 80% общего объема занимает производство электротехнических изотропных сталей, и гораздо меньшая доля, около 16%, приходится на производство электротехнических анизотропных сталей. Пока что небольшая доля общего объема производства приходится на такие типы магнитомягких материалов, как пермаллои, ферриты, аморфные и нанокристаллические материалы.

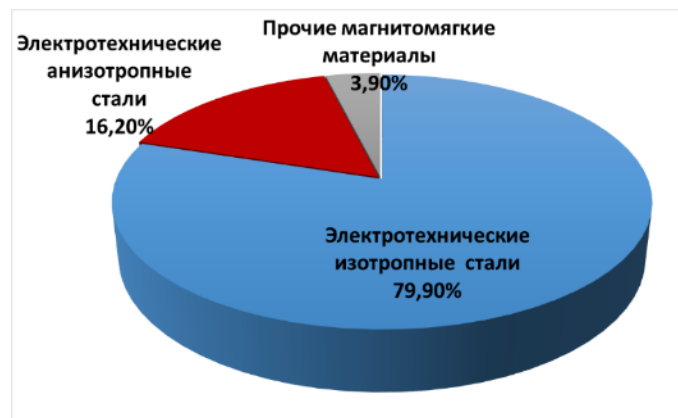


Рисунок 1 – Доля различных типов магнитомягких материалов в общем объеме производства [1]

Основной характеристикой магнитомягких материалов является их способность к легкому перемагничиванию, которая определяется площадью петли гистерезиса (чем меньше площадь петли, тем меньшую энергию требуется затратить на цикл перемагничивания). В свою очередь, площадь петли гистерезиса зависит от величины коэрцитивной силы H_c . Согласно [2], магнитомягкими

материалами считаются материалы, коэрцитивная сила которых не превышает 1000 А/м.

Электротехническая изотропная сталь с содержанием кремния до 3% была разработана в 1900 году английским металлургом Робертом Гадфильдом [3]. С этого момента начинается история развития магнитомягких материалов. Электротехнические стали, как было показано выше, составляют наибольшую часть производимых на данный момент магнитомягких материалов. Основным легирующим элементом в них является кремний, который способствует повышению электрического сопротивления. В зависимости от кристаллографической текстуры и области применения электротехнические стали подразделяются на изотропные (динамные) и анизотропные (трансформаторные) стали. Динамные стали используются в подвижных частях магнитопровода, например, ротора и статора. Их кристаллографическая текстура должна быть изотропной, поскольку при работе прибора магнитный поток вращается. Напротив, анизотропные стали имеют направленную кристаллографическую текстуру, поскольку они используются в условиях, при которых вектор магнитного потока не изменяется, например, в статичных сердечниках трансформаторов. В сталях этого класса макрозерна в конечном продукте характеризуются «ребровой» текстурой $\{110\}<001>$ (текстура Госса), в которой направление $<001>$ совпадает с направлением прокатки. Именно наличие этой текстуры в анизотропной электротехнической стали обеспечивает совпадение направления магнитного потока и направления легкого перемагничивания в кристаллической решетке. Ребровая текстура в ЭАС наблюдается в аномально выросших зернах, достигающих размеров порядка десятка мм. Аномальный рост зерен в ЭАС происходит при вторичной рекристаллизации на последнем этапе производства ЭАС при высокотемпературном отжиге. Различие между изотропными и анизотропными электротехническими сталями показано на рисунке 2.

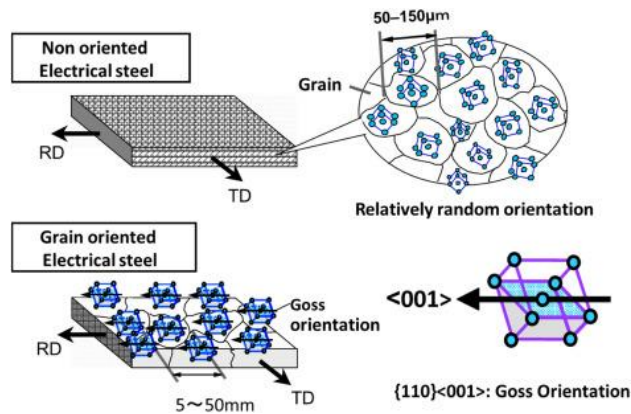


Рисунок 2 – Основные особенности изотропной и анизотропной электротехнических сталей [4]

Основными характеристиками магнитных свойств ЭАС являются магнитная индукция (измеряется обычно при напряженности постоянного магнитного поля 800 А/м, обозначается B_{800} , Тл) и удельные потери при перемагничивании (измеряются при индукции магнитного поля 1,7 Тл и частоте поля 50 Гц, обозначаются $P_{1,7/50}$, Вт/кг). Электротехническая анизотропная сталь должна иметь высокие значения магнитной проницаемости (часто используется показатель магнитной индукции при определенном значении напряженности магнитного поля). Магнитная проницаемость определяет скорость увеличения магнитной индукции в материале при увеличении напряженности внешнего магнитного поля [5]. Практически это означает, что при повышении магнитной проницаемости материала возрастает эффективность трансформатора. Вместе с тем работа трансформатора определяется количеством энергии, потерянной в виде теплоты в процессе перемагничивания. При работе электрических двигателей, в которых применяются магнитомягкие материалы, магнитные потери в сердечнике при перемагничивании состоят из потерь от вихревых токов, потерь на гистерезисное перемагничивание и аномальных потерь.

Для управления магнитными свойствами ЭАС необходимо понимание того, какие структурные характеристики влияют на основные магнитные свойства ЭАС. Магнитная проницаемость ЭАС зависит от остроты кристаллографической текстуры, то есть, от степени отклонения кристаллической решетки железа в

пределах макрозерен от направления изменения магнитного потока (эквивалентно направлению прокатки в процессе производства ЭАС) [6].

Гистерезисные потери обусловлены теми факторами, которые затрудняют поворот вектора намагничивания отдельных доменов и движение доменных стенок: неблагоприятной кристаллографической текстурой, наличием дефектов кристаллической решетки, неметаллических включений, внутренних напряжений.

Гистерезисные потери в магнитомягких материалах зависят от трех факторов [7]:

- задержка процессов смещения доменных границ;
- задержка процессов роста зародышей перемангничивания;
- гистерезис, связанный с необратимыми процессами перемангничивания.

Вихревые потери обусловлены тем, что при перемангничивании ферромагнетика изменение магнитного поля создает в нем электродвижущую силу, которая приводит к возникновению электрических вихревых токов [5].

История развития ЭАС представляет собой постепенное усовершенствование описанных выше основных магнитных свойств ЭАС – магнитной проницаемости и магнитных потерь. Развитие электротехнических анизотропных сталей началось в 1934 году, когда Н.П. Госс после совершенного в 1926 году открытия явления магнитной анизотропии в железе создал магнитомягкий материал на основе железа [8]. Разработанная Госсом анизотропная сталь производилась в компании ARMCO, и данная технология производства долгое время считалась классической и была адаптирована другими производителями. Технология ARMCO включала в себя разливку в слябы, высокотемпературный нагрев до $\sim 1400^{\circ}\text{C}$, горячую прокатку, отжиг после горячей прокатки (нормализация) при $\sim 950^{\circ}\text{C}$, первую холодную прокатку, рекристаллизационный отжиг, вторую холодную прокатку, обезуглероживание, нанесение термостойкого покрытия (суспензия оксида магния) для предотвращения сваривания рулонов в колпаковой печи, высокотемпературный отжиг в колпаковых печах, выпрямляющий отжиг и нанесение электроизоляционного покрытия [9]. Необходимо отметить, что создание

композитного покрытия на поверхности ЭАС является значимой частью технологии: при высокотемпературном отжиге оксиды в приповерхностной зоне, сформированные при окислении во время обезуглероживающего отжига, реагируют с оксидом магния с образованием грунтового слоя, а грунтовый слой потом взаимодействует с электроизоляционным покрытием, в результате чего создается подобие двуслойного композита на поверхности ЭАС.

Дальнейшее развитие технологии ЭАС было связано с изменением системы ингибирования. Необходимо пояснить, что при конечном высокотемпературном отжиге аномальный рост зерен Госсса обусловлен тем, что в металле присутствуют частицы дисперсных фаз, оказывающие ингибирующий эффект на рост зерен других ориентировок (ингибиторная фаза). Механизм аномального роста зерен Госсса и роль в нем ингибиторной фазы будут рассмотрены в дальнейшем. В технологии ARMCO в качестве ингибиторной фазы использовались частицы MnS или MnSe. В 1968г. в компании Nippon была создана технология производства ЭАС, в которой основным ингибитором был AlN, а MnS – дополнительным. Технология включала также высокотемпературный нагрев слэбов перед горячей прокаткой с целью растворения алюминия и азота, чтобы они впоследствии могли сформировать ингибиторную фазу, после горячей прокатки – нагрев до более высоких температур, чем в классической технологии, и охлаждение по определенному режиму для выделения частиц дисперсной фазы, а также одностадийную холодную прокатку [9]. Полученная сталь имела повышенные значения магнитной индукции ($>1,90$ Тл) и получила название высокопроницаемой (Hi-B).

Компания НЛМК в 1960-ые гг. создала собственный метод производства ЭАС. Основными особенностями технологии является низкотемпературный нагрев слэбов перед горячей прокаткой и обезуглероживание в промежутке между двумя холодными прокатками. Впоследствии было введено дополнительное легирование медью, и технология получила название медно-нитридной. Созданная в СССР технология позволила получить более совершенную текстуру Госсса при высокотемпературном отжиге и, следовательно, повышенные магнитные свойства.

Описанные выше методы производства ЭАС основаны на методе врожденного ингибитора, что подразумевает выделение частиц ингибиторной фазы на начальных этапах технологии (горячая прокатка, нормализация). В последние годы различные компании развивают метод приобретенного ингибитора, который включает в себя химико-термическую обработку на последних этапах (например, после холодной прокатки) с целью введения дополнительного азота. Вследствие химико-термической обработки (ХТО) формируются нитриды кремния, которые при ВТО распадаются с последующим образованием нитридов алюминия [8]. Нитриды алюминия, полученные в результате ХТО, позволяют снизить количество нитридов алюминия, которые необходимо получить при горячей прокатке, а это означает, что допустимо снизить температуру подогрева слэбов перед горячей прокаткой. Низкотемпературный нагрев слэбов делает процесс производства ЭАС более экономичным и менее энергозатратным, при этом позволяет достигать более высокой магнитной индукции.

В настоящем исследовании рассматривается процесс получения ЭАС на основе метода приобретенного ингибитора с однократной холодной прокаткой и низкотемпературным нагревом слэбов перед горячей прокаткой. Приобретенный ингибитор вводится на этапе ХТО, которая включает обезуглероживание и азотирование, осуществляемое с помощью добавления аммиака в атмосферу отжига. Производство ЭАС по описанному методу является технологически сложным процессом, в котором проявляется взаимное влияние различных параметров на последних этапах технологической цепочки. На рисунке 3 показана схема взаимосвязи характеристик ЭАС на этапах ХТО и ВТО. На этапе обезуглероживания формируется зона внутреннего окисления (ЗВО), которая впоследствии реагирует с оксидом магния и образует грунтовый слой [10]. На процессы окисления и образование ЗВО влияют температура обезуглероживания, точка росы (эквивалентная окислительному потенциалу), время обезуглероживания и химический состав стали, который может влиять на кинетику процессов окисления [11]. Температура обезуглероживания, в свою очередь, влияет

на химический состав ЭАС после ХТО, поскольку влияет на интенсивность обезуглероживания и содержание углерода. Также при ХТО проходит первичная рекристаллизация, которая формирует структуру с определенной кристаллографической текстурой и размером зерна. На кристаллографическую текстуру и размер зерна влияет состояние ингибиторной фазы перед ХТО, а также температура выдержки при обезуглероживании. После обезуглероживания проводится этап восстановления, не показанный на схеме для ее упрощения.

Морфология ЗВО, сформированной на этапе обезуглероживания и восстановления, влияет на способность ЭАС к азотированию на следующем этапе, поскольку ламеллярные оксиды способны «заблокировать» поверхность и замедлить процесс ХТО. Также на содержание азота влияет температура азотирования, количество подаваемого аммиака и химический состав стали, содержание углерода после обезуглероживания [12]. На этапе азотирования также меняется морфология ЗВО, этот процесс зависит от температуры азотирования и химического состава ЭАС.

На протекание аномального роста зёрен Госсса при ВТО влияют структура, полученная в результате первичной рекристаллизации (размер зерна и разнотернистость), кристаллографическая текстура первичной рекристаллизации, состояние ингибиторной фазы, как врожденного, так и приобретенного ингибитора. Морфология и состав ЗВО влияют на формирование поверхности в процессе ВТО. При этом состояние поверхности, а именно кинетика формирования грунтового слоя, также влияет на протекание вторичной рекристаллизации и аномальный рост зерен Госсса при ВТО путем воздействия на скорость распада частиц ингибиторной фазы [13].



Рисунок 3 – Схема взаимного влияния структурных и химических характеристик ЭАС на этапах ХТО и ВТО

Таким образом, производство ЭАС по методу приобретенного ингибитора является наукоемким процессом и включает в себя множество параллельных физических процессов, оказывающих взаимное влияние.

Как было сказано выше, ключевым параметром, определяющим свойства электротехнических сталей, является кристаллографическая текстура в конечном продукте. Дальнейшие несколько разделов будут посвящены описанию формирования кристаллографической текстуры на различных переделах, текстурной наследственности и способности определенных ориентировок к преимущественному росту, а также зависимости кристаллографической текстуры от мобильности межзеренных границ определенных типов. Далее будет показана взаимосвязь степени сегрегации на границах примесных элементов с мобильностью межзеренных границ. Также будет рассмотрено влияние сегрегационных эффектов на прочие структурные характеристики ЭАС, например, размер зерна на различных переделах, состояние поверхности и свойства дисперсных фаз.

1.2 Эволюция кристаллографической текстуры и свойств в процессе производства электротехнических анизотропных сталей

В ЭАС текстура Госса формируется во время вторичной рекристаллизации при высокотемпературном отжиге в результате аномального роста зерен. Преимущественному росту зерен Госса способствует ингибирование частицами дисперсной фазы и элементами, склонными к сегрегации на границах зерен.

Вместе с тем, помимо ингибирования, для формирования острой ребровой текстуры при вторичной рекристаллизации необходимо наличие в структуре первичной рекристаллизации зародышей текстуры Госса [14] и зерен других текстурных компонент, благоприятных для роста зерен Госса [15]. В свою очередь, текстура первичной рекристаллизации зависит от текстуры холодной прокатки, которая, как будет показано далее, зависит от текстуры нормализации и горячей прокатки. Взаимосвязь состояния кристаллографической текстуры в ЭАС на различных переделах основывается на явлении текстурной наследственности. Ниже описаны основные текстурные превращения на различных этапах технологической цепочки ЭАС.

Кристаллографическая текстура и структура ЭАС после горячей прокатки и нормализации

Доказательством явления наследственности кристаллографической текстуры в ЭАС служит исследование [16], которое показало, что при удалении приповерхностных слоев стали после горячей прокатки (ГП) текстура Госса не формируется после конечного высокотемпературного отжига. Как будет описано далее, часть зародышей текстуры Госса, сформированных на этапе горячей прокатки и нормализации, сохраняются после холодной прокатки [17]. Не только текстура Госса, но и прочие текстурные компоненты первичной рекристаллизации, влияющие на протекание вторичной рекристаллизации, зависят от сформированной на этапах горячей прокатки и нормализации кристаллографической текстуры. На рисунке 4 показаны карты долевого сечения

образца ЭАС после ГП (а) и нормализации (б) в цветах обратного треугольника, полученные авторами работы [18] методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD).

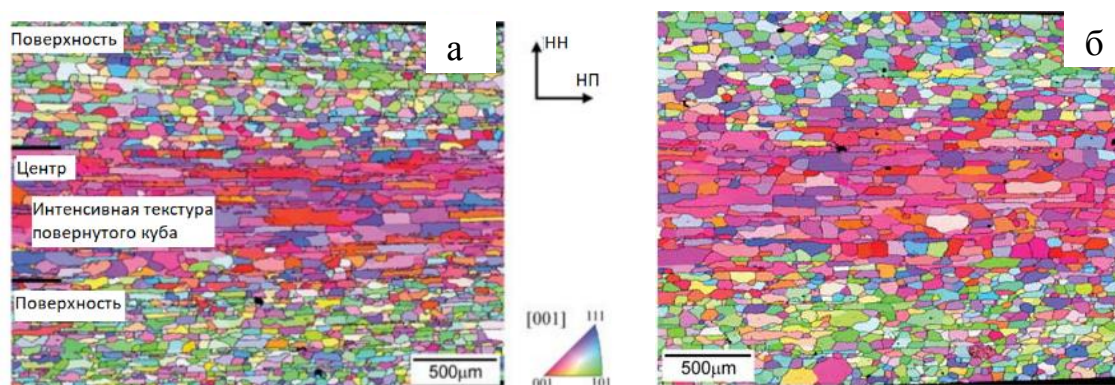


Рисунок 4 – Карты EBSD ориентировок долевого сечения образца ЭАС после горячей прокатки (а) и нормализации в течение 5 минут при температуре 1000°C (б) [18]

Как видно из рисунка 4, ближе к поверхности проката расположены более равноосные зерна, а в центре – вытянутые зерна. В результате охлаждения поверхности душированием в процессе горячей прокатки на поверхности проката ЭАС температура понижена, что не позволяет дефектам кристаллической решетки взаимодействовать и аннигилировать, и в итоге зерна на поверхности имеют повышенную внутреннюю энергию. Благодаря этой энергии и сильным деформационным напряжениям в приповерхностных слоях ЭАС проходит динамическая рекристаллизация. Зерна на поверхности в процессе прокатки подвергаются плоскостной и сдвиговой деформации, а в центре – плоскостной деформации. Текстура на поверхности представлена компонентами $\{112\}\langle 111 \rangle$ и $\{110\}\langle 112 \rangle$, а также слабой текстурой Госса. В центре проката ЭАС – интенсивное α -волокно. Текстура Госса при горячей прокатке образуется вследствие поворота кубической текстуры $\{100\}\langle 001 \rangle$, который происходит под воздействием сдвиговых деформаций [19].

После отжига горячекатаной полосы при температуре 1000°C в течение 5 минут кристаллографическая текстура почти не меняется, зато происходит изменение относительной интенсивности наблюдаемых текстурных компонент: в приповерхностной области наблюдаемые при горячей прокатке текстурные компоненты становятся более интенсивными, а в центре – напротив, текстура размывается [18]. Вместе с тем наблюдается повышение однородности микроструктуры – растет размер зерна и в центральной части сечения зерна становятся более равноосными.

На рисунке 5 приведены EBSD-карты горячекатаных и нормализованных образцов ЭАС, которые по химическому составу соответствуют образцам, являющимся материалом настоящего исследования (разрешение при съемке EBSD составляло 2 мкм/пиксель). Как видно из рисунка 5, структура образцов ЭАС после горячей прокатки соответствует данным, приведенным в литературных источниках: приповерхностные области состоят из более равноосных зерен, и в этой области прошла динамическая рекристаллизация, а в центральной части сохраняются текстура и структура деформации. В процессе нормализации происходит рост зерен во всех областях, более значительно меняется структура центральной части. На рисунке 5 выделены приповерхностная и центральная области, с которых были построены ФРО, показанные на рисунке 6.

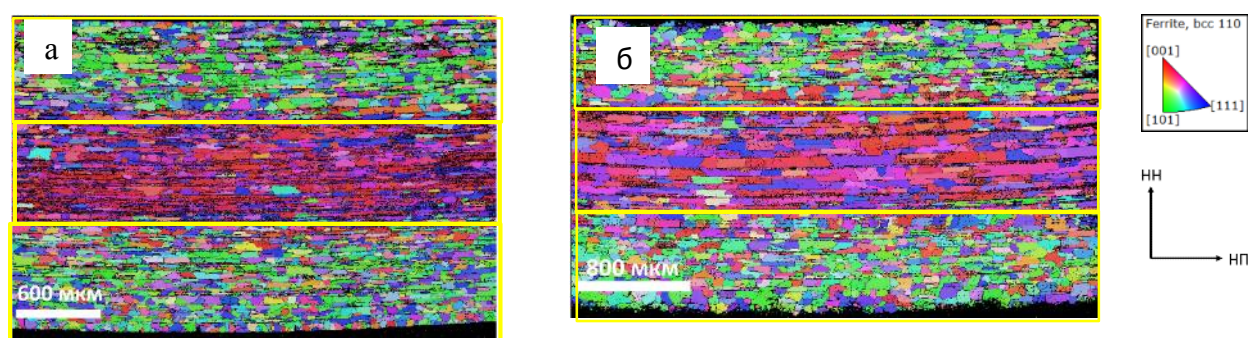


Рисунок 5 – EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры, полученная с образца ЭАС после горячей прокатки (а) и нормализации (б)

На рисунке 6 показаны сечения функции распределения ориентировок (ФРО) при $\varphi_2=0^\circ$ и $\varphi_2=45^\circ$ для приповерхностной и центральной области образцов ЭАС после горячей прокатки и нормализации. Как видно из рисунка 6, в приповерхностной области кристаллографическая текстура представлена следующими компонентами: текстура Госсса $\{110\}\langle 001\rangle$, текстура отклоненного Госсса или близкая к ней текстура латуни $\{110\}\langle 112\rangle$, текстура повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$, текстурная компонента α -волокна $\{112\}\langle 110\rangle$, в том числе отклоненная в сторону α' -волокна, текстура меди $\{112\}\langle 111\rangle$. В центральной части преобладает кристаллографическая текстура α -волокна с интенсивной компонентой $\{114\}\langle 110\rangle$ и компонента повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$. После нормализации кристаллографическая текстура в центральной части почти не меняется, а в приповерхностной области исчезает текстурная компонента меди $\{112\}\langle 111\rangle$ и появляются компоненты α -волокна в большем количестве, чем до нормализации, а также текстурная компонента $\{001\}\langle 210\rangle/\{001\}\langle 310\rangle$.

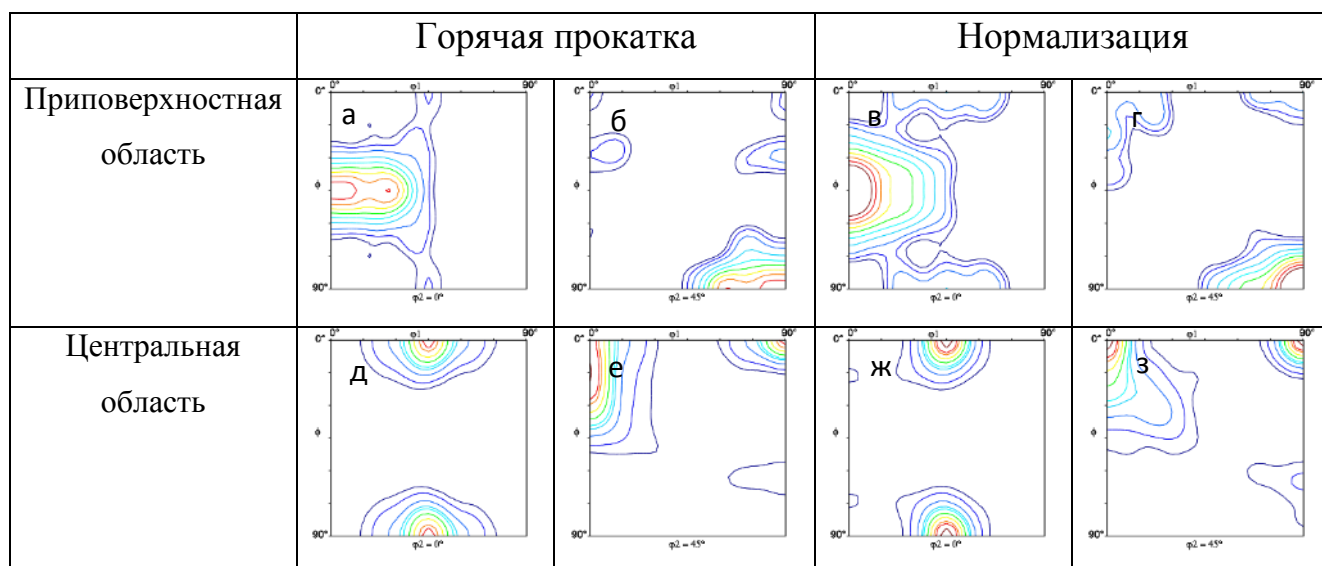


Рисунок 6 – Сечения ФРО при $\varphi_2=0^\circ$ и $\varphi_2=45^\circ$, полученные с образцов ЭАС после горячей прокатки (а, б, д, е) и нормализации (в, г, ж, з)

Как показано в работе [20], текстурные компоненты $\{112\}\langle 111\rangle$ и $\{110\}\langle 001\rangle$ (текстура меди и Госсса) являются основными ориентировками при сдвиговой деформации ОЦК-металлов, и именно эти компоненты наблюдаются в

приповерхностном слое образца ЭАС после горячей прокатки. Сдвиговая деформация у поверхности проката ЭАС является следствием трения между валками и материалом. Появление текстуры Госса объясняется тем, что присутствующие в структуре сляба зерна с текстурой куба в процессе горячей прокатки поворачиваются к ориентировке Госса [21]. Аналогичным образом объясняется наличие текстуры повернутого куба после горячей прокатки.

Текстура латуни brass texture $\{110\}<112>$ появляется при горячей прокатке ЭАС в процессе сдвиговой деформации в случае ограничения сдвига в поперечном направлении [22]. Как показано в работе [22], зерна с текстурой латуни, как и зерна с текстурой Госса, могут демонстрировать аномальный рост при вторичной рекристаллизации. Это вызвано тем, что для текстуры латуни благоприятным окружением является ориентировка $\{111\}<110>$ – эти текстурные компоненты находятся в таком же отношении, как текстура Госса и ориентировка $\{111\}<112>$, которая способствует аномальному росту Госса, согласно распространенной теории. При повышенных значениях деформации при горячей прокатке в текстуре ЭАС повышается объёмная доля текстуры латуни и $\{111\}<110>$, что приводит к аномальному росту зерен с текстурой латуни и ухудшению магнитных свойств.

Текстурная компонента $\{001\}<210>$ наблюдалась после нормализации в электротехнической изотропной стали [23]. Авторы отметили, что близкая к ней компонента $\{001\}<310>$ наблюдается в текстуре образцов после первичной рекристаллизации. Существуют также исследования, которые показывают, что текстурная компонента $\{001\}<210>$ развивается при первичной рекристаллизации в ЭАС и при определенных условиях демонстрирует аномальный рост при вторичной рекристаллизации [24], [25].

Кристаллографическая текстура зерен ОЦК-металла, в том числе сплава Fe-3%Si, оказывает влияние на текстуру холодной деформации данного сплава, поскольку в зависимости от исходной кристаллографической ориентации зерен в структуре ЭАС после горячей прокатки активируются различные системы скольжения, и это приводит к различным текстурам после холодной деформации. Поэтому, управляя текстурой ЭАС после горячей прокатки и нормализации, можно

изменять текстуру ЭАС после холодной прокатки, а она, как будет показано далее, влияет на текстуру первичной рекристаллизации. Например, в работе [26] было показано, что квазикристаллы Fe-3%Si с текстурой $\{110\}\langle 229 \rangle$ и $\{110\}\langle 112 \rangle$ при холодной деформации со степенью 80% приводят к формированию текстуры холодной деформации γ -волокна и γ -волокна+текстурной компоненты $\{112\}\langle 110 \rangle$ соответственно. Однако на данный момент отсутствует ясное понимание механизмов текстурной наследственности, и необходимы исследования, которые позволят получить о них полное представление, чтобы управлять процессом формирования свойств ЭАС.

Кристаллографическая текстура и структура ЭАС после холодной прокатки

Кристаллографическая текстура ЭАС после холодной прокатки состоит из α -волокна и более слабого γ -волокна. После холодной прокатки интенсивность таких компонент как $\{111\}\langle 110 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$ возрастает [18].

На рисунке 7 показана EBSD-карта, полученная с образца ЭАС после холодной прокатки. Карта получена при большом увеличении, чтобы изучить субструктуру образцов ЭАС после холодной прокатки, и с высоким разрешением 50 нм/пиксель. Образец ЭАС после холодной прокатки по своему химическому составу соответствует образцам, которые являлись материалами данного исследования (сталь В). Также на рисунке 7 приведены полученные из данных EBSD-карты сечения ФРО при $\varphi_2=0^\circ$ и $\varphi_2=45^\circ$ для визуализации текстуры образца в данной области. Как видно из рисунка 7, кристаллографическая текстура образца ЭАС состоит в основном из компонент α - и γ -волокна, а также высокой интенсивностью обладает компонента повернутого куба $\{001\}\langle 110 \rangle$. Также присутствуют области, где зерна имеют кристаллографическую текстуру повернутого Госсса. Одна из таких областей показана на рисунке 7, в (область, выделенная желтым на рисунке 7, а). Присутствие текстуры повернутого Госсса в сплавах Fe-3%Si подтверждается в работе [27].

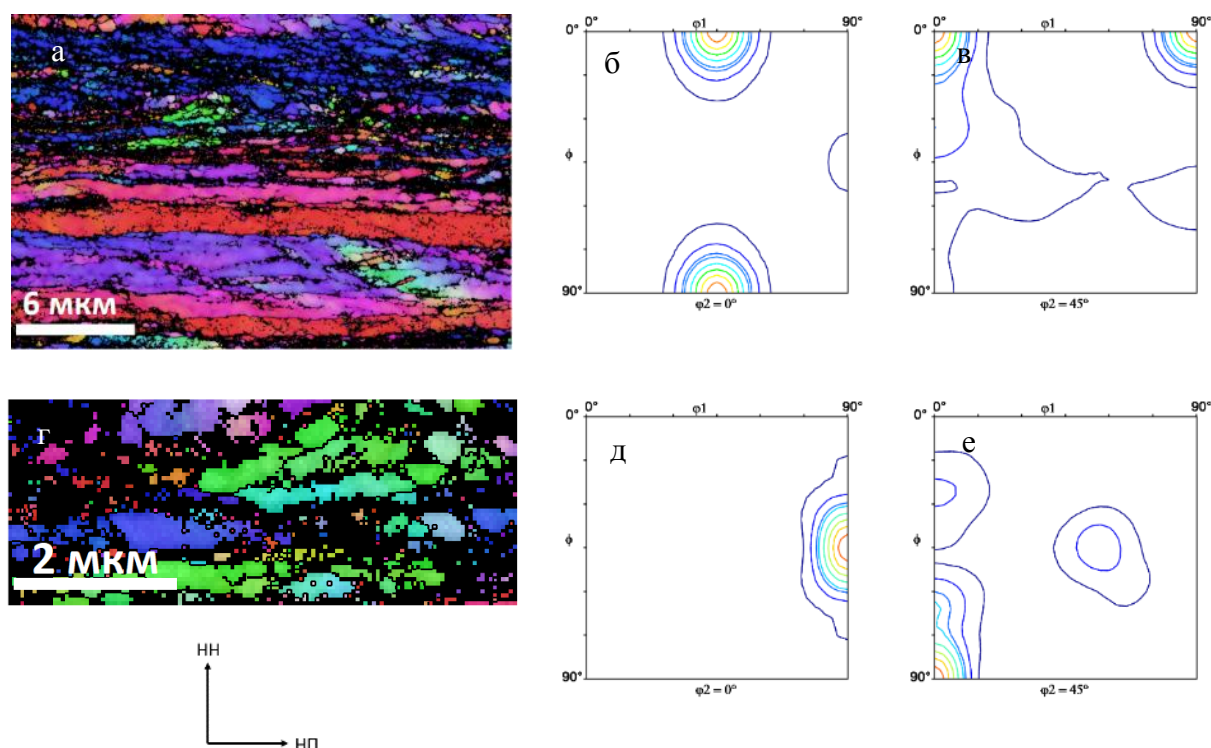


Рисунок 7 – EBSD-карта в цветах обратной полюсной фигуры, полученная с образца ЭАС после холодной прокатки (а) и сечения ФРО при $\varphi_2=0^\circ$ и $\varphi_2=45^\circ$ (б и в), область, выделенная на общей карте EBSD (г) и полученные с этой области сечения ФРО при $\varphi_2=0^\circ$ и $\varphi_2=45^\circ$ (д и е)

Холодная прокатка является важным этапом текстурообразования, поскольку при этом процессе происходит наследование зерен Госса, образованных при горячей прокатке, и формирование новых зародышей Госса. Также условия холодной прокатки влияют на текстуру первичной рекристаллизации.

Исследование [17] показало, что при повышении степени деформации сплава Fe-3%Si микрополосы из открытых трансформируются в закрытые, а также увеличивается количество полос сдвига. Зерна Госса, унаследованные после горячей прокатки, сохраняются в переходных областях между двумя микрополосами деформации с ориентировкой $\{111\}\langle 112 \rangle$. Исходное зерно Госса между микрополосами окружено «полосами перехода», которые при деформации вращаются таким образом, что исходная ориентация зерна Госса не подвергается воздействию. Также в работе [17] показано, что исходная текстура Госса при деформации поворачивается на 35° относительно оси $\langle 110 \rangle$, образуя текстуру

$\{111\}<112>$. В полосах сдвига при дальнейшей деформации вращение продолжается, и ориентировка $\{111\}<112>$ снова переходит в текстуру Госса. Так образуются новые зародыши текстуры Госса.

Условия холодной прокатки, например, степень деформации, косвенно влияют на вторичную рекристаллизацию в ЭАС, поскольку влияют на текстуру первичной рекристаллизации. В работе [28] показано, что при повышении степени деформации ухудшается текстура конечного продукта ЭАС (появляются зерна ориентировок, отличных от текстуры Госса), потому что в текстуре первичной рекристаллизации уменьшается количество зародышей текстуры Госса, но аномально выросшие зерна Госса имеют более совершенную текстуру – предположительно, потому что при повышении степени деформации в структуре увеличивается количество специальных границ $\Sigma 9$, соответствующих зернам острого Госса (более подробно этот вопрос будет раскрыт ниже в этом пункте).

Кристаллографическая текстура и структура ЭАС после первичной рекристаллизации в процессе ХТО

При нагреве в процессе химико-термической обработки (ХТО) в ЭАС происходят процессы первичной рекристаллизации и последующего роста зерен при собирательной рекристаллизации. В результате формируется микроструктура, состоящая из равноосных зерен феррита размером 20-30 мкм.

Характерной чертой эволюции кристаллографической текстуры на этом этапе является исчезновение α -волокна и появление нового волокна $\{h11\}<1/h, 1, 2>$ (α' -волокно). На рисунке 8 показана типичная текстура ЭАС после обезуглероживающего отжига [29], представленная в виде распределения интенсивностей на сечении функции распределения обратных ориентировок (ФРО) при $\varphi_2=45^\circ$. Как видно из рисунка 8, α' -волокно имеет пик интенсивности на компоненте $\{411\}<148>$. Что касается γ -волокна, то оно представлено не только компонентой $\{111\}<112>$, но и той же компонентой, повернутой на $5-10^\circ$ относительно оси $<110> // \text{ПН}$, то есть, компонентой $\{554\}<225>$.

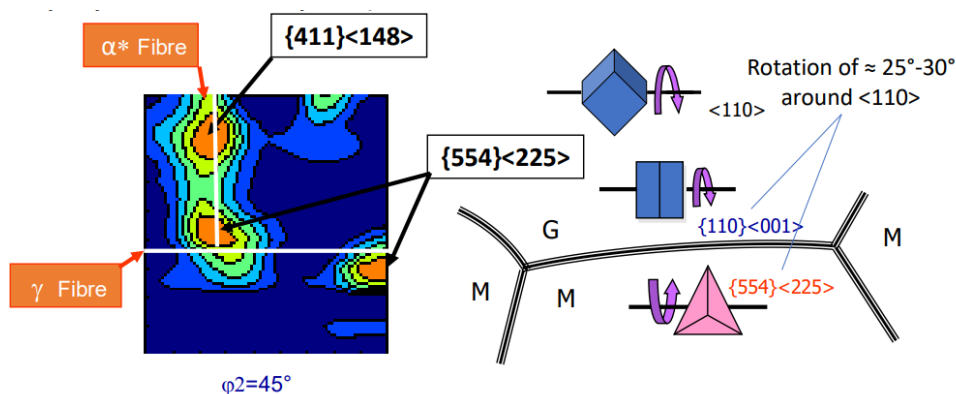


Рисунок 8 – Стандартная кристаллографическая текстура ЭАС после обезуглероживающего отжига, показанная в виде распределения интенсивностей на сечении ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ [29]

Формирование текстуры рекристаллизации включает стадии ориентированного зародышеобразования и ориентированного роста [30]. Формирование зародышей рекристаллизации зависит от текстуры холодной деформации и происходит с различной скоростью в зернах с разной ориентировкой кристаллической решетки (ориентированное зародышеобразование). При этом на ранних стадиях рекристаллизации зарождение зерен сопровождается их ростом [31], а при окончании процесса рекристаллизации, то есть, когда все деформированные зерна были замещены рекристаллизованными, дальнейший процесс роста зерен определяется именно скоростью роста зерен и способностью одних ориентировок поглотить другие в процессе роста (ориентированный рост) [32]. Оба описанных механизма вносят свой вклад в текстурообразование, однако для управления конечной кристаллографической текстурой необходимо определить, какой из механизмов играет решающую роль.

На начальных стадиях рекристаллизации образование зародышей на деформированных зернах зависит от энергии этих зерен, которая подчиняется закономерности $E_{110} > E_{111} > E_{112} > E_{100}$ [33]. Больше всего склонны к зародышеобразованию зерна с ориентировками $\{011\}$ и $\{111\}$. Внутренняя энергия зерен, которая оказывает влияние на зародышеобразование и рост, является

движущей силой рекристаллизации. Физически эта энергия является энергией дислокаций, появившихся в результате пластической деформации.

В работе [32] экспериментально были показаны следующие закономерности образования зародышей рекристаллизации различных текстур:

а) зерна Госса зарождаются на полосах сдвига в деформированных зернах $\{111\}\langle 112\rangle$, а также в зернах с ориентировкой $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$. Ориентировки приведены в порядке убывания плотности полос сдвига;

б) зерна γ -волокна зарождаются на границах зерен деформированных γ -волокон. Новые зерна $\{111\}\langle 112\rangle$ зарождаются в деформированных зернах $\{111\}\langle 110\rangle$ и наоборот.

После этапа зародышеобразования дальнейший рост зерен определенных ориентировок при первичной рекристаллизации зависит от мобильности их границ. Скорость роста зерен, согласно [34], описывается уравнениями (1) и (2):

$$\frac{dR}{dt} = M \times P \quad (1)$$

$$P = \alpha \times E \times \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right) \quad (2)$$

где M – мобильность межзеренной границы, P – движущая сила роста зерна, α – геометрический фактор, E – энергия границы зерна, R_c – критический радиус зерен матрицы, R – радиус зерна.

Во многих исследованиях, например, в [31], показано, что высокой мобильностью в ОЦК-железе обладают высокоугловые, или высокоэнергетические, границы ($20^\circ < \Delta\theta < 45^\circ$), а низкой мобильностью – низкоугловые ($0^\circ < \Delta\theta < 20^\circ$) и ультравысокоугловые ($\Delta\theta > 45^\circ$).

Авторы [35] выводят следующее соотношение (3) между углом разориентировки межзеренной границы и ее относительной мобильностью:

$$\frac{M}{M_{Em}} = \exp \left(\frac{\alpha a^2 E_m}{k T m} \{ \omega (A - \ln \omega) \exp(1 - A) - 1 \} \right) \quad (3)$$

где M – мобильность межзеренной границы, M_{Em} – мобильность границы с максимальной энергией, α – геометрический фактор, E_m – максимальная энергия границы, a – параметр решетки, k – постоянная Больцмана, T – температура, m –

показатель толщины границы, ω – угол разориентировки границы, A – постоянный коэффициент.

Для температуры 750°C авторы [35] построили кривую зависимости относительной мобильности границ от разориентировки, показанную на рисунке 9.

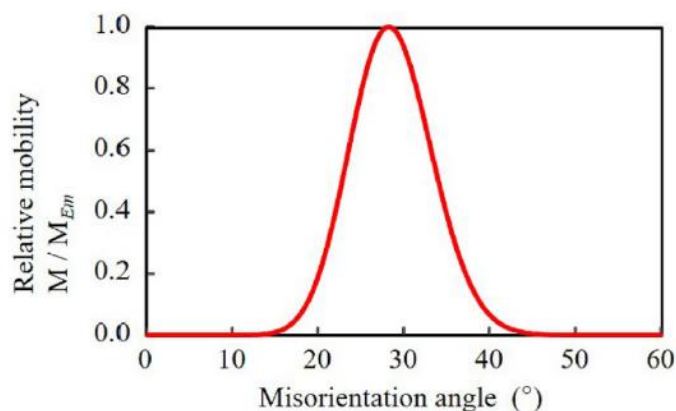


Рисунок 9 – Относительная мобильность межзеренных границ при 750°C в зависимости от угла разориентировки [35]

Как видно из рисунка 9, наибольшей мобильностью обладают границы с углом разориентировки от 20 до 40°.

Для последующего успешного протекания вторичной рекристаллизации структура и кристаллографическая текстура первичной рекристаллизации должна соответствовать определенным критериям.

Аномальный рост зерен Госса при вторичной рекристаллизации описывается уравнением (4), которое показывает зависимость скорости роста зерна Госса от параметров структуры металла и ингибиторной фазы [36]:

$$\frac{dR_G}{dt} = \alpha t \gamma_m \left(\frac{1}{R_M} - \frac{e}{R_G} - \frac{eZ}{\alpha} \right) \quad (4)$$

где R_G – эквивалентный радиус зерна Госса, t – время, α – геометрический фактор, m – мобильность границы, γ_m – средняя энергия межзеренных границ в матрице первичной рекристаллизации, e – относительный коэффициент энергии межзеренных границ, $e = \gamma_G / \gamma_m$, где γ_G – энергия границы между зерном Госса и зернами матрицы, Z – фактор Зенера, описывающий ингибирующую способность.

Приведенное уравнение показывает, что на аномальный рост зерен Госса при вторичной рекристаллизации влияют структурные характеристики матрицы первичной рекристаллизации (размер зерна, распределение размера зерен), текстура матрицы первичной рекристаллизации (в уравнении выражается как энергия границ между зернами матрицы первичной рекристаллизации, а также между этими зернами и зернами Госса), а также состояние ингибиторной фазы (в виде фактора Зенера).

Средний размер зерна матрицы первичной рекристаллизации должен находиться в определенном диапазоне, который для технологии производства стали по методу приобретенного ингибитора с низкотемпературным нагревом должен составлять $\sim 20\text{--}30$ мкм [37]. Также необходимо контролировать разнотекстурность структуры ЭАС после первичной рекристаллизации.

Помимо требуемых характеристик микроструктуры, после первичной рекристаллизации в ЭАС должно быть достигнуто оптимальное состояние кристаллографической текстуры, благоприятное для последующего аномального роста зерен Госса при высокотемпературном отжиге. Как правило, механизм, который объясняет благоприятное влияние названных кристаллографических ориентировок на рост зерен Госса, основывается на теориях высокоэнергетических ($20^\circ < \Delta\theta < 45^\circ$) или специальных границ (CSL-границы). В следующем пункте эти теории будут рассмотрены подробнее. Зерна с ориентировкой $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$, согласно этим теориям, способствуют росту зерен Госса, потому что границы между ними и зернами Госса относятся к высокоугловым и специальным. Например, как указано в работе [36], ориентировки $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$ считаются благоприятными для аномального роста зерен Госса, поскольку граница между этими ориентировками и зернами Госса является специальной, и по некоторым исследованиям, именно этот тип специальных границ обладает высокой мобильностью и обеспечивает преимущество зерен Госса в аномальном росте. Вместе с тем в литературе приведены данные, показывающие, что текстурные компоненты α' -волокна, например, $\{411\}\langle 148\rangle$ и $\{311\}\langle 136\rangle$, могут отрицательно влиять на формирование текстуры вторичной рекристаллизации, поскольку зерна

с этими кристаллографическими ориентировками склонны к ускоренному росту на начальных этапах ВТО и впоследствии не поглощаются аномально растущими зернами Госса [36], [38].

Кристаллографическая текстура ЭАС после вторичной рекристаллизации в процессе ВТО

Основной целью усовершенствования процесса производства ЭАС является улучшение остроты текстуры Госса в конечном продукте. Чем более совершенна текстура Госса в конечном продукте, тем выше магнитная индукция и ниже магнитные потери. Известно, что острота текстуры Госса описывается углами его отклонения от идеального положения α , β и γ [39]. Угол α описывает отклонение направления $\langle 001 \rangle$ в кристаллической решетке от направления прокатки; угол β – отклонение направления $\langle 001 \rangle$ от плоскости прокатки; угол γ – вращение плоскости $\{110\}$ вокруг направления прокатки. На рисунке 10 проиллюстрировано расположение описанных углов относительно кристаллографической ячейки ОЦК-железа.

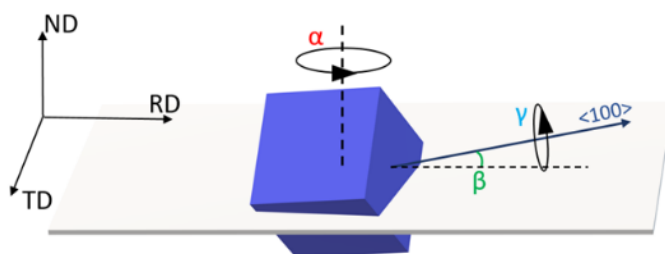


Рисунок 10 – Графическое описание углов α , β и γ

Оценка остроты кристаллографической текстуры в ЭАС после вторичной рекристаллизации является нетривиальной задачей, однако для детального исследования механизмов процесса вторичной рекристаллизации методика оценки остроты текстуры будет незаменимым инструментом. Определение углов α , β и γ в зернах ЭАС после вторичной рекристаллизации осложняется необходимостью провести текстурные измерения с высокой точностью. Поскольку даже небольшие

отклонения порядка 1° значительно отражаются на значениях магнитной индукции, точность съемки должна быть очень высокой, чтобы определять углы α , β и γ до десятых долей градуса.

Наличие текстуры Госса в конечном материале объясняется аномальным ростом зерен Госса во время ВР. Для совершенствования свойств конечного продукта необходимо выявить причины аномального роста зерен с текстурой, отличной от текстуры острого Госса. Ниже приведены некоторые из теорий, предлагающих объяснение феномена аномального роста. Каждая из этих теорий по-своему опирается на действие частиц дисперсной (ингибиторной) фазы.

1) Теории высокой мобильности или высокой энергии межзеренных границ

Известны теории, согласно которым аномальный рост зерен Госса объясняется либо наличием вокруг этих зерен специальных границ с решеткой совпадающих узлов (CSL-границы), которые обладают повышенной мобильностью, либо наличием границ с разориентировкой от 20 до 45° , которые также высококомобильны [40]. В работе [40] перечислены недостатки этих теорий.

Согласно теории специальных границ, объяснение преимущественного роста следующее: 1) специальные границы имеют более низкую энергию и более высокую мобильность в присутствии примесей; 2) для специальных границ менее выражен эффект пиннинга ингибиторами. Экспериментальное подтверждение первого пункта было получено в работе [41], где была подтверждена высокая мобильность границ $\Sigma 9$ по сравнению с обычными.

В работе [42] показано, что критическим фактором для формирования ребровой текстуры при ВР является наличие специальных границ $\Sigma 9$ между зернами Госса и зернами матрицы первичной рекристаллизации. На рисунке 11 показано полученное авторами экспериментальное распределение различных специальных границ между зернами матрицы и зернами Госса. Как видно из рисунка 11, значительное преимущество имеет граница $\Sigma 9$. Причем именно образец, для которого наблюдалась повышенная доля специальных границ $\Sigma 9$ у зерен Госса, имел текстуру Госса после ВР, а другие образцы, в которых количество

ингибиторной фазы было не ниже и количество зерен Госса в приповерхностном слое было не меньше, не имели ребровую текстуру после обработки.

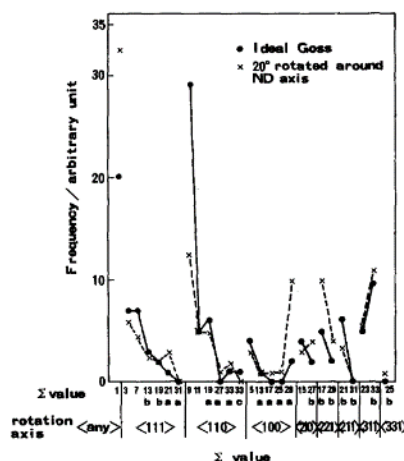


Рисунок 11 – Распределение частоты специальных границ с разным значением Σ между зерном Госса и зернами матрицы после первичной рекристаллизации [42]

Вывод о значимости специальных границ $\Sigma 9$ был подтвержден в исследовании [37], где авторы также выявили, что частоту данных границ можно повышать, увеличивая содержание углерода и степень деформации при холодной прокатке. В работе [43] было показано, что при степени деформации 90 и 93% на холодной прокатке после первичной рекристаллизации формируется достаточное количество ориентировок $\{111\}\langle 112 \rangle$ и $\{411\}\langle 148 \rangle$, которые находятся в разориентировке $\Sigma 9$ и $\Sigma 19a$ относительно зерна Госса. При степени деформации 95% в текстуре после первичной рекристаллизации имеются компоненты $\{111\}\langle 51910 \rangle$ и $\{411\}\langle 21119 \rangle$, которые находятся в разориентировке $\Sigma 9$ к компоненте $\{110\}\langle 112 \rangle$. Поэтому после ВР в образце со степенью деформации 95% текстура Госса не такая интенсивная и наблюдается компонента $\{110\}\langle 112 \rangle$. При обжати 70% авторы охарактеризовали формирование текстуры как двойное: за счет ориентированного зародышеобразования и за счет специальных и высокоэнергетических ($20^\circ < \Delta\theta < 45^\circ$) границ.

Существуют и свидетельства, опровергающие теории повышенной мобильности/энергии границ. В исследовании [44] были получены следующие

данные о плотности специальных границ вокруг текстурных компонент: доля границ $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ вокруг зерен Госса после первичной рекристаллизации составляет 13%, вокруг зерен с ориентировкой $\{111\}\langle 112\rangle$ она составляет $\sim 10\%$. Если же учитывать все специальные границы $\Sigma 3$ - $\Sigma 29$, то соответствующие доли этих границ будут составлять 20 и 19% для зерен Госса и ориентировки $\{111\}\langle 112\rangle$ соответственно, что, по мнению авторов, показывает незначительное преимущество зерен Госса.

Теория высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) границ основана на следующих предположениях: 1) их мобильность повышена из-за большего свободного объема в структуре границы; 2) пиннинг ингибиторами имеет меньший эффект, поскольку коэффициент диффузии на таких границах выше [45]. Выше показано теоретическое обоснование положения, что границы в диапазоне разориентировки 20 - 45° обладают наиболее высокой мобильностью.

Существуют экспериментальные данные, доказывающие роль высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) границ при ВР [46]. Согласно результатам исследования, частота границ с углом разориентировки между 15 и 45° снижалась по мере протекания отжига, предположительно, потому что зерна Госса поглощали эти границы.

Как и для теории специальных границ, для теории высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) границ существуют опровергающие исследования. Так, в работе [47] было выявлено, что при аномальном росте зерен Госса между зернами, которые быстро поглощаются зернами Госса и зернами, которые долго не исчезают, нет значительной разницы в разориентировке их границы с зерном Госса. Авторы выявили, что ни границы с разориентировкой от 20 до 45° , ни специальные границы не оказывают влияния на преимущественный рост зерен Госса, но решающим фактором является размер зерен Госса и соседних с ним зерен. Тем не менее, авторы отмечают, что исследование было посвящено росту уже достаточно крупных зерен Госса, и необходимо изучить процесс начала их формирования и роль специальных границ в этом процессе.

Таким образом, данные о взаимосвязи формирования текстуры и наличии высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$)/специальных границ противоречивы, и данная тема нуждается в более подробном изучении. В работе [40] описаны основные несоответствия теорий высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) или специальных границ. Однако необходимо отметить, что именно теория высокой мобильности/энергии границ на данный момент получила наиболее широкое распространение.

2) Теория твердофазного смачивания

Другая теория аномального роста зерен Госсса была предложена в работе [48], где автор на основании симуляции Монте-Карло проверил, возможно ли, что за аномальный рост зерен Госсса отвечает повышенная мобильность или энергия границ зерен Госсса. По результатам расчетов оказалось, что каждый из этих факторов сам по себе недостаточен для объяснения феномена аномального роста. Тем не менее, теория роста зерен Госсса за счет анизотропии энергии границ оказывается вероятной, если предположить, что рост зерен происходит не за счет миграции границы, а за счет твердофазного смачивания, согласно которой движущей силой аномального роста является замена одной границы с высокой энергией на две границы с низкой энергией. Один из путей реализации такого процесса – это миграция тройных стыков. Механизм показан на рисунке 12. Зерна растут таким образом, что протяженность границы с более высокой энергией уменьшается [49]. При этом должно удовлетворяться соотношение (5):

$$\gamma_A > \gamma_B + \gamma_C \quad (5)$$

где γ_A , γ_B , γ_C – энергии соответствующих границ (рисунок 12).

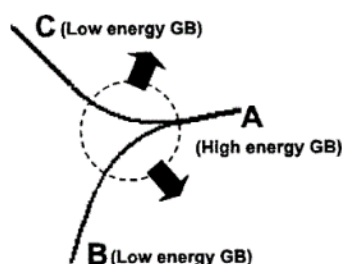


Рисунок 12 – Механизм роста зерен путем миграции тройных стыков [49]

Согласно этой теории, количество границ с низкой энергией должно повышаться по мере протекания ВР. В работе [50] указано, что аномальному росту зерен Госса согласно теории твердофазного смачивания способствует наличие наибольшей доли низкоэнергетических границ между зернами Госса и прилегающими к ним зернам, а также высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) границ между зернами, прилегающими к зернам Госса.

Сначала предполагалось, что для осуществления роста зерен согласно теории твердофазного смачивания необходимо, чтобы растущие зерна имели границы с низкой энергией (например, специальные границы). Но в последующих работах автор предположил, что рост может осуществляться за счет субграниц [51]. Это предположение подтвердилось исследованием [52], в котором было выявлено, что аномально растущие зерна Госса имеют большое количество субграниц с разориентировкой $0.1-0.5^\circ$ по сравнению с зернами матрицы.

3) Теория вакансий

Еще один механизм, объясняющий явление аномального роста зерен, был предложен в работе [45]. Согласно этой теории, в процессе растворения и коагуляции частиц дисперсной фазы высвобождается энергия в результате уменьшения площади поверхности, разделяющей матрицу и ингибитор, и эта энергия даже выше, чем энергия, высвобождаемая в процессе роста зерен при ВР. В процессе растворения мелких частиц дисперсной фазы и миграции элементов из них к более крупным включениям образуются вакансии. Граница зерна поглощает вакансии, и при миграции границы за ней остается меньше вакансий, чем находится в объеме перед движущейся границей. Чем выше диффузионная проницаемость границы, тем активнее происходят процессы растворения и коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме, который граница прошла при своей миграции. Возрастает разница в концентрации вакансий за границей и перед ней, что увеличивает скорость миграции границы. Поскольку именно высокоэнергетические границы ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) имеют высокую диффузионную проницаемость, то можно предположить, что миграция этих границ ускоряется в присутствии частиц дисперсной фазы.

Выше перечислены некоторые теории, предлагающие объяснение явлению аномального роста зерен при ВР. Но необходимо отметить, что многие из упомянутых выше исследований не учитывали влияние ингибиторной фазы, которая является необходимым компонентом процесса аномального роста зерен при ВР.

Существуют данные [53] о том, что аномально растущие зерна Госса расположены в приповерхностных слоях прокатанного листа. В работе [54] экспериментально доказано, что в приповерхностном слое зерна, имеющие точную ориентировку Госса имеют большую объемную долю, больший размер и большее число соответствующих им границ с высокой энергией и границ $\Sigma 9$, чем в центральной части.

1.3 Влияние олова на формирование кристаллографической текстуры и свойств электротехнической анизотропной стали

1.3.1 Роль легирования оловом в формировании кристаллографической текстуры ЭАС

Для улучшения качества электротехнических анизотропных сталей применяется легирование элементами, склонными к сегрегации на границах зерен, границах раздела фаз и поверхности. В качестве подобных элементов часто используются сурьма, олово, фосфор. Известно, что олово оказывает положительный эффект на магнитные свойства ЭАС, но механизм воздействия олова не определен. Существуют гипотезы, что легирование оловом влияет комплексно на различные характеристики ЭАС. Особенно важно влияние олова на кристаллографическую текстуру ЭАС. Эффект легирования оловом на формирование текстуры ЭАС проявляется в основном в ингибировании роста

определенных текстурных компонент. В ЭАС под ингибированием подразумевается торможение роста зерен с ориентировками, отличными от текстуры Госсса, при вторичной рекристаллизации. Также ингибирующий эффект может проявляться при первичной рекристаллизации путем изменения мобильности определенных границ и соотношения текстурных компонент после первичной рекристаллизации. В качестве ингибиторной фазы, как было сказано выше, обычно используются частицы дисперсных фаз. Однако ингибирование также может быть следствием сегрегации элементов на границах зерен, которая также воздействует на мобильность этих границ. Ингибирующее воздействие олова на магнитные свойства ЭАС объясняется склонностью данного элемента к сегрегации на границах зерен и на поверхности. Обзор литературных данных о воздействии олова на кристаллографическую текстуру и структуру ЭАС, а также об особенностях процесса сегрегации представлен в публикации [55].

Влияние олова на формирование текстуры при рекристаллизации и на магнитные свойства в большей степени изучено для динамных сталей. Например, было показано, что в результате сегрегации на границах зерен и на поверхности олово препятствует росту компоненты $\{111\}$ во время рекристаллизации и способствует росту компонент $\{100\}$ и $\{110\}$, то есть, действует как ингибитор роста зерен с определенными ориентировками [56].

Для объяснения механизма ингибирования часто используются теории преимущественного роста зерен, основанные на повышенной мобильности высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) или специальных границ [45]. Наиболее часто механизм действия олова авторы исследований связывают с сегрегацией данного элемента на границах определенного типа. Например, существует теория о следующем механизме воздействия олова на зерна с текстурой Госсса: в присутствии олова наибольшую мобильность приобретают специальные границы зерен, которые изначально обладают высокой мобильностью во время рекристаллизации. Очень подробно вопрос сегрегации элементов на специальных границах и влияния этого явления на текстуру рассмотрен в работе [57]. Моделирование было проведено на сплавах составов Fe-3Si и Fe-3Si-0.1Sn (масс.%)

с помощью дилатометра по следующему режиму: нагрев до 700°C и закалка с высокой скоростью. Выдержка проводилась до различных степеней объема рекристаллизованных зерен: 0.2, 0.5, 0.8. Анализ текстуры образцов после рекристаллизации показал, что в сплаве Fe-Si преобладающей на протяжении всего процесса роста зерен является текстура рекристаллизации, которая представлена компонентой $\{111\}\langle 112\rangle$. В сплаве Fe-Si-Sn основной является компонента $\{110\}\langle 100\rangle$, а по мере протекания процесса рекристаллизации происходит ослабление компонент γ -волокна. Интенсивность η -волокна $\{hkl\}\langle 100\rangle$ убывает по мере протекания рекристаллизации, на основании чего авторы предполагают, что сильнее всего воздействие олова проявляется на начальных стадиях рекристаллизации.

Добавление олова, по наблюдениям авторов исследования [57], привело к повышению частоты специальных границ $\Sigma 5$ в процессе рекристаллизации. Авторы выдвигают предположение, что именно за счет повышенной мобильности специальных границ осуществляется избирательный рост связанных с ними ориентировок, например, рост зерен с границей $\Sigma 5$ ($36.87^\circ \langle 100\rangle$). При сопоставлении данных текстурного анализа с данными по разориентировке зерен авторы выявили корреляцию между растущими компонентами и наличием границы $\Sigma 5$ около этих зерен, однако только наличием границы $\Sigma 5$ объяснить влияние олова на текстуру нельзя.

Таким образом, влияние олова на процесс рекристаллизации, согласно исследованию [57], разделяется на два этапа:

1) этап зарождения текстурных компонент. Олово сегрегируется на границах первичных зерен, на которых зарождается γ -волокно, и препятствует росту этой ориентировки. Зерна с текстурой Госсса зарождаются на полосах сдвига, где олово не сегрегируется.

2) олово способствует повышенной мобильности специальных границ $\Sigma 5$, которые, как выяснили авторы, сопутствуют благоприятным ориентировкам $\{100\}$. Частота этих границ возрастает по мере протекания рекристаллизации в сплаве с оловом.

В работе [58] предложено объяснение эффекта сегрегации с точки зрения высокоугловых границ. По результатам исследования наличие 0,1% Sn в электротехнической изотропной стали привело к тому, что при росте зерен во время рекристаллизационного отжига (30 с при 850°C) преобладающей растущей ориентировкой становится не $\{111\}\langle 112 \rangle$, как в стали без олова, а ориентировка $\{411\}\langle 148 \rangle$. Для изучения механизма этого эффекта авторы построили распределение низкоугловых ($\omega < 20^\circ$) и высокоугловых ($20 < \omega < 40^\circ$) границ вокруг зерен с ориентировкой $\{111\}\langle 112 \rangle$ (с разориентировкой 10°). Сравнивалось распределение границ по углам при температуре 850°C, и после 30-секундной выдержки при этой температуре для роста зерна. Для стали без олова после 30-секундной выдержки при температуре 850°C уменьшилась доля низкоугловых границ, в то время как в стали с оловом она не изменилась после роста зерен. Аналогичный анализ был проведен для зерен с ориентировкой $\{411\}\langle 148 \rangle$. Для этой компоненты в стали с оловом и без количество границ с углом разориентировки от 20 до 40° уменьшилось после роста зерен.

Авторы объясняют это явление следующим образом:

1) уменьшение количества зерен с определенным углом разориентировки границ означает, что эти границы склонны к более быстрой миграции. Значит, добавление олова замедлило миграцию границ вокруг зерен с ориентировкой $\{111\}\langle 112 \rangle$, но не повлияло таким образом на зерна с ориентировкой $\{411\}\langle 148 \rangle$.

2) энергия границы зерна является функцией угла разориентировки. Мобильность межзеренных границ зависит от их энергии, а, следовательно, от степени разориентировки, и максимальной мобильностью обладают границы с разориентировкой около 30°. Сегрегация на границах зерен понижает энергию межзеренной границы. Если предположить, что добавление олова понижает энергию межзеренных границ с низкоугловыми и ультравысокоугловыми ($\omega > 45^\circ$) разориентировками, то эволюция ориентировки $\{411\}\langle 148 \rangle$ объясняется следующим образом: зерна с ориентировкой $\{111\}\langle 112 \rangle$ окружены низко- и ультравысокоугловыми границами, мобильность которых ниже, чем у границ с разориентировкой около 30°. В стали с оловом атомы олова сегрегируются в

основном на низко- и ультравысокоугловых границах, понижают энергию межзеренных границ и замедляют миграцию. Для ориентировки $\{411\}<148>$ этот эффект не так выражен, потому что зерна с этой ориентировкой окружены границами с углом разориентировки около 30° , которые не теряют свою мобильность. Таким образом, исследование подтвердило, что степень сегрегации зависит от ориентировки зерна.

Авторы исследования [58] сделали также предположение, что добавление олова привело к повышению доли зерен с текстурой Госсса именно за счет того, что возросла относительная скорость границ $\Sigma 9$ в сравнении с обычными границами.

Таким образом, большинство исследований на тему влияния олова на формирование кристаллографической текстуры ссылаются на взаимосвязь сегрегации элементов на границах зерен с понижением энергии или мобильности этих границ.

Одним из самых важных аспектов при разработке технологии легирования оловом является выбор оптимального содержания элемента, которое обеспечит нужную степень сегрегации на границах зерен, и оптимального технологического режима, который позволит эффекту сегрегации проявиться. При избыточном уровне сегрегации энергия границ всех зерен понижается слишком сильно, и выборочный рост зерен с определенной ориентировкой не происходит [59]. Если же степень сегрегации будет недостаточной, то ингибирование будет не настолько сильным, чтобы значительно затормозить рост нежелательных ориентировок.

1.3.2 Зависимость степени сегрегации олова на границах зерен от температуры

Данные о зависимости степени сегрегации элемента от температуры полезны для сопоставления с температурным графиком термической обработки с целью прогнозирования поведения сегрегирующих элементов. Необходимо учитывать, что сегрегационные эффекты могут проявляться не на каждом этапе

технологической цепочки, поскольку в определенных температурных диапазонах сегрегация будет незначительной.

В работе [60] показана кинетика равновесной сегрегации олова на границах зерен и на поверхности. Для анализа влияния олова на рост зерен, особенно зерен Госсса, важен тот факт, что олово сегрегируется как на границах зерен, так и на поверхности материала, причем в равновесном состоянии степень сегрегации олова на поверхности значительно превышает значения на границах зерен. Сегрегация олова на поверхности на зернах с различной ориентировкой исследовалась на образцах электротехнической изотропной стали с 0,05 и 0,1% Sn. На образце с 0,05% Sn сегрегация олова на поверхности сопоставлялась с проходящими параллельно процессами сегрегации углерода, фосфора, серы и кремния. При температуре $\sim 400^{\circ}\text{C}$ на поверхности наблюдалась сегрегация углерода, поскольку его коэффициент диффузии гораздо выше, чем у фосфора и кремния. При повышении температуры до $\sim 550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ атомы кремния вытеснили с поверхности атомы углерода, а их при дальнейшем повышении температуры вытеснили частично атомы серы и фосфора, у которых низкий коэффициент диффузии, но высокая энтальпия сегрегации. Сегрегация олова началась при более высоких температурах, как показано на рисунке 13. В работе [61] проводилось моделирование сегрегации олова на границах зерен в сплавах железа с оловом. На рисунке 14 показаны результаты сравнения экспериментальных данных из двух различных источников (рисунок 14, а и рисунок 14, б соответственно) с теоретическими значениями, полученными авторами для сплавов железа с такой же концентрацией олова, как в источниках. Авторы отмечают, что в литературе мало данных по абсолютным концентрациям олова на границах зерен: как правило, приводятся относительные интенсивности сигнала, полученные методом Оже-электронной спектроскопии. Тем не менее, и теоретически вычисленные значения, и экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры от 800°C степень сегрегации олова на границах зерен снижается.

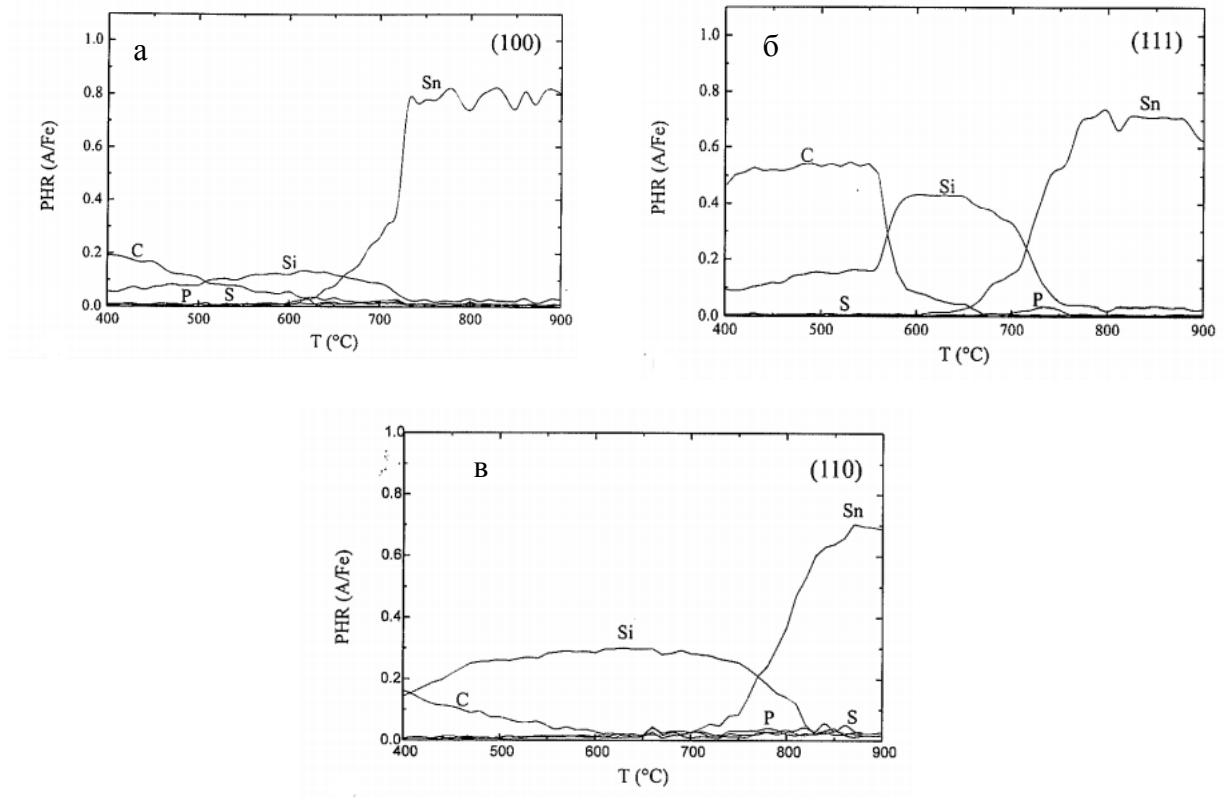


Рисунок 13 – Зависимость степени сегрегации на поверхности Sn, Si, C, S, P от температуры нагрева на зернах с различной ориентировкой: (100) (а), (111) (б), (110) (в) [60]

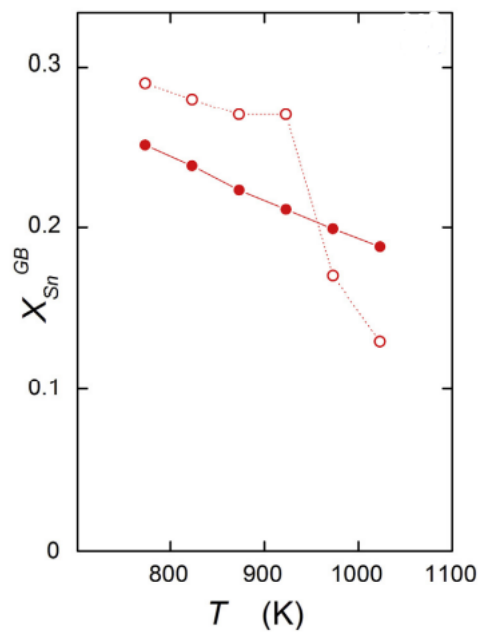


Рисунок 14 – Сопоставление теоретических значений (сплошные линии) и экспериментальных значений из литературы (штриховые линии) зависимости степени сегрегации олова от температуры [61]

Анализ приведенных выше источников показывает, что значительная сегрегация олова на границах зерен в сплавах на основе ОЦК-железа наблюдается в температурном диапазоне от 700 до 800-900°C (для зерен с различной ориентировкой диапазон может быть разным). Эти данные необходимо учитывать при анализе влияния олова на первичную и вторичную рекристаллизацию в ЭАС.

1.3.3 Влияние олова на первичную рекристаллизацию в ЭАС

Влияние легирования оловом на процесс первичной рекристаллизации в ЭАС является малоизученной темой – известно всего лишь несколько работ, посвященных этому вопросу. В работе [58] показано, что добавление олова снижает скорость протекания первичной рекристаллизации. При 650°C в образцах с оловом и без еще сохранялась структура ХП, при 750°C в образце без олова было уже мало деформационной структуры, а в образце с 0,1% олова она занимала большую площадь. В образце без олова первичная рекристаллизация была завершена при 800°C, а в образце с 0,1% олова – при 850°C. В образце без олова текстурная компонента $\{111\}\langle 112 \rangle$ остается основной после роста зерен, а в образце с оловом компонента $\{111\}\langle 112 \rangle$ по мере роста зерен заменяется на компоненту $\{411\}\langle 148 \rangle$. В работе [62] добавление олова, напротив, привело к увеличению интенсивности компонент $\{111\}\langle 112 \rangle$ и $\{110\}\langle 001 \rangle$ после первичной рекристаллизации.

1.3.4 Влияние олова на вторичную рекристаллизацию в ЭАС

В исследовании [63] показано, что легирование оловом привело к улучшению магнитных свойств ЭАС после вторичной рекристаллизации.

Авторами предлагаются следующие объяснения своего наблюдения: легирование оловом привело к уменьшению среднего размера зерен матрицы первичной рекристаллизации, что ускоряет процесс вторичной рекристаллизации, а также при легировании оловом в матрице первичной рекристаллизации увеличивается количество зародышей Госса и величина произведения интенсивности Госса и соответствующих его зернам специальных границ $\Sigma 9$. Таким образом, авторы считают, что олово воздействует на частоту возникновения специальных границ при протекании первичной рекристаллизации, и таким образом влияет на вторичную рекристаллизацию.

Добавление олова может снизить температуру вторичной рекристаллизации, как было показано в работе [64]. В образце с 0,3% Sn ВР началась при 950°C, в образце с 0,1% Sn – при 1050°C, а в образце без олова ВР не началась при этих температурах. В этой же работе было сделано предположение, что добавление олова приводит к уменьшению размера частиц дисперсной фазы, но эти данные не были подкреплены статистикой. Известны и другие исследования, показывающие влияние легирования оловом на дисперсную фазу. Согласно работе [65], добавление олова приводит к снижению размера дисперсной фазы, которая является ингибитором в анизотропной электротехнической стали. В исследовании [63] методом реплик были получены данные о размерном распределении частиц дисперсной фазы с теми же результатами: добавление олова снижает средний размер дисперсной фазы. С целью определения механизма влияния олова на размер частиц дисперсной фазы методами Оже-электронной спектроскопии в работе [64] показали, что олово сегрегируется на поверхности раздела MnS-матрица (для AlN это наблюдение не подтвердилось). Аналогичное наблюдение насчет склонности олова к сегрегации на границе раздела преципитат-матрица было сделано авторами исследования [65].

Исходя из этого, авторы предполагают такой механизм уменьшения размера частиц дисперсной фазы: сегрегация олова на поверхности между частицей и матрицей снижает энергию данной поверхности, и исчезает движущая сила Оствальдовского созревания – снижение поверхностной энергии за счет роста

частиц. Другой причиной может быть то, что олово, покрывающее частицу, препятствует взаимодействию с матрицей и диффузии элементов к частице. Уменьшение размера частиц дисперсной фазы может повлиять на размер зерна после первичной рекристаллизации (размер зерна снижается, зерна становятся более равноосными), поскольку наличие дисперсной фазы приводит к снижению мобильности границ зерен и препятствует собирательной рекристаллизации.

Таким образом, добавление олова в сталь приводит к следующей цепочке эффектов: снижается размер зерна после первичной рекристаллизации в результате сегрегации олова на границах и снижения их мобильности и в результате уменьшения размера дисперсной фазы; уменьшение размера зерна после первичной рекристаллизации снижает температуру начала вторичной рекристаллизации. Снижение температуры начала ВР может также объясняться уменьшением размера частиц дисперсной фазы.

Действие олова в случае анизотропной стали не ограничивается торможением миграции границ зерен с определенной степенью разориентировки. Как выяснили авторы исследования [62], добавление олова имеет следующие эффекты:

- 1) С добавлением олова возрастает объемная доля зерен с текстурой $\{110\}<001>$ после первичной рекристаллизации, и эти зерна станут зародышами для роста зерен Госсса при вторичной рекристаллизации;
- 2) Возрастает объемная доля компонент $\{111\}<112>$ после первичной рекристаллизации. Данная компонента способствует зарождению и росту зерен с текстурой Госсса;
- 3) Снижается размер зерна после первичной рекристаллизации, что повышает движущую силу вторичной рекристаллизации;
- 3) Добавление олова приводит к снижению размера дисперсной фазы.

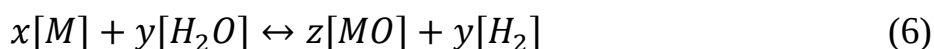
В данном исследовании сегрегация была найдена только на одной из границ зерен, степень сегрегации при 970°C составляла 17,41 (отношение к общей концентрации олова в сплаве). Наличие сегрегации только на одной из проанализированных границ можно объяснить термодинамическими причинами –

энергия сегрегации зависит от энергии границы, которая в свою очередь зависит от угла разориентировки между зернами.

1.3.5 Влияние олова на формирование поверхности в ЭАС

На свойства электротехнической стали и на адгезию поверхности с покрытием влияет качество зоны внутреннего окисления (ЗВО) на этапе после обезуглероживания и азотирования.

В процессе обезуглероживания и последующего восстановления в приповерхностном слое холоднокатаного листа формируются оксиды в результате взаимодействия металлов M (Fe, Si, Mn) с парами H_2O в атмосфере H_2-N_2 . Данный процесс описывается уравнениями (6) и (7), как показано в работе [66]:



$$k = (a_M^x)(p_{H_2O}/p_{H_2})^y \quad (7)$$

где x, y, z – стехиометрические коэффициенты, a_M – активность металла, k – константа равновесия реакции, p_{H_2O} и p_{H_2} – парциальные давления паров воды и водорода. Таким образом, соотношение получаемых оксидов зависит от соотношения парциальных давлений воды и водорода.

Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным наблюдениям, ЗВО состоит из оксидов кремния SiO_2 , фаялита Fe_2SiO_4 , оксида железа FeO и оксидов железа, марганца и кремния (Fe, Mn) $SiO_3/(Fe,Mn)_2SiO_4$ [66], [67]. В литературе также упоминаются соединения $MnSiO_3$ и Mn_2SiO_4 [67]. Согласно работе [66], на поверхности имеется прерывистый слой, состоящий из оксидов железа, оксида кремния $\alpha-SiO_2$ и оксидов (Fe, Mn) $SiO_3/(Fe,Mn)_2SiO_4$ окружающих оксид кремния. На рисунке 15 показана схема распределения оксидов в зоне внутреннего окисления, согласно работе [66]. В близко расположенной приповерхностной зоне находятся оксиды кремния, и, предположительно, оксиды кремния и марганца. На

расстоянии $\sim 0,5$ мкм от поверхности находятся оксиды SiO_2 и фаялит, на глубине ~ 1 мкм преобладает оксид кремния.

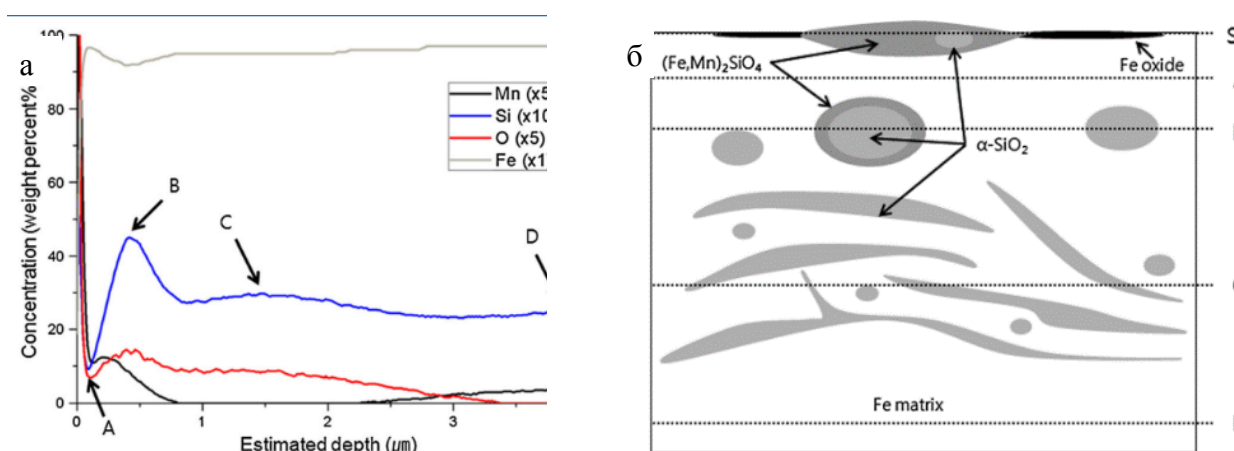


Рисунок 15 – Результаты послойного анализа химического состава стали после обезуглероживания при 850°C при точке росы 51.6° методом оптико-эмиссионной спектроскопии (а) и схема расположения различных оксидов в ЗВО после обезуглероживающего отжига (б) [66]

Оксидный слой, формирующийся в приповерхностной области в процессе обезуглероживания, состоит из фаялита Fe_2SiO_4 и оксида кремния, а соотношение этих компонентов зависит от атмосферы отжига (её влажности). Важность полученного на данном этапе соотношения $\text{Fe}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$ обусловлена тем, что оно влияет на дальнейшее формирование форстерита. Форстерит Mg_2SiO_4 образуется при взаимодействии компонентов оксидного слоя с MgO в сепараторе отжига. Было установлено, что повышение точки росы приводит к увеличению количества фаялита, а повышенное содержание фаялита в ЗВО, в свою очередь, привело к тому, что помимо пленки образовались частицы форстерита в приповерхностном слое [68]. Это привело к ухудшению магнитных свойств за счет затруднения движения доменных стенок.

Приведенный пример показывает, что фазовый состав ЗВО важен для оптимального формирования поверхности ЭАС. Поэтому важно оценивать влияние элементов, склонных к сегрегации на границах, на формирование ЗВО. В

работе [69] повышение содержания олова от 0,06% до 0,08% приводит к следующим эффектам:

- 1) снижение глубины ЗВО;
- 2) снижение соотношения фаялита/оксида кремния;
- 3) ухудшение качества пленки форстерита: она стала прерывистой, с толщиной, варьирующейся от 400 нм до 2,5 мкм в некоторых областях, и, как следствие, ухудшение коррозионной стойкости.

В ЭАС с Al помимо форстерита формируется шпинель $MgAl_2O_4$. На основании данных ИК-Фурье авторы предположили, что в случае более низкого содержания олова структура представляет собой пленку форстерита и сферические включения шпинели под ней, а в случае более высокого содержания олова утолщения пленки содержат в себе форстерит и шпинель. Олово, по данным химического анализа, сегрегировалось на фронте ЗВО, и, предположительно, тормозило дальнейшее окисление.

Сегрегация элементов в приповерхностном слое и на границах зерен оказывает влияние на глубину ЗВО, поскольку первичная диффузия кислорода проходит по границам зерен, и наличие примесных элементов препятствует проникновению кислорода в матрицу, и, следовательно, формированию ЗВО.

Это положение подтверждено в работе [70], где добавление сурьмы снизило скорость диффузии кислорода в матрицу, и, следовательно, глубину зоны внутреннего окисления.

Толщина слоя приповерхностной окалины снижается при повышении содержания сурьмы в диапазоне от 0.015 до 0.055% Sb (масс.) [71]. При содержании сурьмы ниже 0.015% эффект не заметен, а при повышении содержания >0.055 % влияние сурьмы становится незначительным.

Также важно учитывать, что при ХТО процессы рекристаллизации, обезуглероживания и окисления идут параллельно. Процесс рекристаллизации начинается в процессе нагрева и протекает быстрее, чем обезуглероживание [72]. Удаление углерода ускоряет процесс роста зерен, поскольку уменьшается количество цементита на границах.

1.4 Постановка цели и задач работы

Из представленных данных литературных источников очевидна взаимосвязь текстурных состояний в ЭАС на различных переделах, однако показано, что литературные данные достаточно противоречивы и на данный момент существуют различные теории о том, какой механизм отвечает за формирование кристаллографической текстуры в конечном продукте ЭАС. Вместе с тем выше показано, что существует ряд исследований, демонстрирующих положительный эффект от легирования ЭАС оловом, однако таких исследований мало и этот вопрос недостаточно изучен. Поэтому целесообразным является проведение исследований, которые позволят определить механизм текстуро- и структурообразования на различных переделах ЭАС, а также влияние легирования оловом на данные процессы.

Например, неизвестно, за счет какого механизма – ориентированного роста зерен или ориентированного зародышеобразования – происходит формирование кристаллографической текстуры при первичной рекристаллизации, а также каким образом олово воздействует на этот процесс. В литературе приводятся противоречивые данные о том, как влияет легирование оловом на содержание текстурных компонент, благоприятных для аномального роста зерен Госса, и этот вопрос требует прояснения.

Также важно выявить причины неоптимального протекания вторичной рекристаллизации в ЭАС, чтобы контролировать магнитные свойства материала. Необходимо определить, какой механизм отвечает за аномальный рост не только зерен Госса, но и зерен других ориентировок, поскольку они отрицательным образом влияют на магнитную индукцию и магнитные потери. В литературных источниках показано, что на протекание вторичной рекристаллизации в ЭАС может повлиять олово, однако высказываются различные гипотезы о механизме этого влияния, и необходимо более подробное исследование вопроса.

Также известно, что олово влияет на другие структурные характеристики ЭАС, например, на формирование поверхности на этапах ХТО и ВТО, однако исследований на эту тему очень мало. Необходимо определить механизм влияния олова на свойства поверхности, чтобы избежать их ухудшения при легировании ЭАС оловом.

Таким образом, для улучшения процесса производства электротехнической анизотропной стали по методу приобретенного ингибитора необходимо определить механизмы текстурообразования и факторы, влияющие на формирование кристаллографической текстуры и других характеристик ЭАС на различных переделах.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Материалы исследования

Материалами исследования служили образцы промышленной ЭАС с различными химическими составами. Исследование процессов первичной рекристаллизации, а также влияния высокоскоростного нагрева на текстуру первичной рекристаллизации проводилось на образцах ЭАС после холодной прокатки двух различных химических составов: сталь А с высоким содержанием олова (0,05-0,1% (масс.)) и низким содержанием хрома (<0,05% (масс.)) и сталь В со средним содержанием олова (<0,05% (масс.)) и высоким содержанием хрома (0,10-0,15% (масс.)).

Обоснованием выбора материала послужила необходимость сравнения двух описанных химических составов в контексте их применимости для получения ЭАС с высокими магнитными свойствами. Различие в содержании хрома в сталях А и В, которые служили материалом настоящего исследования, не препятствует исследованию механизмов сегрегации олова, поскольку коэффициент бинарного взаимодействия в ОЦК-железе $\alpha_{I(Fe)}$ для хрома в ~6 раз ниже, чем для олова, а этот коэффициент напрямую влияет на способность элемента к сегрегации. Вместе с тем хром не может повлиять на сегрегационные эффекты от легирования оловом, поскольку хром сегрегирует по механизму замещения (substitutional segregation), а олово – по механизму встраивания (interstitial segregation) [61].

Образцы были вырезаны из холоднокатаного проката промышленной ЭАС. Для физического моделирования методом дилатометрии были вырезаны образцы размером 0,27×5×15 мм на прецизионном станке Discotom (Struers) со строгим соблюдением параллельности реза и направления прокатки.

Исследование механизма вторичной рекристаллизации также проводилось на образцах ЭАС тех же двух химических составов, что и при исследовании

первичной рекристаллизации (сталь А и сталь В). Для лабораторного моделирования использовались образцы в состоянии после обезуглероживания и азотирования, вырезанные из проката ЭАС в виде полосок Эпштейна размером $0,27 \times 30 \times 305$ мм. Вырезание образцов проводилось методом лазерной резки и со строгим соблюдением параллельности реза и направления прокатки.

Исследование свойств поверхности на ЭАС после обезуглероживания и азотирования проводилось также на стали А с высоким содержанием олова (0,05-0,1% (масс.)) и низким содержанием хрома ($<0,05\%$ (масс.)) и стали В со средним содержанием олова ($<0,05\%$ (масс.)) и высоким содержанием хрома (0,10-0,15% (масс.)). Однако дополнительно некоторые измерения характеристик ЭАС были проведены на образцах стали А с 3 различными химическими составами: сталь А без олова (А.1), сталь А со сниженным содержанием олова (0,03-0,05% вес.) (А.2) и сталь А с повышенным содержанием олова (около 0,07-0,09% вес.) (А.3). Содержание хрома в этих сталях соответствует указанному выше содержанию в стали А ($<0,05\%$ (масс.)).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Физическое моделирование

Физическое моделирование процесса первичной рекристаллизации (ПР) проводили с помощью деформационно-закалочного дилатометра TA Instruments DIL 805A/D. Физическое моделирование высокоскоростного нагрева проводили на термомеханическом симуляторе Gleeble 3800. Физическое моделирование высокотемпературного отжига проводили в лабораторных печах.

2.2.2 Пробоподготовка

Образцы после физического моделирования первичной рекристаллизации и высокоскоростного нагрева перед первичной рекристаллизацией были разрезаны на прецизионном станке Discotom (Struers) и запрессованы в горячую смолу. Образцы были вырезаны в зоне термического влияния. Для проведения анализа методом EBSD пробоподготовка включала в себя шлифовку и полировку с последней стадией полировки на суспензии коллоидного кремния на шлифовально-полировальном станке Tegramin (Struers).

На образцах после физического моделирования ВТО сначала были измерены магнитные свойства на однополосном тестере. Затем с образцов было удалено покрытие на основе оксида магния путем травли покрытия в растворе соляной кислоты в воде. Затем исходные полоски Эпштейна были разрезаны на прецизионном станке Discotom (Struers) на образцы размером (30×50) мм со строгим соблюдением параллельности реза и направления прокатки. Для анализа кристаллографической текстуры методом EBSD была проведена электролитическая полировка образцов в плоскости прокатки, что позволило избежать внесения отклонений в ориентировку образца относительно исходного направления прокатки. Электролитическая полировка проводилась на установке Lectropol-5 (Struers) в плоскости прокатки при напряжении 42 В в течение 30 секунд. В качестве электролита использовался раствор 60%-ной хлорной кислоты в этиловом спирте.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии при исследовании свойств поверхности ЭАС были подготовлены методом lift-out на двухлучевом электронно-ионном сканирующем микроскопе Scios2 (ThermoFischer). При изготовлении ламелей на последних этапах проводилась полировка ламели ионным пучком при низких ускоряющих напряжениях (5 и 2 кВ) с целью снятия аморфизации.

На рисунке 16 показана схема изготовления ламели методом lift-out с закреплением на наноманипуляторе.

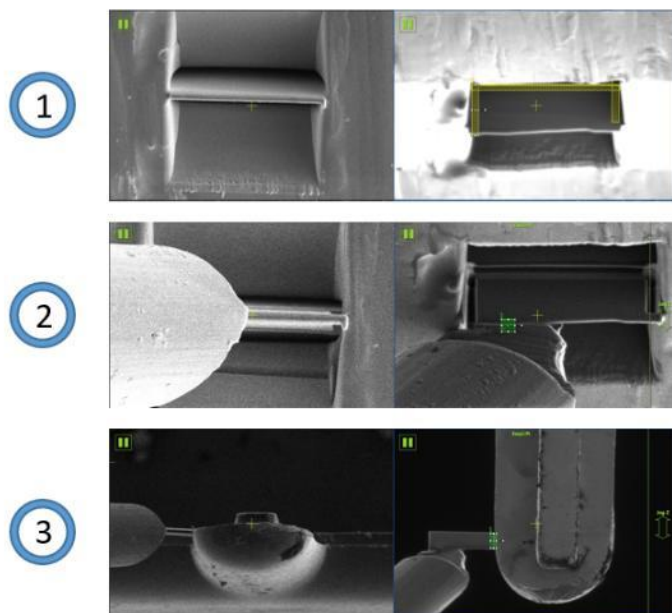


Рисунок 16 – Этапы изготовления ламели на дуолучевом электронно-ионном сканирующем микроскопе

2.2.3 Исследование структуры материала

Исследование структуры приповерхностной области на образцах после обезуглероживания и азотирования проводилось на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMH (Tescan). Измерение средней глубины зоны внутреннего окисления проводилось путем набора статистики по глубине ЗВО на шлифах, приготовленных в долевом сечении. Для каждого образца было сделано не менее 80 измерений с каждой стороны проката. Для дополнительного анализа строения зоны внутреннего окисления ЭАС после обезуглероживания и азотирования были изготовлены кросс-секции с помощью ионного пучка на дуолучевом электронно-ионном сканирующем микроскопе Scios2 (ThermoFischer).

2.2.4 Анализ кристаллографической текстуры материала

Для исследования эволюции структуры и текстуры ЭАС при первичной рекристаллизации образцы ЭАС после физического моделирования на dilatометре анализировались методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) на двулучевом электронно-ионном микроскопе Scios2 (ThermoFischer) с приставкой для дифракции обратноотраженных электронов Bruker XFlash при ускоряющем напряжении 30кВ и токе 26 нА. Анализ проводился в области термического воздействия. На каждом образце были сняты 3 карты на глубине 1/10, 1/4 и 1/2. Размер карт составлял 63,7×42,2 мкм, разрешение – 75 нм/пиксель. Нулевые решения были обработаны с условием усреднения 4 соседних пикселей. Рекристаллизованным материалом считались участки с разориентировкой не более 2° и имеющие минимальный размер 450 нм.

Анализ кристаллографической текстуры при исследовании высокоскоростного нагрева проводился не только методом EBSD, но и методом рентгеновской дифрактометрии с использованием прибора D8 Discover (Bruker). Анализ методом EBSD проводился в долевом сечении при ускоряющем напряжении 30кВ и токе 26 нА. На образцах были сняты карты размером 2034×275 мкм. Дифрактометрический анализ проводился в плоскости прокатки на глубине ~1/8 сечения.

2.2.5 Анализ распределения элементов в приповерхностной области материала

Для исследования распределения элементов в приповерхностной области использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) с ионным

травлением. Исследование проводилось на спектрометре JPS-9010MX (JEOL). Анализ проводился на поверхности, а также на глубине 25 нм и 50 нм.

2.2.6 Исследование тонкой структуры материала

Исследование поверхности образцов ЭАС после обезуглероживания и азотирования проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Talos F200i (ThermoFischer) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ распределения химических элементов проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра Bruker в режиме сканирующе-просвечивающей электронной микроскопии (STEM). Идентификация фаз в режиме просвечивающей микроскопии проводилась методом дифракции или методом получения изображения кристаллической решетки в прямом разрешении с последующим построением преобразования Фурье и вычислением параметров кристаллической решетки. Расшифровка дифракционных картин проводилась с помощью программы CrystBox [73].

2.2.7 Измерение магнитных свойств материала

Измерение магнитных свойств на полосках Эпштейна после моделирования ВТО проводилось на магнитоизмерительной установке MPG 100D (Brockhaus Messtechnik) с помощью однополосного тестера (SST).

Глава 3. Кинетика начальных этапов первичной рекристаллизации в сплавах с различным содержанием олова

Известно, что кристаллографическая текстура матрицы первичной рекристаллизации оказывает влияние на протекание процесса вторичной рекристаллизации [37]. Например, в соответствии с теорией специальных границ считается, что если прилегающее к зерну Госса зерно относится к текстурной компоненте $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$, зерна Госса растут наиболее активно. Зерна указанных текстурных компонент $\{111\}\langle 112\rangle$ и $\{411\}\langle 148\rangle$ имеют специальные границы $\Sigma 9$ и $\Sigma 19a$ с зернами Госса, а эти специальные границы обладают повышенной мобильностью в определенном диапазоне температур вторичной рекристаллизации, согласно [29]. Существуют также работы, где высказывается противоположная гипотеза о влиянии текстурной компоненты $\{411\}\langle 148\rangle$ на конечную текстуру ЭАС: в работе [74] показано, что зерна с текстурой $\{411\}\langle 148\rangle$ демонстрируют ускоренный рост на начальных этапах ВТО и препятствуют аномальному росту зерен Госса.

Учитывая значительное влияние, которое оказывают кристаллографическая текстура и структура ЭАС после ПР на протекание ВР и, следовательно, на магнитные свойства, большой интерес представляют данные о том, как можно контролировать формирование текстуры ПР, а также кинетику данного процесса. Так, например, скорость протекания рекристаллизации важна, поскольку мобильность межзеренных границ зависит как от их типа, так и от температуры начала вторичной рекристаллизации. На зависимости текстуры ПР от скорости нагрева при рекристаллизации основана работа [75]: авторы показали, что высокоскоростной нагрев приводит к формированию большего количества зерен с текстурой Госса, чем при стандартной скорости нагрева. Данный результат основан на том, что при медленном нагреве перед ПР в температурных интервалах, где мобильны определенные границы зерен, успевают вырасти соответствующие ориентировки с высокомобильными границами, и именно они становятся

превалирующими в текстуре ПР. При более быстром нагреве данный температурный интервал преодолевается быстрее, и быстрее достигаются температуры, при которых мобильны и границы зерен других ориентировок.

Таким образом, скорость нагрева перед рекристаллизацией, а также кинетика протекания ПР, влияют на формирование кристаллографической текстуры ЭАС.

Известно, что на кинетику и текстуру ПР влияет наличие ингибиторной фазы в виде нитридов алюминия, сформировавшихся при горячей прокатке и нормализации, а также легирование элементами, склонными к сегрегации на границах зерен, которые также могут оказывать ингибирующее воздействие на рост определенных текстурных компонент.

В данной работе сравнивается кинетика рекристаллизации двух сплавов с различным содержанием олова: сталь А с высоким содержанием олова (0,05-0,1% (масс.)) и низким содержанием хрома ($<0,05\%$ (масс.)) и сталь В со средним содержанием олова ($<0,05\%$ (масс.)) и высоким содержанием хрома (0,10-0,15% (масс.)). С целью воспроизведения промышленного режима нагрева перед ХТО образцы ЭАС после холодной прокатки нагревали со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температур 650, 660, 670, 680, 690, 700, 720, 740°C , после чего резко охлаждали с максимально возможной скоростью в потоке гелия. Основные результаты, обсуждаемые в данной главе, были представлены в публикациях [76] и [77].

При исследовании процесса рекристаллизации при различных температурах были выявлены следующие закономерности. При низких температурах ($650\text{--}660^{\circ}\text{C}$) часть деформированных волокон еще не претерпели структурных изменений, но деформированные зерна γ -волокна, которые, предположительно, имели более высокую энергию деформации, состоят в основном из субзерен, некоторые из которых в процессе нагрева уже начинают формировать рекристаллизованные зерна (рисунок 17).

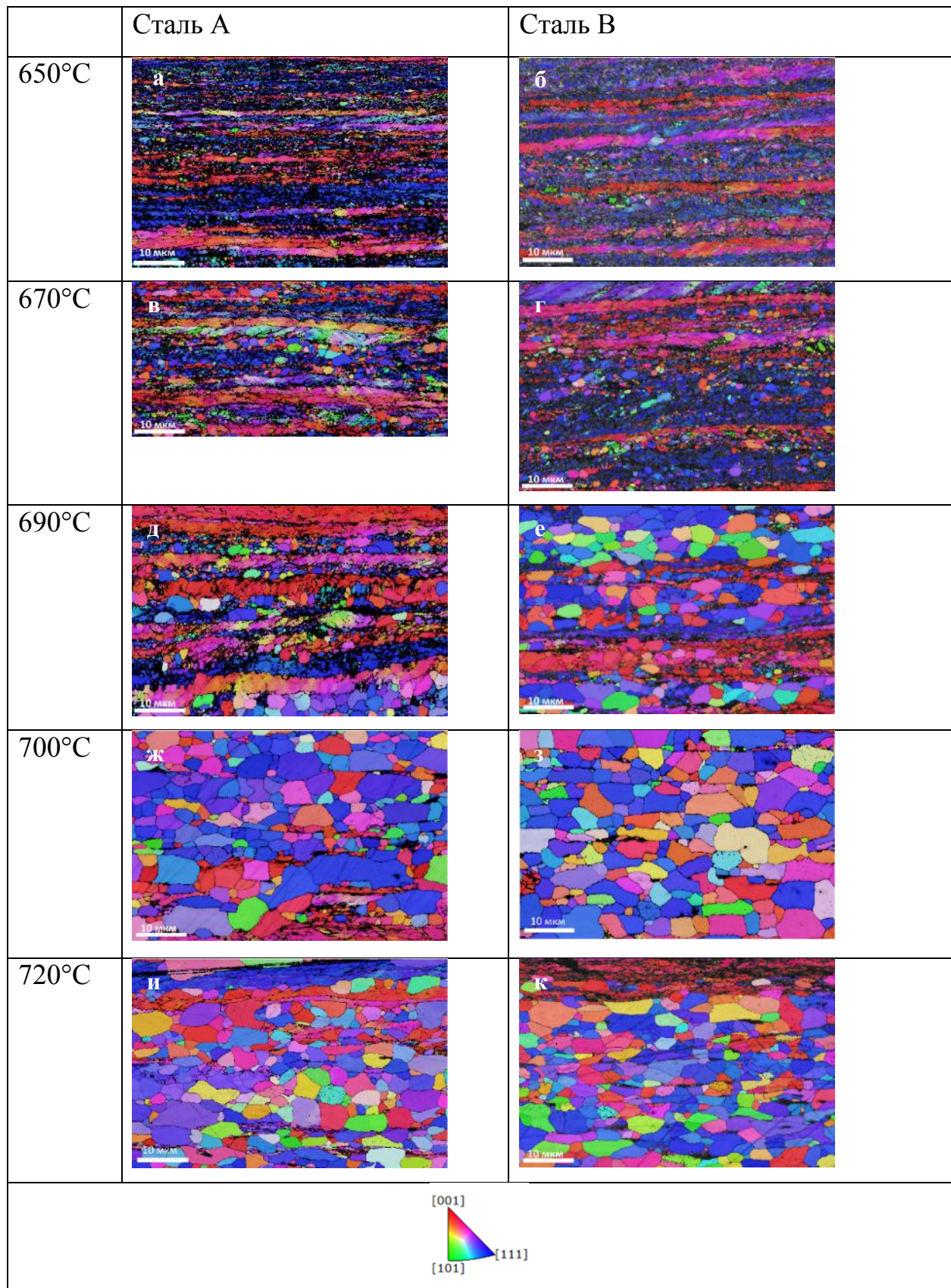


Рисунок 17 – EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры, показывающие структуру при различных температурах для стали А (а, в, д, ж, и) и стали В (б, г, е, з, к)

Наблюдение о более ранней рекристаллизации зерен γ -волокна соответствует общим представлениям о процессе рекристаллизации, согласно которым в деформированных зернах с более высокой накопленной энергией деформации полигонизация начинается раньше, а сформировавшиеся при полигонизации субзерна при повышении температуры растут и становятся зародышами рекристаллизации [33]. При температуре 670°C рекристаллизованные зерна становятся крупнее и достигают размера 3-5 мкм, уменьшается доля деформированных волокон и появляются новые области с ячеистой субструктурой. При повышении температуры до 680-690°C рекристаллизованные зерна продолжают расти; областей с субструктурой уже не видно, помимо рекристаллизованных областей наблюдаются только волокна, причем преимущественно с текстурой α -волокна, для которого накопленная энергия деформации ниже, чем для γ -волокна. Предположительно, рекристаллизованные зерна также начинают поглощать деформированные зерна с более низкой энергией деформации. Уже при температуре 690°C видно, что некоторые зерна имеют преимущество в росте. При температурах 700 и 720-740°C остается небольшое количество деформированных зерен. Из карт EBSD на рисунке 17 видно, что при данных температурах начинается преимущественный рост зерен и поглощение одних зерен другими.

Важным наблюдением в данном исследовании является неравномерность протекания рекристаллизации по толщине металла. Несмотря на малую толщину холоднокатаного проката (0,27 мм), рекристаллизация в центре образца протекает медленнее, чем в приповерхностной области (рисунок 18). Этот эффект может быть связан с обезуглероживанием поверхностных слоев материала при предшествующей термообработке или с эффектом изменения энергии процессов вблизи поверхности.

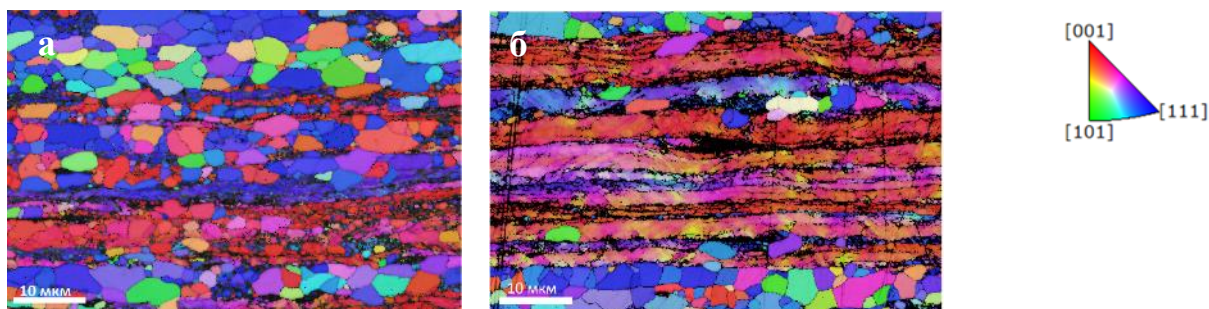


Рисунок 18 – EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры, показывающие неравномерность протекания рекристаллизации по толщине холоднокатаного проката на 1/10 (а) и 1/4 (б)

Из данных EBSD-карт для каждого из сплавов при каждой температуре были вычислены значения доли рекристаллизованного материала. Результат выделения рекристаллизованных зерен показан на рисунке 19.

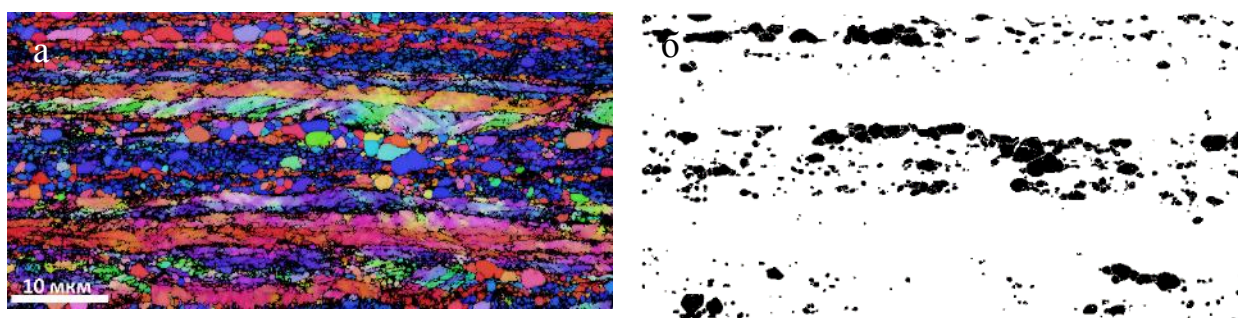


Рисунок 19 – EBSD-карта в цветах обратной полюсной фигуры (а) и выделенные рекристаллизованные зерна на данной карте (б)

Для количественного описания кинетики рекристаллизации были найдены параметры уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами для сталей А и В [78], [79]. Общий вид уравнения описан формулой (8).

$$X_{rex} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (8)$$

где X_{rex} – доля рекристаллизованного материала, t – время, k и n – параметры уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами для данной температуры, различающиеся для каждого сплава.

Предварительно был проведен пересчёт температуры в эквивалентное время по методу Уиттакера [80] по формуле (9).

$$t_{eq} = \frac{W_i}{W_{ISO}} = \frac{\sum \exp(-Q/RT_i) \delta t_i}{\exp(-Q/RT)} \quad (9)$$

где T_i – температура в промежуток времени δt_i , T – температура, которая принята за температуру эквивалентного изотермического процесса, Q – энергия активации процесса, равная 230 кДж/моль, R – универсальная газовая постоянная.

Данный пересчет необходим, поскольку уравнение Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами распространяется на изотермические условия, а эксперимент в данной работе является неизотермическим. Расчет эквивалентного времени методом Уиттакера используется в аналогичных случаях [81].

После вычисления эквивалентного времени для каждой температуры были построены графики зависимости $\ln(-\ln(1-X_{rex}))$ относительно $\ln(t_{eq})$. Из полученных графиков были получены параметры n (тангенс угла наклона прямой) и k (точка пересечения графика с осью ординат равна $\ln(k)$). На рисунке 20 показаны полученные графики и соответствующие уравнения.

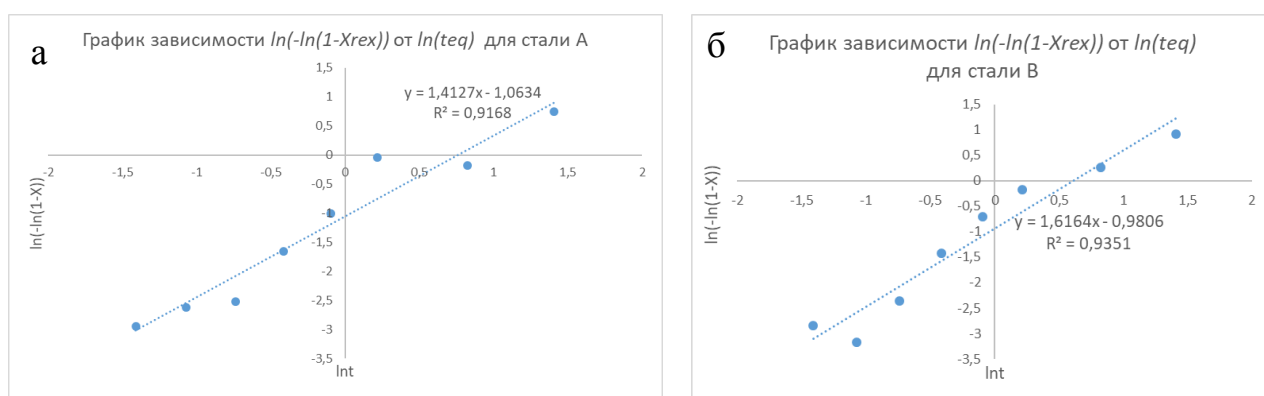


Рисунок 20 – Графики зависимости $\ln(-\ln(1-X_{rex}))$ относительно $\ln(t_{eq})$ для стали А (а) и В (б)

Для стали А параметры k и n равны (0.345 ± 0.140) и (1.41 ± 0.49) ($R^2=0.917$), соответственно; для стали В параметры k и n равны (0.375 ± 0.152) и (1.62 ± 0.49) ($R^2=0.935$), соответственно. Построенные на основании найденных параметров графики зависимости рекристаллизованного материала от эквивалентного времени показаны на рисунке 21.

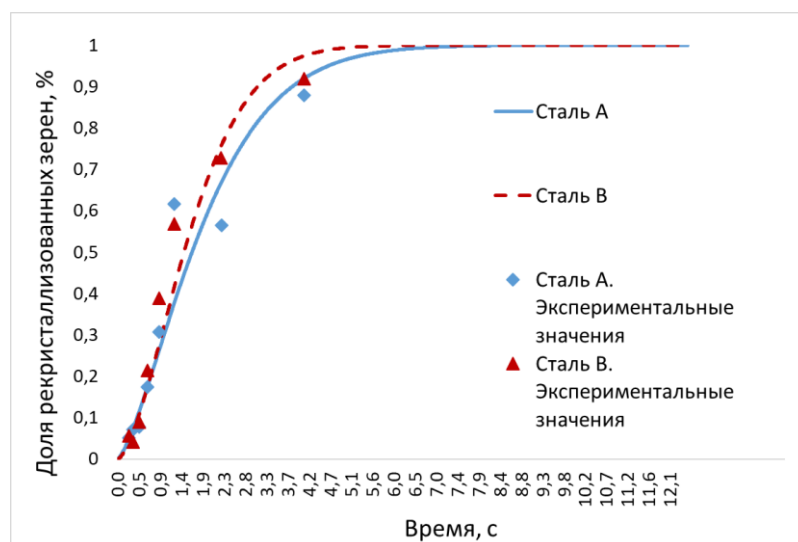


Рисунок 21 – График зависимости доли рекристаллизованного материала от времени выдержки при температуре 700°C

Как видно из рисунка 21 и из сравнения параметров уравнений кинетики рекристаллизации, сталь В склонна к более быстрой рекристаллизации. Это соответствует предположениям о том, что олово тормозит процесс рекристаллизации. Механизмов у данного явления может быть два: 1) олово способно к сегрегации на дислокациях в субзернах, что замедляет процесс зародышеобразования; 2) олово сегрегирует на границах зерен, в результате чего подвижность границ снижается, и замедляется рост зерен.

Значение параметра n уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами соотносится с определенными характеристиками процесса рекристаллизации. Согласно работе [82], параметр n можно описать следующей формулой (10):

$$n = n_I + d \times n_G \quad (10)$$

где n_I – параметр, показывающий скорость образования новых зародышей как функцию от времени. Этот параметр может варьироваться от 0 (в случае существующих ранее в металле зародышей) до 1 (в случае постоянной скорости). n_G – параметр роста; равен 1 для роста на поверхности раздела и равен 0,5 для роста по диффузионному механизму. d – параметр, зависящий от размерности пространства роста: может быть равен 3, 2 или 1 в зависимости от того, в скольких измерениях растет фракция.

В настоящей работе при условии одностадийного протекания процесса рекристаллизации получены значения параметра n , равные $\sim 1,4-1,6$. Эти значения могут соответствовать диффузионному росту зародышей рекристаллизации в двух измерениях с непостоянной скоростью образования зародышей рекристаллизации. Данная интерпретация вступает в противоречие с визуально наблюдаемым на картах EBSD ростом зародышей рекристаллизации в трех измерениях. Объяснение полученного противоречия, а также завышенной оценки доли рекристаллизованного материала при высоких степенях рекристаллизации, приведено ниже.

При значениях доли рекристаллизованного более $\sim 60\%$ наблюдается завышение значений расчетных данных относительно экспериментальных. Аналогичные результаты были получены в работах [83] и [84]. В последней работе авторы разделили график $\ln(-\ln(1-X_{rex}))$ относительно $\ln(t_{eq})$ на 2 стадии: стадия 1 (доля рекристаллизованного $< 70\%$), в течение которой происходит постоянное увеличение количества новых рекристаллизованных зерен и рост уже существующих, и стадия 2 (доля рекристаллизованного $> 70\%$), в течение которой количество рекристаллизованных зерен почти постоянно, поскольку образование новых зерен уравнивается поглощением старых зерен при преимущественном росте. Полученный авторами график показан на рисунке 22.

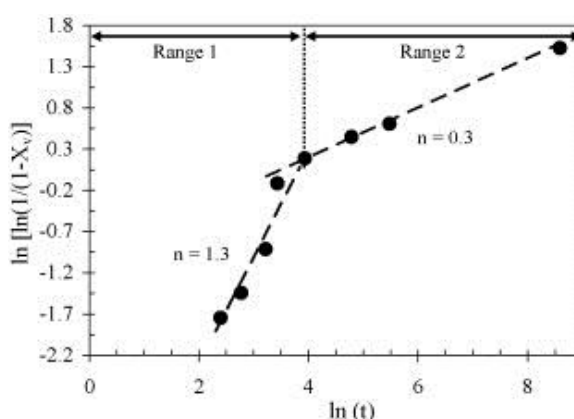


Рисунок 22 – Пример графика зависимости $\ln(-\ln(1-X_{rex}))$ от $\ln(t_{eq})$ с выделением двух стадий процесса рекристаллизации [84]

В работе [83] демонстрируется разделение процесса рекристаллизации на 3 стадии. По результатам данных, полученных в настоящей работе, также возможно разделить процесс рекристаллизации на 3 стадии. На рисунке 23 показаны графики зависимости $\ln(-\ln(1-X_{\text{rex}}))$ от $\ln(\text{teq})$ с разделением на 3 стадии. В таком случае на основной стадии рекристаллизации (стадия 2) коэффициент n уравнения Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами составляет 2,53 для стали А и 2,29 для стали В, а коэффициент k составляет 0,522 и 0,561 для сталей А и В. Полученные для стадии 2 значения коэффициента n больше согласуются с наблюдениями о росте зародышей рекристаллизованных зерен в 3 измерениях, чем значения коэффициентов n , полученные в предположении об одностадийном протекании процесса.

При разбиении процесса рекристаллизации на 3 этапа видна значительная разница между сталью А и сталью В на третьей стадии, которая описывает в большей степени уже рост зерен, а не их образование. Это можно объяснить тем, что влияние сегрегации олова наиболее сильно проявляется в торможении границ зерен и в замедлении их роста, и поэтому в стали А с повышенным содержанием олова коэффициент n на третьей стадии равен 0,66, а в стали В – 0,92.

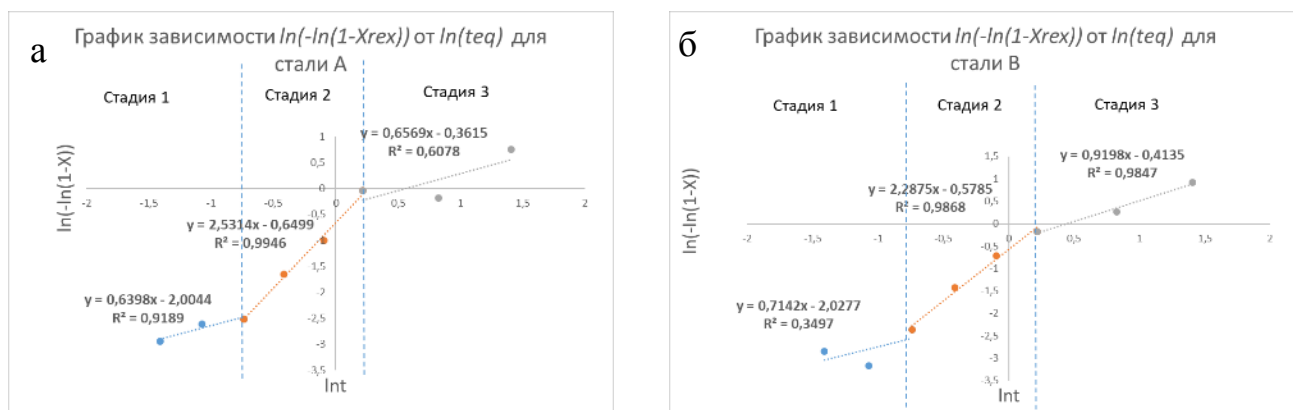


Рисунок 23 – Графики зависимости $\ln(-\ln(1-X_{\text{rex}}))$ от $\ln(\text{teq})$ с разделением на 3 стадии для стали А (а) и В (б)

Таким образом, в зависимости от количества стадий, на которые условно разделен процесс рекристаллизации, влияние олова на кинетику рекристаллизации

либо охватывает весь процесс, от образования зародышей до роста зерен при одностадийном допущении, либо проявляется на этапе роста рекристаллизованных зерен при условии разделения процесса на несколько стадий.

Выводы по главе 3

1. На основании результатов физического моделирования определены коэффициенты уравнения кинетики первичной рекристаллизации для ЭАС различных составов при условиях, имитирующих условия нагрева перед ХТО в промышленном процессе.

2. Показано, что сталь А с повышенным содержанием олова демонстрирует замедление кинетики рекристаллизации по сравнению со сталью В.

3. Проведена обработка количественных данных зависимости доли рекристаллизованного материала от эквивалентного изотермического времени двумя способами. При условном разделении процесса рекристаллизации на три стадии полученные графики и вычисленные коэффициенты уравнений кинетики первичной рекристаллизации сталей А и В показывают, что замедление процесса рекристаллизации в стали А происходит в основном на этапе роста рекристаллизованных зерен. Это соответствует выдвинутой гипотезе о том, что замедление рекристаллизации происходит за счет торможения движения границ при росте зерен вследствие сегрегации олова.

Глава 4. Влияние легирования элементами, склонными к сегрегации на границах зерен, на формирование кристаллографической текстуры в ЭАС

4.1 Исследование общих закономерностей формирования текстуры в ЭАС на начальных этапах ПР

Для изучения общих закономерностей процесса текстурообразования в ЭАС были использованы данные, полученные в неизотермическом эксперименте, описанном в главе 3 (образцы ЭАС после холодной прокатки нагревали со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температур 650, 660, 670, 680, 690, 700, 720, 740°C , затем охлаждали в потоке гелия). Образцы исследовали методом EBSD. Примеры накопленных карт EBSD приведены на рисунке 17 в главе 3. Результаты описанного в главе 4 исследования кристаллографической текстуры изложены в публикациях [76] и [77], посвященных первичной рекристаллизации в ЭАС.

Для анализа эволюции текстуры была проведена следующая обработка данных карт EBSD:

1) рекристаллизованные зерна на каждой из карт были разделены на маленькие и большие в температурном диапазоне от 650 до 690°C и на маленькие, большие и средние в температурном диапазоне $700-740^{\circ}\text{C}$, в котором уже более выражен преимущественный рост зерен. Схема деления рекристаллизованных зерен на маленькие, средние и большие проиллюстрирована на рисунке 24.

2) полученные на первом этапе данные EBSD в двух или трех размерных классах были суммированы в пределах температурного диапазона. В результате были получены, например, набор данных от мелких зерен на всех картах, снятых на образцах в температурном диапазоне $650-690^{\circ}\text{C}$ или набор данных от средних зерен на всех картах в температурном диапазоне $700-740^{\circ}\text{C}$.

3) на основании суммарного набора данных для каждого размерного и температурного диапазона были построены ФРО.

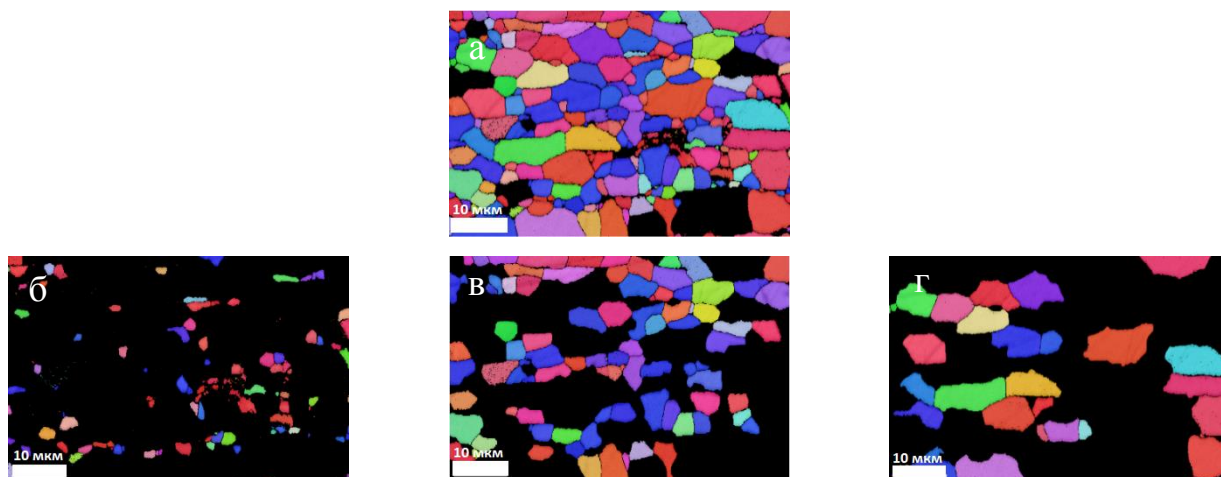


Рисунок 24 – EBSD-карта с образца при температуре 740°C (а) и примеры выделения мелких (б), средних (в) и крупных (г) зерен

На рисунке 25 представлены сечения ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ для мелких зерен и крупных зерен при температурах 650-690°C. Как видно из рисунка 25, в температурном диапазоне 650-690°C мелкие зерна, которые можно назвать зародышами рекристаллизации, имеют текстуру α -волокна (в особенности компонента $\{223\}\langle 110\rangle$) и γ -волокна (наиболее сильно выражена компонента $\{111\}\langle 110\rangle$). Также в текстуре зародышей рекристаллизации присутствует интенсивная компонента повернутого куба $\{001\}\langle 110\rangle$. Данный результат согласуется с имеющимися представлениями о том, что центрами зарождения рекристаллизации становятся зерна с высокой энергией деформации, и новообразовавшиеся рекристаллизованные зерна повторяют текстуру исходных зерен, которая в случае холоднокатаной ЭАС представляет собой текстуру α - и γ -волокна.

Сечение ФРО с более крупных зерен в температурном интервале 650-690°C показывает, что при преимущественном росте текстура рекристаллизованных зерен отклоняется в сторону α' -волокна ($\{h11\}\langle 1/h\ 12\rangle$), например, компоненты $\{411\}\langle 148\rangle$.

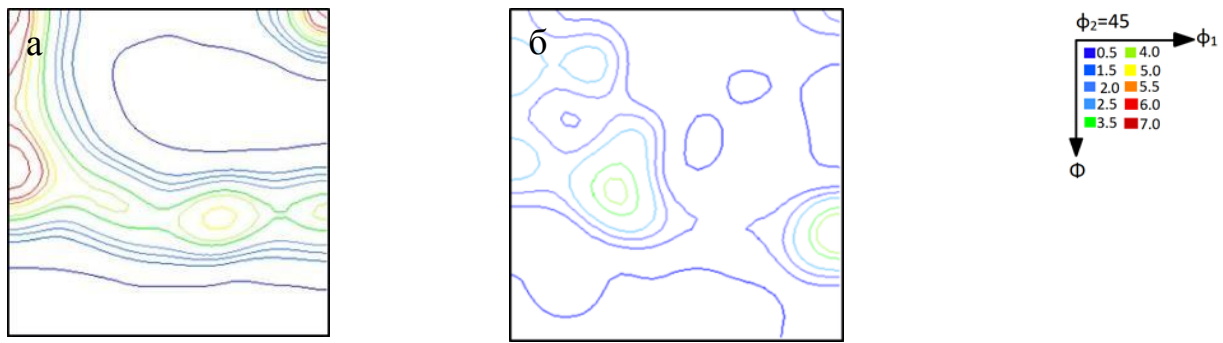


Рисунок 25 – Сечения ФРО при $\phi_2=45^\circ$ для зародышей рекристаллизации (а) и для укрупненных рекристаллизованных зерен (б) при температурах 650-690°C

На рисунке 26 представлены сечения ФРО при $\phi_2=45^\circ$ с мелких, средних и крупных зерен в температурном диапазоне 700-740°C. В этом температурном диапазоне основным процессом рекристаллизации становится преимущественный рост зерен, поскольку образование зародышей рекристаллизации уже прекратилось. Как видно из рисунка 26, зерна наименьшего размера, которые будут поглощены соседними зернами, имеют текстуру, аналогичную текстуре холоднокатаного металла и зародышей рекристаллизации, то есть, текстуру α - и γ -волокна. Для зерен среднего размера значительную интенсивность приобретают компоненты ($\{h11\}<1/h\ 12>$), например, компонента $\{411\}<148>$, а также компонента $\{112\}<131>$. Текстура γ -волокна остается достаточно сильной, и пик интенсивности приходится на компоненту $\{111\}<112>$. Зерна наиболее крупного размера сходны по текстуре с зернами среднего размера, но для них более ярко выражены пики интенсивности текстурных компонент $\{411\}<148>$ и $\{111\}<112>$.

Полученные данные о текстуре зерен в различных размерных диапазонах на разных этапах рекристаллизации позволяют заключить, что решающую роль при формировании текстуры вносит ориентированный рост зерен, а не ориентированное зарождение. Этот вывод основан на сравнении текстуры зародышей рекристаллизации (текстура α - и γ -волокна) с текстурой зерен, получающих преимущество в росте и формирующих окончательную текстуру рекристаллизации (компоненты $\{411\}<148>$ и $\{111\}<112>$, α' - и γ -волокно). Известно, что именно компоненты $\{411\}<148>$ и $\{111\}<112>$, которые не являются

главными при зарождении рекристаллизованных зерен, являются основными компонентами текстуры ЭАС после ПР [85].

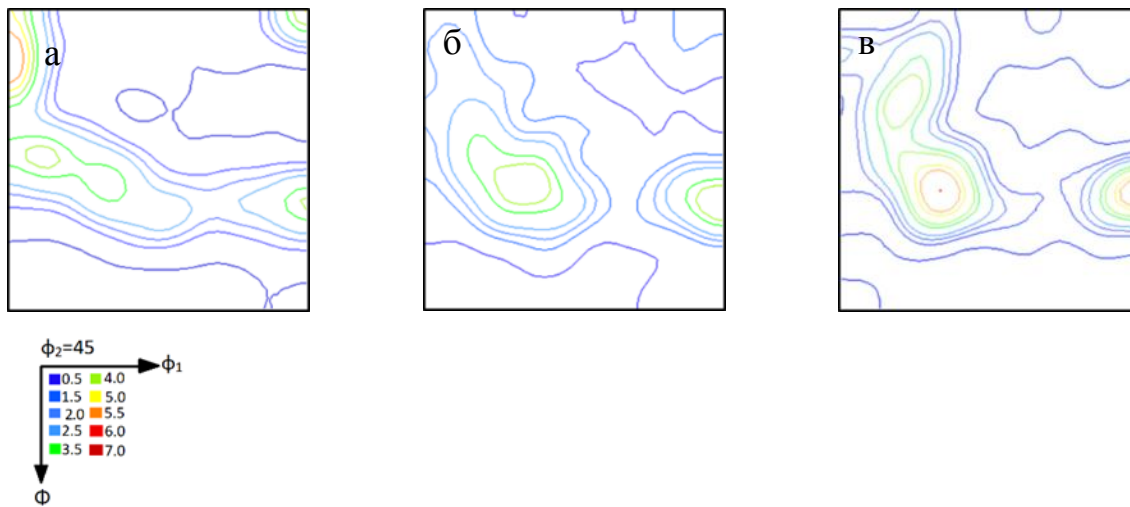


Рисунок 26 – Сечения ФРО при $\phi_2=45^\circ$ с мелких (а), средних (б) и крупных (в) зерен в процессе рекристаллизации в температурном диапазоне 700-740°C

Высокая интенсивность текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ объясняется следующими факторами. γ -волокно в холоднокатаной ЭАС имеет высокую накопленную энергию деформации, поскольку способность к накоплению энергии деформации у текстурных ориентировок в деформированных ОЦК-металлах убывает в ряду $(110) > (111) > (112) > (001)$ [85]. Области с высокой энергией деформации имеют преимущество как центры зарождения процесса рекристаллизации, и их текстура наследуется рекристаллизованными зернами. Среди всех ориентировок γ -волокна компонента $\{111\}\langle 112 \rangle$ становится преобладающей, предположительно, потому что зерна этой компоненты имеют высокомобельные границы ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) с компонентами $\{001\}\langle 110 \rangle$ и $\{112\}\langle 110 \rangle$ α -волокна, а именно α -волокно имеет наибольшую интенсивность в холоднокатаном металле [85].

Существуют также теории о причине высокой интенсивности компоненты $\{411\}\langle 148 \rangle$ в текстуре рекристаллизованной ЭАС. Известно, что данная компонента зарождается на границах зерен α -волокон, следовательно, в деформированном металле имеется много потенциальных центров зарождения

данной ориентировки [86]. Ускоренный рост данной компоненты может объясняться наличием высокоугловых границ с α -волокном [87].

4.2 Влияние элементов, склонных к сегрегации на границах зерен, на формирование текстуры на начальных этапах ПР

Для количественного анализа влияния химического состава на формирование текстуры ЭАС был проведен изотермический эксперимент по моделированию первичной рекристаллизации. Результаты настоящего исследования были представлены в публикации [88]. Описанный в главе 3 неизотермический эксперимент был направлен на имитацию промышленных условий, поэтому при достижении заданной температуры образец быстро охлаждался, чтобы оценить структуру на разных этапах нагрева перед ХТО. Чтобы получить больше статистических данных для анализа формирования текстуры, был проведен изотермический эксперимент, который включал в себя нагрев со скоростью $30^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры 700°C , выдержку при этой температуре в течение различных промежутков времени и быстрое охлаждение. На рисунке 27 показаны EBSD-карты в цветах обратного треугольника для образцов стали А и В после выдержки при 0.5, 0.9 и 2.23 с при температуре 700°C . Как видно из рисунка 27, при наименьшем времени выдержки (0,5 с) в структуре образцов еще наблюдается значительное количество деформированных зерен, но через 2.23 с выдержки рекристаллизация почти полностью завершается в сталях А и В.

Сталь А

Сталь В

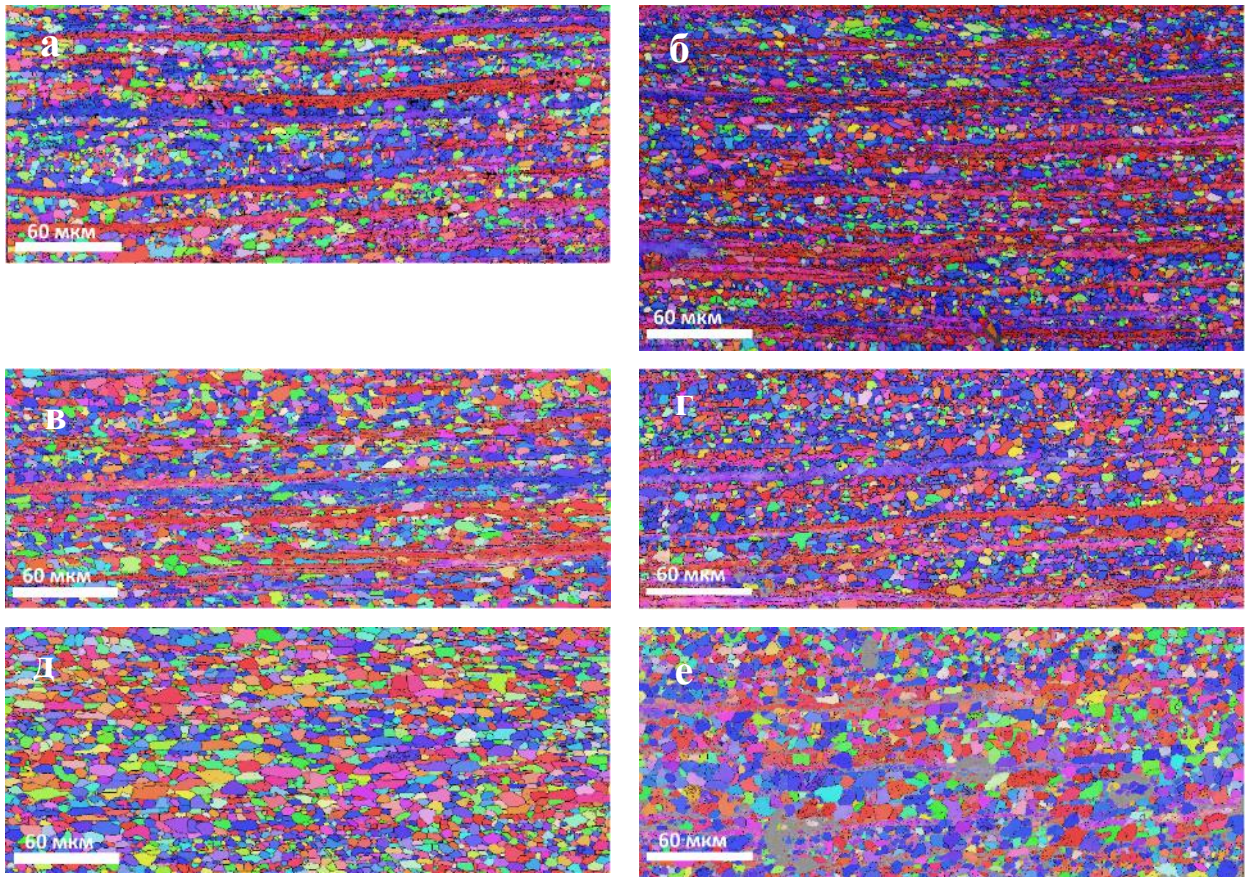


Рисунок 27 – EBSD-карты в цветах обратного треугольника для стали А после выдержки в течение 0.5, 0.9 и 2.23 с при 700°С (а, в, д) и стали В после выдержки в течение 0.5, 0.9 и 2.23 с при 700°С (б, г, е)

На рисунке 28 приведены сечения ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ для сталей А и В после выдержки при 0.5, 0.9 и 2.23 с при температуре 700°С. Из рисунка 28 видно, что при выдержке в течение 0.5 с в стали А с повышенным содержанием олова еще наблюдается сильная текстура α -волокна, которая начинает смещаться в сторону α' -волокна, а в стали В α' -волокно имеет большую интенсивность при этом времени выдержки. Также при выдержке в течение 0.5 с в стали В более выражена ориентировка $\{111\}<112>$, характерная для текстуры первичной рекристаллизации в ЭАС. Таким образом, изотермический эксперимент подтверждает замедление процесса рекристаллизации в стали с повышенным содержанием олова. Также в сталях А и В при выдержке в течение 0,5 с присутствует текстура повернутого куба $\{001\}<110>$. По мере увеличения выдержки появляются другие компоненты θ -

волокна, более интенсивные в стали В. При выдержках 0.9 и 2.23 с в образцах сталей А и В наблюдается текстура α -волокна, α' -волокна и текстурной компоненты $\{111\}\langle 112\rangle$, но в стали А при выдержке в течение 2.23 с текстура гораздо более размыта, чем в стали В.

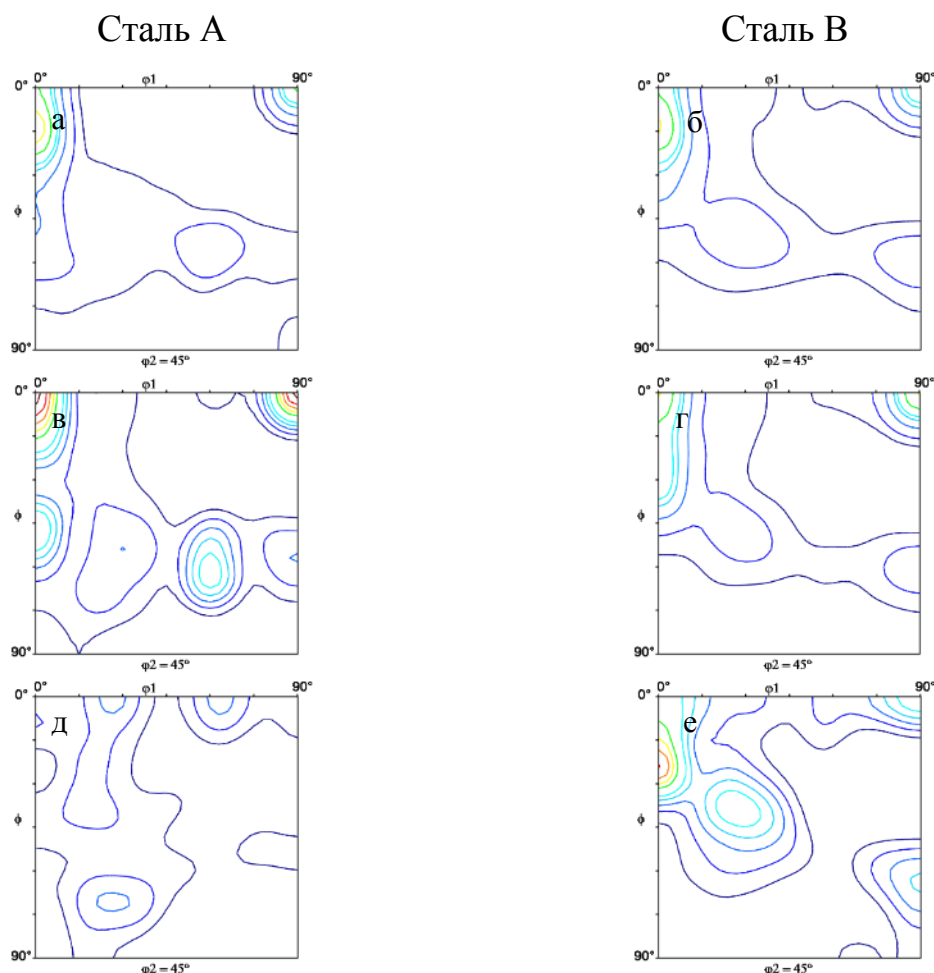


Рисунок 28 – Сечения ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ для стали А после выдержки при 0.5, 0.9 и 2.23 с при температуре 700°C (а, в, д) и стали В после выдержки в течение 0.5, 0.9 и 2.23 с при 700°C (б, г, е)

На основании полученных данных EBSD было проведено количественное сравнение содержания текстурных компонент в сталях А и В на разных этапах выдержки. Для количественной оценки были выбраны следующие текстурные компоненты:

- текстура Госса $\{110\}\langle 001\rangle$ представляет интерес, поскольку содержание данной текстуры после ПР, а также распределение и размер зерен Госса, оказывают влияние на протекание процесса аномального роста при ВР;
- текстурные компоненты $\{411\}\langle 148\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$ имеют специальную границу с компонентой Госса [29]. Поэтому эти компоненты способствуют аномальному росту Госса согласно теории о преимущественном росте зерен Госса за счет повышенной мобильности специальных границ.

На рисунке 29 приведены графики содержания перечисленных текстурных компонент с разориентировкой 7° при времени выдержки 0.5, 0.9 и 2.23 с при температуре 700°C . Как видно из рисунка 29, между сталью А и сталью В нет значимой разницы по содержанию текстуры Госса на конечном этапе выдержки. Содержание текстурной компоненты $\{411\}\langle 148\rangle$ при наименьшей выдержке 0.5 с в стали А в ~ 2 раза ниже, чем в стали В. При выдержке 0.9 и 2.23 содержание текстурной компоненты $\{411\}\langle 148\rangle$ не различается значительно в сталях А и В. Содержание текстурной компоненты $\{111\}\langle 112\rangle$ на всех этапах выдержки в стали А в 2 и более раза ниже, чем в стали В.

Образование зародышей рекристаллизации с текстурой $\{411\}\langle 148\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$ происходит по разным механизмам. Текстура $\{411\}\langle 148\rangle$ появляется в результате локального поворота кристаллической решетки зерна с ориентировкой $\{211\}\langle 011\rangle$ вблизи границы зерна α -волокна [89], [86]. Текстурная компонента $\{111\}\langle 112\rangle$ зарождается в сильнодеформированных зернах γ -волокна в виде субзерен, которые затем укрупняются и сливаются в более крупное зерно [90]. Сегрегация олова может повлиять на оба механизма. Известно, что олово может сегрегировать на дислокациях и границах субзерен [91]. Вследствие сегрегации олова на границах субзерен может снизиться их подвижность и способность зародышей текстуры $\{111\}\langle 112\rangle$ к росту. Данная гипотеза может объяснять исходно меньшую объемную долю текстуры $\{111\}\langle 112\rangle$ в стали А с повышенным содержанием олова.

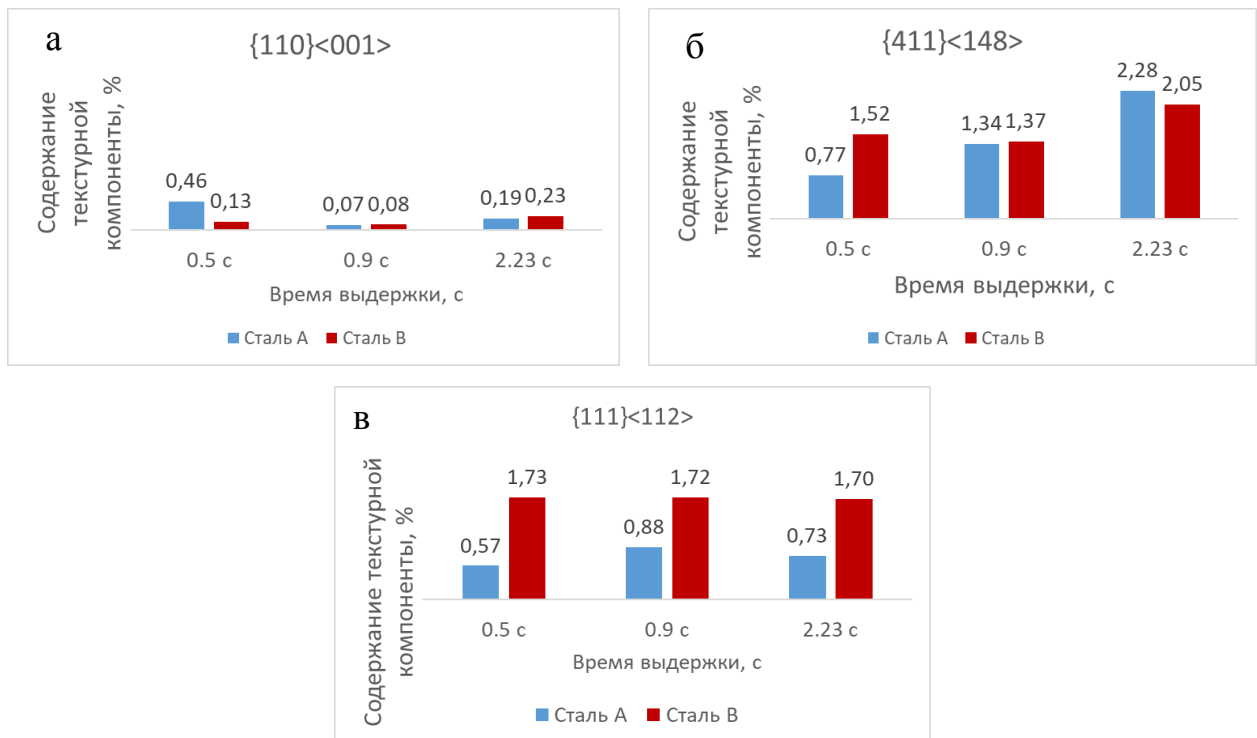


Рисунок 29 – Графики зависимости содержания текстурных компонент Госса (а), $\{411\}\langle 148 \rangle$ (б) и $\{111\}\langle 112 \rangle$ (в) от времени выдержки для сталей А и В

Из данных, полученных при выдержке в течение 0.9 и 2.23 с, видно, что в стали А с повышенным содержанием олова растет объемная доля текстурной компоненты $\{411\}\langle 148 \rangle$, но остается низкой объемная доля текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$. Можно предположить, что зерна текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ растут медленнее в стали А по сравнению со сталью В. Именно такую гипотезу выдвинули в работе [58]: по мнению авторов, олово более значительно влияет на мобильность низкоугловых границ, которые, согласно данным цитируемого исследования, соответствуют зернам с текстурой $\{111\}\langle 112 \rangle$, и поэтому эти зерна медленнее растут. Чтобы проверить гипотезу замедленного роста зерен данной текстурной компоненты, из карт, приведенных на рисунке 29, были получены средние арифметические значения размеров зерен текстурных компонент $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$. Результаты анализа приведены на рисунке 30. Как видно из рисунка 30, для текстурной компоненты $\{411\}\langle 148 \rangle$ не наблюдается значительных различий в размере зерна между сталями А и В и на различных этапах выдержки. Для текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ рост зерен

по мере увеличения выдержки более выражен, и для стали А размер зерен данной текстурной компоненты даже несколько выше, чем для стали В.

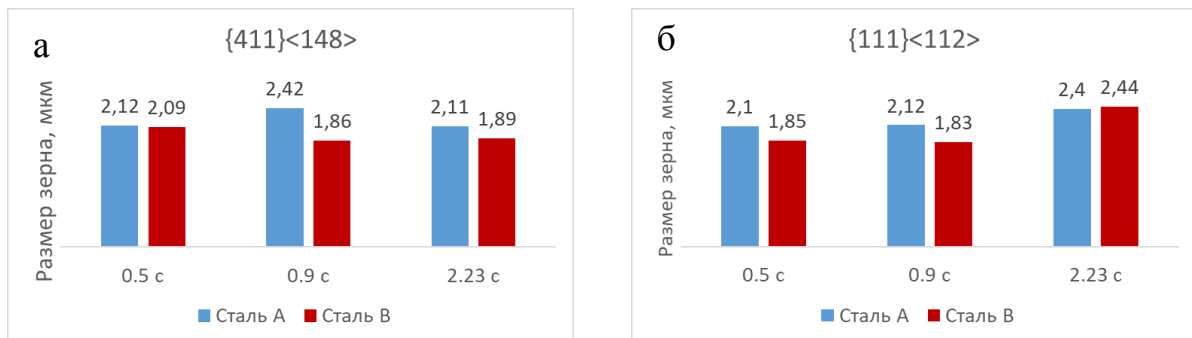


Рисунок 30 – Средние значения размера зерен, имеющих текстуру $\{411\}\langle 148 \rangle \pm 7^\circ$ (а) и $\{111\}\langle 112 \rangle \pm 7^\circ$ (б) в сталях А и В

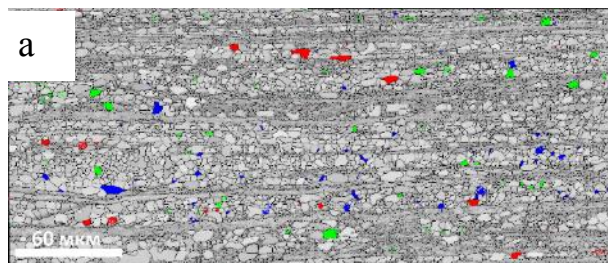
Исходя из приведенных данных, причиной пониженной объемной доли текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ в стали А с повышенным содержанием олова является не меньший размер зерен этой компоненты в стали А, а меньшее количество зерен этой компоненты. Меньшее количество зерен с текстурой $\{111\}\langle 112 \rangle$ в стали А может объясняться затрудненным формированием зародышей текстуры $\{111\}\langle 112 \rangle$ вследствие сегрегации олова на субграницах.

На рисунке 31 показано распределение текстурных компонент $\{110\}\langle 001 \rangle$, $\{411\}\langle 148 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$ в структуре образцов ЭАС на разных этапах выдержки. Рисунок 31 подтверждает, что в стали А зерна с текстурой $\{111\}\langle 112 \rangle$ не имеют меньший размер, но имеют меньшую плотность по количеству.

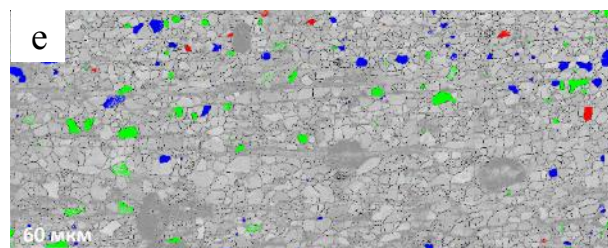
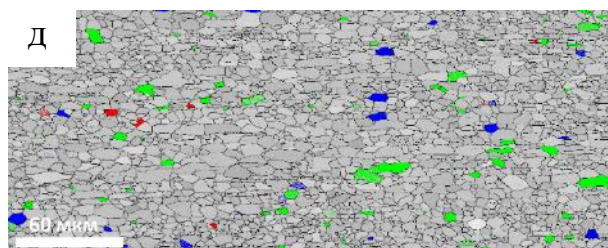
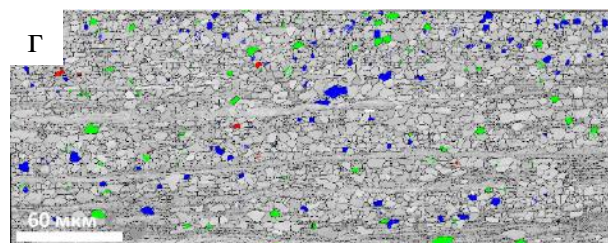
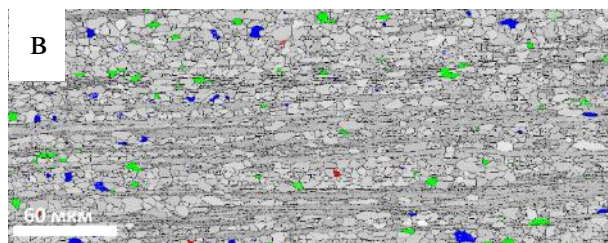
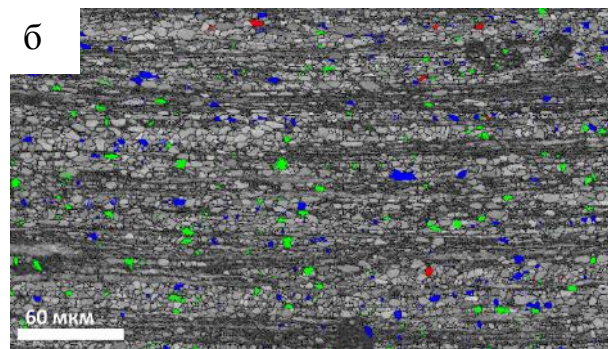
Таким образом, изотермический эксперимент по моделированию первичной рекристаллизации в ЭАС различных составов показал, что в стали А с повышенным содержанием олова наблюдается более размытая текстура первичной рекристаллизации и меньшая объемная доля текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$. На основании дополнительного анализа данных был сделан вывод, что причиной сниженного содержания компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ является не замедление роста зерен этой компоненты, а меньшее количество зародышей с данной ориентировкой.

Причиной может быть сегрегация олова на субграницах, которая препятствует формированию зародышей текстуры $\{111\}\langle 112 \rangle$.

Сталь А



Сталь В



■ $\{110\}\langle 001 \rangle$ ■ $\{411\}\langle 148 \rangle$ ■ $\{111\}\langle 112 \rangle$

Рисунок 31 – Распределение зерен с текстурой $\{110\}\langle 001 \rangle$, $\{411\}\langle 148 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$ при выдержке в течение 0.5, 0.9 и 2.23 с в образцах стали А (а, в, д) и стали В (б, г, е)

4.3 Влияние легирования оловом на эффект применения высокоскоростного нагрева перед обезуглероживанием

В разделе 4.1 было показано, что формирование текстуры первичной рекристаллизации происходит в основном по механизму ориентированного роста

зародышей рекристаллизации. Поэтому для управления текстурообразованием при первичной рекристаллизации необходимо использовать технологические методы, которые позволяют увеличить вероятность того, что зерна некоторой кристаллографической ориентировки получают преимущество в росте в процессе первичной рекристаллизации. Широко известны способы управления преимущественным ростом зерен с определенной текстурой путем введения в сталь ингибитора в виде дисперсной фазы или элементов, склонных к сегрегации на границах. Существуют и другие методы влияния на ориентированный рост зерен при рекристаллизации.

Так, для изменения текстуры ЭАС после первичной рекристаллизации в процессе ХТО применяется нагрев с повышенной скоростью перед ХТО. Данный подход основывается на применении теории о различной мобильности границ определенных типов при различных температурах. Известно, что повышение скорости нагрева перед первичной рекристаллизацией приводит к измельчению размера зерна и изменению текстуры первичной рекристаллизации. Данный эффект был продемонстрирован в работе [92] на примере изотропной стали. Авторы данной работы предлагают следующее объяснение эффектов высокоскоростного нагрева: если при стандартной скорости нагрева процесс рекристаллизации включает в себя стадии релаксации напряжений, то есть полигонизации, непосредственно рекристаллизации и укрупнения зерен, то при ускоренном нагреве стадия полигонизации не успевает пройти в такой же мере, как при стандартном нагреве, и при достижении одной и той же температуры рекристаллизации при ускоренном нагреве в структуре материала сохраняется больше областей с высокой накопленной энергией деформации, чем при стандартном нагреве. Это приводит к двум различным последствиям. Во-первых, при начале процесса рекристаллизации имеется большее количество зародышей рекристаллизации, способных к росту, что приводит к уменьшению среднего размера зерна. Во-вторых, некоторые текстурные ориентировки, зародыши которых не имели бы шанса вырасти при стандартном нагреве, при ускоренном нагреве получают возможность образовать зародыши рекристаллизации,

способные к росту, поскольку их не успевают поглотить другие ориентировки, имеющие энергетическое преимущество при более низких температурах.

Авторы работ [75], [93], [94], [15] предложили применять высокоскоростной нагрев для изменения текстуры первичной рекристаллизации в ЭАС после ХТО. Согласно наблюдениям, сделанным в работе [75], применение ускоренного нагрева перед обезуглероживанием привело к увеличению количества зерен Госса в структуре первичной рекристаллизации за счет образования зерен Госса не только в приповерхностной, но и в центральной части образца. При стандартной скорости нагрева в работе [75] образование зерен Госса происходило только в приповерхностной области образца. Авторы объясняют данное наблюдение тем, что деформированные области в центре образца при ускоренном нагреве сохраняют свою накопленную энергию до более поздних этапов рекристаллизации, когда они получают возможность расти. Авторы также наблюдали, что при ускоренном нагреве в текстуре первичной рекристаллизации сохраняется больше α -волокна. В работе [93] при наблюдении эволюции текстуры при стандартной скорости нагрева было показано, что зерна Госса поглощаются в процессе рекристаллизации. В работе [94] были подтверждены наблюдения прошлых работ авторов об увеличении количества зерен Госса и уменьшении их размера при ускоренном нагреве, а также было показано, что критерий Kernel Average Misorientation (КАМ) для зерен Госса ниже при ускоренном нагреве, чем при нагреве со стандартной скоростью перед первичной рекристаллизацией. При этом после дальнейшего моделирования обезуглероживания при 830°C было сделано наблюдение, что зерна Госса с критерием КАМ выше 0.6° были поглощены при собирательной рекристаллизации. Поэтому, по мнению авторов, ускоренный нагрев перед первичной рекристаллизацией позволяет повысить долю зерен Госса в результате формирования более совершенных с точки зрения кристаллического строения зерен Госса, которые не поглощаются при собирательной рекристаллизации. По гипотезе авторов, за счет более совершенного кристаллического строения зерна Госса не только сохраняются при собирательной рекристаллизации, но и получают преимущество в аномальном росте при

вторичной рекристаллизации, когда сталкиваются при росте с ориентировками $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$.

В настоящем исследовании методами физического моделирования были изучены потенциальные эффекты внедрения высокоскоростного нагрева перед ХТО для ЭАС с различными химическими составами. Предположительно, сегрегация олова на границах зерен в сталях А и В может повлиять на эффект от высокоскоростного нагрева, поскольку внесет свой вклад в мобильность границ зерен с различными кристаллографическими ориентировками. Результаты исследования были ранее представлены в публикации [95].

Чтобы исследовать влияние скорости нагрева на формирование текстуры первичной рекристаллизации и проверить гипотезу об увеличении интенсивности текстуры Госсса в результате высокоскоростного нагрева, было проведено физическое моделирование нагрева ЭАС (сталей А и В) перед обезуглероживанием и азотированием. Термическую обработку проводили по двум режимам: режим 1 – нагрев со скоростью 25-30°C/с до температуры 850°C, выдержка при 850°C в течение 180 с и ускоренное охлаждение; режим 2 – нагрев с высокой скоростью 150°C/с до температуры 850°C, выдержка при 850°C в течение 180 с и ускоренное охлаждение.

На рисунке 32 приведены карты EBSD образцов стали А и В после моделирования первичной рекристаллизации с различной скоростью нагрева. На рисунке 32, а и в представлены карты EBSD образцов стали А после моделирования первичной рекристаллизации со стандартной скоростью нагрева (рисунок 32, а) и высокой скоростью нагрева (рисунок 32, в). На рисунке 32, б, г представлены карты EBSD образцов стали В после моделирования первичной рекристаллизации со стандартной скоростью нагрева (рисунок 32, б) и высокой скоростью нагрева (рисунок 32, г).

Из рисунка 32 видно, что образцы после моделирования на термомеханическом симуляторе Gleeble-3800 характеризуются высокой разноструктурностью с более крупными зернами вблизи поверхности. Предположительно, такая структура образцов вызвана особенностями нагрева на

Gleeble-3800. Были проведены дополнительные эксперименты, которые дали такой же результат: наблюдаемая структура отличалась повышенной разнотернистостью и укрупненными зернами в приповерхностной области. Поэтому было принято предположение, что наблюдаемая разнотернистость внесена особенностями моделирования.

Также из рисунка 32 видно, что, несмотря на разнотернистость, в стали В наблюдается более крупный размер зерен.

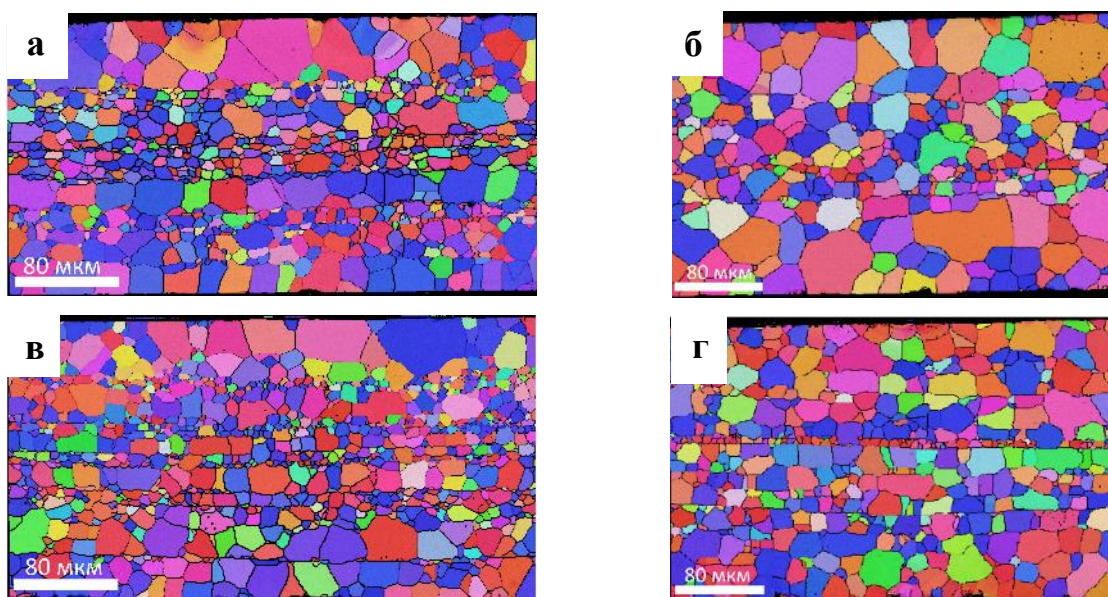


Рисунок 32 – EBSD-карты в цветах обратной полюсной фигуры, показывающие структуру и текстуру образцов стали А после нагрева со стандартной скоростью (а) и высокой скоростью (в), стали В после нагрева со стандартной скоростью (б) и высокой скоростью (г)

Средние значения размера зерен в структуре образцов сталей А и В, извлеченные из данных EBSD, подтверждают наблюдаемую на рисунке 32 картину: сталь В отличается более крупным размером зерна и более высокой разнотернистостью. На рисунке 33 приведены значения среднего арифметического размера зерна, среднего взвешенного размера зерна и среднеквадратичного отклонения размера зерна (СКО) в сталях А и В после нагрева со стандартной и повышенной скоростью (режим 1 и режим 2 соответственно). Среднеквадратичное

отклонение в данном случае рассматривается как показатель разнотекстности. Более низкие значения среднего размера зерна в стали А объясняются повышенным содержанием олова в данной стали. Сегрегация олова на границах тормозит рост зерен, что приводит к снижению размера зерна после первичной рекристаллизации.

В стали В при нагреве со стандартной скоростью средний размер зерна и его среднеквадратичное отклонение выше, чем при нагреве с повышенной скоростью.

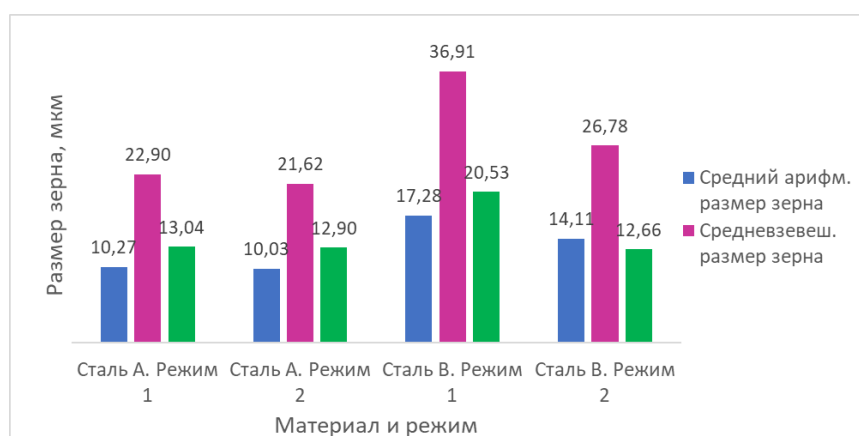


Рисунок 33 – Значения измерений среднего размера зерен и среднеквадратического отклонения размера зерен для сталей А и В после моделирования первичной рекристаллизации с различными скоростями нагрева

Анализ текстуры образцов сталей А и В после физического моделирования первичной рекристаллизации с различными скоростями нагрева проводился двумя методами – методом EBSD и методом рентгеновского дифрактометрического анализа. Для анализа текстуры методом EBSD были сняты на каждом образце 3 карты размером 412×257 мкм, которые позволяют получить данные со всего сечения образца. Примеры карт были показаны на рисунке 32.

На рисунке 34 показаны сечения функции распределения ориентировок (ФРО) при $\varphi_2=45^\circ$ по данным, полученным различными методами. Из рис. 34 видно, что данные различных методов показывают качественно сходную картину распределения текстурных компонент в образцах после моделирования первичной рекристаллизации. Текстура образцов сталей А и В при различных скоростях нагрева состоит из α' -волокна и некоторых текстурных компонент γ -волокна,

например, компоненты $\{111\}<112>$. Подобная текстура является типичной для ОЦК-металлов при первичной рекристаллизации. Данные, полученные методом EBSD, демонстрируют более высокую интенсивность α' -волокна, чем данные, полученные на дифрактометре. Необходимо учитывать, что анализ методом EBSD проводился в долевым сечении, а дифрактометрический анализ – в плоскости прокатки на глубине 7/8 сечения. Разница в интенсивности текстурных компонент может объясняться их распределением по сечению образца и тем, что при различных методах съемки данные были получены с различных плоскостей.

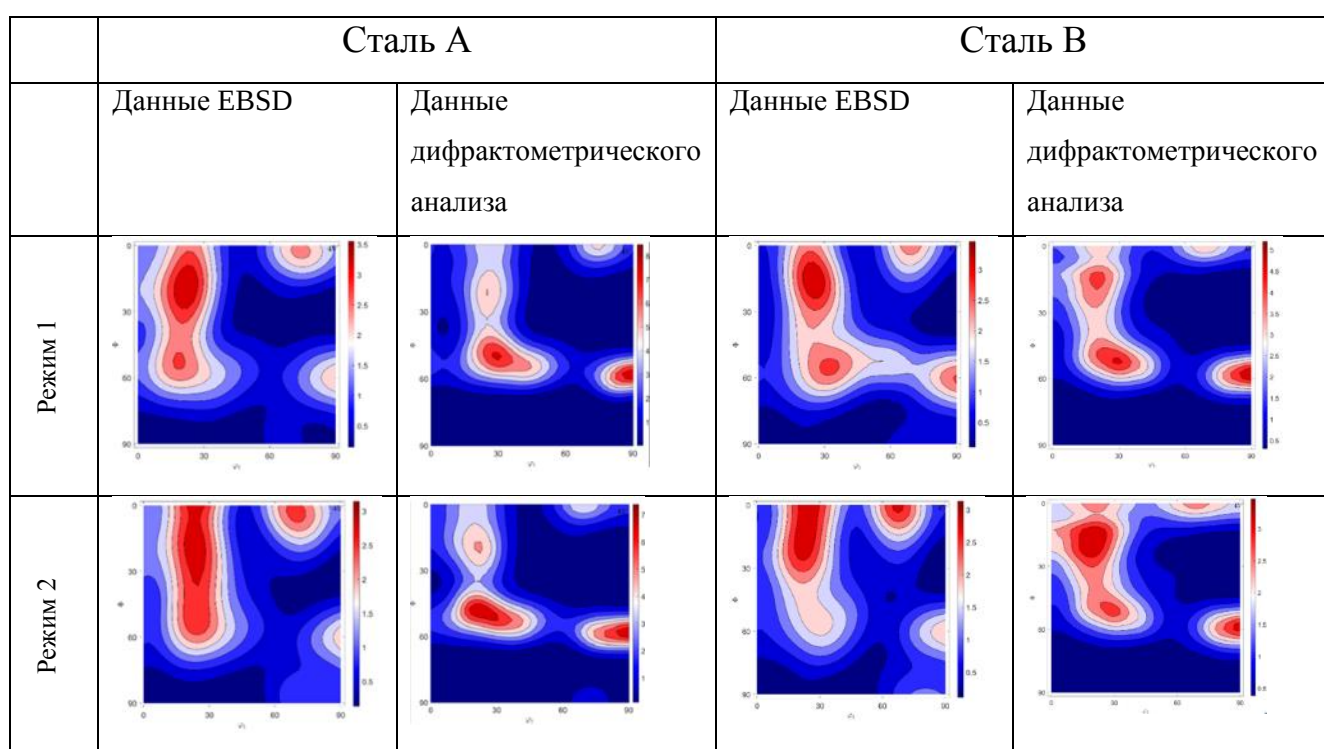


Рисунок 34 – Сечения функции распределения ориентировок (ФРО) при $\varphi_2=45^\circ$ для сталей А и В после моделирования первичной рекристаллизации с различными скоростями нагрева по данным EBSD и дифрактометрии (режим 1 – стандартная скорость нагрева, режим 2 – ускоренный нагрев)

Чтобы проверить гипотезу о неравномерном распределении текстурных компонент по сечению ЭАС после первичной рекристаллизации, на основании данных EBSD были построены карты, визуализирующие зерна определенных кристаллографических ориентировок. На рисунке 35 показаны карты образцов

сталей А и В, нагретых со стандартной и высокой скоростью, с выделенными текстурными компонентами $\{110\}\langle 001\rangle$, $\{411\}\langle 148\rangle$, $\{111\}\langle 112\rangle$, γ - и α -волокна. Из рисунка 35 видно, что данные текстурные компоненты распределены по сечению достаточно равномерно.

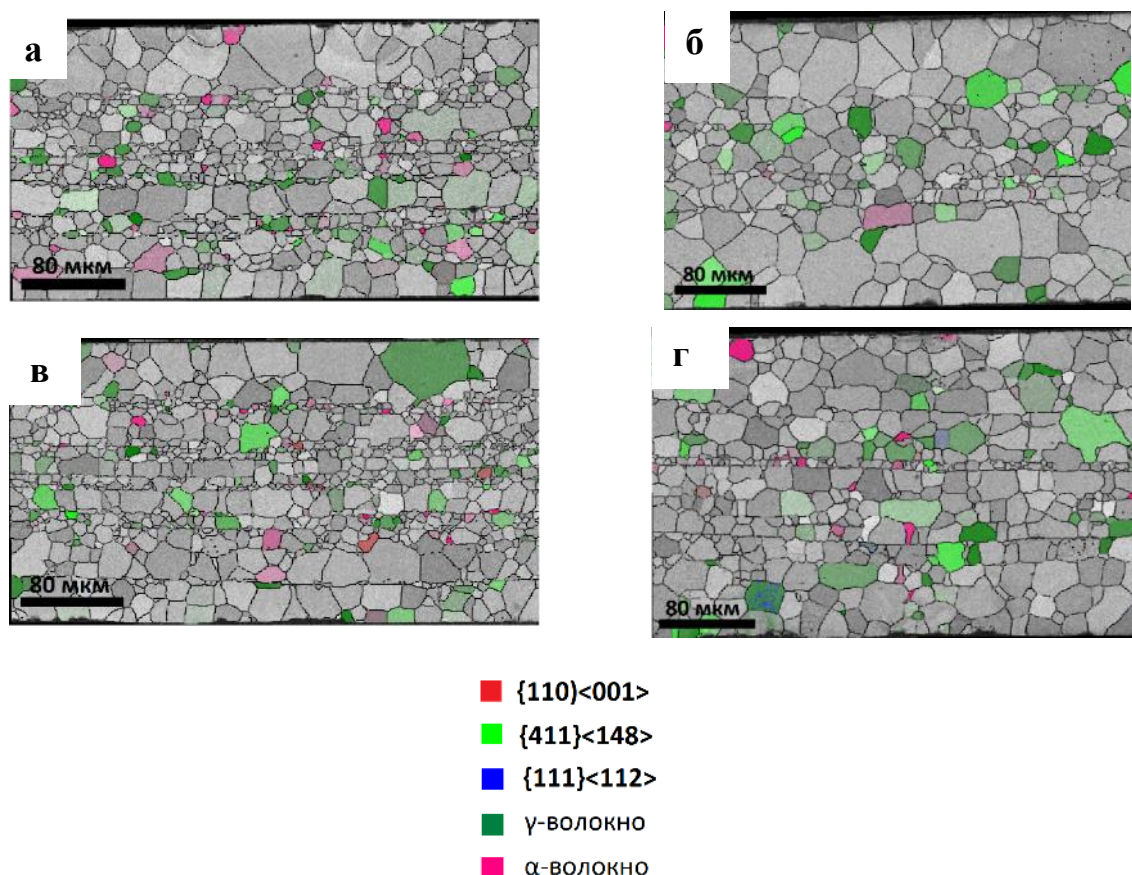


Рисунок 35 – Распределение по сечению образцов ЭАС зерен определенных кристаллографических ориентировок для стали А со стандартной (а) и высокой скоростью нагрева (в), стали В со стандартной (б) и высокой скоростью нагрева (г)

Основной целью исследования текстуры ЭАС при различных скоростях нагрева перед первичной рекристаллизацией является определение зависимости содержания текстуры Госса от скорости нагрева. На рисунке 36 показаны данные количественного анализа содержания текстуры Госса с разориентировкой 7° в образцах стали А и В при различных режимах нагрева.

Как видно из рисунка 36, данные как EBSD, так и дифрактометрического анализа показывают увеличение содержания текстуры Госса при использовании

высокоскоростного нагрева перед первичной рекристаллизацией, причем этот эффект наблюдается в равной степени для сталей А и В.

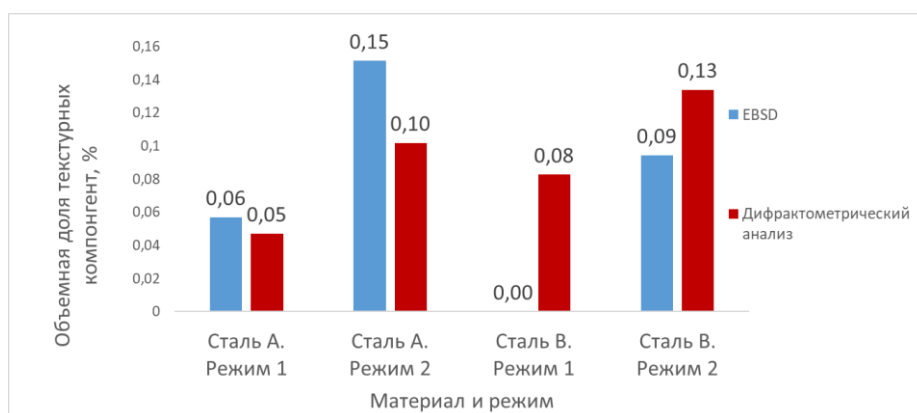


Рисунок 36 – Зависимость объемной доли зерен с текстурой Госса от скорости нагрева и химического состава ЭАС (режим 1 – стандартная скорость нагрева, режим 2 – ускоренный нагрев)

Также из рисунка 36 видно, что при одинаковых зависимостях содержания текстуры Госса от режима нагрева наблюдается значительная разница в количественных значениях EBSD и дифрактометрии. Эта разница может объясняться разными методами обсчета данных: в случае EBSD использовался метод подсчета объемной доли текстурной компоненты как доли площади пикселей с данной кристаллографической ориентировкой к суммарной площади всех пикселей на карте, а в случае дифрактометрии – математическая обработка ФРО, построенной на основании полученных текстурных данных.

Помимо различия в методах обсчета текстурных данных, несовпадение количественных данных может объясняться тем, что исследования методами EBSD и дифрактометрии содержат различные объемы статистики. При исследовании методом EBSD была проанализирована площадь около $0,32 \text{ мм}^2$, а при дифрактометрическом исследовании – около $1,5 \text{ мм}^2$.

Помимо содержания именно текстуры Госса, на вероятность аномального роста зерен Госса при вторичной рекристаллизации могут влиять некоторые текстурные компоненты, которые имеют с зернами Госса границы, обладающие

повышенной мобильностью, как было описано выше (глава 1). Поэтому в настоящем исследовании был также проведен анализ содержания текстурных компонент $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$ в сталях А и В при различных скоростях нагрева. На рисунке 37 показана доля этих текстурных компонент с разориентировкой 7° в сталях А и В при различных скоростях нагрева перед первичной рекристаллизацией по результатам анализа EBSD (а) и дифрактометрического анализа (б). Оба метода показали достаточно близкие значения доли исследуемых текстурных составляющих, однако методы показывают разные зависимости содержания зерен с ориентировками $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$ от состава ЭАС и режима обработки. По данным EBSD применение высокоскоростного нагрева приводит к снижению объемной доли текстурной компоненты $\{411\}\langle 148 \rangle$ для стали А и текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ – для стали В. Данные дифрактометрии показывают другие зависимости: применение высокоскоростного нагрева приводит к снижению объемной доли текстурной компоненты $\{411\}\langle 148 \rangle$ для стали В и текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$ – для сталей А и В. Однако наблюдаемая разница может быть не столь значимой, поскольку она не так велика, как для текстуры Госса. Если для текстуры Госса наблюдается увеличение объемной доли зерен Госса в 1,5-2,5 раза в результате применения высокоскоростного нагрева, то для текстурных компонент $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$ уменьшение их содержания происходит в среднем в 1,4 раза.

По данным EBSD, в стали А ниже интенсивность текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$, чем в стали В. Это наблюдение хорошо согласуется со сделанными в разделе 4.1 наблюдениями о том, что по мере протекания первичной рекристаллизации в стали с повышенным содержанием олова уменьшается содержание текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$.

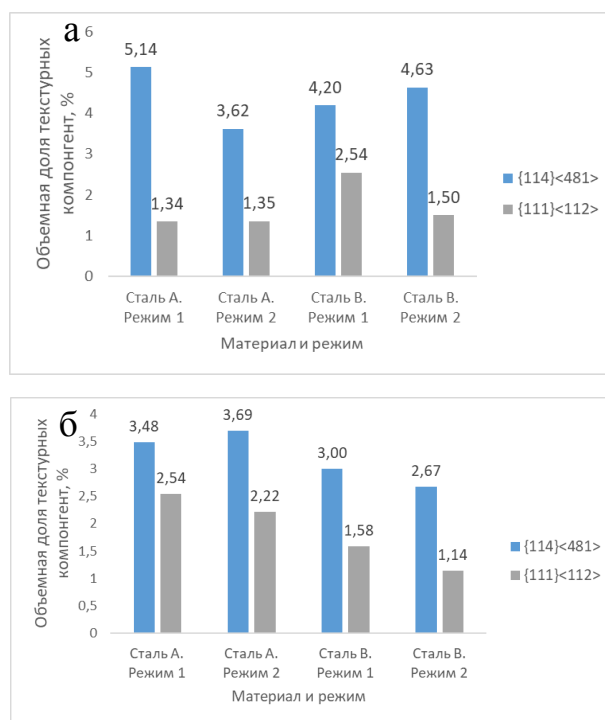


Рисунок 37 – Зависимость объемной доли зерен с текстурой $\{411\}<148>$ и $\{111\}<112>$ от скорости нагрева и химического состава ЭАС по результатам анализа EBSD (а) и дифрактометрического анализа (б) (режим 1 – стандартная скорость нагрева, режим 2 – ускоренный нагрев)

Выводы по главе 4

1. Выявлено, что за формирование текстуры первичной рекристаллизации в ЭАС отвечает в большей степени механизм ориентированного роста, а не механизм ориентированного зародышеобразования.

2. Показано, что повышенное содержание олова приводит к снижению содержания текстурной компоненты $\{111\}<112>$ в матрице первичной рекристаллизации образца стали А. Предположительно, причиной является снижение частоты образования зародышей зерен данной текстуры при рекристаллизации вследствие сегрегации олова на субграницах.

3. Показано, что применение высокоскоростного нагрева перед первичной рекристаллизацией приводит к увеличению доли зерен с текстурой Госса в образцах ЭАС, причем этот эффект наблюдается для сталей А и В. Выявлено, что высокоскоростной нагрев не оказывает влияния на содержание текстурных компонент $\{411\}\langle 148 \rangle$ и $\{111\}\langle 112 \rangle$.

Глава 5. Механизм протекания вторичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали с различными содержаниями олова

5.1 Исследование общих закономерностей протекания вторичной рекристаллизации в ЭАС с различными содержаниями олова

Определяющим этапом технологической цепочки производства ЭАС является высокотемпературный отжиг (ВТО). На этапе высокотемпературного отжига в процессе вторичной рекристаллизации происходит аномальный рост зерен с текстурой Госса. Конечная структура ЭАС состоит из крупных (до 3 см) зерен с текстурой Госса. Острота текстуры Госса в конечном продукте определяет, насколько высокой будет магнитная индукция и насколько низкими – магнитные потери. Производители ЭАС стремятся разработать методы усовершенствования остроты текстуры Госса после вторичной рекристаллизации, и для этого необходимо понимание того, какие факторы влияют на формирование текстуры Госса в процессе аномального роста, и какой механизм обосновывает это явление.

Причины снижения остроты текстуры Госса могут иметь различный характер. Так, часто в текстуре вторичной рекристаллизации наблюдаются зерна кристаллографических ориентировок $\{110\}\langle 112 \rangle$, $\{110\}\langle 225 \rangle$, $\{110\}\langle 229 \rangle$. Все эти ориентировки в литературе принято называть «отклоненным Госсом», или «deviated Goss» [96]. Также при вторичной рекристаллизации может произойти аномальный рост ориентировок, отличных от текстуры Госса, или могут остаться в структуре зерна, не поглощенные зернами Госса при аномальном росте последних. Эти непоглощенные зерна называются островковыми, или “island grains” [36]. Все эти типы зерен снижают суммарную остроту текстуры Госса в конечном продукте ЭАС и отрицательно влияют на магнитные свойства. Поэтому необходимо выявить причины появления в структуре вторичной рекристаллизации зерен с текстурой, отличной от текстуры Госса.

Как правило, появление зерен отклоненного Госсса связывают с неоптимальной температурой начала вторичной рекристаллизации. Существует ряд работ, в которых рассматривается зависимость протекания вторичной рекристаллизации от температуры ее начала [97], [98]. В работе [37] появление отклоненного Госсса объясняется следующим образом: острому Госссу соответствует повышенная частота специальной границы $\Sigma 9$, а отклоненному Госссу – специальная граница $\Sigma 5$. В зависимости от температуры начала вторичной рекристаллизации, преимуществом в мобильности может обладать одна из этих специальных границ. В работе [99] показано с помощью компьютерного моделирования, что ориентировка отклоненного Госсса растет при ускоренном распаде ингибитора, то есть, при более раннем начале вторичной рекристаллизации. Можно сделать вывод, что в определенном температурном интервале большей мобильностью обладает специальная граница $\Sigma 5$, и соответствующая ей текстура отклоненного Госсса получает преимущество в аномальном росте. Таким образом, появление зерен «отклоненного Госсса» в текстуре ЭАС после вторичной рекристаллизации связывается с неоптимальным температурным интервалом вторичной рекристаллизации, и для объяснения этой связи исследователи применяют теории высокоэнергетических ($20^\circ < \Delta\theta < 45^\circ$) или специальных границ.

Ряд исследований посвящен появлению зерен, не поглощенных другими зернами в процессе аномального роста. Многие из теорий по этому вопросу, как и теории аномального роста зерен, опираются на представления о сниженной мобильности границ определенных типов. Так, в работе [100] показано, что у непоглощенных зерен повышена относительная частота специальных границ типов $\Sigma 1$, $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 11$, а также границ с разориентировкой менее 25° или более 45° . Известно, что сниженной мобильностью обладают границы с разориентировкой менее 25° или более 45° , и поэтому их повышенная частота у «островковых зерен» позволила авторам объяснить непоглощение таких зерен низкой мобильностью их границ. Авторы предполагают, что у специальных границ $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 11$ также снижена мобильность, но отмечают, что это противоречивое утверждение,

поскольку в других работах специальные границы именно этих типов демонстрируют повышенную мобильность. Необходимо также отметить, что в работе [100] было проанализировано 17 зерен, что может быть недостаточным количеством для статистических наблюдений. Гораздо больший объем данных был исследован в работе [101], где авторы собрали статистику по 340 островковым зернам на различных этапах вторичной рекристаллизации. Однако выводы авторов работы не дают однозначного ответа о механизме появления островковых зерен. Они наблюдают две преимущественные ориентировки островковых зерен, и для островковых зерен с текстурой $\{210\}<001>$ причина их непоглощения, по мнению авторов, заключается в низкоэнергетической границе с аномально растущими зернами Госса; для островковых зерен с текстурой $\{110\}<112>$, по выводам авторов работы, причиной их затрудненного поглощения является их изначальное размерное преимущество. Размерным преимуществом также объясняется наличие островковых зерен в работе [47]. Таким образом, разные исследования показывают различные механизмы образования островковых зерен в структуре ЭАС после вторичной рекристаллизации, и этот вопрос, важный для управления качеством конечного продукта ЭАС, требует прояснения.

Что касается зерен ориентировок, отличных от текстуры Госса, но способных к аномальному росту при вторичной рекристаллизации, то причина их появления объясняется тем же механизмом, что и аномальный рост зерен Госса, а значит, их исследование относится скорее к исследованиям механизма аномального роста при вторичной рекристаллизации.

Как показывают приведенные выше примеры, на данный момент нет единого мнения о том, каким образом формируется текстура при вторичной рекристаллизации в ЭАС и какие механизмы отвечают за появление зерен «отклоненного» Госса, островковых зерен и зерен посторонних ориентировок. Определение этих механизмов позволит регулировать остроту текстуры Госса в конечном продукте, и поэтому является актуальной темой исследования.

Для изучения протекания вторичной рекристаллизации в ЭАС с различными химическими составами было проведено физическое моделирование

высокотемпературного отжига. Исследование проводилось на ЭАС с различными химическими составами: сталь А с высоким содержанием олова (0,05-0,1% (масс.)) и низким содержанием хрома ($<0,05\%$ (масс.)) и сталь В со средним содержанием олова ($<0,05\%$ (масс.)) и высоким содержанием хрома (0,10-0,15% (масс.)). Моделирование отжига проводилось по режиму: нагрев до 650°C со скоростью 100°C/ч в атмосфере 100% H_2 , нагрев от 650 до 1080°C со скоростью 15°C/ч в атмосфере 70% H_2 +30% N_2 , охлаждение в атмосфере 100% N_2 . Перед моделированием ВТО на образцы было нанесено термостойкое покрытие (суспензия оксида магния).

Результаты исследования, описанного в главе 5, приведены в публикациях [102], [103].

На рисунке 38 приведены снимки макроструктуры образцов стали А и В после моделирования ВТО с прерыванием при 1080°C .

а

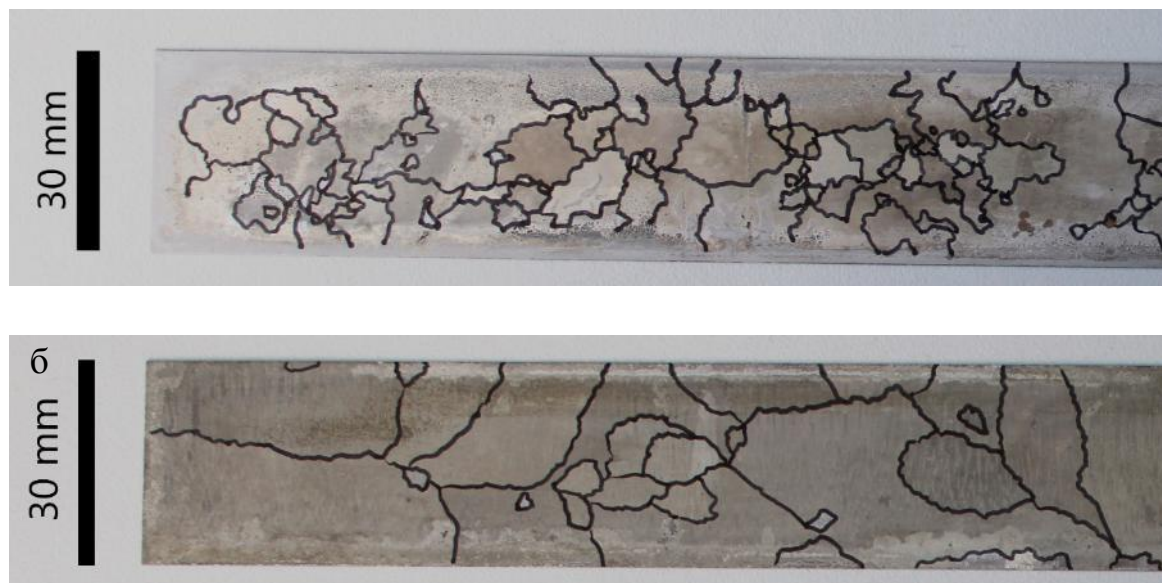


Рисунок 38 – Структура вторичной рекристаллизации после ВТО при температуре 1080°C для стали А (а) и В (б)

Как видно из рисунка 38, в стали А с повышенным содержанием олова при 1080°C размер зерна значительно ниже. Средний диаметр зерна по Фере в стали А составляет 6,3 мм, а в стали В – 17,8 мм. Снижение размера зерна в стали А

объясняется сегрегацией олова на границах зерен, вследствие которой их рост замедляется.

На рисунке 39 приведены карты EBSD в цветах треугольника обратной полюсной фигуры для сталей А и В.

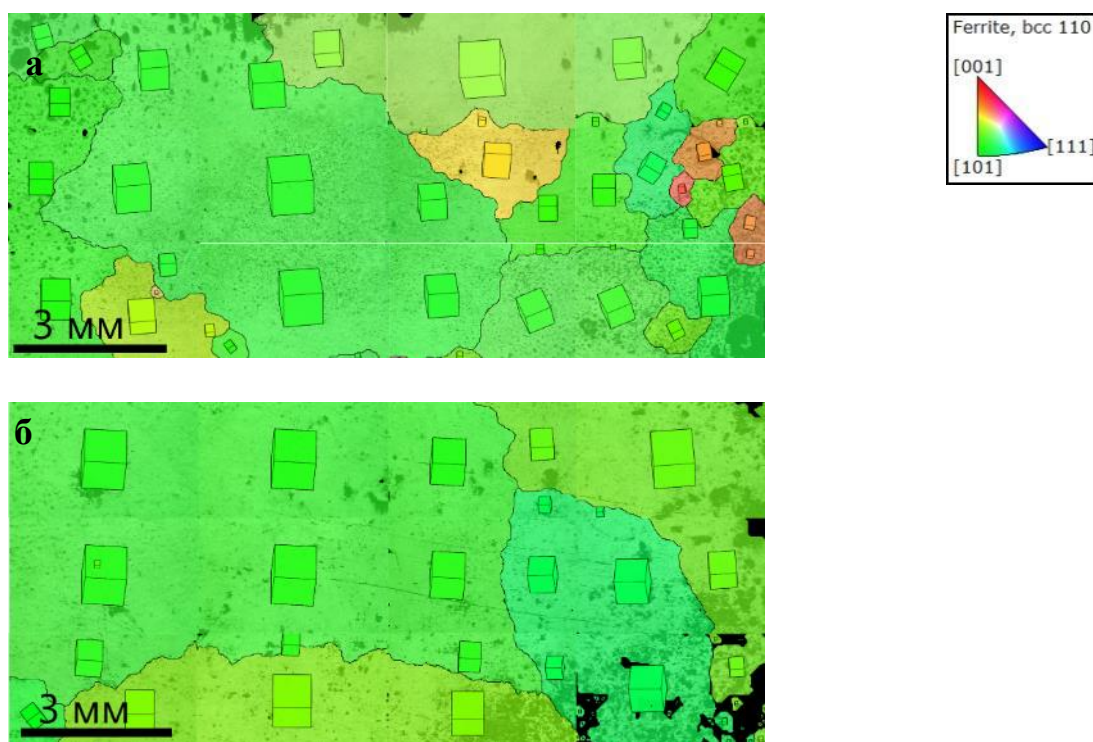


Рисунок 39 – Текстура вторичной рекристаллизации после ВТО при температуре 1080°C на образцах сталей А (а) и В (б)

Как видно из рисунка 39, сталь А с повышенным содержанием олова характеризуется большим количеством зерен посторонних ориентировок, чем сталь В. Это наблюдение подтверждается количественным анализом остроты текстуры, проведенным по специально разработанной методике.

Анализ кристаллографической текстуры образцов после моделирования ВТО для исследования вторичной рекристаллизации проводился на EBSD с применением методики, разработанной специально для определения остроты текстуры в конечном продукте ЭАС.

Разработанная в настоящем исследовании методика позволяет минимизировать отклонения при пробоподготовке и съемке образцов. Методика включает в себя следующие шаги:

1) вырезанные на прецизионном станке образцы размером 30×50 мм подвергаются электрополировке в плоскости прокатки на установке Lectropol-5 по режиму, описанному в пункте 2.2.2;

2) после электрополировки образцы с помощью углеродного скотча закрепляются на плоском держателе образцов для сканирующего электронного микроскопа, плоский держатель с образцом закрепляется на позиционном держателе с преднаклоном 70°;

4) при позиционировании образца в СЭМ проводится выравнивание по горизонтали той стороны образца, которая соответствует резу, параллельному направлению прокатки;

5) при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 26 нА проводится накопление карт размером 3 440×2 300 мкм;

6) при последующей обработке проводится очистка нулевых решений из условия усреднения 4 соседних пикселей;

7) из каждой карты экспортируются площади зерен на этой карте и углы Эйлера, соответствующие данному зерну. Углы Эйлера переводятся в углы α , β и γ по формулам, приведенным в [39];

8) из полученного массива данных с площадями зерен или их фрагментов и углами α , β и γ для этих зерен вычисляются средневзвешенные значения углов α , β и γ на конкретном образце.

Данная методика обладает рядом преимуществ, которые позволяют оценивать остроту текстуры с высокой точностью. В исследованиях других авторов, посвященных измерению остроты текстуры в ЭАС, предлагаются другие методы. Так, в работе [39] образцы были разрезаны в долевым сечении, затем запрессованы в токопроводящей смоле и была проведена шлифовка и полировка образцов. Данный способ пробоподготовки снижает точность анализа, поскольку сложно избежать отклонения порядка нескольких градусов при нарезке образцов,

затем образцы могут отклониться от идеального положения при горячей запрессовке под давлением, а затем отклонения могут быть внесены при шлифовке, где образец может потерять плоскопараллельность. В предлагаемой в настоящей работе методике описанные риски устранены путем того, что при пробоподготовке сохраняется исходный рез лазерного станка, который мы считаем точно параллельным направлению прокатки, и впоследствии образец позиционируется именно по этому резу. Также этап механической шлифовки и полировки опускается и вместо него проводится электрополировка в плоскости прокатки, которая не вносит никаких отклонений в образец.

Таким образом, разработанная в настоящем исследовании методика по оценке остроты текстуры учитывает все риски внесения отклонений в истинную ориентировку кристаллографической текстуры в образце и успешно минимизирует эти риски.

В таблице 1 представлены значения средневзвешенных углов α , β и γ для сталей А и В, определенные по описанной методике.

Таблица 1 – Результаты вычисления углов α , β , γ отклонения кристаллической решетки от идеального положения Госса ($^{\circ}$)

	α	β	γ
Сталь А	6.97	3.68	7.71
Сталь В	4.02	3.70	5.66

В стали В снижение значений углов α , β и γ обусловлено наличием зерен, близких к положению Госса, но отклоненных от него на несколько градусов. В стали А повышенные значения углов α , β и γ объясняются не только отклонениями кристаллической решетки от идеального положения Госса, но и наличием зерен посторонних ориентировок в структуре. Анализ накопленных данных для образца стали А позволяет выявить причины появления в структуре вторичной рекристаллизации зерен посторонних ориентировок различных типов.

5.2 Исследование закономерностей формирования текстуры вторичной рекристаллизации в ЭАС

Для исследования процессов формирования текстуры вторичной рекристаллизации в ЭАС, и в особенности появления в структуре ЭАС зерен с текстурой, отличной от текстуры Госсса, использовались данные для образца стали А. Как показано выше, образец стали В обладает однородной структурой с малым количеством зерен, сильно отклоненных от текстуры Госсса, поэтому его анализ не представляет значительного интереса.

Для количественного анализа текстурных данных карты EBSD были обработаны следующим образом: для каждого зерна были экспортированы площадь зерна и значения углов α , β и γ , и на основании этого массива данных были построены распределения, показанные на рисунке 40.

Анализ гистограмм, представленных на рисунке 40, позволяет сделать следующие выводы:

1) Как видно из рисунка 40, г, в структуре образца стали А присутствует большое количество зерен, имеющих значительное суммарное отклонение от текстуры Госсса. Поскольку средневзвешенные значения углов α , β и γ не показывают такого сильного отклонения, можно сделать вывод, что при значительном количестве зерен посторонних ориентировок они все же имеют небольшую площадь по сравнению с зернами с текстурой Госсса, то есть, их размер невелик.

2) Наибольшее отклонение наблюдается по углу γ .

3) Наименьшее отклонение наблюдается по углу β .

Наблюдение наименьшего отклонения по углу β согласуется с наблюдениями, сделанными в работе [39].

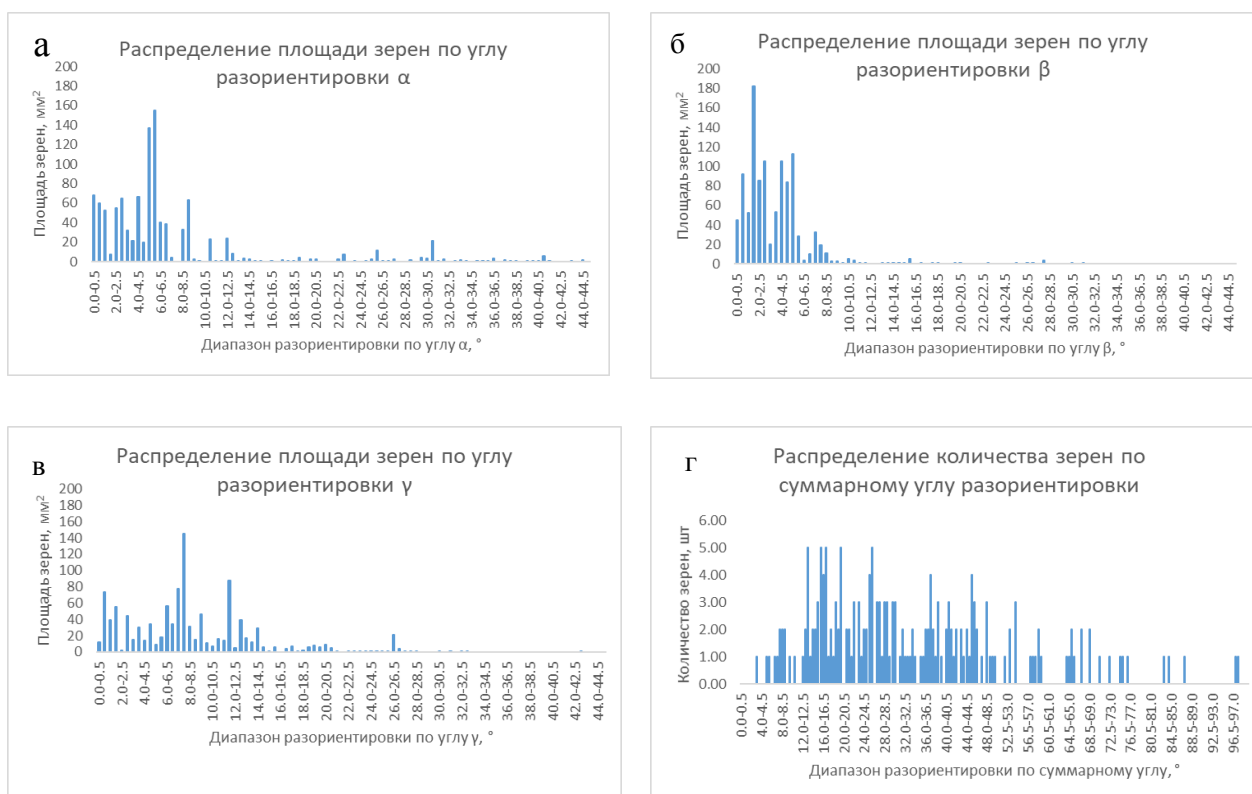


Рисунок 40 – Распределение площади зерен по углам α (а), β (б), γ (в) и количества зерен по суммарному углу отклонения (г) для образца стали А

Поскольку в структуре стали А присутствует большое количество зерен, отличных от текстуры Госсса, было проведено исследование суммарной текстуры этих зерен. Для этого зерна ориентировок, значительно отличающихся от текстуры Госсса, были разделены на 2 типа: зерна 1 типа – зерна, не поглощенные при аномальном росте других зерен при вторичной рекристаллизации; зерна 2 типа – зерна ориентировок, отличных от ориентировки Госсса, продемонстрировавшие аномальный рост при вторичной рекристаллизации. На рисунке 41 проиллюстрированы зерна двух описанных типов.

Далее был проведен анализ каждого из названных типов зерен путем извлечения данных из общего массива карт EBSD.

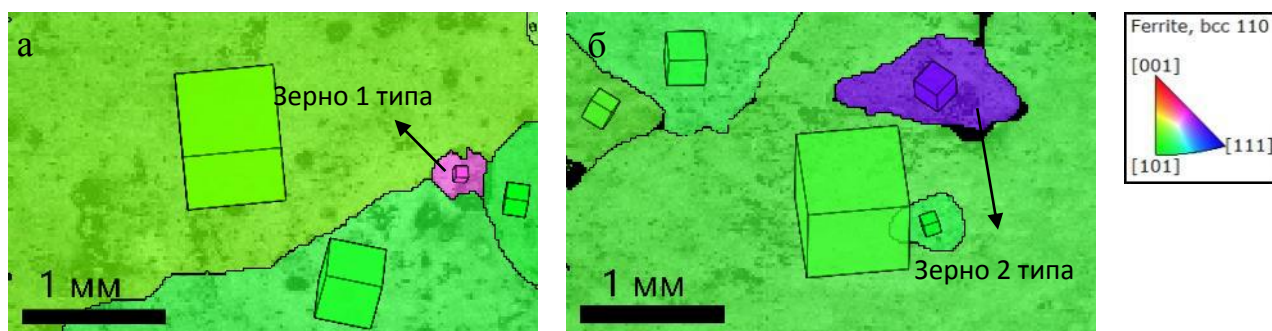


Рисунок 41 – Примеры типа зерен посторонних ориентировок в структуре вторичной рекристаллизации, не поглощенных аномально растущими зернами (а) и демонстрирующих способность к аномальному росту (б)

Анализ зерен 1 типа, не поглощенных зернами других ориентировок при аномальном росте

На основании визуального и количественного анализа данных EBSD для образца стали А непоглощенными зернами в данном случае считаются зерна, средний размер которых меньше 0,8 мкм.

Из 193 зерен, проанализированных на образце стали А, к типу 1 относятся 68 зерен. За исключением двух зерен, все они имеют суммарную разориентировку от идеального положения Госсса, превышающую 10° . Средняя суммарная разориентировка ($\alpha+\beta+\gamma$) для зерен 1 типа равна 43° .

Для анализа причин появления зерен 1 типа в структуре ЭАС необходимо представление о том, к каким текстурным компонентам принадлежат эти зерна. Эти данные были получены путем выделения зерен 1 типа из общего массива данных EBSD. Из каждой карты EBSD были экспортированы текстурные данные зерен 1 типа, а затем данные, извлеченные из всех карт EBSD, были объединены в общий набор данных, суммирующий текстуру 68 зерен 1 типа на образце стали А. На основании полученного набора данных была построена функция распределения ориентировок. На рисунке 42 представлено сечение ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ для набора данных по зернам 1 типа.

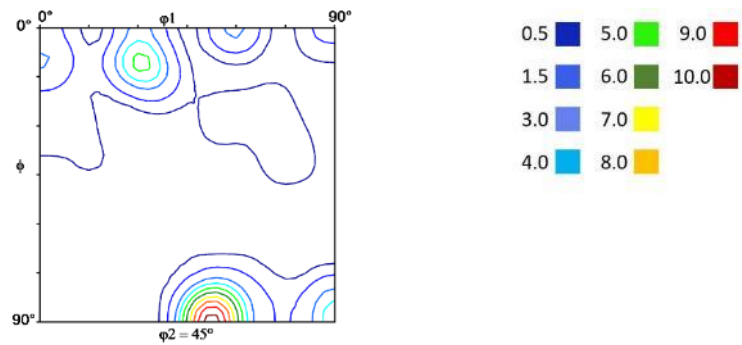


Рисунок 42 – Сечение суммарной ФРО ($\varphi_2=45^\circ$) со всех зерен, не поглощенных в процессе аномального роста при вторичной рекристаллизации (зерна 1 типа)

Как видно из рисунка 42, зерна 1 типа относятся к текстурным компонентам $\{110\}\langle 112\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$, $\{118\}\langle 140\rangle$, $\{118\}\langle 110\rangle$, $\{001\}\langle 130\rangle$, $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{116\}\langle 391\rangle$, $\{113\}\langle 121\rangle$.

Выше были описаны теории, объясняющие появление непоглощенных зерен в структуре конечного продукта ЭАС наличием низкоэнергетических границ между непоглощенными зернами и аномально растущими зернами. Чтобы проверить истинность этих теорий для исследуемой в настоящей работе ЭАС, был проведен анализ распределения границ различных типов между непоглощенными зернами типа 1 и окружающими их аномально растущими зернами. На рисунке 43 представлено распределение относительной частоты специальных границ для зерен типа 1.

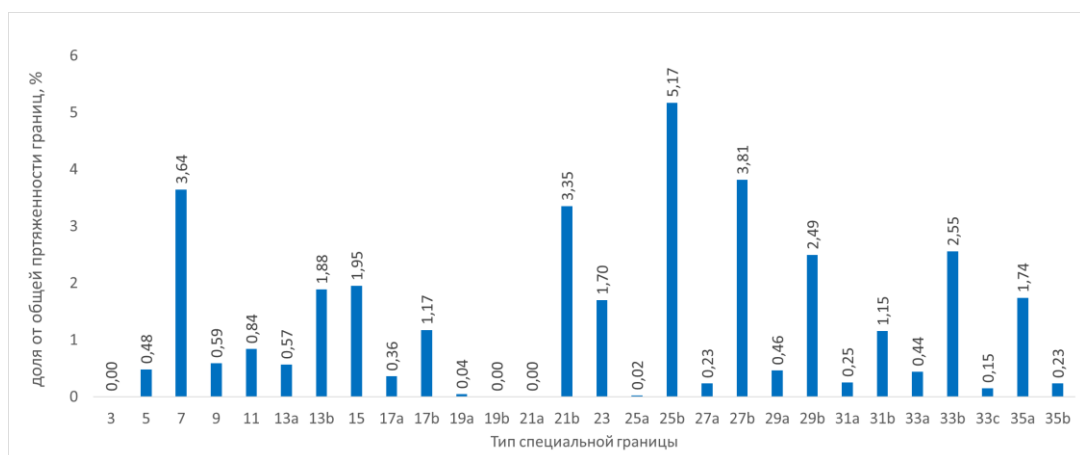


Рисунок 43 – Распределение доли специальных границ по типам для зерен, не поглощенных при аномальном росте

Общая доля специальных границ для зерен типа 1 составляет 35,3% относительно общей протяженности границ данных зерен. Как показывает распределение на рисунке 43, среди специальных границ зерен типа 1 преобладают границы $\Sigma 25b$, $\Sigma 27b$, $\Sigma 7$, $\Sigma 21b$, $\Sigma 33b$. Эти специальные границы не относятся к границам, для которых предполагается низкая мобильность, согласно работе [100].

Также было построено распределение границ зерен 1 типа по степени разориентировки. В качестве диапазонов разориентировки были выбраны диапазоны от 5 до 25°, от 25 до 45° и от 45 до 65°, поскольку они относятся к низкоэнергетическим, высокоэнергетическим и низкоэнергетическим границам соответственно, и на основании их различной мобильности предлагается объяснение появления островковых зерен в работе [101]. На рисунке 44 показано полученное распределение границ зерен 1 типа по межзеренной разориентировке.



Рисунок 44 – Распределение границ с различной разориентировкой для зерен 1 типа

Из распределения на рисунке 44 следует, что зернам 1 типа соответствуют преимущественно границы с разориентировкой от 25 до 45°, которые считаются высокоэнергетическими. Данное наблюдение опровергает теорию о том, что поглощение зерен 1 типа затрудняется наличием низкоэнергетической границы между этими зернами и их аномально растущими соседями.

Таким образом, проверка теорий о замедленном поглощении зерен 1 типа вследствие наличия у них определенного типа специальных или низкоэнергетических границ показала, что в случае, рассматриваемом в настоящем исследовании, эти теории не подходят для объяснения возникновения непоглощенных зерен.

Альтернативной теорией появления непоглощенных зерен является теория, основанная на предположении об их изначальном размерном преимуществе. В работе [36] было сделано наблюдение о соответствии непоглощенных зерен текстуре α - и α' -волокна. Авторы исследовали структуру вторичной рекристаллизации при различных температурах, и при более низких температурах непоглощенные зерна имеют выраженную текстуру α' - и γ -волокна, в особенности компонент $\{411\}\langle 148\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$. При повышении температуры текстура становится менее сконцентрированной. Гипотеза авторов заключается в том, что зерна данных текстурных компонент преобладают в текстуре первичной рекристаллизации, и возможной причиной их затрудненного поглощения может быть размерное преимущество зерен этих текстурных компонент. Данная гипотеза подтверждается наблюдениями, сделанными в работе [74], где показано, что текстурная компонента $\{411\}\langle 148\rangle$ обладает преимуществом в росте на начальных этапах вторичной рекристаллизации, а затем затрудненно поглощается зернами отклоненного Госсса, хотя успешно поглощается зернами острого Госсса.

Как показано на рисунке 42, в настоящем исследовании непоглощенные зерна относятся преимущественно к отклоненному Госссу, компонентам α' -волокна и компонентам $\{001\}\langle 130\rangle$ и $\{116\}\langle 391\rangle$. Как показано в работе [104], компонента $\{001\}\langle 130\rangle$ формируется в результате поворота исходных зерен с текстурой куба $\{001\}\langle 100\rangle$ в процессе деформации, а компонента $\{116\}\langle 391\rangle$ появляется вследствие дальнейшего вращения компоненты $\{001\}\langle 130\rangle$ под воздействием деформации. Авторы выявили, что эти компоненты являются промежуточными при образовании компоненты α' -волокна $\{411\}\langle 148\rangle$.

Поскольку теории о соответствии непоглощенным зернам повышенной частоты низкоэнергетических специальных границ или границ с разориентировкой до

20° или выше 45° не подтвердились, то наличие этих зерен можно объяснить их размерным преимуществом в матрице первичной рекристаллизации или на начальных этапах ВТО. Дополнительным фактором может быть большое количество зерен отклоненного Госса в структуре образца стали А. Эти зерна при аномальном росте с трудом поглощают зерна с текстурой α' -волокна, которое частично характеризует непоглощённые зерна. Подтверждением этой гипотезы служит тот факт, что в настоящем исследовании зерна 1 типа имеют уже достаточно крупный размер (>100 мкм), значительно превышающий средний размер зерен в матрице первичной рекристаллизации (20-30 мкм). Это свидетельствует о том, что эти зерна росли на начальных этапах нагрева по механизму нормального роста, и успели приобрести размерное преимущество до начала вторичной рекристаллизации. Возможно, именно разными размерами изучаемых «островковых зерен» объясняется различие наблюдений в настоящем исследовании и в других исследованиях, где наблюдается наличие низкомобильных границ у «островковых зерен». Так, в работе [100], где показано, что у непоглощенных зерен повышена относительная частота специальных границ $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 11$, средний размер «островковых зерен» составляет 30 мкм.

Анализ зерен 2 типа, имеющих отличную от текстуры Госса текстуру, но способных к аномальному росту при вторичной рекристаллизации

Особый интерес представляет анализ аномально растущих зерен 2 типа с ориентировкой, сильно отличающейся от текстуры Госса, поскольку механизм их возникновения определяется общим механизмом аномального роста при вторичной рекристаллизации. Поэтому определение причины аномального роста зерен, не принадлежащих к текстуре Госса, позволит пролить свет на противоречивый вопрос основного механизма аномального роста зерен в ЭАС.

По аналогии с зернами 1 типа, для анализа текстуры зерен 2 типа было проведено извлечение соответствующих им текстурных данных из общего массива данных EBSD. В качестве критерия для определения зерен 2 типа были приняты размер выше 0,8 мм и разориентировка от идеального положения Госса выше 35°. Из 193 зерен, наблюдаемых на образце стали А, к зернам типа 2 принадлежит 31

зерно. Из каждой карты EBSD были вырезаны зерна, определенные по данным критериям, и затем полученные фрагменты текстурных данных были объединены в общий массив данных. На рисунке 45 показано сечение ФРО при $\varphi_2=45^\circ$ для полученного общего массива данных по зернам 2 типа.

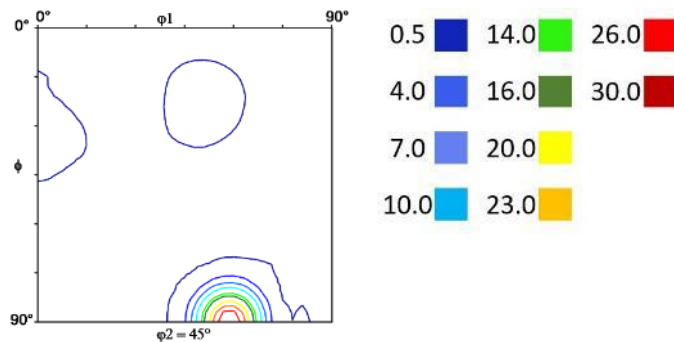


Рисунок 45 – Сечение суммарной ФРО ($\varphi_2=45^\circ$) с зерен посторонних ориентировок, аномально растущих при вторичной рекристаллизации (тип 2)

Как показано на рисунке 45, зерна 2 типа принадлежат в основном к текстурным компонентам $\{110\}\langle 112 \rangle$, $\{112\}\langle 110 \rangle$, $\{227\}\langle 031 \rangle$.

Текстурная компонента $\{110\}\langle 112 \rangle$ относится к «отклоненному Госсу». Как было упомянуто выше, в некоторых работах появление подобной текстуры связывается с неоптимальной температурой начала вторичной рекристаллизации. Возможно, в настоящем исследовании повышенное содержание олова в стали А также привело к смещению температуры начала вторичной рекристаллизации. Как было показано выше, олово способно замедлять распад ингибитора, снижать размер зерна в матрице первичной рекристаллизации и влиять на текстуру первичной рекристаллизации. Также олово действует как самостоятельный ингибитор, сегрегируясь на границах зерен. Все эти факторы могут привести к изменению температуры начала вторичной рекристаллизации, а следовательно – к появлению текстуры отклоненного Госса.

Большой интерес с точки зрения анализа механизма аномального роста представляет текстурная компонента $\{112\}\langle 110 \rangle$, которая ранее не рассматривалась в контексте исследования вторичной рекристаллизации в ЭАС.

Кристаллографическая ориентировка $\{112\}\langle 110\rangle$ относится к α -волокну и является одной из основных в текстуре ЭАС после холодной деформации [105]. Эта ориентировка играет роль в формировании текстуры первичной рекристаллизации: на начальных этапах первичной рекристаллизации в пределах сильнодеформированного γ -волокну появляются зародыши рекристаллизованных зерен, в том числе с текстурой $\{111\}\langle 112\rangle$, и именно зерна этой текстурной компоненты имеют преимущество в росте, поскольку обладают высококомобильной границей $35^\circ\langle 110\rangle$ с компонентой $\{112\}\langle 110\rangle$, которой в металле после холодной деформации содержится значительное количество [86]. Граница $35^\circ\langle 110\rangle$ по своей комобильности близка к специальной границе $\Sigma 9$, как показано в работе [106], поскольку находится в пределах разориентировки, описанной критерием Брендона, относительно разориентировки $38,94^\circ\langle 110\rangle$, которая соответствует специальной границе $\Sigma 9$. Считается, что специальная граница $\Sigma 9$ проявляет повышенную комобильность в ЭАС.

Текстурная компонента $\{111\}\langle 112\rangle$ становится одной из основных в матрице первичной рекристаллизации, как показано в главе 4. Многие теории основывают аномальный рост зерен Госса на наличии высококомобильной границы между зернами текстур $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$ [29]. Следовательно, подобное рассуждение можно применить к аномальному росту зерен с текстурой $\{112\}\langle 110\rangle$: поскольку они имеют высококомобильную границу $35^\circ\langle 110\rangle$ с зернами $\{111\}\langle 112\rangle$, они получают преимущество в аномальном росте при вторичной рекристаллизации.

Дополнительные данные по формированию текстуры вторичной рекристаллизации в ЭАС были получены для образца стали В с повышенным содержанием азота. Результаты описанного ниже исследования опубликованы в работе [107]. Было проведено моделирование ВТО с прерыванием для образца стали $V_{(+50 \text{ ppm N})}$, который был подвергнут более интенсивному азотированию, в результате чего содержание азота после ХТО было на 50 ppm больше, чем в образце стали В, описанном выше. Режим отжига имитирует промышленный режим ВТО и соответствует режиму, использованному для отжига образца стали В до 1080°C в

описанном выше эксперименте. Затем был проведен анализ структуры и текстуры образцов после физического моделирования методом EBSD. на образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после отжига с прерыванием было накоплено 50 карт размером 743×265 мкм. На рисунке 46 показаны карты EBSD, полученные на образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после отжига до температуры 1100°C с прерыванием. Как видно из рисунка 46, вторичная рекристаллизация в образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ при температуре 1100°C прошла не полностью. В структуре наряду с областями, где прошел аномальный рост зерен Госса, наблюдаются области, где произошел интенсивный нормальный рост зерен с различными ориентировками. Причиной формирования подобной структуры может быть избыточное содержание азота и, соответственно, ингибиторной фазы, что привело к повышению температуры вторичной рекристаллизации и замедлению процессов поглощения нормально растущих зерен зернами Госса в процессе аномального роста. Можно предположить, что в силу повышения температуры начала вторичной рекристаллизации часть зерен успела вырасти по механизму нормального роста, и вследствие этого их поглощение зернами Госса затруднено. На рисунке 46, а показано, что даже в области, где прошел аномальный рост зерен Госса, наблюдаются крупные зерна, имеющие другую текстуру, растущие по направлению от поверхности к центру сечения листа. Также в структуре образца стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ присутствуют области, где все сечение занято крупными (>100 мкм) зернами с различной текстурой, отличной от текстуры Госса (рисунок 46, в, д, ж). На рисунке 46, б, г, е, з представлены сечения ФРО для зерен, имеющих текстуру, отличную от текстуры Госса, для карт EBSD а, в, д, ж соответственно. Текстура этих зерен соответствует текстурным компонентам, наиболее интенсивным в образцах ЭАС после первичной рекристаллизации: θ -волокна, α' -волокна, в меньшей степени γ -волокна. Это наблюдение подтверждает сделанную выше гипотезу, что островковые зерна с текстурой α' -волокна в конечном продукте ЭАС могут формироваться вследствие ускоренного нормального роста зерен с данной текстурой на начальных этапах ВТО.

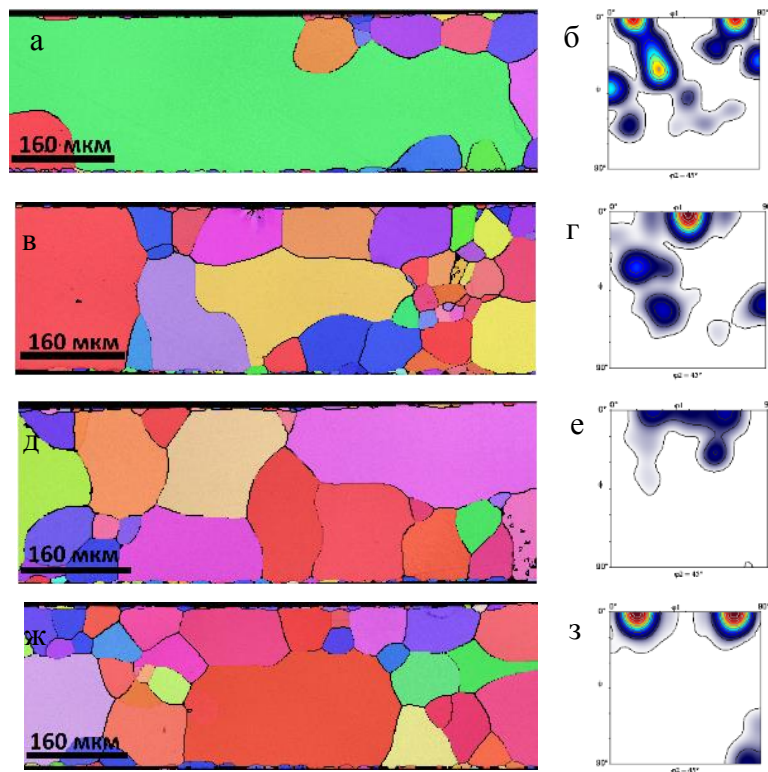


Рисунок 46 – Карты EBSD, полученные на образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ с повышенным содержанием азота после отжига до температуры 1100°C (а, в, д, ж) и соответствующие этим картам сечения ФРО при $\phi_2=45^\circ$ (б, г, е, з)

Из рисунка 46 видно, что среди зерен, демонстрирующих интенсивный нормальный рост при отжиге до температуры 1100°C , наиболее интенсивной текстурой является текстура θ -волокна. Этот вывод соответствует сделанным ранее наблюдениям, где на образце стали А после отжига до 1080°C наблюдались островковые зерна с текстурой $\{001\}\langle 130 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$ (составляющие θ -волокна).

Чтобы проанализировать возможные причины ускоренного нормального роста зерен θ -волокна при высокотемпературном отжиге ЭАС, был проведен анализ текстуры образцов стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ в состоянии после ХТО. На образцах ЭАС после ХТО было накоплено 18 карт EBSD, суммарно было проанализировано не менее 6 000 зерен. На рисунке 47 показан пример карты EBSD, полученной на образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после первичной рекристаллизации, с выделенными зернами, имеющими текстуру θ -волокна с разориентировкой до 10° . Как видно из

карты EBSD на рисунке 47, зерна θ -волокна имеют достаточно большую долю в текстуре образца после первичной рекристаллизации и образуют небольшие колонии, а также зачастую имеют крупный размер.

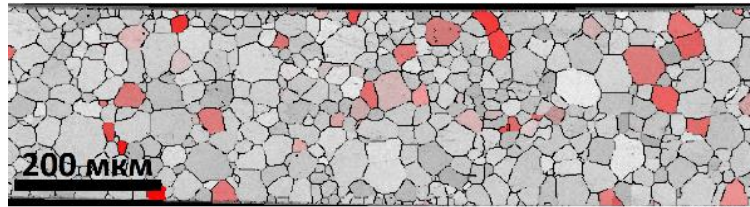


Рисунок 47 – Карта EBSD, полученная на образце стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после ХТО с выделенными зернами, имеющими текстуру θ -волокна

Ускоренный нормальный рост зерен с текстурой θ -волокна при отжиге изотропной электротехнической стали в работе [108] авторы объясняют тем, что в структуре первичной рекристаллизации эти зерна имеют преимущество в доле высокоэнергетических границ с углом разориентировки от 20 до 45° , которые считаются высококомобильными. В настоящем исследовании, чтобы проверить теории повышенной интенсивности высокоэнергетических или специальных границ в приложении к ускоренному развитию текстуры θ -волокна, был проведен анализ границ 60 зерен с текстурой θ -волокна, наблюдаемых в структуре образца ЭАС после первичной рекристаллизации.

Для каждого из 60 зерен была вычислена протяженность специальной границы каждого типа (при ее наличии) и общая протяженность границ. Затем суммарная протяженность каждой специальной границы для 60 зерен была отнесена к общей протяженности границ для 60 рассмотренных зерен. Таким образом была получена относительная средняя доля каждой специальной границы для зерен с текстурой θ -волокна. Аналогичным образом была вычислена средняя доля границ с разориентировкой до 25° , от 25 до 45° и от 45° . Также из карт EBSD, накопленных на образце ЭАС после ХТО, были вычислены средние значения доли специальных границ и границ с разориентировкой до 25° , от 25 до 45° и от 45° в структуре первичной рекристаллизации. На рисунке 48 показаны графики

сравнения значений средней доли специальных границ (рисунок 48, а) и границ с различной степенью разориентировки (рисунок 48, б) для зерен с текстурой θ -волокна и в среднем для структуры образцов стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после первичной рекристаллизации.

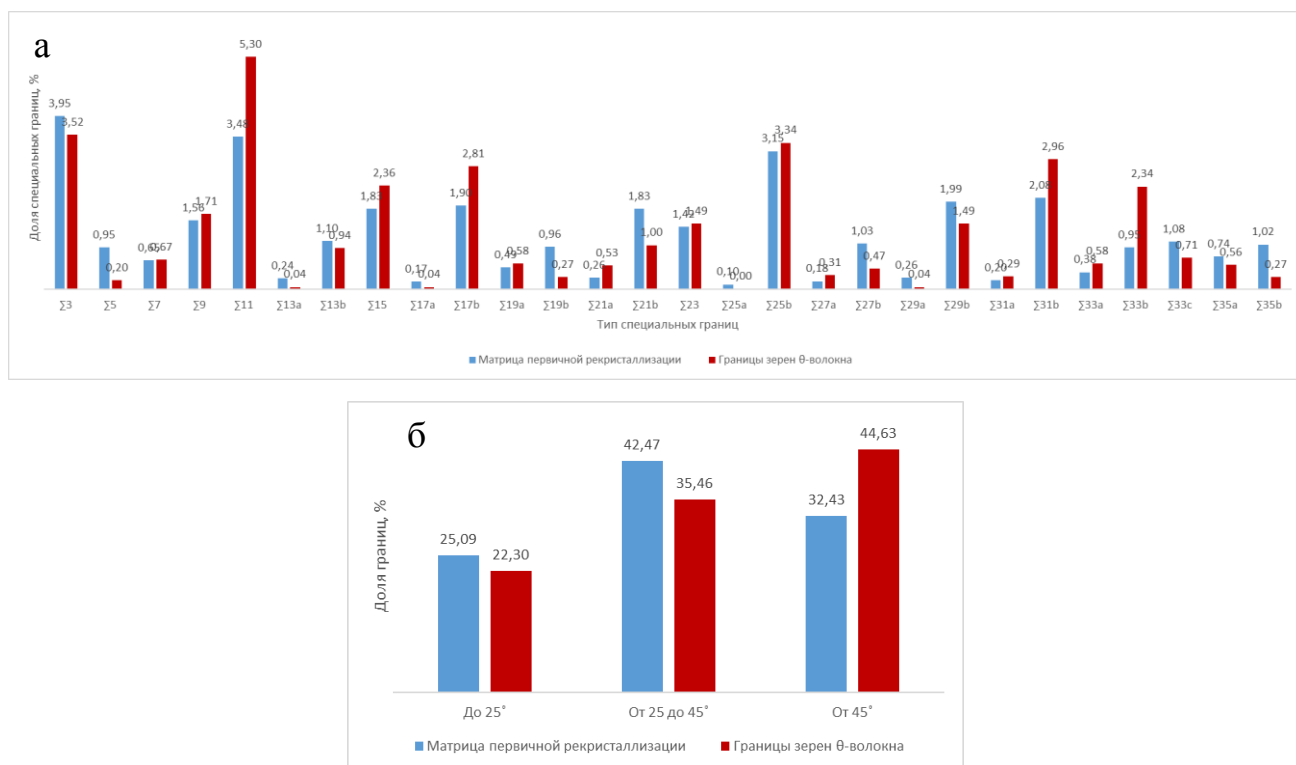


Рисунок 48 – Средняя доля специальных границ различных типов для зерен с текстурой θ -волокна и для структуры первичной рекристаллизации образцов ЭАС (а) и средняя доля границ с разориентировкой до 25° , от 25° до 45° и от 45° для зерен с текстурой θ -волокна и для структуры первичной рекристаллизации образцов стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$

Как видно из рисунка 48, зерна с текстурой θ -волокна имеют преимущество в доле специальных границ $\Sigma 33b$, $\Sigma 21a$, $\Sigma 27a$, $\Sigma 11$, $\Sigma 17b$ относительно средних значений доли этих специальных границ в структуре первичной рекристаллизации на 147, 108, 76, 52, 47% соответственно. Что касается средней доли границ с разориентировкой от 25° до 45° , которые считаются высококомобильными, то для зерен с текстурой θ -волокна она даже ниже, чем в среднем в структуре первичной рекристаллизации образцов ЭАС

Также для образца стали В_(+50 ppm N) был проведен анализ мобильности специальных границ при отжиге до температуры 1100°C. На рисунке 49, а показаны графики зависимости доли специальных границ различных типов от состояния образца (после ХТО и после отжига до температуры 1100°C). На основании этих данных были получены значения относительного снижения доли различных специальных границ (рисунок 49, б).

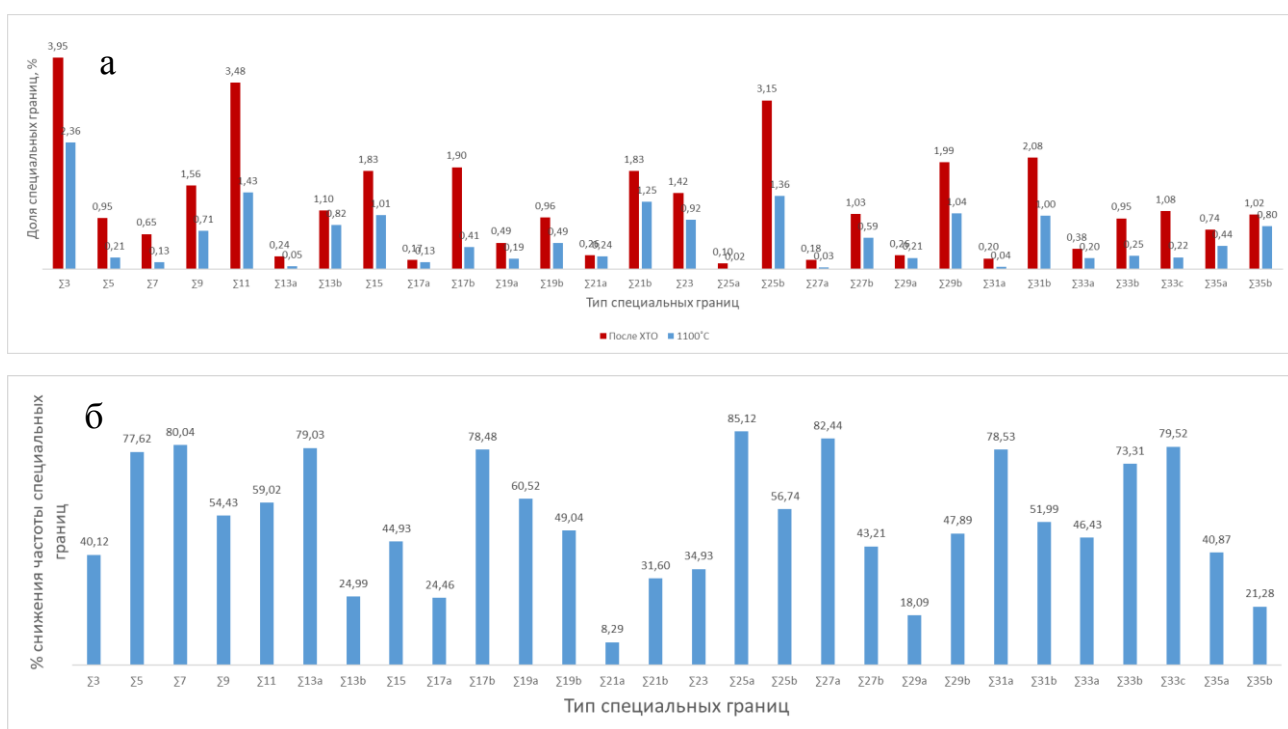


Рисунок 49 – Доля специальных границ различных типов в образце стали В_(+50 ppm N) после ХТО и после отжига до температуры 1100°C (а) и процент снижения доли специальных границ после отжига до 1100°C (б)

Как видно из рисунка 49, б, наибольшее снижение наблюдается для специальных границ типов Σ5, Σ7, Σ13a, Σ17b, Σ25a, Σ27a, Σ31a, Σ33b, Σ33c.

Сопоставление данных о специальных границах, соответствующих зернам θ-волокна, и наиболее интенсивно убывающих по мере отжига, показывает, что именно границы Σ33b, Σ27a и Σ17b, по которым зерна θ-волокна обладают преимуществом относительно других зерен в матрице первичной рекристаллизации, относятся к специальным границам, наиболее интенсивно

убывающим при отжиге ЭАС до температуры 1100°C. Снижение доли специальных границ $\Sigma 33b$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 17b$ составляет 73, 82 и 79% соответственно. Следовательно, именно специальные границы $\Sigma 33b$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 17b$ проявили высокую мобильность при отжиге образцов стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ до температуры 1100°C. Поэтому можно предположить, что теория специальных границ объясняет преимущество зерен с текстурой θ -волокна в нормальном росте при отжиге до 1100°C. Вместе с тем из рисунка 49 видно, что границы $\Sigma 9$ и $\Sigma 19a$, которые считаются соответствующими острому Госсу [29], и которые должны способствовать его росту, не проявили такую же высокую мобильность, как границы $\Sigma 33b$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 17b$. Из этого можно сделать вывод, что при неоптимальной температуре начала вторичной рекристаллизации (в данном случае ее повышении при избыточном азотировании) наибольшую мобильность проявляют не специальные границы, соответствующие зернам острого Госса, а другие специальные границы, например, соответствующие зернам с текстурой θ -волокна. Вследствие этого в текстуре вторичной рекристаллизации образца стали $B_{(+50 \text{ ppm N})}$ после отжига до температуры 1100°C наблюдаются зерна отклоненного Госса и ориентировок, отличных от текстуры Госса.

Таким образом, дополнительные эксперименты на образце стали В с повышенным содержанием азота показали, что при избыточном содержании азота повышается температура начала вторичной рекристаллизации, и в температурном диапазоне вторичной рекристаллизации для рассматриваемого образца наибольшую мобильность имели не специальные границы $\Sigma 9$ и $\Sigma 19a$, соответствующие острому Госсу, а другие специальные границы, вследствие чего в образце после отжига до температуры 1100°C наблюдается структура, состоящая из аномально выросших зерен отклоненного Госса и других ориентировок, а также крупные зерна, сформировавшиеся по механизму нормального роста. В результате повышения температуры начала вторичной рекристаллизации часть зерен с типичной текстурой первичной рекристаллизации ЭАС (θ -волокна, α' -волокна, в меньшей степени γ -волокна) успевает вырасти по механизму нормального роста до крупных размеров (>100 мкм). Нормальный рост этих зерен по наблюдениям,

сделанным в настоящем исследовании, происходит по направлению от поверхности к центру сечения листа ЭАС. Выявлено, что причиной преимущества зерен θ -волокна в нормальном росте является повышенная частота у этих зерен специальных границ $\Sigma 33b$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 17b$, которые продемонстрировали высокую мобильность при отжиге до температуры 1100°C.

5.3 Оценка магнитной индукции электротехнической анизотропной стали на основании остроты текстуры

Для прогнозирования свойств ЭАС и изучения механизмов вторичной рекристаллизации необходимо установить точную количественную связь между остротой текстуры, то есть, отклонениями по углам α , β и γ , и значениями магнитной индукции. В настоящем исследовании измерения остроты кристаллографической текстуры позволяют провести расчет магнитной индукции и сопоставить полученные значения с экспериментально измеренными значениями В800. Для образцов стали А и В, исследованных в настоящей работе, магнитная индукция равна соответственно 1,82 и 1,86 Тл по результатам измерений на однополосковом тестере. Эти данные согласуются с измерениями остроты текстуры для данных образцов, согласно которым для стали А наблюдаются более сильные отклонения по всем углам (пункт 6.1).

Для образцов стали А и В, а также нескольких дополнительных образцах ЭАС после физического моделирования, на основании значений углов α , β и γ в настоящем исследовании вычислена магнитная индукция, и полученные в результате расчета значения сопоставлены с результатами экспериментальных измерений. Был проведен анализ описанных в литературе способов расчета магнитной индукции и на их основании предложена своя формула, которая дает близкие к экспериментальным значения ($R^2=0,93$). Подробное описание

предложенной формулы и сравнение с экспериментальными данными и результатами расчетов по формулам из литературы приведены в публикации [109].

В литературе приводятся различные формулы расчета магнитной индукции на основании углов α , β и γ . В работе [6] приведена формула (11) для определения магнитной индукции на основании параметров остроты текстуры:

$$B = \frac{B_s}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad (11)$$

где B_s – индукция насыщения, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – направляющие косинусы углов между направлениями легкого намагничивания и направления прокатки.

Как отмечают сами авторы, расчет направляющих косинусов проводился различными способами в разных источниках, и это приводило к разногласиям в расчетах. Авторы предлагают свои формулы для направляющих косинусов, и на их основании выводят следующую формулу (12) для расчета магнитной индукции на основании углов α и β при условии, что $\gamma \approx 45^\circ$:

$$B = \frac{B_s}{\cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos \alpha \sin \beta + \sin \alpha + |\cos \alpha \sin \beta - \sin \alpha|)} \quad (12)$$

Авторы [6] не приводят сравнения экспериментальных данных и расчетных с использованием предложенной формулы.

Формулу (12) использовали в работе [110], где авторы отметили, что полученные по ней значения снижены относительно экспериментально измеренных на величину, достигающую около 0,1 Тл (из анализа приведенных в работе графиков). В работе [111] также было отмечено снижение расчетных значений по формуле (11) относительно экспериментальных, причем также значительное – порядка 0,1 Тл.

Аналогичную формулу с некоторыми изменениями использовали в работе [112]:

$$B = \frac{B_s}{\cos \alpha \cos \beta + \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos \alpha \sin \beta + |\cos \alpha \sin \beta - \sin \alpha|)} \quad (13)$$

Авторы [112] не сравнивали экспериментальные значения с расчетными.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений проводилось в работе [39], однако авторы данного исследования использовали несколько различных модификаций формулы расчета магнитной индукции:

$$J_{800} = a_1 \cos(a_2\alpha + a_3\beta) \quad (14.1)$$

$$J_{800} = \frac{a_1}{\cos(a_2\alpha + a_3\beta) + \sin(a_2\alpha + a_3\beta)} \quad (14.2)$$

$$J_{800} = \frac{a_1}{(\cos(a_2\alpha + a_3\beta))^2 + \sqrt{2}\sin(a_2\alpha + a_3\beta)} \quad (14.3)$$

$$J_{800} = a_1 - a_2\alpha + a_3\beta \quad (14.4)$$

где a_1 – магнитная индукция насыщения, которую авторы принимают разной в разных уравнениях (от 1,90 до 2,03 Тл), а a_2 и a_3 – некоторые коэффициенты, которые авторы подобрали для каждого из уравнений. Таким образом, уравнения из работы [39] являются хотя и основанными на классической формуле, но включают в себя эмпирические коэффициенты. В работе [39] не учитывается в расчетах угол γ , который не оказывает значительного влияния на значения магнитной индукции.

Из показанных примеров вычисления магнитной индукции на основании углов α , β и, в редких случаях, угла γ , очевидно, что классический подход не дает хорошего совпадения с экспериментальными значениями, а альтернативные методы являются эмпирически подобранными для конкретного случая. Причиной несоответствия расчетных и экспериментальных данных может быть недостаточность данных, используемых в формулах (11-14). Все приведенные формулы учитывают только абсолютные средние значения углов α и β (иногда и γ), но важную роль также играет распределение этих углов. В работе [113] показано, что магнитная проницаемость напрямую коррелирует со значениями среднего отклонения угла α . Авторы не приводили никаких формул для количественного описания данной зависимости, но продемонстрировали иллюстрирующий ее график. Это наблюдение позволяет предположить, что при расчете магнитной индукции необходимо учитывать значения отклонений от средних величин углов α и β . Однако ни в одной приведенной в литературе формуле распределение углов α и β не учитывается ни в какой форме.

В настоящем исследовании предлагается формула (15), основанная на классической формуле (11), но дополненная значениями стандартных отклонений углов α и β .

$$B = \frac{B_s}{\cos\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)} - 0.27 \times \sigma_{\alpha,\beta} \quad (15.1)$$

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)}{2} \quad (15.2)$$

где B_s – индукция насыщения, равная 2,03 Тл, α и β – углы отклонения кристаллической решетки от идеальной текстуры Госсса, σ_α и σ_β – стандартное отклонение угла α и β в радианах, соответственно.

Для проверки сходимости значений, полученных по формуле (15), с экспериментальными значениями, был проведен анализ остроты текстуры на 3 образцах помимо образцов стали А и В, описанных в разделе 6.1. Таким образом, сходимость была проверена на 5 образцах. На рисунке 50 показаны результаты расчета магнитной индукции по формуле, предложенной в настоящем исследовании, формулам, приведенным в работах [6] и [39] (формула b в работе [39]), и экспериментально полученные значения магнитной индукции.

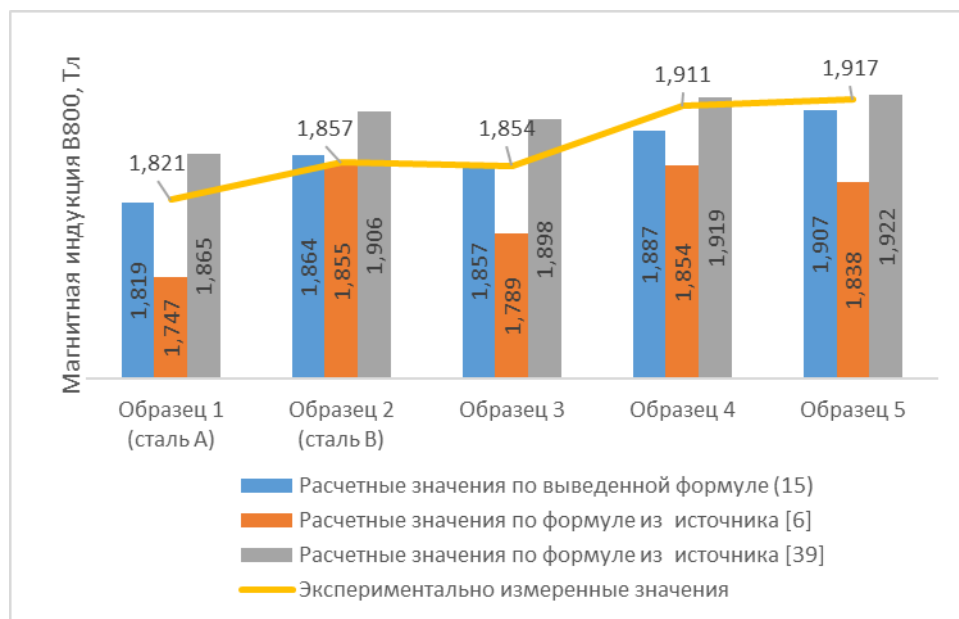


Рисунок 50 – Сравнение расчетных значений магнитной индукции (по формуле, предложенной в настоящем исследовании, и формулам из работ [6] и [39]) и экспериментально измеренных значений магнитной индукции

Рисунок 50 показывает, что предложенная в настоящем исследовании формула для расчета магнитной индукции с учетом стандартного отклонения величин α и β дает лучшее совпадение с экспериментальными значениями ($R^2=0,93$) по сравнению с формулами, приведенными в работах [6] и [39] ($R^2=0,59$ и $R^2=0,87$ соответственно).

5.4 Исследование доменной структуры в ЭАС после вторичной рекристаллизации

Предложенная в настоящей работе методика исследования остроты текстуры в ЭАС после вторичной рекристаллизации, описанная в главе 2, позволяет также исследовать доменную структуру. Известны некоторые исследования [114], [115], предлагающие визуализировать домены в электротехнических сталях с помощью детектора впередотраженных электронов (FSD), которыми часто оснащены детекторы EBSD. Возможность такого исследования основана на существовании магнитного контраста 2 типа, который заключается в том, что электроны, которые рассеиваются на образце, меняют траекторию рассеивания в зависимости от внутреннего магнитного поля доменных областей. Это физическое явление делает возможным исследование доменов методом EBSD, но анализ осложняется высокими требованиями к подготовке образцов для исследования методом EBSD. Большинство способов пробоподготовки (механическая шлифовка) либо вносят наклеп в приповерхностную область, либо вносят отклонения в геометрию образца. В указанных выше работах предлагается проводить вибрационную полировку образцов в течение 6 и более часов.

Методика, предлагаемая в настоящем исследовании для оценки остроты текстуры ЭАС после вторичной рекристаллизации, позволяет подготовить поверхность образцов к анализу методом EBSD без внесения отклонений в геометрию образца. Но также метод электрополировки без предшествующей

шлифовки позволяет избежать внесения механических напряжений в образец, и поэтому хорошо подходит для исследования доменной структуры образцов.

На рисунке 51 приведены примеры визуализации доменов на FSD-детекторе после описанной в главе 2 подготовки образцов методом электрополировки. Приведенная на рисунке 51, а доменная структура наблюдалась на образце стали В после отжига с прерыванием при 1080°C, как описано в главе 2. Помимо доменной структуры, на рисунке 51, б показана карта EBSD, снятая на том же участке, что и показанные на рисунке 51, а домены, и представлена визуализация ориентировки кристаллической решетки с данным зерне.

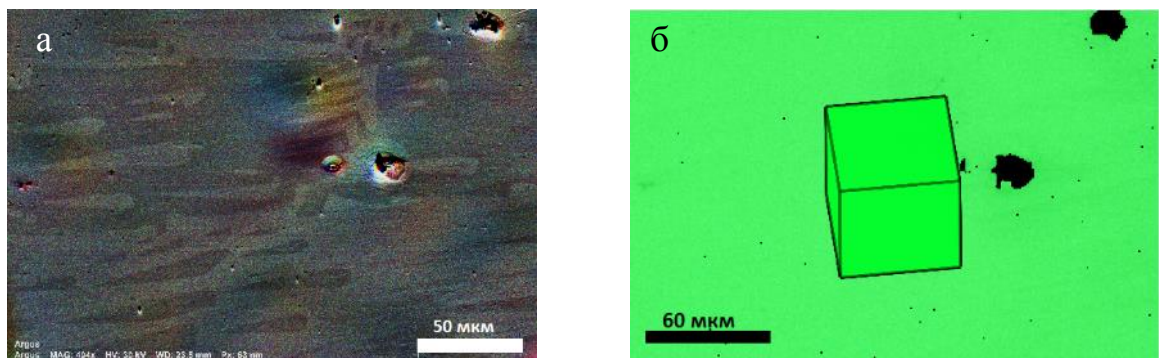


Рисунок 51 – Пример визуализации доменной структуры в плоскости прокатки образца ЭАС (а) и карта EBSD соответствующей области (б)

Из рисунка 51 видно, что в приповерхностной области образца ЭАС стали В, отожженного до 1080°C, наблюдаются ланцетные домены, а также доменная структура, называемая «структурой гребенки». Появление ланцетных доменов обусловлено тем, что электрополировка проводилась не на большую глубину относительно поверхности, а доменная структура в приповерхностной области состоит именно из ланцетных доменов [6]. При необходимости наблюдать домены на большей глубине от поверхности можно увеличить количество циклов электрополировки. Направление оси доменов совпадает с углом α отклонения оси $\langle 001 \rangle$ кристаллической решетки железа от направления прокатки.

Предложенная методика исследования доменной структуры и подготовки образцов для этого исследования позволяет наблюдать домены на любой глубине

от поверхности, не внося никаких механических напряжений в образец и не затрачивая значительное время на пробоподготовку.

Выводы по главе 5

1. Показано, что повышение содержания олова приводит к уменьшению размера зерна в ЭАС после вторичной рекристаллизации и появлению в текстуре посторонних ориентировок, отличных от текстуры Госса.

2. Установлен механизм появления зерен посторонних ориентировок в текстуре вторичной рекристаллизации ЭАС:

1) Зерна, не поглощённые аномально растущими зернами при вторичной рекристаллизации, относятся к ориентировкам α' -волокна, наиболее интенсивного в текстуре первичной рекристаллизации, и θ -волокна. Были проверены теории соответствия высокоэнергетических ($20 < \Delta\theta < 45^\circ$) и специальных границ этим кристаллографическим ориентировкам, и было показано, что непоглощенные зерна не имеют повышенной доли по низкоэнергетическим или низкоэнергетическим специальным границам в структуре вторичной рекристаллизации, то есть, их поглощение затруднено не по причине низкой мобильности границ этих зерен. Поэтому для объяснения возникновения непоглощенных зерен предлагается следующий механизм: зерна с текстурой α' -волокна и θ -волокна имеют преимущество в ускоренном росте на начальных этапах высокотемпературного отжига, вследствие этого успевают достичь крупных размеров к моменту начала вторичной рекристаллизации, и их поглощение аномально растущими зернами Госса становится энергетически невыгодным. Также известно, что зерна α' -волокна при их большом размере затрудненно поглощаются аномально растущими зернами отклоненного Госса, а в текстуре исследуемого образца наблюдается большое количество зерен отклоненного Госса. Выявлено, что для зерен с текстурой θ -волокна их преимущество в нормальном росте основывается на

повышенной доле специальных границ $\Sigma 33b$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 17b$, которые по результатам исследования демонстрируют повышенную мобильность при высокотемпературном отжиге ЭАС.

2) Зерна, аномально выросшие при вторичной рекристаллизации, но отличные от текстуры Госса, принадлежат в основном к отклоненному Госсу и текстурной компоненте $\{112\}\langle 110\rangle$. Данная текстурная компонента имеет высокомобильную (специальную и вместе с тем высокоугловую) границу с зернами ориентировки $\{111\}\langle 112\rangle$, которые преобладают в текстуре первичной рекристаллизации. Поэтому аномальный рост этих зерен объясняется именно преимуществом в частоте высокомобильных границ.

3. В рамках исследования разработана методика анализа остроты текстуры вторичной рекристаллизации, которая позволяет оценивать углы отклонения от идеального положения Госса с минимальной погрешностью, вносимой при измерении. Преимуществом методики является возможность наблюдения доменной структуры в плоскости прокатки. Показано наличие ланцетных доменов в приповерхностной области ЭАС после вторичной рекристаллизации.

4. Предложена формула для расчета магнитной индукции на основании параметров остроты текстуры ЭАС. Формула, выведенная в настоящем исследовании, дает наилучшее совпадение расчетных значений магнитной индукции с экспериментальными ($R^2=0,93$) по сравнению с известными из литературных данных формулами ($R^2=0,59$ и $R^2=0,87$).

Глава 6. Влияние сегрегационных эффектов на процессы окисления и азотирования в электротехнических анизотропных сталях

6.1 Влияние легирования оловом на диффузионные процессы при химико-термической обработке ЭАС

Особенностью легирования ЭАС элементами, склонными к сегрегации на границах раздела фаз и на поверхности, является тот факт, что эти элементы влияют на разнообразные структурные характеристики материала, причем в каких-то аспектах влияние может быть положительным, а в других – отрицательным. Выше было рассмотрено влияние легирования оловом на формирование текстуры в ЭАС на различных переделах. Однако необходимо также учитывать, что олово также влияет на формирование поверхности и диффузионные процессы, то есть, на протекание процессов обезуглероживания и азотирования.

Этап обезуглероживания и азотирования, то есть, химико-термической обработки (ХТО), влияет и на формирование поверхности, и на формирование структурных характеристик и ингибиторной фазы перед ВТО, поэтому необходимо оценить влияние сегрегационных эффектов на процессы, протекающие на этом этапе.

Основной целью процесса ХТО является удаление излишнего углерода и введение дополнительного азота для формирования приобретенного ингибитора. Побочным эффектом также является обогащение приповерхностного слоя кислородом вследствие окислительного процесса на этапе обезуглероживания. Кислород участвует в формировании зоны внутреннего окисления, которая будет подробнее изучена в следующем пункте.

В настоящем исследовании было проведено сравнение характеристик ЭАС с различными содержаниями олова после ХТО. Так, было проведено сравнение такой характеристики, как глубина зоны внутреннего окисления на образцах ЭАС

стали А с 3 различными содержаниями олова (сталь А без олова, сталь А со сниженным содержанием олова, сталь А со стандартным повышенным содержанием олова), которые подробнее описаны в пункте 2.1.

На рисунке 52 показаны данные измерения глубины ЗВО в стали А с различными содержаниями олова.

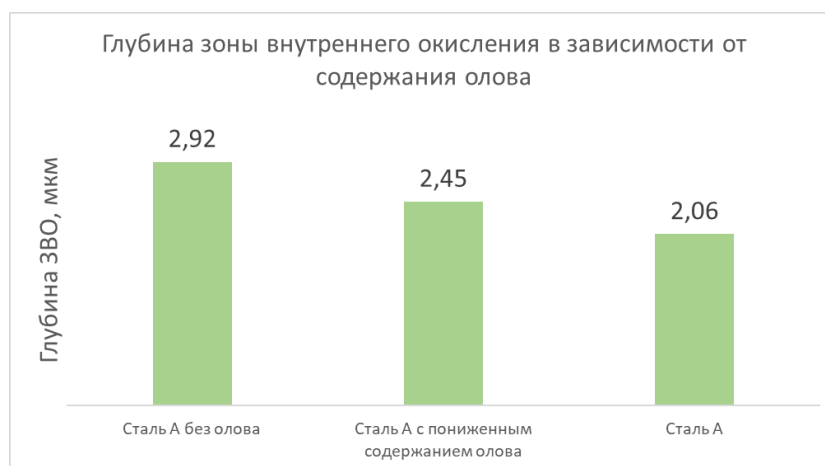


Рисунок 52 – Зависимость глубины зоны внутреннего окисления от содержания олова в стали В

Как видно из данных на рисунке 52, по мере повышения содержания олова в стали А снижается глубина зоны внутреннего окисления. Олово может снижать содержание кислорода после ХТО и уменьшать глубину ЗВО, поскольку, предположительно, сегрегируется на поверхности и границах раздела фаз в приповерхностной области ЭАС. Гипотезы о сегрегации олова в ЭАС будут проверены далее в разделах 6.1 и 6.2.

Для изучения сегрегации олова и распределения азота после ХТО была проведена оценка содержания этих элементов в приповерхностной области методом РФЭС. Данные исследования были ранее приведены в публикации [116]. Как и в предыдущих главах, исследование проводилось на образцах ЭАС с различным химическим составом: сталь А с высоким содержанием олова (0,05-0,1% (масс.)) и низким содержанием хрома (<0,05% (масс.)) и сталь В со средним содержанием олова (<0,05% (масс.)) и высоким содержанием хрома (0,10-0,15%

(масс.)). На рисунке 53 приведены спектры по олову на разных глубинах, полученные для сталей А и В. Как видно из рисунка 53, только для стали с повышенным содержанием олова на поверхности наблюдается пик интенсивности по олову, причем на расстоянии 25 и 50 нм от поверхности этот пик уже отсутствует. В стали В со сниженным содержанием олова интенсивность по данному элементу находится на уровне шума. Данные РФЭС показывают, что олово не образует соединений, а находится на поверхности в чистом виде.

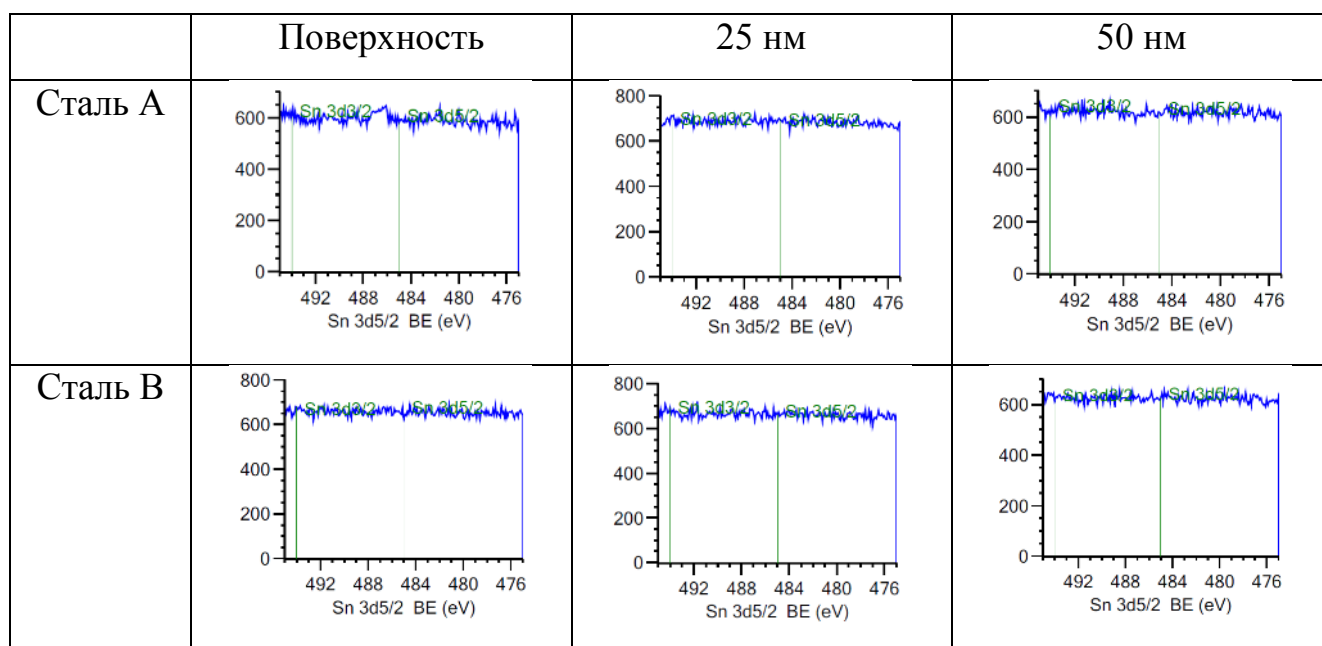


Рисунок 53 – Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывающие интенсивность сигнала по олову на различных расстояниях от поверхности для сталей А и В

На рисунке 54 приведены спектры РФЭС по содержанию азота. Как видно из рисунка 54, в стали А с повышенным содержанием олова интенсивность сигнала по азоту ниже, и сигнал значительно снижается на глубине 50 нм от поверхности. В стали В интенсивность сигнала азота в целом выше и не снижается по мере удаления от поверхности. По данным РФЭС азот образует соединение Si_3N_4 , однако непосредственно на поверхности в стали А наблюдается соединение CrN .

Анализ данных РФЭС показывает, что повышенное содержание олова влияет на концентрацию азота в приповерхностном слое после азотирования. Сегрегация

олова на поверхности, которая была также показана методом РФЭС, препятствует проникновению азота в матрицу металла. Другим фактором, замедляющим процесс азотирования, может быть сегрегация олова на границах раздела фаз. Эта гипотеза будет подробнее исследована в разделе 6.2.

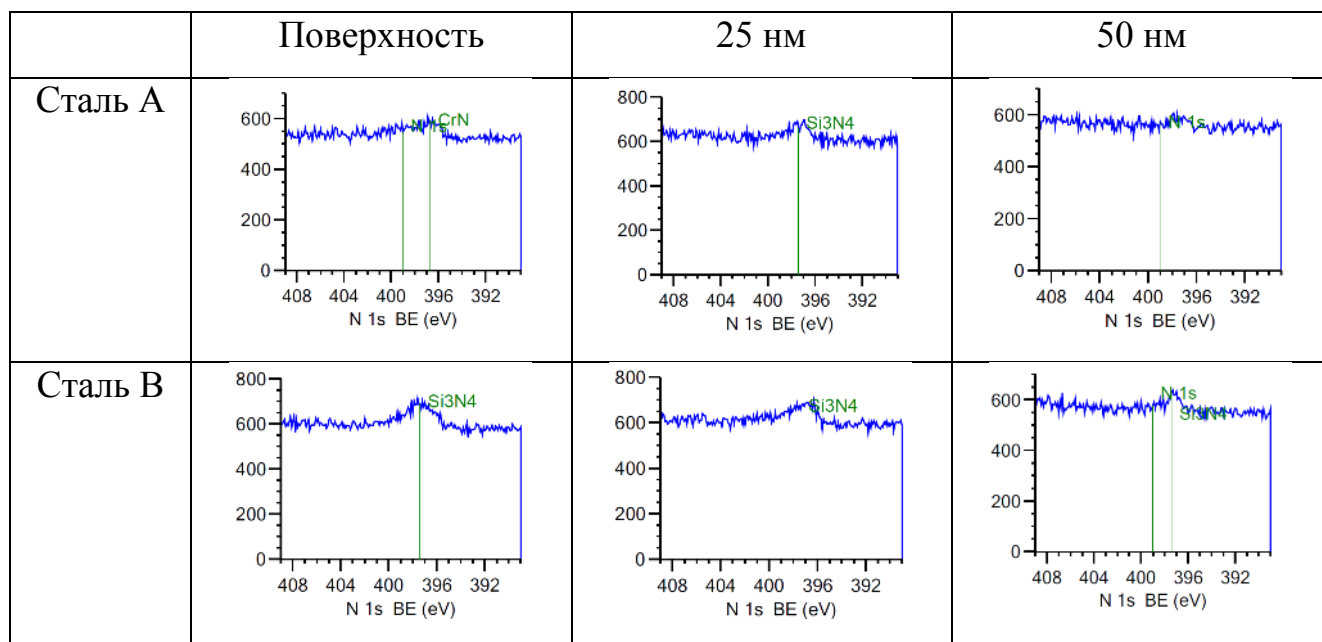


Рисунок 54 – Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывающие интенсивность сигнала по азоту на различных расстояниях от поверхности для сталей А и В

6.2 Влияние легирования оловом на свойства зоны внутреннего окисления в процессе обезуглероживания и азотирования

6.2.1 Фазовый и химический состав соединений в зоне внутреннего окисления ЭАС с различными содержаниями олова

Как было показано в главе 1 [11], сформированная в процессе ХТО зона внутреннего окисления (ЗВО) содержит оксиды, которые при

высокотемпературном отжиге, вступают в реакцию с оксидом магния и таким образом участвуют в формировании грунтового слоя. Морфология ЗВО и соотношение различных оксидов оказывают влияние на качество формирующегося впоследствии грунтового слоя. Как было показано в работе [69], олово влияет на формирование ЗВО и на качество грунтового слоя, однако этому вопросу посвящено мало исследований. Поэтому необходимо определить, какова зависимость между легированием оловом и строением зоны внутреннего окисления, а также каким механизмом объясняется эта зависимость. Результаты исследования, описанного в этом пункте, приведены в публикации [117].

Подробное исследование морфологии, фазового и химического состава ЗВО проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 55 показаны ламели, изготовленные для сталей А и В.

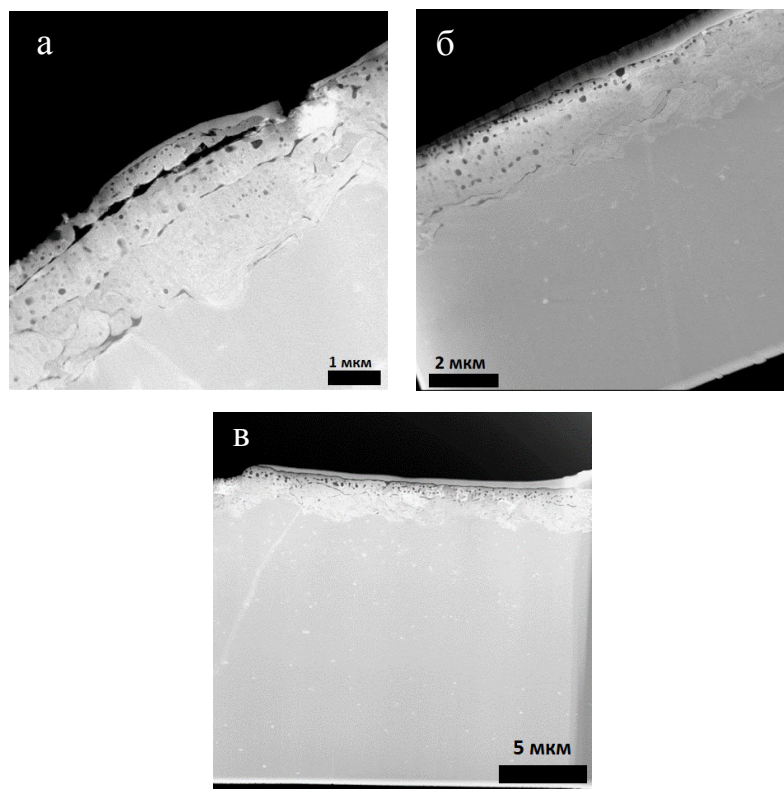


Рисунок 55 – Общий вид ламелей, изготовленных для исследования ЗВО методом просвечивающей электронной микроскопии, из стали А (а, б), стали В (в)

Из рисунка 55 видно, что морфология ЗВО на образцах сталей А и В соответствует классическому представлению о строении ЗВО: область вблизи поверхности состоит из сферических оксидов, затем идет слой ламеллярных оксидов.

Основной интерес для исследования представляет изучение фазового состава сферических и ламеллярных оксидов на поверхности материала и в пределах зоны внутреннего окисления. Прикладная польза подобных исследований заключается в том, что понимание строения зоны внутреннего окисления позволит проанализировать влияние характеристик ЗВО на качество грунта, который впоследствии формируется при участии оксидов ЗВО, как указано в главе 1. Существует небольшое количество исследований, посвященных исследованию химического и фазового состава оксидов в ЗВО. В основном идентификация оксидов проводится методами инфракрасной спектроскопии или электрохимических методов с последующим применением спектроскопии, как показано в работах [66], [118]. Однако перечисленные химические методы не показывают распределения различных соединений в структуре ЗВО. В работах [68], [119] было проведено исследование строения оксидов методом просвечивающей микроскопии.

В рамках данного исследования был проведен анализ фазового и химического состава соединений в ЗВО. Исследование фазового состава проводилось методами дифракционного анализа, идентификации Фурье-преобразований изображений кристаллической решетки в прямом разрешении и данных ЭДС-анализа.

При расшифровке дифракционных картин и Фурье-преобразований было необходимо определить, с какими соединениями сравнивать полученные значения параметров кристаллической решетки. В настоящем исследовании, помимо оксидов Fe_2SiO_4 и SiO_2 , которые образуются в ЗВО по классическим представлениям, было проверено наличие других фаз, существование которых термодинамически вероятно.

В работе [120] было проведено термодинамическое моделирование оксидов, образующихся в сплаве железа с 1%Si и 0,01-3,01%Mn. Согласно полученным данным, при повышении содержания кремния в системе повышается вероятность протекания реакций с образованием групп $-\text{SiO}_3$. При отношении Si/Mn от 2 до 10 область сосуществования фаз SiO_2 и MeSiO_3 стабильна при низком окислительном потенциале, при его возрастании стабильны соединения MeSiO_3 и MeSiO_4 , затем MeO и MeSiO_4 , затем MeO . Это согласуется с данными в работе [118], где авторы предполагают, что в ЭАС с 3% кремния $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ образуется при низких значениях окислительного потенциала.

В работе [118] авторы предполагают, что образование оксидов в ЭАС с 3% кремния при температуре 850°C происходит в следующей последовательности: Fe_2SiO_4 , FeSiO_3 , MnSiO_3 (Mn_2SiO_4).

Необходимо также учитывать, что в стали А, и, в большей степени, в стали В, содержится значительное количество хрома, поэтому соединения с хромом также рассматривались при расшифровке дифракционных картин.

Исходя из приведенных выше литературных данных, в настоящем исследовании дифракционные картины или результаты Фурье-преобразования, полученные с изображений в высоком разрешении, сравнивались с теоретическими параметрами для следующих соединений:

1) Фаялит Fe_2SiO_4 , кристаллическая решетка имеет орторомбическую симметрию, символ группы – $P bnm$, как и для соединения $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_4$.

2) Ортоферросилит FeSiO_3 имеет орторомбическую симметрию, группа $P bca$, $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, принадлежит к пироксеновой группе. Низкотемпературная модификация ферросилита – клиноферросилит – имеет моноклинную симметрию, группа $P 2_1/c$ [121].

3) Ортосиликат хрома Cr_2SiO_4 имеет орторомбическую симметрию, группа $F d d d :2$.

4) MnSiO_3 имеет моноклинную симметрию, группа $P 1 21/c 1 \left(\frac{2}{m}\right)$, если относится к минералам пироксенового типа (пироксмангит), и триклинную симметрию ($P -1$), если он находится в форме родонита.

5) Cr_2MnO_4 и $\text{Cr}_{1.5}\text{MnO}_4$ имеют кубическую симметрию, параметр решетки 8.436 и 8.479 соответственно.

Разные типы соединений преимущественно образуются в различных областях ЗВО. Так, на поверхности ЭАС наблюдается несплошная пленка соединений, показанная на рисунке 56.

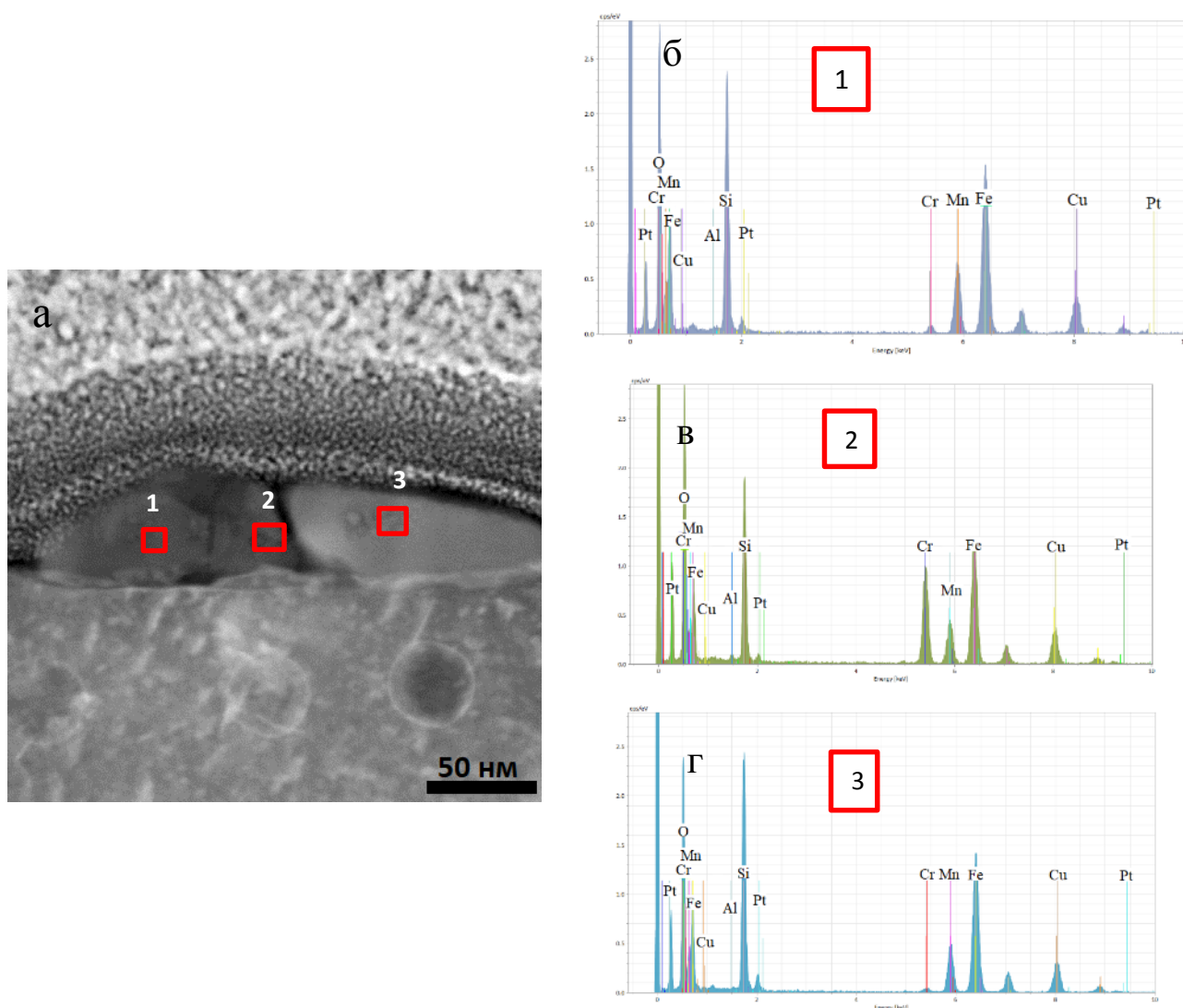


Рисунок 56 – Фрагмент поверхности образца В (а), спектры ЭДС с областей, выделенных на рисунке а (б-г)

На рисунке 56 приведены спектры ЭДС, полученные с этих соединений. Спектры показывают, что соединения на поверхности состоят из кремния, кислорода, железа, а также марганца и хрома. Предположительно, на поверхности повышена концентрация марганца и хрома, и эти элементы встраиваются в соединения железа, кремния и кислорода, частично замещая железо.

Для получения полной картины, помимо спектров ЭДС был проведен анализ соединений на поверхности методом дифракции. Примеры дифракционных картин и результатов идентификации приведены на рисунке 57. Метод дифракции показал в основном наличие соединений Fe_2SiO_4 или FeSiO_3 , а также MnSiO_3 . Вместе с данными ЭДС, где помимо пиков железа, кремния и кислорода присутствуют пики марганца, эти наблюдения подтверждают выдвинутое выше предположение, что марганец встраивается в фаялит и ферросилит, образуя непрерывный ряд соединений с различной степенью замещения железа марганцем. Кристаллическая решетка фаялита и ферросилита при этом не меняется, поэтому расшифровка дифракционных картин показала в основном соединения Fe_2SiO_4 или FeSiO_3 . Образование соединений $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ уже наблюдалось ранее в работе [119].

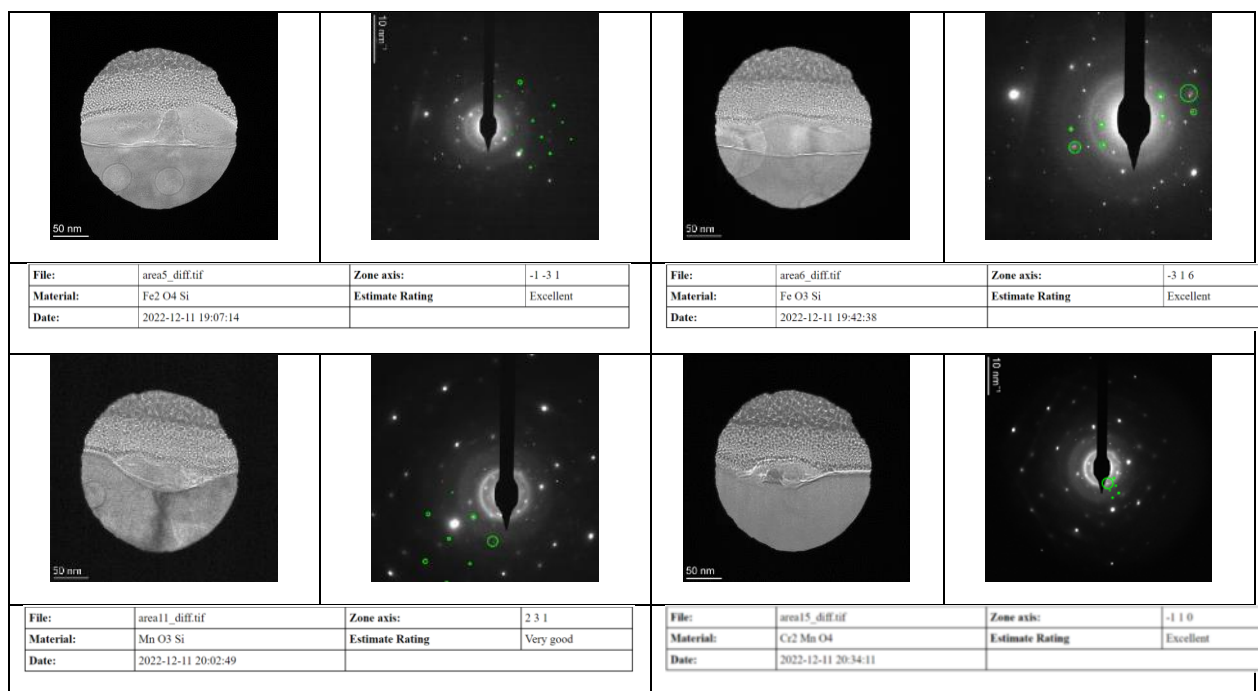
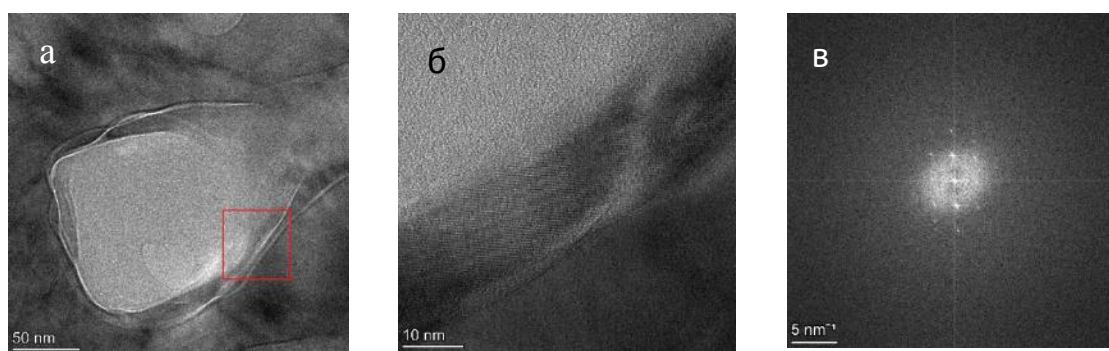


Рисунок 57 – Идентификация соединений, наблюдаемых на поверхности образцов стали В

Новым наблюдением является наличие на поверхности соединений Cr_2MnO_4 . На рисунке 57 показан пример того, что в соединение на поверхности может встроиться Cr_2MnO_4 . Судя по тому, что рефлексы, расшифрованные как Cr_2MnO_4 являются менее интенсивными и их меньше, чем рефлексов от основной решетки, можно предположить, что Cr_2MnO_4 является небольшим по размеру вкраплением в каком-либо типичном оксиде на поверхности.

Оксиды в пределах ЗВО, расположенные в матрице, могут отличаться по фазовому составу и строению от оксидов, наблюдаемых на поверхности ЭАС после ХТО. В настоящем исследовании было сделано наблюдение, что зачастую оксиды в ЗВО имеют строение, в котором центральная часть оксида представляет собой аморфный оксид кремния, а оболочка состоит из соединений ряда $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$. На рисунке 58 представлен пример подобной структуры оксидов. На рисунке 58, а показано изображение комплексного оксида в светлом поле. Красным выделен участок, с которого было получено изображение кристаллической решетки в прямом разрешении (рисунок 58, б).



File:	area22_4_fft.tif	Zone axis:	-3 -1 2
Material:	Fe2 O4 Si	Estimate Rating	Excellent
Date:	2022-12-12 14:23:47		

Рисунок 58 – Изображение комплексного оксида в зоне внутреннего окисления ЭАС (а), изображение кристаллической решетки оксида, формирующего оболочку, в прямом разрешении (б), Фурье-преобразование изображения в прямом разрешении и его расшифровка

(в)

Как видно из рисунка 58, б, более светлая центральная часть является аморфной, а оболочка имеет кристаллическое строение. На рисунке 58, в показано Фурье-преобразование изображения в прямом разрешении и его расшифровка. Оболочка оксида состоит из фаялита Fe_2SiO_4 .

Помимо описанного выше наблюдения об оболочке фаялита вокруг оксида кремния, было выявлено, что часто оболочку формирует соединение MnSiO_3 . На рисунке 59 показан оксид в ЗВО, состоящий из светлой центральной части и светло-серой оболочки (рисунок 59, а). На рисунке 59, б показана в режиме STEM верхняя область оксида, а на рисунке 59, в показан спектр ЭДС с этой области, где наиболее интенсивными пиками являются марганец, железо, кремний и кислород.

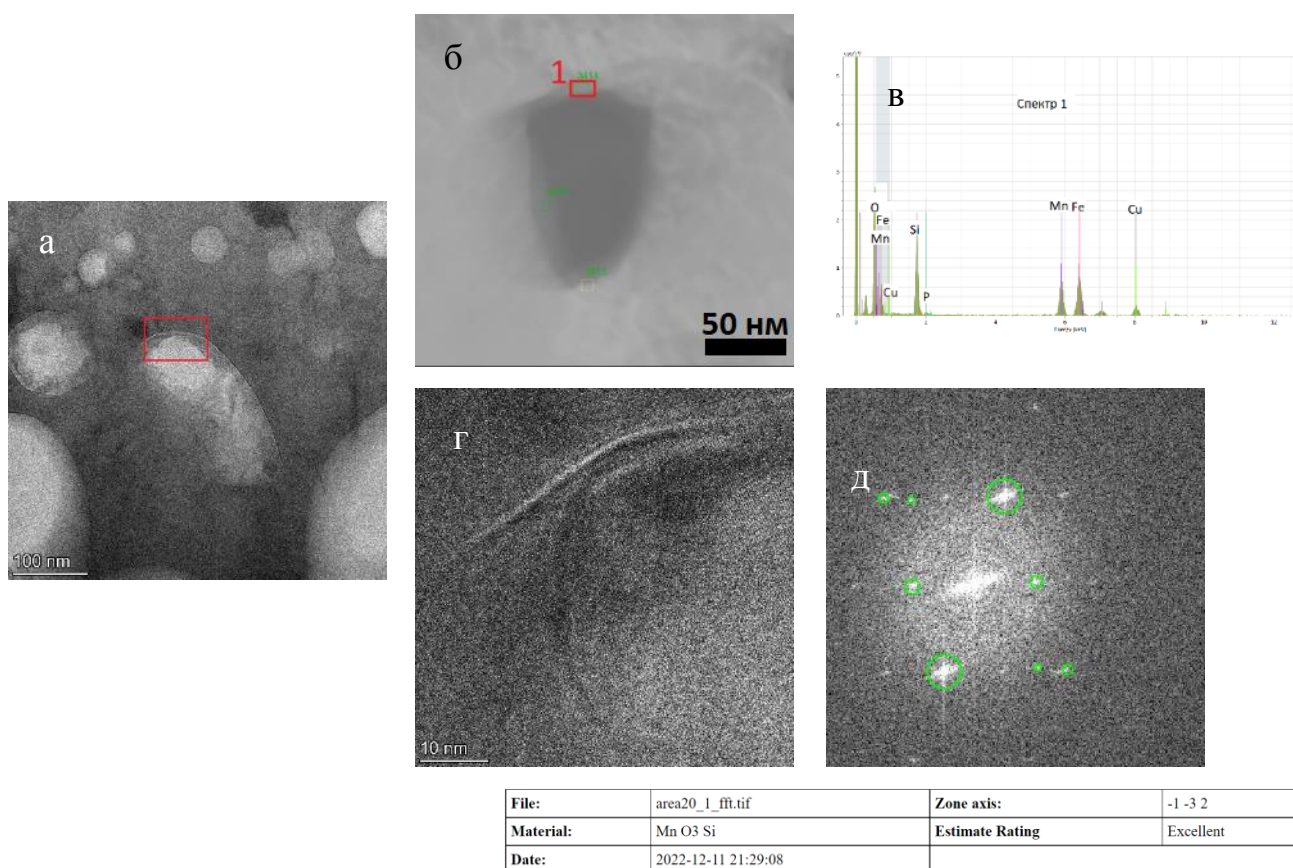


Рисунок 59 – Идентификация соединений в пределах зоны внутреннего окисления в образцах стали В: общий вид комплексного оксида в зоне внутреннего окисления ЭАС (а), область снятия спектра (б), спектр ЭДС (в), изображение оболочки оксида в прямом разрешении (г), Фурье-преобразование изображения в прямом разрешении и его расшифровка (д)

На рисунке 59, г показано изображение того же участка и кристаллической решетки в прямом разрешении, а на рисунке 59, д – Фурье-преобразование полученного изображения и расшифровка Фурье-преобразования. Анализ изображения в прямом разрешении показал, что оболочку вокруг светлого сферического аморфного оксида образует соединение MnSiO_3 .

Из показанных выше примеров можно сделать вывод, что ЗВО состоит в основном из аморфных оксидов, оболочку которых составляют соединения $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$ и $(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_3$.

Ранее не была исследована возможность образования соединений с хромом в зоне внутреннего окисления ЭАС. В стали В с повышенным содержанием хрома были найдены хромсодержащие соединения, которые формируются на границе других оксидов и продолжают свой рост в направлении вглубь оксида. На рисунке 60 показан пример двух исследованных хромсодержащих соединений, расположенных в пределах оксида в ЗВО. Методом ЭДС было выявлено наличие хрома: на рисунке 60, а показано изображение оксида с двумя расположенными в нем соединениями меньшего размера (выделены красным). На рисунке 60, б, в показаны спектры ЭДС с этих соединений. В спектрах пик хрома является основным, также наблюдаются кремний, кислород, железо, марганец. Расчет стехиометрии соединения на основании данных ЭДС затруднен тем, что в спектре присутствуют пики железа от матрицы и меди от сеточки, на которой закреплен образец.

Для дальнейшего анализа была проведена идентификация фазового состава двух изучаемых соединений. Для идентификации был выбран метод анализа Фурье-преобразования изображения кристаллической решетки в прямом разрешении. На рисунке 60, г показано изображение участка с хромсодержащими соединениями в режиме светлого поля, на рисунке 60, д, е – изображения кристаллической решетки каждого из соединений в прямом разрешении, а также Фурье-преобразования изображений кристаллической решетки и их расшифровка.

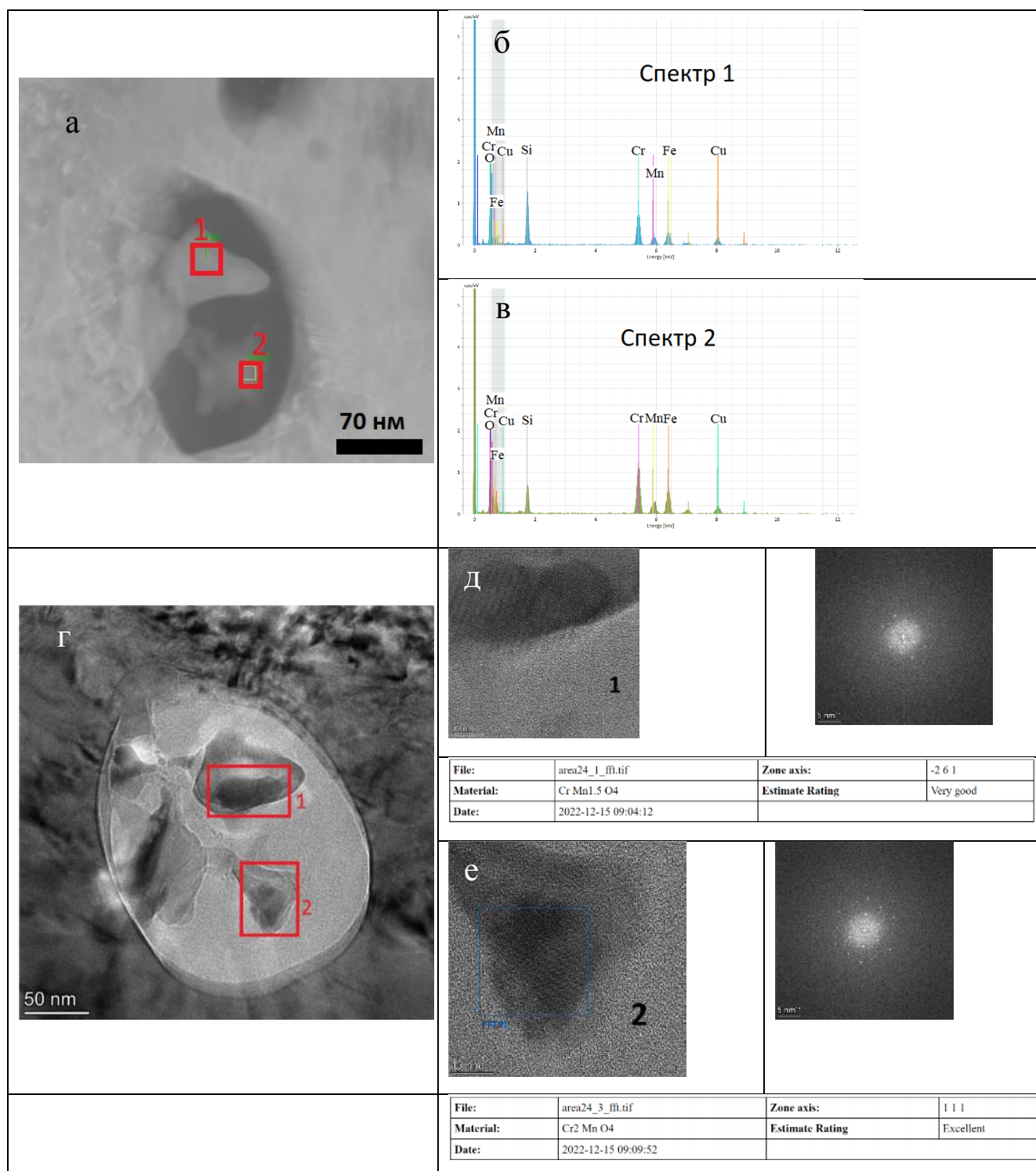


Рисунок 60 – Участок оксида с вкраплениями хромосодержащих соединений, изображения в режиме STEM (а) и Bright Field (г), спектры EDS, полученные с выделенных хромосодержащих соединений (б, в), и расшифровка Фурье-преобразований, построенных из изображений хромосодержащих соединений в прямом разрешении (д, е)

Как видно из рисунка 60, д, е, хромсодержащие соединения принадлежат к соединениям $\text{Cr}_2\text{MnO}_4/\text{Cr}_{1,5}\text{MnO}_4$.

На рисунке 61 представлена схема распределения фаз в оксидах ЗВО, составленная на основании описанных выше исследований.

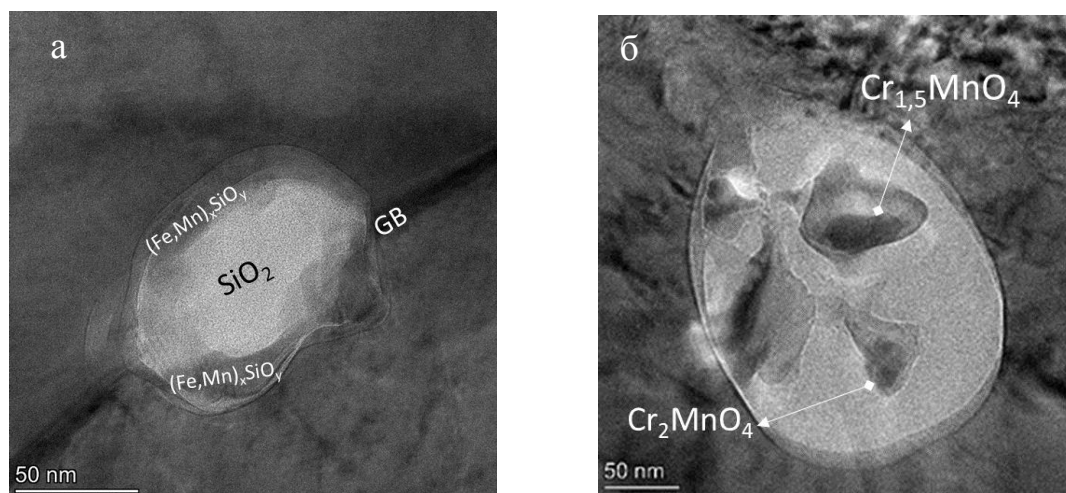


Рисунок 61 – Распределение фаз в комплексном оксиде зоны внутреннего окисления ЭАС (а) и расположение хромсодержащих соединений в пределах оксидов зоны внутреннего окисления ЭАС (б)

В рамках проведенного в работе исследования при наборе статистики по идентификации соединений для стали А было исследовано 20 соединений, для стали В – 22 соединения. В таблице 2 показано количество идентификаций каждой из описанных выше фаз для сталей А и В.

Таблица 2 – Результаты идентификации соединений в ЗВО

	Количество идентификаций каждой фазы						
	Fe_2SiO_4	FeMnSiO_4	clino- FeSiO_3	ortho- FeSiO_3	Пироксмангит MnSiO_3	Родонит MnSiO_3	Fe_2MnO_4
Сталь А	4	9	3	1	3	0	0
Сталь В	2	5	6	2	1	5	1

6.2.2 Влияние олова на протекание фазовых превращений в процессе химико-термической обработки

Детальное исследование структуры приповерхностного слоя образцов сталей показало, что в стали А с повышенным содержанием олова наблюдается слой наноразмерных зерен на глубине до 500 нм от поверхности. Это наблюдение было подтверждено на трех различных ламелях, изготовленных из трёх образцов стали А.

На рисунке 62 показаны приповерхностные области в сталях А и В. Как видно из рисунка 62, наноразмерные зерна могут быть как равноосными, так и вытянутыми вдоль плоскости прокатки.

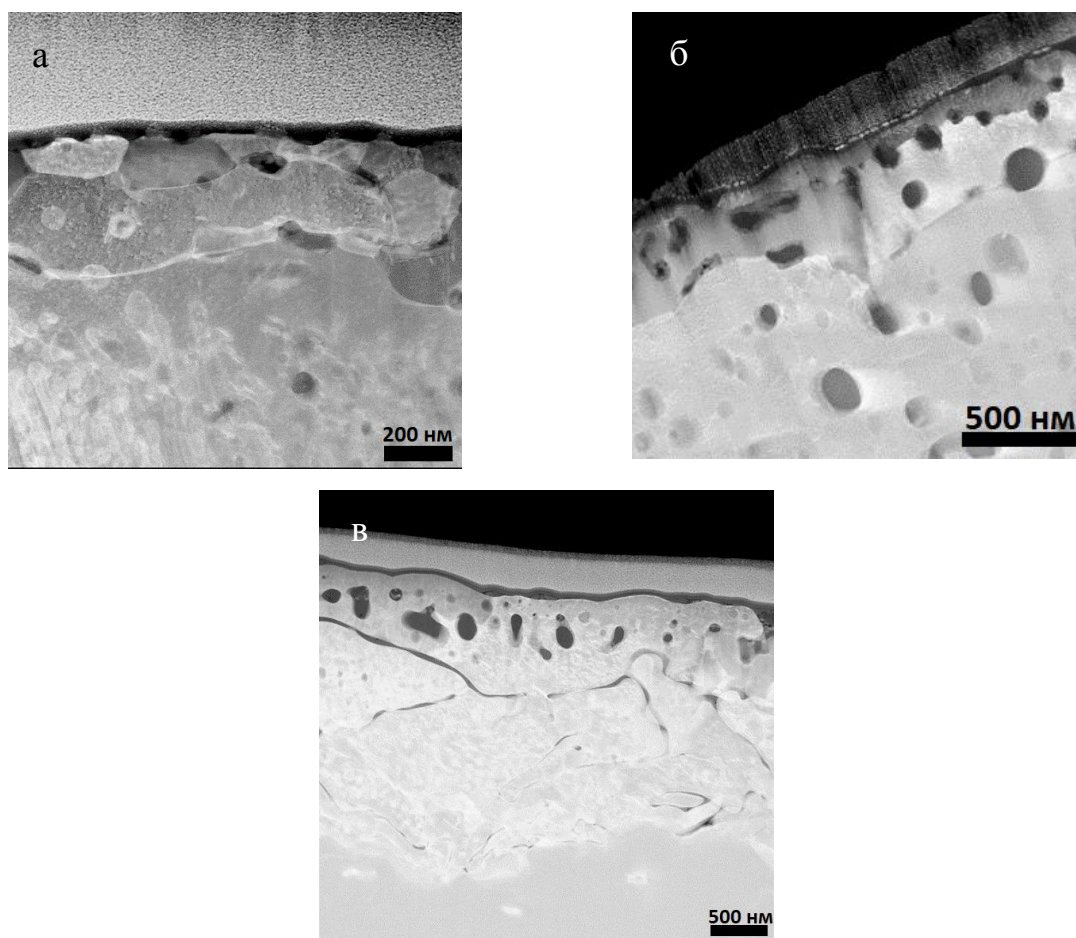


Рисунок 62 – Структура приповерхностных слоев в сталях А (а, б) и В (в)

Появление наноразмерных зерен у поверхности ранее не наблюдалось в работах, посвящённых структуре ЭАС и ЗВО ЭАС после обезуглероживания и азотирования. Данное явление требует объяснения, поскольку может свидетельствовать о протекании неизвестных ранее процессов при ХТО ЭАС.

В настоящем исследовании предлагается гипотеза о появлении слоя наноразмерных зерен в стали А с повышенным содержанием олова, связанная с явлением аустенизации в процессе ХТО. Известна работа [122], где авторы на основании термодинамических вычислений показали, что в процессе азотирования возможен переход части металла в ЭАС в аустенитное состояние. Согласно расчетам, проведенным в упомянутой работе, аустенизация происходит именно в слое толщиной около 500 нм, прилегающем к поверхности. Авторы наблюдали пики аустенита на рентгеновских спектрах, полученных при дифрактометрическом исследовании образцов ЭАС после азотирования при различных температурах, а также после закалки, проведенной после азотирования в течение 60 с при разных температурах. В работе [12] проводился рентгеновский фазовый анализ образцов ЭАС после азотирования, и при повышении температуры азотирования до 930°C авторы наблюдали появление пиков аустенита на рентгеновских спектрах.

Появление аустенитной фазы в процессе азотирования объясняется одновременным действием нескольких факторов. В процессе обезуглероживания формируется зона внутреннего окисления на глубине 2-3 мкм от поверхности, и в результате этого процесса твердый раствор в приповерхностной зоне оказывается обеднен кремнием, образовавшим оксиды. Вместе с тем происходит обогащение твердого раствора кислородом в процессе окисления и азотом в процессе азотирования. Все эти процессы приводят к сдвигу точки аустенитного превращения, и образование аустенита в процессе азотирования становится возможным.

Малоизученным остается вопрос о влиянии аустенизации при азотировании на свойства ЭАС. В работе [12] делается предположение, что аустенизация приводит к замедлению процесса азотирования. В работе [123] также методом дифрактометрического анализа наблюдалось присутствие аустенита после

азотирования, и автор отмечает, что образцы ЭАС после аустенизации имели худшее качество грунтового покрытия после ВТО.

Перечисленные выше работы дают основания предположить, что в настоящем исследовании слой наноразмерных ферритных зерен под поверхностью ЭАС является следствием образования аустенита при ХТО на глубине до 500 нм и последующего распада аустенита. При этом наноразмерные зерна наблюдаются только в стали А с повышенным содержанием олова, и это явление также можно объяснить с точки зрения гипотезы аустенизации. Сегрегация олова на поверхности ЭАС препятствует выходу углерода из металла при обезуглероживании, и в результате углерод диффундирует к поверхности, но из-за затрудненного выхода с поверхности в итоге скапливается в твердом растворе и снижает точку аустенитного превращения. Поэтому в стали А с повышенным содержанием олова вследствие сегрегации олова на поверхности проходит аустенизация и образуется слой наноразмерных зерен феррита.

Необходимо отметить, что процесс аустенизации и появление слоя наноразмерных зерен может отрицательно сказываться на свойствах поверхности. В настоящем исследовании наблюдалось явление отслоения поверхности, которое может быть связано именно с образованием оксидов по нижней границе слоя наноразмерных зерен. На рисунке 63, а показано, что по границе зерен в стали А происходит образование оксидов, а на рисунке 63, б показано, как по этим оксидам проходит отслоение металла. Предположительно, образование отслоения вызвано ростом оксидов в процессе ХТО, а также их термическим расширением. Эта гипотеза подтверждается тем, что на другом исследованном участке стали А в расслоении наблюдаются крупные оксиды, которые показаны на рисунке 63, в. Анализ состава подобного оксида методом ЭДС показал, что они содержат в основном кремний, железо и кислород (рисунок 63, г), то есть, могут представлять собой типичные соединения ЗВО.

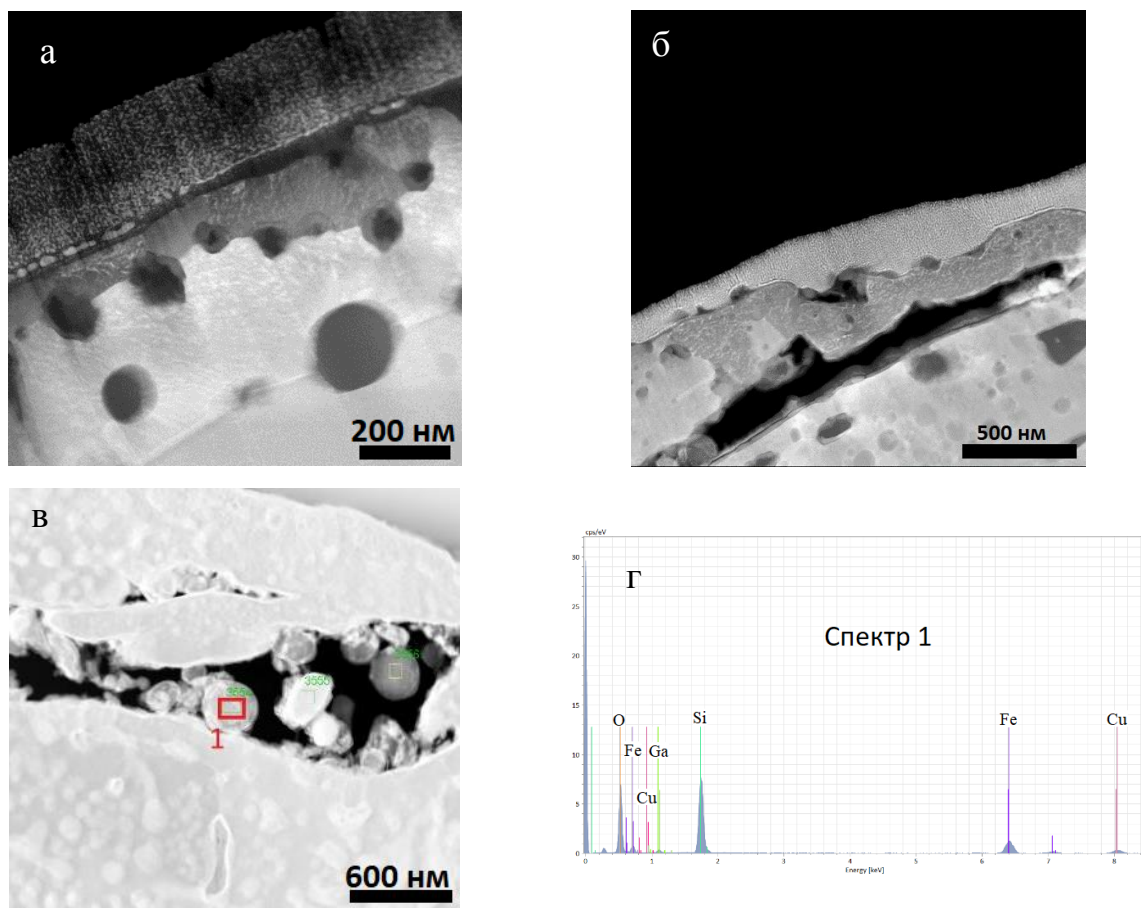


Рисунок 63 – Образование оксидов по нижней границе наноразмерных зерен (а) и отслоение верхнего слоя матрицы по нижней границе наноразмерных зерен (б), оксиды в расслоении (в), спектр EDS с оксида в расслоении (г)

Таким образом, проведённый анализ структуры приповерхностных слоев сталей А и В после обезуглероживания и азотирования показал, что в стали А с повышенным содержанием олова наблюдается слой наноразмерных зерен под поверхностью, который может быть следствием аустенизации при ХТО. Также выявлено, что по нижней границе наноразмерных зерен происходит образование оксидов, а их последующее термическое расширение может привести к отслоениям участков поверхности и негативно сказаться на качестве поверхности.

6.2.3 Исследование сегрегации олова на границах раздела фаз

Одним из наиболее интересных результатов исследования ламелей методом просвечивающей электронной микроскопии является наблюдение сегрегации олова на границе раздела оксидов и матрицы. На рисунке 64, а показано изображение в режиме сканирующе-просвечивающей микроскопии участка ЗВО на ламели, изготовленной на образце стали А. На рисунке 64, а выделены области снятия спектров ЭДС. Как видно из рисунка 64, б, в, на которых показаны соответствующие спектры ЭДС, в стали А наблюдается повышенная концентрация олова на границе раздела оксида и матрицы (спектр 1), в несколько раз превышающая концентрацию олова в оксиде (спектр 2).

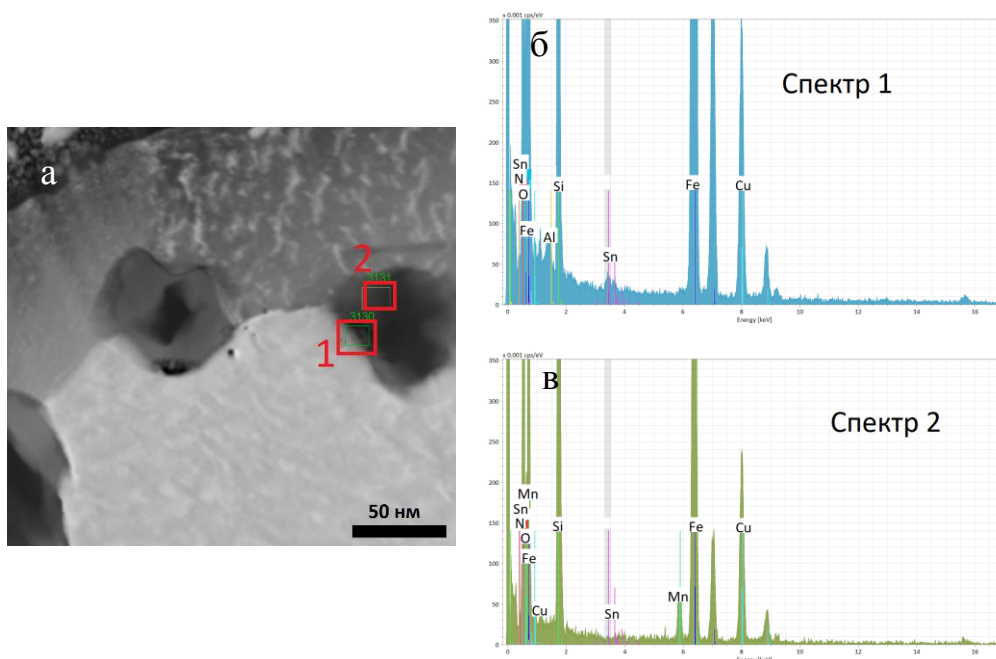


Рисунок 64 – Участки зоны внутреннего окисления (а) и соответствующие им EDS-спектры (б, в)

Данное наблюдение показывает, что олово может образовывать оболочку вокруг оксидов в ЗВО. Таким образом олово может влиять на морфологию оксидов, а также на их рост, то есть, итоговый средний размер, и на глубину ЗВО, поскольку

сегрегация олова на поверхности оксидов препятствует дальнейшему продвижению кислорода вглубь матрицы.

Выводы по главе 6

1. Показано, что повышенное содержание олова приводит к снижению глубины зоны внутреннего окисления и замедлению процесса азотирования. Сегрегация олова на границах раздела фаз и поверхности затрудняет процессы диффузии при ХТО.

2. Показано экспериментально, что сегрегация олова в пределах зоны внутреннего окисления в ЭАС происходит на границе раздела оксид-матрица.

3. Установлен фазовый состав соединений зоны внутреннего окисления в ЭАС. Выявлено, что на поверхности образуется несплошная пленка из $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4/(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_3$. Кристаллическая оболочка оксидов зоны внутреннего окисления в ЭАС также состоит из соединений $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4/(\text{Fe,Mn})\text{SiO}_3$, а аморфный центральный оксид, по данным ЭДС-спектроскопии, может представлять собой оксид кремния или соединения железа, кремния и кислорода, аналогичные наблюдаемым в оболочке оксидов и на поверхности. Показано, что внутри комплексных оксидов зоны внутреннего окисления в ЭАС формируются хромсодержащие соединения $\text{Cr}_2\text{MnO}_4/\text{Cr}_{1,5}\text{MnO}_4$.

4. Выявлено, что в сталях с повышенным содержанием олова наблюдается формирование слоя наноразмерных зерен феррита в приповерхностной области (на глубине до 500 нм от поверхности). Выдвинута гипотеза об аустенизации приповерхностного слоя вследствие сегрегации олова на поверхности и изменения химического состава твердого раствора в приповерхностной области.

Заключение

1. При исследовании кинетики процесса первичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали установлено, что в стали со средним содержанием олова процесс первичной рекристаллизации протекает быстрее, чем в стали с повышенным содержанием олова. Также выявлено, что повышение содержания олова приводит к снижению среднего размера зерна при первичной рекристаллизации.

2. Исследование формирования текстуры первичной рекристаллизации в ЭАС различных составов показало, что текстурообразование проходит в основном по механизму ориентированного роста зерен. Показано, что повышенное содержание олова в ЭАС приводит к снижению содержания текстурной компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$, которая способствует аномальному росту зерен Госса при вторичной рекристаллизации. Поэтому для достижения благоприятной текстуры первичной рекристаллизации более оптимальным считается состав ЭАС со средним содержанием олова.

3. Моделирование нагрева ЭАС с различными скоростями показало, что высокоскоростной нагрев перед ХТО приводит к увеличению содержания текстуры Госса $\{110\}\langle 001 \rangle$ независимо от содержания олова.

4. Разработана методика анализа остроты кристаллографической текстуры в конечном продукте ЭАС. Выведена формула оценки магнитной индукции на основании параметров остроты текстуры, которая дает лучшее совпадение с экспериментальными значениями, чем формулы, приведенные в литературных источниках.

5. Исследование формирования вторичной рекристаллизации в ЭАС с различными химическими составами показало, что в стали со средним содержанием олова получена макроструктура, состоящая в основном из зерен острого Госса и отклоненного Госса. В стали с повышенным содержанием олова снижен средний размер зерна после вторичной рекристаллизации по сравнению со

сталью со средним содержанием олова, а также наблюдается большое количество зерен с кристаллографической текстурой, отличной от текстуры Госса. Таким образом, для получения конечного продукта ЭАС с острой текстурой Госса химический состав со средним содержанием олова подходит лучше, чем состав с повышенным содержанием олова.

6. Выявлены причины наличия в текстуре ЭАС после вторичной рекристаллизации «островковых» зерен посторонних ориентировок, не поглощенных другими зернами при аномальном росте. Показано, по какому механизму проходит интенсивный нормальный рост зерен посторонних ориентировок на начальных этапах высокотемпературного отжига. Выявлено, что аномальный рост ориентировки $\{112\}\langle 110 \rangle$ при вторичной рекристаллизации в ЭАС обеспечивает специальная граница $\Sigma 9$.

7. При исследовании зоны внутреннего окисления в ЭАС, сформированной в процессе обезуглероживания и азотирования, было выявлено, что в стали с повышенным содержанием олова снижена глубина зоны внутреннего окисления и затруднен процесс азотирования вследствие сегрегации олова на границах раздела фаз и на поверхности. Также установлено, что в стали с повышенным содержанием олова может протекать аустенизация в приповерхностной области на глубине до 500 нм, которая отрицательно скажется на дальнейшем формировании покрытия на конечном продукте ЭАС. Поэтому химический состав ЭАС со средним содержанием олова более благоприятен с точки зрения достижения высокого качества покрытия на конечном продукте.

8. Результаты проведенных исследований использованы для оптимизации технологии производства электротехнической анизотропной стали.

Список литературы

1. Fortunati, S. Developments in the Field of Electrical Steels over the Last Years / S. Fortunati, S. Cicale, J. Schneider, A. Franke, R. Kawalla// International Conference on Magnetism and Metallurgy – WMM16, Rome. – 2016.
2. IEC 60404-1:2016 Magnetic materials – Part 1: Classification. – International electrotechnical commission. – 2016. – 48 с.
3. Willard, M. A. Nanocrystalline soft magnetic materials at high temperatures: A perspective /M.A. Willard, M. Daniil, N. Kniping // Scripta. – 2012. – Vol. 67 – № 6. – pp. 554-559.
4. Hayakawa, Y.. Electrical Steels // Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys / Y. Hayakawa // Elsevier. – 2022. – pp. 208-213.
5. Казаджан, Л. Б. Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов / Л. Б. Казаджан // Москва: Наука и технологии, 2000. – 224 с.
6. Shilling, J. Magnetic properties and domain structure in grain-oriented 3% Si-Fe / J. Shilling, G. Houze// IEEE Transactions on Magnetics. – 1974. – Vol. 10. – № 2. – pp. 195-223.
7. Вонсовский, С. В.. Современное учение о магнетизме : монография./ С. В. Вонсовский // Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1952. – 440 с.
8. Takahashi, N. Recent Development of Technology of Grain Oriented Silicon Steel / N. Takahashi, J. Harase// Materials Science Forum. – 1996. – Vol.1 – pp. 143-154.
9. Лобанов, М.Л. Электротехническая анизотропная сталь. Часть 1. История развития / М.Л. Лобанов, Г. М. Русаков, А.А. Редикульцев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – Т. 7. – № 673. – С. 18-25.
10. Fu, Y.-J. Morphologies and Influential Factors of Forsterite Film in Grain-Oriented Silicon Steel / Y.-J. Fu, Q.-W. Jiang, B.-C. Wang, P. Yang, W.-X. Jin // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2013 – Vol. 20. – № 11. – pp. 105-110.

11. Guo, Y. Effect of Annealing Time on Oxides Phases and Morphology along Oxidized Depth of Fe-3%Si Steel during Decarburization / Y. Guo, F. Dai, S. Hu, Y. Gao // *ISI International*. – 2019. – Vol. 59. – № 1. – pp. 152–160.
12. Guo, Q. Why Does Nitriding of Grain-Oriented Silicon Steel Become Slower at Higher Temperature? / Q. Guo, X. Li, P. Gong, J. Nutter, W. M. Rainforth, L. Luo // *Steel Research International*. – 2021. – Vol. 92. – № 4.
13. Silveira, C. C. Effect of Magnesia Blending on the Magnetic Properties of Grain Oriented Silicon Steel / C. C. Silveira, S. D. C. Paolinelli // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 8. – pp. 191-194.
14. Mishra, S. On the development of the goss texture in iron-3% silicon / S. Mishra, C. Därmann, K. Lücke // *Acta Metallurgica*. – 1984. - Vol. 32. – № 12. – pp. 2185-2201.
15. Park, N.-J. Behavior of Goss, {411}, and {111} Oriented Grains During Recrystallization and Decarburization After Cold-rolling of Fe-3.1% Grain Oriented Electrical Steel / N.-J. Park, S.-J. Choi, H. D. Hoo, J.-T. Park // *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*. – 2016. – Vol. 54 – № 7. – pp. 540-545.
16. Böttcher, A. Influence of subsurface layers on texture and microstructure development in RGO electrical steel / A. Böttcher, K. Lücke // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 41. – № 8. – pp. 2503-2514.
17. Dorner, D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal / D. Dorner, S. Zaefferer, D. Raabe // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – № 7. – pp. 2519-2530.
18. Shin, S. Texture evolution in grain-oriented electrical steel during hot band annealing and cold rolling / S. M. Shin, S. Birosca, S. Chang, B. De. Cooman // *Journal of Microscopy*. – 2008. – Vol. 230. – № 3. – pp. 414-423.
19. Liu, X. Research on Secondary Recrystallization Mechanism of Oriented Silicon Steel / X. Liu, Q. Jiang, Y. Wang, H. Zhang, Z. Jia, X. Wang, Q. You, Z. Hu, J. Meng, Y. Wang // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13. – p. 1396.

20. Lee, S. H. Analysis of deformation textures of asymmetrically rolled steel sheets / S. H. Lee, D. N. Lee// *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2001. – Vol. 43. – pp. 1997–2015.
21. Rai, R. K. On the influence of austenite content in orientation selectivity and shear texture evolution during hot rolling of Fe-3 wt% Si grain-oriented electrical steel / R. K. Rai, V. K. Sahu, S. Pradhan, V. Rajinikanth, B. Sahoo, P. Maji, S. Tripathy, S. G. Chowdhury // *Materials Characterization*. – 2024. – Vol. 217. – pp.114339.
22. Yan, M. Behaviors of brass texture and its influence on Goss texture in grain oriented electrical steels / M. Yan, H. Qian, P. Yang, H. Song// *Acta Metallurgica Sinica*. – 2012. – Vol. 48. – № 1. – pp. 16-22.
23. Zhang, Y. The effect of grain size before cold rolling on the magnetic properties of thin-gauge non-oriented electrical steel /Y. Zhang, J. Yang, J. Qin, H. Zhao // *Materials Research Express*. – 2021. – Vol. 8. – p.016303.
24. Liu, J. L. Development of strong $\{001\}<210>$ texture and magnetic properties in Fe–6.5wt.%Si thin sheet produced by rolling method / J. L. Liu, Y. H. Sha, F. Zhang, H. P. Yang , L. Zuo // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – № 7.
25. Wang, J.-A. Formation and Control of Sharp $\{ 100\} (021)$ Texture in Electrical Steel / J.-A. Wang, B.-X. Zhou, M.-Y. Yao, Q. Li, W.-J. Chen // *Journal of iron and steel research, International*. – 2006. – Vol. 2. – № 54-58. – p. 13.
26. Zhang, N. Effect of $\{110\}<229>$ and $\{110\}<112>$ Grains on Texture Evolution during Cold Rolling and Annealing of Electrical Steel /N. Zhang, P. Yang, C.He, W.Mao// *ISIJ International*. – 2016. – Vol. 56. – № 8. – pp. 1462–1469.
27. He, Y. The Origin of the Cube ($\{001\}<100>$) Texture in Non-oriented Electrical Steel Sheets /Y. He, M. Mehdi, E. J. Hilinski, L. A. Kestens, A. Edrisy // *The 19th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM19 2021)*. – 2021. – pp. 1121.
28. Nakashima, S. Effect of Cold Rolling Reduction on Secondary Recrystallization in Grain-oriented Electrical Steel Produced by Single-stage Rolling Process /S. Nakashima, K. Takashima, J. Harase// *ISIJ International*. – 1991. – Vol. 31. – № 9. – pp. 1013-1019.

29. Fortunati, S. Evolution of Microstructure and Texture for ES Non-Grain Oriented vs Grain Oriented Electrical Steels Part 2 : GO /S. Fortunati, L. Albini, J. Schneider / WMM20, Rome (Italy). – 2021. – pp.43.
30. Park, J.-T. Texture Evolution during Recrystallization in Nonoriented Electrical Steels / J.-T. Park, J. Choi, J. Kim, J. Szpunar // Materials Science Forum. – 2007.
31. Mehdi, M. Texture Evolution of a 2.8 Wt Pct Si Non-oriented Electrical Steel and the Elimination of the $\langle 111 \rangle$ //ND Texture /M. Mehdi, Y.He, E. Hilinski, A. Edrisy // Metallurgical and Materials Transactions. – 2019. – Vol. 50. – pp. 3343-3357.
32. Park, J.-T. Evolution of recrystallization texture in nonoriented electrical steels / J.-T. Park, J. Szpunar // Acta Materialia. – 2003. - Vol. 51. – № 11. – pp. 3037-3051.
33. Humphreys, F. Recrystallization and Related Annealing Phenomena /F. Humphreys, M. Hatherly //Elsevier Ltd.. – 2004. – 734 p.
34. Hillert, M.. On the theory of normal and abnormal grain growth /M. Hillert // Acta Metallurgica. – 1965. – Vol. 13. – № 3. – pp. 227-238.
35. Takajo, S. In-situ EBSD study on the cube texture evolution in 3 wt% Si steel complemented by ex-situ EBSD experiment — From nucleation to grain growth /S. Takajo, C. Merriman, S. Vogel, D. Field // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 166. – pp. 100-112.
36. Xu, Z... Complete Goss Secondary Recrystallization by Control of the Grain Size and Texture of Primary Recrystallization in Grain-Oriented Silicon Steel /Z. Xu, Y. Sha, Z. He, F. Zhang, W. Liu, H. Zhang, L. Zuo // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 18. – pp.5383.
37. Kumano, T. The Relationship between Primary and Secondary Recrystallization Texture of Grain Oriented Silicon Steel /T. Kumano, T. Haratani, Y. Ushigami // ISIJ International. – 2002. – Vol. 42. – № 4. – pp. 440-449.
38. Liang, R. The origin of $\{113\}\langle 361 \rangle$ grains and their impact on secondary recrystallization in producing ultra-thin grain-oriented electrical steel /R. Liang, Q. Li, S. Ling // High Temperature Materials and Processes. – 2024. – Vol. 43. – № 1.

39. Bernier, N. EBSD study of angular deviations from the Goss component in grain-oriented electrical steels /N. Bernier, E. Leunis, C. Furtado, T. Van De Putte, G. Ban // *Micron*. – 2013. – Vol. 54-55. – pp. 54-55.
40. Morawiec, A.. Grain misorientations in theories of abnormal grain growth in silicon steel /A. Morawiec // *Scripta Materialia*. – 2000. – Vol. 43. – pp. 275-278.
41. Nakashima, H. Grain Boundary Migration and it's Mechanism of Fe-3wt%Si Solid Solution Bicrystals /H. Nakashima, T. Ueda, S. Tsurekawa, K. Ichikawa, H. Yoshinaga// *Tetsu-to-Hagane*. – 1996. – Vol. 82. – № 3. – pp. 238-243.
42. Shimizu, R. Prediction of secondary recrystallization texture in Fe-3% Si by three-dimensional texture analysis /R. Shimizu, J. Harase, D. Dingley // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 38. – № 6. – pp. 973-978.
43. Kataoka, T. Effects of Grain Boundary Characteristics on Secondary Recrystallization Textures in Fe–Si Alloy /T. Kataoka, H. Atsumi, M. Yasuda, N. Morishige, K. Murakami// *ISIJ International*. – 2021. – Vol. 61. – № 3. – pp. 960-966.
44. Lin, P. Site Lattice (CSL) grain boundaries and Goss texture development in Fe-3% Si alloy /P. Lin, G. Palumbo, J. Harase, K. Aust // *Acta Materialia*. – 1996. – Vol. 44. – № 12. – pp. 4677-4683.
45. Hayakawa, Y.. Mechanism of secondary recrystallization of Goss grains in grain-oriented electrical steel /Y. Hayakawa // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 18. – № 1. – pp. 480-497.
46. Omura, T. Influence of High-Mobility Boundaries on the Selective Growth of Goss Grain in Grain-Oriented Electrical Steel /T. Omura, Y. Hayakawa // *Mater. Sci. Forum*. – 2010. – Vol. 638-642. – p. 343.
47. Etter, A. Influence of the Goss grain environment during secondary recrystallisation of conventional grain oriented Fe–3%Si steels /A. Etter, T. Baudin, R. Penelle // *Scripta Materialia*. – 2002. – Vol. 47. – № 11. – pp. 725-730.
48. Hwang, N.. Simulation of the effect of anisotropic grain /N. Hwang // *Journal of materials science*. – 1998. – Vol. 33. – pp. 5625-5629.

49. Hwang, N. Texture evolution by grain growth under a system of anisotropic grain boundary energy / N. Hwang, B.-J. Lee, C. Han // Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 37. – № 11. – pp. 1761-1767.
50. Park, H. Microstructural evidence of abnormal grain growth by solid-state wetting / H. Park, D.-Y. Kim, N.-M. Hwang, Y.-C. Joo, C. H. Han, J.-K. Kim // Journal of applied physics. – 2004. – Vol. 95. – № 10. – pp. 5515-5521.
51. Lee, D. Monte Carlo simulations of abnormal grain growth by sub-boundary-enhanced solid-state wetting / D. Lee, K. Ko, B. Lee, N. Hwang // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – № 8. – pp. 683-686.
52. Park, H.-K. Sub-boundaries in abnormally growing Goss grains in Fe–3% Si steel / H.-K. Park, S.-D. Kim, S.-C. Park, J.-T. Park, N.-M. Hwang // Scripta Materialia. – 2010. – Vol. 62. – № 6. – pp. 376-378.
53. Sakai, T. Secondary recrystallization process of high permeability grain-oriented silicon steel / T. Sakai, M. Matsuo, M. Tanino // Proc 6th Int. Conf. Texture Mater. – 1981.
54. Lee, S. Role of subsurface Goss-oriented grains in abnormal grain growth in Fe-3% Si steel / S. Lee, H.-S. Ko, K. Han, S.-J. Kim // Materials Characterization. – 2021. – Vol. 180. – pp. 111381.
55. Ролдугина, А.С. Теоретическая и экспериментальная оценка влияния сегрегационных эффектов на формирование кристаллографической текстуры, структуры и свойств поверхности электротехнических сталей / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, Г.Н. Еремин, В.И. Парахин, А.Е. Чеглов, И.А. Цыганов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2026. – №2. – С.32-40.
56. An, Z. G. Effect of Stannum on Recrystallization Texture and Magnetic Induction of Non-oriented Silicon Steel / Z. G. An, H.Y. Hou, F. Xue // 2015 International Conference on Advanced Material Engineering. – 2015. – pp. 331-336.
57. Mavrikakis, N. Segregation affecting the evolution of primary recrystallization textures in a ternary Fe-Si-Sn alloy / N. Mavrikakis, P. Calvillo, W. Saikaly, M. Descoins, D. Mangelinck, M. Dumont // 18th International Conference on

Textures of Materials (ICOTOM-18), St George, Utah, USA. – 2018. – Vol. 375. – pp.012016.

58. Suehiro, R. Effect of Sn Addition on Evolution of Primary Recrystallization Texture in 3% Si Steel / R. Suehiro, Y. Hayakawa, T. Takamiya // ISIJ International. – 2019. – Vol. 59. – № 2. – pp. 351-358.

59. Jenko, M. Orientation-dependent antimony segregation on FeSi alloy surfaces /M. Jenko, F. Vodopivec, H. Viefhaus, M. Milun // Fizika. - 1996. – Vol. 5. – №2. – pp.91-98.

60. Godec, M. Sn Segregation and Its Influence on Electrical Steel Texture Development /M. Godec, M. Jenko, H. J. Grabke, R. Mast // ISIJ International. – 1999. – Vol. 39. – № 7. – pp. 742-746.

61. Lejček, P. Modeling grain boundary segregation by prediction of all the necessary parameters /P. Lejček, S. Hofmann // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 170. – pp. 253-267.

62. Fan, L.-F. Effect of Sn on HighPermeability Grain-Oriented Silicon Steel / L.-F. Fan, R.-F. Dong, S.-T. Qiu, L. Xiang, G.-B. Tang // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2014. – Vol. 27. – pp. 1959–1965.

63. Nakashima, S. Effect of Sn Addition on Secondary Recrystallization of Thin Grain-Oriented Electrical Steel Sheet /S. Nakashima, K. Takashima, J. Harase, K. Kuroki // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. – 1991. – Vol. 55. – № 12. – pp. 1392-1399.

64. Suzuki, S. Sn Segregation at Grain Boundary and Interface between MnS and Matrix in Fe-3 mass%Si Alloys Doped with Tin /S. Suzuki, K. Kuroki, H. Kobayashi, N. Takahashi // Materials Transactions. – 1992. – Vol. 33. – № 11. – pp. 1068-1076.

65. Sha, G. Partitioning and segregation of trace element Sn in a low-alloy steel /G. Sha, A. Morley, A. Cerezo, G. Smith // Philosophical Magazine Letters. – 2007. – Vol. 87. – № 5. – pp. 327-339.

66. Jung, S. Characterization of chemical information and morphology for in-depth oxide layers in decarburized electrical steel with glow discharge sputtering /S. Jung,

M. S. Kwon, S. B. Kim, K. S. Shin // Surface and Interface Analysis. – 2013. – Vol. 45. – № 7. – pp. 1119-1128.

67. Qiao, J. Formation mechanism of surface oxide layer of grain oriented silicon /J. Qiao, F. Guo, S. Qiu, X. Zhang, H. Wang // Journal of Iron and Steel Research International. – 2021. – Vol. 28. – pp. 327–334.

68. Silveira, C. C. The influence of internal oxidation during decarburization of a grain oriented silicon steel on the morphology of the glass film formed at high temperature annealing / C. C. Silveira, M. A. da Cunha, V. T. L. Buono // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol.1. – pp. 65-69.

69. Cesar, M. d. G. M. M. Effect of Sn on the oxide subscale structure formed on a 3% Si steel / M. d. G. M. M. Cesar, C. C. Silveira, S.C. Paolinelli, S. Cicale // AIP Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – pp.047610.

70. Oh, I. The Effect of Sb Addition on the High Temperature Oxidation in the Steels /I. Oh, K.Cho, D. Kim, G. Kim, I. Sohn // Journal of the Korean Institute of Metals and Materials. – 2009. – Vol. 47. – № 4. – pp. 228-234.

71. Lyudkovsky, G.. The effect of antimony on internal oxidation and magnetic properties of Si-Al electrical steels /G. Lyudkovsky // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – Vol. 22. – № 5. – pp. 508-510.

72. Wu, X.-L. Analysis of oxide layer structure in nitrided grain-oriented silicon steel / X.-L. Wu, X. Li, P. Yang, Z.-W. Jia, H.-L. Zhang // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 26. – № 12. – pp. 1531-1538.

73. Klinger, M.. More features, more tools, more CrysTBox /M. Klinger // Journal of Applied Crystallography. – 2017. – Vol. 50. – № 4. – pp. 1226-1234.

74. Liu, Z. Effect of {114}<418> texture on abnormal growth during secondary recrystallization in grain-oriented steel /Z. Liu, P. Yang, W. Mao, F. Cui // Acta metallurgica sinica. – 2015. – Vol. 51. – № 7. – pp. 769-776.

75. Park, N.-J. Evolution of Goss Orientation during Rapid Heating for Primary Recrystallization in Grain-oriented Electrical Steel / N.-J. Park, E.-J. Lee , H.-D. Joo, J.-T. Park // ISIJ International. – 2011. – Vol. 51. – № 6. – pp. 975–981.

76. Ролдугина, А. С., Рязанов, М. В., Парахин, В. И. Закономерности процесса первичной рекристаллизации высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали с дополнительными легирующими добавками / А. С. Ролдугина, М. В. Рязанов, В. И. Парахин // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т. 125. – № 7 – С. 831-839.

77. Roldugina, A.S. Regularities of Primary Recrystallization of Highly Permeable Electrical Anisotropic Steel with Additional Dopants / A.S. Roldugina, M.V. Ryazanov, V.I. Parakhin // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – Vol. 125. – № 7. – pp. 730-737.

78. Колмогоров, А.. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Колмогоров // Известия Академии наук СССР. Серия математическая. – 1937. – Т. 1. – № 3. – С. 355–359.

79. Avrami, M.. Kinetics of Phase Change. I General Theory /M. Avrami // Journal of Chemical Physics. – 1939. – Vol. 7. – pp. 1103–1112.

80. Whittaker H., PhD thesis /H. Whittaker // University of Sheffield. – 1973.

81. Rodriguez-Calvillo, P. Influence of initial heating during final high temperature annealing on the offset of primary and secondary recrystallization in Cu-bearing grain oriented electrical steels /P. Rodriguez-Calvillo, E. Leunis, T. Van De Putte, S. Jacobs, O. Zacek, W. Saikaly // AIP Advances. – 2018. – Vol. 8. – №4. – pp.047605.

82. Torrens-Serra, J. Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Crystallization of Metallic Glasses Using the Master Curve Method /J. Torrens-Serra, S. Venkataraman, M. Stoica, U. Kühn, S. Roth, J. Eckert // Materials. – 2011. – Vol. 4. – № 12. – pp. 2231-2243.

83. Zhang, X.. Precipitate evolution in grain oriented electrical steel and high strength low alloy steel /X. Zhang // University of Groningen. – 2020.

84. Oyarzábal, M. Effect of stored energy and recovery on the overall recrystallization kinetics of a cold rolled low carbon steel /M. Oyarzábal, A. Martínez-de-Guerenu, I. Gutiérrez // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 485. – № 1-2. – pp. 200-209.

85. Gao, Y. Primary recrystallization characteristics and magnetic properties improvement of high permeability grain-oriented silicon steel by trace Cr addition /Y. Gao, G. Xu, X. Guo, G. Li, Y. Wang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 507. – pp. 166849.

86. He, C.-X. $\{411\}<148>$ Texture in Thin-Gauge Grain-Oriented Silicon Steel / C.-X. He, F.-Y. Yang, G. Ma, X. Chen, L. Meng // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2016. – Vol. 29. – pp. 554–560.

87. Tian, X. Effect of Holding Time of Decarbonization Annealing on Recrystallization in Fe-3.2%Si-0.047Nb% Low-Temperature Oriented Silicon Steel /X. Tian, S. Kuang, J. Li, S. Liu, Y. Feng // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11. – № 10. – pp.1209.

88. Ролдугина, А.С. Влияние легирующих добавок на формирование текстуры в высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали на начальной стадии первичной рекристаллизации / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // Тезисы научной конференции «Бардинские чтения», Москва. – 2023. – С. 117-122.

89. Yasuda, M. Recrystallization Behavior and Formation of $\{411\}$ Grain from α -fiber Grains in Heavily Cold-rolled Fe-3%Si Alloy /M. Yasuda, K. Murakami, K. Ushioda // *ISIJ International*. – 2020. – Vol. 60. – № 11. – pp. 2558-2568.

90. Li, X. Formation of The $\{111\}<112>$ and $\{111\}<110>$ Recrystallization Texture in Deep Drawing Low Carbon Steel /X. Li, P. Yang, L. Meng // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 535-537. – pp. 687-691.

91. Mavrikakis, N... How Sn addition influences texture development in single-phase Fe alloys: Correlation between local chemical information, microstructure and recrystallisation /N. Mavrikakis, W. Saikaly, P. Rodriguez-Calvillo, A. P. C. Campos, S. Jacomet, N. Bozzolo, D. Mangelinck, M. Dumont // *Materials Characterization*. – 2022. – Vol. 190. – № 2. – pp. 112072

92. Wang, J. Rapid heating effects on grain-size, texture and magnetic properties of 3% Si non-oriented electrical steel /J. Wang, J. Li, X. Wang, X. Mi, S. Zhang // *Bull. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 34. – № 7. – pp. 1477–1482.

93. Park, N.-J. Evolution of Goss Orientation during Thermal Heating with Different Heating Rate for Primary Recrystallization in Grain-oriented Electrical Steel / N.-J. Park, H.-D. Joo, J.-T. Park // *ISIJ International*. – 2013. – Vol. 53. – № 1. – pp. 125–130.
94. Choi, S.-J. Evolution of Goss Orientation during Heating with Different Heating Rates in Cold-Rolled Grain-Oriented Electrical Steel / S.-J. Choi, N.-J. Park // *International Journal of Materials Engineering*. – 2014. – Vol. 4. – № 4. – pp. 136-140.
95. Ролдугина, А.С. Влияние высокоскоростного нагрева перед обезуглероживанием на текстуру высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, И.О. Парий, Р.Р. Ильясов, А.С. Ишимов, А.С. Паршина // Тезисы 22 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, том 2, Сириус. – 2024. – Т.2. – С. 58.
96. He, C.-X. Effect of annealing atmospheres on secondary recrystallization in thin-gauge grain-oriented silicon steel: Microstructures and textures / C.-X. He, F.-Y. Yang, L. Meng, G. Ma, X. Chen, P.-F. Hou, W.-K. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 439. – pp. 397-402.
97. Woo, J. S. Influence of the Secondary Recrystallization Temperature on the Sharpness of Goss Secondary Recrystallization Texture / J. S. Woo, C.-H. Han, B.-D. Hong, J. Harase // *Textures and Microstructures*. – 1999. – Vol. 32. – pp. 119-136.
98. Ushigami, Y. Mechanism of Orientation Selectivity During Grain Growth of Secondary Recrystallization in Fe-3%Si Alloy /Y. Ushigami, T. Kubota, N. Takahashi // *Texture, Stress and Microstructure*. – 1999. – Vol. 32. – pp. 137-151.
99. Ushigami, Y.. Theoretical Analysis and Computer Simulation of Secondary recrystallization in grain-oriented silicon steel / Y. Ushigami // *Nippon steel technical report №102*. – 2013.
100. Rajmohan, N. An analytical method for characterizing grain boundaries around growing goss grains during secondary recrystallization /N. Rajmohan, J. Szpunar // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44. – № 10. – pp. 2387-2392.
101. Liu, Z. Formation of island grains in high-permeability grain-oriented silicon steel manufactured by the acquired inhibitor method /Z. Liu, P. Yang, X. Li, X. Wang, J.

Ma, G. Liu // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2020. – Vol. 136. – pp. 109165.

102. Ролдугина, А.С. Исследование формирования текстуры в процессе вторичной рекристаллизации в высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали с различными легирующими добавками /А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2024. – Т. 12. – С. 32-40.

103. Ролдугина, А.С. Исследование текстуры и структуры вторичной рекристаллизации высокопроницаемой электротехнической анизотропной стали / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // Тезисы научно-технической конференции «Электротехническая сталь» МИСиС, Москва. – 2024. – С. 35.

104. Jiao, H. Texture evolution in twin-roll strip cast non-oriented electrical steel with strong Cube and Goss texture /H. Jiao, Y. Xu, L. Zhao, R. Misra, Y. Tang, D. Liu, Y. Hu, M. Zhao, M. Shen // *Acta Materialia*. – 2020. – Vol. 199. – pp. 311-325.

105. Hölscher, M. Rolling and recrystallization textures of bcc steels /M. Hölscher, D. Raabe, K. Lücke // *Steel Research*. – 1991. – Vol. 62. – № 12. – pp. 567-575.

106. Mao, W. Misorientation characteristics of rapid moving boundaries during grain growth in Fe-3%Si alloys /W. Mao, P. Yang // 17th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 17). – 2015. – Vol. 82. – pp. 012037.

107. Ролдугина, А.С. Взаимосвязь текстуры первичной и вторичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали / А.С. Ролдугина, И.А. Цыганов, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. – 2025. – Т. 3. – С. 75-84.

108. Takajo, S. In-situ EBSD study on the cube texture evolution in 3 wt% Si steel complemented by ex-situ EBSD experiment — From nucleation to grain growth /S. Takajo, S. Merriman, S. Vogel, D. Field // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 166. – pp. 100-112.

109. Ролдугина, А.С. Методика исследования текстурных характеристик и доменной структуры электротехнической анизотропной стали методом

микроскопии / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // Металлы. – 2025. – Т. 2. – С. 41-48.

110. Swift, W. M. Relationship Between Statistical Distribution of Grain Orientations and B10 in Polycrystalline (110) [001] 3% Si- Fe Sheet /W.M. Swift, W. T. Reynolds, J. W. Shilling // AIP Conference Proceedings. – 1973. – Vol. 10. - №1. – pp.976-980.

111. Birsan, M. Anisotropy of permeability at 10 Oe in textured soft magnetic materials /M. Birsan, J.A. Szpunar // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79.

112. Lee, S. Statistical analysis of misorientation to goss orientation of highly grain-oriented silicon steel /S. Lee, S.-J. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Vol. 560. – pp. 169563.

113. McCarty, M. Texture—Electrical Property Correlations in Oriented Silicon Steel /M. McCarty, Jr G. L. Houze, F.A. Malagari // Journal of Applied Physics. – 1967. – Vol. 38. – №3. – pp.1096-1098.

114. Nadoum, A. On the correlation between magnetic domain and crystallographic grain orientation in grain oriented electrical steels /A. Nadoum, F. Robinson, S. Biroasca // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 494. – pp. 165772.

115. Gallagher, M. Magnetic domain structure and crystallographic orientation of electrical steels revealed by a foreshatter detector and electron backscatter diffraction /M. Gallagher, N. Brodusch, R. Gauvin, R.R. Chromik // Ultramicroscopy. – 2014. – Vol. 142. – pp. 40-49.

116. Ролдугина, А.С. Исследование механизмов сегрегации олова на границах раздела фаз и на поверхности в процессе окисления сплава Fe-3% Si / А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, А. А. Пинегина, В.И. Парахин // Тезисы X Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», Воронеж. – 2024. – С. 293-295.

117. Ролдугина, А.С. Влияние легирования оловом на свойства зоны внутреннего окисления и характеристики дисперсной фазы в анизотропной

электротехнической стали /А.С. Ролдугина, М.В. Рязанов, В.И. Парахин // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2023. – Т. 2. – С. 60-77.

118. Morito, N. The effect of small amounts of manganese on the oxidation behaviour of a 3% silicon iron alloy in water-hydrogen atmospheres /N. Morito, T. Ichida // Corrosion Science. – 1977. – Vol. 17. – pp. 961-970.

119. Jung, S A TEM Study of Oxide Layers Formed during Decarburization Annealing of Electrical Steel /S. Jung, M.S. Kwon, J. Park, S. B. Kim, Y. Huh // ISIJ International. – 2011. – Vol. 51. – № 7. – 1163–1168.

120. Suzuki, Y. Thermodynamic Analysis of Selective Oxidation Behavior of Si and Mn-added Steel during Recrystallization Annealing /Y. Suzuki, T. Yamashita, Y. Sugimoto, S. Fujita, S. Yamaguchi // ISIJ International. – 2009. – Vol. 49. – № 4. – pp. 564–573.

121. Hugh-Jones, D. The structure of high-pressure C2/c ferrosilite and crystal chemistry of high-pressure C2/c pyroxenes /D. Hugh-Jones, A. Woodland, R. Angel // American Mineralogist. – 1994. – Vol. 79. – pp. 1032-1041.

122. Jégou, S. Influence of oxidizing and Nitriding parameters on nitrogen concentration of electrical steels /S. Jégou, R. Teodorescu, L. Barrallier, F. Guittonneau // Materials Characterization. – 2021. – Vol. 182. – pp. 111529.

123. Лобанов, М. Л. Особенности азотирования технического сплава Fe – 3 % Si / М. Л. Лобанов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 88-94.