

Тема 9

Ингибиторная фаза. Текстурная наследственность

Подготовил, к.т.н.

А.А. Редикульцев

Екатеринбург 2018



Параметры ингибиторной фазы (AlN, MnS):

- объёмная доля ~ 0.015 %;
- количество частиц ~ 10^{12} - 10^{14} шт/см³;
- размер частиц < 1000 Å.



ND - normal direction, TD - transverse direction, RD - rolling direction

Ингибитор		Форма	Размер	Размер зерна ПР	Температура ВР
MnS		Кубическая (округлая)	300-500 Å	15-20 мкм	850 °C
AIN	Сульфо- нитридный (AIN+MnS)	Гексагональная (Игольчатая)	100-300 Å Перед ОГП 230 Å После ОГП180 Å	5-10 мкм	950 °C
	Азотирование		После ОГП 1000-2000 Å •1000 Å : критический максимальный размер, который имеет ингибирующую силу После азотирования 100-300 Å нитриды кремния ВТО 950°С: 300-1200Å	20-30 мкм	1050 ℃



Ингибиторная фаза MnSe наблюдаемая методом РЭМ



Ингибиторная фаза AlN, наблюдаемая методом РЭМ

1.38

2.38

[Obara T, Takeuchi H, Takamiya T, et al. Control of inhibitor precipitation for producing grain-oriented silicon steel. J Mater Eng and Perform. 1993;2:205–210]

- Эффективными ингибиторами нормального роста зерна со средним размером 10...20 мкм являются частицы второй фазы размером 5...50 нм и объемной плотности 10¹²...10¹⁴ см⁻³.
- Поэтому в ходе горячей прокатки, последующего охлаждения и дальнейших переделов необходимо добиваться как можно более дисперсного выделения частиц вторых фаз. При этом необходимо учитывать структурную неоднородность горячекатаной полосы, а, следовательно, и неоднородность в распределении ингибиторной фазы.

Низкотемпературный или высокотемпературный нагрев перед горячей прокаткой



- 1. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0090%, Al = 0.0270%
- 2. C = 0.064%, Si variable, N = 0.0090%, AI = 0.0270%
- 3. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0084%, AI = 0.0270%
- 4. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0067%, Al = 0.0270%
- Увеличение содержания углерода, как самого сильного аустенитостабилизирующего элемента, увеличивает объемную долю аустенита при высоких температурах – состав №2. В связи с большей растворимостью азота в аустените, растворение и выделение AIN (морфология) в данном химическом составе будут отличаться от составов сравнения (выделено пунктиром). При этом объемная доля AIN зависит только от содержания азота и алюминия (след. слайд).









Низкотемпературный или высокотемпературный нагрев перед горячей прокаткой



- 1. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0090%, Al = 0.0270%
- 2. C = 0.064%, Si variable, N = 0.0090%, Al = 0.0270%
- 3. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0084%, AI = 0.0270%
- 4. C = 0.053%, Si variable, N = 0.0067%, AI = 0.0270%
- 2. Объемная доля AIN определяется только содержанием азота и алюминия. Уменьшение содержания азота приводит к снижению доли AIN – составы №3 и 4.









Ингибиторная фаза MnS

- Горячая прокатка стали сульфидного варианта ингибирования сопровождается выделением из твердого раствора дисперсной фазы MnS. При этом основное ее количество выпадает на стадии чистовой прокатки и последующего охлаждения стали.
- Фаза после горячей прокатки распределена достаточно равномерно и характеризуется следующими параметрами:
 -размер частиц – 20...200 нм,
 -объемная плотность - (0.3...2.0)х10¹³ см⁻³.
- При дальнейшей обработке происходит только коагуляция частиц. Влияние феррито-аустенитного превращения в процессе ГП на сульфидную фазу не выявлено.

Ингибиторная фаза AlN

- При средней объемной плотности частиц 2...4×10¹³ см⁻³ в металле наблюдаются области, существенно отличающиеся по количеству выделений, соответственно, характеризующиеся объемной плотностью частиц 0,3...0,7×10¹³ см⁻³ и 8...12×10¹³ см⁻³.
- Причем количество мест с повышенной концентрацией выделений на порядок меньше, чем количество мест с минимальной плотностью вторых фаз. Максимальная объемная плотность дисперсной фазы приходится на участки продуктов распада аустенита, а минимальная - на α-фазу, существовавшую в процессе горячей прокатки.
- Приведенные в литературе данные показывают, что после горячей прокатки дисперсные выделения представляют собой два типа частиц AIN и Si₃N₄, причем количество нитридов кремния превышает количество нитридов алюминия.

Ингибиторная фаза AIN

- Максимальное количество вторых фаз наблюдается в металле после обезуглероживающего отжига, вне зависимости от его места в технологической цепочке производства.
- Резкое увеличение количества фазы после ОО не связано с изменением среднего размера частиц.
- Это позволяет предположить, что основное довыделение дисперсных нитридных фаз связано с удалением из стали продуктов распада аустенита (в основном карбидов), содержащих некоторую долю азота.
- На последующих стадиях происходит коагуляция фазы: ее объемная плотность снижается, а средний размер выделений возрастает.
- Результаты исследований, приведенных в литературе, свидетельствуют, что в стали при температурах 900...1100°С (интервал протекания вторичной рекристаллизации) присутствуют преимущественно нитриды алюминия (а не Si₃N₄), которые и являются ингибиторами нормального роста зерен.

Ингибиторная фаза AlN

- При горячей прокатке часть нитридов алюминия выделяется в процессе охлаждения стали за счет уменьшения растворимости азота в феррите. Эта фаза по способу образования аналогична MnS в ЭАС сульфидного варианта. Она имеет более крупные размеры и распределена достаточно равномерно по ферритным зернам, унаследованным металлом с высоких температур.
- Растворимость азота в аустените при температурах ГП больше растворимости в феррите по крайней мере в пять раз. При охлаждении стали в процессе прокатки происходит распад аустенита, причем избыточный по отношению к ферриту азот не успевает далеко продиффундировать вследствие достаточно высоких скоростей охлаждения. При быстром охлаждении после прокатки значительная часть азота остается зафиксированной в продуктах распада аустенита:
- в твердом α-растворе (в виде сегрегаций),
- в метастабильных нитридах кремния Si₃N₄, образование которых статистически гораздо более вероятно, чем AIN.



а - 0,006 мас.% N; 6 - 0,008 мас.% N; в - 0,010 мас.% N; 1 - 0 % у, 2 - 7,5 % у, 3 - 22 % у, 4 - 36 % у, 5 - 100 % у

Изменение температуры полного растворения AlN в зависимости от содержания фазообразующих элементов и максимального количества аустенита (у)



а – 22 % ү-фазы; б – 36 % ү-

фазы Номограммы для определения температуры полного растворения AIN в ЭАС с различным максимальным содержанием аустенита



а



б

феррита Номограммы для определения температуры полного растворения AIN в различных фазовых составляющих ЭАС

Ингибиторная фаза AIN

- В ходе ОО осуществляется удаление углерода (соответственно растворение цементита, легированного азотом) и частичное растворение Si₃N₄ (поскольку выше 700°С нитриды кремния термодинамически нестабильны), что приводит к перераспределению высвободившегося азота по объему металла.
- В процессе диффузии азота и взаимодействия его с алюминием происходит выделение вторичных частиц AIN не только вблизи мест, где располагались продукты распада аустенита, но и на значительном удалении от них благодаря высокой подвижности атомов азота. Процесс замены фазы Si₃N₄ на нитриды алюминия происходит и на последующих стадиях обработки ЭАС (главным образом при ВТО).
- Факт изменения типа нитридной фазы в интервале температур 700...900°
 С в процессе высокотемпературного отжига по крайней мере частично объясняет наличие достаточно интенсивного нормального роста зерна, предшествующее вторичной рекристаллизации в стали нитридного варианта ингибирования.

Эволюция нитридных фаз в электротехнической анизотропной стали

Основные этапы обработки ЭАС	Основные фазы, фазовые превращения	Нитридные фазы
Нагрев перед ГП	$\alpha, \gamma; \ \alpha \to \gamma$	Растворение крупных частиц AlN в α и γ
ГП	$egin{array}{c} lpha, \gamma; \ lpha ightarrow \gamma ightarrow lpha \end{array}$	 Выделение AlN при охлаждении из α Выделение AlN при γ → α
Охлаждение после ГП	lpha; $\gamma \rightarrow \Phi KC(\alpha', Fe_3CN)$	1. Выделение Si ₃ N ₄ , AlN в α'- фазе 2. Выделение Si ₃ N ₄ , AlN при охлаждении из α
1ХП	α, α', Fe ₃ CN	Si ₃ N ₄ , AlN
00	α ; Fe ₃ CN $\rightarrow \alpha + C\uparrow + N$	1. Выделение Si ₃ N ₄ , AlN при растворении Fe ₃ (CN) 2. Si ₃ N ₄ →AlN
2ХП	α	Si ₃ N ₄ , AlN
Низкотемпературная область ВТО (до ВР)	α	Si ₃ N ₄ →AIN
Высокотемпературная область ВТО (ВР)	α	Коалесценция AlN
ВТО при 1150°С (рафинировка)	α	Растворение AIN

Сульфо-нитридный вариант

"Goss texture" is generated by means of grain-growth inhibitors

Temperature







• Известно, что в подповерхностных слоях полосы (~1/8 толщины), где после горячей деформации была усилена текстурная компонента (110)[001], в процессе холодной прокатки происходит образование ориентировки {111}<112>

• Характерной особенностью зарождения центров вторичной рекристаллизации является то, что они всегда возникают в подповерхностных слоях полосы (1/10...1/4 ее толщины)

Чистовая горячая прокатка

- Неоднородность структуры горячекатаной полосы сопровождается явно выраженной текстурной неоднородностью, также формирующейся на стадии чистовой прокатки.
- Процессы деформации и рекристаллизации в поверхностных слоях металла в ходе непрерывной прокатки приводят к формированию текстурного состояния, основными компонентами которого являются {110}<001>-<112>.
- Под зоной рекристаллизованных зерен (в подповерхностных слоях) устойчиво обнаруживается слой полигонизованных кристаллитов с ориентировкой {110}<001>. Максимальное значение плотности <110> достигается в слое, отстоящем от поверхности на 1/10-1/4 толщины.
- В центральных сечениях металла образуется полигонизованная структура с характерными ориентировками {100}<011>, {112}<110> и {111}<112>.

Чистовая горячая прокатка

 Получение острой ребровой ориентировки в подповерхностных зонах горячекатаного подката ЭАС является принципиально важным с точки зрения изготовления стали с высокими магнитными свойствами, поскольку именно в этих горизонтах полосы начинается аномальный рост зерен с совершенной текстурой {110}<001> во время высокотемпературного отжига.



Влияние химического состава и температуры нагрева слябов на формирование структуры и текстуры ЭАС в процессе горячей прокатки, а также на состояние готовой стали



Микроструктура (а) и прямая полюсная фигура (110) со слоя 1/8 от поверхности (б) образцов после горячей прокатки

 Полиморфное превращение интенсифицирует процесс рекристаллизации, в результате которого в подповерхностных слоях полосы текстура деформации {110}<001> заменяется на ориентировки {110}<112>...<113>.







Микроструктуры и текстуры электротехнической подката анизотропной стали с различным содержанием углерода а, б, в – микроструктуры подката по всей толщине полосы; г, д, е – ППФ {110} (~ 80 % полной полученные с НН с ΠΠΦ), горизонта 1/8 толщины полосы; а, г – 0,024 мас.% С; б, д – 0,038 мас.% С; в, е – 0,062 мас.% С

25

 Наличие углерода в твердом растворе позволяет при горячей прокатке частично сохранить текстуру деформации (110)[001], за счет снижения подвижности малоугловых границ.



Ориентационные карты, полученные методом EBSD, подповерхностного слоя горячекатаного подката электротехнической анизотропной стали а – карта с НН; б – карта с НП; в – стереографический треугольник с цветовой дифференциацией кристаллографических направлений; г – карта с выделением ориентировки ~ (110)[001] с отклонением до 17° по всем углам

27





Микроструктура горячекатаной электротехнической анизотропной стали в слое, отстоящем от поверхности на 1/8 толщины полосы а – ориентационная карта с HH;

б – ориентационная карта сНП;

в – ориентационная карта с
 выделением ориентировки ~
 (110)[001] с отклонением до 20°
 по всем углам;

г – изображение в отраженных электронах, цифрами обозначены: 1 – области с продуктами распада аустенита (феррит И дисперсные карбиды), 2 деформированные (полигонизованные) зерна феррита; 3 рекристаллизованные зерна феррита

Изменения в структуре стали в процессе холодной прокатки

- Пластическая деформация вызывает в металле структурные изменения, которые условно можно разделить на три группы: 1) изменение формы и размеров кристаллитов; 2) изменение их кристаллографической пространственной ориентировки; 3) изменение внутреннего строения каждого кристаллита.
- Характерная текстура, образующаяся при прокатке Fe-3%Si {001}<110>+{112}<110>+{111}<112>.
- Ребровая ориентировка {110}<001> практически отсутствует в текстуре холодной прокатки, однако наличие внутри деформированных зерен небольшого количества участков этой ориентировки (субзерен) является необходимым условием для формирования совершенной ребровой текстуры готовой ЭАС при высокотемпературном отжиге.

Локализация деформации в микроструктуре

Мезоструктура деформированного поликристалла (ε≈88%)



Структура деформированного кристалла (110)[001] (ε≈89%)*



*D. Dorner, S. Zaefferer, D. Raabe. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal // Acta mater. 2007. V.55. P. 2519...2530.

В поликристаллической ЭАС единственным элементом мезоструктуры, содержащим ребровую ориентировку являются полосы сдвига.

1. Полоса сдвига в кристалле октаэдрической ориентировки {111}<112> содержит дискретный набор ориентаций кристаллической решётки. Анализ показывает, что в полосах сдвига в заметном количестве присутствуют две ориентации: {110}<001> и {111}<112> (симметричная по отношению к матричной {111}<112>).

2. Следы полос сдвига не являются следами плоскостей скольжения или двойникования.

 При пересечении двойника полосой сдвига в ней обнаруживается сдвиговая компонента деформации (γ≈2.0...2.9).

Схема трансформации основных ориентировок при холодной прокатке технического сплава Fe-3%Si





Fig. 5-3 Shematic representation of orientation changes of 3% Si-Fe single crystals due to cold rolling. (Taoka et al)

Table 5-3 Cold rolled and recrystallized textures of various single crystals of 3% Si-Fe. (Taoka et al)

	initial	cold rolled	recryst texture	•.
	orient- ation	texture	main	sub
(001)(100)		DD	0000	
(015)(100)		$\Diamond \Diamond$		DD
(025)[100]		00		
(011)[100]		$\bigcirc \bigcirc$		
(233)(311)	\bigcirc			00
(111)(211)	\bigcirc	\bigcirc		
(322)(433)	\bigcirc			
(211)(111)	\bigcirc	$\Diamond \Diamond$		$\Theta \Theta$

	initial	cold rolled	recryst texture		
	orient- ation	texture	main	sub	
(511)(255)	\bigcirc	\diamond	DDDD		
(100)[011]	\diamond	\diamond	DDDD	$\sum_{i=1}^{n}$	
(311)(011)	\Diamond	\diamond	DODE	\diamond	
(111)(011)	\bigotimes	\bigcirc .	$\Box \odot \odot$	•	
(101)(101)			000	B	
(305)[503]			000		
(104)(401)		$\Diamond \Diamond$	000		
(001)(410)	\Box	\diamond	000	d ¹⁴	
(011)(211)	\bigcirc	$\bigcirc \bigcirc$			







Изменение структуры технического сплава Fe-3%Si в процессе обезуглероживающего отжига 35

а – после холодной
деформации; б – после
нагрева стали до ~ 700°С
(завершение первичной
рекристаллизации);
в – после собственно
обезуглероживания стали (в
конце обезуглероживающего
отжига);

 г – поверхность полосы после обезуглероживающего отжига

Β

- После завершения ПР в металле обычно реализуется нормальный рост зерен или собирательная рекристаллизация – равномерное увеличение среднего размера зерен ПР, за счет поглощения более крупными сравнительно мелких кристаллитов.
- После рекристаллизации механические свойства полностью восстанавливаются. В ходе ПР также образуется текстура – текстура отжига (текстура ПР).

- Текстура ПР во всех случаях описывается теми же ориентировками, что и текстура деформации, но характеризующимися большим рассеянием.
- Наиболее выраженными при всех степенях обжатия являются ориентировки: {111}<112>±5°, {111}<011> и {211}<011>±20°, {100}<011>±15°. Совершенство их растет с увеличением обжатия, особенно возрастает острота {111}<112>.
- Ориентировка {100}<011>, которая в текстуре деформации была очень сильной, после первичной рекристаллизации становится менее совершенной.



1ХП





Формирование структуры ЭАС в течение высокотемпературного отжига

HH ⁴



Изменение микроструктуры электротехнической анизотропной стали нитридно-медного варианта производства в процессе высокотемпературного отжига

а – ~ 500°С, деформированная структура; б – ~ 600°С, начало первичной рекристаллизации; в – ~ 700°С, завершение первичной рекристаллизации, начало нормального роста зерен; г– ~ 950°С, начало рафинировки; д – ~ 1000°С, незавершенная вторичная рекристаллизация; е – ~ 1100°С, окончание вторичной рекристаллизации

Изменения в структуре стали в процессе ВТО

ФРО по Роэ, сечение Ф=45°, 1/8 толщины полосы



Формирование структуры ЭАС в течение высокотемпературного отжига









d d 41



ND - normal direction, TD - transverse direction, RD - rolling direction

[Inokuti Y. Preferential growth of secondary recrystallized Goss grains during secondary recrystallization annealing in grain oriented silicon steel sheet. Textures Microstruct. 1996;26–27:413–426]

Текстурная наследственность (сульфо-нитридный вариант)





Зависимость магнитных свойств ЭАС (а, б) и максимальной доли аустенита в стали при горячей прокатке (в) от исходного содержания углерода

- Оптимальной структуры горячекатаной полосы для получения высоких магнитных свойств при стабильной ВР в ЭАС можно добиться в случае если определенное количество аустенита образуется в стали при ГП, а не до неё.
- Это, с одной стороны, позволяет сохранить в подкате структуру деформации с присущей ей острой текстурой и одновременно создать возможность выделения вторичной ингибиторной фазы при дальнейшей обработке стали, а с другой стороны, обеспечивает достаточную дисперсность и равномерность распределения γ-фазы (а, следовательно, и вторичных выделений AIN) по толщине полосы.



Гипотезы о происхождении центров вторичной рекристаллизации в электротехнической анизотропной стали

1. Движущая сила аномального роста зерен с ориентировкой (110)[001] обусловлена меньшей их объемной энергией (меньшей плотностью дефектов) по сравнению с объемной энергией зерен других ориентировок матрицы первичной рекристаллизации.

2. Укрупнение зерен с ориентировкой (110)[001] происходит в результате коалесценции мелких зерен, имеющих близкую ориентировку.

3. К началу вторичной рекристаллизации зерна с ориентировкой (110)[001] обладают размерным преимуществом (вследствие более раннего зарождения при первичной рекристаллизации).

4. Избирательный рост зерен с ориентировкой (110)[001] связан со стремлением системы к минимуму свободной энергии поверхности раздела металл – атмосфера.

5. Рост зерен с ориентировкой (110)[001] связан с избирательным действием включений на интенсивность миграции границ зерен с различной ориентировкой.

6. Рост зерен с ориентировкой (110)[001] связан с меньшим количеством включений на их границах.

7. Зерна с ориентировкой (110)[001] обладают повышенной подвижностью границ вследствие особого характера строения границ между ними и зернами других ориентировок.

Спасибо за внимание!