

Об особенностях формирования магнитных гистерезисных свойств углеродистой стали, легированной кремнием

Баранова И. А.[†], Ульянов А. И., Чулкина А. А., Волков В. А., Загайнов А. В.

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

[†] zykina_i@mail.ru

On the features of magnetic hysteresis properties formation in carbon steel doped with silicon

I.A. Baranova, A.I. Ul'yanov, A.A. Chulkina, V.A. Volkov, A.V. Zagainov

Physical-Technical Institute Ural Branch of RAS, Izhevsk

Изучены магнитные свойства модельной стали с 0,6 мас.% С, легированной кремнием. Установлено, что наблюдаемая зависимость коэрцитивной силы от температуры отпуска стали 60С2 обусловлена особенностями кинетики образования цементита в стали. Из температурных зависимостей коэрцитивной силы H_C стали следует, что кремний сдвигает начало формирования карбидов в область более высоких $T_{отп}$. Также дано объяснение высокому значению H_C стали 60С2 по сравнению со сталью 60 в районе $T_{отп} \approx 500^\circ\text{C}$, которое связано с коэрцитивностью цементита, как магнитоупорной фазы, размеры выделений которой близки к размеру однодоменности.

Ключевые слова: легированная сталь, структурное состояние, отпуск, коэрцитивная сила.

Magnetic properties of a model steel with 0.6 wt % C doped with Si are studied. It is found that the dependence of coercive force on the tempering temperature (T_{temp}) of the model steel doped with 2 wt % Si is due to features of the kinetics of cementite formation in steel. From the temperature dependences of the coercive force H_C of the steel, it follows that Si shifts the beginning of the carbide formation to the region of a higher T_{temp} . An explanation of a high value of H_C at $T_{temp} \approx 500^\circ\text{C}$ of the steel containing 2 wt % Si compared to that of the plain carbon steel is also given. It is associated with the coercivity of cementite, as a hard magnetic phase with size of precipitates close to the size of single domains.

Keywords: alloy steel, structural condition, tempering, coercive force.

1. Введение

Известно, что при содержании углерода свыше 0,3 мас.% на зависимостях коэрцитивной силы сталей от температуры отпуска $H_C(T_{отп})$ в районе $T_{отп} \approx 500^\circ\text{C}$ появляется максимум, что ограничивает возможности коэрцитиметрических методов контроля качества отпуска углеродистых сталей. Степень проявления этого максимума возрастает с увеличением содержания в сталях углерода, что обусловлено в первую очередь возрастанием объемной доли цементита, коэрцитивность которого играет важную роль в формировании магнитных гистерезисных свойств термически обработанных простых углеродистых сталей [1].

Для повышения прочностных характеристик в массивные углеродистые стали вводят легирующие элементы. Они позволяют получать мелкозернистые выделения цементита, существенно влияя на процесс его формирования при отпуске стали. При этом актуальным вопросом остается контроль структурного состояния легированных сталей магнитными методами.

В качестве исследуемого материала была выбрана модельная сталь 60С2, легированная кремнием, который является не карбидообразующим элементом. В данной работе рассматриваются особенности зависимости $H_C(T_{отп})$ стали 60С2 в сравнении с аналогичными характеристиками простой углеродистой стали 60.

2. Образцы и методы измерений

В промышленных сталях помимо специально вводимого легирующего элемента всегда присутствуют примеси других химических элементов, поэтому влияние отдельного легирующего элемента удобнее изучать на модельном материале, который представляет собой полученную в лабораторных условиях высокочистую углеродистую легированную сталь.

Исследуемые модельные стали 60 и 60С2 получали методом механического сплавления смеси порошков карбонильного железа чистотой 99,98 %, графита чистотой 99,99 % и кремния чистотой 99,999 % составов Fe97,2C2,8 и Fe93,5Si3,82C2,68, соответственно. Механическое сплавление порошков проводили в шаровой

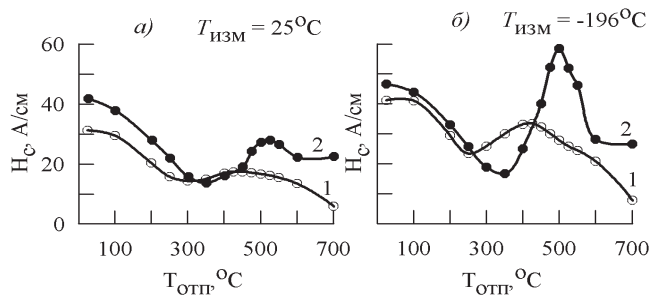


Рис. 1. Зависимости коэрцитивной силы H_c от температуры отпуска сталей Ст60 (1) и 60C2 (2), измеренные при температурах 25°C (а) и -196°C (б).

планетарной мельнице «Пульверизетте-7» в атмосфере аргона в течение 18 ч. После механического сплавления полученные порошки прессовали в форме диска диаметром $d = 5$ мм и высотой $h = 2$ мм. Спекание прессовок проводили при температуре 1050°C в атмосфере аргона. Спеченные диски были закалены от $T_{зак} = 850^\circ\text{C}$ в воду, выдержаны в жидком азоте и отпущены в интервале температур от 100 до 700°C в течение 1 ч.

Для объяснения полученных результатов потребовалась информация о магнитных свойствах цементита, легированного кремнием. Порошки цементита составов Fe_3C и $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.96}\text{Si}_{0.04})$ были получены методом механического сплавления смеси порошков исходных компонентов в течение 16-18 ч, затем отжигались в интервале температур от 200 до 700°C в течение 1 ч.

Магнитные характеристики образцов и их температурные зависимости были измерены на вибрационном магнитометре с максимальным намагничивающим полем 12 кА/см в интервале температур от -196 до 300°C . Погрешность измерений не превышала 3%.

3. Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости коэрцитивной силы от температуры отпуска $H_c(T_{отп})$, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, для сталей 60 (кривые 1) и 60C2 (кривые 2). Видно, что коэрцитивная сила стали 60C2, измеренная при комнатной температуре (рис. 1 а, кривая 2), достигает после отпуска при 500°C значения 28 А/см, что заметно выше, чем у стали 60 (рис. 1 а, кривые 1). Если измерения проводить при температуре жидкого азота, то изменения магнитных гистерезисных свойств сталей 60 и 60C2 от $T_{отп}$ проявляются более ярко (рис. 1 б). Так, например,

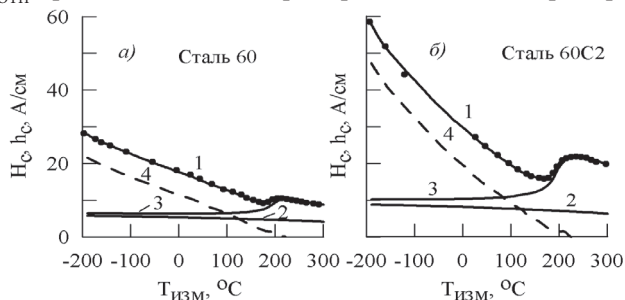


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных гистерезисных свойств сталей 60 и 60C2, отпущенных при $T_{отп} = 500^\circ\text{C}$: 1 - H_c образцов; 2 - вклада в H_c от гистерезиса матрицы; 3 - суммарного вклада в H_c от матрицы и от цементита, как слабомагнитных или неферромагнитных включений; 4 - вклада в H_c от цементита, как магнитотвердой фазы.

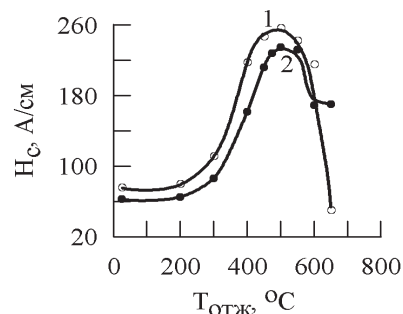


Рис. 2. Зависимости H_c от температуры отжига цементита: 1 - Fe_3C ; 2 - $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.96}\text{Si}_{0.04})$.

максимумы коэрцитивной силы образцов исследуемых сталей увеличиваются в два раза.

Наблюдаемые различия в характере зависимостей $H_c(T_{отп})$ сталей 60 и 60C2 связаны с влиянием легирующего элемента на структурные изменения и фазовые превращения, происходящие при отпуске сталей. Ранее было установлено [1], что на характер зависимости $H_c(T_{отп})$ простых углеродистых сталей от $T_{отп} = (250-300)^\circ\text{C}$ и, по крайней мере, до $T_{отп} = (450-500)^\circ\text{C}$ основное влияние оказывает объемное содержание и структурное состояние выделяющегося в результате отпуска цементита, в то время как влияние матрицы незначительно. В связи с этим сталь, отпущенную выше $(250-300)^\circ\text{C}$, в магнитном отношении можно рассматривать как матрицу из магнитомягкого феррита, в которой находятся включения магнитожесткого цементита. Для объяснения характера зависимости $H_c(T_{отп})$ легированной углеродистой стали необходимо обратить особое внимание на формирование магнитных гистерезисных свойств легированного цементита, которые изучены недостаточно полно.

На рис. 2 приведены зависимости коэрцитивной силы от температуры отжига $H_c(T_{отж})$ для цементитов Fe_3C и $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.96}\text{Si}_{0.04})$. Видно, что легирование кремнием уменьшает значение H_c и обеспечивает более стабильное состояние цементита по сравнению с Fe_3C после $T_{отп} = 600^\circ\text{C}$. После механического сплавления цементиты находятся в нанокристаллическом состоянии. Решетки таких цементитов сильно искажены и имеют пониженные значения констант магнитокристаллической анизотропии и, следовательно, сравнительно низкие значения коэрцитивной силы. Однако при отжигах их H_c увеличивается, достигая максимума в области $T_{отж} \approx 500^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые явления были объяснены в [1, 2], согласно которым возрастание коэрцитивной силы в процессе отжига цементита связано с восстановлением его константы магнитокристаллической анизотропии. Следовательно, цементит по отношению к ферритной матрице, значение H_c которой составляет от 5 до 10 А/см, действительно, является магнитожесткой фазой.

Из сравнения зависимостей $H_c(T_{отп})$ сталей 60 и 60C2 (рис. 1 а), а также $H_c(T_{отж})$ цементитов Fe_3C и $\text{Fe}_3(\text{C}_{0.96}\text{Si}_{0.04})$ (рис. 2), соответственно, следует, что положения локальных максимумов коэрцитивной силы сталей и цементитов практически совпадают. Таким образом, можно предположить, что максимум на зависимостях $H_c(T_{отп})$ этих сталей обусловлен магнитной жесткостью цементита.

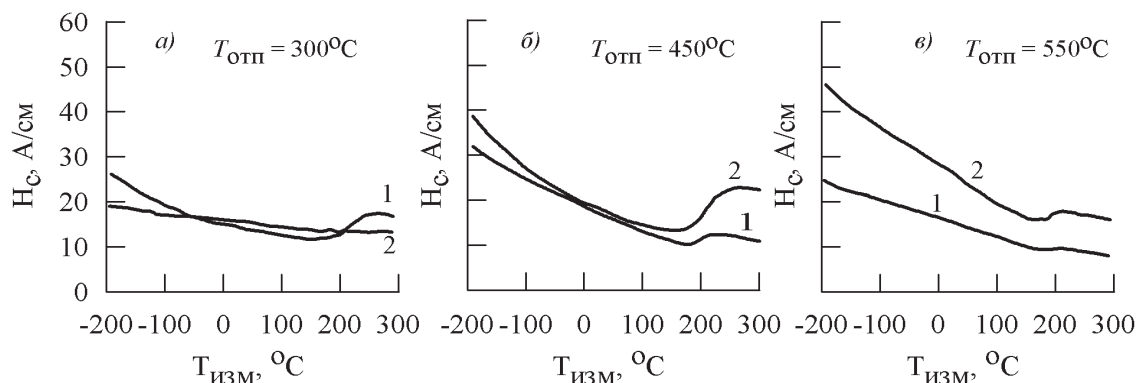


Рис. 4. Температурные зависимости коэрцитивной силы сталей: 1 – Ст.60, 2 – 60C2, отпущенных при температуре отпуска $T_{отп}$: а) – 300; б) – 400; в) – 550°C.

Для объяснения влияния кремния на формирование магнитных гистерезисных свойств закаленной и отпущенной стали 60C2 примем, что после закалки в структуре стали формируется мартенсит, в котором равномерно распределены атомы кремния.

Предполагаем также, что коэрцитивная сила сталей после отпуска определяется в основном действием трех механизмов перемагничивания: коэрцитивностью матрицы, гистерезисом, обусловленным взаимодействием доменных стенок матрицы со слабомагнитными включениями цементита и гистерезисом цементита как магнитотвердой фазы.

На рис. 3 представлены определенные по [1] температурные зависимости вкладов в величину H_c от обсуждаемых механизмов перемагничивания в формирование коэрцитивной силы H_c закаленных и отпущенных при $T_{отп} = 500^\circ\text{C}$ образцов сталей Ст60 и 60C2 (кривые 1). Видно, что характер зависимостей $H_c(T_{изм})$ для образцов одинаков. По мере увеличения $T_{изм}$ от температуры жидкого азота коэрцитивная сила сталей монотонно уменьшается, затем возрастает, и при температурах измерения в области температуры Кюри цементита наблюдается ее максимум. В то же время видно, что величина H_c стали 60C2 во всем интервале температур измерения примерно в два раза выше коэрцитивной силы стали 60, несмотря на одинаковое содержание в сталях цементита. Объяснение этому факту будет дано ниже.

Из рис. 3 видно, что при низких температурах измерений основную роль в формировании коэрцитивной силы сталей играет цементит, представляющий собой магнитотвердую фазу (кривые 4). В этой же области температуры измерений суммарный вклад от гистерезиса

ферритной матрицы и от цементита, как слабомагнитных включений (кривые 3) по теории «включений» Керстена [3], минимален.

При температурах измерений выше точки Кюри $T_{изм} \geq T_c$ вклад цементита, как магнитотвердой фазы, становится равным нулю. Максимум зависимостей $H_c(T_{изм})$ образцов в области температуры Кюри цементита обусловлен, главным образом, механизмом взаимодействия доменных стенок ферритной матрицы с включениями цементита, намагниченность насыщения которых резко падает до нуля.

Представляет интерес рассмотреть зависимости $H_c(T_{изм})$ для образцов стали 60C2, отпущенных при температурах отпуска ниже 500°C , поскольку они имеют свои особенности.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэрцитивной силы образцов исследуемых модельных сталей, отпущенных при различных температурах в течение 1 часа. Видно, что у стали 60, отпущенной при температуре 300°C , при $T_{изм} \approx 260^\circ\text{C}$ наблюдается максимум H_c , в то время как у стали 60C2 во всем интервале температур измерения H_c монотонно уменьшается. Для понимания характера зависимостей $H_c(T_{изм})$ необходимо знание структурно-фазовых изменений, происходящих при термической обработке сталей. Будем считать, в соответствии с [4], что на начальном этапе процесса отпуска происходит образование из мартенсита закалки ϵ -карбида, точка Кюри которого составляет 380°C . По мере дальнейшего повышения температуры отпуска возникают зародыши «раннего» цементита, которые растут, в том числе, за счет ϵ -карбида, постепенно превращаясь в равновесный цементит. По [4], «ранний» цементит, точка Кюри которого выше 250°C , представляет собой цементит с искаженной решеткой и несколько отличным от «нормального» (Fe_3C) содержанием углерода. Равновесный цементит с $T_c = 210^\circ\text{C}$ формируется обычно после отпуска при более высоких температурах.

Как обсуждалось выше, локальный максимум на зависимостях $H_c(T_{изм})$ связан с переходом карбидов сталей из ферромагнитного в парамагнитное состояние и наблюдается в области точки Кюри T_c карбидов. Из рис. 4 а видно, что после отпуска при $T_{отп} = 300^\circ\text{C}$ в стали 60 (кривая 1) формируется карбид, для которого $T_c \approx 260^\circ\text{C}$, то есть по [4], это неравновесный цементит с искаженной решеткой. Равновесный цементит в стали 60 формируется после отпуска при температурах $T_{отп} > 450^\circ\text{C}$ (кривая 1 на рис. 4 б).

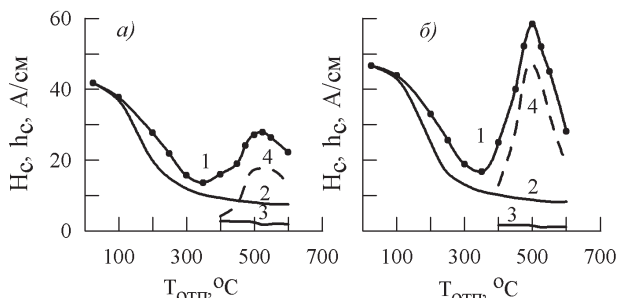


Рис. 5. Зависимости от температуры отпуска стали 60C2: 1 - коэрцитивной силы образцов; 2 - вклада в H_c от магнитомягкой матрицы; 3 - вклада от цементита, как слабомагнитных включений по теории «включений» Керстена; 4 - вклада от цементита, как магнитотвердой фазы. Температуры измерения: а) – 25; б) – -196°C .

Кремний является некарбидообразующим элементом и по [5] в процессе отпуска он сдвигает начало формирования карбидов в область более высоких температур отпуска. Это обстоятельство находит отражение на зависимостях $H_C(T_{изм})$ стали 60С2 (кривые 2 на рис. 4). Если после отпуска при $T_{отп} = 300^\circ\text{C}$ в стали 60 цементит с $T_C \approx 260^\circ\text{C}$ уже сформировался, то в стали 60С2 цементит еще не образовался, поскольку зависимость $H_C(T_{изм})$ стали 60С2 в этой области температур измерений максимума не имеет (кривая 2 на рис 4 а). По-видимому, при $T_{отп} = 300^\circ\text{C}$ в стали 60С2 смог образоваться только легированный кремнием ϵ -карбид, точка Кюри которого находится за пределами $T_{изм} = T_{отп} = 300^\circ\text{C}$. По мере повышения температуры отпуска в стали 60С2, так же, как и в стали 60, происходит формирование неравновесного цементита. Однако он выделяется лишь при $T_{отп} = 450^\circ\text{C}$ (кривая 2 рис. 4 б). Равновесный цементит образуется при более высокой температуре отпуска (кривая 2 на рис. 4 в).

Таким образом, из экспериментальных зависимостей $H_C(T_{изм})$ можно определить температурные интервалы выделения тех или иных карбидов в процессе отпуска сталей. Кроме того, обладая информацией, полученной из температурных зависимостей коэрцитивной силы, о вкладах от рассмотренных механизмов перемагничивания в коэрцитивную силу образцов, можно попытаться объяснить поведение зависимостей $H_C(T_{отп})$, приведенных на рис. 1 для стали 60С2.

На рис. 5 представлены вклады от обсуждаемых механизмов перемагничивания в коэрцитивную силу образцов стали 60С2, измеренных при температурах -196 и 25°C . Видно, что основной вклад в формирование максимума зависимости $H_C(T_{отп})$ легированной стали вносит коэрцитивность цементита, как магнитожегстой фазы.

Представляет интерес изучение влияния некарбидообразующего элемента, кремния, на характер зависимости $H_C(T_{отп})$. Известно [5, 6], что содержание кремния в ϵ -карбиде, образующемся при низких температурах отпуска, соответствует среднему по составу стали. С повышением температуры отпуска кремний из карбидов переходит в твердый раствор.

Твердый раствор вокруг карбидов при этом обогащается кремнием, блокируя диффузию углерода к карбидным частицам, что препятствует их росту. Рост карбидных частиц, в том числе выделений цементита, возобновляется лишь при более высоких температурах отпуска, когда в результате диффузии концентрация кремния на границе «карбид – твердый раствор» уменьшается. Эффект задержки роста выделений цементита в кремнистых сталях приводит к их мелкодисперсной структуре.

Так, по данным электронно-микроскопических исследований [6], средний размер выделений цементита в стали 60С2 после отпуска при температуре 450°C составляет примерно 5 нм, что сравнимо с толщиной доменных стенок цементита, равной примерно 6 нм [2]. Это означает, что размер выделений цементита близок к размеру их однодоменности. Поскольку однодоменные частицы имеют наибольшее из возможных значение H_C [7], то это обстоятельство, по-видимому, обуславливает более вы-

сокое значение коэрцитивной силы стали 60С2 по сравнению со сталью 60 после отпуска в области 500°C (рис. 1).

При дальнейшем увеличении $T_{отп}$ средний размер частиц цементита увеличивается, а плотность дефектов его кристаллической решетки уменьшается, что приводит к резкому спаду коэрцитивной силы стали 60С2 (кривые 4 на рис. 5а и б) по сравнению со сталью 60. Отсюда следует, что с помощью магнитных измерений можно проводить оценку среднего размера выделений цементита.

Таким образом, характер зависимостей $H_C(T_{отп})$ легированной стали в области средних и высоких температур отпуска существенным образом определяется магнитными гистерезисными свойствами, размерами, кинетикой формирования выделений цементита, что наиболее ярко проявляется при измерениях, проводимых при температуре жидкого азота.

4. Выводы

1. Показано, что цементит, как магнитожегстая фаза, играет определяющую роль при формировании коэрцитивной силы легированной стали 60С2 в области средних и высоких температур отпуска.

2. Установлено, что характер зависимостей $H_C(T_{отп})$ стали 60С2 отображает особенности структурных превращений цементита в процессе отпуска. Высокая коэрцитивная сила стали 60С2 в области $T_{отп} = 500^\circ\text{C}$ определяется в основном коэрцитивностью цементита, размеры выделений которого близки к размеру однодоменности. Это обстоятельство позволяет по магнитным измерениям проводить оценку среднего размера выделений цементита.

Работа выполнена при поддержке проекта 12-У-2-1035 Президиума УрО РАН.

Литература

1. Чулкина А.А., Ульянов А.И.. Влияние магнитных свойств цементита на коэрцитивную силу высокоуглеродистых сталей после закалки и отпуска. ФММ, 2009, Т. 108, №6, С. 581-588.
2. Arzhnikov A. K., Dobysheva L. V., Demmangeat C. Structural peculiarities of cementite and their influence on magnetic characteristics. Condens. Matter, 2007, V. 19, P. 196-214.
3. Kersten M. Zur Theorie der Koerzitivkraft. Zs. Physik, 1948, Bd. 124, S. 714-741.
4. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977, 236 с.
5. Гудремон Э. Специальные стали. М.: Металлургия, 1966, т. 2, 535 с.
6. Miyamoto G., Oh J.C., Hono K., Furuhashi T., Maki T. Effect of partitioning of Mn and Si on the growth kinetics of cementite in tempered Fe-0.6 mass% C martensite. Acta Materialia, 2007, V. 55, P. 5027 – 5038.
7. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. М.: Л.: ОГИЗ, 1948, 816 с.