

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи



Козвонин Владислав Анатольевич

**ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
И ТРЕБУЕМЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ**

Специальность 05.16.09 - Материаловедение (Машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук

Шацов Александр Аронович

Пермь - 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Фазовые переходы и пути повышения свойств в субмикроструктурных сплавах на основе α -железа	13
1.1. Особенности структуры, фазовых превращений и свойств низкоуглеродистых сталей	14
1.1.1. Особенности формирования структуры низкоуглеродистых сталей	14
1.1.2. Фазовые превращения в низкоуглеродистых сталях	18
1.1.3. Прочность и надежность низкоуглеродистых сталей	25
1.1.4. Практическое использование НМС	33
1.2. Особенности формирования неравновесной структуры, фазовые превращения и свойства сплавов на основе системы Fe-Cr-Co	34
1.2.1. Структура и свойства сплавов ХК	35
1.2.2. Фазовые превращения в сплавах ХК	37
1.2.3. Особенности получения концентрационно-неоднородных магнитов ХК	39
1.2.4. Пути повышения магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co	41
1.3. Постановка задачи исследования	44
Глава 2. Материалы и методики исследований и экспериментов	48
2.1. Материалы и методики приготовления опытных образцов	48
2.2. Определение плотности и пористости	51
2.3. Определение концентрационной неоднородности	52
2.4. Оптическая микроскопия	52
2.5. Электронно-микроскопические исследования	53
2.6. Дилатометрические исследования	53
2.7. Магнитометрические исследования	54
2.8. Дифференциальная сканирующая калориметрия	54
2.9. Методика рентгеноструктурного анализа	55
2.10. Методика испытаний одноосным растяжением	56
2.11. Методика определения ударной вязкости	56
2.12. Методика дюротрических исследований	56
2.13. Методика определения магнитных свойств	57

2.14. Методика определения добротности, разнородности и разночастотности	58
Глава 3. Структурно-фазовые превращения аустенита, структура и свойства низкоуглеродистого мартенсита НМС системы Fe-Cr-Mn-Ni-V-Nb-C	62
3.1. Распад низкоуглеродистого мартенсита НМС системы X2Г2НМФБ в изотермических условиях	62
3.2. Распад низкоуглеродистого аустенита в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений	73
3.3. Структура и механические свойства и хладостойкость НМС	79
Выводы по главе 3	96
Глава 4. Получение и термическая обработка высоколегированных концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенной плотностью.	97
4.1. Особенности формирования структуры однородного α -твердого раствора порошкового сплава 30X27КСР	97
4.2. Температурно-временные аспекты распада и кинетическая устойчивость α - твердого раствора порошкового сплава 30X27КСР в условиях термического и термомагнитного воздействия	102
Выводы по главе 4.	110
Глава 5. Разработка технологической схемы получения деталей навигационных приборов	110
5.1. Устройство и принципы функционирования ТВГ	110
5.2 Требования к материалам резонаторов ТВГ	112
5.3. Закономерности формирования структуры и разработка технологической схемы изготовления резонаторов ТВГ из НМС	113
5.4. Устройство и принцип действия электрических синхронных двигателей с постоянными магнитами	120
5.5. Основные требования к постоянным магнитам СДПМ	120
5.6. Разработка технологии изготовления магнитов для роторов электрических двигателей	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	123
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	123
Список литературы	126

Введение

Развитие передовых направлений науки и техники в последние десятилетия положило начало интенсивному совершенствованию машиностроения и приборостроения. Наряду с совершенствованием оборудования и технологии организации производства, существенно расширился спектр конструкционных материалов с качественно новыми свойствами и способов их обработки. Точное приборостроение предъявляет высокие требования к механическим и физическим свойствам используемых материалов. Сегодня приборостроительная отрасль использует последние достижения в области материаловедения, физики металлов, механики прочности и разрушения и других наук.

Актуальный уровень авиационной и космической техники, добывающего оборудования, наземного, водного и, в особенности, морского транспорта во многом определил развитие средств навигации. Поэтому особенный научный и практический интерес представляет создание новых и совершенствование существующих гироскопических устройств, способных функционировать при повышенных нагрузках, иметь длительный ресурс бесперебойного функционирования, обеспечивать высокую точность, надежность и стабильность измерений в сочетании с малыми массой, габаритами и энергопотреблением.

К наиболее перспективным направлениям развития навигационного сектора приборостроения относятся исследования и разработки в области твердотельных волновых (ТВГ), волоконно-оптических (ВОГ) и оптических кольцевых лазерных (КЛЗ) гироскопов. Современные гироскопы, основанные на других принципах функционирования, существенно уступают ТВГ, ВОГ и КЛЗ по основным показателям. Однако ТВГ, ВОГ и КЛЗ имеют ряд недостатков, ограничивающих точность, скорость и надежность определения положения объектов в пространстве. Основные недостатки КЛЗ сводятся к ограничению ресурса функционирования лазера и наличию дрейфа выходного сигнала, обусловленного газовыми потоками в лазере и нелинейностью выходного сигнала при малых угловых скоростях. К недостаткам ВОГ относятся большая длина оптического пути, зависимость выходных параметров от температуры окружающей среды и

ограниченный ресурс источника света. Среди недостатков ТВГ стоит отметить продолжительное время вывода гироскопа в рабочее состояние и сложность обеспечения точных размеров чувствительного элемента ТВГ, резонатора. Последняя задача усложняется при изготовлении кварцевых и керамических резонаторов, применяемых в наиболее точных ТВГ. Таким образом, повышение характеристик гироскопов является одной из актуальных проблем точного приборостроения и требует решения ряда инженерных задач, в том числе разработки альтернативного материала резонаторов ТВГ и способа повышения их свойств без ущерба надежности изделия и технологичности его изготовления.

Принцип работы ТВГ основан на использовании эффекта инерции стоячей волны, создаваемой колебаниями основного элемента гироскопа – резонатора. Эксплуатационные параметры резонатора – резонансная частота, добротность и разночастотность – зависят от точности его размеров и физико-механических свойств материала. В конструкции ТВГ для достижения высокого уровня эксплуатационных характеристик используют керамические материалы и прецизионные сплавы. В первую очередь, это стали мартенситного класса и дисперсионно твердеющие однофазные и двухфазные сплавы с интерметаллидным упрочнением. Однако керамические материалы дороги в изготовлении, а прецизионные сплавы имеют ряд недостатков, среди которых неоднородность напряжений при горячей деформации, разнотерность, сложность диспергирования структуры однофазных сплавов термическим воздействием, высокая стоимость сплавов, технологические особенности реализации упрочненного состояния и немонотонная зависимость физико-механических свойств от температуры, что особенно отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках гироскопа. Низкоуглеродистые стали мартенситного класса (НМС) с однофазной структурой могут быть использованы в качестве альтернативного материала при изготовлении деталей точных приборов. Актуальность использования НМС в конструкции ТВГ заключается в возможности диспергирования структуры и упрочнения термическим воздействием без использования жидких охлаждающих сред. Зависимость

физических свойств НМС от температуры может быть компенсирована алгоритмически с помощью современного программного обеспечения.

Другим важным направлением развития современной гироскопии является разработка и совершенствование систем электрического привода. Синхронные двигатели с постоянными магнитами (СДПМ) широко используются в конструкции приборов с вращающимися элементами за счет надежности и высокой производительности при небольших размерах и массе. В состав СДПМ входит статор с обмотками и ротор, содержащий постоянные магниты. Мощность и надежность СДПМ зависит от свойств постоянных магнитов и зазора между ротором и статором. Существенным ограничением повышения эксплуатационных характеристик СДПМ является невысокая устойчивость постоянных магнитов ротора к внешнему перемагничивающему полю, создаваемому обмоткой статора. Кроме того, большинство направленно кристаллизованных магнитных материалов, обладая высокой стоимостью, имеют низкие характеристики надежности и склонны к хрупкому разрушению при динамических нагрузках, возникающих при их механической обработке или запуске двигателя, что осложняет создание точного зазора между ротором и статором и создание СДПМ с более высоким и стабильным уровнем эксплуатационных характеристик. Таким образом, разработка магнитного материала с высокими и стабильными магнитными свойствами, не склонного к хрупкому разрушению, является актуальным направлением совершенствования СДПМ. Достижение стабильных свойств магнитов возможно за счет использования материалов системы железо-хром-кобальт, а их точной формы - получением и механической обработкой порошковых заготовок, однако в условиях актуальной технологии первая задача осложняется относительно невысоким уровнем свойств данной системы, а вторая низкой однородностью по составу и плотности.

Формирование структуры и свойств предлагаемых материалов возможно при реализации подхода, учитывающего следующие факторы:

1. Свойства исследованных сплавов обеспечены метастабильной структурой на основе α -железа. Выделение стабильных фаз необходимо минимизировать;

2. Кинетический подход. Условия специальной термической обработки (закалка, отпуск, старение) определены на основании параметров изотермических С-кривых;

3. Элементы, определяющие свойства сплавов, имеют ультрамелкокристаллическую структуру. Карбиды и α -фаза – порядка 40-60 нм, а толщина реек мартенсита – до 70 нм;

4. Уменьшение размеров элементов структуры достигнуто за счет высокой доли диффузионных превращений при нагреве и фазовой перекристаллизации;

5. Результаты исследований использованы при усовершенствовании точных навигационных приборов, содержащих в качестве основных элементов ТВГ и СДПМ.

Тематика диссертации соответствует Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и Перечню критических технологий РФ. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 02.G25.31.0068 от 23.05.2013 г. в составе мероприятия по реализации постановления Правительства РФ № 218), что подтверждает актуальность темы исследования.

Целью работы является определение закономерностей формирования структуры, фазовых превращений и комплекса свойств низкоуглеродистых сталей мартенситного класса и концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенным содержанием кобальта и бора для ключевых деталей в конструкциях точных приборов с высоким уровнем надежности.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать механизм и кинетику фазовых превращений НМС с содержанием углерода 0,15 и 0,27 % при аустенитизации.

2. Исследовать механизм и кинетику фазовых превращений переохлажденного аустенита НМС системы легирования X2Г2НМФБ с

содержанием углерода 0,15 и 0,27 % и определить особенности $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений.

3. Изучить зависимость структуры и свойств отпускостойчивых сталей мартенситного класса с содержанием углерода 0,15 и 0,27% от параметров термического воздействия и определить режимы термической обработки, обеспечивающие сочетание высоких физических и механических свойств.

4. Установить влияние добавок ферросплавов на консолидацию и формирование структуры и свойств порошковых деталей из поликомпонентных сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B.

5. Определить кинетические особенности фазовых превращений в поликомпонентных сплавах системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенным содержанием кобальта при термическом и термомагнитном воздействии.

6. Провести лабораторные и стендовые испытания изделий, изготовленных по технологическим схемам, разработанным на основе предлагаемого в работе подхода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально установлены ограничения по содержанию углерода и режимы термической обработки НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ, обеспечивающие заданное количество пакетного мартенсита в структуре и требуемые свойства сталей.

2. Рост содержания углерода в НМС исследованной системы легирования способствует изменению морфологии и/или структурного состава, снижению характеристик надежности в нормальных условиях и при температурах до минус 60 °С.

3. Механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений в НМС определяют размеры характерных элементов структуры и коэффициент граничной диффузии при данной температуре.

4. Жидкофазное спекание материалов на основе системы железо-хром-кобальт с добавками ферросплавов бора и кремния, реализуемое за счет контактного плавления, позволяет обеспечить плотность не менее 99 % от

плотности стандартных деформируемых сплавов и уровень концентрационной неоднородности основных компонентов, не превышающий допуск на отклонения химического состава традиционных сплавов ХК.

5. Введение бора в состав сплавов на основе системы железо-хром-кобальт, располагающегося на границах зерен и затрудняющего образование сигма-фазы, позволяет повысить содержание кобальта на 4 масс. %, что дает возможность улучшить эксплуатационные свойства магнитов.

Научная новизна.

1. Изменение механизма превращения аустенита в НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ приводит к образованию различных форм мартенсита при высоких скоростях охлаждения, а в изотермических условиях или замедленном охлаждении – к появлению бейнитной составляющей. В процессе охлаждения НМС 27Х2Г2НМФБ со скоростью не менее, чем 23 °С/час зарегистрировано только мартенситное превращение. Инкубационный период изотермического бейнитного превращения в области M_n у стали 15Х2Г2НМФБ в 12-15 раз больше, чем у стали 27Х2Г2НМФБ и составляет не менее 300 секунд.

2. Повышение содержания углерода от 0,15 до 0,27% в НМС системы легирования Х2Г2НМФБ обуславливает значительное увеличение количества низкотемпературной пластинчатой составляющей структуры, поэтому для сохранения речной морфологии мартенсита в данной системе легирования содержание углерода должно быть не более 0,15 %.

3. Введение сильных карбидообразующих элементов в НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ обеспечивает сохранение морфологии мартенсита при отпуске и малый размер характерных элементов структуры.

4. Зависимости ударной вязкости НМС системы легирования Х2Г2НМФБ с содержанием углерода 0,15 и 0,27 % симбатны при температурах до минус 60 °С. Содержание углерода в НМС исследованной системы не оказывает существенного влияния на ход кривой ударная вязкость-температура отпуска. Независимо от температуры испытания, минимум ударной вязкости, обусловленный проявлением отпускной хрупкости 1 рода, соответствует 550 °С.

5. Введение ферро-бора и ферро-кремния в магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co способствует образованию жидкой фазы при консолидации, что в совокупности со спеканием в α -фазе позволяет улучшить плотность и гомогенность сплавов, затруднить образование σ -фазы.

6. Легирующие элементы в сплаве 30X27КСР распределены по логнормальному закону с коэффициентом вариации концентрации $V = 0,08-0,09$, что обеспечивает в микрообъемах отклонения от среднего химического состава, не превышающие допуск на содержание компонентов в деформируемых сплавах системы Fe-Cr-Co.

7. Совместное влияние содержания и соотношения компонентов, определенное для системы Fe-Cr-Co-Si-B, проявляется в увеличении продолжительности инкубационного периода образования σ -фазы и повышении температуры спинодального распада α -твердого раствора.

Практическая значимость:

1. Изменение морфологии α -фазы в системе легирования Х2Г2НМФБ с повышением содержания углерода от 0,15 до 0,27% в исследованных интервалах параметров термического воздействия способствует повышению временного сопротивления σ_B на 8 % при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе в области M_H в изотермических условиях и на 15 % при закалке на воздухе.

2. Добавки ферро-бора, до 0,07% (масс.) бора, и ферро-кремния, до 1% (масс.) кремния, в магнитотвердый сплав на основе системы Fe-Cr-Co позволили повысить содержание кобальта на 4% и получить материал с пористостью менее 1%.

3. Сплавы с повышенной концентрацией кобальта и структурой $\alpha_1 + \alpha_2$ -фаз обеспечивали лучшие показатели остаточной магнитной индукции и максимального произведения $(BH)_{max}$, при этом коэрцитивная сила была на уровне 70 кА/м.

4. Разработаны и реализованы в условиях приборостроительного производства ПАО "Пермская научно-производственная приборостроительная компания" технологические процессы получения резонаторов ТВГ из НМС

15X2Г2НМФБ и постоянных магнитов для роторов СДПМ из концентрационно-неоднородного сплава 30X27КСР с высокими эксплуатационными характеристиками.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: III научно-технической конференции "Новые стали для машиностроения и их термическая обработка", г. Тольятти, 13-15 апреля 2011г.; XXI Уральской школе металловедов-термистов "Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов", г. Магнитогорск, 06-10 февраля 2012г.; II научно-практической конференции с международным участием "Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении", г. Пермь, 29 сентября - 3 октября 2014 г.; III Международной научной конференции "Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности", г. Пермь, 22 апреля 2014г.; XXII Уральской школе металловедов-термистов "Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов", г. Оренбург, 02-06 февраля 2014г.; Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов "Фундаментальные и прикладные исследования в области материаловедения и машиностроения", г. Пермь, 25-26 ноября 2015г.; III Международной научно-практической конференции "Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении", г. Пермь, 03-07 октября 2016г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора

Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Поиск и анализ научно-технической литературы по теме работы, подготовка и обработка образцов, экспериментальные исследования, анализ и интерпретация результатов экспериментов выполнены лично автором. Электронно-микроскопические исследования проведены при непосредственном участии

автора. Испытания механических свойств выполнены при участии автора. Постановка задач исследований и обсуждение результатов проведены при непосредственном участии автора совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современных независимых, взаимодополняющих методов исследований, большим объемом непротиворечащих экспериментальных данных, согласованностью с результатами других авторов. Обработка экспериментальных данных проведена с соблюдением критериев достоверности измерений.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы; изложена на 147 страницах, включает 50 рисунков, 19 таблиц и 2 приложения. Список литературы включает 208 источников.

Автор выражает благодарность д.т.н., профессору Шацову А.А., к.т.н., профессору Иванову А.С., д.ф.-м.н., профессору Спиваку Л.В. и сотрудникам кафедры «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» Пермского национального исследовательского политехнического университета за помощь и поддержку, оказанные при выполнении работы.

Глава 1. Фазовые переходы и пути повышения свойств в субмикроструктурных сплавах на основе α -железа

Развитие высокопрочных и прецизионных сплавов является приоритетной задачей машино- и приборостроения. Повышение работоспособности при сохранении высокой технологичности возможно только на основе новых технологий. Одними из основных направлений развития материаловедения являются получение структуры с субмикроструктурным размером характерных элементов [1], в том числе продукции большого сечения.

Основными признаками наноматериала по классификации государственной корпорации ОАО «Роснано», принятой в России и за рубежом, являются:

- 1) Наименьший размер характерного элемента структуры не более 100 нм [2, 3];
- 2) Возможность управлять размерами и морфологией характерных элементов структуры;
- 3) Существенное изменение свойств при увеличении размеров характерных элементов структуры материала [1, 4];
- 4) Эффективность использования материала.

Диспергирование структуры конструкционных сплавов до наноуровня позволяет повысить характеристики прочности в 2-3 раза [5], реализовать сверхпластическое деформирование при относительно невысоких температурах и больших скоростях нагружения [6]. Получение наноструктуры в магнитомягких [7] и магнитотвердых [8] сплавах приводит к существенному повышению их эксплуатационных свойств.

Решение задачи объемного диспергирования материалов на практике осложняется при обработке реальных деталей и заготовок. Среднеуглеродистые стали перлитного и бейнитного классов, содержащие 0,2-0,4 % углерода и используемые для изготовления тяжело нагруженных изделий, обладают рядом недостатков:

- 1) Ограничение подвижности дислокаций двойникованным мартенситом в закаленной стали [9] и выделяющимися при отпуске карбидами [10];

2) Образование гетерогенной структуры при закалке крупногабаритных заготовок, содержащей продукты диффузионного, промежуточного и сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращений;

3) Образование локальных избыточных напряжений при охлаждении в жидких закалочных средах, приводящих к короблению и увеличивающих вероятность образования трещин.

Разработка новых субмикроструктурных сплавов на основе α -железа и технологий, направленных на получение однородной неравновесной структуры с высоким уровнем свойств, является перспективным направлением развития материаловедения и физики металлов.

1.1. Особенности структуры, фазовых превращений и свойств низкоуглеродистых сталей

Изменение условий $\gamma \rightarrow \alpha$ -полиморфного превращения позволяет варьировать состав и соотношение фаз и структурных составляющих в сплаве. Упрочнение конструкционных сталей возможно продуктами бейнитного и мартенситного превращения аустенита.

1.1.1. Особенности формирования структуры низкоуглеродистых сталей

Известно, что после $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения стали в бейнитном интервале и последующего охлаждения до комнатной температуры в её структуре могут быть различной морфологии бейнитный феррит, остаточный аустенит, мартенсит и карбиды. Свойства каждой фазы и их соотношение определяют механические свойства всего сплава в целом. Впервые Е. С. Девинпорт (E. S. Davenport) и Е. С. Бейн (E. S. Bain) предложили 6 основных типов феррита и цементита, которые можно рассматривать как бейнит [11]. По морфологии и соотношению структурных составляющих, образующихся в результате бейнитного превращения рассматривают бейнит сферический (nodular), столбчатый (columnar), верхний (upper), нижний (lower), образующийся по границам зёрен (grain boundary allotrimorphic), полигональный (polygonal), квазиполигональный (quasi-),

видманштеттов (widmanstätten), квазиполигональный или массивный (quasi-polygonal, massive), бейнитный или игольчатый феррит (bainitic, acicular) [12].

Бейнитный феррит, образующийся из обедненных углеродом участков аустенита, отличается от феррита не только механизмом и кинетикой $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, но и бóльшим содержанием углерода. Наиболее вероятно данное пересыщение связано с задержкой дислокациями атомов углерода в бейнитном феррите [13], однако прямые наблюдения, указывающие на наличие атмосфер Коттрелла в его структуре, отсутствуют.

Структура α -фазы нижнего бейнита схожа со структурой пакетного мартенсита, основные отличия от которой заключаются в большем в 2-5 раз размере реек и ином соотношении их размеров a:b:c [14, 15]. Структура пакетного мартенсита и нижнего (игольчатого) бейнита образуется кооперативным сдвигом атомных плоскостей [16]. Фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ реализуется в соответствии с соотношением Курдюмова-Закса [17] или Нишиямы-Вассермана [18, 19].

В процессе образования верхнего бейнита из обогащенных углеродом областей происходит выделение карбидов, отличающихся от карбидов мартенсита большими размерами и преимущественно параллельной ориентировкой. В отличие от верхнего бейнита, цементит в нижнем бейните зарождается и растет подобно тому, как это происходит при отпуске мартенсита [20].

Существует возможность подавления при бейнитном превращении образования цементита из аустенита путем легирования стали кремнием. Структуру бейнита, не содержащего карбиды не предусматривают ранее разработанные системы классификации Е. С. Бейна [11], Р. Ф. Мейла (R. F. Mehl) [21], В. Т. Рейнольдса и др. (W. T. Reynolds et al.) [22]. Диффузионное насыщение переохлажденного аустенита углеродом приводит к его динамической стабилизации [23]. Прослойки остаточного аустенита в бескарбидном могут быть стабильны до температуры жидкого азота [24]. Исследованиями [25] показано, что легирование низкоуглеродистых сталей ~2% кремния позволяет получить структуру, состоящую из смеси бейнитного феррита, обогащённого углеродом аустенита и некоторого количества мартенсита. Автоотпущенный мартенсит в

такой стали может содержать карбиды, так как кремний не оказывает существенного влияния на образование цементита из α -фазы [26].

Неоднородность распределения углерода между бейнитом и остаточным аустенитом зависит от температуры бейнитного превращения. В работе [25] рассмотрена возможность увеличения концентрации углерода в остаточном аустените высокоуглеродистых сталей от 5 до 7% (ат.) (~ от 1,1 до 1,6% по массе) при понижении температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения от 325 до 250 °С. Однако существуют данные, указывающие на обратную зависимость в интервале 300-400 °С при близком содержании углерода [24].

Пример получения структуры бейнита, не содержащего карбиды, представлен в работе Ф. Г. Кабаллеро (F. G. Caballero) и др. [27], где в исследованных низкоуглеродистых сталях основной структурной составляющей после непрерывного охлаждения был пакетный верхний бейнит с однородно распределенным по его границам пленочным остаточным аустенитом, способствующим повышению характеристик надежности бейнитной α -фазы [28, 29], а отсутствие в структуре мартенсита свидетельствует о его высокой стабильности. Карбиды, по данным трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), отсутствуют в обеих фазах.

В работе Д. Ким (D. KIM), и др. [30] в стали с 0,21% углерода изучали возможность бейнитного превращения при температуре ниже M_n . бескарбидный бейнит, образованный при 200-300 °С, имеет дисперсную структуру, состоящую из длинных и тонких пластин бейнитного феррита с прослойками пленочного аустенита.

В образовавшемся нижнем бейните при высоком увеличении карбиды не выявлены. Остаточный аустенит представлен в виде плёнок и блоков [30] с неоднородно распределенным углеродом. Д. Квидорт (D. Quidort) и др. установили, что аустенитные плёнки, расположенные между соседними пластинами бейнитного феррита, имеют более высокое содержание углерода ($1,4 \pm 0,2\%$ С), чем блочный аустенит, расположенный между пакетами бейнита [31], что подтверждается результатами атомной томографии [32].

Принято различать два основных типа структуры мартенсита – пакетный и пластинчатый [33]. При разработке конструкционных сталей, сочетающих высокие характеристики прочности и надежности, наибольший практический интерес представляет структура пакетного мартенсита. Структура реечного (пакетного) мартенсита формируется при закалке низко- и среднеуглеродистых сталей в жидких средах, а также сталей мартенситного класса при закалке на воздухе. В низкоуглеродистых мартенситных сталях (НМС) данный тип структуры формируется в процессе изготовления сортового проката, сочетающем горячую пластическую деформацию и закалку на воздухе [34]. Рейки разделены малоугловыми границами кручения [35] (менее 3°), $1/3$ из которых может быть проницаема для дислокаций [36]. Пакеты реек разделены высокоугловыми границами [36]. Ширина реек пакетного мартенсита обычно составляет 150-250 нм. Толщина рейки низкоуглеродистого мартенсита всегда меньше ширины в 7 или 9 раз [37]. Меньшие отношения толщины к ширине реек (3:1) установлены в работе [38]. В целом экспериментально установленные соотношения между осями эллипсоида – рейками могут быть представлены пропорцией $a:b:c = 1:(3-9):(15-33)$. При содержании углерода 0,1-0,2 % характерная ширина рейки b составляет около 150 нм, тогда толщина рейки a составит примерно 15 нм и c – порядка 450-500 нм.

В среднем, плотность дислокаций в низкоуглеродистом мартенсите составляет 10^{10} – 10^{12} см⁻², однако их распределение неоднородно, что, по мнению [36], связано с переходом части дислокаций из крупных реек в аустенит, где они наследуются более мелкими рейками. При определении характерных элементов структуры пакетного мартенсита, оказывающих доминирующее воздействие на характеристики прочности, существует две альтернативные точки зрения: согласно первой, такими элементами структуры являются пакеты [14]; согласно второй – рейки [39]. Разделить влияние пакетов и реек на прочность довольно сложно, так как при варьировании условий мартенситного превращения их размеры изменяются согласованно. Однако результаты исследований стали с пакетно-реечной структурой показали, что вклад границ реек в прочность на 1-2

порядка выше, чем пакетов, имеющих высокоугловые границы [38, 39]. Наноструктурирование реек в НМС 15X2Г2НМФБ способствовало повышению предела текучести от 1110 до 1250 МПа при $\delta=17\%$ и $\psi=56\%$ [40].

Таким образом, сочетание стабильности и высоких характеристик прочности и надежности в низкоуглеродистых сталях возможно за счет формирования субмикроструктурной однородной структуры мартенсита с высокой плотностью незакрепленных дислокаций.

1.1.2. Фазовые превращения в низкоуглеродистых сталях

Условно процессы, происходящие в структуре закаленных сталей при нагреве можно разделить на процессы отпуска, полиморфное $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, растворение карбидов в образовавшемся аустените и его последующую рекристаллизацию [41].

Обычно в процессе отпуска сталей снижаются уровень внутренних напряжений и склонность к хрупкому разрушению, достигается оптимальное сочетание характеристик прочности, пластичности и ударной вязкости конструкционных сталей. Однако при определенных интервалах температур отпуска наблюдается снижение уровня ударной вязкости и трещиностойкости, повышение температуры вязко-хрупкого перехода, часто увеличивается доля интеркристаллитного разрушения. Это явление получило название отпускной хрупкости [10], развитие которой можно наблюдать во многих конструкционных сталях.

Необратимая отпускная хрупкость (1 рода) проявляется в температурном интервале 250-400°C [41]. Разрушение может происходить по границам зерен, внутренним объемам мартенситных реек или по границам между ними [42]. Температурный интервал проявления НОХ, совпадает с интервалом превращения ϵ -карбида в цементит [33], что может быть одной из причин снижения характеристик надежности при распаде мартенсита [43].

Обратимая отпускная хрупкость (2 рода) наблюдается после отпуска в температурном интервале 450-600 °С [41]. Два основных фактора, вызывающих

обратимую отпускную хрупкость: образование легированного цементита и зернограничное выделение вредных примесей (P, S, Sn, Sb, As) [44].

Изменения структуры при отпуске НМС существенно отличается от углеродистых и экономнолегированных сталей. Отпуск реечного мартенсита НМС 07Х3ГНМ при 200 °С, образованного закалкой на воздухе от 910 °С [45], приводит к равномерному распределению дислокаций без существенного уменьшения их общей плотности. Повышение температуры отпуска до 300-350 °С инициирует понижение концентрации углерода в твердом растворе и выделение мелкодисперсных карбидов внутри реек. При 500-550 °С внутри и на границах реек α -фазы образуется большое количество дисперсных столбчатых и глобулярных карбидов, протекают процессы перераспределения и аннигиляции дислокаций, реализуется отпускная хрупкость I рода [46, 47]. При температурах отпуска 600-650 °С процессы распада и рекристаллизации твердого раствора происходят с высокой скоростью. Легирование сильными карбидообразующими элементами позволяет повысить устойчивость структуры НМС при отпуске. Так, в процессе отпуска стали 12Х2Г2НМФБ, при 550 °С происходит частичное закрепление дислокаций устойчивыми карбидами, содержащими молибден, ванадий и ниобий [48].

Таким образом, превращения структуры НМС при отпуске смещены в область более высоких температур, по сравнению с углеродистыми и низколегированными сталями за счет низкого содержания углерода, специального соотношения легирующих элементов и особенностей структуры пакетного мартенсита [49]. НМС не склонны к отпускной хрупкости II рода, так как преимущественно межзеренное разрушение, характерное для ООХ, не реализуется [50].

Высокая устойчивость НМС при нагреве во многом обусловлена особенностями строения реечного мартенсита. Малая подвижность малоугловых межреечных границ, образованных кручением, обеспечила сохранение реечной морфологии в стали 37ХН3А до 700 °С [35]. При аустенитизации большинства НМС, легированных сильными карбидообразующими элементами, полиморфное

$\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение начинается по сдвиговому механизму и заканчивается по диффузионному [51]. Прямое электронно-металлографическое исследование структуры сталей с высокой и низкой температурой $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода показало наличие сдвигового образования аустенита "рейка в рейку", если α -фаза сохраняла до A_{C1} пакетную морфологию, и "полигон в полигон", если $\alpha \rightarrow \gamma$ -переходу предшествовала ее рекристаллизация [52]. Доля обратного мартенситного превращения в НМС возрастает по мере повышения отпускостойчивости [52, 53]. Так, НМС 15X2Г2НМФБ обладает выраженной структурной наследственностью, что позволяет производить ее объемное наноструктурирование термической обработкой [40]. Дисперсные карбиды ванадия, ниобия и титана в НМС сдерживают рекристаллизационные процессы, сохраняя реечную структуру α -фазы до температуры A_{C3} [52, 54].

Растворение карбидов в аустените приводит к его насыщению углеродом и карбидообразующими элементами. Помимо более высокой отпускостойчивости НМС с добавками хрома, ванадия, ниобия и титана, растворение карбидов, содержащих указанные элементы происходит при высокой температуре нагрева. Так, для достижения однородности твердого раствора в стали 12X2Г2НМФБ при обеспечении минимального количества нерастворившихся карбидов VC и NbC рекомендуется закалочный нагрев до 950-980°C [53].

Целью термической обработки сталей является получение структуры, обеспечивающей наилучшее соотношение характеристик прочности и надежности. Упрочняющая термическая обработка большинства сталей включает закалку с полиморфным $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращением и последующий отпуск.

В процессе охлаждения традиционных низко- и среднеуглеродистых конструкционных сталей при температуре ниже 500 °C протекает промежуточное превращение, сопровождающееся диффузионным перераспределением углерода [55, 56]. Была предсказана возможность расслоения аустенита на области с различным содержанием углерода и, соответственно, повышения точки M_H с последующим γ - α -превращением по мартенситному типу в областях с

пониженным содержанием углерода и повышения его концентрации в непревращенном аустените.

Образование бейнитной α -фазы происходит в том случае, когда содержание углерода в аустените понижается до величины, при которой бездиффузионное превращение становится термодинамически выгодным. Это связано с тем, что свободная энергия бейнитного феррита становится меньше величины свободной энергии аустенита того же состава [20].

Рассматривают две гипотезы зарождения и развития бейнитного превращения [57, 58]:

1. Механизм роста игольчатого феррита, образующегося на первой стадии бейнитного превращения. Бейнитный феррит растёт с такой скоростью, чтобы препятствовать диффузии углерода в аустенит. Углерод будет таким образом задерживаться в исходном феррите, но большая часть будет уходить в тонкие карбидные частицы внутри бейнитного феррита или диффундировать в остаточный аустенит. Этот процесс описывается бездиффузионной гипотезой. Г. Бхадешиа (H.K.D.N. Bhadeshia) предположил, что рост бейнитной α -фазы происходит по мартенситному механизму, а диффузия углерода и связанное с ней выделение карбидов – вторичный процесс [59].

2. Согласно второй гипотезе, бейнитный феррит идентичен видманштеттову ферриту и его рост контролируется скоростью диффузии углерода от движущейся межфазной α - γ -границы в исходный аустенит. Этот процесс описывается диффузионной гипотезой.

Гипотеза высокой скорости роста бейнитной α -фазы экспериментально не наблюдается, но подтверждается проявлением рельефа на шлифованной поверхности, подобно мартенситу [60]. Однако с подтверждением медленного роста бейнитных пластин [61] возникла необходимость модернизации бездиффузионной гипотезы предположением, что первые зародыши бейнита начинают расти, подобно мартенситу, в виде небольших пластин, дальнейший рост которых сдерживается возникающими структурными напряжениями. Б. Дж. П Сандвик (B. J. P. Sandvik) и Х. П. Нивелейнен (H. P. Nevalainen) [62] показали,

что аустенит трансформируется в феррит по механизму двойникования, и что плотность двойников при понижении температуры возрастает. Бейнитное превращение предполагает реализацию механизма сдвига, подобного мартенситному превращению, который определяет морфологию бейнитных пластин и термодинамику процесса. А. Хейманн и др. (A. Hehemann et al.) предложил модель роста бейнитной пластины путём образования выступов в сочетании с некоординируемым смещением атомов на поверхности превращения [57].

Помимо кинетики образования бейнита, особое внимание в исследованиях фазовых превращений низкоуглеродистого аустенита уделено температурной области бейнитного превращения, имеющего место ниже температуры M_H (M_S). Согласно результатам исследований [30], изотермическое мартенситное превращение ниже M_S в низкоуглеродистых сталях также может содержать низкотемпературную область нижнего бейнита.

Ф. Г. Кабаллеро и др. (F.G. Caballero et al.) также изучали образование бейнита в низкоуглеродистой стали в интервале мартенситного превращения [32]. После изотермической закалки исследованной стали при 200 °С в течение 24 часов бейнитное превращение не начиналось и в структуре наблюдали смесь мартенсита и остаточного аустенита. Однако, после 144 часов изотермической выдержки переохлажденного аустенита была получена полностью бейнитная структура, время образования которой при 300 °С сократилось до 12 часов. Изучение кинетики превращения показало, что изотермическое превращение ниже M_H происходит путём утолщения длинных атермически образованных реек. Перемещающаяся граница взаимодействует с образовавшимися в ходе превращения дислокациями исходного аустенита, что приводит к появлению волнистых поверхностей больших реек [63].

Выделение цементита из нижнего бейнита может происходить при температуре ниже 125 °С за время, позволяющее диффундировать атомам углерода. При пониженных температурах диффузия на большие расстояния невозможна, однако, как было показано на примере высокоуглеродистых

никельсодержащих сталей, атомы углерода в могут быть подвижны до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [64]. При этом механизм низкотемпературного образования карбидов может быть отличен от диффузионного и интенсифицирован при участии сдвигового $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения [65].

При исследовании среднеуглеродистых сталей также было привлечено внимание к процессам отпуска и автоотпуска при закалке или обработке на бейнитную структуру [13, 66]. Установлено, что углерод диффундирует из исходной мартенситной фазы в дефекты окружающей решётки (поры, дислокации и др.) остаточного аустенита даже при скоростях охлаждения 10^3 K/c [66]. Образование атмосфер Коттрелла повышает предел текучести аустенита, особенно на межфазных α - γ -границах, что приводит к замедлению или блокировке сдвигового превращения [30]. Известно, что, наряду с углеродом, фосфор, кальций и кремний также могут сегрегировать на некогерентных границах двойников и препятствовать их дальнейшему росту [67, 68].

Средний уровень углерода в атмосферах Коттрелла был оценён $1,8 \pm 0,02\%$ (ат.). Эта величина согласуется с [69]. Установлено, что концентрация насыщения углеродом в области одного вектора Бюргерса около ядра дислокации может достигать $1,6\%$ [70].

На основании изложенного следует, что в результате бейнитного превращения углерод в сталях распределен неравномерно, что приводит к локальному изменению соотношения фаз и морфологии структурных составляющих. На практике образующаяся разница механических свойств в объеме материала может приводить к существенным короблениям при закалке и отпуске. Получение однородной мартенситной структуры требует охлаждение с закритической скоростью в интервалах нормального и бейнитного превращения, что, в свою очередь, может вызвать локализацию концентрации напряжений и привести к появлению короблений и трещин. Выходом из сложившейся ситуации может служить применение сталей со структурой бескарбидного бейнита, но при этом возникают проблемы в технологии термической обработки, варьирование параметров которой может привести к образованию верхнего бейнита или

двойникованного мартенсита, что усугубляется при обработке крупных заготовок. Кроме того, процесс получения полностью бейнитной структуры может иметь высокую продолжительность [59].

В общем случае, способность сталей образовывать при охлаждении определенный тип структуры характеризуется устойчивостью переохлажденного аустенита в областях соответствующих превращений. Изменение содержания углерода и легирование сталей влияют на кинетику диффузионного и промежуточного превращений и интервал температур мартенситного превращения [10]. Легирующие элементы при определенном соотношении оказывают неаддитивное влияние на устойчивость переохлажденного аустенита, которая может многократно возрастать [34, 71]. Продолжительность инкубационного периода и время полупревращения аустенита в интервале нормального $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода зависят от характеристик граничной самодиффузии железа [72]. Легирование сталей с 0,04-0,12% углерода хромом (7%) и никелем (2%) способствует увеличению времени 5%-го превращения аустенита от 1 до 720 секунд. Рост кинетической стабильности аустенита связан с повышением энергии активации самодиффузии железа с 26 до 40 ккал/г·атом, что стало физическим обоснованием при разработке НМС [73-78]. Принцип легирования большинства НМС основан на соотношениях $\text{Ni}:\text{Cr} \approx 2:3$, $\text{Mn}:\text{Cr} \approx 1,5:2$ и $\text{Cr}:\text{C} \approx 35:1$ [51, 73, 74]. В работах [79, 80] сформулирована модель повышения кинетической стабильности переохлажденного аустенита низкоуглеродистых сталей путем легирования рядом карбидообразующих элементов в концентрациях, обратно пропорциональных силе межатомного взаимодействия с углеродом. Низкое содержание углерода и специальное соотношение легирующих элементов способствуют подавлению нормального и промежуточного превращений, повышению интервала мартенситного превращения в среднем на 100 °С и позволяют проводить закалку при малых скоростях охлаждения аустенита [81]. Так, высокая устойчивость переохлажденного аустенита в НМС 12Х2Г2НМФТ позволяет получить при скоростях охлаждения от 600 °/с до 0,035 °/С структуру речного мартенсита, не содержащую карбиды и остаточный аустенит [82]. При скоростях охлаждения

НМС 12Х2Г2НМФТ менее 0,01 °/С наблюдали снижение уровня ударной вязкости, связанное с процессами автоотпуска мартенсита [82].

Высокая температура начала мартенситного превращения НМС способствует релаксации локализованных структурных напряжений при закалке. Малый объемный эффект при $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходе за счет малого содержания углерода и низкие термические напряжения при охлаждении на воздухе позволяют решить задачу получения термоупрочненных деталей сложной формы и сварных соединений с высокими характеристиками прочности и надежности [34, 83].

Особенности распада аустенита низкоуглеродистых сталей в условиях возможности протекания мартенситного и бейнитного превращений рассмотрены в отечественных и зарубежных работах, для НМС подобные исследования не проводили [73].

1.1.3. Прочность и надежность низкоуглеродистых сталей

Конструкционную прочность сталей, помимо параметров термического воздействия, также определяет соотношение компонентов. Прочность НМС, созданных к началу XXI века, не превышала 1000 МПа. Наиболее простым и экономически выгодным способом повышения прочности НМС является повышение концентрации углерода. Однако при этом возможно снижение характеристик надежности, как следствие активизации бейнитного превращения при закалке на воздухе и образования пластинчатого мартенсита при закалке в масле или в воде. Таким образом, при повышении содержания углерода в НМС может возникнуть ситуация, при которой, снижение характеристик надежности стали происходит независимо от скорости закалочного охлаждения.

Конструкционная прочность включает характеристики прочности, надежности и долговечности. В тех случаях, когда структура обеспечивает требуемые надежность и долговечность сталей, на первый план выходит задача повышения прочности, поскольку именно прочность определяет сопротивление материала разрушению. Различают два вида разрушения твердых тел: хрупкое и вязкое [84]. Реально в материале могут встречаться смешанные виды разрушения,

так как даже в хрупком кристалле возможны следы пластической деформации [85].

Прочностью принято называть способность материала сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, возникающих при воздействии внешних нагрузок. Пластическая деформация в подавляющем большинстве случаев протекает по дислокационному механизму, смешанному и диффузионному. Простейший случай пластической деформации происходит при консервативном скольжении дислокации. При смещении атомов в плоскости скольжения силы, действующие на атом по одну сторону от ядра дислокации, компенсируются силами, действующими по другую сторону. В этом упрощенном описании равнодействующие силы отсутствуют. В действительности, из-за взаимодействия дислокаций с периодическим полем решетки возникает сопротивление их движению, именуемое силой внутреннего трения или силой трения кристаллической решетки. Известно, что в ОЦК металлах ниже $0,2 T_{пл}$ деформация контролируется дислокационным механизмом и связана с термически активируемым преодолением сил трения кристаллической решетки [85, 86]. Однако в металлических сплавах, помимо сопротивления кристаллической решетки, увеличение сопротивления пластической деформации связано главным образом с действием различных барьеров, затрудняющих движение дислокаций. В зависимости от размерных параметров такие барьеры принято делить на точечные, линейные поверхностные и объемные.

Закрепление дислокаций атмосферами Коттрелла может затруднить их движение и привести к смещению температурных интервалов фазовых превращений. В ранее разработанных НМС допускали содержание углерода в интервале 0,04-0,12%. Однако, при добавлении сильных карбидообразующих элементов известное ранее соотношение между углеродом и хромом изменяется, и содержание углерода в НМС может быть увеличено без существенного влияния на устойчивость переохлажденного аустенита в областях нормального и промежуточного превращений [87]. Так, в стали 24Х2Г2НМ содержание углерода 0,24 % не приводит к превращениям в перлитном и бейнитном интервалах в

течение трех часов. При этом существует возможность повысить содержание углерода при дополнительном легировании ванадием, ниобием и титаном.

Одним из способов упрочнения является измельчение зерна и, как следствие, увеличение концентрации поверхностных барьеров на пути движения дислокаций. Измельчение характерных размеров структурных элементов сказывается благоприятно на характеристиках прочности и способствует повышению вязкости и пластичности металлических изделий. На примере модели Зинера-Стро, это объясняется снижением количества дислокаций в пределах одного зерна и, как следствие, меньшими пиками напряжений у фронта многократной дислокации на границе пластически деформируемого элемента структуры [84]. Положительный эффект получения развитой субструктуры показан при закалке НМС [40, 79, 88], в том числе из межкритического интервала температур, а также при исследовании влияния интенсивной деформации на низкоуглеродистые стали других классов [89].

Широко распространенные технологии повышения конструкционной прочности низкоуглеродистых сталей сочетают деформационное и/или термическое воздействие. Среди основных направлений повышения механических свойств легированных низкоуглеродистых сталей динамическая рекристаллизация при обработке давлением в узких температурных интервалах [90], "теплая" прокатка [91], реализация трип-эффекта в бейнитно-аустенитных [92] и мартенситно-аустенитных [92-94] сталях, управление размерами и морфологией карбидов [95] и др.

В стали с содержанием углерода 0,04%, легированной 1,5%Mn, 1%Cr, 0,25%Mo и 0,079%V реализована динамическая рекристаллизация в процессе деформации в бейнитной области превращения аустенита. Это позволило получить $\sigma_B=880$ МПа, $\sigma_{0,2}$ до 800 МПа. Пластичность и ударная вязкость были на уровне $\delta=12\%$ и $KCV^{-40}=0,25$ МДж/м² [90].

Высокую эффективность в упрочнении низкоуглеродистых сталей обеспечивает измельчение зерна в процессе "теплой" прокатки. В феррито-перлитной стали с 0,15%C, 0,3%Cr, 1,5%Mn, 0,3%Si, 0,044%V, 0,048%Nb, и

0,016%Ti при уменьшении размера зерна от 11 мкм до 0,7 мкм после термомеханического воздействия σ_B возрастает с 474 МПа до 510 МПа, а KCV повышается от 0,176 до 0,285 МДж/м² [91].

Остается актуальным создание сталей с метастабильным аустенитом. По результатам исследований [96] установлено, что при легировании кремнием и алюминием сталей с 0,10-0,15% при непрерывном охлаждении в бейнитном интервале наблюдается повышение ударной вязкости за счет образования структуры "бескарбидного" бейнита с участками метастабильного аустенита, обогащенного углеродом.

Реализация трип-эффекта в сталях с метастабильным аустенитом позволяет обеспечивать высокие механические свойства после термической обработки с перспективой их повышения пластической деформацией. Так, холодная прокатка стали Fe-18%Cr-8%Ni-Ti со структурой метастабильного аустенита приводит к образованию областей пакетного мартенсита, являющихся источниками локальных сжимающих напряжений, в несколько раз больших предела текучести стали [97]. При содержании углерода 0,08% и марганца 3%, в зависимости от температуры изотермической выдержки, наблюдали различную кинетику распада переохлажденного концентрационно-неоднородного аустенита. Неоднородность распределения углерода обусловлена его диффузией в аустенит в процессе превращения [92].

Одним из перспективных направлений является изотермическая закалка в интервале M_H - M_K . Исследование структуры стали системы Fe+0,2%C+1,5%Mn+2%Cr позволило выявить принципиальное отличие мартенсита, образованного в изотермических условиях, от мартенсита, получаемого при непрерывном охлаждении. В изотермическом мартенсите пакеты имели форму многогранников с мало отличающимися размерами сторон. В мартенсите, полученном при непрерывном охлаждении, пакеты имели вытянутую форму, изменение размеров и формы пакетов способствовало повышению нанотвердости от 5,4 ГПа до 6,9 ГПа. Предложена модель композиционного материала, состоящего из больших и малых мартенситных

пакетов [93]. Возможность получения бейнитно-аустенитной микроструктуры в процессе изотермической закалки для низко- и среднеуглеродистых сталей, легированных Si, Mn, Cr, Mo с небольшими добавками одного или двух элементов из группы Al, Ni, Co, V показана в работе [94].

Сильное влияние на ударную вязкость и хладостойкость низкоуглеродистых сталей оказывает форма и размер карбидов [30, 95]. Заметное понижение критической температуры хрупкости путем управления размерами и морфологией карбидов было реализовано при термической обработке стали 09Г2СА-А, включающей термическое улучшение и вторичное твердение при 450 °С [95]. Проведение операции вторичного твердения способствует образованию структуры с коагулировавшими карбидами Me_3C и не содержащей тугоплавкие карбиды VC и NbC. При этом критическая температура хрупкости понижается в среднем на 24 °С [95]. Для управления составом и морфологией карбидов в системе Fe+0,17%С+0,4%Si+1,15%Mn+0,95%Cr применяли термическую обработку, включающую двойную закалку с холодной обработкой давлением и изотермическую выдержку при 600 °С. Полученная таким способом структура содержала равноосные зерна феррита с размером 0,35 мкм, а размер карбидов уменьшался в 3-5 раз. В зависимости от степени холодной деформации σ_B может достигать 880 МПа при $\delta=12,4\%$ [98].

Хорошо зарекомендовала себя в промышленности направленная прокатка мало- и среднеуглеродистых сталей. Широко известна продукция компаний SSAB и OVAKO (Швеция). Так, лист Hardox HiTuf (Fe+0,2%С+0,6%Si+1,6%Mn+0,7%Cr+2%Ni+0,7%Mo+0,005%В) в состоянии поставки обладает пределом прочности примерно 850 МПа [99], а Domex 960 (Fe+0,18%С+0,3%Si+2,1%Mn+0,5%СЕV+0,34%СЕТ) обеспечивает σ_B до 1250 МПа при δ не менее 8% [100]. Обозначения, принятые фирмой SSAB: СЕV - карбиды Mn, Cr, Mo, V с добавками Ni и Cu, СЕТ - карбиды Mn, Mo, Cr с добавками Ni и Cu. Фирма Ovaoko предлагает ограниченно свариваемые стали, полученные направленной прокаткой с последующими закалкой и высоким

отпуском. Так, сталь 19MnVS6 после улучшения имеет σ_B до 700 МПа при $\delta=20\%$ и $\psi=65\%$ [101].

Одним из перспективных способов получения высоких характеристик прочности в низкоуглеродистых сталях является формирование дисперсной структуры "бескарбидного" бейнита. От остаточного аустенита в "бескарбидном" бейните ожидается высокая прочность, вязкость, сопротивление повреждаемости, хорошая свариваемость [32]. Качественно аустенит может влиять на прочность за счёт трип-эффекта [16, 32, 102, 103].

Достигнутый в России уровень свойств низколегированных сталей со структурой бескарбидного бейнита (временное сопротивление σ_B более 1500 МПа, предел трещиностойкости I_C более 100 МПа·м^{1/2}, КСЧ до 1,1 МДж/м², K_{1C} при 36% бескарбидного бейнита более 3000 Н/мм^{3/2}) отражен в работах [24, 29, 104, 105].

Возможным направлением работ по формированию высокого и стабильного уровня механических и технологических свойств в конструкционных сталях, альтернативного улучшаемым сталям и перечисленным выше технологиям, является формирование дисперсной структуры пакетного мартенсита [38, 52]. К классу мартенситных относят мартенситностареющие (МСС) и низкоуглеродистые мартенситные (НМС) стали. МСС имеют преимущество по прочности, а НМС – по ударной вязкости и соотношению цена/качество. Сравнение промышленных плавок НМС 12Х2Г2НМФБ и МСС ЭП-678 (03Х11Н10М2Т) показало существенное превосходство в технологичности и вязкости НМС [106]. Показано [54], что при несколько меньшем уровне характеристик прочности НМС обладают лучшим соотношением цены и механических свойств. После термической обработки на равную прочность НМС превосходят МСС по характеристикам надежности [54].

В настоящее время НМС со средним содержанием углерода 0,12-0,15% обеспечивают временное сопротивление σ_B до 1300 МПа. Однако материалы с нанометрическими и субмикронными размерами характерных элементов структуры позволяют получать более высокие показатели работоспособности.

Поэтому повышение прочности низкоуглеродистых сталей мартенситного класса возможно за счет уменьшения размера характерных элементов структуры термоциклической обработкой (ТЦО). В работе [88] исследовано влияние термоциклического диспергирования структуры НМС 15Х2Г2НМФБ на механические свойства. Показано, что после одного цикла ТЦО значительно уменьшилась разнотернистость. Средний размер зерна был 6-7 мкм. Два цикла позволили уменьшить зерно аустенита до 3-5 мкм. Ширина реек низкоуглеродистого мартенсита составила 50-200 нм, что способствовало достижению временного сопротивления σ_v более 1500 МПа. Однако проведение ТЦО усложняет и удорожает термическую обработку, поэтому представляют интерес иные пути повышения прочности при сохранении высоких характеристик надежности и стабильности аустенита. Повышение сопротивления разрушению в конструкционных низкоуглеродистых сталях мартенситного класса обеспечивают зернограничное и дислокационное упрочнение.

Характеристики прочности, определяемые при стандартных испытаниях сталей, не всегда соответствуют реальным условиям эксплуатации [73]. Основной причиной преждевременного разрушения является неоднородное распределение напряжений, локализация концентрации которых может превысить критические значения и вызвать образование и развитие трещин [107]. Конструкционную прочность стальных изделий снижает наличие хрупких составляющих и других структурных образований, являющихся активными барьерами для дислокаций в процессе пластической деформации.

Принято рассматривать внутренние и внешние факторы локализации напряжений. К внутренним факторам относят тип структуры и соотношение компонентов; к внешним — вид напряженного состояния, скорость/цикличность нагружения (статическое, динамическое, циклическое) и внешние условия среды (температура, химический потенциал среды, давление и др.) [84]. Совместное воздействие этих факторов на величину и неоднородность распределения локальных напряжений зависит в результате от соотношения скоростей релаксации напряжений со скоростью деформации материала [108].

В условиях упрочняющей термической обработки сталей практический интерес представляют структуры нижнего бейнита и реечного мартенсита. Появление в структуре сталей верхнего бейнита может привести к существенному снижению ударной вязкости и повышению критической температуры вязко-хрупкого перехода. Напротив, исследование особенностей образования структуры нижнего или бескарбидного бейнита является перспективным направлением обеспечения высокой конструкционной прочности низкоуглеродистых сталей.

Структура бескарбидного бейнита (БКБ), обеспечивающая высокие характеристики надежности, содержит, кроме пакетов и реек бейнитной α -фазы, области остаточного аустенита [32]. Содержание углерода в остаточном аустените БКБ достигает более 70-85% суммарного количества углерода в стали [84]. Бескарбидный бейнит обладает в 3-4 раза более высокими значениями ударной вязкости, по сравнению с традиционными структурами бейнита, содержащими карбиды [109]. В работе [110] показали возможность повышения трещиностойкости стали 4340 путем формирования структуры бескарбидного бейнита. Однако подобная термическая обработка в сталях, содержащих большое количество кремния и никеля, может ухудшить характеристики надежности. Так, неполная изотермическая закалка стали ВКС-9 (35ХС2НЗМ1ФА) в бейнитном интервале [105] способствовала образованию смешанной структуры (нижний бейнит + мартенсит), содержащей до 30% нижнего бейнита (аналогично [110]), что привело к уменьшению относительного сужения при сохранении ударной вязкости и временного сопротивления полностью мартенситной структуры. Увеличение доли бейнита от 36% и более приводило к аддитивному уменьшению характеристик прочности. Авторы связывают данный эффект с увеличением диффузионной подвижности углерода, инициированной добавками кремния и никеля, в результате чего $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение более обогащенного углеродом аустенита приводит к образованию хрупкого двойникового мартенсита.

Формирование структуры реечного мартенсита сказывается благоприятно как на прочности стали, так и на ее надежности. В работе [53] исследована возможность обеспечения в НМС 12Х2Г2НМФБ в 1,5-2 раза большей вязкости,

чем в среднеуглеродистых улучшаемых сталях 40ХН2М и 38ХН3МФ при высоких прочностных характеристиках ($\sigma_{0,2}=1065$ МПа, $\sigma_B=1300$ МПа).

Повышение характеристик сопротивления хрупкому разрушению в сталях со структурой релаксированного реечного мартенсита связывают с переходом дислокаций из неупорядоченного состояния в упорядоченное [108, 111]. Так, характерные признаки релаксации реечного мартенсита наблюдали в НМС 07ХЗГНМ после охлаждения со скоростью 3,5 °С/с и 12Х2Г2НМФТ после охлаждения в интервале 3,5-0,15 °С/с [111]. Охлаждение исследованных сталей с меньшими скоростями приводит к развитию процессов автоотпуска мартенсита, сопровождающихся образованием когерентных и полуккогерентных карбидов, способствующих некоторому снижению уровня ударной вязкости и повышению критической температуры хрупкости при практически неизменном уровне прочности [73].

В настоящее время известно [112], что существует зависимость между характеристиками хрупкости, размерами мартенситных пакетов и выделений карбидов. Доказано, что скоростной нагрев с последующим скоростным отпуском обеспечивает получение микроструктуры, для которой характерно сочетание мелкозернистой однородной структуры с дисперсной карбидной фазой. Такая термическая обработка является одним из наиболее эффективных способов повышения хрупкой прочности закаленных и отпущенных НМС.

1.1.4. Практическое использование НМС

Низкоуглеродистые стали мартенситного класса нашли применение в конструкциях ответственного назначения и в качестве перспективного материала для машиностроения [113], что во многом было связано с технологическими, конструкторскими и экологическими особенностями [73].

Внедрение НМС получило широкое распространение при изготовлении термоупрочненных труб с повышенными механическими характеристиками и геометрической точностью размеров для насосных и компрессорных установок [114], термоупрочненного листового (толщина 3-20 мм) и сортового проката

(диаметр до 85 мм), фасонного профиля и проката для насосных штанг [115] и других видов стального полуфабриката. В настоящее время НМС 15Х2Г2НМФБ применяют в качестве конструкционного материала для рабочих элементов буровых установок [53].

Низкоуглеродистые стали мартенситного класса могут выступать в качестве альтернативных сплавов для прецизионного приборостроения. Одним из перспективных направлений развития точных систем для определения положения объектов в пространстве является разработка элементов твердотельных волновых гироскопов (ТВГ).

Основными преимуществами НМС перед высоконикелевыми прецизионными сплавами, используемыми в точном приборостроении, являются стабильность структуры и свойств, технологичность при термической обработке и невысокая себестоимость. В элинварных аустенитных сплавах с полиэдрической зеренной структурой накопление напряжений при обработке давлением происходит неравномерно и может являться причиной недостаточной стабильности физико-механических характеристик [116]. В двухфазных элинварах присутствие метастабильной γ -фазы создает угрозу деформационного мартенситного превращения при длительной эксплуатации или вследствие повышения концентрации напряжений [117]. Замена элинваров на НМС возможна благодаря алгоритмической или конструкционной компенсации температурной зависимости модуля упругости, однако требования к материалам резонаторов: высокая конструкционная прочность, стабильность структуры, минимизация содержания примесей и включений – сохраняются.

1.2. Особенности формирования неравновесной структуры, фазовые превращения и свойства сплавов на основе системы Fe-Cr-Co

В начале XX века для получения постоянных магнитов использовали в основном вольфрамо-, кобальто- и хромсодержащие стали с высокой остаточной индукцией, но недостаточной коэрцитивной силой. В 30-е годы XX века началось интенсивное изучение сплавов ХК и алнико, используемых при производстве

магнитов всех назначений. Магнитные материалы на основе системы железо-алюминий-никель-(кобальт) имеют относительно высокие значения остаточной индукции, коэрцитивной силы и удельной магнитной энергии [118]. Пятидесятые годы характеризуются глубокими исследованиями и разработкой магнитных ферритов с высокой коэрцитивной силой и низкой остаточной индукцией. Ферриты получили широкое распространение благодаря относительно невысокой стоимости изготовления и исходных компонентов. В семидесятые годы произошел прорыв в области разработки редкоземельных магнитов на основе интерметаллических соединений [119, 120].

Приборостроение является одним из основных потребителей магнитотвердых сплавов [119]. Для создания специальных приборов современной наукоемкой техники требуются материалы, сочетающие высокие и стабильные механические и магнитные свойства. Указанным требованиям соответствуют сплавы на основе системы Fe-Cr-Co (ХК) [118, 121, 122].

Впервые диаграмма состояния тройной системы Fe-Cr-Co была разработана В. Кёстером и Г. Хофманном [123], однако в связи с необходимостью использования специального оборудования для проведения термомагнитной обработки и интенсивным исследованием сплавов Fe-Al-Ni-Co (алнико) углубленное изучение сплавов ХК было возобновлено в середине 70-х годов XX века Х. Канеко и др. [122]. Разработанные в 80-е годы деформируемые сплавы ХК не уступали по магнитным свойствам сплавам алнико (Alnico) [124] и ремаллой (Remalloy) [125].

1.2.1. Структура и свойства сплавов ХК.

Наиболее характерными свойствами магнитотвердого сплава, имеющими практическое значение и чувствительными к структурному состоянию, являются характеристики, определяющие размер и форму кривой размагничивания (части магнитного гистерезиса): остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c и максимальная магнитная энергия $(BH)_{\max}$ [119]. Максимальную магнитную энергию магнитотвердых сплавов можно повысить путем увеличения выпуклости

кривой размагничивания, зависящей, главным образом, от наличия в материале магнитной или кристаллографической текстуры.

Согласно модели Стонера-Вольфарта, описывающей изменение магнитных свойств ансамбля анизотропных однодоменных частиц, формой сильномагнитной фазы, обеспечивающей максимальную коэрцитивную силу, по сравнению с моделями цепочки намагниченных сфер или бесконечно длинного цилиндра, является модель эллипсоида вращения, а наибольшее значение коэрцитивная сила достигает при соотношении длины однодоменной частицы к ее диаметру, превышающем 10 [126]. В реальных же материалах наибольшее количество частиц имеет соотношение размеров от 3 до 8 [119]. Несовершенство формы частиц, их размер, разориентировка и взаимное влияние приводят к существенно меньшим значениям B_r и H_c в реальных условиях, по сравнению с теоретическими значениями [119]. По результатам исследований [124, 127, 128] установлено, что снижение степени разориентировки однодоменных частиц в сплавах Fe-Cr-Co в условиях термомагнитного воздействия способствует повышению H_c до 28%.

Высококоэрцитивное состояние сплавов ХК обеспечивает структура, образованная в результате распада α -твердого раствора по спинодальному механизму и содержащая сильномагнитную α_1 -фазу, богатую кобальтом и периодически распределенную в слабомагнитной α_2 -матрице, обогащенной хромом [119, 121, 124, 129]. Нанометрический размер однодоменных частиц α_1 -фазы (в соответствии с моделью [8]) и их периодическое расположение в структуре позволяет реализовать высокие магнитные свойства [119, 130].

Сплавы системы Fe-Cr-Co, ГОСТ 24897-81, обладают высоким уровнем механической и термической стабильности магнитных свойств [131] и существенно превосходят по технологичности материалы-аналоги. [118, 132, 133].

По сравнению с направленно кристаллизованными материалами типа ЮНДК (например, ЮНДК24АА) и литыми сплавами в анизотропном состоянии (например, ЮНДКТ5БА), ХК обладают меньшими H_c , B_r и $(BH)_{max}$. Расширение применения ХК в приборостроении требует повышения эксплуатационных

характеристик до уровня лучших ЮНДК сплавов, обеспечивающих высокие магнитные свойства.

Возможные пути повышения магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co: снижение пористости и концентрационной неоднородности, введение элементов, изменяющих физические свойства и стабильность фаз, повышение концентрации кобальта, содержащегося преимущественно в сильномагнитной α_1 -фазе. Однако при этом указанные меры не должны способствовать появлению и стабилизации нежелательных фаз, приводящих к снижению характеристик магнитных и механических свойств. К таким фазам относятся, главным образом, γ' - и σ -фазы.

1.2.2. Фазовые превращения в сплавах ХК

Анизотропная магнитная структура сплавов ХК образуется в результате распада α -твердого раствора по спинодальному механизму. Движущей силой процесса спинодального распада твердого раствора является разность свободных энергий системы. Согласно модели Борелиуса [134], образование областей концентрационной неоднородности (кластеров) в однородном растворе связано с тем, что энергия взаимодействия разноименных атомов больше, чем одноименных. На начальных этапах распада образование концентрационных волн энергетически более выгодно, чем образование и рост зародышей новой фазы [135]. В данном случае скорость процесса ограничена только скоростью «восходящей» диффузии [136], направленной в сторону уменьшения градиента химического потенциала, в направлении, противоположном спинодальному распаду [137]. Поэтому поток вещества из гомогенной области в локальную при спинодальном распаде характеризует отрицательный коэффициент диффузии.

На этапе формирования гомогенного α -твердого раствора сплавы ХК с повышенным содержанием хрома и кобальта закаливают от температур 1250-1350 °С со скоростью более 250 °С/с с целью минимизации образования нежелательных γ' - и σ -фаз [138].

Процесс формирования высококоэрцитивного состояния (ВКС) большинства сплавов ХК происходит при температурах от 400 °С до 700 °С. Спинодальный распад α -фазы можно условно разделить на два интервала.

Верхний интервал характеризует формирование микроструктуры ВКС, включая морфологию выделений α_1 и α_2 -фаз, соответствует 620-700 °С [128]. Распад происходит по спинодальному механизму [139].

Нижний интервал при 500-620 °С характеризуется неоднородным распределением элементов в двух изоморфных α_1 - и α_2 -фазах, образованием модулированной структуры. Согласно модели [140], формирование магнитной анизотропии в сплавах системы Fe-Cr-Co происходит в основном за счет упорядочения наноразмерных областей FeCo в α_1 -фазе, что подтверждено в работах [141, 142]. Экспериментально установлено [143], что на данном этапе структурная анизотропия возникает независимо от ориентации относительно внешнего магнитного поля при ТМО, в отличие от сплавов ЮНДК, в которых магнитное поле при отпуске эффективно только в направлении $\langle 110 \rangle$ [119]. Окончательный распад α -твердого раствора обычно требует многоступенчатого отпуска с последовательным снижением температуры не более чем на 20-30 °С [144], который для сплавов ХК с содержанием кобальта до 15% (масс.) может быть заменен без ущерба для магнитных гистерезисных свойств на отпуск с контролируемым охлаждением в заданном интервале температур [128, 145].

В процессе формирования пересыщенного α -твердого раствора, а также при температурах старения и ТМО сплавов с высоким содержанием хрома и кобальта возможно образование σ -фазы [146, 147]. В σ -фазе могут растворяться хром, железо, кобальт, никель и другие элементы, она не имеет точного стехиометрического состава [148]. Образование σ -фазы в высококобальтовых сплавах ХК возможно по сдвиговому механизму, следовательно, ее состав может не отличаться от металлической матрицы [149]. В сплавах ХК σ -фаза образуется при выдержках в интервале температур 600-800°С [148, 150]. Наибольшая скорость зарождения σ -фазы в сплавах с различным содержанием кобальта соответствует примерно 750 °С [151].

1.2.3. Особенности получения концентрационно-неоднородных магнитов ХК

Основные методы получения магнитотвердых сплавов – холодная или горячая деформация, направленная кристаллизация и порошковая металлургия. При использовании магнитотвердых сплавов в приборостроении возникает необходимость получения элементов сложной формы, что существенно затруднено при механической обработке деформируемых и направленно кристаллизованных сплавов. Существенным недостатком магнитотвердых материалов с высокими свойствами, полученными направленной кристаллизацией расплава является неудовлетворительная обрабатываемость в высококоэрцитивном состоянии. В качестве альтернативного способа получения заготовок магнитотвердых сплавов ХК находит широкое промышленное применение метод порошковой металлургии [152-154], развитие которого связано с более эффективным использованием компонентов за счет получения заготовки, близкой по форме и размерам к готовому изделию, а также с возможностью варьирования соотношения компонентов в сплаве более узким интервалом изменения состава. Двумя основными проблемами порошковых материалов являются неоднородность плотности и распределения элементов.

Термодинамическим стимулом твердофазного спекания металлических порошков, является уменьшение поверхностной энергии системы.

Изменение свободной поверхностной энергии при уменьшении площади межфазной границы на dS может быть описано уравнением:

$$dE = \gamma dS$$

– где γ - поверхностное натяжение.

В материалах из поликомпонентных композиций неоднородность распределения компонентов имеет порядок размера частиц основного компонента [155, 156]. Низкую пористость порошковых сплавов Fe-Cr-Co возможно достичь продолжительным спеканием в области высоких температур (1400 °C) [157]. Однако повышение температуры спекания создает технологические трудности и градиент концентраций легирующих элементов вблизи поверхности [158]. На практике неоднородность химического состава при формировании требуемого

уровня свойств приводит к иному соотношению компонентов в порошковых сплавах, по сравнению с традиционными [159], что также затрудняет дальнейшее повышение эксплуатационных характеристик изделий.

Задача повышения плотности и гомогенизации при спекании заключается в эффективном уменьшении свободной энергии системы, складывающейся из изменения поверхностной энергии прессованной заготовки и энергии смешения сплава при данной температуре [160].

К возможным способам снижения гетерогенности состава и пористости порошковых магнитотвердых сплавов относят:

1. Продолжительное высокотемпературное спекание [161].
2. Применение дисперсных карбонильных порошков [162, 163].
3. Механическое легирование стандартных технических порошков [164].
4. Введение порошка нанометрического размера одного из компонентов [165, 166].
5. Инфильтрация (пропитка) [167, 168].
6. Контактное плавление с образованием жидкой фазы при спекании.

Наиболее эффективным методом повышения гомогенности и плотности при спекании является контактное плавление [168]. Образование жидкой фазы при спекании способствует ускорению диффузии и гомогенизации.

Контактное плавление применяют для получения прецизионных магнитотвердых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками [169]. Однако, данный способ с улучшением однородности не всегда способствует повышению плотности. Исследованиями [116] установлено, что жидкофазное спекание порошковых элинваров позволило получить компактный материал с концентрационной неоднородностью на уровне промышленных сплавов при сохранении пористости более 10 %.

Жидкофазное спекание порошковых сплавов на основе системы Fe-Cr-Co реализуют введением в состав смеси до 60% (масс.) легкоплавких интерметаллидов, содержащих хром и/или кобальт [170], Альтернативой такому

подходу является использование 1-2 % порошков ферросплавов, интенсифицирующих спекание за счет контактного плавления [171].

1.2.4. Пути повышения магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co

К недостаткам магнитотвердых порошковых материалов относят неоднородные плотность и распределение элементов [161, 163]. Неоднородность отрицательно влияет на магнитные свойства, поэтому физические характеристики порошковых материалов существенно ниже, чем у традиционных сплавов [159].

Конкуренспособные порошковые магнитотвердые сплавы высокой плотности на основе системы Fe-Cr-Co могут быть получены жидкофазным спеканием с «исчезновением жидкой фазы в процессе нагрева» [160, 168]. Контактное плавление возможно реализовать благодаря добавкам ферросплавов (ферро-кремний, ферро-титан, ферро-бор) и тем самым получить плотность, близкую к деформированному состоянию, и коэффициент вариации концентрации (V) равный отношению корня квадратного из дисперсии S^2 к средней концентрации (C), V менее 0,1 [160, 161]. Введение небольших добавок ферро-кремния способствует улучшению эксплуатационных свойств сплавов ХК [172, 173] и уменьшению критической скорости охлаждения при закалке [174], однако в сплавах с высоким содержанием кобальта его содержание рекомендуют ограничивать 2% [171].

Повышение магнитных свойств сплавов ХК возможно также за счет легирования элементами, способствующими затруднению движения междоменных границ при перемагничивании, однако их содержание зависит от соотношения между Fe, Cr, и Co. Большинство ферритообразующих элементов, которыми легируют сплавы ХК для стабилизации ОЦК твердого раствора, смещают область существования σ -фазы в сторону более низкого содержания хрома и увеличивают склонность сплавов к ее образованию [146]. Например, добавки ванадия в высококобальтовые сплавы могут снижать магнитные и механические свойства вследствие появления или увеличения количества σ -фазы, образующейся, преимущественно, по границам зерен α -фазы [175]. По данным

[153], концентрация кремния в сплавах ХК с высоким содержанием хрома и кобальта должна быть ограничена 1 % (масс.), так как при более высоких концентрациях кремний способствует заметному снижению магнитной индукции B_T и максимального произведения $(BH)_{\max}$.

Повышение уровня магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co может быть реализовано за счет роста концентрации кобальта [141]. Следует отметить, что кобальт при повышенных концентрациях является сильным σ -образующим элементом, уменьшая кинетическую стабильность α -твердого раствора [147]. Кобальт входит в состав σ -фазы и расширяет температурный интервал ее существования [151]. Кинетику образования σ -фазы в сплавах ХК можно представить «С-образной» кривой [176], форма и положение которой зависит от состава сплава [9]. Структура сплавов системы Fe-Cr-Co в равновесном состоянии представляет собой преимущественно феррит и σ -фазу, поэтому с повышением содержания кобальта в сплавах ХК возрастает и сложность реализации кинетического подхода получения метастабильных α_1 и α_2 -фаз. Существуют технологии, направленные на выделение дисперсных частиц σ -фазы в сплавах ХК с целью повышения коэрцитивной силы [177], однако при повышенном содержании кобальта данный процесс технологически сложно контролировать.

Для компенсации повышения концентрации кобальта в сплавы ХК вводят легирующие элементы, располагающиеся по границам зерен сплава и способствующие созданию неблагоприятных, с позиции термодинамики, условий для образования σ -фазы. В работах [178, 179] показано положительное влияние добавок олова на замедление $\alpha \rightarrow \sigma$ -превращения в системе Fe-Cr за счет образования его сегрегаций преимущественно в межзеренных границах. В качестве горофильных элементов используют добавки молибдена и бора. Ф. Б. Ваандерс (F. B. Waanders) и коллеги [180, 181] выявили повышение энергии активации образования σ -фазы в сплавах системы Fe-Cr до 30% при легировании молибденом до 5,5%, однако при этом наблюдали заметное увеличение скорости образования σ -фазы. Кроме того, молибден при концентрации более 2% способствует увеличению доли слабомагнитной α_2 -фазы и связанному с ним

понижению коэрцитивной силы [182]. Добавки молибдена в сплавы ХК заметно повышают упругую энергию кристаллической решетки и ее тетрагональность в направлении $\langle 100 \rangle$, что приводит к повышению степени разориентировки однодоменных частиц относительно внешнего магнитного поля [183] и снижению эффективности ТМО [184].

Элементом, не оказывающим отрицательного воздействия на магнитные свойства сплавов ХК, является бор, небольшие добавки которого способствуют расширению температурного интервала образования и объема жидкой фазы на стадии спекания, что, помимо создания неблагоприятных условий образования σ -фазы, способствует интенсификации усадки и улучшению гомогенности сплава. Присутствие «исчезающей» жидкой фазы с бором на стадии спекания сплавов системы Fe-Cr-Co позволяет снизить пористость и концентрационную неоднородность.

Таким образом, повышение характеристик магнитных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co возможно за счет изменения соотношения компонентов при совместном снижении термодинамического потенциала образования σ -фазы за счет легирования и применение кинетического подхода в процессе формирования метастабильных α_1 - и α_2 -фаз, что в свою очередь потребует изменения технологических параметров термического воздействия, по сравнению с ранее известными сплавами.

Для создания следующего поколения машин и приборов требуются материалы и технологические процессы, обеспечивающие высокий уровень технологических и эксплуатационных свойств. Остается актуальной задача поиска новых композиций и способов воздействия, которые позволят получить материалы с принципиально новыми характеристиками. Выявление особенностей формирования структуры прецизионных сплавов, обеспечивающих повышение механических и магнитных свойств и исключающих применение ресурсоемких технологий, позволит повысить эффективность существующих приборов и может стать основанием для качественно новых разработок.

В области свариваемых высокопрочных материалов лучшим сочетанием механических свойств и стабильностью структуры обладают НМС. Вместе с тем есть основания предполагать возможность применения НМС в качестве ответственных деталей гироскопов в том случае, когда изменения физических свойств могут быть заранее предсказаны. Сведения о применении низкоуглеродистых мартенситных сталей в точном приборостроении не представлены в научно-технической литературе.

Итак, наиболее перспективной для реализации и позволяющей получать высокие свойства, является порошковая металлургия. В области концентрационно-неоднородных сплавов на основе системы Fe-Cr-Co возможно получение гомогенных порошковых поликомпонентных сплавов пористостью на уровне 2-4 %. По достигнутому сочетанию физико-механических характеристик ХК, в том числе порошковые, существенно превосходят другие магнитные материалы и являются наиболее технологичными. Дальнейший прогресс материалов данной группы может быть реализован благодаря получению полностью беспористых материалов, оптимизации состава и деформационной и термической обработке. Малое количество работ, посвященное микролегированию ХК, не отражает роли микродобавок в изменении стабильности α -твердого раствора и инкубационного периода образования нежелательных фаз.

1.3. Постановка задачи исследования

Настоящая работа направлена на исследование перспективных систем легирования и способов термической обработки сплавов на основе α -железа для их применения в приборостроении. В новых навигационных системах и приборах для определения положения объектов в пространстве перспективно развитие высокопрочных конструкционных сплавов и магнитных материалов с высокими физическими свойствами, стабильными или изменяющимися по установленным закономерностям. В соответствии с современными представлениями, наибольший эффект возможен при использовании наноструктурированных материалов,

получаемых термическим воздействием, позволяющим сохранить форму и размеры деталей, а высокие физические и механические свойства могут быть получены в результате термической обработки, включающей закалку для получения однородного α -твердого раствора и последующего отпуска (старения).

Для изготовления деталей высокоточных приборов с заданными характеристиками упругости используют элинварные прецизионные сплавы, которые обеспечивают высокий уровень механических и физических свойств, однако они имеют ряд недостатков. Разнозернистость и неоднородность деформации никельсодержащих прецизионных сплавов трудно устранимы в связи с отсутствием фазовых переходов при нагреве. Двухфазная структура элинваров обеспечивает стабильность упругих свойств, однако требуемое соотношение фаз может изменяться в процессе функционирования прибора. По результатам анализа литературных данных, показано, что недостатки элинваров могут быть устранены использованием сплавов на основе α -железа со структурой релаксированного низкоуглеродистого мартенсита, если известна зависимость физических свойств от варьируемых параметров. Применение однофазных сплавов позволит повысить эксплуатационные характеристики и стабильность приборов, уменьшить их себестоимость. В качестве таких сплавов могут выступить низкоуглеродистые мартенситные стали (НМС).

НМС обладают высокими характеристиками прочности, обеспечиваемыми в широком интервале скоростей охлаждения. Повышение прочности в сочетании со стабильными физическими свойствами, высокими технологичностью и надежностью позволит использовать стали со структурой низкоуглеродистого мартенсита взамен дорогостоящим прецизионным сплавам. Повышение физических свойств НМС может быть реализовано за счет очистки сплава от вредных примесей, изменения размеров характерных элементов структуры и повышения однородности распределения напряжений.

Создание конкурентоспособных наноструктурированных магнитотвердых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками без применения экстремальных воздействий позволит существенно повлиять на развитие точного

приборостроения. Значительно повысить технологичность магнитов на основе системы Fe-Cr-Co возможно за счет использования концентрационно-неоднородных сплавов, полученных методом порошковой металлургии. Существенными недостатками данного метода являются высокая пористость и концентрационная неоднородность заготовок после спекания и невысокие магнитные свойства после термической обработки. Поэтому вызывают интерес повышение плотности, однородности и управление морфологией, соотношением и свойствами фаз сплавов ХК за счет создания новых технологий консолидации и определения оптимальных параметров термического воздействия.

Целью работы является исследование особенностей формирования структуры, фазовых превращений и комплекса свойств низкоуглеродистых сталей мартенситного класса и концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенным содержанием кобальта и бора в конструкции точных приборов.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать механизм и кинетику фазовых превращений НМС с содержанием углерода 0,15 и 0,27 % при аустенитизации.
2. Исследовать механизм и кинетику фазовых превращений переохлажденного аустенита НМС системы легирования Х2Г2НМФБ с содержанием углерода 0,15 и 0,27 % и смоделировать $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений.
3. Изучить зависимость структуры и свойств отпускостойчивых сталей мартенситного класса с содержанием углерода 0,15 и 0,27% от параметров термического воздействия и определить режимы термической обработки, обеспечивающие сочетание высоких физических и механических свойств.
4. Установить влияние добавок ферросплавов на консолидацию и формирование структуры и свойств порошковых деталей из поликомпонентных сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B.

5. Определить кинетические особенности фазовых превращений поликомпонентных сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенным содержанием кобальта при термическом и термомагнитном воздействии.

6. Провести стендовые и натурные испытания изделий, изготовленных по технологическим схемам, разработанным на основе предлагаемого в работе подхода.

Глава 2. Материалы и методики исследований и экспериментов

2.1. Материалы и методики приготовления опытных образцов

Исследования структуры, свойств и фазовых превращений в НМС с сильными карбидообразующими элементами проводили на образцах из сталей 15Х2Г2НМФБ промышленной плавки и 27Х2Г2НМФБ опытной плавки (табл. 2.1).

Для сопоставления параметров микроструктуры и устойчивости переохлажденного аустенита выше температуры M_H , использовали образцы сталей 12Х2Н4А и 30ХГСА промышленных плавок, ГОСТ 4543-71, вырезанные из проката круглого сечения $\varnothing 19$ мм.

Образцы из НМС 27Х2Г2НМФБ опытной плавки вырезали из проката круглого сечения $\varnothing 19$ мм, закаленных на воздухе после горячей деформации от 1150 °С. Образцы промышленной плавки НМС 15Х2Г2НМФБ изготавливали из термообработанных заготовок призматической формы, 13×15×60 мм, вырезанных из центральной части проката $\varnothing 200$ мм, закаленного от температуры 980 °С на воздухе.

Исследование влияния примесей внедрения и особенностей термического воздействия на характеристики резонаторов ТВГ проводили на цилиндрических заготовках $\varnothing 32 \times 35$ мм, вырезанных из проката НМС 15Х2Г2НМФБ $\varnothing 180$ мм и прутка $\varnothing 33$ мм после радиальнойковки. степень укова ~80%.

Табл. 2.1. Химический состав исследованных сталей

Обозначение	Содержание элемента, % (по массе)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Nb	Mo	Cu	S	P
15Х2Г2НМФБ	0,15	0,31	2,07	2,39	1,48	0,14	0,14	0,53	0,19	0,008	0,016
27Х2Г2НМФБ	0,27	0,43	2,45	2,37	1,48	0,18	0,15	0,53	0,19	0,010	0,024
12Х2Н4А	0,12	0,29	0,51	1,68	3,43	-	-	-	0,30	0,025	0,025
30ХГСА	0,30	1,05	0,95	0,95	0,30	-	-	-	0,30	0,025	0,025

Исследование особенностей структуры, фазовых превращений и магнитных свойств концентрационно-неоднородных сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B проводили на заготовках порошкового сплава 30Х27КСР (табл. 2.2). Введение

бора обусловлено снижением скорости образования σ -фазы за счет блокировки границ зерен. Такой подход можно назвать кинетическим, поскольку реализуется термодинамически неравновесное состояние с повышенными магнитными свойствами, которые скачкообразно изменяются при дальнейшем увеличении температуры и/или продолжительности выдержки.

Для сопоставления структуры и магнитных свойств использовали сплав 30X23K, ГОСТ 24897-81, в изотропном и анизотропном состояниях и высоколегированный порошковый сплав 30X20K2M2BA (табл. 2.2).

Табл. 2.2. Химический состав исследованных сплавов ХК

Сплавы, обозначение	Содержание, масс. %						
	Fe	Cr	Co	Si	Mo	W	B
30X23K	Остальное	30	23	1	–	–	–
30X27KCP		30	27	1	–	–	0,07
30X20K2M2BA		30	20	–	2	2	–

В качестве исходных компонентов сплава 30X27KCP использовали порошки железа марки ОСЧ 6-2, ТУ 6-09-05808008-262-92, хрома ПХ-1С, ТУ 14-5-298-99, кобальта ПК-1, ГОСТ 9721-79. Жидкофазное спекание реализовано за счет добавок порошков ферро-кремния ФС25, ГОСТ1415-93 и ферро-бора ФБ6, ГОСТ 14848-69. Все порошки просеяны через сито с размером ячейки 63 мкм, ГОСТ Р 51568-99. В рамках исследования использовали дисперсные порошки со средним размером частиц не более 63 мкм, так как диффузионная подвижность компонентов в процессе получения гомогенной структуры в крупных частицах порошка существенно затруднена.

Шихту получали в смесителе со смещенной осью вращения. Продолжительность смешивания 24 часа. Холодное прессование заготовок на гидравлическом прессе Д2428 при давлении 600 МПа, спекание в вакуумно-водородной печи TAV TS 16/16/30 с централизованной системой управления SCADA при температуре 1350 °С в водороде с остаточным давлением 10^3 Па в течение 2 часов.

Химический состав образцов НМС 60×10×3 мм и сплавов ХК 21×14×9 мм определяли спектральным методом на приборах PMI Master-PRO и OXFORD INSTRUMENTS Foundry Master Xpert с дуговым источником возбуждения спектра.

Исследование особенностей структуры и механических свойств мартенсита НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ при отпуске проводили на образцах, закаленных от 980 °С на воздухе и в масле с последующим отпуском при 250 °С, 300 °С, 550 °С и 650 °С в течение 2 часов. Время выдержки при 980 °С 30 минут.

Исследование влияния температуры аустенитизации на структуру НМС проводили на образцах, закаленных на воздухе от температур 900 °С, 950 °С, 1000 °С, 1050 °С, 1100 °С и 1150 °С. Время выдержки при нагреве 30 минут.

Изотермическая обработка для исследования устойчивости аустенита в области температуры M_H включала нагрев до 1150 °С, выдержку 30 минут, перенос образцов в печь с температурами 360 °С для 15Х2Г2НМФБ, 340 °С для 27Х2Г2НМФБ, 360 °С для 30ХГСА и 450 °С для 12Х2Н4А с последующей выдержкой в течение 10 часов. Температуры изотермической выдержки НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ определены по результатам магнитометрического исследования устойчивости переохлажденного аустенита (п. 1.1.2). Температуры изотермической выдержки сталей 12Х2Н4А и 30ХГСА выбраны на основании литературных данных [185]. Нагрев сталей под закалку и отпуск проводили в камерных печах типа СНО производства ЗАО «Накал» и Nabertherm GmbH, оснащенных приборами автоматического регулирования температуры с точностью до ± 5 °С.

Термическую обработку заготовок резонаторов ТВГ, направленную на уменьшение содержания примесей внедрения, разделили на 2 этапа. На первом этапе понижали содержание углерода. Термическую обработку производили в камерных печах Nabertherm LH15/14 и вакуумных печах TAV THS 16/16/30 с централизованной системой управления SCADA в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па. Первый этап термической обработки состоял из заданного количества циклов высокого отпуска при 650 °С, абразивоструйной обработки и

вакуумной закалки от 950 °С в потоке азота. Второй этап термического воздействия, направленный на уменьшение содержания водорода и азота, выполняли в вакуумных печах TAV THS 16/16/30 при 680 °С в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па. Окончательная термическая обработка резонаторов ТВГ, направленная на получение требуемых механических и физических свойств, включала 4 последовательные закалки в потоке азота от 950 °С, от 850 °С, от 950 °С, от 850 °С, отпуск при 250 °С, 2-кратный стабилизирующий отпуск при 210 °С и стабилизирующий отпуск при 180 °С. Продолжительность и количество циклов термической обработки подбирали экспериментально исходя из результатов ранее проведенных исследований образцов данного химического состава.

Термическая обработка сплавов на основе системы Fe-Cr-Co включала закалку, первый этап старения или ТМО и второй этап старения. Для получения однородного α -твердого раствора спеченные заготовки магнитотвердых сплавов ХК закаливали от 1300-1400 °С в 15%-водном растворе NaCl с барботажем сжатым воздухом. Нагрев под закалку производили в высокотемпературных печах ПВК 1.4.8. Первый этап старения для определения температуры ТМО и получения изотропной структуры проводили на первой группе образцов в интервале 600-700 °С с выдержками 20 и 30 минут без магнитного поля, охлаждение на воздухе. ТМО для получения анизотропной $\alpha_1+\alpha_2$ -структуры проводили на второй группе образцов в магнитном поле 250-300 Тл при температуре 670 °С в течение 20 и 40 минут, охлаждение на воздухе. Второй этап старения выполняли на всех образцах последовательно при 600 °С, 1,5 ч; 580 °С, 2 ч, 560 °С, 3 ч; 540 °С, 3 ч; 520 °С, 2 ч без магнитного поля, с охлаждением на воздухе до комнатной температуры после каждой ступени.

Конкретные режимы термической обработки образцов из исследованных материалов раскрыты при описании соответствующих экспериментов.

2.2 Определение плотности и пористости

Изменение плотности заготовок сплава 30Х27КСР после прессования и спекания определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ

25281-82 с использованием аналитических весов ВЛР-200. Заготовки пропитывали в расплаве парафина Т-1, ГОСТ 23683-89, для минимизации влияния воздушных пор на точность измерения. Расчет плотности производили по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{возд.}}}{m_{\text{п}} - m_{\text{в}}}$$

– где $m_{\text{возд.}}$ – масса образца на воздухе, $m_{\text{п}}$ – масса образца, пропитанного в парафине, $m_{\text{в}}$ – масса образца в воде.

Пористость заготовок после прессования и спекания определяли из выражения $\Pi = \frac{\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{ф}}}{\rho_{\text{к}}} \times 100\%$, где $\rho_{\text{к}}$ – расчетная плотность компактного материала, $\rho_{\text{ф}}$ – плотность фактическая, определенная гидростатическим взвешиванием.

2.3 Определение концентрационной неоднородности

Для определения концентрационной неоднородности распределения легирующих элементов использовали статистический микрорентгеноспектральный анализ [161]. В качестве критерия концентрационной неоднородности использовали коэффициент вариации концентрации V , определенный из выражения $V = \frac{\sqrt{D}}{C}$, где D – дисперсия концентрации элемента, C – средняя концентрация. Коэффициент вариации концентрации определяли по результатам измерения концентрации в 250-300 точках на поверхности образца.

2.4 Оптическая микроскопия

Металлографические шлифы образцов из низкоуглеродистых сталей травили 4%-раствором азотной и 3%-раствором пикриновой кислот в этиловом спирте; шлифы сплавов ХК – безводным реактивом Васильева. Микроструктуру травленных шлифов исследовали и фотографировали на микроскопах «Neophot-32» и Olympus GX-51 с камерой SIMAGIS 2P-5C при увеличениях $\times 100$, $\times 200$, $\times 500$, $\times 800$ и $\times 1000$.

Обработку полученных изображений проводили в графическом редакторе Adobe Photoshop CS5. Для повышения достоверности количественного анализа на все изображения наложен маркер, определенный по размерности объект-микрометра ОМО, ГОСТ 7513-75 с ценой деления 0,01 мм при соответствующих увеличениях.

Средний размер аустенитного зерна определяли методом секущих. Разнозернистость R определяли по методике [186] из выражения:

$$R = \frac{d_{\text{макс.}}}{d_{\text{ср.}}},$$

– где $d_{\text{макс.}}$ – максимальный зафиксированный диаметр зерна, $d_{\text{ср.}}$ – средний диаметр зерна. Принимали $1 < R < 3$ для равновеликих зерен, $3 < R < 8$ для разнозернистой структуры, $R > 8$ для грубозернистой структуры.

2.5 Электронно-микроскопические исследования

Структуру высокого разрешения получали на сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-3400N, Tescan Mira 3 LM и Phenom ProX при увеличениях $\times 5000-50000$. Шлифы получали из призматических фрагментов $3 \times 3 \times 3$ мм, $5 \times 5 \times 1,5$ мм и $\text{Ø}10 \times 3$ мм из центральной части термообработанных по заданным режимам заготовок. Для оптимизации процесса шлифовки и полировки образцы запрессовывали в эпоксидную смолу DuroFast. Для обработки полученных изображений использовали графический редактор Adobe Photoshop CS5.

2.6 Дилатометрические исследования

Температуры превращений при нагреве и охлаждении цилиндрических образцов $\text{Ø}3 \times 10$ мм определяли по методике [187] на закалочном дилатометре Linseis L78 R.I.T.A. Нагрев проводили в вакууме (10^{-2} Па). Для охлаждения образцов с заданной скоростью использовали сжатый гелий. В качестве эталона использовали образцы из проволоки 3-Х20Н80-Н, ГОСТ 12766.1-90. Скорость нагрева составляла 40 °/мин, скорость охлаждения 10 °/мин.

Полученные данные обрабатывали в среде Microsoft Excel. За начало превращения принимали температуру, при которой происходит отклонение дилатометрической кривой от прямолинейного участка в ходе

нагрева/охлаждения образца. Температуру завершения превращения определяли по первой точке кривой, лежащей на прямолинейном участке. Для контроля и сопоставления данных с другими исследователями дополнительно использовали метод пересечения касательных к прямолинейным участкам кривых. Точность определения температуры начала фазовых превращения составляла ± 10 °С.

2.7 Магнитометрические исследования

Магнитометрические исследования превращения переохлажденного аустенита проводили на модифицированном анизометре Акулова. Аустенитизированные до 980 °С и выдержанные в течение 30 минут образцы перемещали в изотермическую ванну с расплавом олова. По завершении изотермической выдержки образцы охлаждали в воде. Температуру изотермической выдержки поддерживали с точностью ± 2 °С с помощью тарированной термопары ТХА (К), ГОСТ 6616-94 и регулятора температуры Термодат-12К5.

2.8 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Фазовые переходы изучали при непрерывном нагреве и охлаждении методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449 C Jupiter. Исследования проводили на небольших (до 3 г) навесках в среде аргона. Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 °С/мин. Прибор в начальной фазе измеряет разницу температур образца и эталона (пустого тигля), расположенных на изготовленном из платины сенсоре. Так как теплоемкость тигля с образцом отличается от теплоемкости пустого тигля (эталона), то всегда существует постоянное различие их температур, которое возрастает, когда в образце происходят процессы с поглощением или выделением тепла. Программное обеспечение по величине разницы температур позволяет оценить тепловой поток (Дж/с или мВт) на единицу массы образца. Локальные экстремумы на кривой зависимости теплового потока от температуры отражают температуры фазовых переходов, происходящих в образце. Если перед превращением происходят предварительные процессы, сопровождающиеся выделением (поглощением) тепла, то ширина экстремума увеличивается, а отклонение от монотонного хода

линий может происходить при температуре не соответствующей началу фазового перехода. Для увеличения точности измерений за начало и завершение превращения принимали температуру, при которой наблюдали перегиб на производной кривой ДСК.

2.9 Методика рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием железного K_α излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и силе тока 5 мА. Из полученных рентгенограмм НМС количество остаточного аустенита определяли по соотношению интенсивностей пиков аустенита и мартенсита по методике [188].

Измерение уровня внутренних микронапряжений II рода и размеры областей когерентного рассеяния на дифрактограммах НМС по линиям плоскостей α -железа [110] и [211] проводили в соответствии с методикой [189]. Определены компоненты m -уширения от дисперсности областей когерентного рассеяния образца и n -уширения от микронапряжений II рода по формулам:

$$D = 0,96 \cdot \frac{\lambda_{cp}}{(m_1 \cdot \cos\theta_1)};$$

$$\sigma = \frac{E \cdot n_2}{(4 \cdot \operatorname{tg}\theta_2)},$$

– где D – размер кристаллитов; λ_{cp} – среднее значение λ_1 и λ_2 , полученное при съемке эталона из отожженного армко-железа; $\cos\theta_1$ – косинус угла θ , соответствующего плоскости Fe_α [110]; σ – микронапряжения II рода; E – модуль Юнга для $Fe_\alpha = 210000$ МПа; $\operatorname{tg}\theta_2$ – тангенс угла θ , соответствующего плоскости Fe_α [211].

Исследование фазового состава магнитотвердого сплава 30X27КСР выполняли в диапазоне изменения углов съемки 2θ , характерных для локальных максимумов интенсивности отражения α -, σ -, γ - фаз, боридов FeB и Fe₂B. Содержание σ -фазы оценивали сопоставлением рентгенограмм [188] и сравнением с результатами металлографического анализа.

2.10 Методика испытаний одноосным растяжением

Испытания одноосным растяжением проводили в соответствии с ГОСТ 1497–84 на испытательной машине INSTRON 300 LX и INSTRON 5969. Использовали цилиндрические образцы тип III. В процессе испытаний машины, оснащенные ПЭВМ со специальным программным обеспечением, записывали показания датчиков, строили диаграммы деформации и рассчитывали характеристики механических свойств. Интерпретацию полученных данных и дополнительные построения и расчеты проводили в программной среде Microsoft Excel.

2.11 Методика определения ударной вязкости

Ударную вязкость KCV определяли согласно ГОСТ 9454–78 на маятниковом копре ИО 5003–0,3 на призматических образцах 10×10×60 мм с V-образным надрезом. Испытания проводили при температурах образцов +20, -40 и -60 °С.

Измерение площади поперечного сечения образца в месте надреза производили умножением средних эффективных значений ширины и высоты образца. Точное измерение размеров образца и анализ изломов проводили при помощи светового микроскопа Olympus SZX-16 при увеличениях ×10-100. Обработку полученных изображений проводили на оригинальном программном обеспечении кафедры МТО ПНИПУ с дальнейшей обработкой полученных данных в программной среде Microsoft Excel.

2.12. Методика дюрометрических исследований

Твердость термообработанных образцов Ø19x15 мм измеряли методом вдавливания на тарированном твердомере Роквелла (тип ТК-2М) по стандартной методике, ГОСТ 9013-59, при нагрузке 150 кг. Измерение твердости на каждом образце проводили не менее 5 раз. Значение твердости определяли по среднему арифметическому значению результатов измерения. Однородность распределения твердости в резонаторах ТВГ определяли микроиндентированием на твердомере KB Prüftechnik KB-30S на образцах Ø30×6 мм, вырезанных из проката НМС 15Х2Г2НМФБ Ø32 мм.

2.13. Методика определения магнитных свойств

Исследование магнитных свойств сплавов на основе системы Fe-Cr-Co включало методики определения коэрцитивной силы, поверхностной индукции, остаточной индукции. Построение петли магнитного гистерезиса проводили на гистерезисграфе Magnet-Physik Permagraph L с Электромагнитом EP 5 по методике ГОСТ 8.268-77 на тороидных образцах $\varnothing_{\text{внеш.}} 17 \times \varnothing_{\text{внутр.}} 13 \times 11$ мм.

Намагничивание заготовок производили в направленном поле на электромагните ФЛ-1 (рис. 2.1).

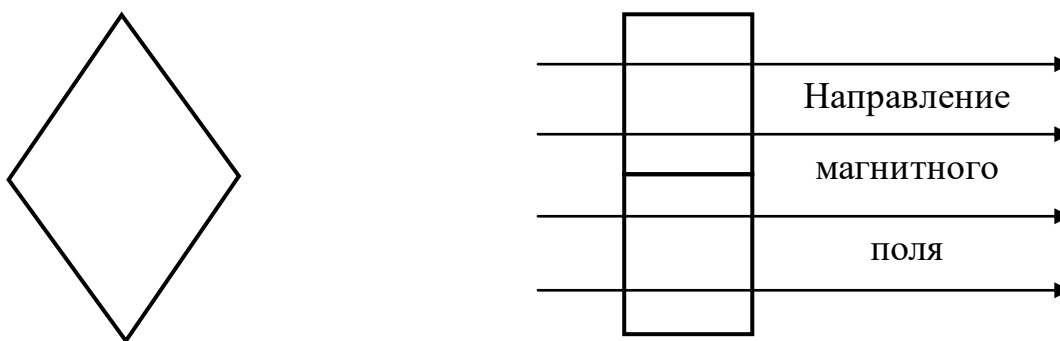


Рис. 2.1. Направление намагничивания заготовок из сплава 30Х27КСР.

Коэрцитивную силу определяли на коэрцитиметре У5030, напряженность размагничивающего поля 100 кА/м. по методике ГОСТ 12119.3-98. В состав коэрцитиметра входят намагничивающая и измерительная катушки. Измерительная катушка расположена таким образом по отношению к намагничивающей, что без образца, в ней отсутствует ЭДС. При помещении между катушками намагниченного образца и подаче тока на намагничивающую катушку в измерительной катушке возбуждается ЭДС, преобразуемая измерительным прибором в напряженность магнитного поля. Увеличение силы тока в намагничивающей катушке приводит к повышению напряженности магнитного поля, противоположного полю образца. Напряженность магнитного поля, численно равная коэрцитивной силе образца, приводит к его размагничиванию, а ЭДС в измерительной катушке падает до нуля.

Магнитный поток (φ) определяли пропусканием измерительного витка в направлении магнитного поля образца (рис. 2.1) с помощью микровеберметра Ф191 при $\varphi=100$ Вб. При движении вдоль направления магнитного поля образца в

измерительном витке индуцируется ЭДС, величина которой после регистрации, аналоговой и алгоритмической интерпретации преобразуется в величину магнитного потока. Остаточную магнитную индукцию (B_r) определяли из выражения $B_r = \Phi \times S$, где S – площадь поверхности образца, перпендикулярной направлению его поля.

Поверхностную магнитную индукцию ($B_{\text{пов.}}$) определяли тесламетром ТХ-4 не менее, чем в 3 точках на плоскостях, перпендикулярных направлению магнитного поля (рис. 2.1). Принцип работы тесламетра ТХ-4 основан на измерении магнитного поля преобразователем Холла. Сигнал от датчика Холла, пропорциональный индукции измеряемого магнитного поля, усиливается дифференциальным усилителем, а затем масштабирующим усилителем с коэффициентом усиления 1, 10, 100, в зависимости от диапазона измерения. Преобразованный сигнал поступает на цифровой индикатор. Для исследования использован первичный преобразователь Холла ППХ-2 в виде плоского зонда-щупа.

Значения характеристик магнитных свойств рассчитывали как среднее арифметическое полученных значений.

2.14. Методика определения добротности, раздобротности и разночастотности

Предварительные измерения разночастотности, характеризующей остроту резонансной кривой зависимости амплитуды от частоты вынужденных колебаний и погрешность определения положения прибора в пространстве, проводили на экспериментальной установке методом акустического резонанса вынужденных колебаний при стандартных условиях (рис. 2.2).

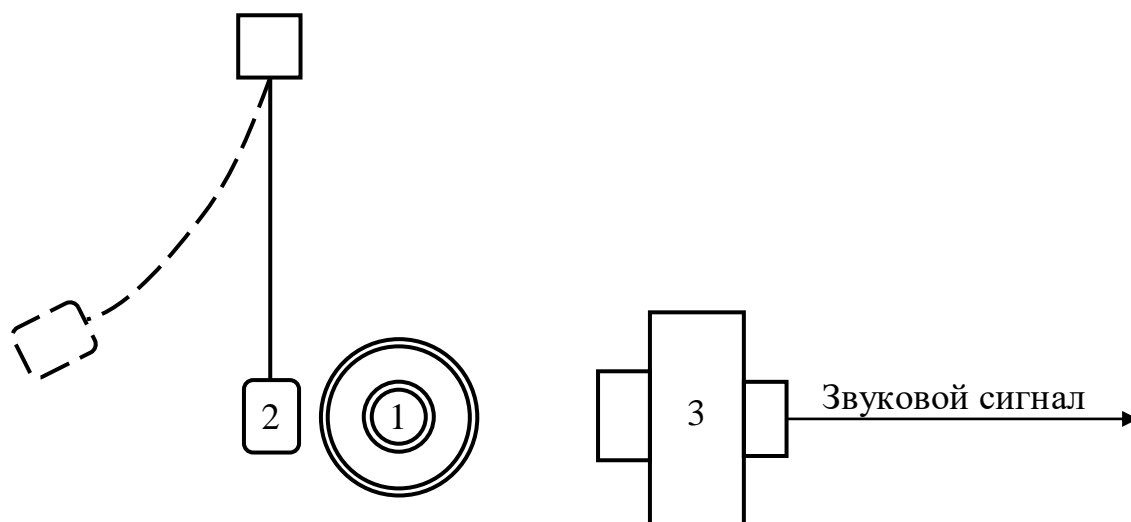


Рис. 2.2. Принципиальная схема экспериментальной установки для определения разночастотности резонаторов ТВГ.

Во время эксперимента резонатор (1) жестко закрепляли на стойке в центре установки. При ударе бойка (2) по резонатору происходило возбуждение колебаний, записываемых пьезокерамическим преобразователем (3) в виде звукового сигнала (рис. 2.3а).

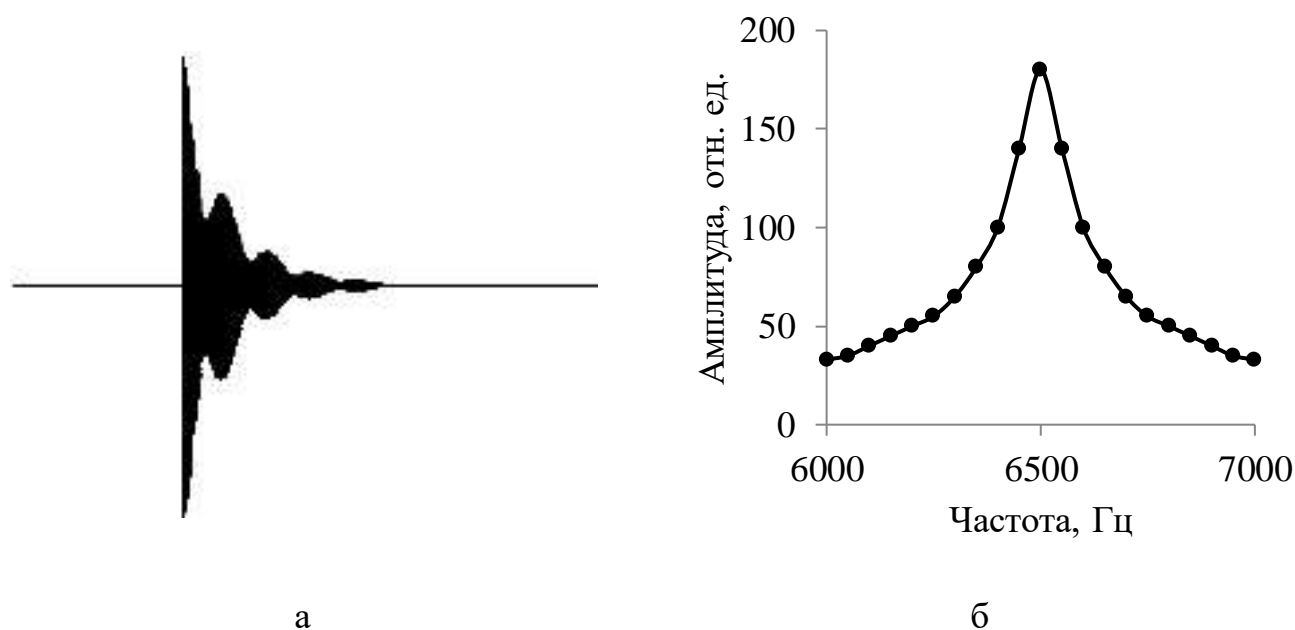


Рис. 2.3. Звуковой сигнал (а) и частотный спектр (б) сигнала от пьезокерамического преобразователя.

Полученный сигнал преобразуется в частотный спектр, где представляет интерес участок с резонансной частотой $f_{рез.}$ гироскопа, рассчитанной для каждого исполнения резонатора. Величину разночастотности определяли по

изменению амплитуды сигнала в области резонансного экстремума при комнатной температуре (рис. 2.3б). При расчете рассматривали интервал частот, соответствующий амплитуде $A = \frac{A_{max}}{\sqrt{2}} \approx 0,7A_{max}$, при которой находили расчетное значение добротности из выражения $Q = \frac{f_{рез.}}{\Delta f}$.

Добротность, разnodобротность и разночастотность резонаторов измеряли в составе гироскопа на оригинальном оборудовании методом фазовой автоподстройки по данным сигналов обратной связи от преобразователей. Измерения проводили при возбуждении резонансной частоты. Пьезокерамические преобразователи, жестко закрепленные на основании резонатора, в зависимости от фазы, выполняли функцию источников или датчиков колебаний (рис. 2.4). Возбуждение колебаний с постоянной амплитудой производили попеременно в перпендикулярных направлениях парами преобразователей 1-5 и 3-7 при подаче на них сигнала от высокочастотного генератора. При идеальной настройке резонатора амплитуда колебаний в, так называемых, узловых точках 2, 4, 6 и 8 равна нулю. Однако, в реальных условиях по ряду причин может происходить смещение (дрейф) стоячей волны, для компенсации которого использовали преобразователи 2, 4, 6 и 8.

В резонаторе попеременно возбуждали колебания в направлениях 1-5, 2-6, 3-7 и 4-8, получая значения соответствующих резонансных частот f_1, f_2, f_3 и f_4 . Относительную величину разночастотности определяли из выражения $\varphi = \frac{\Delta f_{max}}{f_{сред.}} \times 100\%$, где Δf_{max} – максимальная разница между резонансными частотами f_1, f_2, f_3 и f_4 , $f_{сред.}$ – среднее значение резонансной частоты. Величину разnodобротности определяли по аналогичной методике из выражения $\theta = \frac{\Delta Q_{max}}{Q_{сред.}} \times 100\%$, где ΔQ_{max} – максимальная разница между Q_1, Q_2, Q_3 и Q_4 , $Q_{сред.}$ – среднее значение добротности.

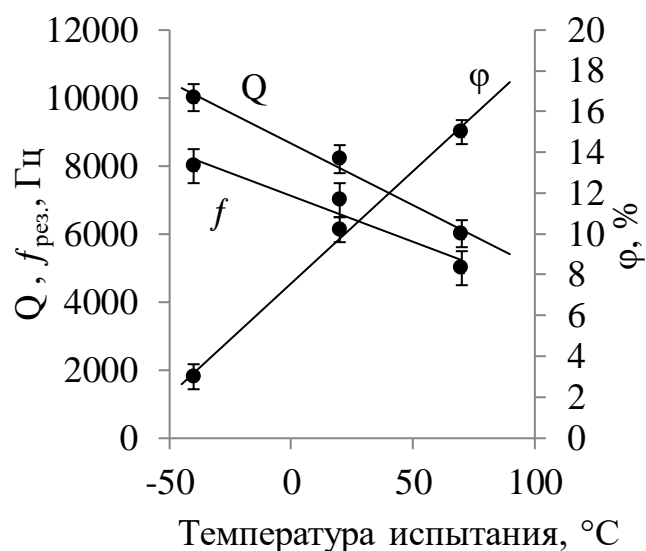
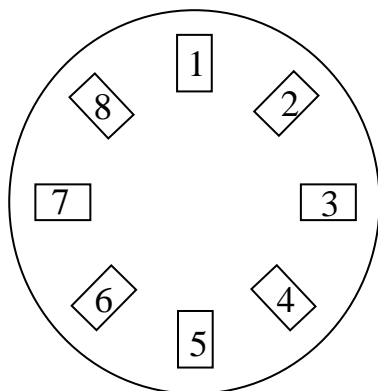


Рис. 2.4. Схема установки пьезокерамических преобразователей в резонаторе. Рис. 2.5. Схема построения зависимости резонансной частоты, разностотности и добротности от температуры испытаний.

Зависимость резонансной частоты, разностотности и добротности от температуры испытаний определяли в трех точках при -40 , $+20$ и $+70$ °C (рис. 2.5). На этапе грубой настройки гироскопа полученные точки аппроксимировали прямой, так как на ранних этапах исследования установлено, что зависимость упругих характеристик резонатора от температуры испытания близка к линейной.

Зная, что скорость распространения волны в стержне при резонансной частоте $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = 2lf_{\text{рез.}}$, а добротность $Q = \frac{\sqrt{3}f_{\text{рез.}}}{2\pi\Delta f}$, выполнили преобразование в выражение для расчета модуля нормальной упругости:

$$E = \frac{\rho(4\pi l Q \Delta f)^2}{3}$$

Таким образом, представленный комплекс методик направлен на решение задач, поставленных в настоящей работе, и позволяет получить достоверные экспериментальные данные.

Глава 3. Структурно-фазовые превращения аустенита, структура и свойства низкоуглеродистого мартенсита НМС системы Fe-Cr-Mn-Ni-V-Nb-C

3.1. Распад низкоуглеродистого мартенсита НМС системы X2Г2НМФБ в изотермических условиях.

Изучение устойчивости переохлажденного аустенита в изотермических условиях имеет большое практическое значение. Построение кривых изотермического распада особенно важно при производстве тонкостенных деталей точных приборов, когда изменение размеров должно быть минимальным и требуются высокие механические свойства при замедленном охлаждении.

Основным методом при исследовании изотермического распада переохлажденного аустенита НМС 15X2Г2НМФБ и 27X2Г2НМФБ служил анизометрический анализ. Исследование провели в интервалах предположительного мартенситного превращения 400-200 °С для 15X2Г2НМФБ и 360-160 °С для 27X2Г2НМФБ.

Температуры начала и конца мартенситного превращения НМС 15X2Г2НМФБ составили 360 °С и 200 °С соответственно (рис. 3.1). Наименьший инкубационный период изотермического сдвигового превращения переохлажденного аустенита зафиксирован в интервале температур 240-250 °С и составил 1,8 с. В НМС 15X2Г2НМФБ при всех исследованных температурах за 10000 секунд образовалось не менее 95 % мартенсита. Наличие двойных изгибов кривых 5 и 6, указывающих на разделение превращения на две области, является признаком наложения бейнитного превращения на изотермическое мартенситное превращение в интервале 360-260 °С при выдержках более 300 с.

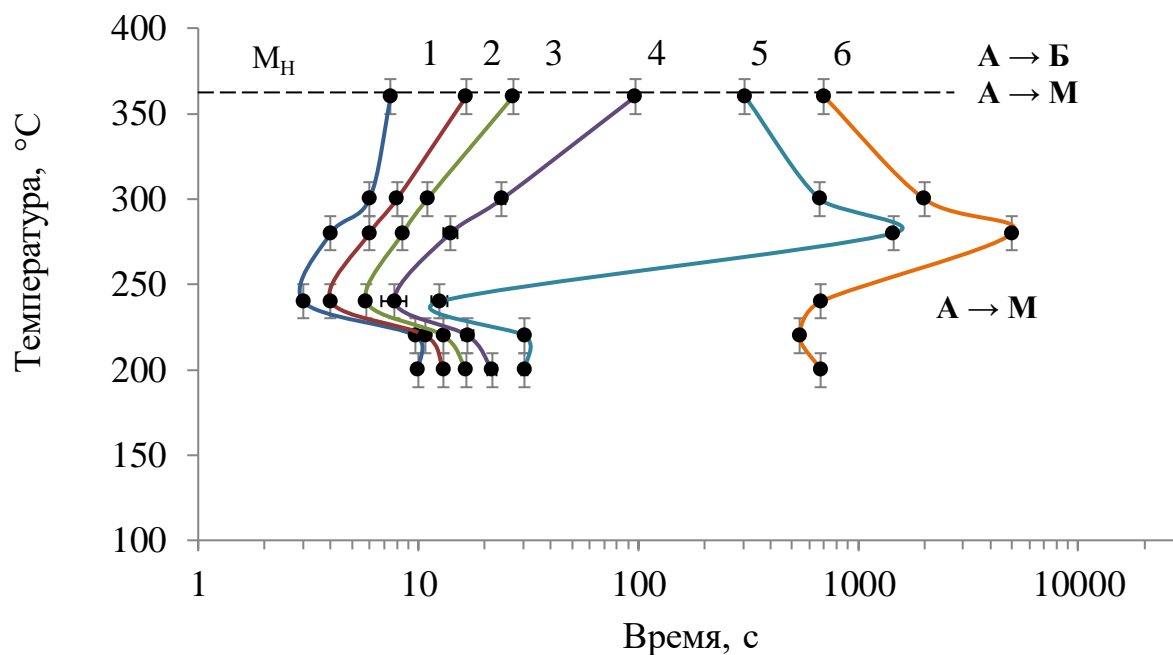


Рис. 3.1. Превращения переохлажденного аустенита стали 15X2Г2НМФБ. Условные обозначения: 1 - 1%, 2 - 5%, 3 - 25%, 4 - 50%, 5 - 75%, 6 - 95%.

Изотермическая выдержка НМС 27X2Г2НМФБ достигала 20000 секунд (рис. 3.2). Скорость $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения резко уменьшалась после 500-600 секунд выдержки и в дальнейшем доля образовавшейся α -фазы практически не увеличивалась. Минимальную продолжительность распада переохлажденного аустенита стали 27X2Г2НМФБ наблюдали при 280 °C (рис. 3.2.).

Температуры начала и конца превращения составили 320 °C и 160 °C соответственно. Раздвоение кривых изотермического распада переохлажденного аустенита наблюдали в интервале от 320 до 260 °C, что дает основание предполагать наложение бейнитного превращения на изотермическое мартенситное превращение. По мере увеличения продолжительности изотермической выдержки в верхнем диапазоне исследованных температур количество бейнитной составляющей увеличивается, а С-образная область бейнитного превращения смещается на 60 °C вниз, что, согласуется с результатами других авторов [32] и указывает на возможность образования бейнита ниже температуры M_H . Так, при температуре изотермы 280 °C распад аустенита начинается с образования пакетного мартенсита и после 3000 секунд дополняется продуктами промежуточного превращения.

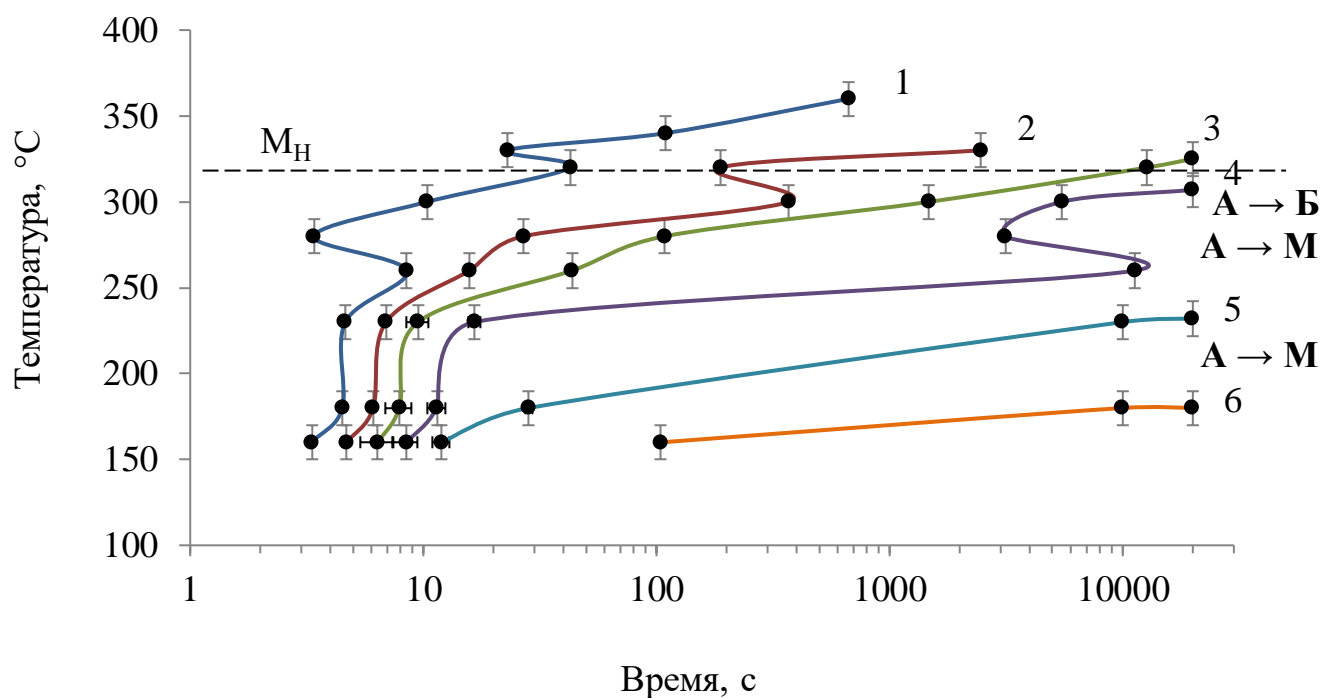


Рис. 3.2. Превращения переохлажденного аустенита стали 27Х2Г2НМФБ. Условные обозначения: 1 - 1%, 2 - 5%, 3 - 25%, 4 - 50%, 5 - 75%, 6 - 95%.

Получение структуры, не содержащей бейнит, возможно при охлаждении НМС 27Х2Г2НМФБ в интервале температур 320-160 °С со скоростью не менее 21,6 °С/час. В интервале от 240 °С до 160 образуется смесь пластинчатого и пакетного мартенсита (рис.3.3). Превращение завершается менее, чем через 2 минуты (рис. 3.2).

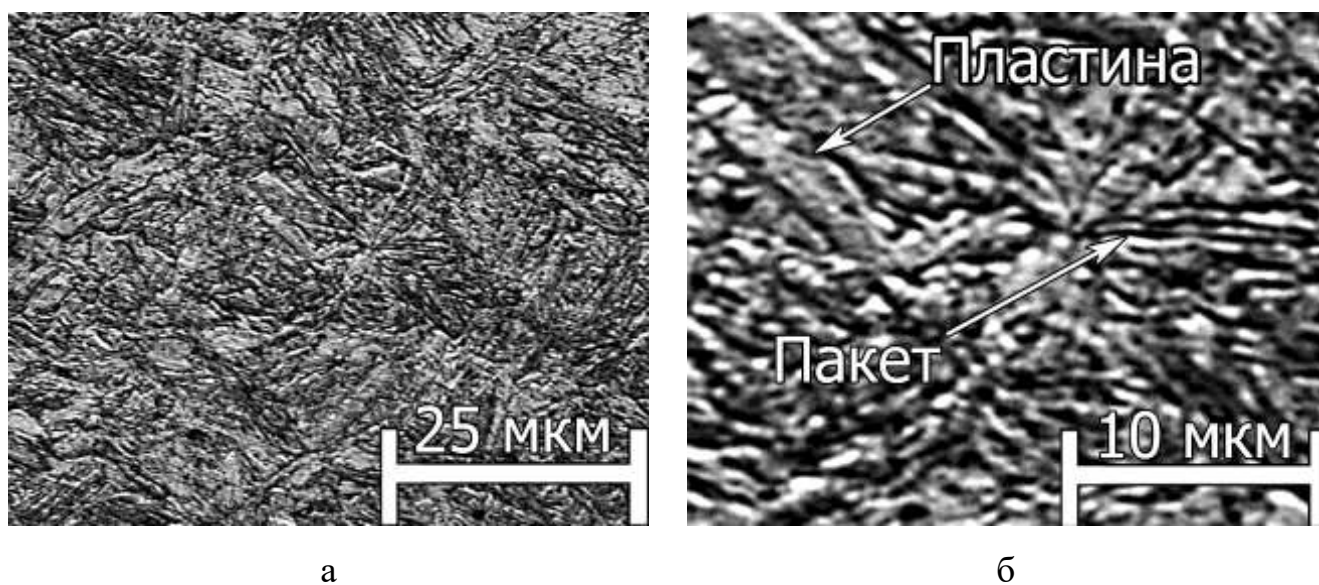


Рис. 3.3. Структура НМС 27Х2Г2НМФБ после изотермической закалки при 160 °С, $\times 1000$ (а), $\times 2000$ (б).

Интервал 240–260 °С характеризуется максимальной устойчивостью γ -фазы в стали 27Х2Г2НМФБ и наибольшим количеством остаточного аустенита после изотермической выдержки (рис. 3.4). Высокое содержание остаточного аустенита при изотерме 250 °С, по-видимому, связано с попаданием в область между бейнитным и мартенситным превращениями (рис. 3.2).

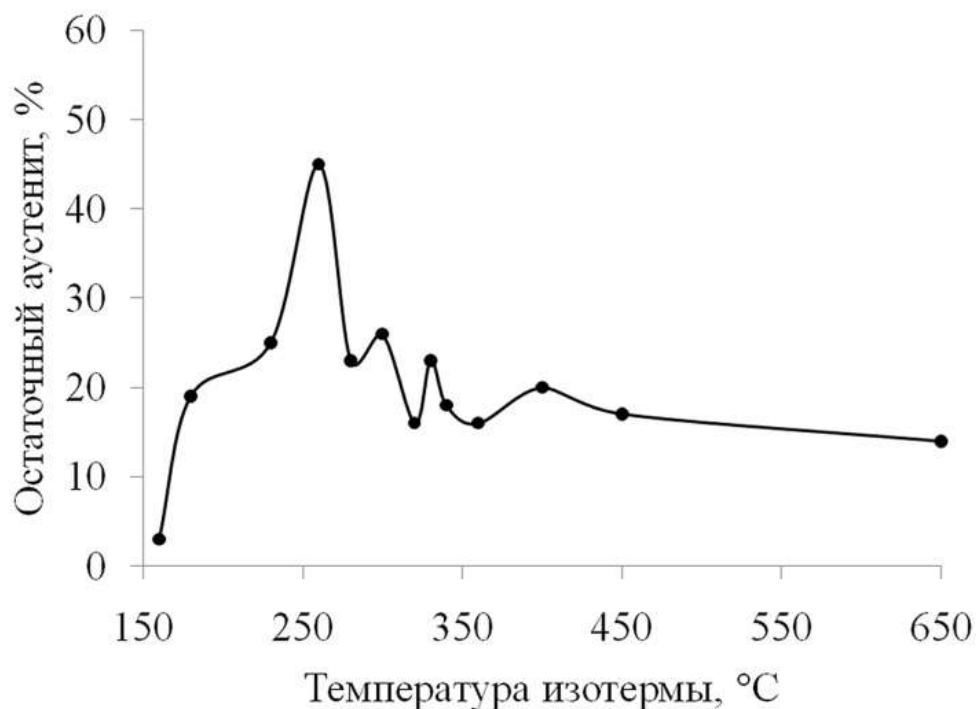


Рис. 3.4. Зависимость содержания остаточного аустенита НМС 27Х2Г2НМФБ от температуры изотермической выдержки в течение 20000 секунд.

Итак, увеличение содержания углерода от 0,15 до 0,27% в НМС системы Х2Г2НМФБ способствовало, снижению температур M_H и M_K в среднем на 40 °С и появлению бейнитной составляющей ниже M_H при выдержках более 300 с. Изотермическая закалка НМС 27Х2Г2НМФБ при 250 °С приводила к образованию двухфазной структуры, содержащей до 45 % метастабильного аустенита, что создает предпосылки для реализации в данной стали трип-эффекта.

Особенности структуры, морфологию и размеры α -фазы и карбидов НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ, изотермически закаленных в области M_H исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии путем сравнения со структурой бейнитных сталей 12Х2Н4А, 30ХГСА, ГОСТ 4543-71, обработанных по аналогичным режимам [185]. Образцы закаливали от 1150 °С

изотермической выдержкой в течение 10 часов (36000 секунд) в интервале температур от 320 °С до 400 °С.

Предварительную оценку размера карбидов, образующихся при изотермической закалке, проводили по методике [85]. Расчетный размер частиц карбидной составляющей (d_{cp}) определяли по уравнению (1):

$$d_{cp} = (k + \alpha \cdot \% \text{л.э.}) \cdot \tau^{0,1} \quad (1)$$

где τ – время (с); k – коэффициент, зависящий от температуры изотермической выдержки (табл. 3.1); α – константа легирования, зависящая от природы легирующего элемента (табл. 3.2).

Табл. 3.1. Значения коэффициентов k для температур изотермы [85].

Обозначение стали	12Х2Н4А	30ХГСА	15Х2Г2НМФБ	27Х2Г2НМФБ
$t_{\text{изотермы}}$	400 °С	320 °С	360 °С	320 °С
k	2,37	2,16	2,16	2,12

Табл. 3.2. Значения константы легирования α для элементов, входящих в состав исследованных сталей.

Легирующий элемент	С	Ni	Mn	Co	Si	Cr	Mo	V, Nb
α (для 1% л.э.)	+13,3	+0,07	-0,14	+0,09	-0,15	-0,25	-0,88	-0,98

Ожидаемые размеры карбидных включений в сталях 12Х2Н4А, 30ХГСА, 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ приведены в таблице 3.3.

Табл. 3.3. Расчетный размер карбидов исследованных сталей.

Марка стали	12Х2Н4А	30ХГСА	15Х2Г2НМФБ	27Х2Г2НМФБ
$t_{\text{изотермы}}$	400 °С	320 °С	360 °С	320 °С
Расчетный $\varnothing_{(10ч)}$, мкм	1,02	1,59	0,74	1,14

Ожидаемый средний диаметр карбидов составил 0,7-1,6 мкм. Сопоставление размеров и взаимной ориентировки карбидов дало более полную информацию о механизме превращения и структуре при использовании методов электронной микроскопии [14].

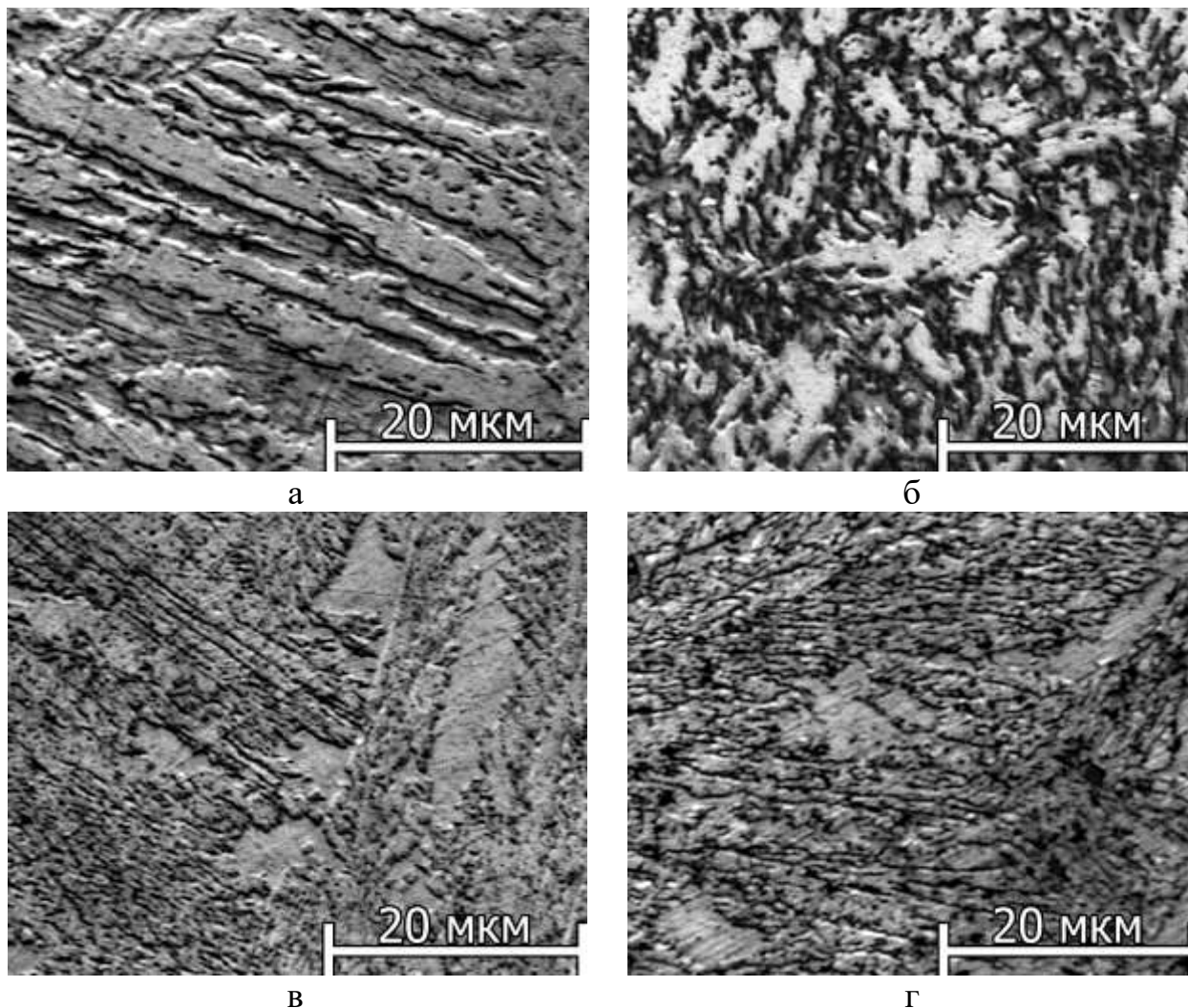


Рис. 3.5. Микроструктура сталей 12Х2Н4А (а), 30ХГСА (б), 15Х2Г2НМФБ (в) и 27Х2Г2НМФБ (г) после нагрева до 1150 °С и изотермической выдержки при 400°С, 320 °С, 360 °С и 320 °С соответственно.

Структура сталей 12Х2Н4А и 30ХГСА, полученная изотермической выдержкой при 400 и 320 °С соответственно, представляет собой бейнит (рис. 3.5 а, б). Ширина реек в стали 12Х2Н4А составила от 0,3 до 1,5 мкм, ширина реек в стали 30ХГСА от 1 до 3 мкм что от 6 до 10 раз больше реек мартенсита НМС 15Х2Г2НМФБ. α -фаза обеих сталей имеет пакетную морфологию, однако

границы α -фазы в стали 30ХГСА неровные, «пилообразной» формы, образующей "пучки", характерные для зернистого (гранулярного) бейнита [59].

Стали 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ после изотермической закалки при 360 и 320 °С соответственно обладают речечной структурой (рис. 3.5 в, г). Ширина реек менее 1 мкм. Более точные измерения проведены методами электронной микроскопии.

Структура НМС 15Х2Г2НМФБ, полученная изотермической выдержкой при 360 °С, представляет пакетный мартенсит (рис. 3.6) с шириной реек α -фазы от 300 до 500 нм, что согласуется с литературными данными [48]. Карбиды распределены в структуре однородно и имеют не менее трех различных направлений (рис. 3.6б). Предшествующими исследованиями установлено, что при скоростях охлаждения до 10 °С/мин. бейнит в НМС 15Х2Г2НМФБА не образуется, что подтверждается исследованием структуры высокого разрешения [76].

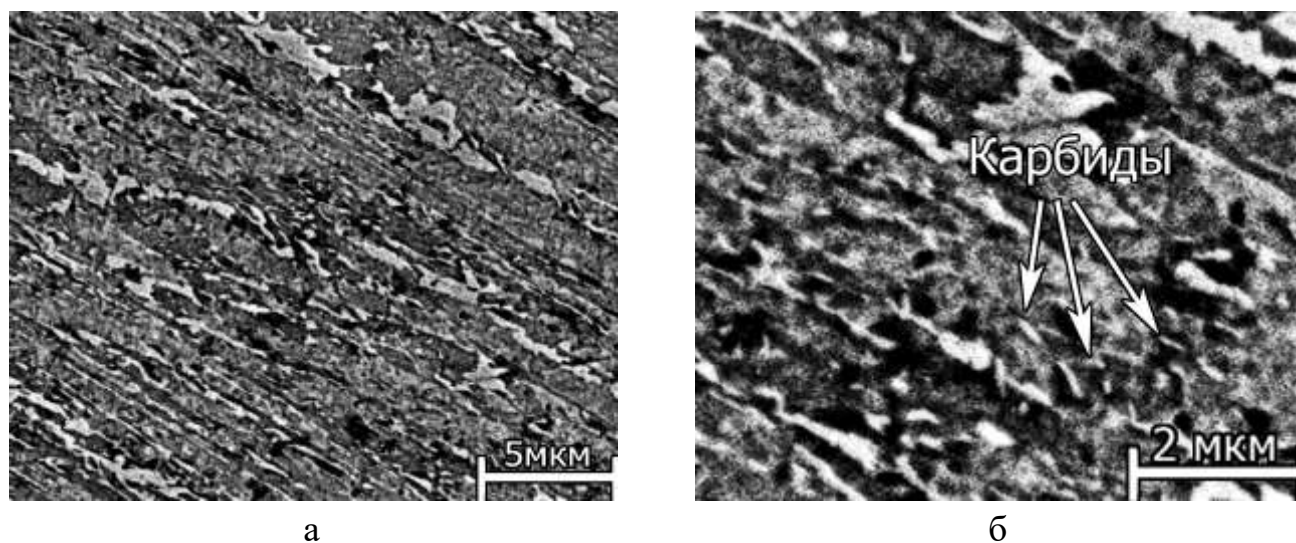


Рис. 3.6. Речечная структура НМС 15Х2Г2НМФБ $\times 2000$ (а) и выделения карбидов в трех направлениях $\times 10000$ (б).

НМС 27Х2Г2НМФБ после изотермической закалки при 320 °С имела смешанную структуру (рис. 3.7а), основу которой составляла смесь мартенсита и бейнита. На образование мартенситной составляющей указывает размер реек α -фазы с шириной порядка 500-700 нм и разориентировка карбидов со средним размером 100 \times 200 нм (рис. 3.7б). Общее содержание пленочного (А(п)) и

блочного ($A(\delta)$) остаточного аустенита ($A_{ост}$), сосредоточенного, в соответствии с литературными данными [30], главным образом, на границах реек и блоков, составило не более 15% (рис. 3.7г), что подтверждается результатами анизометрических исследований (рис. 7).

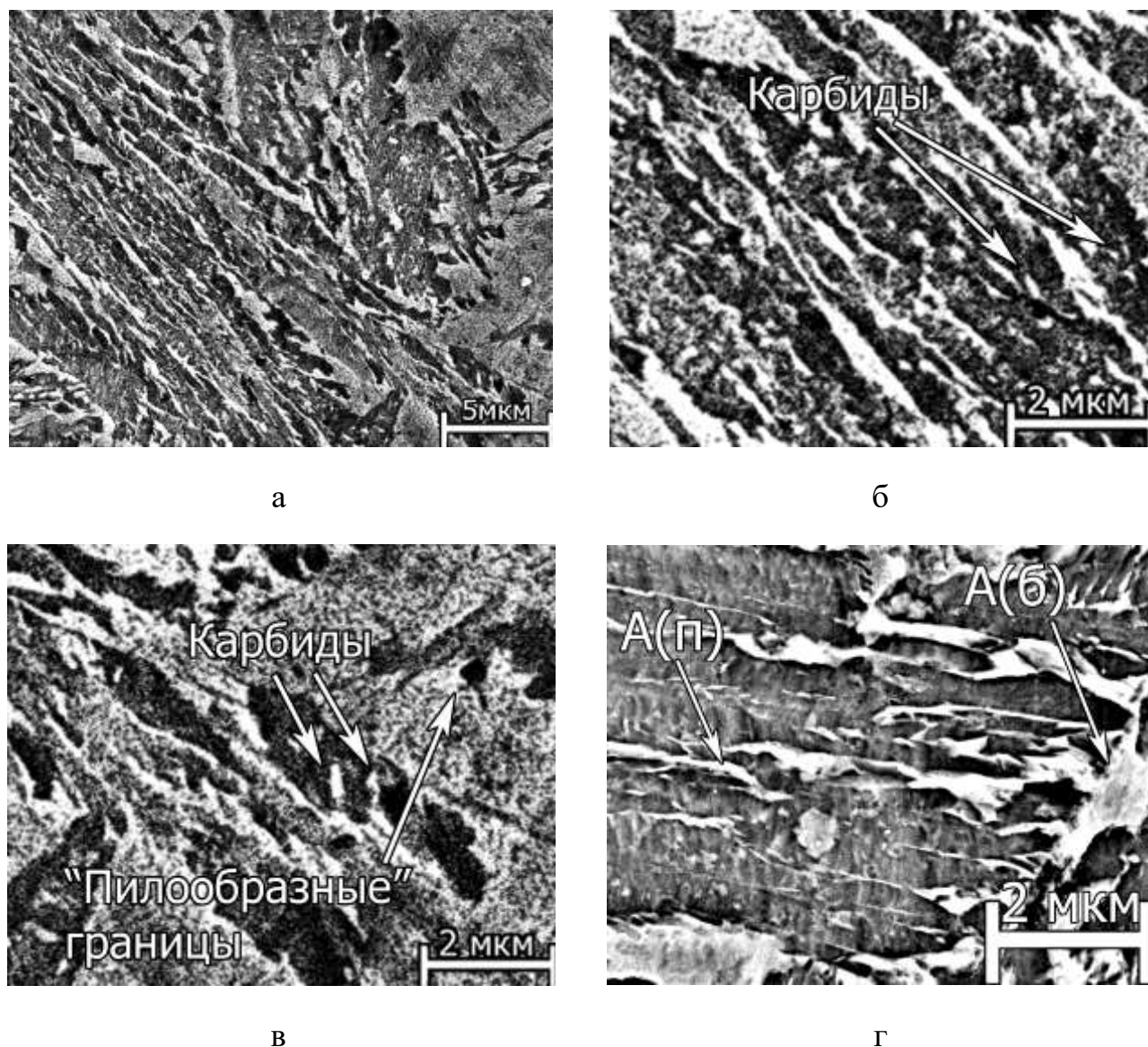


Рис. 3.7. Реечная структура НМС 27Х2Г2НМФБ×2000 (а), выделения карбидов в трех направлениях (б), параллельных карбидов (в) и остаточного аустенита (г) ×10000.

Области бейнита в НМС 27Х2Г2НМФБ расположены вблизи межзеренных границ (рис. 3.7а). Карбиды имели преимущественное направление и размеры 200×500 нм. Ширина характерных элементов α -фазы составила от 1 до 2 мкм, длина – до 10 мкм. Часть границ имела "пилообразную" форму (рис. 3.7в).

Схожую структуру при детальном рассмотрении выявили у стали 30ХГСА, где α -фаза имела сопоставимые размеры (рис. 3.8а), а параллельное направление карбидов $0,2 \times 1$ мкм указывало на выделение их из переохлажденного аустенита (рис. 3.8б).

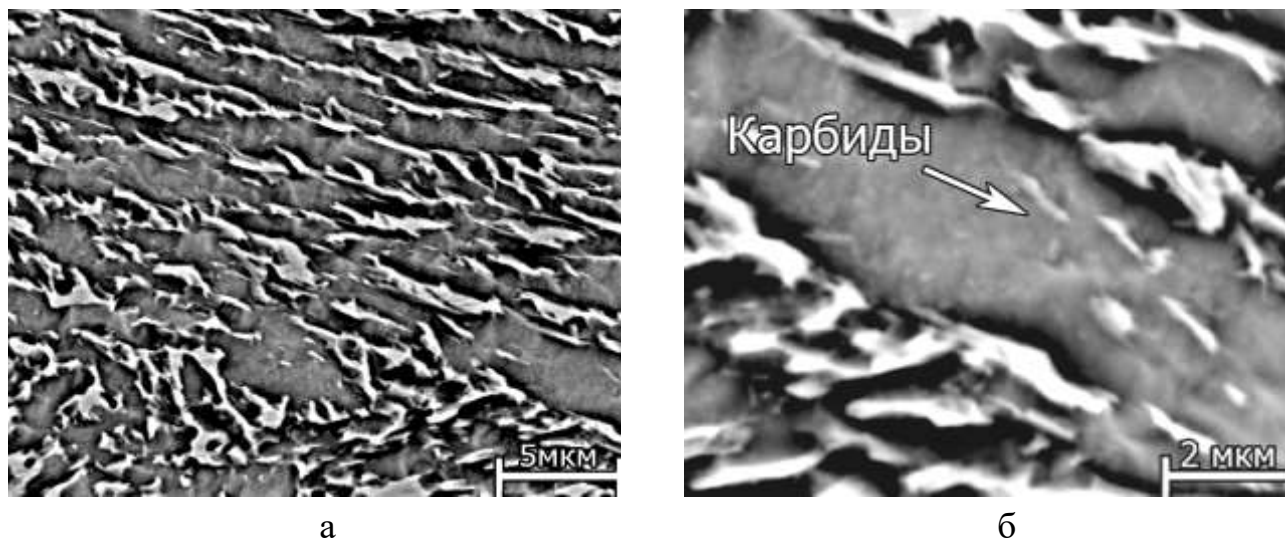


Рис. 3.8. Микроструктура стали 30ХГСА: α -фаза с прослойками остаточного аустенита $\times 2000$ (а) и выделения параллельных карбидов $\times 10000$ (б).

Размеры, форма и ориентировка мартенситных карбидов в НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ во многом сопоставимы. Карбиды распределены по структуре однородно, имеют пластинчатую форму и среднюю ширину $0,1$ мкм в 15Х2Г2НМФБ (рис. 3.9в) и $0,2$ мкм в 27Х2Г2НМФБ (рис. 3.9г). В продольном разрезе пакета разориентировка карбидов составляет от 30 до 60° .

Сопоставление расчетных и фактических размеров карбидов в исследованных сталях указывает на возможность применения использованной модели для определения параметров карбидных частиц (по порядку величины). Расчетный диаметр карбидов НМС оказался больше фактической длины в среднем на 10% . Размеры карбидов сталей 12Х2Н4А и 30ХГСА отличались от расчетных на 16 и 3% соответственно (табл. 3.4).

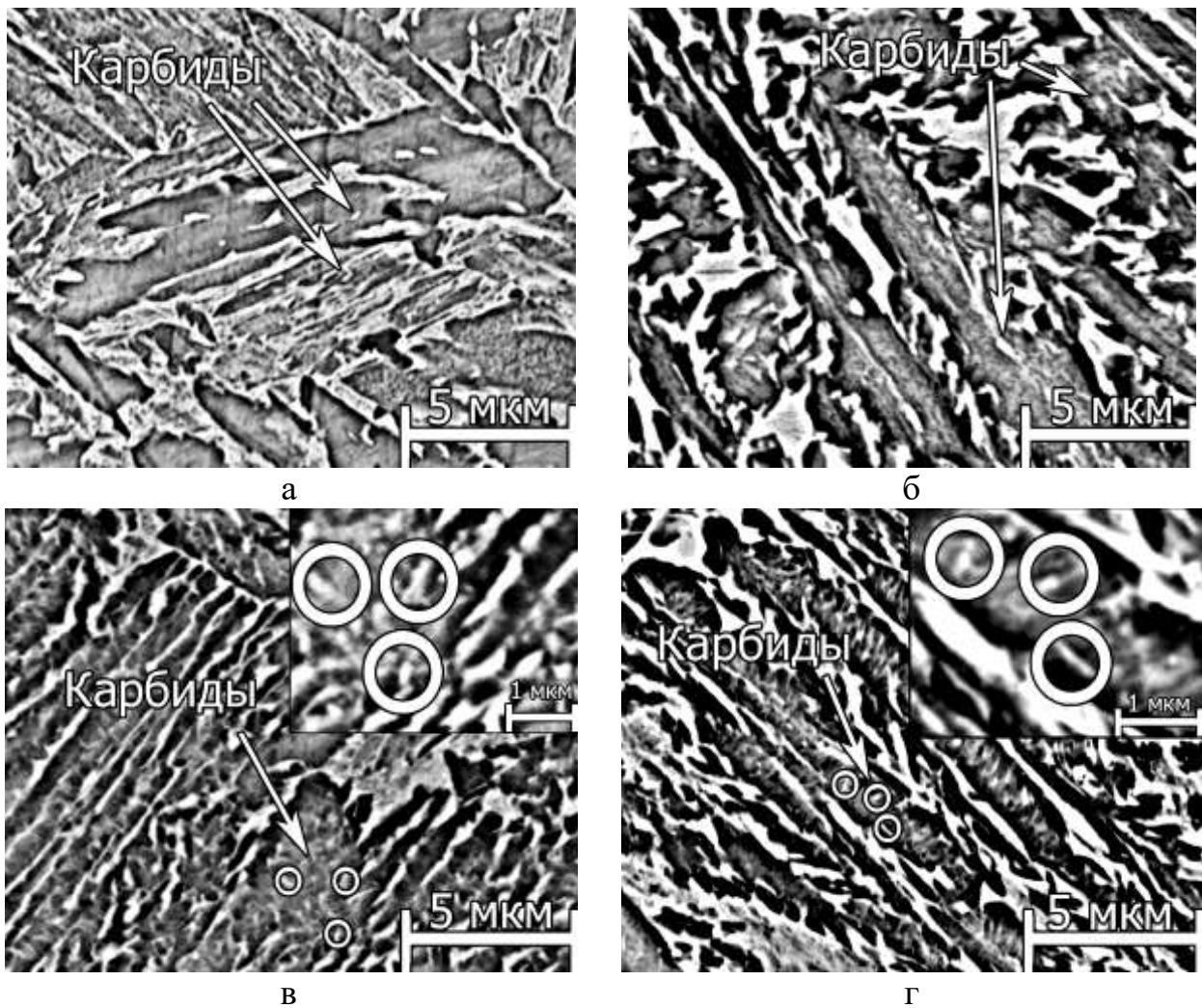


Рис. 3.9. Структура высокого разрешения сталей 12X2H4A (а), 30XГСА (б), 15X2Г2НМФБ (в) и 27X2Г2НМФБ (г) после изотермической закалки от 1150 °С при 400°С (а), 320 °С (б), 360 °С (в) и 320 °С (г) соответственно.

Табл. 3.4. Расчетные и фактические размеры карбидных частиц исследованных сталей.

Марка стали	12X2H4A	30XГСА	15X2Г2НМФБ	27X2Г2НМФБ
$t_{\text{изотермы}}$	400 °С	320 °С	360 °С	320 °С
Расчетный $\bar{O}_{(10ч)}$, мкм*	1,02	1,59	0,74	1,14
Экспериментальные размеры, длина/ширина, мкм (с учетом поправки [190])	0,85/0,34	1,53/0,68	0,68/0,17	1,02/0,34

Механические свойства образцов НМС 15Х2Г2НМФБ, полученных в условиях изотермического распада аустенита при 360 °С, были на уровне $\sigma_B=1420$ МПа, $\sigma_{0,2}=1100$ МПа, $\sigma_{\text{тц}}=910$ МПа, $\delta=13\%$, $\psi=47\%$, $KCV=0,29$ МДж/м². Изотермическое превращение НМС 27Х2Г2НМФБ при 320 °С обеспечивало $\sigma_B=1540$ МПа, $\sigma_{0,2}=1180$ МПа, $\sigma_{\text{тц}}=970$ МПа, $\delta=12\%$, $\psi=15\%$.

Таким образом, в НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ, в зависимости от продолжительности изотермического распада переохлажденного аустенита в интервале температур начала и завершения превращения переохлажденного аустенита, возможно образование бейнита, пакетного и пластинчатого мартенсита. Сравнение структуры НМС с бейнитными сталями выявило основные различия размеров, морфологии и взаимного расположения характерных элементов структуры мартенсита и бейнита. Характеристики прочности исследованных НМС после изотермической выдержки в области M_H сопоставимы с аналогичными значениями после закалки на воздухе, однако наблюдали снижение характеристик надежности от 20% до 3-4 раз, что указывает на образование бейнита в структуре НМС как нежелательное явление. Для получения структуры пакетного мартенсита в условиях длительной изотермической закалки в системе легирования Х2Г2НМФБ предпочтительно содержание углерода не более 0,15%. Получение в НМС 27Х2Г2НМФБ структуры, не содержащей бейнит, возможно в условиях изотермической выдержки при температурах не выше 260 °С или при непрерывном охлаждении в интервале мартенситного превращения со скоростью не менее 21,6 °С/час. В температурном интервале 240-260 °С скорость мартенситного превращения НМС 27Х2Г2НМФБ минимальна.

3.2. Распад низкоуглеродистого аустенита в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений

Превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ в НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ может протекать по мартенситному и/или бейнитному механизмам. Так как предпочтительной структурой является пакетный мартенсит, возникает необходимость определения условий, в которых реализуется только сдвиговой механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода.

Процесс диффузии углерода в сталях может быть описан уравнениями объемной и граничной диффузии. В углеродистых сталях коэффициент объемной диффузии может быть определен из выражения [191, 192]:

$$D_{об} = (0,04 + 0,08 \cdot \%C) \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \quad (1)$$

–где $D_{об}$ – коэффициент объемной диффузии;

$Q=131$ КДж/г·атом – энергия активации диффузии углерода.

Для температуры 973 К (700 °С), близкой к термодинамическому равновесию для γ - α -перехода, $D_{об}$ составляет $1,03 \cdot 10^{-8}$ м²/с при концентрации углерода 0,15%.

Продолжительность диффузионного перемещения атомов углерода до границы раздела области с повышенной концентрацией углерода можно оценить из выражения (2) [193]:

$$\tau = \frac{x^2}{D} \quad (2)$$

Для вычислений использовали значение $x=1/2a$. Для НМС 15Х2Г2НМФБ наименьший определенный размер рейки составил 400 нм, тогда τ составит $\sim 10^{-8}$ с. Это означает, что при температуре 973 К (700 °С) отвод углерода в область с

его повышенной концентрацией или образование на границах реек карбидов по механизму объемной диффузии в условиях, когда имеется альтернативный процесс – сдвиговой переход – практически невозможны, так как рейка мартенсита растет на несколько порядков быстрее, $\tau \approx 10^{-10}$ с (3):

$$\tau = \frac{c}{v} \quad (3)$$

– где $c = 500$ нм, $v = 5000$ м/с.

Итак, при скорости 5000 м/с среднее время роста рейки τ составляет 10^{-10} с. В случае образования пластины α -фазы, имеющей на несколько порядков больший размер, чем рейки, среднее время ее роста τ составляет порядка 10^{-7} с и не зависит от температуры переохлаждения аустенита [85, 191]. При достаточно медленном охлаждении мартенсита протекают процессы его автоотпуска, сопровождающиеся выделением карбидов из α -фазы (рис. 3.10а). Карбиды автоотпуска мартенсита имели не менее 2-3 различных углов разориентировки (рис. 3.10б), [14].

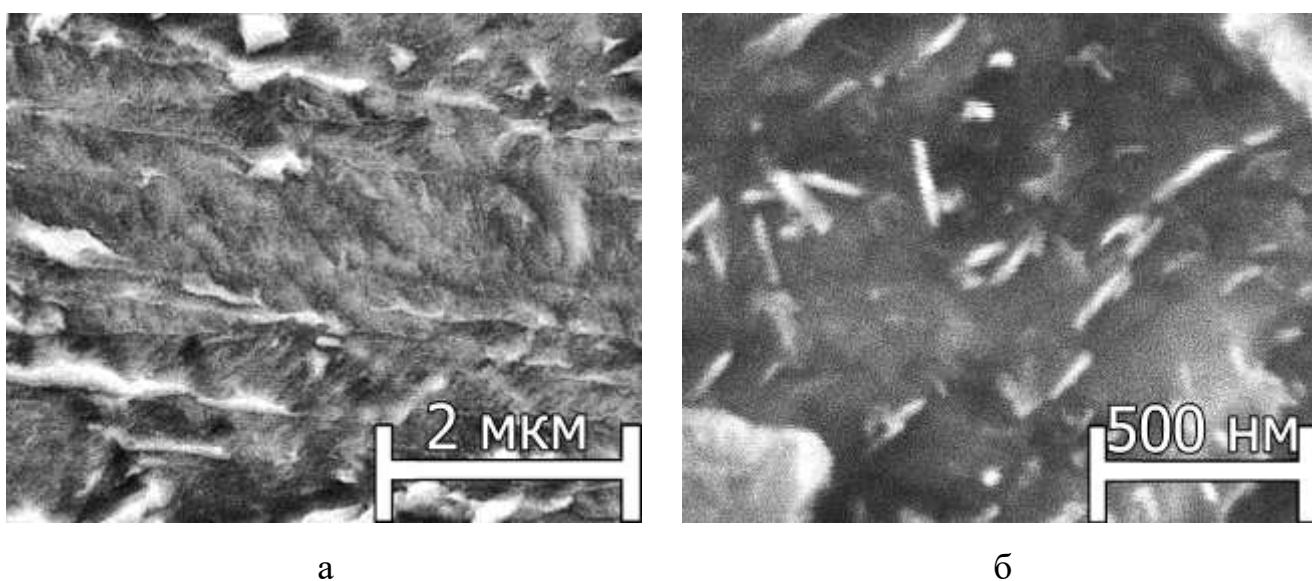


Рис. 3.10. Реечная структура (а) и карбиды автоотпуска (б) НМС 15Х2Г2НМФБ.

Другой механизм перераспределения углерода – поверхностная диффузия. При реализации условий поверхностной диффузии энергия активации диффузии углерода понижается в 2 раза [194] и составляет 65500 Дж/г·атом. Тогда из (1) $D_{\text{пов}}=3,52 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, $\tau=2,8 \cdot 10^{-12} \text{ с}$, что примерно в 35 раз быстрее, чем $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход по мартенситному механизму.

Таким образом, диффузия на расстояния, сопоставимые с размером рейки может быть исключена в том случае, когда продолжительность образования рейки будет не больше продолжительности перемещения углерода по механизму поверхностной диффузии на расстояние, сопоставимое с половиной наименьшего размера рейки.

Из формул (3), (2) и (1) следует, что при $\tau=10^{-10} \text{ с}$ и $D=10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ $T=673 \text{ К}$ ($D_{\text{пов}}=3,52 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$). Таким образом, в стали с 0,15 % С при температурах $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода ниже 400 °С будет доминировать сдвиговой механизм образования α -фазы ($T_{\text{д-м}}$). Так, температуры M_{H} и M_{K} , выявленные в НМС 15Х2Г2НМФБ методом дифференциальной калориметрии при охлаждении с температуры аустенитизации 1150 °С, составляют 470 °С и 300 °С соответственно (рис. 3.11). При этом легирующие элементы, входящие в состав НМС 15Х2Г2НМФБ влияют на D и Q диффузии углерода разнонаправлено, и их совместный вклад в устойчивость переохлажденного аустенита в области бейнитного превращения позволяют оценить справочные данные [191, 192], согласно которым, добавки хрома в количестве 2% приводят к повышению энергии активации (E_{A}) диффузии углерода на 15-20%, 2% марганца – на 3-5%, совместное содержание 0,86% молибдена, ванадия и ниобия – до 6%. В свою очередь, добавки никеля в количестве до 1,5%, напротив, понижают энергию активации диффузии углерода примерно на 1,5% и способствуют увеличению его подвижности.

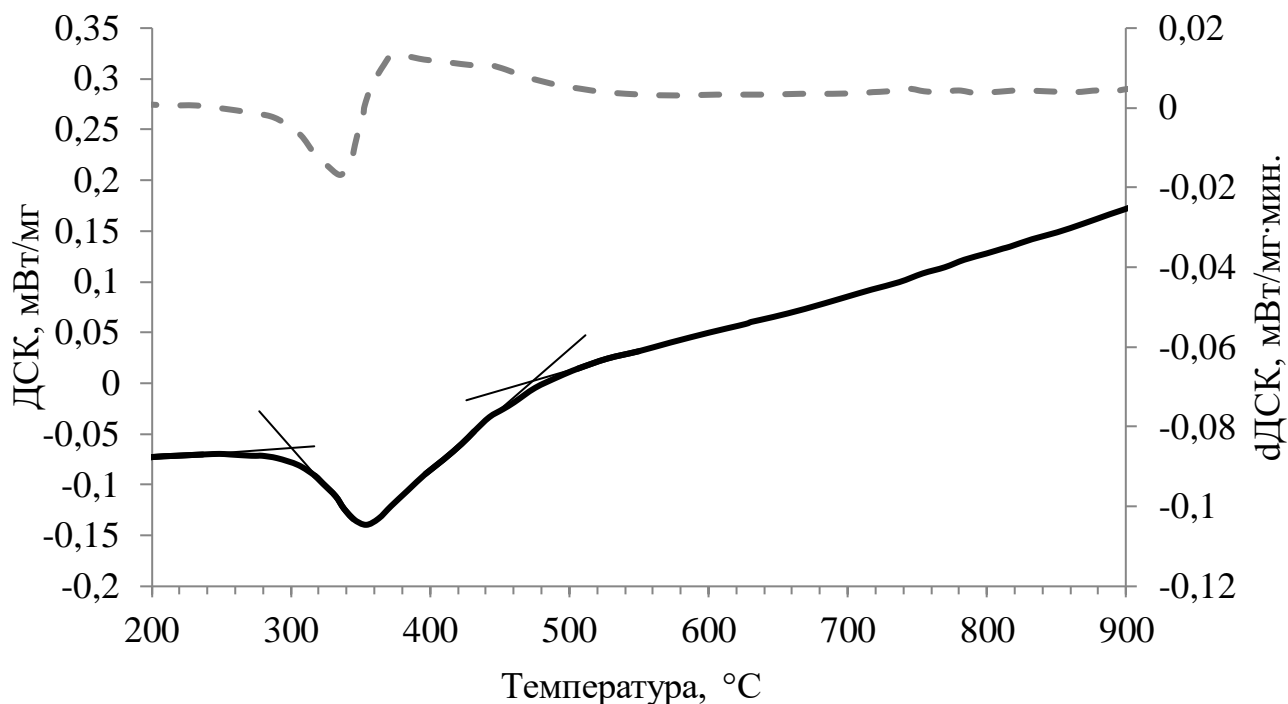


Рис. 3.11. Кривые ДСК (сплошная — кривая ДСК, штриховая — 1-я производная) охлаждения НМС 15Х2Г2НМФБ от 1150 °С.

Повышение содержания углерода увеличивает скорость его диффузии и может заметно изменить температуру $T_{д-м}$. Еще один фактор, способный существенно повлиять на $T_{д-м}$ — распределение зерен по размерам, так как, согласно модели [195], средний размер зерна D оказывает влияние на положение температур начала и завершения мартенситного превращения. С повышением температуры аустенитизации НМС 27Х2Г2НМФБ от 900 °С до 1150 °С наблюдали рост среднего размера зерна аустенита от 10 до 25 мкм (рис. 3.12), что, по данным ДСК, совместно с растворением карбидов хрома и ванадия способствовало повышению интервала M_H-M_K от 360 и 240 °С до 510 и 360 °С соответственно (рис. 3.13). Таким образом, кроме состава, существенную роль в условиях мартенситного превращения в НМС играет зеренная структура аустенита.

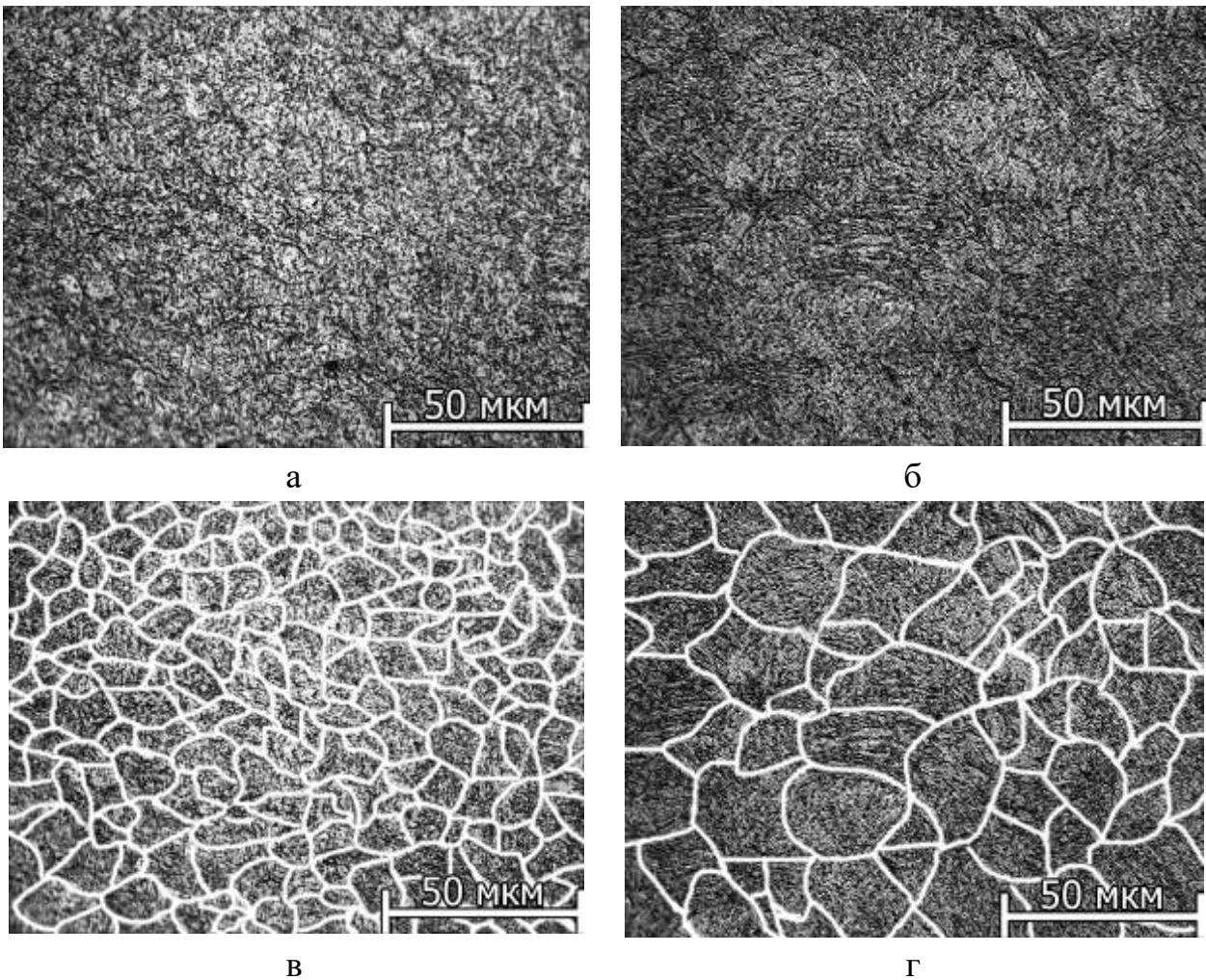


Рис. 3.12. Микроструктура НМС 27Х2Г2НМФБ×200 после закалки на воздухе от температур аустенитизации 900 °С (а, в) и 1150 °С (б, г)

Образование альфа фазы в НМС возможно по мартенситному и/или бейнитному механизмам. Реализация того или иного механизма зависит от ряда факторов, среди которых содержание углерода, размер зерна, температура и продолжительность процесса. Реализация только мартенситного превращения возможна в том случае, когда время формирования характерного элемента структуры меньше продолжительности диффузионного переноса углерода по механизму поверхностной диффузии на расстояние, сопоставимое с половиной толщины рейки.

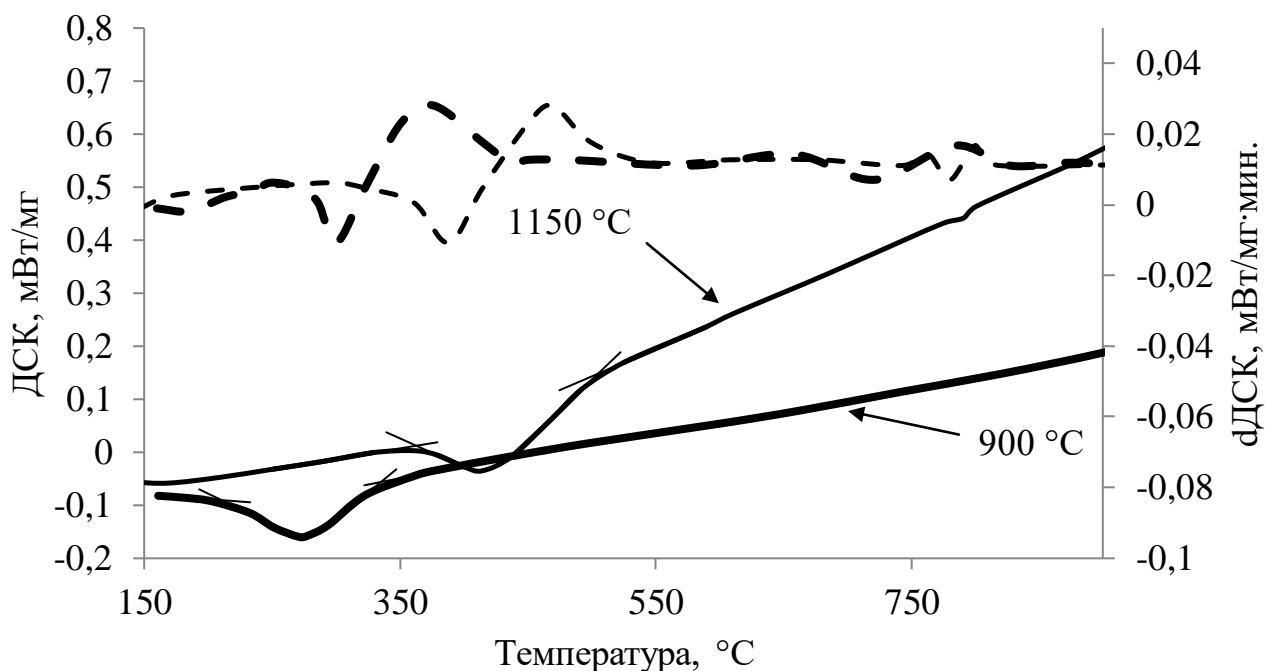


Рис. 3.13. Кривые ДСК (сплошные – кривые ДСК, штриховые – 1-е производные) зависимости положения мартенситного интервала от температуры аустенитизации НМС 27Х2Г2НМФБ (900 °C – широкие кривые, 1150 °C – узкие кривые) (б)

Таким образом, в низкоуглеродистых мартенситных сталях при температуре примерно 400 °C, доминирующим является мартенситный механизм превращения аустенита. Увеличение размера зерна в исследованных интервалах повышает $T_{д-м}$, а легирующие элементы системы Х2Г2НМФБ влияют на $T_{д-м}$ разнонаправлено. Структура бейнита и низкоуглеродистого мартенсита имеет принципиальные отличия. Выделение карбидов в бейните происходит под углом 60° к оси кристалла, в структуре мартенсита карбиды могут выделяться в трех направлениях. Поэтому 2 и более направления карбидов говорит о том, что образуется структура мартенситного типа. Размеры реек мартенсита в несколько раз меньше, чем у бейнита. «Пилообразные» границы раздела характерных элементов структуры свидетельствуют об образовании бейнита. Включения фазовой составляющей остаточного аустенита в структуре бейнита имеют большие размеры и объемную долю, чем в низкоуглеродистом мартенсите.

Совокупность полученных данных рентгеновского фазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической и электронной микроскопии позволяет идентифицировать низкоуглеродистый мартенсит в составе структуры стали.

3.3. Структура и механические свойства и хладостойкость НМС

Критические температуры находили методами дифференциальной дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на образцах в исходном состоянии после закалки на воздухе с температуры прокатного нагрева. Прокатку осуществляли в интервале температур 1150-900 °С.

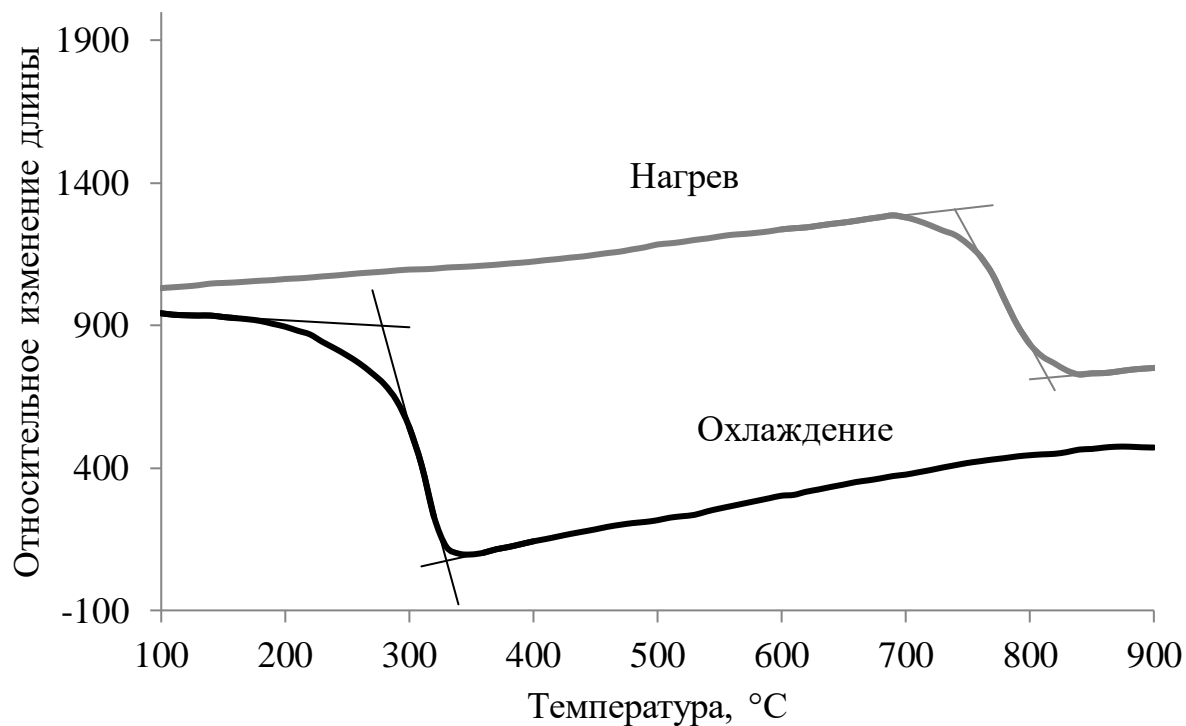
По результатам дилатометрических исследований определили температурные интервалы полиморфных $\alpha \rightarrow \gamma$ - и $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращений НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ (табл. 3.5).

Табл. 3.5. Критические температуры НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ.

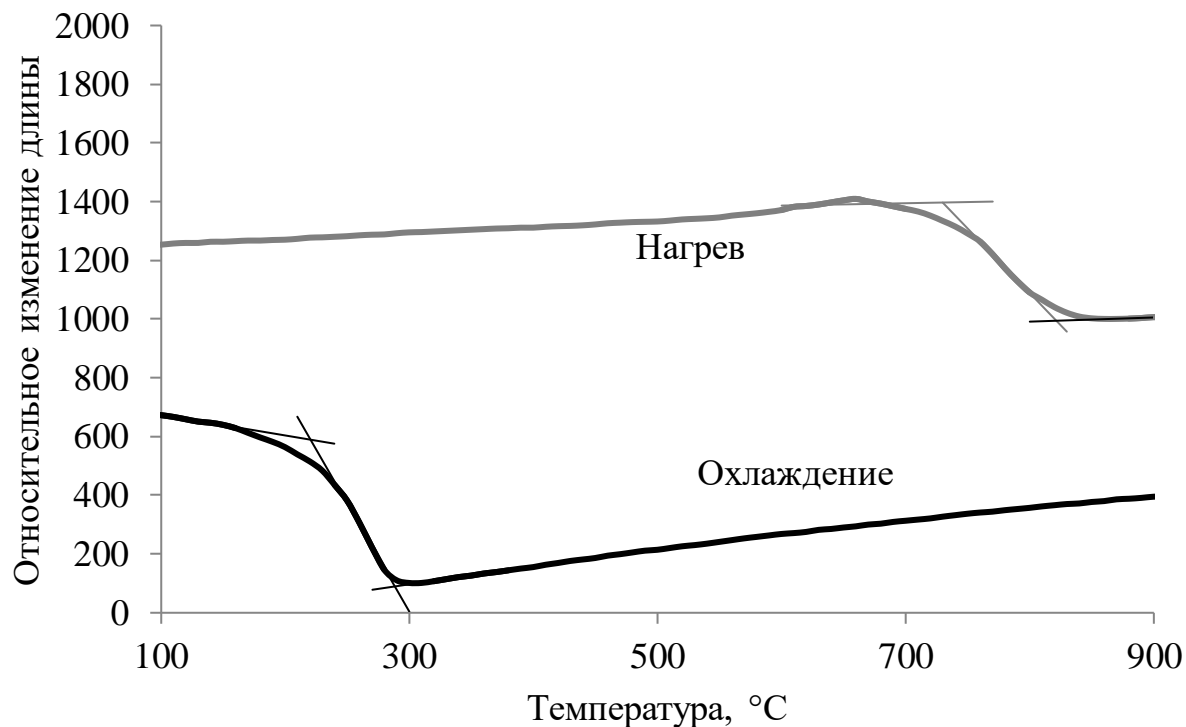
Обозначение	M_H	M_K	A_{C1}	A_{C3}
	°С			
По началу отклонения от линейной зависимости				
15Х2Г2НМФБ	340	190	690	840
27Х2Г2НМФБ	300	170	670	840
По пересечению касательных				
15Х2Г2НМФБ	330	280	740	810
27Х2Г2НМФБ	290	220	720	820

Анализ дилатометрических кривых показал снижение температур начала $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения при нагреве и мартенситного интервала с ростом содержания углерода от 0,15 до 0,27% на 20-40 °С в системе легирования Х2Г2НМФБ (рис. 3.14). Отсутствие изменения температуры A_{C3} указывает на то, что ванадий и

ниобий, содержание которых в стали 27X2Г2НМФБ выше, частично связывают углерод и выводят его из твердого раствора.



а



б

Рис. 3.14. Дилатометрические кривые НМС 15X2Г2НМФБ (а) и 27X2Г2НМФБ (б).

Контроль линейных размеров образцов НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ показал отрицательное изменение длины после цикла нагрев-охлаждение, по сравнению исходным состоянием (закалка на воздухе). Сравнение плотности образцов до и после эксперимента методом гидростатического взвешивания показало увеличение удельного веса образцов на 0,25% в стали 15Х2Г2НМФБ и 0,35% 27Х2Г2НМФБ, что свидетельствует о стабилизации части аустенита в процессе изотермической выдержки и подтверждается исследованиями изотермического распада аустенита (рис. 3.1, 3.2).

ДСК исследования фазовых превращений НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ проводили путем нагрева до 1150 °С со скоростью 40 °С/мин. и последующего охлаждения до 150 °С со скоростью 10 °С/мин. Определены критические температуры фазовых превращений (табл. 3.6) Кривые ДСК и dДСК сталей 15Х2Г2НМФБ [51] (рис. 3.15 а, в) и 27Х2Г2НМФБ (рис. 3.15 б, г) содержат 2 пика в межкритическом интервале температур. Раздвоение пика в области температуры A_{C1} указывает на образование аустенита по двум механизмам: сдвиговому и диффузионному [51]. Так как мартенсит НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ сохраняет преимущественно реечную морфологию в межкритическом интервале температур, можно предположить, что на начальных стадиях $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение происходит по механизму «кристалл в кристалл» [52].

Табл. 3.6. Критические температуры НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ (ДСК).

Обозначение	Мн	Мк	Начало аустенитизации	Завершение аустенитизации
	°С			
15Х2Г2НМФБ	490	250	750	840
27Х2Г2НМФБ	350	210	685	830

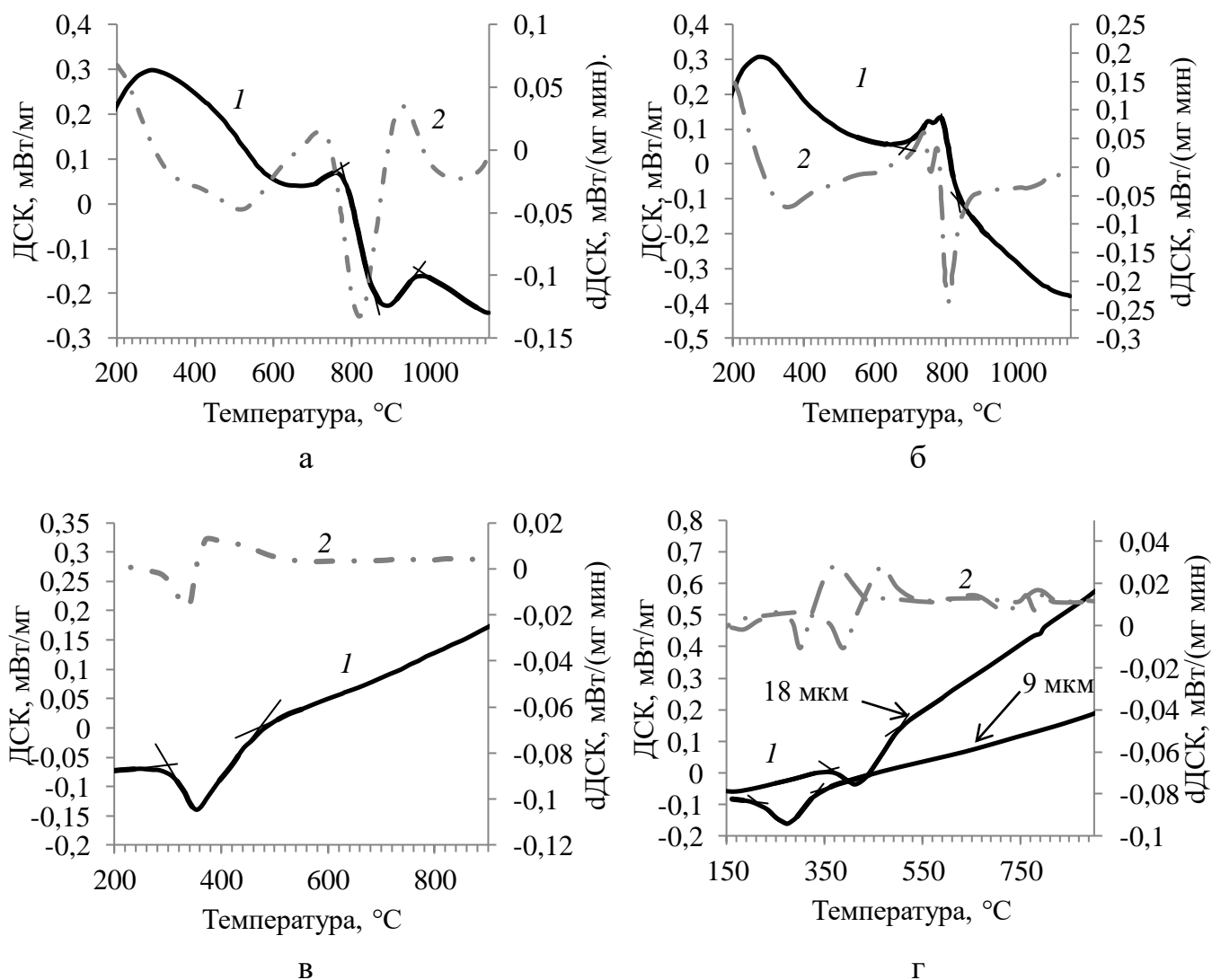


Рис. 3.15. Тепловые эффекты фазовых $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращений (кривые ДСК (1) и dДСК (2)): при нагреве НМС 15Х2Г2НМФБ (а), 27Х2Г2НМФБ (б); при охлаждении НМС 15Х2Г2НМФБ (в) и 27Х2Г2НМФБ (г).

Наличие в сталях 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ сильных карбидообразующих элементов приводило к образованию труднорастворимых карбидов и снижению концентрации углерода в твердом растворе. При нагреве стали выше температуры 1150 °С наблюдали растворение карбидов ванадия и ниобия, что способствовало интенсивному росту зерна. В свою очередь, укрупнение зерен приводило к повышению интервала мартенситного превращения (рис. 3.15г) [191]. Таким образом, рост температуры аустенитизации является основной причиной повышения M_H в отпускостойчивых НМС.

Структуру и свойства НМС исследовали в исходном состоянии и после термического воздействия, включающего закалку от 900-1150 °С и отпуск в интервале 250-650 °С.

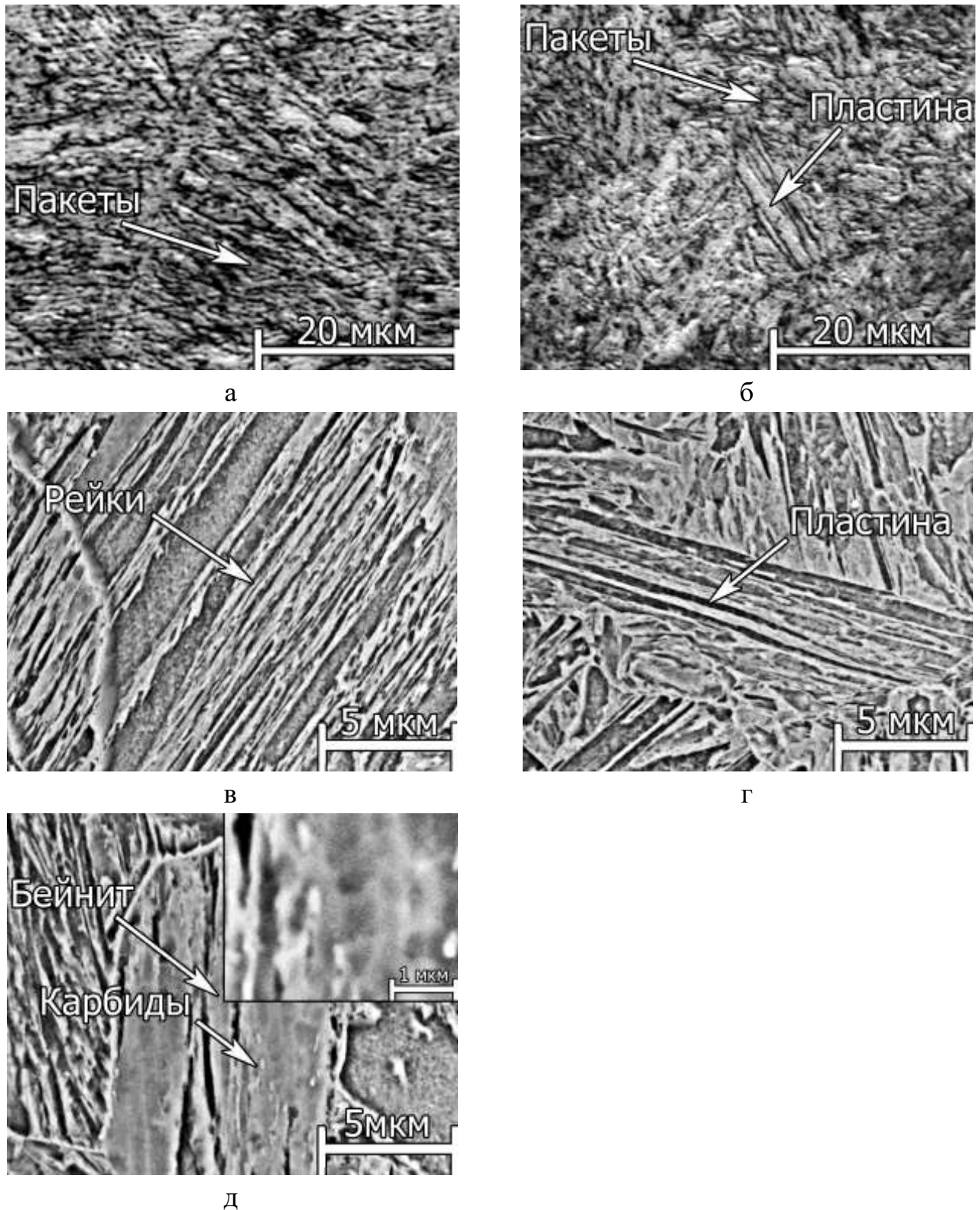
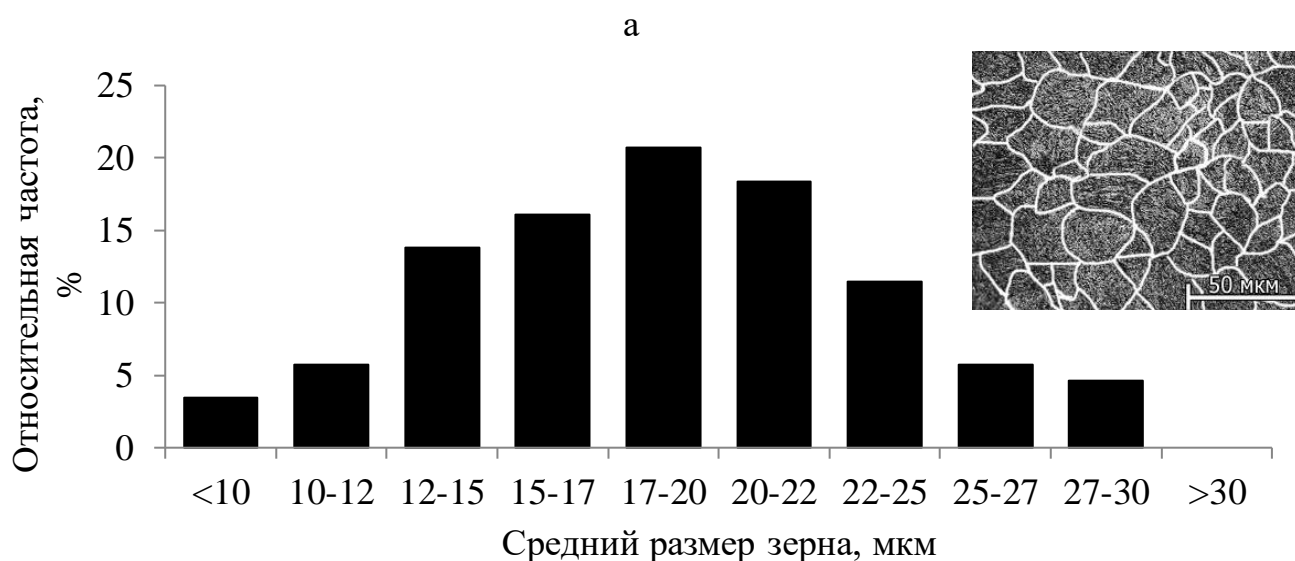
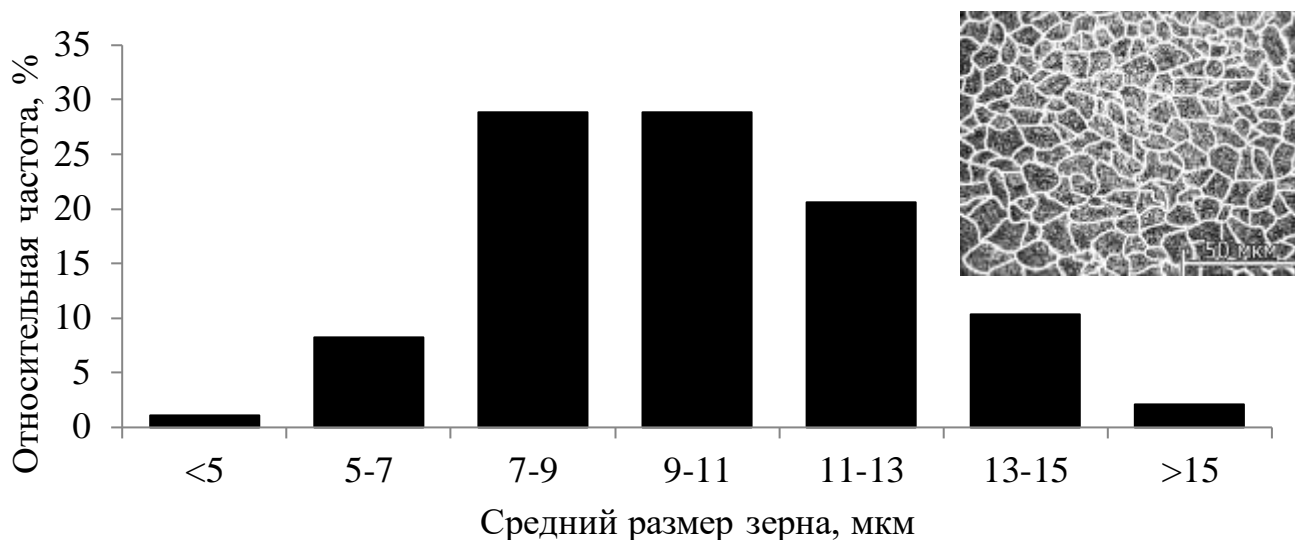


Рис. 3.16. Структура сталей 15X2Г2НМФБ (а, в) и 27X2Г2НМФБ (б, г) в исходном состоянии (закалка на воздухе с прокатного нагрева) и участок пакетного бейнита в НМС 15X2Г2НМФБ (д).

Основу структуры НМС 15Х2Г2НМФБ (рис. 3.16а) и 27Х2Г2НМФБ (рис. 3.16б) в исходном состоянии (закалка с прокатного нагрева) составляет пакетный мартенсит. У образцов стали 27Х2Г2НМФБ наблюдали участки пластинчатой морфологии (рис. 3.16г). Ширина рек НМС 15Х2Г2НМФБ составляла 100-200 нм, длина – до 15 мкм (рис. 3.16в). Структура стали 27Х2Г2НМФБ содержала пакеты рек шириной 200-300 нм и длиной 15 мкм.



б

Рис. 3.17. Распределение по размерам зерен НМС 27Х2Г2НМФБ после закалки от 900 °С(а) 1150 °С (б).

Варьирование температуры аустенитизации с последующим охлаждением на воздухе не оказывало существенного влияния на образование пластинчатой составляющей. Структура обеих сталей содержала участки пакетного бейнита с шириной рек 1-2 мкм (рис. 3.16д) с одинаково ориентированными карбидами

(светлые частицы) длиной порядка 300 нм, что сопоставимо с размерами карбидов отпуска, выделившихся из мартенсита (рис. 3.19).

Выбор температуры аустенитизации в интервале 900-1150 °С проводили на основании анализа дилатограмм, кривых ДСК и размеров характерных элементов структуры после закалки. Средний размер зерна в НМС 27Х2Г2НМФБ после аустенитизации при 900 °С составлял 9 мкм и практически не изменялся до 1000 °С. Заметное увеличение зеренной структуры до 15-20 мкм происходило при нагреве до 1100 °С. Отдельные зерна после закалки от 1150 °С достигали 40 мкм по наибольшему размеру. Средний размер наиболее крупных зерен не превышал 30 мкм (рис. 3.17).

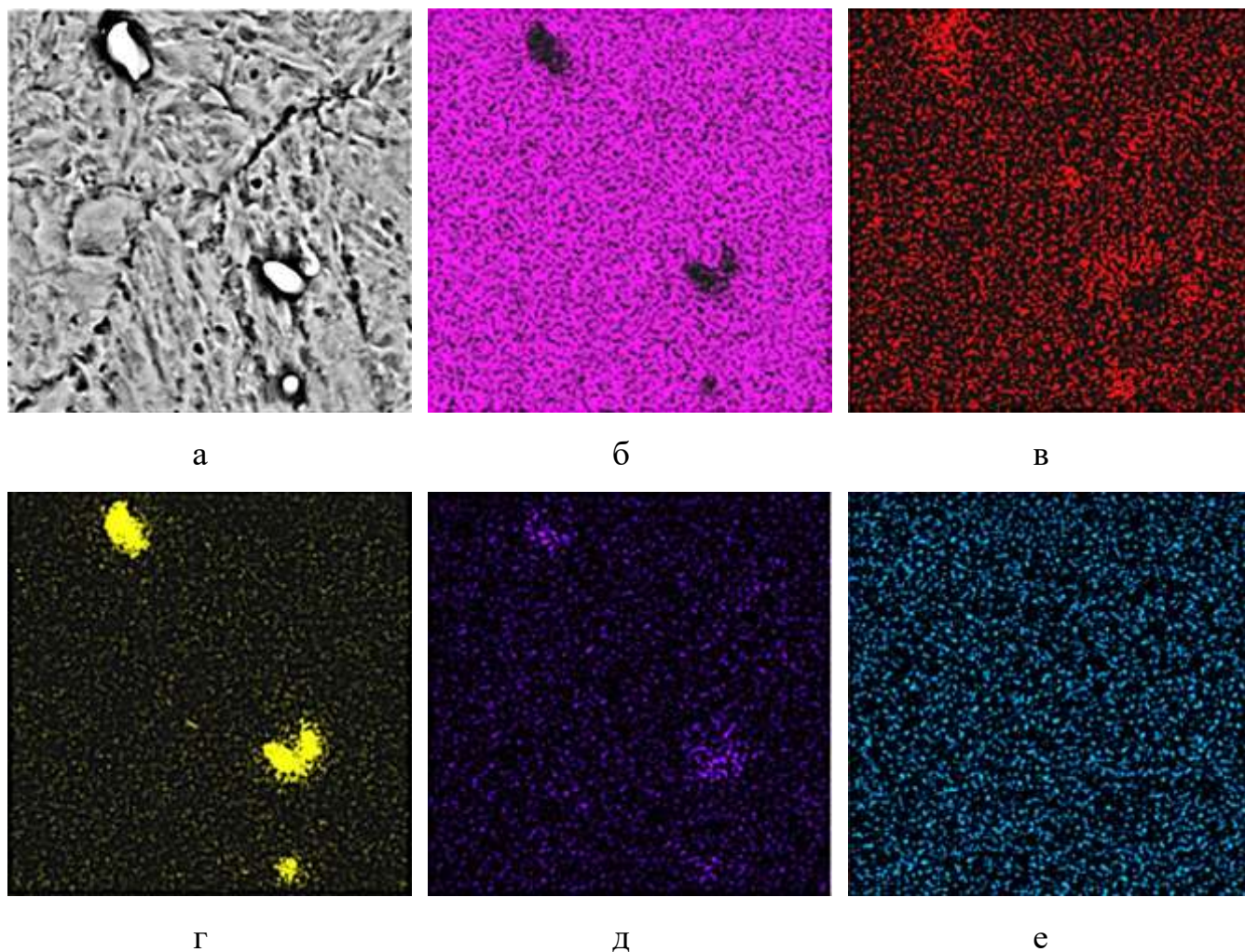


Рис. 3.18. Рентгеновский спектральный анализ первичных карбидов НМС 15Х2Г2НМФБ после закалки от 1150 °С: микроструктура (а), Fe, К-серия (б), С, К-серия (в), Nb, L-серия (г), Mo, L-серия (д), V, К-серия (е)

Во всем исследованном интервале температур аустенитизации обнаруживали крупные (до 3 мкм) карбидные частицы (рис. 3.18). Методом рентгеновского спектрального анализа определен качественный состав данных карбидов. Помимо углерода, в областях существования карбидных частиц выявили отчетливые следы ниобия и молибдена. Так как содержание железа в исследованных областях существенно ниже, чем в матрице, Данные частицы были предположительно идентифицированы как первичные специальные карбиды на основе ниобия и молибдена.

Разнозернистость имела локальный характер, а ее параметр R не превышал 2 баллов что связано, в том числе, с неполным растворением карбидов на основе ниобия, затрудняющих движение, межзеренных границ [10]. При прочих равных условиях аустенитизация НМС 27Х2Г2НМФБ при 1150 °С приводила к увеличению среднего размера зерна до 18 мкм (рис. 3.19). Разнозернистость R обеих сталей в интервале температур аустенитизации от 900 до 1150 °С изменялась от 1,5 до 1,8, что по классификации [186] соответствует структуре с равновеликими зернами.

Размеры реек мартенсита незначительно изменялись в интервале температур аустенитизации 900-1050 °С. Ширина реек составляла 0,2-0,5 мкм (рис. 3.20а, б, в, г). С повышением температуры аустенитизации до 1150 °С ширина реек увеличивалась в 1,5-2 раза, пропорционально размеру зерна. Ширина реек составила 0,3-0,7 мкм ширина пластин – до 1-1,5 мкм (рис. 3.20е). Увеличение доли пластинчатого мартенсита объясняется насыщением аустенита углеродом вследствие растворения части карбидов, о чем свидетельствуют рост зерна аустенита и снижение травимости структуры (рис. 3.20е).

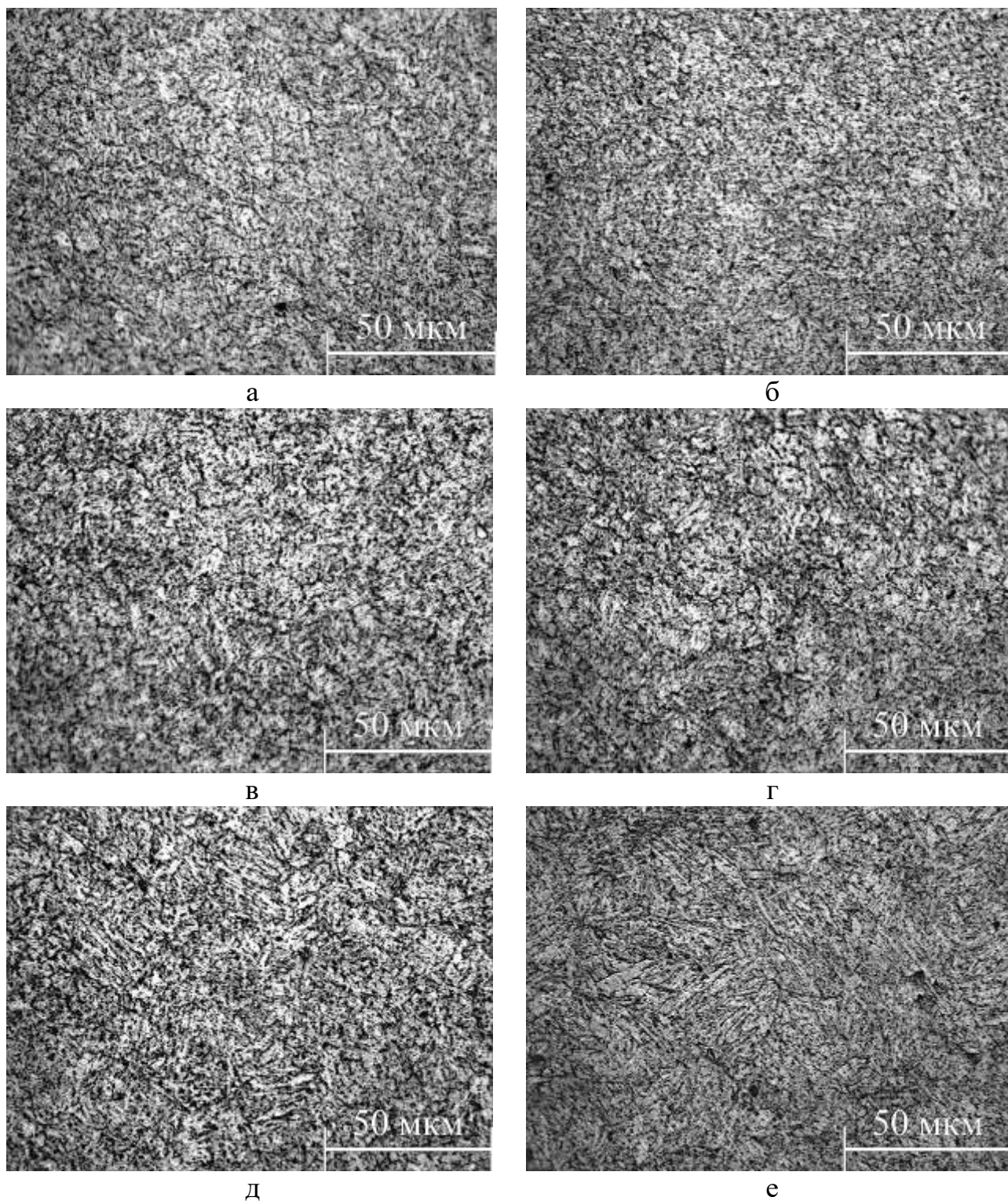
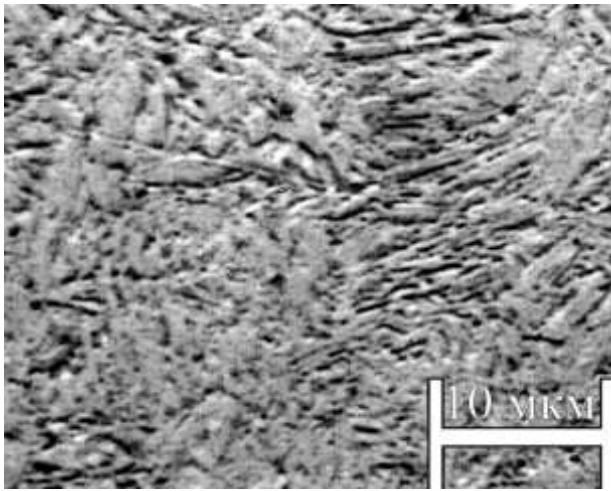
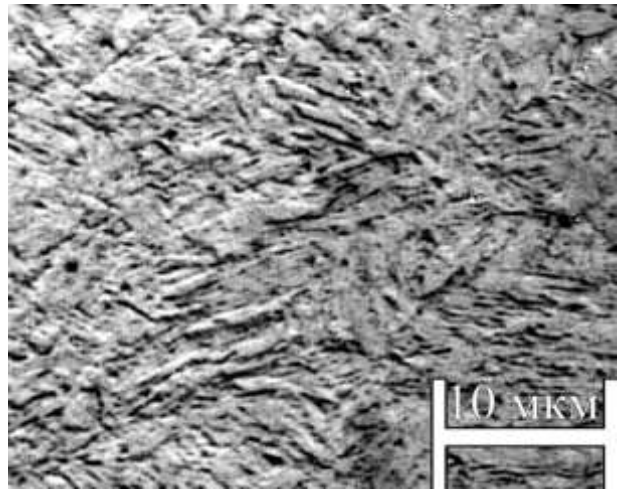


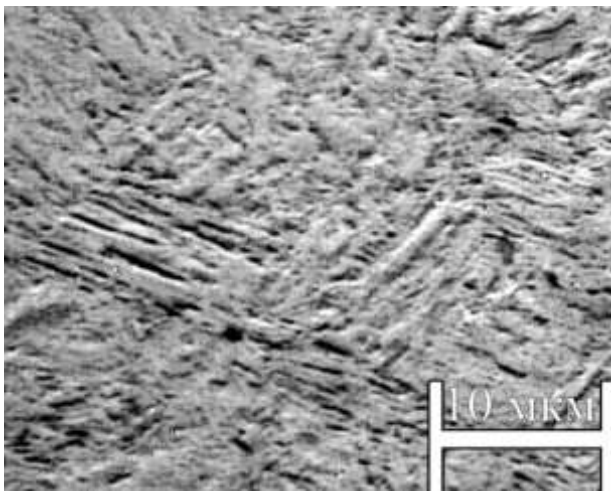
Рис. 3.19. Структура НМС 27X2Г2НМФБ после закалки от 900 °С (а), 950 °С (б), 1000 °С (в), 1050 °С (г), 1100 °С (д) и 1150 °С (е).



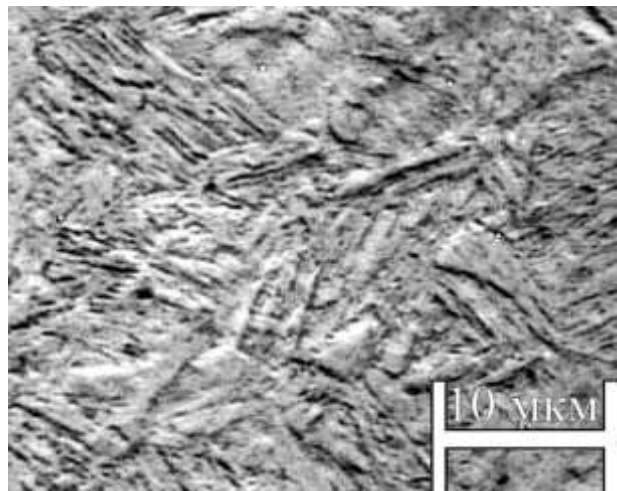
а



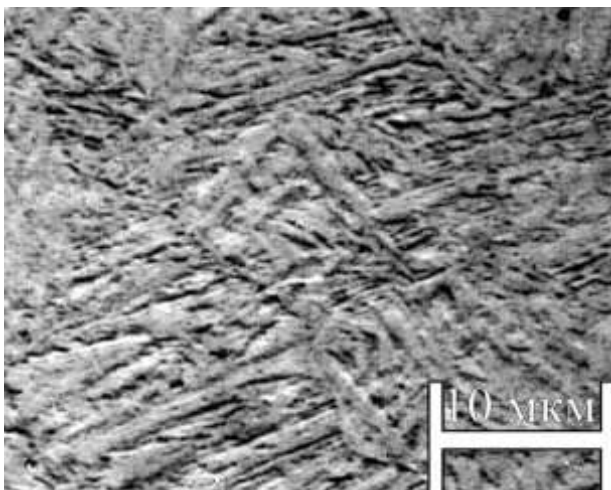
б



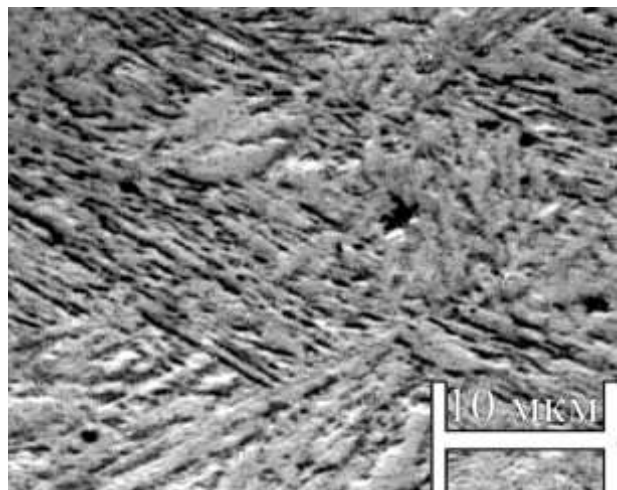
в



г



д



е

Рис. 3.20. Реечная структура НМС 27Х2Г2НМФБ после закалки от 900 °С (а), 950 °С (б), 1000 °С (в), 1050 °С (г), 1100 °С (д) и 1150 °С (е).

Таким образом, нагрев НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ до температуры 1150 °С, соответствующей температуре начала горячей пластической деформации, приводит к увеличению среднего размера зерна в 1,5-2 раза и незначительному росту разности зернистости, очевидно связанному с неполным растворением специальных карбидов. Температура аустенитизации при упрочняющей обработке НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ не должна превышать 1000 °С.

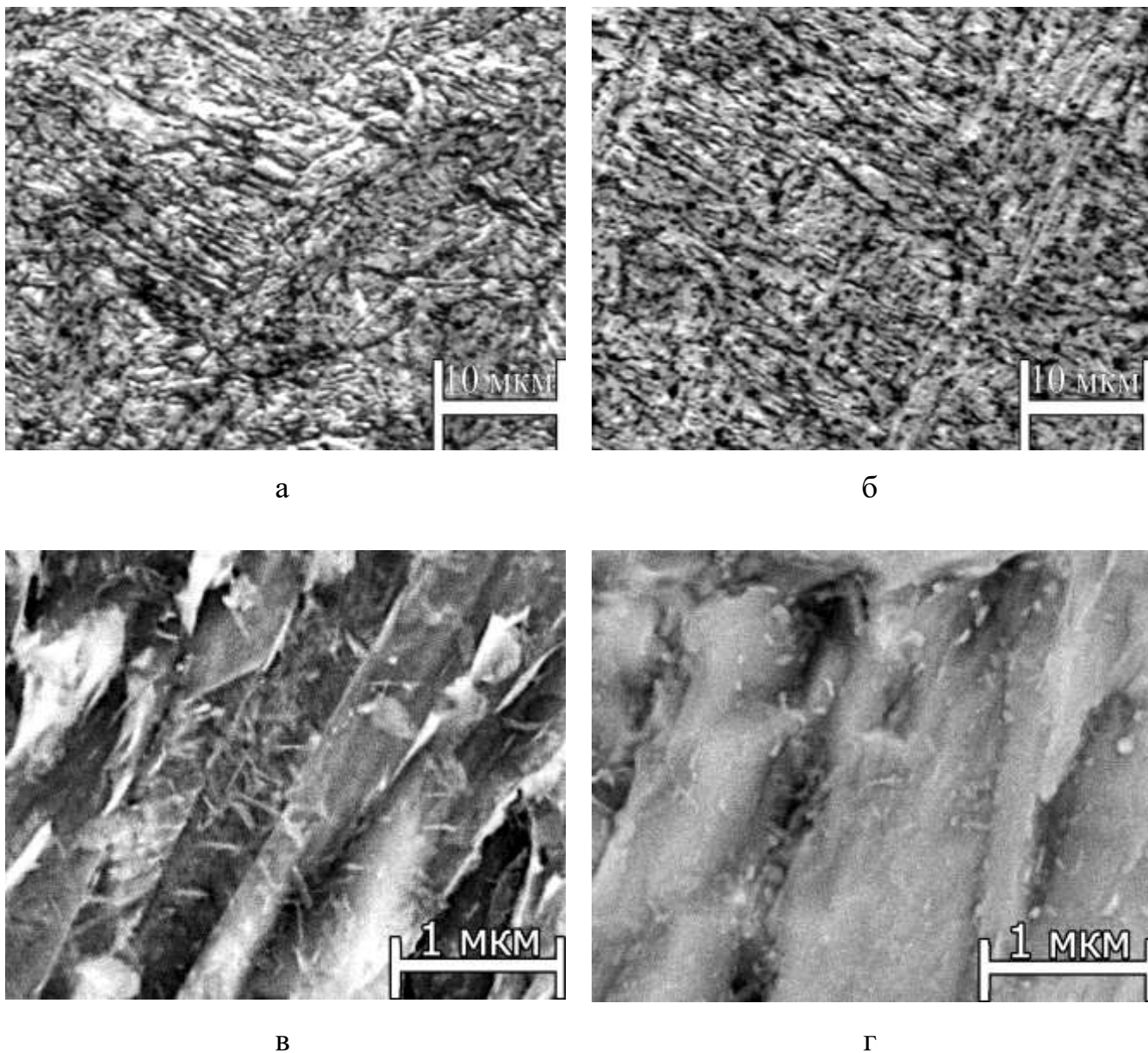


Рис. 3.21 Микроструктура НМС 27Х2Г2НМФБ после закалки от 980 °С (а, в) и отпуска 650 °С (б, г)

В структуре закаленных на воздухе НМС 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ в зависимости от температуры отпуска наблюдали начальные этапы фрагментации реек мартенсита и изменения размеров и морфологии карбидов по границам реек и пакетов (рис. 3.21). После отпуска при 650 °С карбиды по граница реек и пакетов обретали глобулярную форму со средним диаметром 70 нм, однако α -фаза сохраняла общую реечную морфологию, сопоставимую со структурой после закалки на воздухе. Карбиды внутри реек сохраняли взаимное расположение и пластинчатую форму (рис. 3.21 г).

Закалка НМС 27Х2Г2НМФБ в масле (рис. 3.22, б) приводила к образованию реечно-пластинчатой структуры, что объясняется более высоким, чем в НМС 15Х2Г2НМФБ, содержанием углерода и более низкой температурой мартенситного превращения. В связи с высокой скоростью и низкой температурой образования мартенсита в значительной степени были подавлены процессы автоотпуска. Ширина мартенситных реек составляла 200-300 нм, ширина пакетов в пределах 1,5-2 мкм, которую составляют от 5 до 7 реек (рис. 3.22а).

Отпуск при 550 °С и 650 °С (рис. 3.22, д, е) приводил к повышению травимости межзеренных и межреечных границ. Появление эффекта «декорирования» пакетов и реек связано с выделением дисперсных карбидов отпуска. Размеры реек и пакетов не претерпевали существенных изменений (рис 3.22 д, е).

Повышение содержания углерода в системе легирования Х2Г2НМФБ от 0,15 до 0,27% привело к росту характеристик прочности во всем исследованном интервале температур отпуска (рис. 3.23). Наибольший прирост σ_B и $\sigma_{0,2}$ наблюдали после закалки на воздухе, однако по мере увеличения температуры отпуска различие уменьшалось и было наименьшим после отпуска при 650 °С. Характеристики пластичности, определенные при одноосном растяжении, в НМС с 0,27% углерода заметно ниже, чем в стали 15Х2Г2НМФБ.

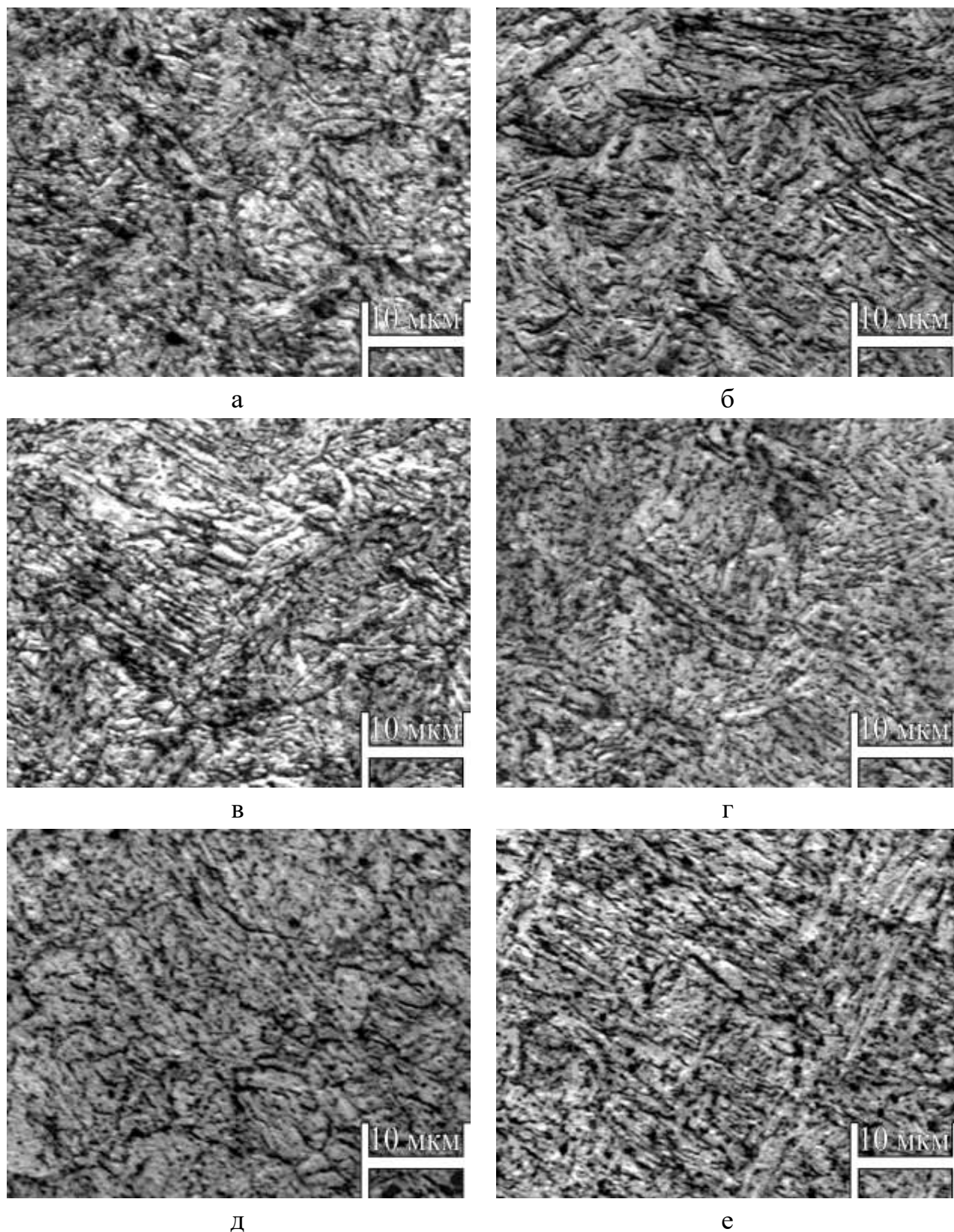


Рис. 3.22. Влияние скорости закалочного охлаждения и температуры отпуска на структуру НМС 27Х2Г2НМФБ, закалка от 980 °С, выдержка 30 мин. Режимы: закалка на воздухе (а), закалка в масле (б), закалка на воздухе с последующим отпуском при 250 °С (в), 300 °С (г), 550 °С (д), 650 °С (е)

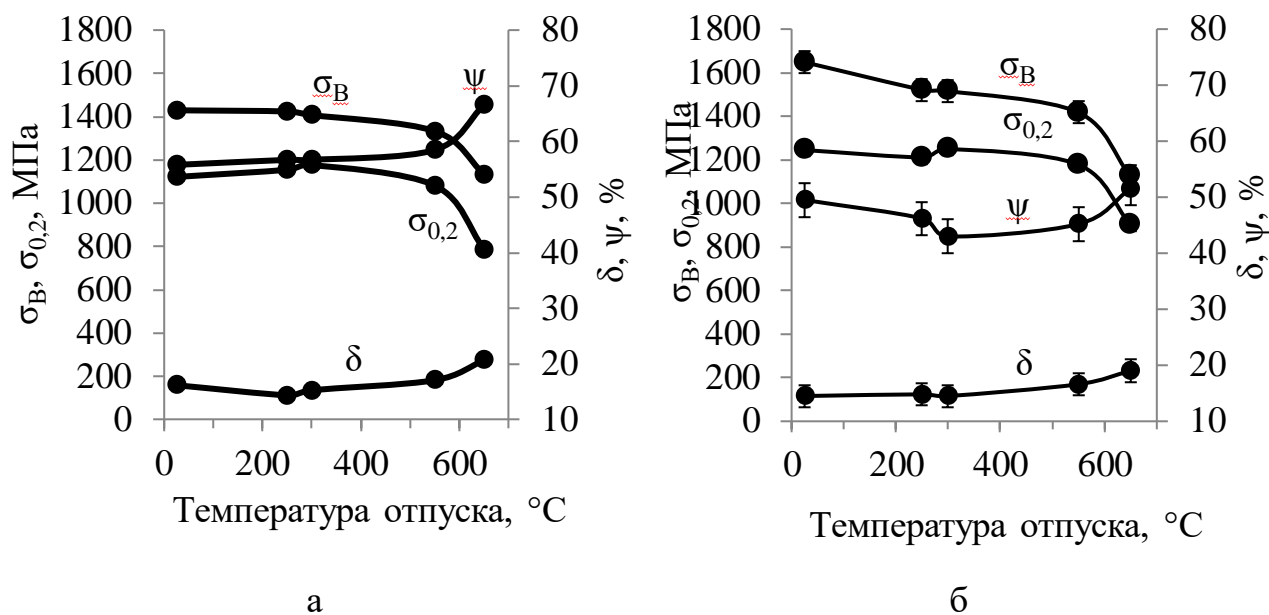


Рис. 3.23. Механические свойства сталей 15X2Г2НМФБ [40] (а) и 27X2Г2НМФБ (б) при одноосном растяжении.

Зависимости ударной вязкости НМС 15X2Г2НМФБ и 27X2Г2НМФБ от температуры отпуска (рис. 3.24а) симбатны, и имеют локальный экстремум при 250 °С, связанный с упорядочением дислокационной структуры. Локальный минимум ударной вязкости обеих сталей при 550 °С обусловлен проявлением отпускной хрупкости I рода, связанный с увеличением количества карбидов на границах реек и пакетов (рис. 3.21г). Выделение карбидов на границах структурных элементов сопровождалось повышением травимости структуры (рис. 3.22д). Более подробные исследования представлены в работах [46, 47, 48, 73].

Снижение значений ударной вязкости в стали с повышенным содержанием углерода связано с образованием пластинчатого мартенсита и увеличением количества карбидов отпуска и автоотпуска. Присутствие в структуре стали 27X2Г2НМФБ верхнего бейнита при быстром охлаждении маловероятно, так как не было выявлено металлографически. Ударная вязкость после закалки с 980 °С на воздухе (0,29 МДж/м²) и в масле (0,3 МДж/м²) находилась на одном уровне. Анализ микроструктуры (рис. 3.16, 3.21) подтверждает присутствие в стали 27X2Г2НМФБ различных морфологических форм мартенсита. Таким образом, изменение морфологии мартенсита при повышении содержания углерода в

системе легирования Х2Г2НМФБ приводит к снижению характеристик надежности НМС системы Х2Г2НМФБ.

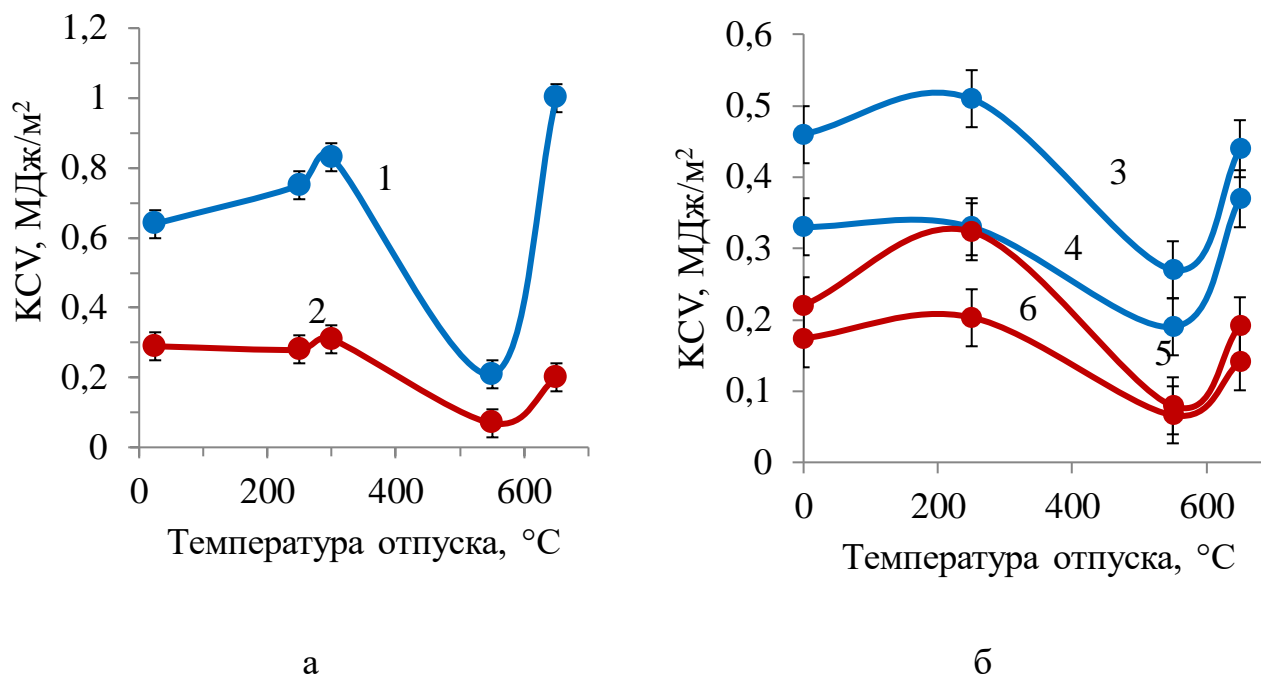


Рис. 3.24. Зависимость ударной вязкости KCV НМС 15Х2Г2НМФБ [40] и 27Х2Г2НМФБ от температуры отпуска. Условные обозначения: 1 – 15Х2Г2НМФБ (25 °С), 2 – 27Х2Г2НМФБ (25 °С), 3 – 15Х2Г2НМФБ (-40 °С), 4 – 15Х2Г2НМФБ (-60 °С), 5 – 27Х2Г2НМФБ (-40 °С), 6 – 27Х2Г2НМФБ (-60 °С).

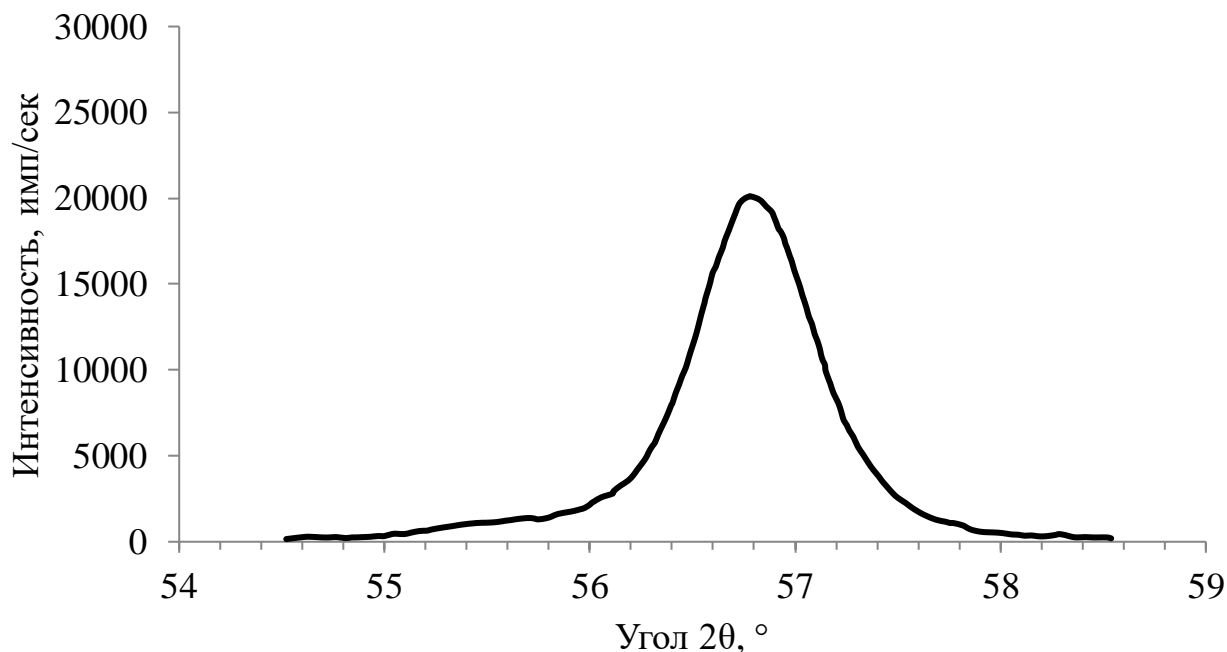
Зависимости KCV сталей 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ от температуры отпуска при температурах испытания -40 °С и -60 °С (рис. 3.24б) находятся в качественном соответствии с зависимостями, полученными при комнатной температуре (рис. 3.24а). Ударная вязкость НМС 15Х2Г2НМФБ была в 1,5-3 раза выше во всем исследованном интервале температур отпуска, по сравнению со сталью 27Х2Г2НМФБ. Следовательно, небольшая доля пластинчатого мартенсита, в сталях системы легирования Х2Г2НМФБ (рис. 3.16г) вызывает заметное снижение хладостойкости.

Рентгенографические исследования НМС 27Х2Г2НМФБ проводили с целью установления связи между микронапряжениями и температурой отпуска, а также для оценки влияния параметров термической обработки на количество

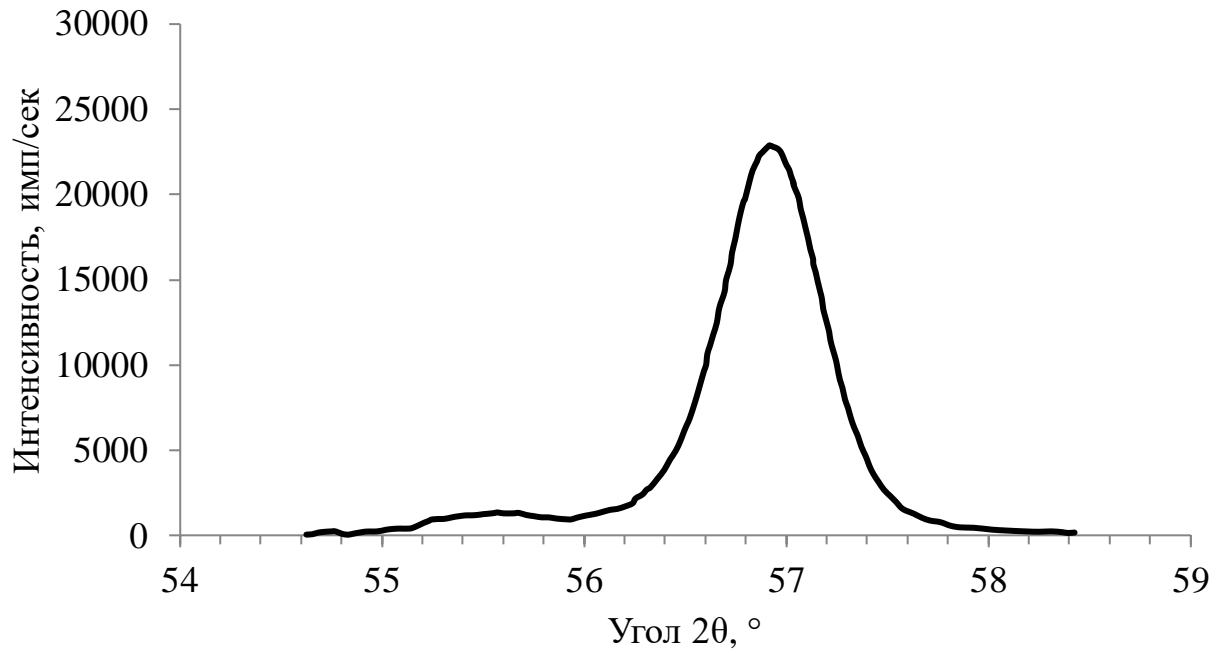
остаточного аустенита после закалки в сравнении с аналогичными данными НМС 15Х2Г2НМФБ.

Локальный пик [110] α -Fe у образцов НМС 27Х2Г2НМФБ в исходном состоянии (рис. 3.25а) имеет большую ширину и меньшую интенсивность отражения, по сравнению с закаленными на воздухе (рис. 3.25б). Различие связано с высоким уровнем напряжений после горячей пластической деформации. Отпуск при 250 °С не оказывает существенного влияния на уровень напряжений: дифракционные пики имеют схожую ширину, а количество остаточного аустенита остается на уровне 5% (рис. 3.25в).

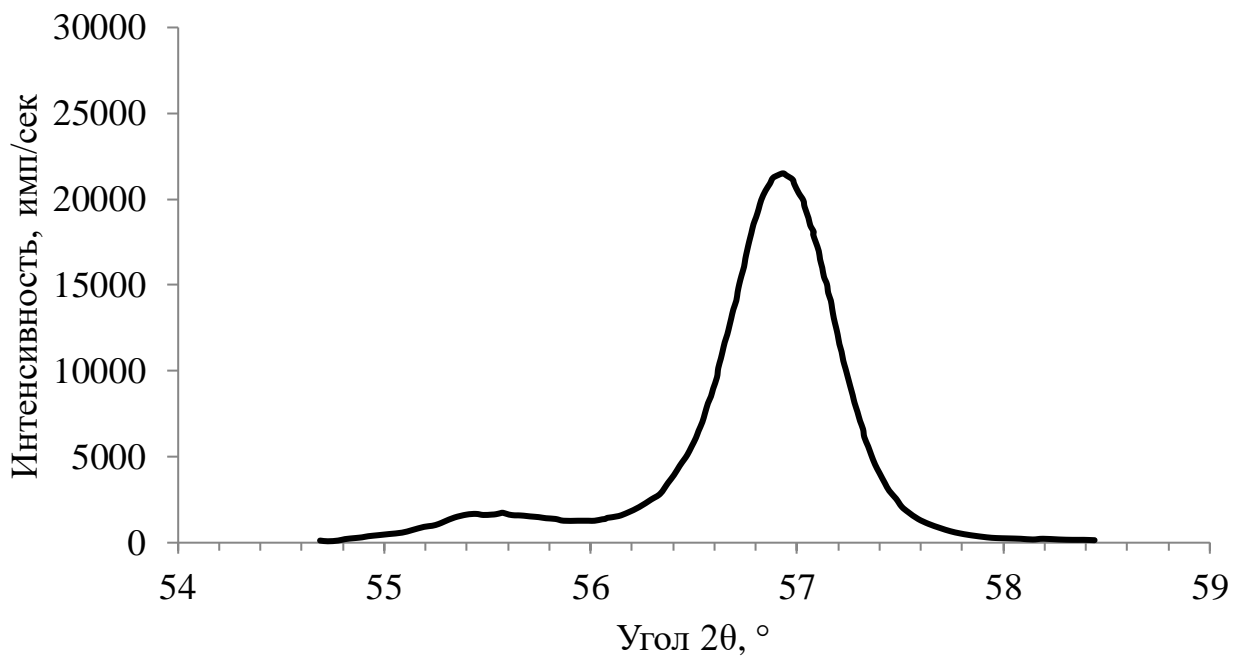
Повышение температуры отпуска до 650 °С способствует релаксации напряжений, что проявляется в уменьшении ширины линии [110] α -Fe. С повышением температуры отпуска интенсивность отражения возрастает и приобретает наибольшее значение при 650 °С (рис. 3.25г). Пик, соответствующий плоскости отражения [111] γ -Fe, не выявлен в связи с дораспадом остаточного аустенита.



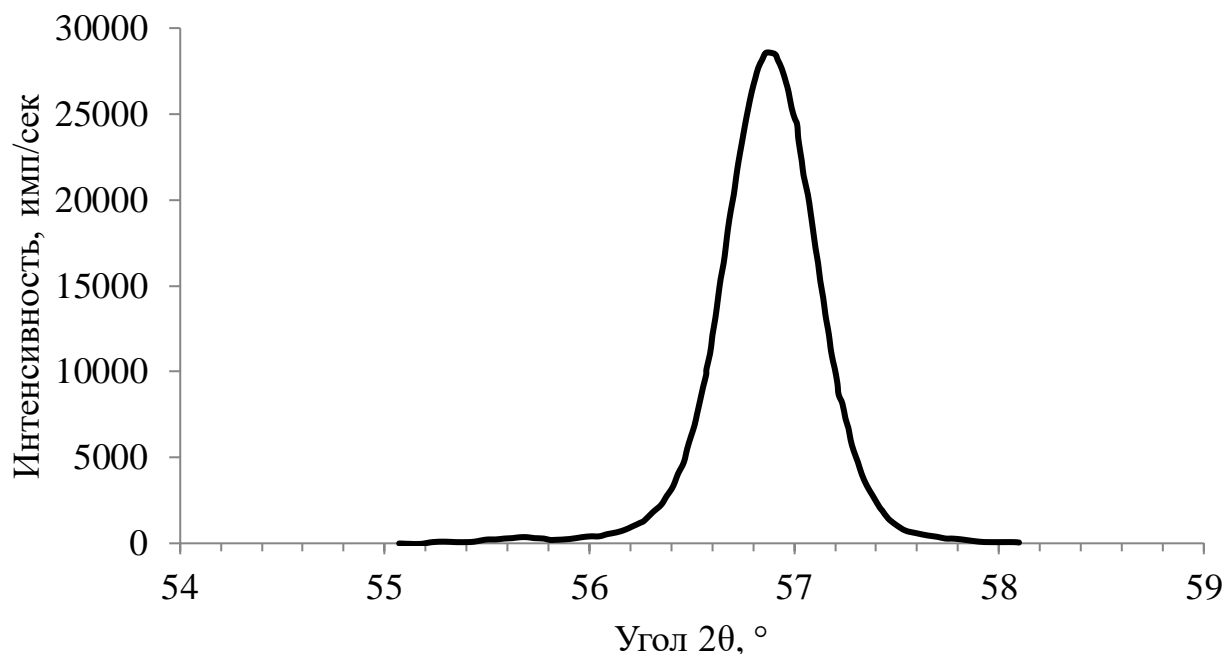
а



б



в



г

Рис. 3.25. Дифракционные линии плоскостей (110) α -фазы и (111) γ -фазы в НМС 27Х2Г2НМФБ в исходном состоянии (а), после закалки на воздухе (б), после отпуска при 250 °С (в) и после отпуска при 650 °С (г).

Выводы по главе 3

1. Повышение содержания углерода в системе легирования Х2Г2НМФБ от 0,15 до 0,27 % способствует образованию пластинчатого мартенсита, увеличению ширины его реек и размеров карбидов. Появление пластинчатого мартенсита обусловлено изменением кинетики превращений переохлажденного аустенита, снижением интервала критических температур M_H и M_K .

2. Стали 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ сохраняют исходную структуру в широких интервалах варьирования температур отпуска.

3. Изменение морфологии и размеров характерных элементов структуры мартенсита, связанные с повышением содержания углерода с 0,15 до 0,27 % в НМС системы Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-Nb-V, обуславливают снижение ударной вязкости при комнатной и отрицательной температурах.

Глава 4. Получение и термическая обработка высоколегированных концентрационно-неоднородных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B с повышенной плотностью.

4.1. Особенности формирования структуры однородного α -твердого раствора порошкового сплава 30X27КСР

Заготовки образцов из сплава 30X27КСР, полученные холодным прессованием, имели плотность $6,8 \text{ г/см}^3$. Выбору режима спекания предшествовал анализ диаграмм состояния сплавов системы Fe-Cr-Co-Si-B. За основу анализа были взяты системы Fe-Si и Fe-B (рис. 4.1) [196]. Наличие эвтектики в интервале концентраций 0-33% (ат.) бора (рис. 4.1а) и 34-49% (ат.) кремния (рис. 4.1б) указывают на возможность начала последовательного образования жидкой фазы выше 1177 и 1203 °С соответственно. Другие легирующие элементы могут только расширить область существования жидкой фазы при спекании [175]. Использование порошков ферро-бора ФБб, ГОСТ 14848-69, и ферро-кремния ФС25, ГОСТ 1415-93 при приготовлении шихты способствовало реализации жидкофазного спекания при температуре 1350 °С.

Спекание заготовок в присутствии «исчезающей» жидкой фазы позволило повысить значение плотности от $6,8 \pm 0,1$ до $7,9 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$. Плотность спеченных образцов сплава 30X23К при прочих равных условиях была ниже и составила в среднем $7,7 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$.

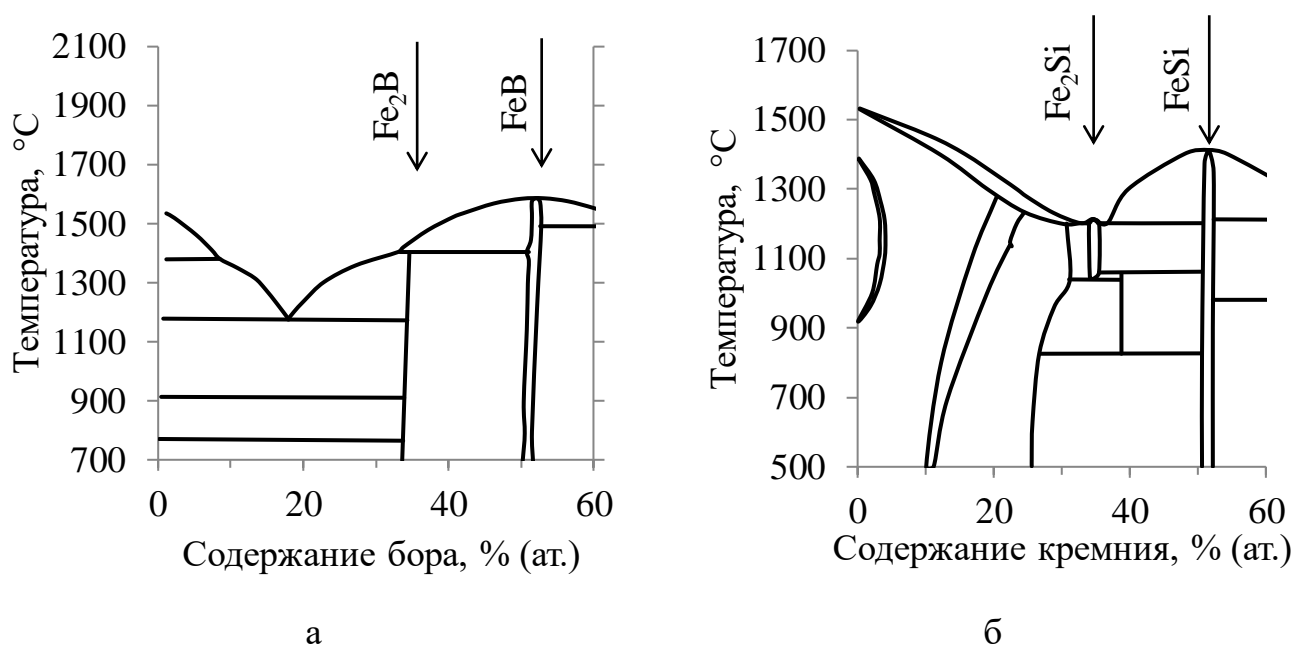


Рис. 4.1. Диаграммы состояния двойных систем Fe-B (а) и Fe-Si (б) [196].

Структура образцов 30X27КСР, охлажденных после спекания со скоростью 400 °С/час была близка к равновесному состоянию и содержала частицы σ -фазы пластинчатой морфологии (~80% об.) с прослойками α -фазы (рис. 4.2). Наибольшее содержание σ -фазы (до ~95% об.) выявлено на межзеренных границах, что согласуется с результатами других авторов [153]. Средний диаметр зерна, определенный методами оптической микроскопии, составлял от 200 до 400 мкм (рис. 4.2а), пористость не превышала 1-2%. Твердость образцов после спекания составляла 40-42 HRC.

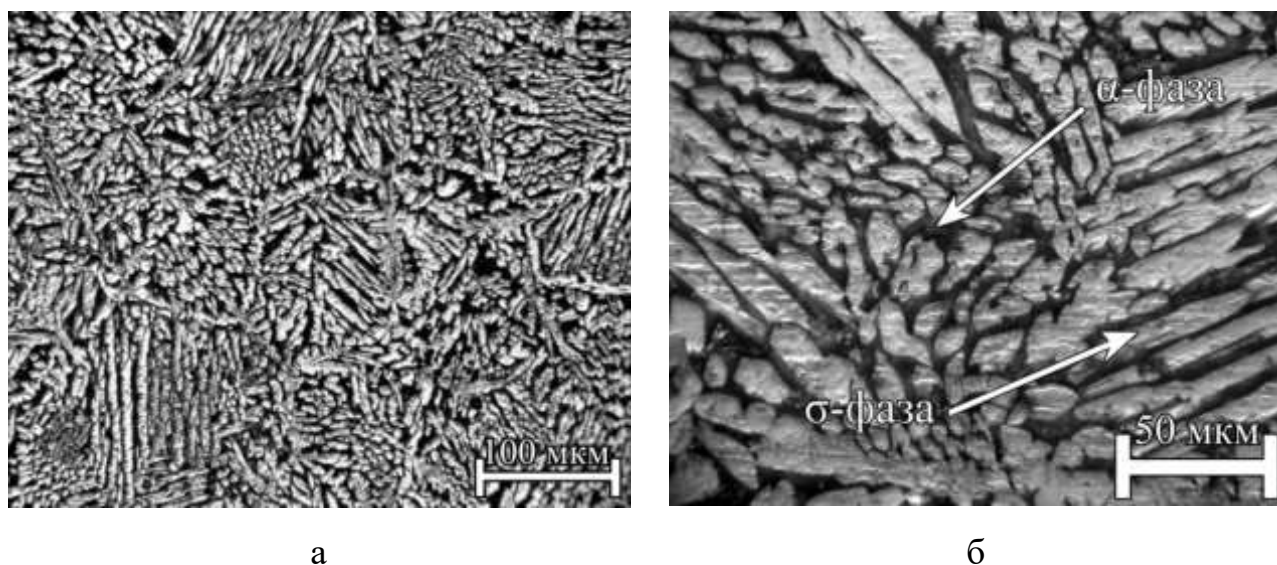


Рис. 4.2. Микроструктура сплава 30X27КСР после спекания, $\times 100$ (а), $\times 500$ (б).

Методом рентгеновской дифракции установлена зависимость фазового состава порошкового сплава 30X27КСР от температуры нагрева под закалку в интервале 1300-1400 °С (рис. 4.3).

При закалке от температур 1300-1330 °С (рис. 4.3а) образуется σ -фаза, что подтверждается локальными экстремумами на рентгенограммах. Угол $2\theta=59^{\circ}58'$ соответствует плоскости [220] σ -фазы, угол $2\theta=57^{\circ}2'$ соответствует плоскости [110] α -фазы (рис. 4.3а). Повышение температуры нагрева до 1380-1400 °С приводит к стабилизации γ -фазы и увеличению ее количества после закалки, максимум интенсивности на дифрактограмме получили под углом $2\theta=55^{\circ}53'$, соответствующим плоскости [100] γ -фазы (рис. 4.3б). Последующее старение образцов, содержащих γ -фазу, приводило к формированию двухфазной структуры $\alpha+\alpha_{\gamma}$ (рис. 4.4г).

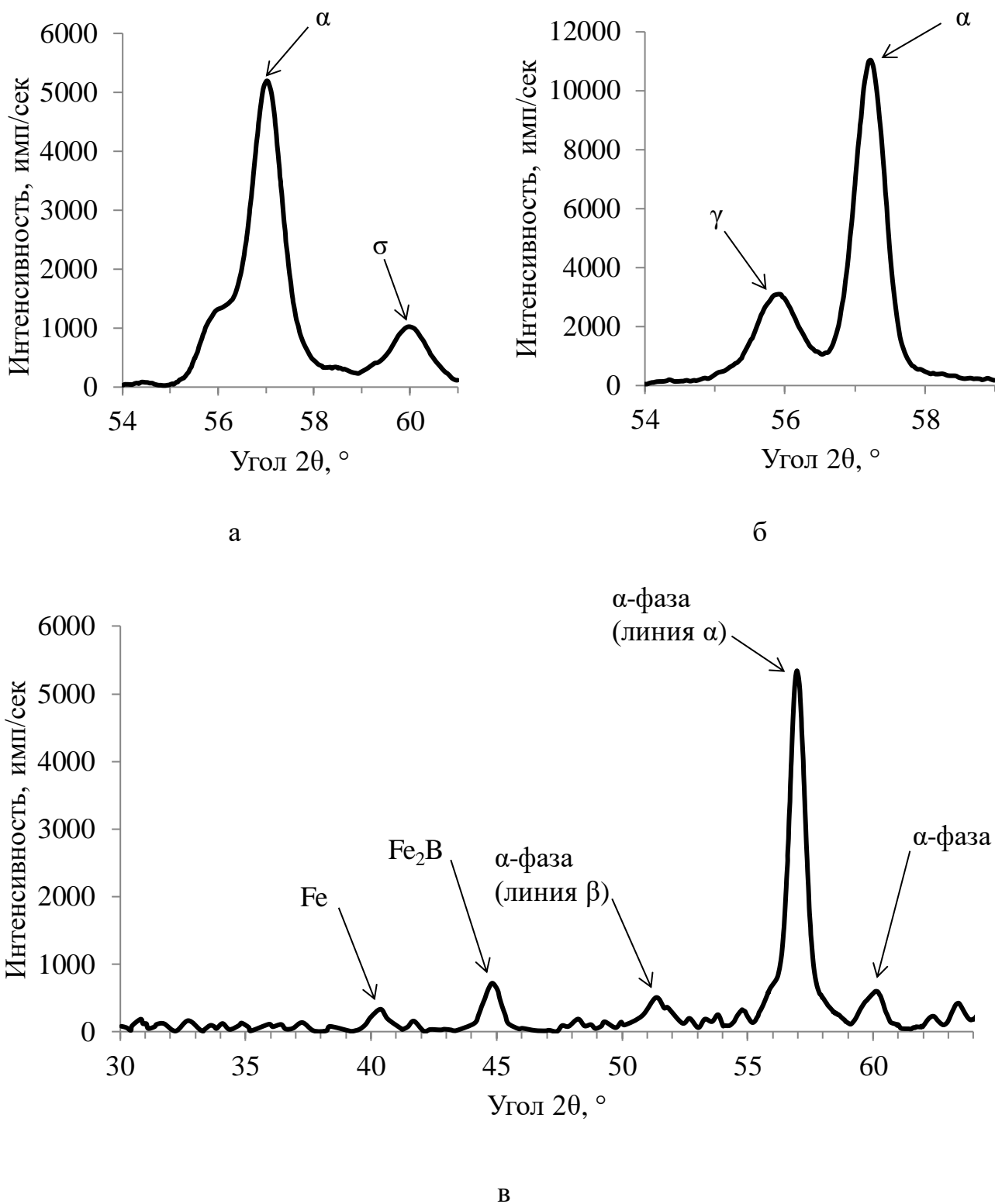


Рис. 4.3. Рентгенофазовый состав сплава 30X27KCP, закаленного от температур 1300 °C (а), 1400 °C (б) и 1350 °C (в).

Наименьшее количество нежелательных фаз получили после закалки образцов от 1350 °C (рис. 4.3в). Межплоскостное расстояние пика с максимальной интенсивностью составляет 2,02 Å и соответствует твердому раствору состава Fe-

Cr-Co [188]. Наличие боридов железа подтверждено локальными пиками интенсивности в интервале $2\theta=40-45^\circ$ соответствующими отражениями плоскости [020] FeB ($2\theta=40^\circ 23'$) и плоскости [200] Fe₂B ($2\theta=44^\circ 50'$) [188].

Закалка образцов сплава 30X27КСР от 1350 °С способствовала формированию структуры метастабильного α -твердого раствора (темно-серая) с 1-3% σ -фазы игольчатой формы (светло-серая) по границам зерен (рис. 4.4а). Твердость образцов после закалки была на уровне 20-22 НРС. Превращение $\alpha \rightarrow \sigma$ реализовано по сдвиговому механизму, о чем свидетельствует пластинчатая морфология σ -фазы (рис. 4.4б) и литературные данные о неизменности химического состава границ зерен в момент превращения [149].

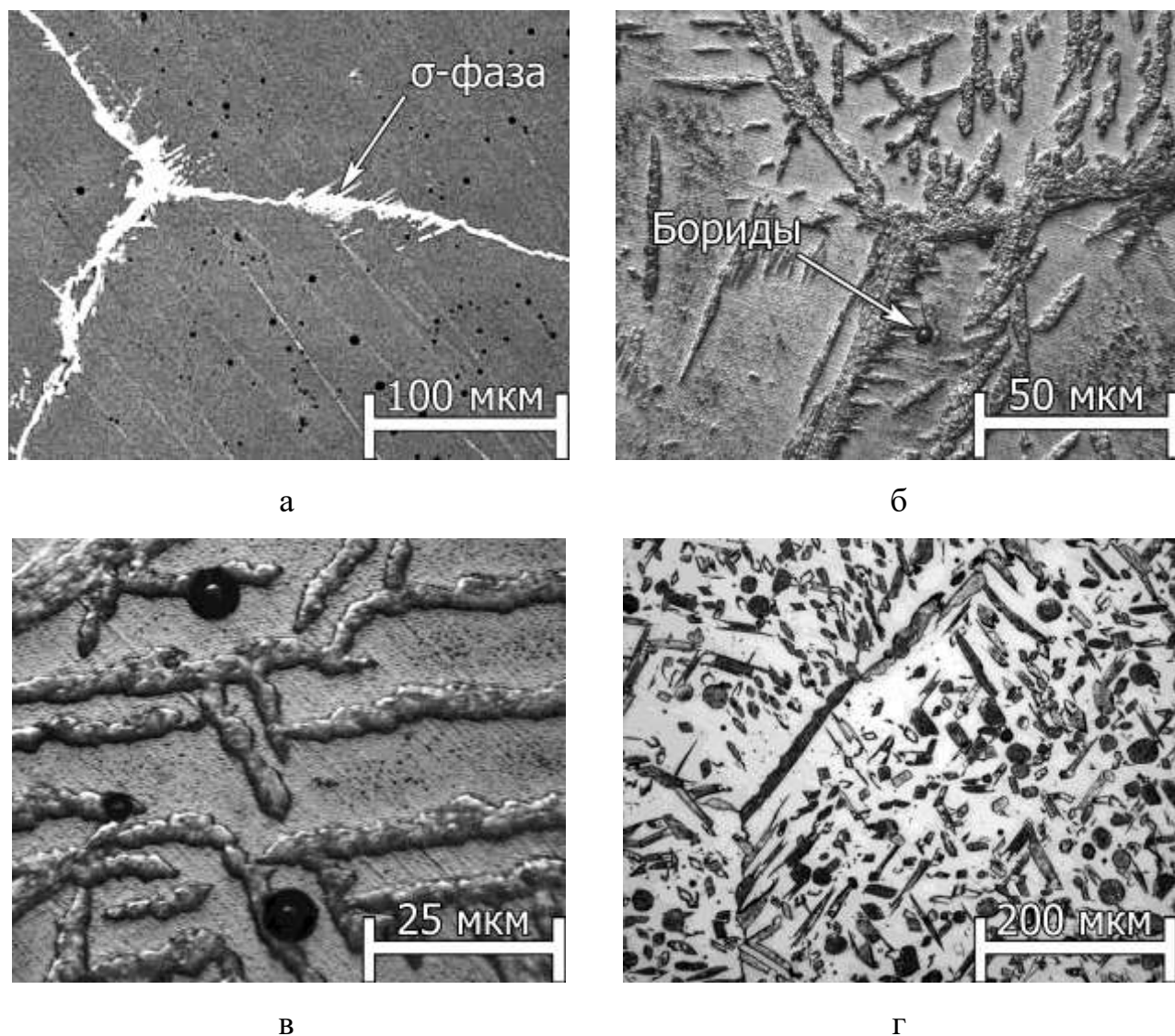


Рис. 4.4. Микроструктура сплава 30X27КСР после закалки от 1350 °С, $\times 100$ (а), $\times 500$ (б), $\times 1000$ (в), и закалки от 1400 °С с последующим старением $\times 200$ (г).

Образование боридов железа, выявленных методами рентгеновской дифракции (рис. 4.3в), происходило преимущественно по границам зерен и в ближайших к ним объемах (рис. 4.4б). Форма борсодержащих частиц близка к эллиптической с мало отличающимися по размеру полуосями и диаметром от 5 до 20 мкм (рис. 4.4в). Часть бора при нагреве под закалку 30X27КСР растворилась в α -фазе, с образованием твердого раствора замещения [197]. По результатам рентгено-флуоресцентного анализа образцов определено среднее содержание хрома $S_{Cr}=30\%$ и кобальта $S_{Co}=27\%$. Доверительный интервал в обоих случаях не превышал 8% для каждого элемента при уровне значимости 0,05.

Коэффициенты вариации концентрации V_{Cr} и V_{Co} в сплаве 30X27КСР были определены статистическим микрорентгеноспектральным анализом в 300 точках, табл. 4.1. Неоднородность распределения хрома и кобальта была на уровне $V=0,08-0,09$, что в несколько раз меньше, чем у легированных порошковых сталей $V=0,5-0,6$ [153, 159], полученных по аналогичным режимам, и сопоставимо с деформируемым сплавом 30X23К, ГОСТ 24897-81, допускающего отклонение от среднего содержания хрома и кобальта на уровне 10%.

Табл. 4.1. Распределение концентраций хрома и кобальта в сплаве 30X27КСР

Концентрация Cr, %	Количество точек	Концентрация Co, %	Количество точек
0,24-0,26	9	0,20-0,22	5
0,26-0,28	18	0,22-0,23	19
0,28-0,29	29	0,23-0,26	72
0,29-0,30	67	0,26-0,27	85
0,31-0,32	81	0,27-0,29	51
0,33-0,34	59	0,29-0,31	34
0,34-0,35	25	0,31-0,33	24
0,35-0,36	12	0,33-0,34	10

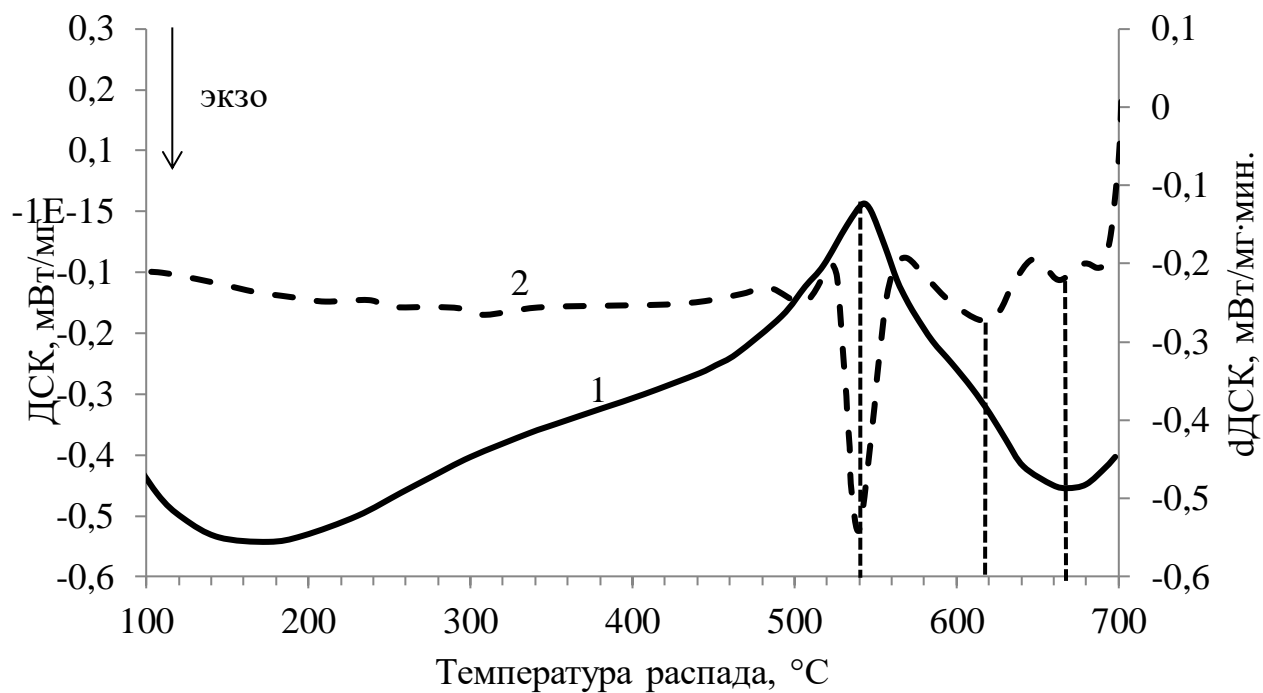
Итак, введение в состав шихты малых добавок ферросплавов бора и кремния позволили реализовать жидкофазное спекание в порошковом сплаве 30X27КСР, что обеспечило повышение плотности до 99% от уровня деформируемых

аналогов. Установлено, что коэффициенты вариации концентрации основных элементов сплава 30X27КСР не превышают стандартных требований к компактным деформируемым сплавам ХК. Достигнутые значения пористости и концентрационной неоднородности указывают на возможность получения порошковых магнитов на основе системы Fe-Cr-Co с высокой плотностью и магнитными свойствами.

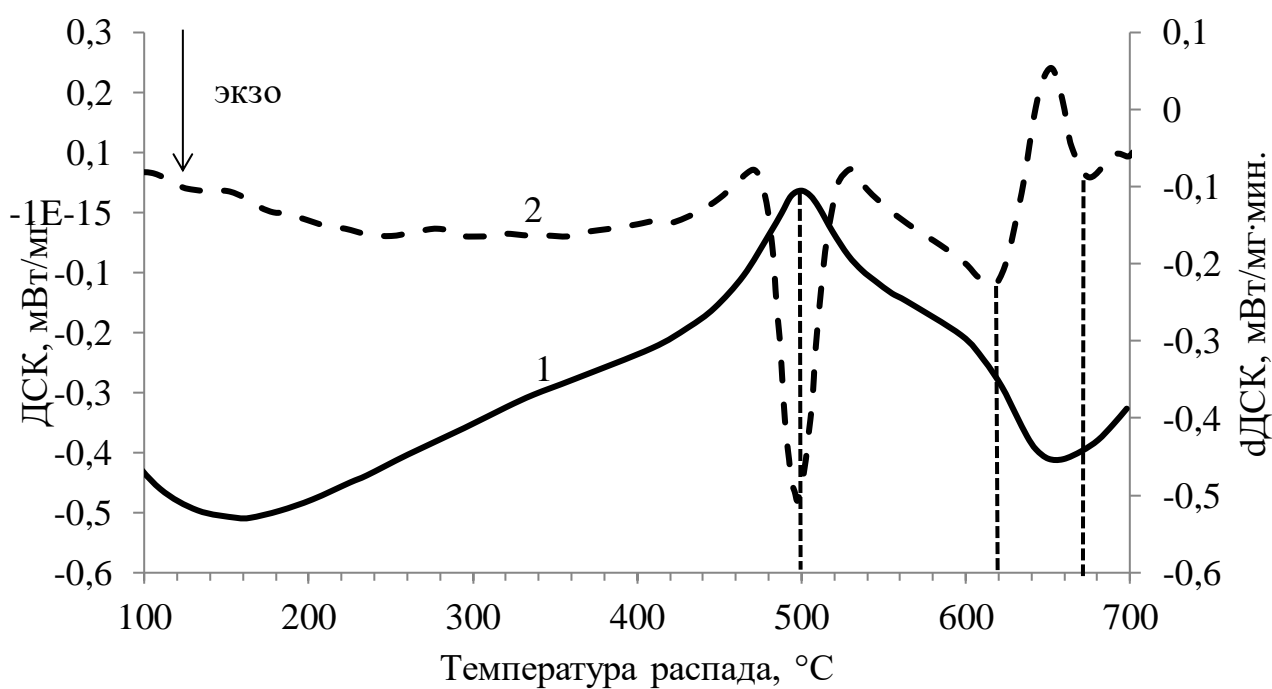
4.2. Температурно-временные аспекты распада и кинетическая устойчивость α -твердого раствора порошкового сплава 30X27КСР в условиях термического и термомагнитного воздействия

Опытным путем определена зависимость температуры и кинетики фазовых превращений в интервале спинодального распада α -фазы сплавов ХК с повышенным содержанием кобальта от соотношения компонентов системы Fe-Cr-Co и легирования ферросплавами.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены особенности старения закаленных образцов сплавов 30X27КС и 30X27КСР в температурном интервале спинодального распада метастабильного α -твердого раствора. Форма линий ДСК не имеет существенных отличий (рис. 4.5). Добавки бора в систему Fe+30%Cr+27%Co+1%Si способствовали смещению локального экстремума температуры упорядочения структуры от 540 до 500 °С (рис. 4.5). Изменение динамики упорядочения структуры при легировании бором порошковых сплавов ХК не связано с протеканием диффузионных процессов так как коэффициенты диффузии основных компонентов остаются практически неизменными [198]. Добавки бора не оказали существенного влияния на температуры распада α -твердого раствора локальные экстремумы кривых ДСК и dДСК, $T_1=670$ и $T_2=620$ °С (рис. 4.5).



а



б

Рис. 4.5. Кривые ДСК (1) сплавов 30X27КС (а), 30X27КСР (б) и их производные (2) при нагреве со скоростью 40 °С/мин.

Температурно-временные параметры старения сплава 30X27КСП подобраны экспериментально. Зависимости коэрцитивной силы H_c и остаточной магнитной индукции B_r от температуры старения являются функциями с локальными экстремумами, (рис. 4.6).

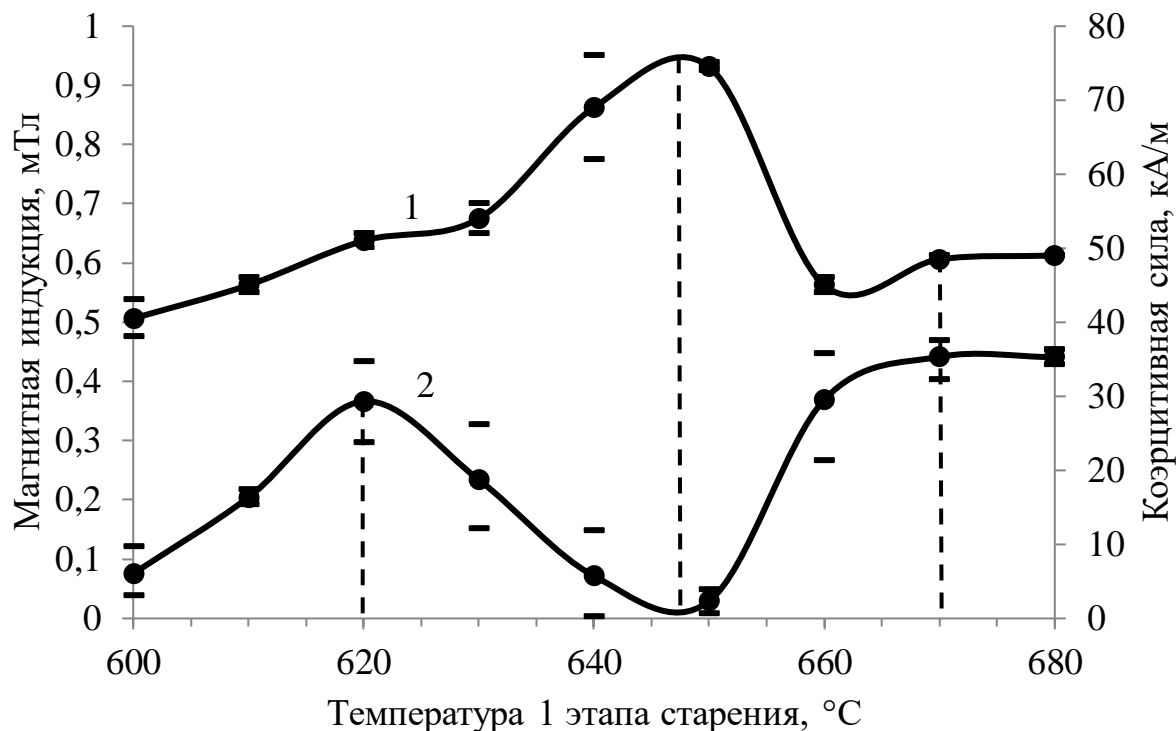


Рис. 4.6. Зависимость коэрцитивной силы H_c (1) и остаточной магнитной индукции B_r (2) от температуры первого этапа старения сплава 30X27КСП.

Максимальным значениям магнитной индукции соответствовали температуры старения 620 °C и 670 °C, что подтверждается локальными экстремумами интенсивности $dDCK$, отражающих скорость распада α -твердого раствора (рис. 4.5б).

Наибольшие значения и требуемое соотношение H_c и B_r в сплаве 30X27КСП с изотропной структурой получены после 1 этапа старения при 670 °C (рис. 4.6). Интервал 645-655 °C характеризуется увеличением H_c до 75 кА/м и снижением B_r до 0,03 Тл, что, по-видимому, связано с изменением морфологии частиц α -фазы [199]. По данным металлографического анализа, увеличение количества σ -фазы не обнаружено.

Фазовый состав сплава 30X27КСР после 1 этапа старения представлен α -фазой с небольшими выделениями σ -фазы, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 4.7).

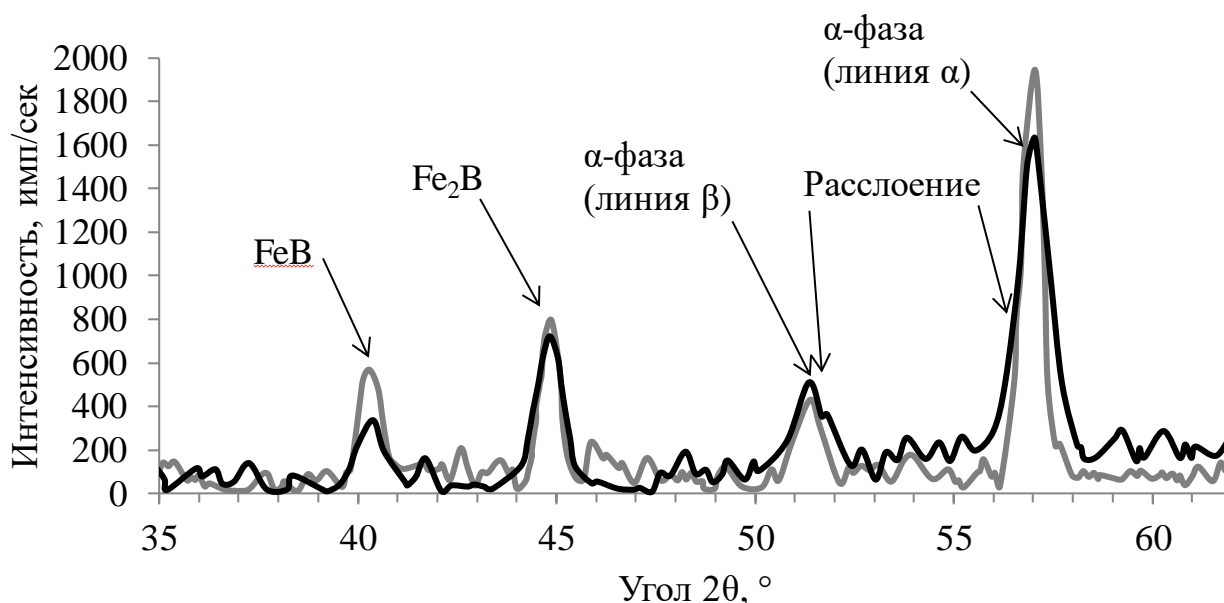


Рис. 4.7. Фазовый состав сплава 30X27КСР после закалки (серая кривая) и 1 этапа старения (черная кривая) в диапазоне 2θ (50-105)°.

Окончательное концентрационное разделение α_1 - и α_2 -фаз и формирование магнитных свойств производили на втором этапе старения (ИТО) в интервале 620-540 °С. Заметное повышение характеристик магнитных свойств образцов сплава 30X27КСР с изотропной структурой наблюдали после первых двух ступеней ИТО, при 620 и 600 °С (табл. 4.2), что соответствует локальному экстремуму T_2 кривой ДСК (рис. 4.5б).

Табл. 4.2 Зависимость магнитных свойств сплава 30X27КСР с изотропной структурой от количества ступеней ИТО.

Параметр	Ступени ИТО					
	Без ИТО	1 (620 °С)	2 (600 °С)	3 (580 °С)	4 (560 °С)	5 (540 °С)
H_c кА/м	41	56	60	60	60	60
B_r , Тл	0,4	0,82	0,86	0,82	0,84	0,88

По результатам исследования магнитных свойств порошкового сплава 30X27КСР с изотропной структурой получены значения H_c , B_r и $(BH)_{\max}$, на 10-

15% более высокие, чем требуемые для компактного деформируемого сплава 30X23K, ГОСТ 24897-81 (табл. 4.3).

Табл. 4.3. Магнитные свойства сплавов ХК с изотропной структурой.

Сплав	H_c , кА/м	B_r , Тл	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
30X27КСР, порошковый	55	0,88	17
30X23К, деформируемый	50	0,75	12

Структура сплава 30X27КСР после двух этапов старения представляет тонкую модулированную смесь α_1 - и α_2 -фаз с размером характерных элементов 30-40 нм (рис. 4.8в), что согласуется с литературными данными для компактных сплавов ХК [199, 200]. Светлые частицы – сильномагнитная α_1 -фаза, обогащенная железом и кобальтом, темные частицы – слабомагнитная α_2 -матрица, обогащенная хромом [128, 201]. Средний размер и форма частиц сильномагнитной α_1 -фазы сопоставимы с параметрами α -фазы деформируемых сплавов ХК с меньшим содержанием кобальта, подвергнутых интенсивной деформации (рис. 4.9а) [201] и ТМО в магнитном поле с высокой напряженностью (рис. 4.9б) [202]. Количество и распределение σ -фазы и боридов не претерпевали существенных изменений в процессе ИТО, однако после обработки при 520 °С обнаружили формирование зеренной структуры второго порядка. Размеры образовавшихся областей 50-150 мкм (рис. 4.8а, б), разделенных на субзерна с размерами 2-4 мкм (рис. 4.8д, е). Фрагментация зерен является косвенным признаком упорядочения структуры и фазовых переходов в упорядоченном сплаве, что подтверждается наличием локального экстремума ДСК при 500 °С (рис. 4.5б) и литературными данными [203].

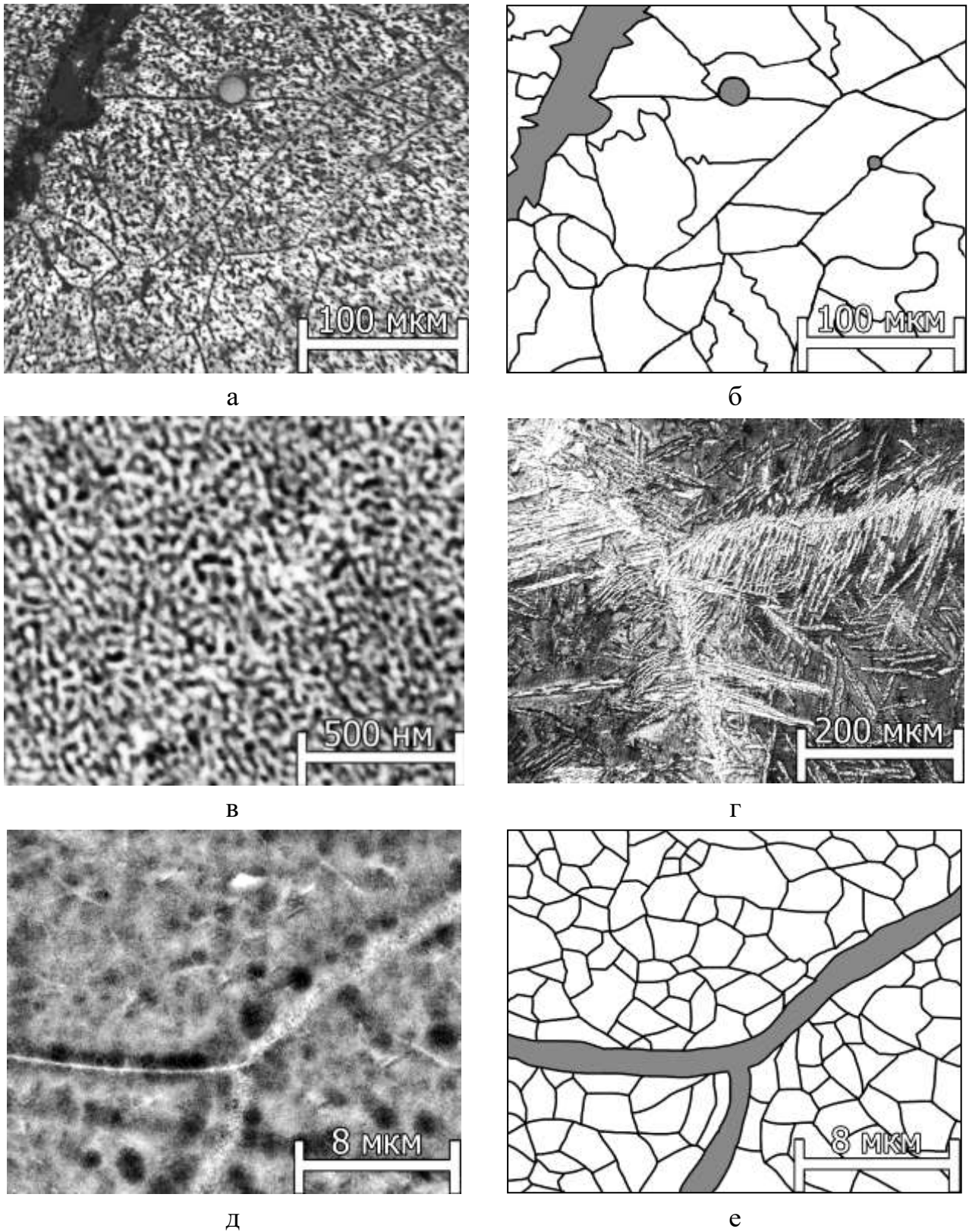


Рис. 4.8. Структура сплава 30X27KCP после старения при 670 °С, 20 мин., $\times 200$ (а - фото, б - схема), $\times 50000$ (в), 670 °С, 40 мин., $\times 100$ (г) и 670 °С, 20 мин. + ИТО, $\times 5000$ (д - фото, е - схема), ж, з.

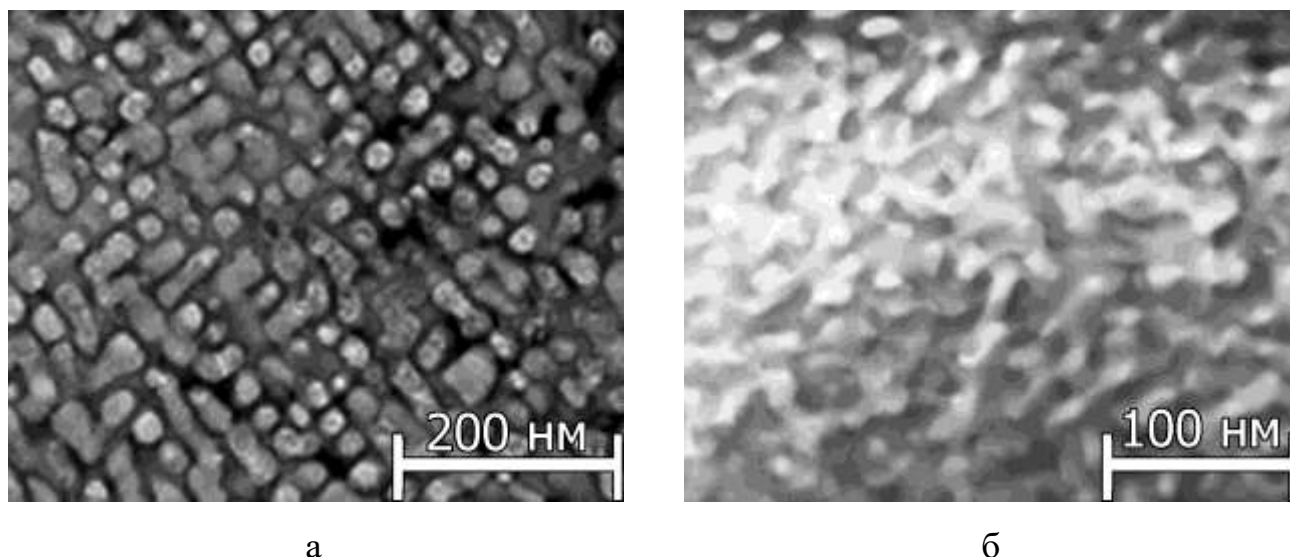


Рис. 4.9. Структура высокого разрешения сплавов ХК, полученная в работах других авторов после интенсивной деформации (а) [201] и ТМО в магнитном поле с высокой напряженностью (б) [202]

Параметры ТМО сплава 30Х27КСР, $t=670$ °С, $\tau=20$ мин., выбрали на основании исследования зависимости магнитных свойств от температуры старения (рис. 4.6) и фазового состава. Старение по выбранному режиму не приводило к увеличению доли σ -фазы, на что указывают результаты металлографического (рис. 4.8а) и рентгенофазового (рис. 4.7) анализа. Выдержки более 30 минут приводили к скачкообразному увеличению содержания σ -фазы до 25-30% (рис. 4.8г).

Таким образом, легирование системы Fe+30%Cr+27%Co+1%Si бором способствовало увеличению инкубационного периода образования σ -фазы, не оказывая при этом существенного влияния на температуры распада α -твердого раствора.

Второй этап старения (ИТО) проведен в интервале температур 620-540 °С. Образцы из сплава 30Х27КСР после ТМО, как и образцы с изотропной структурой, показали существенный рост магнитных свойств на первых двух ступенях ИТО (табл. 4.4). Фазовый состав после первого и второго этапа старения (ИТО), по данным рентгенофазового анализа, не претерпел существенных изменений (рис. 4.10), однако увеличение полуширины пиков интенсивности α -фазы $51,35^\circ$ и $57,06^\circ$ (по данным о межплоскостных расстояниях [189]) на 30 и

50% соответственно косвенно указывает на расслоение $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$, что подтверждают результаты исследования структуры (рис. 4.8в).

Табл. 4.4. Зависимость магнитных свойств сплава 30Х27КСР с анизотропной структурой от количества ступеней ИТО.

Параметр	Ступени ИТО					
	Без ИТО	1 (620 °С)	2 (600 °С)	3 (580 °С)	4 (560 °С)	5 (540 °С)
H_c , кА/м	40	60	62	62	60	62
B_r , Тл	0,6	1,2	1,24	1,26	1,26	1,25

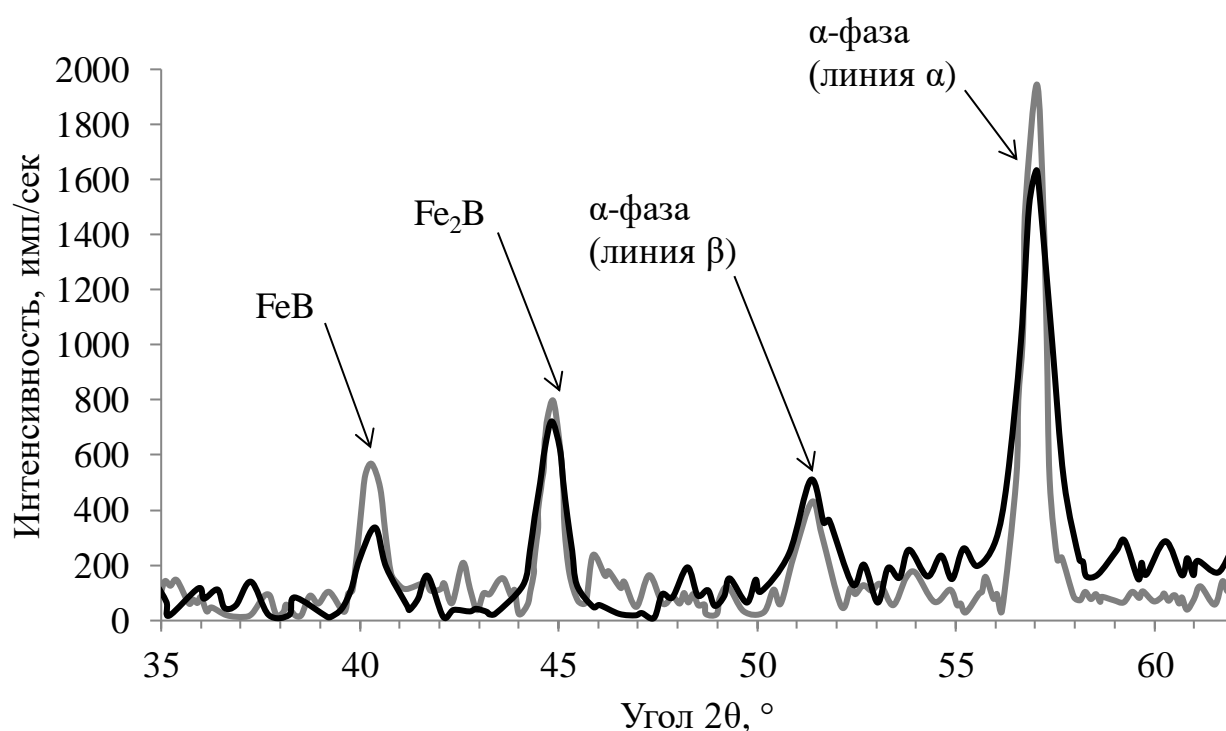


Рис. 4.10. Фазовый состав сплава 30Х27КСР после закалки (серая) и ТМО (черная).

Сопоставление магнитных свойств порошкового сплава 30Х27КСРА с анизотропной структурой после заключительного этапа старения с деформируемым сплавом 30Х23КА, ГОСТ 24897-81 показало улучшение значений H_c , B_r и $(BH)_{max}$ (табл. 4.5). Несколько более высокую B_r при близких значениях $(BH)_{max}$ имеют порошковые гребневые магниты на основе системы Fe-Cr-Co, но H_c гребневых сплавов существенно ниже [157, 204].

Табл. 4.5. Магнитные свойства сплавов ХК с анизотропной структурой.

Сплав	H_c , кА/м	V_r , Тл	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
30X27КСР, порошковый	62	1,25	38,6
30X23КА, деформируемый	55	1,0	30
30X20К2М2В, порошковый [205]	60	1,0	32,8
30X15К2МТ деформируемый [132]	58,5	1,04	18,6

Выводы по главе 4.

Итак, увеличение содержания кобальта в сплавах системы Fe-Cr-Co-Si-B позволило повысить температуру распада $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ и концентрацию кобальта в сильномагнитной α_1 -фазе. Совместное влияние данных факторов способствовало росту магнитных свойств сплава 30X27КСР с изотропной и анизотропной структурой. Введение в сплав ХК 0,07% (масс.) бора представило возможность повысить содержание кобальта до 27% без риска образования существенного количества нежелательных фаз за счет увеличения инкубационного периода выделения σ -фазы на границах элементов структуры, что обеспечило рост V_r и $(BH)_{max}$, при H_c более 60 кА/м. Максимум кривой dДСК в интервале 490-510 °С, по-видимому, связан с наибольшей скоростью упорядочения в исследованном температурном интервале.

Глава 5. Разработка технологической схемы получения деталей навигационных приборов

5.1. Устройство и принципы функционирования ТВГ

Твердотельные волновые гироскопы (ТВГ) могут быть использованы в конструкции датчиков угловой скорости (ДУС). ТВГ в ДУС предназначены для измерения угловых движений объектов в пространстве. По сравнению с вибрационными, волоконно-оптическими, лазерными, электростатическими и другими видами гироскопов, ТВГ обладают рядом преимуществ, среди которых:

отсутствие подвижных элементов, длительный срок службы, невысокая стоимость изготовления, возможность стабильной работы при механических перегрузках, малые размеры и масса, низкая энергоемкость, быстрое включение в рабочее состояние, слабая зависимость от температуры окружающей среды.

Указанные преимущества создают предпосылки для широкого использования ТВГ при изготовлении точных навигационных приборов.

Принцип работы ТВГ основан на явлении инертности упругих волн в твердых телах [206]. Стоячая волна упругих колебаний является источником информации об изменении положения в пространстве. Вращение ТВГ вокруг оси приводит к пропорциональному вращению стоячей волны, возбуждаемой изгибными колебаниями. Определение изменения угла стоячей волны позволяет определить угол поворота гироскопа.

Основной чувствительный элемент ТВГ, резонатор, имеет форму полого цилиндра, в основании которого закреплены 8 пьезоэлектрических преобразователей (рис. 5.1). В процессе работы резонатора на противоположные пьезоэлементы поступают параллельные сигналы, вызывая его колебания. Параметры колебательного контура считываются парой преобразователей, расположенных перпендикулярно.

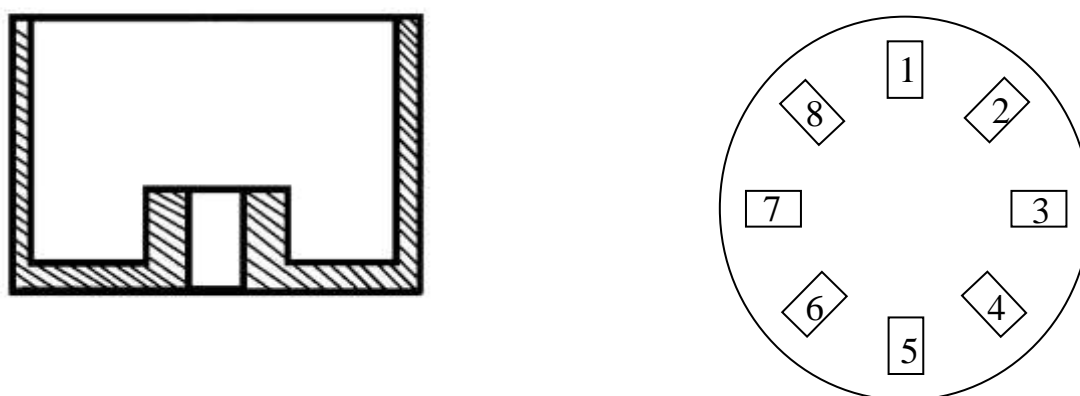


Рис. 5.1 – Конструктивное исполнение резонатора:

Создание новых ТВГ с принципиально новыми и стабильными характеристиками возможно путем решения ряда научно-технических задач, среди которых разработка материала и технологии изготовления резонаторов – наиболее ответственного элемента ТВГ.

5.2 Требования к материалам резонаторов ТВГ

К основным характеристикам материалов, используемых для изготовления резонаторов ТВГ, относятся однородность и стабильность структуры, высокие предел текучести, временное сопротивление, модуль нормальной упругости и заданный температурный коэффициент частоты (ТКЧ). От указанных характеристик зависят такие эксплуатационные параметры ТВГ, как разночастотность и разнотонность. Применяемые для производства резонаторов двухфазные элинварные сплавы обладают рядом особенностей. К достоинствам данных сплавов относятся малое изменение характеристик упругости в зависимости от температуры эксплуатации и низкие значения ТКЧ по модулю. К недостаткам сплавов данного класса следует отнести сложности в управлении размерами зеренной структуры термическим воздействием, разнотонность после горячей деформации, необходимость использования жидких закалочных сред при закалке, нестабильное изменение размеров и свойств в зависимости от температуры эксплуатации резонатора в связи с присутствием аустенитной фазы. Температурная зависимость ТКЧ в современных приборах может быть компенсирована алгоритмическими методами, если известна функция, связывающая свойства и температуру. Выбор НМС во многом обусловлен линейной зависимостью ТКЧ от температуры. Предварительные исследования показали, что величина и известный характер изменения ТКЧ НМС являются достаточными для алгоритмической компенсации влияния температуры на свойства резонаторов ТВГ. В качестве материала резонаторов исследовали НМС 15Х2Г2НМФБ в сравнении с двухфазным элинваром 21НКМТ-ВИ (ВЭС-130), ТУ 14-1-5366-98 (табл.5.1.).

Табл. 5.1. Химический состав сплава 21НКМТ-ВИ (масс. %).

Fe	C	Ni	Co	Mo	Ti	Cr	Al	Mn	Si	Y	P	S
Осн.	≤0,03	20,5- 21,5	8,5- 9,5	4,5- 5,5	0,6- 0,9	≤0,3	≤0,2	≤0,1	≤0,1	0,01	≤0,01	≤0,01

5.3. Закономерности формирования структуры и разработка технологической схемы изготовления резонаторов ТВГ из НМС

Влияние элементов внедрения на добротность и разночастотность резонаторов ТВГ было исследовано для стали 15Х2Г2НМФБ. Содержание примесей внедрения понижали за счет отжига в вакууме и циклического отжига на воздухе. Так как на этапе предварительной термической обработки толщина стенок заготовок не превышала 5 мм, существовала возможность корректировки содержания водорода, азота, кислорода и углерода термическим воздействием (рис. 5.2).

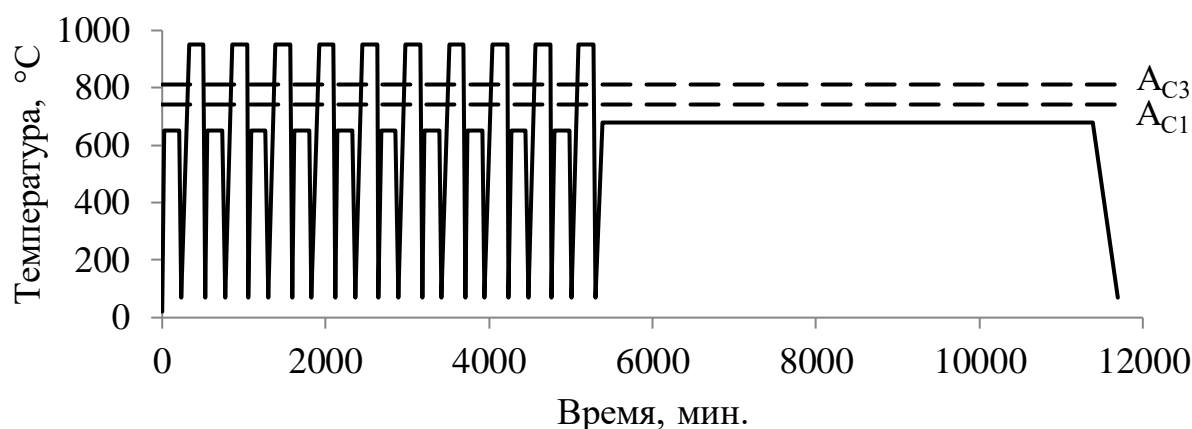


Рис. 5.2. Схема предварительной термической обработки НМС 15Х2Г2НМФБ.

Содержание углерода варьировали многоцикловой обработкой, включающей отжиг в вакууме и на воздухе. Установлено, что 10 циклов обработки способствуют 2-кратному снижению содержания углерода по всему сечению заготовок, что соответствует 0,07-0,08% (рис. 5.3). Зависимость концентрации углерода в образцах от количества циклов окисления аппроксимирована функцией полинома 2 степени с величиной коэффициента детерминации $R^2=0,98$.

Близость значений концентрации углерода, полученных по результатам анализа химического состава, к параболической функции обусловлена зависимостью подвижности атомов углерода от градиента концентрации вблизи поверхности заготовки.

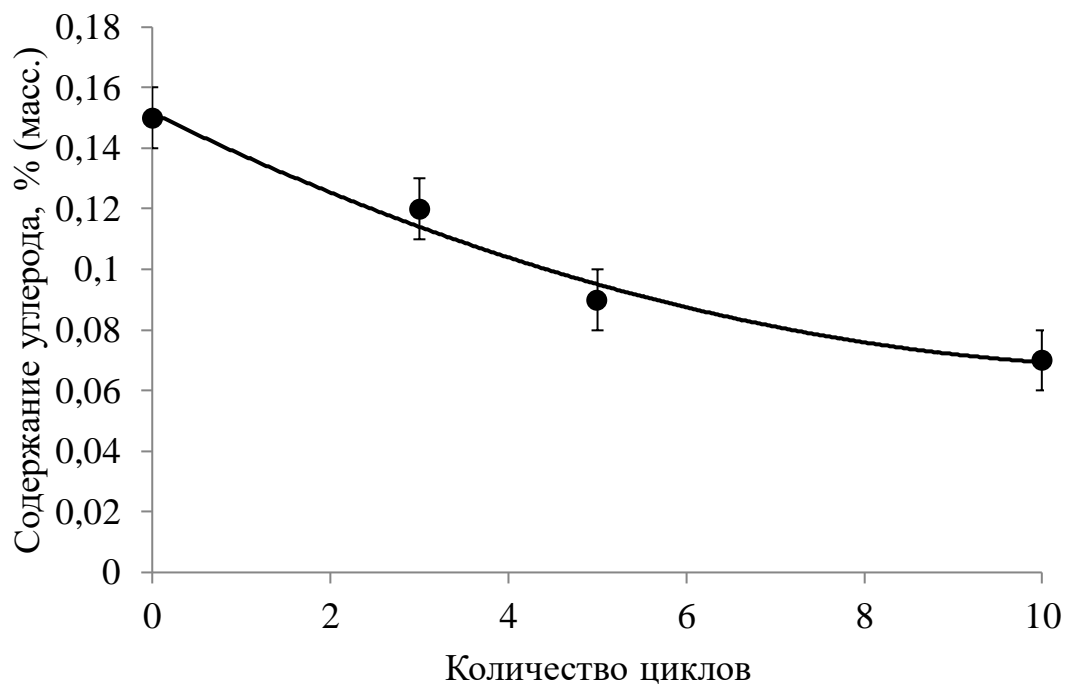


Рис. 5.3. Зависимость содержания углерода в НМС 15Х2Г2НМФБ от количества циклов термической обработки.

Влияние водорода и азота на разночастотность резонаторов оценивали в исходном состоянии и после отжига в вакууме 10^{-9} атм. в течение 100 часов. Содержание примесей внедрения (кроме углерода) изменяли в интервале 10^{-3} - 10^{-5} % по водороду, 10^{-2} - 10^{-3} по кислороду и $(1-1,5) \times 10^{-2}$ % по азоту (табл. 5.2).

Режимы термической обработки были определены на основании исследований в главе 3 с использованием литературных данных [40]. Упрочняющая термическая обработка включала 2 цикла последовательной закалки от 950 и 850 °С в потоке азота с последующим отпуском при 250 °С (рис. 5.4). Закалку от 950 ° использовали для повышения однородности структуры, а от 850 °С - для измельчения зерна.

Табл. 5.2. Содержание примесей внедрения в заготовках резонаторов ТВГ из НМС 15Х2Г2НМФБ.

Состояние, способ обработки, вид обработки	Водород, % (масс.)	Азот, % (масс.)	Кислород
Исходное состояние (противофлокеновый отжиг, горячая прокатка)	0,0011	0,01	0,012
Отжиг 680 °С, 100 часов, вакуум 10^{-9} атм	0,00004	0,01	0,005

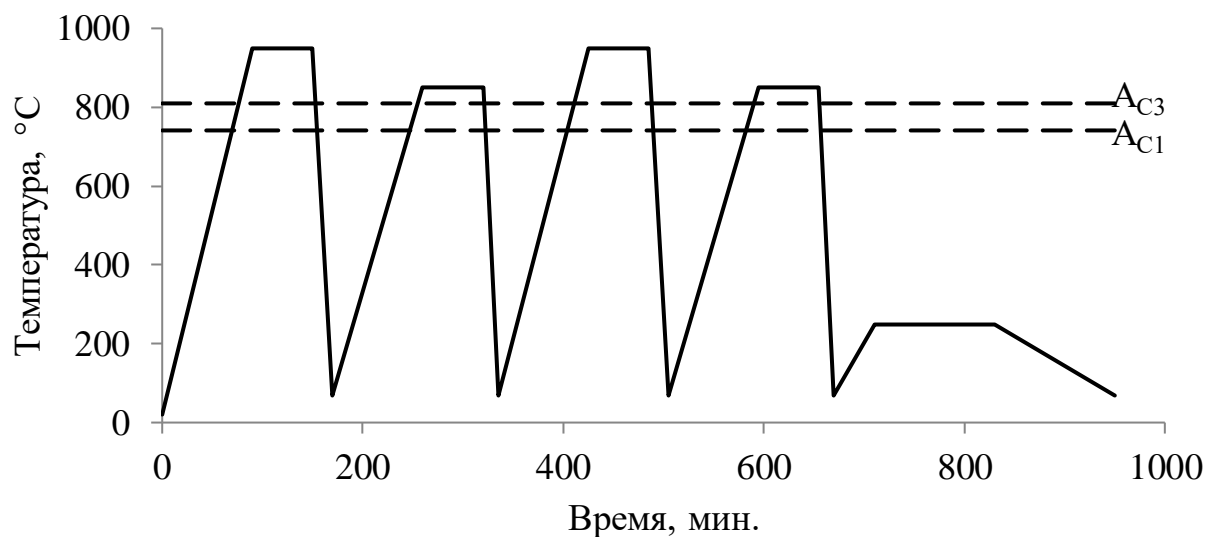


Рис. 5.4. Схема упрочняющей термической обработки НМС 15Х2Г2НМФБ

По результатам испытания опытных деталей акустическим методом определены средние значения добротности 21000 и разночастотности 0,06 (табл. 5.3).

Табл. 5.3. Результаты испытания резонаторов ТВГ

Обозначение резонатора	Резонансная частота, Гц	Разночастотность	Добротность	Разнодобротность
1	9256	0,08	20680	0,09
2	7511	0,008	20711	0,07
3	8405	0,06	23366	1,39
4	8366	0,03	20608	2,34

Зависимость эксплуатационных характеристик ТВГ от температуры отпуска была исследована в интервале 250-550 °С (рис. 5.5.) Наименьшие значения разночастотности и разнодобротности в исследованном интервале температур отпуска соответствовали 400 °С. Наименьшие значения ТКЧ при плюс 20 ($-1,24 \cdot 10^{-4}$) и минус 40 °С ($-1,22 \cdot 10^{-4}$) наблюдали после отпуска при температуре 350 °С. В дальнейшей работе применяли отпуск при 400 °С.

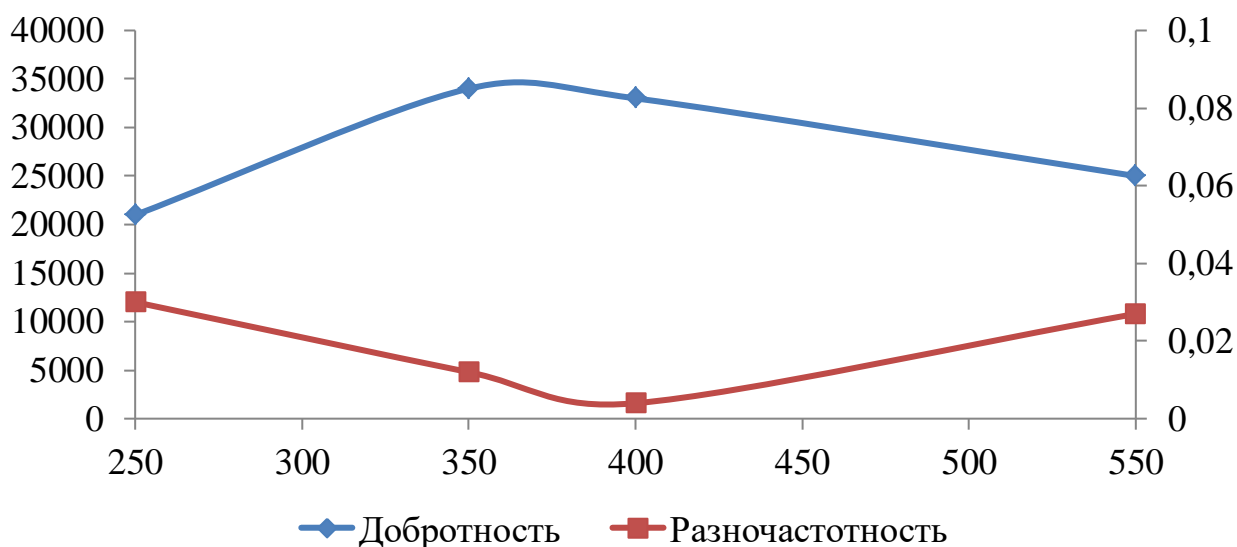


Рис. 5.5. Зависимость эксплуатационных характеристик резонаторов ТВГ из НМС 15Х2Г2НМФБ от температуры отпуска.

Полный цикл термической обработки заготовок из НМС 15Х2Г2НМФБ обеспечивал уменьшение среднего размера зерна от 25-30 мкм до 5-10 мкм (рис. 5.6). Разнозернистость не претерпела существенных изменений и была

определена на уровне 1,9-2,2. Связь между размером зерна и размером рейки изучена в главе 4 для образцов с исходным размером зерна и ранее в [40] для исходного размера зерна 8 мкм.

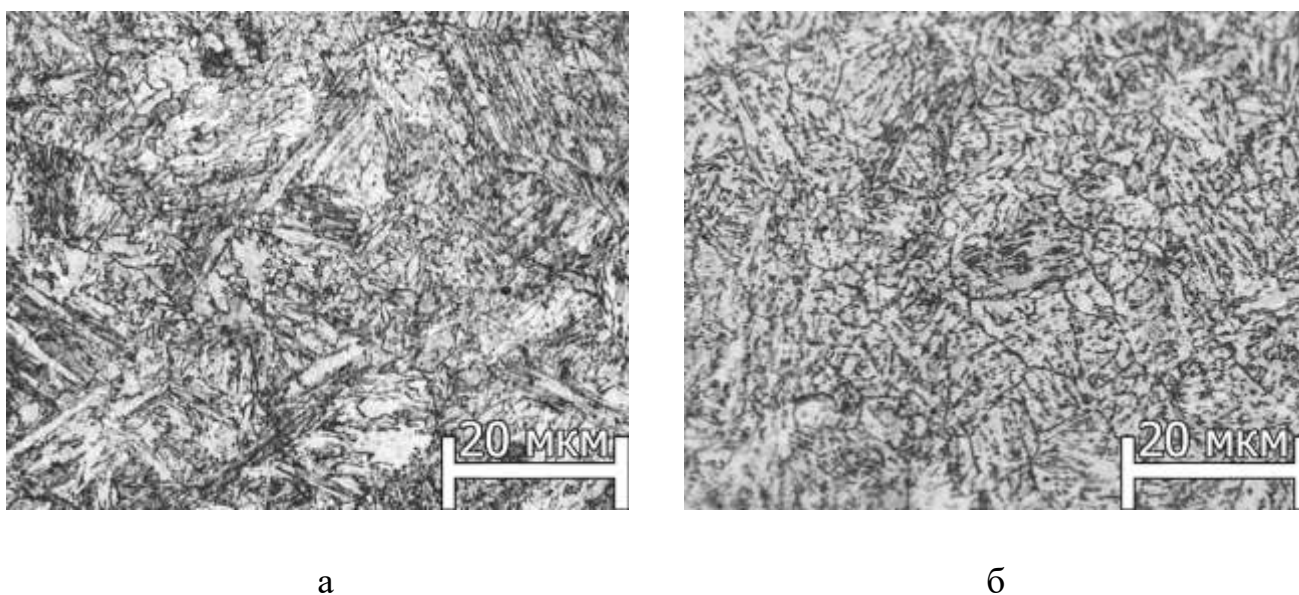


Рис. 5.6. Микроструктура НМС 15X2Г2НМФБ до (а) и после (б) полного цикла термической обработки.

НМС 15X2Г2НМФБ при несколько меньшем уровне прочности и добротности обеспечивала более высокие характеристики надежности и стабильности, по сравнению со сплавом 21НКМТ-ВИ, соответствуя по всем основным характеристикам требованиям, предъявляемым к резонаторам ТВГ (табл. 5.4).

Важную роль в технологическом процессе изготовления резонаторов ТВГ играет стабилизирующая термическая обработка, так как отклонения геометрии более 10^{-3} мм, вызванные неоднородным распределением напряжений, могут способствовать прецессии стоячей волны гироскопа в состоянии покоя, что, в совокупности с несовершенствами микроструктуры и асимметрией расположения пьезоэлектрических преобразователей значительно усложняет задачу компенсации ошибок измерения угловой скорости.

Табл. 5.4. Свойства образцов и резонаторов ТВГ из НМС 15Х2Г2НМФБ и сплава 21НКТ-ВИ.

Материал, обозначение		15Х2Г2НМФБ (многоцикловая обезуглераживающая обработка, изотермический отжиг при 680 °С, 4 закали в потоке азота, отпуск при 250 °С)	21НКТ (закалка в воде, старение при 570 °С, стабилизирующее старение при 450 °С)	Требования к резонаторам ТВГ
σ_B , МПа		1370	1470	1000
$\sigma_{0,2}$, МПа		930	1175	750
δ , %		16	7	6
ψ , %		63	20	20
КСУ, МДж/м ²		0,95	0,33	0,3
Q	на воздухе	17000	19000	10000
	в вакууме	34000	39000	20000
ТКЧ, °С ⁻¹	+	$-13,5 \cdot 10^{-5}$	$-3,6 \cdot 10^{-5}$	$\leq -2 \cdot 10^{-5}$
	-	$-11,2 \cdot 10^{-5}$	$-2,7 \cdot 10^{-5}$	
Разночастотность		0,06	0,7	1,5
Разнодобротность		1,39	5,35	-
Уход, °С/час		0,08	0,18	0,2

Стабилизирующий отпуск резонаторов проводили при температурах 210 и 180 °С между операциями окончательной доводки размеров. Выбор температур обусловлен необходимостью релаксации локальных пиков напряжений и сохранения соотношения добротности и характеристик прочности и надежности резонатора, сформированных закалками и отпуском при 250 °С (рис. 5.4).

Стабилизирующая термическая обработка резонаторов ТВГ из НМС 15Х2Г2НМФБ не оказывала существенного влияния на пакетно-речную структуру и характеристики прочности, на что указывает незначительное изменение размеров областей когерентного отражения и уровня микронапряжений, определенных методами рентгеноструктурного анализа (рис. 5.7а). Однако, наблюдали изменение отношения физического уширения линий 110 и 211 α -железа, характеризующего степень упорядочения дислокационной структуры, (рис. 5.7б).

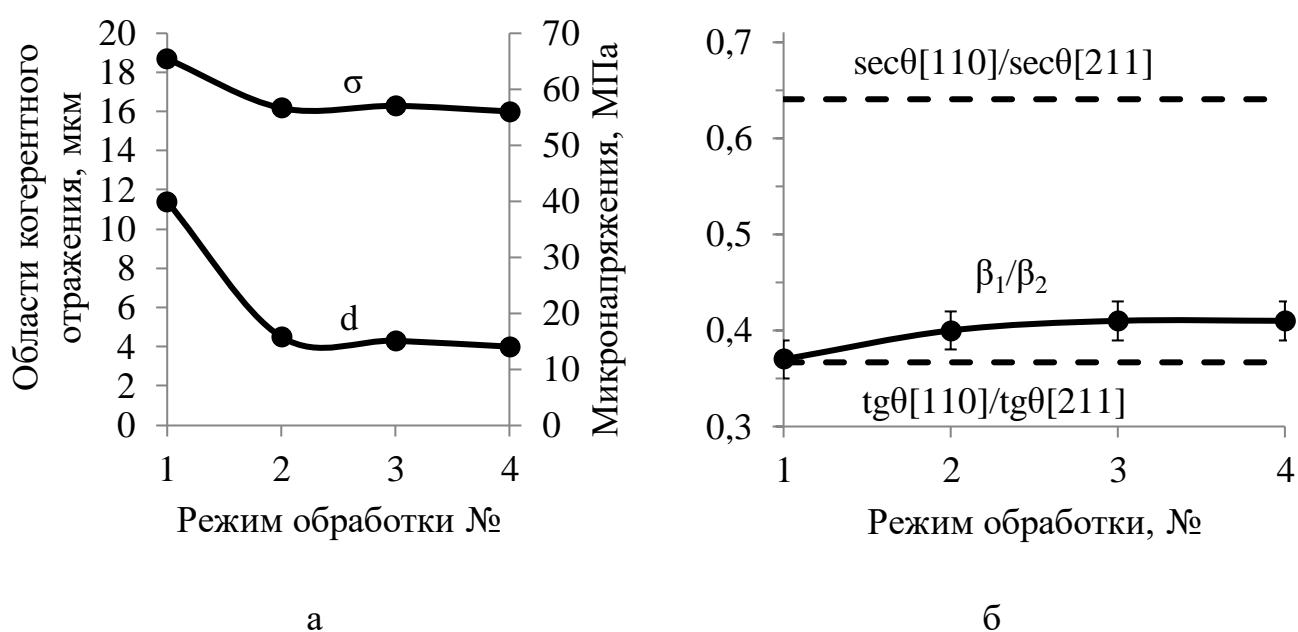


Рис. 5.7. Изменение областей когерентного отражения, уровня микронапряжений (а) и соотношения β_1/β_2 (б) в зависимости от этапа стабилизирующего отпуска: 1 - фрезеровка, 2 - закалка с отпуском при 250 °С, 3 - стабилизирующий отпуск при 210 °С после шлифовки, 4 - стабилизирующий отпуск при 180 °С после окончательной доводки.

По результатам проведенных исследований показана принципиальная возможность применения (приложение 1) и разработана технологическая схема получения резонаторов ТВГ из НМС системы Fe-C-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb. Формирование однородной однофазной структуры позволило эффективно применять алгоритмическую компенсацию зависимости добротности резонаторов от температуры. Установлена возможность повышения основных

эксплуатационных характеристик гироскопа при уменьшении содержания вредных примесей за счет применения многоциклового термической обработки в вакууме. Низкотемпературный стабилизирующий отпуск способствовал небольшому повышению степени упорядочения дислокационной структуры, оказывая слабое влияние на величину микронапряжений и размер областей когерентного отражения.

5.4. Устройство и принцип действия электрических синхронных двигателей с постоянными магнитами

Электрические синхронные двигатели переменного тока с постоянными магнитами (СДПМ) широко используются в конструкции точных приборов с регулируемым электроприводом за счет высокого КПД и лучшего соотношения мощность/объем и момент/инерция, по сравнению с асинхронными двигателями (АСД) и двигателями постоянного тока (ДПТ) [207]. Основное отличие СДПМ от АСД заключается в конструкции ротора, подвижной части двигателя. Роторы СДПМ состоят из алюминиевой оправы и закрепленных на (в) ней постоянных магнитов. СДПМ, применяемые в навигационных приборах в составе датчиков момента (ДМ), оснащены роторами со встроенными (инкорпорированными) магнитами.

Принцип работы СДПМ основан на движении ротора с постоянным магнитным полем под действием неподвижного статора с вращающимся магнитным полем. Для запуска и поддержания крутящего момента СДПМ требуется частотный преобразователь.

5.5. Основные требования к постоянным магнитам СДПМ

К основным требованиям, предъявляемым к магнитным материалам, относятся высокие и стабильные значения коэрцитивной силы, магнитного потока и температурного коэффициента магнитной индукции. Моментные характеристики СДПМ ограничены сопротивлением постоянных магнитов внешнему магнитному полю, так как при превышении силы тока в статоре может произойти их размагничивание [208]. Потеря свойств магнитов возможна также

при их перегреве во время работы двигателя. Таким образом, материалы для постоянных магнитов должны также обладать высокой температурной стабильностью магнитных свойств, в том числе и температурой Кюри (T_K) не менее 200 °С. В связи с необходимостью механической доводки размеров магнитов перед установкой предъявляются высокие требования к характеристикам надежности. Так, при обработке направленно кристаллизованных магнитов из сплава ЮНДКБА возможно образование сколов. Специфические условия эксплуатации ДМ при высоких динамических нагрузках привели к необходимости использования магнитов с высокой устойчивостью магнитных свойств к механическим воздействиям.

Широкому распространению и повышению характеристик СДПМ в точном приборостроении препятствует низкая температурная стабильность магнитов, содержащих редкоземельные элементы, и невысокая технологичность обработки направленно кристаллизованных заготовок. Разработка порошкового сплава на основе системы железо-хром-кобальт с характеристиками, сопоставимыми со сплавом ЮНДКБА, используемым в конструкции ДМ, может способствовать повышению технологичности и снижению стоимости изготовления СДПМ с высокими эксплуатационными характеристиками.

5.6. Разработка технологии изготовления магнитов для роторов электрических двигателей

Технологическая схема получения порошковых магнитов сопоставима с параметрами изготовления опытных образцов, описанными в разделе 3, и включала следующие этапы:

1. Подготовка шихтовых материалов. Вибрационное просеивание порошков, получение фракции ≤ 63 мкм.

2. Расчет и приготовление поликомпонентной порошковой смеси, соответствующей составу сплава 30X27КСР (табл. 2.2). Продолжительность смешивания 24 часа в смесителе со смещенной осью вращения.

3. Холодное прессование смеси в закрытой стальной пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении 600 МПа. Получение заготовок с плотностью $\geq 6,7$ г/см³ и припуском 1,5 мм.

4. Спекание заготовок при температуре 1350 ± 5 °С в молибденовой таре с пересыпкой порошком оксида алюминия, в атмосфере водорода с остаточным давлением 10^3 Па в течение 2 часов. Нагрев со скоростью не более 500 °С/час. Охлаждение с печью до 70 °С. Садка до 100 заготовок. Получение заготовок с плотностью $\geq 7,7$ г/см³

5. Подогрев при 850 °С в течение 20 минут, окончательный нагрев при температуре 1345 ± 5 °С, 20 минут, закалка в 15%-водном растворе NaCl с барботажем сжатым воздухом. Садка до 30 заготовок. Время переноса из печи в закалочную среду не более 5 секунд. Выдержка в закалочной среде не менее 3 минут.

6. Фрезерная обработка заготовок с припуском 0,1 мм.

7. Термомагнитная обработка (ТМО) в магнитном поле 250-300 Тл при температуре 667 ± 2 °С в течение 20 минут. Садка до 30 заготовок. Охлаждение на воздухе.

8. Последовательное старение при 600 °С, 1,5 ч; 580 °С, 2 ч, 560 °С, 3 ч; 540 °С, 3 ч; 520 °С, 2 ч без магнитного поля, с охлаждением на воздухе до комнатной температуры после каждой ступени. Садка до 500 заготовок.

9. Шлифовка до окончательных размеров.

10. Вклеивание магнитов в оправу. Сборка двигателя. Намагничивание в составе ДМ.

11. Контроль магнитных свойств.

Контроль свойств магнитов 30X27КСР показал падение магнитного потока ($\Phi_{\text{ост.}}$) после шлифовки на 3-5% (табл. 5.5). Значения коэрцитивной силы (H_C) не изменялись. Восстановление значений $\Phi_{\text{ост.}}$ производили стабилизирующим старением при температуре 540 °С в течение 30 минут. Свойства магнитов из сплава 30X27КСР соответствовали требованиям конструкторской документации,

предъявляемым к направленно кристаллизованным магнитам из сплава ЮНДКБА ($H_C \geq 58 \text{ кА/м}$, $B_r \geq 1,25 \text{ Тл}$ $\Phi_{\text{ост.}} \geq 8 \text{ мкВб}$, приложение 2).

Табл. 5.5. Свойства магнитов из сплава 30X27КСР.

Состояние, обработка	$\Phi_{\text{ост.}}$, мкВб.	B_r , Тл.	H_C , кА/м
После последовательного старения	8,6	1,37	71,6
После шлифовки	8,4	1,29	63,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Спекание материалов на основе системы Fe-Cr-Co в присутствии жидкой фазы, образующейся за счет контактного плавления, позволяет получать детали с плотностью, близкой к деформируемым сплавам. Высокая концентрационная однородность сплавов ХК может быть достигнута за счет интенсивного диффузионного массопереноса при спекании в α -фазе и присутствия жидкой фазы на стадии спекания. В качестве компонентов, обеспечивающих контактное плавление, могут быть использованы дисперсные порошки стандартных ферросплавов кремния и бора. Добавки бора в сплавы на основе системы Fe-Cr-Co способствовали увеличению инкубационного периода $\alpha \rightarrow \sigma$ -превращения за счет затруднения образования σ -фазы по границам зерен, что позволило получить сплав 30X27КСР с 27% кобальта, более высокой температурой спинодального распада α -твердого раствора и более высокими магнитными свойствами при формировании изотропной и анизотропной $\alpha_1 + \alpha_2$ -структуры. Достигнуты наибольшие значения $B_r = 1,37 \text{ Тл}$ и $H_C = 72 \text{ кА/м}$.

2. Увеличение содержания углерода от 0,15 до 0,27% в НМС системы Х2Г2НМФБ способствует изменению размеров характерных элементов структуры, снижению интервала мартенситного превращения, наложению бейнитного превращения на мартенситное при продолжительных изотермических выдержках и росту количества непревращенного аустенита. Стали 15Х2Г2НМФБ и 27Х2Г2НМФБ сохраняют исходную структуру в широких интервалах варьирования температур отпуска. Увеличение содержания углерода от 0,15 до

0,27% в НМС системы X2Г2НМФБ способствует росту характеристик прочности на 22-25% и снижению характеристик надежности от 20% до 3-4 раз при комнатной и отрицательных температурах. Локальный минимум после отпуска при 550 °С, вызванный проявлением отпускной хрупкости 1 рода, не зависит от содержания углерода в исследованных НМС.

3. Выявлены основные различия размеров, морфологии и взаимного расположения характерных элементов структуры, полученной в условиях конкуренции мартенситного и бейнитного превращений. НМС с мартенситно-бейнитной структурой, полученной в изотермических условиях, обладают характеристиками прочности, сопоставимыми со структурой пакетного мартенсита, образованного при непрерывном охлаждении на воздухе. Обнаружено снижение характеристик надежности мартенситно-бейнитной структуры при комнатной и отрицательной температурах. Структура пакетного мартенсита в НМС системы легирования X2Г2НМФБ может быть образована изотермическим $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходом при содержании углерода не более 0,15%. Пакетная структура в НМС 27X2Г2НМФБ, не содержащая бейнит может быть получена в изотермических условиях при температурах не выше 260 °С или непрерывным охлаждением в интервале мартенситного превращения со скоростью не менее 21,6 °С/час. При температуре 400 °С, доминирующим является мартенситный механизм превращения аустенита. Увеличение размера зерна при аустенитизации НМС системы X2Г2НМФБ в исследованных интервалах способствует повышению $T_{д-м}$. Легирующие элементы Cr, Mn, Ni, Mo, V, Nb оказывают разнонаправленное влияние на положение $T_{д-м}$, однако совместное легирование в системе X2Г2НМФБ приводит к повышению $T_{д-м}$.

4. Разработаны и реализованы технологические схемы получения резонаторов ТВГ с однофазной структурой, обеспечивающих разночастотность не более 0,1 °/час и концентрационно-неоднородных магнитов на основе системы Fe-Cr-Co с высокой плотностью и низким коэффициентом вариации концентрации хрома и кобальта. Показана возможность достижения уровня магнитных свойств, сопоставимого с промышленными направленно кристаллизованными магнитами

ЮНДКБА. На основе предложенной технологии начато опытное производство резонаторов ТВГ.

Список литературы

- 1 Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. - Москва : Физматлит, 2001. - 222 с.
- 2 BSI 2007b. Terminology for Nanomaterials. PAS 136:2007. London: British Standards Institution.
- 3 Андриевский Р.А., Глезер А.М, Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. №1. С. 50-73.
- 4 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // ФММ. - 2000. - Т. 89. - № 1. - С. 91-112.
- 5 Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — Логос Москва, 2000. — С. 272.
- 6 Исламгалиев Р.К., Юнусова Н.Ф., Валиев Р.З. // Влияние режимов Р КУП на сверхпластичность алюминиевого сплава 1420. ФММ, т. 94 (2002), №6. 2002. С. 88—98;
- 7 Petzold J. // Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications J. Magn. Mater., vol. 242-245, 2002, pp. 84—89.
- 8 G. Herzer Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Transactions on Magnetism, vol. 26, № 5, 1990, pp. 1397 — 1402.
- 9 Специальные стали: Учебник для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 1999. – 408 с.
- 10 Саррак В.И., Суворова С.О. Взаимодействие углерода с дефектами в мартенсите ФММ, 1968, т. 26, вып. 1, с. 147 – 156.
- 11 E. S. Davenport and E. C. Bain: Transformation of Austenite at Constant Sub-Critical Temperatures, Trans. AIME, 1930, vol. 90, pp. 117–144.

- 12 Krauss G. Thompson S.W. Ferritic microstructures in continuously cooled low- and ultralow-carbon steels//*ISIJ Ins.*,1995.Vol.35,№8.P.937-945
- 13 Sarikaya M, Thomas G, Steeds JW, Barnard SJ, Smith GDW. Solute element partitioning and austenite stabilization in steels. In: *Proceedings of an International Conference on Solid to Solid Phase Transformations*, ed. H.I Aaronson, Warrendale, PA: TMS; 1982. p. 1421-1425.
- 14 Эволюция фазового состава, дефектной структуры, внутренних напряжений и перераспределение углерода при отпуске литой конструкционной стали / Э.В. Козлов, Н.А. Попова, О.В. Кабанина, С.И. Климашин, В.Е. Громов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 177с.
- 15 Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч II. Деформация / М.А. Штремель. – М.: МИСИС, 1997. – 527 с
- 16 HIDENORI TERASAKI and YU-ICHI KOMIZO. Correlation Between the Microstructural Development of Bainitic Ferrite and the Characteristics of Martensite-Austenite Constituent // *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 44A, DECEMBER 2013*—5289.
- 17 Kurdumov G.V. and Sachs G. Über das Mechanismus der Stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik*. 1930, Vol. 64, iss. 5-6, pp. 325-343.
- 18 Nishiyama Z. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face centered cubic lattice to body centered cubic. *Science Reports of Tohoku Imperial University*. 1934. Vol. 23, pp. 637–634.
- 19 G. Wassermann, Einfluss der α - γ -Umwandlung eines irreversiblen Nickelstahls auf Kristallorientierung und Zugfestigkeit, *Arch. Eisenhüttenwes.* 1933 Vol. 6, pp. 347–351.
- 20 H.K.D.H. Bhadeshia and D.V. Edmonds. The Mechanism of Bainite Formation in Steels. *Acta Metallurgica*. Vol. 28. 1980. pp. 1265-1273.
- 21 Mehl R. F. The physics of hardenability. Mechanism and rate of decomposition from austenite / R. F. Mehl // *Hardenability of alloy steels : symposium held during the twentieth annual convention of American society for metals, Detroit,*

- octovber 17-21, 1938. – USA, 1939. – P. 1-55.
- 22 Reynolds W. T. A Summary of the present diffusionist views on bainite / W. T. Reynolds, H. I. Aaronson, G. Spanos // *Materials transactions / Japan institute of metals.* – 1991. – Vol. 32, № 8. – P. 737-743.
- 23 J. Epp, T. Hirsch, and C. Curfs, In situ X-Ray Diffraction Analysis of Carbon Partitioning During Quenching of Low Carbon Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, No. 7, pp. 2210–2217/
- 24 Калетин А.Ю., Калетина Ю.В. Эволюция структуры и свойств кремнистых сталей при фазовом переходе аустенит–бейнит // *Физика твёрдого тела.* — 2015. — вып. 57. — С. 56—61.
- 25 F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia Very Strong Bainite *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 8 (2004), pp. 251–257
- 26 E. Kozeschnik, H.K.D.H. Bhadeshia. Influence of Silicon on Cementite Precipitation in Steels. *Mater. Sci. Technol.* Vol. 24. 2008. pp. 343-347.
- 27 F.G. Caballero, H. Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, and C. Garcia-Mateo, Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels, *Mater. Sci. Technol.*, 28(2012), No. 1, p. 95.
- 28 C. Garcia-Mateo and F. G. Caballero, Role of retained austenite on tensile properties of steels with bainitic microstructures’, *Mater. Trans.*, 2005, 46, 1839–1846
- 29 Получение структуры нижнего бескарбидного бейнита в результате изотермической обработки сталей типа ХЗГЗМФС и ХНЗМФС / Ю. Н. Симонов [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2016. - № 2(728). - С. 4-13.
- 30 Donghwi Kim, Seok-Jae Lee, Bruno C. De Cooman, Microstructure of low C steel isothermally transformed in the Ms-Mf temperature range // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43, pp. 4967-4983.
- 31 D. QUIDORT and Y.J.M. BRECHET, “The role of carbon on the kinetics of bainite transformation in steels”, *Scripta Materialia.* Vol. 47. No. 9. 2002. 151-

- 156.
- 32 F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo // Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel // Acta Materialia 55 (2007) 381–390.
- 33 Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977, 238 с.
- 34 Клейнер Л.М., Толчина И.В., Шацов А.А., Пиликина Л.Д., Энтин Р.И. Высокопрочная свариваемая сталь с повышенной прокаливаемостью. Патент №2314361. Бюл.№1, 10.01.2008, Сталь, Патент №1790622 199
- 35 Андреев Ю.Г., Заркова Е.И., Намм С.Л., Хвалько В.Е. Рассеяние ориентировок мартенсита в крупном пакете псевдомонокристалла стали 37ХНЗА // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1989, №1, С. 107.
- 36 Штремель М.А., Андреев Ю.Г., Козлов Д.А. Строение и прочность пакетного мартенсита // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999,-№4.-С. 10-15.
- 37 Изотов В.И. Морфология и кристаллогеометрия реечного мартенсита // Физика металлов и металлостроение. – 1972. – № 1. – С. 123–132.
- 38 Андреев Ю.Г., Штремель М.А. Упаковка кристаллов мартенсита в псевдомонокристалле // ДАН СССР. - 1977. - Т. 237. - № 3. - С. 574-576.
- 39 Диффузионные процессы в стали [Электронный ресурс] // Центральный металлургический портал РФ [Официальный сайт]. URL: http://metallicheckiy-portal.ru/articles/chermet/fazovie_sostoyania/diffuzionnie_processi/2 (дата обращения 10.08.2015)
- 40 Объемное наноструктурирование низкоуглеродистых мартенситных сталей термическим воздействием [Текст] / И. В. Ряпосов, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2012. - № 9. - С. 9-14
- 41 Новиков И. И. Теория термической обработки металлов : учебник для вузов / И. И. Новиков. - Москва: Металлургия, 1986. 480 с.

- 42 Устиновщиков Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей / Ю.И. Устиновщиков, О.А. Банных. – М.: Наука, 1984. – 240 с.
- 43 Соколов Е.Н. Необратимая отпускная хрупкость конструкционных легированных сталей / Е.Н. Соколов, В.Д. Садовский // ФММ. – 1955. – Т. 1, вып. 2. – С. 359–361; 363–367.
- 44 Саррак В.И. Распад твердого раствора углерода и кинетика развития обратимой отпускной хрупкости хромо-марганцевой стали / В.И. Саррак, В.Р. Князева, Г.А. Филиппов // ФММ. – 1987. – Т. 63, вып. 6. – С. 1138–1144.
- 45 Клейнер Л.М., Ларинин Д.М., Спивак Л.В., Закирова М.Г., Шацов А.А. Фазовые превращения в сплаве 07Х3ГНМ // Вестник пермского государственного университета. Физика.–2009. –Вып.1 (27). –С.100-103.
- 46 Сюзева Е. Б. Отпуск конструкционных сталей со структурой низкоуглеродистого мартенсита: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.01. -Пермь, 2000. -16с. ББК: К222.104.365,0.
- 47 Долгоруков М. Ю. Охрупчивание при отпуске сталей со структурой низкоуглеродистого мартенсита / М. Ю. Долгоруков, Е. Б. Сюзева, Ю. Н. Симонов // Повышение качества изготовления и эксплуатационных характеристик деталей машин технологическими методами. - Пермь: Изд-во ПГТУ, 1998. - С. 24.
- 48 Конструкционная прочность низкоуглеродистой мартенситной стали 12Х2Г2НМФБ / Д. М. Ларинин, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010. - № 11. - С.34-38.
- 49 Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. М.: МИСИС, 1999. - 384 с.
- 50 Симонов Ю. Н. Структурные аспекты прочности и трещиностойкости низкоуглеродистых конструкционных сталей : автореф. дис. .. д-ра техн. наук : 05.02.01 / Ю. Н. Симонов. - Пермь: Изд-во ПГТУ, 2004. 30 с.

- 51 Клейнер Л.М, Ларинин Д.М., Спивак Л.В., Шацов А.А. Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – Вып.2. – С. 161–168.
- 52 Бернштейн М. Л. Отпуск стали / М. Л. Бернштейн, Л. М. Капуткина, С. Д. Прокошкин. - Москва: Изд-во МИСиС, 1997. 335 с.
- 53 Ларинин Д. М. Формирование структуры и повышение конструкционной прочности низкоуглеродистых мартенситных сталей : автореф. дис. .. канд. техн. наук : 05.16.01 / Д. М. Ларинин. - Нижний Новгород: Изд-во НГТУ, 2009.
- 54 Югай С. С., Клейнер Л. М., Шацов А. А., Митрохович Н. Н. Структурная наследственность низкоуглеродистых мартенситных сталей. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. - №12. – С. 24.
- 55 Коган Л.И., Энтин Р.И. Промежуточное превращение аустенита в углеродистой стали // ФММ. - 1961. - т. 12, вып. 2. - С. 204-207.
- 56 G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturyan, "Nature of axial ratio anomalies of the martensite lattice and mechanism of diffusionless transformation," Acta Metall. 23, 1077–1087 (1975).
- 57 Hehemann, R. F., Kinsman, K. R. & Aaronson, H. I. 1972 A debate on the bainite reaction. Metall. Trans. 3, 1077–1094.
- 58 P. Kolmskog et al., "Direct Observation that Bainite can Grow Below M-S," Metallurgical and Materials Transactions. A, vol. 43A, no. 13, s. 4984-4988, 2012.
- 59 H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels: Transformations, Microstructure and Properties, The Institute of Materials, London, UK, 2nd edition, 2001.
- 60 H.K.D.H. Bhadeshia. Displacements Caused by the Growth of Bainite Steels // The Banaras Metallurgist, Vol. 19, 2014. P. 1-7.
- 61 R. H. Goodenow, S. J. Matas, and R. F. Hehemann. Growth kinetics and the mechanism of the bainite transformation. Trans. Met. Soc. AIME, 227:651–

- 658, 1963.
- 62 B.J.P. Sandvik, H.P. Nevalainen. Structure-Property Relationships In Commercial Low- Alloy Bainitic-Austenitic Steel With High Strength, *Met. Tech.* June, 213-20 (1981).
- 63 Bhadeshia, H. K. D. H. 1981 A rationalisation of shear transformations in steels. *Acta Metall.* 29, 1117–1130.
- 64 P.G. Winchell, M. Cohen, The Strength of Martensite, *Trans. ASM*, Vol. 55, 1962, pp. 347-361.
- 65 H.L. Yakel, Crystal structure of stable and metastable iron-containing carbides, *International Metals Reviews* Vol. 30, 1985, pp. 17–40.
- 66 Sherman, D.H.; Cross, S.M.; Kim, S.; Grandjean, F.; Long, G.J.; Miller, M.K., Characterization of the Carbon and Retained Austenite Distributions in Martensitic Medium Carbon, High Silicon Steel, 2007, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, pp. 1698-1711.
- 67 OGURA, J., McMAHON, C.J. Jr., FENG, H.C., and VITEK, V. Structure-dependent intergranular segregation of phosphorus in austenite in a Ni-Cr steel. *Acta Metallurgica*, Vol. 26, 1978, pp. 1317-1330.
- 68 T. Ogura, T. Watanabe, S. Karashima, T. Masumoto, Dependence of phosphorus segregation on grain boundary crystallography in an Fe-Ni-Cr alloy, *Acta Metallurgica*, Vol. 35, 1987, pp. 1807-1814.
- 69 Cochardt a W, Schoek G, Wiedersich H (1955), 'Interaction between Dislocations and Interstitial Atoms in Body Centered Cubic Metals', *Acta Metallurgica*, 3, 533–537.
- 70 C.S. Roberts, Effect of Carbon on the Volume Fractions and Lattice Parameters of Retained Austenite and Martensite, *Trans. AIME*, Vol 197, 1953, p 203-204.
- 71 Клейнер Л. М., Шацов А. А., Ларинин Д. М. Низкоуглеродистые мартенситные стали: легирование и свойства // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2010. - N 11. - С. 29-34.
- 72 Коноплева Е.В., Энтин Р.И. и др. Термоциклическая обработка низкоуглеродистых сталей с закалкой из межкритического интервала

- температур // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1988. - № 8.
- 73 Клейнер Л.М., Шацов А.А. Конструкционные высокопрочные низкоуглеродистые стали мартенситного класса. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 303 с.
- 74 Клейнер Л. М. Свойства низкоуглеродистого легированного мартенсита / Клейнер Л. М., Коган Л. И., Энтин Р. И. // *ФММ*. – 1972. – Т. 33, вып. 4. – С. 824-830.
- 75 Низкоуглеродистые мартенситные стали / Р. И. Энтин [и др.] // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1977. - №3. – С. 114-120.
- 76 О связи кинетики гамма-альфа превращения с характеристиками самодиффузии // В. М. Голиков[и др.] // *ФММ*. – 1978. - №46, вып. 5. – С. 873-876.
- 77 Прочностные свойства низкоуглеродистой мартенситной стали 07Х3ГНМЮ / Р. И. Энтин [и др.] // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1982. - №4. – С. 86-90.
- 78 Мельников Н. П. Низкоуглеродистая мартенситная хромоникельмолибденовая сталь / Н. П. Мельников // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1983. - №2. – С. 112-119.
- 79 Заяц Л.Ц., Панов Д.О., Симонов Ю.Н. Диспергирование структуры сталей в условиях интенсивного термического воздействия. Часть 1. Выбор оптимальной системы легирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2010. – №11. – С.13-19.
- 80 Симонов, Ю.Н. Условия получения структуры пакетного мартенсита при замедленном охлаждении низкоуглеродистого аустенита // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 97, №5. – С. 77-81.
- 81 Клейнер Л. М., Шацов А. А. , Ряпосов И. В. , Ларинин Д. М. , Закирова М. Г. Сталь со структурой низкоуглеродистого мартенсита (Патент RU 2462532).

- 82 Особенности формирования структуры и свойств низкоуглеродистой мартенситной стали 12Х2Г2НМФТ / Фазовые и структурные превращения / А. П. Каменских, Л. Ц. Заяц, Л. М. Клейнер, Ю. Н. Симонов // *Металловедение и термическая обработка металлов* 2003 . – № 3 . – с. 10-12 .
- 83 Особенности технологии сварки легированной конструкционной стали марки 07Х3ГНМЮА / Деревянных А. Ю., Кокоулин Н. А., Коновалов А. Г., Дударев С. Е., Клейнер Л. М. // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение.* 2011. Т. 12. № 4. С. 35-40.
- 84 Золотаревский В.С. *Механические свойства металлов.* – М.: *Металлургия*, 1998. – 306 с.
- 85 Бокштейн С. З. *Строение и свойства металлических сплавов.* Москва. Изд-во «Металлургия», 1971 – 496 с.
- 86 Сб. «Dislocation Dynamics», Ed by Rosefield, McGraw-Hill Book, Co., N.Y., 1968, p. 431.
- 87 М. Г. Закирова, С. К. Гребеньков. Фазовые превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях с содержанием углерода до 0,29% // *Пермский государственный технический университет*, г. Пермь.
- 88 И. В. Ряпосов. Термоциклическая обработка низкоуглеродистых мартенситных сталей // *Пермский государственный технический университет*, г. Пермь.
- 89 Е. Г. Астафурова, Г. Г. Захарова, Е. В. Найденкин, С. В. Добаткин, Г. И. Рааб. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства низкоуглеродистой стали 10Г2ФТ// *Физика металлов и металловедение.* – 2010. – Т. 110. – №3 – С. 275.
- 90 В. Hutchinson, T. Siwecki, J. Komenda, J. Hagstrom, R. Lagneborg, J.-E. Hedin, and M. Gladh, New vanadium-microalloyed bainitic 700 MPa strip steel product // *Ironmaking and Steelmaking* 2014 Vol 41 №1.

- 91 Cleiton L. F. de Assis & Renato G. Jasinevicius & Alessandro R. Rodrigues, Micro end-milling of channels using ultrafine-grained low-carbon steel [Электронный ресурс] // Int J Adv Manuf Technol. Published online 06.11.2014. Springer-Verlag London 2014.
- 92 ZHEN-QING LIU, GORO MIYAMOTO, ZHI-GANG YANG, CHI ZHANG, and TADASHI FURUHARA, Carbon Enrichment in Austenite During Bainite Transformation in Fe-3Mn-C Alloy [Электронный ресурс] // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. Published online 21.01.2015.
- 93 B.B. HE and M.X. HUANG, Revealing the Intrinsic Nanohardness of Lath Martensite in Low Carbon Steel // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. 688—VOLUME 46A, FEBRUARY 2015.
- 94 F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, M.J. Santofimia, M.K. Miller, C. Garcia de Andresa, New experimental evidence on the incomplete transformation phenomenon in steel // Acta Materialia. – 2009. – №57. – С. 8 - 17.
- 95 В. И. Горынин, С. Ю. Кондратьев, М. И. Оленин, В. В. Рогожкин. Концепция карбидного конструирования сталей повышенной хладостойкости // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2014. - № 10. - С. 32-37.
- 96 Калетин А. Ю., Рыжков А. Г., Калетина Ю. В. Повышение ударной вязкости конструкционных сталей при образовании бескарбидного бейнита // Физика металлов и металловедение. - 2015. - Т. 116, № 1. - С. 114-120.
- 97 Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Захожева М.И. Особенности дефектной структуры и фазовых превращений в процессе больших пластических деформаций прокаткой метастабильной аустенитной стали // Перспективные материалы. – 2011. – № 12. – С. 290-294.
- 98 Yousef Mazaheri, Ahmad Kermanpur, Abbas Najafizadeh, NavidSaeidi, Development of a New Ultrafine/Nano Ferrite-Carbide Microstructure by Thermomechanical Processing [Электронный ресурс] // The Chinese Society

for Metals and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
<http://link.springer.com/journal/40195>.

- 99 Hardox HiTuf. General Product Description [Электронный ресурс] // SSAB AB [Официальный сайт]. URL: <http://www.ssab.com/ru/Products--Services/Products--Solutions/2/Hardox/Hardox-HiTuf/> (дата обращения: 09.03.2015)
- 100 Domex 960 Advanced High Strength Steel. General Product Description [Электронный ресурс] // SSAB AB [Официальный сайт]. URL: <http://www.ssab.com/ru/Brands/Domex/2/Domex-960/> (дата обращения: 09.03.2015).
- 101 19MnVS6 Product Specification [Электронный ресурс] // Ovako AB [Официальный сайт]. URL: http://www.ovako.com/steel_navigator/pdf/19MnVS6_English.pdf/ (дата обращения: 07.06.2015).
- 102 F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, S.S. Babu // Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel // *Acta Materialia* 56 (2008) 188–199.
- 103 HAO QU, GARY M. MICHAL, and ARTHUR H. HEUER. Third Generation 0,3 C-4,0 Mn Advanced High Strength Steels Through a Dual Stabilization Heat Treatment: Austenite Stabilization Through Paraequilibrium Carbon Partitioning // *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 45A, JUNE 2014*—2741
- 104 Принципы конструирования химического состава сталей для получения структуры нижнего бескарбидного бейнита при замедленном охлаждении / Ю. Н. Симонов [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2015. - № 7(721). - С. 20-28.
- 105 Влияние структуры высокопрочной конструкционной стали на ее трещиностойкость / Н. Г. Покровская, Л. И. Беляков, И.П. Жегина, Е. Ю. Григорьева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 1997. -№10.-С. 8-12 .

- 106 Митрохович Н. Н., Симонов Ю. Н., Клейнер Л. М., Швецов В. В. Технологичность и конструкционная прочность низкоуглеродистых сталей с мартенситной структурой: Учеб. пособие/Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2004. – 123 с.
- 107 Симонов Ю. Н. Основы физики и механики разрушения : учебное пособие для вузов / Ю. Н. Симонов, М. Н. Георгиев, М. Ю. Симонов. - Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. 202 с.
- 108 Структура низкоуглеродистого мартенсита и конструкционная прочность сталей / Л. М. Клейнер, А. А. Шацов, Д. М. Ларинин, М. Г. Закирова // Перспективные материалы. - 2011. - № 1. - С. 59-67.
- 109 А. Ю. Калетин, Ю. В. Калетина Повышение вязкости конструкционных сталей при образовании бескарбидного бейнита // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. т.16. №4. 2014г. С.
- 110 Tomita Y. Improved lower temperature fracture toughness of ultrahigh strength 4340 Steel through modified heat treatment // Metal. Trans. 1987. V. 18A. № 8. P. 1495–1501.
- 111 Формирование структуры и свойств низкоуглеродистой мартенситной стали 12Х2Г2НМФТ при закалке / Югай С. С., Клейнер Л. М., Шацов А. А., Митрохович Н. Н. // Физика металлов и материаловедение Т. 97. № 1. 2004 С. 107-112
- 112 С. А. Котречко, Ю. А. Мешков, Р. В. Телевич. Влияние размеров мартенситных пакетов и карбидных частиц на «хрупкую» прочность низкоуглеродистых мартенситных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006. - №9. – С. 20
- 113 Д. М. Ларинин, П. О. Быкова, В. А. Козвонин, Л. М. Клейнер, А. А. Шацов, А. И. Шкловский. Новые высокопрочные стали для современного машиностроения // Строительные и дорожные машины. - 2013. - № 11. - С. 35-38.
- 114 Алешин В.А., Гуревич Е.И., Есин В.И. Клейнер Л.М., Моисеев Г.П., Мокронос Е.Д., Толстиков Р.М. Способ изготовления прецизионной

- трубы (патент РФ № 2031964)
- 115 Клейнер Л.М., Пиликина Л.Д., Сулацков В.И., Горбунов Л.Н., Толчина И.В., Трегубов Л.В. Способ изготовления термоупрочненных заготовок насосных штанг (патент RU № 2117539)
- 116 Шацов А.А Порошковые элинвары // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - № 7. - 2008. - С. 38-43.
- 117 Мальцева Л. А., Шарапова В. А., Мальцева Т. В., Гладковский С. В., Левина А. В. Влияние легирования и термопластической обработки на фазовый состав и свойства коррозионно-стойких сталей с метастабильным аустенитом // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2011. - №11. – С. 17.
- 118 Бурханов Г. С., Дормидонтов А. Г., Миляев И. М. и др. Практика и дальнейшие перспективы промышленного использования высокопрочных наноструктурных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co [Электронный ресурс] // *Нанотехнологическое общество России [Официальный сайт].* URL: <http://www.ntsр.info/science/library/3201.htm> (дата обращения: 24.12.2014).
- 119 Кекало И. Б., Самарин Б. А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: *Металлургия*, 1989, 469 с.
- 120 Постоянные магниты: Справочник / А.Б. Альтман [и др.] ; ред. Ю.М. Пятин. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : *Энергия*, 1980. - 486 с.
- 121 Н. Kaneko, М. Номма, К. Nakamura, М. Okada, G. Thomas. Phase Diagram of Fe-Cr-Co Permanent Magnet System // *IEEE Trans. Magnetics*, Mag-13, pp. 1325-1327 (1977).
- 122 Kaneko H., Nomma M., Nakamura K. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system. *AIP Conference Proceedings "Magnetism and Magnetic Materials"*, 1971, no. 5, p. 1088-1092.
- 123 W. Köster and G. Hoffman: *Arch. Eisenhüttenw.*, 1959, vol. 30, p. 249.

- 124 Homma M., Okada M., Minowa T., Horikoshi E. Fe-Cr-Co permanent magnet alloys heat-treated in Ridge region of the miscibility Gap. *IEEE Trans. Magn.* - vol. MAG-17. - № 6. - 1981. - p.3473-3478.
- 125 S. Millman (Ed.), *A History of Engineering and Science in the Bell System, Physical Sciences (1925-1980)*, Bell Telephone Laboratories, Inc., 1983.
- 126 E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys," *Phil. Trans. Royal Soc. A240*, 599-642 (1948)
- 127 ZHEN, Liang; SUN, Xue yin; XU, Cheng yan; GAO, Run sheng; XU, Ren gen; QIN, Lu chang. Magnetic anisotropy in Fe-25Cr-12Co-1Si alloy induced by external magnetic field. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, Vol. 17, No. 2, 2007, p. 346-350.
- 128 Minowa T., Okada M., Homma M. Further studies of the miscibility gap in Fe-Cr-Co permanent magnet system // *IEEE Trans. on Magn.* 1980 V. 16. N. 3. P. 529 – 533.
- 129 Miller, M.K, Camus, P.P., Hetherington, M.G. Atomic level characterization of the morphology of phases in chromindur magnetic alloys // *Magnetic Materials: Microstructure and Properties*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. T. Suzuki, Y. Sugita, B. Clemens, K. Ouchi, and D. E. Laughlin, eds., MRS, Pittsburgh, PA (1991) 232, 59-64
- 130 S. Jin and G. Y. Chin, Fe-Cr-Co Magnets // *IEEE Trans. Magn.* MAG-23, 3187 (1987)
- 131 M. McCaig, Stability of chromium-iron-cobalt permanent magnet alloys // *IEEE Transactions on Magnetics* Vol. 11. 1975. p. 1443-1445.
- 132 Термическая обработка и магнитные свойства холоднодеформированного сплава 30X15K2MT / Э. Х. Жукова [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2014. - № 2. - С. 15-19.
- 133 Chien G.Y. *Frontis in materials technologis* // *Mater. sci. monographs.* 1985. №26. P. 428.
- 134 Borelius G. Kinetics of precipitation in supercooled solutions. – *T. Metals.* – 1951. – Vol. 3. – P. 477–484.

- 135 Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (фазовый распад с участием неустойчивых состояний) // Успехи физических наук. 1979. – 128. – 2. – С. 193-231.
- 136 Кан Р. Физическое металловедение - Вып. 2. - Пер. с англ. – Москва, Мир, 1968, - 491 с.
- 137 Загайтов А.И., Чалых А.Е. К вопросу о критериях спинодального механизма фазового распада // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские чтения. 1999, №2
- 138 Н. Канеко, М. Номма, К. Nakamura. AIP Conf. Proc., 5 (1972), p. 1088
- 139 Чуистов, К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах / К.В. Чуистов. - Киев : Наук. думка, 1975. 231с.
- 140 Миляев И.М., Миляев А.И., Юсупов В.С. О механизме формирования высококоэрцитивного состояния в наноструктурированных магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co и Fe-Ni-Al-Co-Cu // Металлы. - 2009. №3. - С. 83-86.
- 141 Исследование структурных изменений в сплаве Fe-Cr-Co на начальной стадии процесса формирования высококоэрцитивного состояния / Г.В. Сидорова, В.П. Корнеев, И.М. Миляев, Л.В. Коваленко, С.П. Ефименко // Металлы. - 1997. №6. С. 90-92.
- 142 Трошкина, В.А. Исследование процессов термообработки сплава типа ХК15 / В.А. Трошкина, Л.А. Кучеренко, А.Х. Абрамьян, И.М. Миляев, Л.А. Кавалерова // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1983. №7. С.111-115.
- 143 Е.З. Винтайкин, А.А. Баркляя, И.С. Беляцкая, В.М. Сахно. Тонкая структура магнито жестких сплавов Fe-Cr-Co // Физика металлов и металловедение. - 1977. т.43. вып. 4. - С. 734-742.
- 144 Пат. 4.194.932 США : МКИ H01F 1/04, НКИ 148/102. Fe-Cr-Co permanent magnetic alloys and method of production thereof / Iwata M. ; заявл. 07.02.1978 ; опубл. 25.03.1980.
- 145 Пруцков М. Е., Миляев И. М., Юсупов В. С., Миляев А. И. Влияние

- термической обработки на формирование магнитных гистерезисных свойств Fe-Cr-Co магнитотвердого сплава // Физика и химия обработки материалов. - 2011. - №3. - С. 38-43.
- 146 Химушин Ф. Ф., Нержавеющие стали, 2 изд., М., 1967; Материалы в машиностроении. Справочник, т. 3, М., 1968
- 147 Бабаков А. А., Приданцев М. В., Коррозионностойкие стали и сплавы, М., 1971
- 148 Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1, 2 / Э. Гуд-ремонт; пер с нем. – М.: Металлургиздат, 1959. – 1658 с.
- 149 Кутын А. Б., Забильский В. В. Структура, свойства и разрушение конструкционных сталей. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - 370 с.- 150 экз. - ISBN 5-7691-1570-X.
- 150 E. Jara, J. Starzynski and S. M. Dubiel, "Moessbauer effect study of a s-phase formation in Fe-45%Cr alloy", J. Phys. F, 12 (1982) L159
- 151 О кинетике образования сигма-фазы в магнитотвердых сплавах системы Fe-Cr-Co / И. М. Миляев [и др.] // Металлы. - 2010. - N 6. - С.73-76. - Библиогр.: с. 76 (3 назв.) . - ISSN 0869-5733.
- 152 Green M.L., Sherwood R.C. and Wong C.C. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5-25 wt. % Co. Journal of Applied Physics, 1982, v. 53, no. 3, p. 2398-2400.
- 153 Шацов А.А. Порошковые материалы системы железо-хром-кобальт // Металловедение и термическая обработка металлов. - № 4. - 2004. - С. 17 - 20.
- 154 Шацов А.А. Способ изготовления магнитов из порошковых материалов на основе системы железо-хром-кобальт. Патент РФ 2 334 589. VRB B22F 3/12. Заявл. 11.10.2006 г., опубл. 20.04.2008 г.
- 155 Пещеренко С.Н. Взаимная диффузия в структурно-неоднородных материалах, полученных методом порошковой металлургии. Автореферат диссертации док. ф.-м.н. Пермь, ПГУ, 1998 - 26 с.

- 156 Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н. Гомогенизация концентрационно-неоднородных материалов // Физика металлов и металловедение. - 1985. - Т.59, № 3.- С. 539-549.
- 157 Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства Fe-Cr-Co порошкового сплава / М. И. Алымов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. - 2011. - N 3. - С. 34-38 . - ISSN 0015- 3214
- 158 Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М. Магнитные гистерезисные свойства Fe-26Cr-16Co порошковых магнитотвердых сплавов. Письма о материалах т. 4 №1 (2014) 59-61
- 159 Федорченко И. М., Францевич И. Н., Радомысльский И. Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник. Киев: Наук. Думка, 1985, 624 с.
- 160 Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск, Наука, 1991.- 184 с.
- 161 Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н. Шацов А.А. Диффузионная гомогенизация порошковых материалов системы Fe-Ni-Cr-Mo // Известия вузов. Черная металлургия.- 1987. - № 9.- С. 65-68.
- 162 Carbonyl Iron Powder: Its production and New Developments // Metal Powder Report. – 1990. - №2. - P. 117-119.
- 163 Шацов А.А., Латыпов М.Г. Гомогенизация концентрационно-неоднородных трипсталей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. - № 12. - С. 28-31.
- 164 Анциферов В.Н., Боброва С.Н., Шацов А.А. Структура и свойства механически легированной стали ПК50Н2М // Порошковая металлургия. - 1998. - № 3-4. - С. 30-35.
- 165 Оглезнева С.А. Диффузия и активация спекания в сплаве из порошков микроразмерного железа и наноразмерного никеля // Металлы. - 2010. - № 1. - С. 68-73.
- 166 Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Крашенинин В.А. Стали, легированные наноразмерными порошками // Конструкции из композиционных

- материалов, - 2006. - № 4. - С. 110-114.
- 167 Катанов С.М., Шацов А.А. Метастабильные псевдосплавы сталь-медь с твердосплавным упрочнением // Перспективные материалы, - 2008. - №6, Часть 2. - С. 308-311.
- 168 Шацов А.А. Особенности структуры метастабильных псевдосплавов «сталь-медь» // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. - N 6. - 2007. - С. 21- 24.
- 169 Патент США № 298806. Sintered magnetic alloy and method of production / Adams E., Hubbard W.M.
- 170 Патент США № 4601876, МКИ С22 С 32/00, 1986.
- 171 Ряпосов И. В., Шацов А. А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками // Перспективные материалы. - № 1. - 2009. - С. 57-61.
- 172 Szymura S., Sojka L. The effect of silicon on the structure and properties of Fe-Cr-Co permanent magnet alloys. J. of Magn. and Mag. Mat. - № 53. - 1986.- p.379-389.
- 173 A. Higuchi, M. Kamiya, K. Suzuki, Proceedings 3rd European Conference on Hard Magnetic Materials, Amsterdam, 1974, p. 201.
- 174 H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura and M. Miura, IEEE Trans. Mag. 8 (1972) 347.
- 175 Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочное издание. М.: Металлургия, 1986, 440 с.
- 176 Определение сигма-фазы в двухфазной нержавеющей стали с 22% Cr электрохимическим методом. С.И. Кристины [и др.] // Электрохимия. - 2010. т.46. №10. - С. 1168-1175.
- 177 Миляев И. М. Способ термической обработки деформируемых магнитотвердых сплавов на основе системы железо-хром-кобальт. Патент

РФ 2 495 140. Заявл. 30.07.2012 г., опубл. 10.10.2013 г.

- 178 S. M. Dubiel and B. F. O. Costa. Intermediate Phases in the σ -Phase Transitions the Fe-Cr System Phys. Rev. B: Condens. Matter 47, 12257–12259 (1993).
- 179 Costa, B. F. O., Le, C. G., and Ayres, C. N. (2001). Study of alpha–sigma phase transformation in mechanically alloyed Fe–Cr–Sn alloys. phys. stat. sol. Vol. 183, No. 2, pp. 235–250.
- 180 F.B. Waanders and S.W. Vorster, 1998, The influence of Mo on the formation of sigma-phase in Fe-Cr alloys, Hyperfine Interactions 112 No 1-4, 139-142.
- 181 F.B. Waanders, S.W. Vorster and H. Pollak, 1999, Temperature dependence of sigma-phase formation in Fe-Cr-Mo-alloys, Hyperfine Interactions C4 (1999) 121-124.
- 182 И.В. Чередниченко, Р.И. Малинина, В.С. Шубаков, А.С. Перминов, В.П. Менушенков, Э.Х. Динисламова. Влияние содержания молибдена и термомагнитной обработки на структуру и магнитные свойства магнитотвердых Fe-Cr-Co сплавов. // Физика и химия обработки материалов. 2011. №3. С.78-86.
- 183 Чередниченко И. В., Шубаков В. С., Малинина Р. И., Перминов А. С., Менушенков В. П. Формирование структуры высококоэрцитивного состояния в сплавах Fe – Cr – Co – Mo // Сталь. - 2010. - №3. - С. 101-104.
- 184 Беляцкая И.С., Сухарева Е.А. «Магнитные свойства и структура монокристаллов сплава Fe-23% Cr-15% Co-5% Mo». Физика металлов и металловедение, 1981, т.51, №4, 736-743.
- 185 Попова Л. Е. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана : справочник термиста / Л. Е. Попова, А. А. Попов. - Москва: Металлургия, 1991. 502 с.
- 186 Горелик С. С., Добаткин С. В., Капуткина Л. М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
- 187 Металловедение и термическая обработка стали, справочник под ред. Бернштейна М. Л и А. Г. Рахштадта. Москва «Металлургия» 1983.

- 188 Горелик С. С, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд. доп. и перераб. — М.: МИСИС-, 1994. —328 с.
- 189 Л.И.Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физ.-мат. лит. 1961, 684 с.
- 190 Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. — М.: Metallurgy, 1976. — 272 с.
- 191 Блантер М.Е. Теория термической обработки. М.: Metallurgy. 1984. 328 с.
- 192 Термическая обработка в машиностроении. Справочник / Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта.-М.: Машиностроение, 1980.-783 с.
- 193 Композиционные материалы. в 8-ми томах. Т.1. Поверхности раздела в металлических композитах : пер. с англ. / ред. Л. Браутман, Р. Крок, А. Меткалф . — М. : Мир, 1978 . — 438 с.
- 194 T. Y. Hsu (Xu Zuyao). Carbon Diffusion and Kinetics During the Lath Martensite Formation // JOURNAL DE PHYSIQUE IV. Vol. 5. dec. 1995. S. 351-354.
- 195 Кашенко М.П., Чащина В.Г. Зависимость температуры начала $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситного превращения от размера зерна // Физическая мезомеханика. №13. 2010г. С. 37-45.
- 196 Диаграммы состояния двойных систем на основе железа : справочник: пер. с англ. / О. Кубашевски . — М. : Metallurgy, 1985 . — 183 с.
- 197 Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор / Справочник. — М.: Metallurgy, 1990. — 320 с.
- 198 Диффузия в металлах : Учеб. пособие / Б. С. Бокштейн. - М. : Metallurgy, 1978. - 248 с.
- 199 Belli Y. Okada M., Thomas G. Microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co alloys // IEEE Trans. Magn. 1978. V. 6. N. 31. P. 2049–2051.
- 200 Chin G.Y. New Magnetic Alloys // Science. 1980. N. 208 (4446). P. 888–894.

- 201 O. A. Ushakova, E. H. Dinislamova, M. V. Gorshenkov and D. G. Zhukov // Structure and magnetic properties of Fe–Cr–Co nanocrystalline alloys for permanent magnets. *J. Alloy. Compd.* 586 (2014) S291-S293.
- 202 Sun, X.Y., Xu, C.Y., Zhen, L., Lu, L.X., Qin, L.-C., Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co-1Si alloy under a 100 kOe magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2006, 306: 69-72.
- 203 Миляев И.М., Юсупов В.С., Миляев А.И. О концепции самоорганизации высококоординативного состояния в магнитотвердых сплавах AlNiCo и FeCrCo // *Евразийский союз ученых. Химические науки.*, 2014., № 4., С. 129-131.
- 204 Ряпосов И. В., Шацов А. А. Концентрационно-неоднородные гребневые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co // *Перспективные материалы.* — 2013. № 2. - С. 69-73.
- 205 Стельмашок С.И., Миляев И.М., Юсупов В.С., Миляев А.И. Магнитные и механические свойства магнитотвердых сплавов 30X21K3M и 30X20K2M2B // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2016. - № 10 (736). - С. 42-48.
- 206 Рогинский В. Д., Юрманов С. Ю., Денисов Р. А. Твердотельный волновой гироскоп (Патент RU 123937).
- 207 Виноградов А. Б. Векторное управление электроприводами переменного тока / ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина».– Иваново: Изд-во ИГЭУ, 2008.– 298 с.
- 208 Горобец Н.М. Исследование современных сервоприводов на базе синхронного двигателя с постоянными магнитами. [Электронный ресурс]. — Донецкий национальный технический университет – [Офиц. сайт]. URL: <http://masters.donntu.org/2009/eltf/gorobets/report/index.htm> (дата обращения 14.05.2017).