



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251102

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 22 C 38/02

(22) Přihlášeno 28 12 82
(21) PV 9849-82

(40) Zveřejněno 13 11 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)

Autor vynálezu

HORKÝ PAVEL RNDr., PÁČL PETR ing., FRÝDEK MÍSTEK

(54) Nitridovaná a tepelně zpracovaná křemíková ocel a způsob její výroby

Nitridovaná a tepelně zpracovaná křemíková ocel ve tvaru plechu nebo pásu, s účinně brzděným růstem zrna, obsahující 1,0 až 7,0 % hmotností křemíku, 0,005 až 0,5 % hmotností dusíku, zbytek železo a nezbytné nečistoty, jejíž polykrystalická struktura je tvořena zrny feritu alfa a sekundárními částicemi obsahujícími křemík a dusík a majícími tvar plochých konkávních útvarů, ležících svojí největší plochou v hranici zrna. Způsob výroby této oceli, spočívající v kombinaci nitridace oceli za teplot nižších než 600 °C a tepelného zpracování na teplotě vyšší než 600 °C.

Obr. 3



Vynález se týká nitridované a tepelně zpracované křemíkové oceli ve tvaru plechu nebo pásu, s účinně brzděným růstem zrna do vysokých teplot a postupu její výroby. Ocel lze využít k výrobě orientovaných křemíkových plechů pro elektrotechniku.

Při žhání polykrystalických slitin železa a 1,0 až 7,0 % hmotnosti křemíku na teplotu nad 650 °C dochází k růstu zrna, který je důsledkem přirozeného snižování volné energie celé soustavy. Pro docílení stability struktury za těchto teplot je nezbytné, aby růst zrna byl brzděn. Nejčastěji se k tomu využívá sekundárních fází - vměstků a precipitátů obsažených v materiálu. Sekundární fáze svojí přítomností brání pohybu hranic zrn a inhibují tak normální růst zrna v oceli, proto se také nazývají inhibitory růstu zrna. Např. při výrobě orientovaných křemíkových plechů pro elektrotechniku je účinné brzdění normálního růstu zrna až do teplot počátku sekundární rekrytalizace základní podmínkou vzniku požadované textury.

Obecně je známo mnoho různých postupů pro získání struktury obsahující sekundární částice jako inhibitory. Nejčastěji již výchozí ocel obsahuje prvky schopné tvořit sekundární fáze a tato ocel se pak zpracovává tvářením a žháním tak, aby došlo k precipitačnímu vyloučení částic těchto fází o optimální velikosti a hustotě. Stejný postup je využíván také při výrobě orientovaných křemíkových plechů pro elektrotechniku. Jiné způsoby využívají syčení oceli různými prvky difusí v tuhém stavu, kdy tento prvek s prvky obsaženými v oceli tvoří sekundární fáze. Např. pro křemíkové oceli je tento způsob inhibice růstu zrna používán ve formě syčení oceli sírou za vzniku sulfidů manganu a železa.

Nevýhodou dosud všech známých křemíkových ocelí s polykrystalickou strukturou ve tvaru plechu nebo pásu, s brzděným růstem zrna, a postupů jejich výroby je skutečnost, že inhibitory připravené výše uvedenými postupy jsou v základní polykrystalické struktuře rozloženy poměrně homogenně a mají konvexní tvar. Je totiž známo, že inhibiční účinnost částic sekundární fáze roste s jejich hustotou na hranicích zrn a dále roste s růstem délky křivky kontaktu částice s hranicí. Jinak řečeno, představíme-li si částici v hranici zrna, pak plocha řezu částice rovinou hranice musí mít co nejdelší obvod respektive poměr obvodu k ploše, aby inhibiční účinek byl co největší. Je tedy zřejmé, že konvexní částice (jako koule, hranol, krychle aj.) mající konvexní křivku kontaktu s hranicí (jako kružnici, trojúhelník, čtyřúhelník aj.) mají menší inhibiční účinky než částice konkávní, mající konkávní křivku kontaktu s hranicí.

Není však dosud znám postup, který by umožňoval získat strukturu s inhibičními částicemi konkávního tvaru na hranicích zrn v regulovaném množství, navíc až dodatečně po získání nejhodnější polykrystalické struktury, definované např. velikostí zrna.

Uvedené nevýhody odstraňuje nitridovaná a tepelně zpracovaná křemíková ocel ve tvaru plechu nebo pásu o tloušťce do 3,0 mm, obsahující 1,0 až 7,0 % hmotnosti křemíku, 0,005 až 0,5 % hmotnosti dusíku, zbytek železo a nezbytné nečistoty dané způsobem výroby, jejíž polykrystalická struktura je tvořena feritem alfa a sekundárními fázemi, podle vynálezu jehož podstatou je, že sekundární fáze tvořené sloučeninami křemíku a dusíku jsou ve tvaru plochých konkávních útvarů, ležících svojí největší plochou v hranici zrna. Tato struktura se získá postupem podle vynálezu, který spočívá v tom, že ocelový plech nebo pás o tloušťce do 3,0 mm, obsahující 1,0 až 7,0 % hmotnosti křemíku, železo a nezbytné nečistoty se nitriduje za teplot 350 až 600 °C po dobu nejméně 1 minuty a poté žháná za teploty 600 až 1 300 °C po dobu nejméně 1 sekundy.

Pokud se týká složení výchozí oceli, je obsah křemíku omezen na rozmezí 1,0 až 7,0 % hmotností. Při nižším obsahu křemíku se již nezíská požadovaná struktura a kromě toho nižší ani vyšší obsah křemíku nemá již z technického hlediska význam. Ostatní doprovodné prvky nemají na podstatu řešení žádný vliv, zejména pokud jsou přítomny v nízkých obsazích jako obvyklé doprovodné nečistoty, neboť sekundární fáze vznikající nitridací obsahují v podstatě kromě dusíku jen křemík a tedy jen přítomnost křemíku je pro jejich vznik nezbytná.

Obsah dusíku ve výchozí oceli není nijak omezen, je však známo, že při ocelářském pochodu je obtížné dosáhnout obsah dusíku nižší než 0,002 a vyšší než 0,012 hmotnostních procent, pokud nejsou do oceli přidávány nitridotvorné prvky tvořící stabilní nitridy, jako vanad, titan, zirkonium a podobně. Je rovněž zřejmé, že ve výchozí oceli mohou být přítomny také sekundární fáze, tvořené doprovodnými prvky a nečistotami, jako zejména karbidy, nitridy, sulfidy a oxidy. Rovněž přítomnost těchto fází nemá vliv na podstatu řešení a není tedy žádný důvod jejich obsah nějak omezovat.

K vymezení podmínek nitridace podle vynálezu vedly výsledky prováděných zkoušek. Bylo zjištěno, že jedině nízkoteplotní nitridací za teplot 350 až 600 °C lze dosáhnout přednostní difúze dusíku po hranicích zrn poměrně rovnoměrně v celé tloušťce plechu nebo pásu. Bylo zjištěno, že bezprostředně po primární rekrystalizaci stačí k měřitelné nitridaci za teplot blízkých se 600 °C již 1 minuta a proto byla tato doba stanovena jako minimální doba nitridace. Nitridační prostředí může být fáze pevné, kapalné nebo plynné, aniž by to mělo vliv na podstatu řešení. Musí být pouze splněna podmínka, aby nitridační prostředí bylo dostatečně intenzivním zdrojem atomárního dusíku.

Během nízkoteplotní nitridace podle vynálezu vznikají přednostně po hranicích zrn amorfní nitridy křemíku ve formě velmi tenkých obálek. Nejsou však teplotně stabilní a nemohou tedy plnit úlohu inhibitoru normálního růstu zrna. Avšak krátkodobým ohřevem na teplotu nad 600 °C dochází k jejich transformaci na stabilnější krystalický nitrid křemíku, mající tvar plochých a konkávních útvarů, který je již teplotně stabilní do vysokých teplot a je velmi účinným inhibitorem.

Proto v postupu podle vynálezu je následně po nitridaci zařazeno tepelné zpracování v intervalu teplot 600 až 1 300 °C po dobu nejméně 1 sekundy. Bylo zjištěno, že tato minimální doba je dostatečná při teplotách blízkých se 1 300 °C, zatímco při nižších teplotách vyžaduje transformace delší dobu, při teplotách okolo 900 °C asi 1 minutu a při teplotách okolo 650 °C asi 1 hodinu. Delší doba žíhání, než je nezbytně nutná pro transformaci alespoň části nízkoteplotního amorfního nitridu křemíku na teplotně stabilnější krystalický nitrid křemíku může vést za určitých podmínek k opětovnému rozpouštění krystalického nitridu křemíku, k postupné denitraci materiálu doprovázené postupným růstem zrna. Tyto konkrétní podmínky závisí na tloušťce plechu, teplotě a době žíhání, okolním prostředí a rychlosti povrchových reakcí na rozhraní kov-prostředí.

K rychlejšímu rozpouštění dochází za vyšších teplot žíhání tenšího plechu v denitridačním prostředí. Je obtížné pro všechny kombinace žíhacích podmínek stanovit přesně dobu, za kterou rozpouštění nitridů, denitridace a růst zrna nastane. Je však zřejmé, že k tomu dochází vždy až poté, kdy dojde k transformaci amorfního nitridu křemíku na krystalický, jinými slovy vždy nejprve dojde ke vzniku struktury podle vynálezu. Je také zřejmé, že účinku vynálezu tj. brzdění růstu zrna je dosaženo vždy bez ohledu na dobu žíhání, neboť porovnáme-li růst zrna plechu zpracovaného postupem podle vynálezu s růstem zrna plechu nezpracovaného zjistíme, že pomaleji roste zrno v plechu zpracovaném podle vynálezu.

Množství částic inhibitorů vzniklých postupem podle vynálezu závisí na množství dusíku, dodaného nitridací, tj. závisí na podmínkách nitridace. Účinek podle vynálezu, tj. měřitelné zpomalení růstu zrna, se projeví již při zvýšení obsahu dusíku o několik tisícín % hmotnosti. Vyšší obsah dusíku než 0,5 % hmotnosti již nemá praktický význam, proto omezujeme obsah dusíku v plechu podle vynálezu na 0,005 až 0,5 hmotnostních procent.

Postup podle vynálezu je nejlépe patrný z následujícího příkladu. Jako výchozí a současně srovnávací materiál se použije plech z křemíkové oceli tloušťky 0,3 mm o složení v % hmotnosti 2,95 % křemíku, 0,05 % manganu, 0,022 % síry, 0,001 % hliníku, 0,003 % uhlíku, 0,000 4 % dusíku, 0,003 % kyslíku a další nečistoty ve stopách. Plech má feritickou polykrystalickou strukturu se střední velikostí zrna 0,025 mm. Tento plech se zpracuje postupem podle vynálezu.

Nitridace se provede při teplotě 550°C po dobu 80 minut v atmosféře 85 % dusíku + 5 % vodíku + 10 % amoniaku. Chemickou analýzou se stanoví obsah dusíku po nitridaci 0,03 % hmotnosti. Elektronovým mikroskopem lze na hranicích zrn pozorovat tenké filmy amorfního nitridu křemíku. Pak se plech žihá na teplotu 970°C po dobu 1 minuty v atmosféře dusíku. V plechu se elektronovým mikroskopem pozorují na hranicích zrn konkávní útvary krystalického nitridu křemíku, což je dokumentováno na obrázku 3.

Tento je překreslen z fotografie pořízené při zvětšení 20 000 krát z extrakční repliky z plochy hranice zrna. Plocha obrázku je totožná s rovinou zrna. Z obrázku 3 je zřejmý z hlediska brzdění růstu zrna vysoce účinný konkávní tvar částic inhibitorů. Inhibiční účinky takto vzniklé struktury jsou dokumentovány v grafech č. 1 a 2. Na ose x grafu č. 1 je teplota žihání ve $^{\circ}\text{C}$ při konstantní době žihání 1 minuta, na ose y je střední rozměr zrna v mm.

Z grafu je zřejmé, že růst zrna plechu zpracovaného podle vynálezu je prakticky zcela zablokován do teploty $1\ 300^{\circ}\text{C}$, zatímco velikost zrna nezpracovaného srovnávacího materiálu vzrostla čtyřicetinásobně. Na ose x grafu č. 2 je doba žihání při konstantní teplotě žihání $1\ 000^{\circ}\text{C}$, na ose y je střední rozměr zrna v mm.

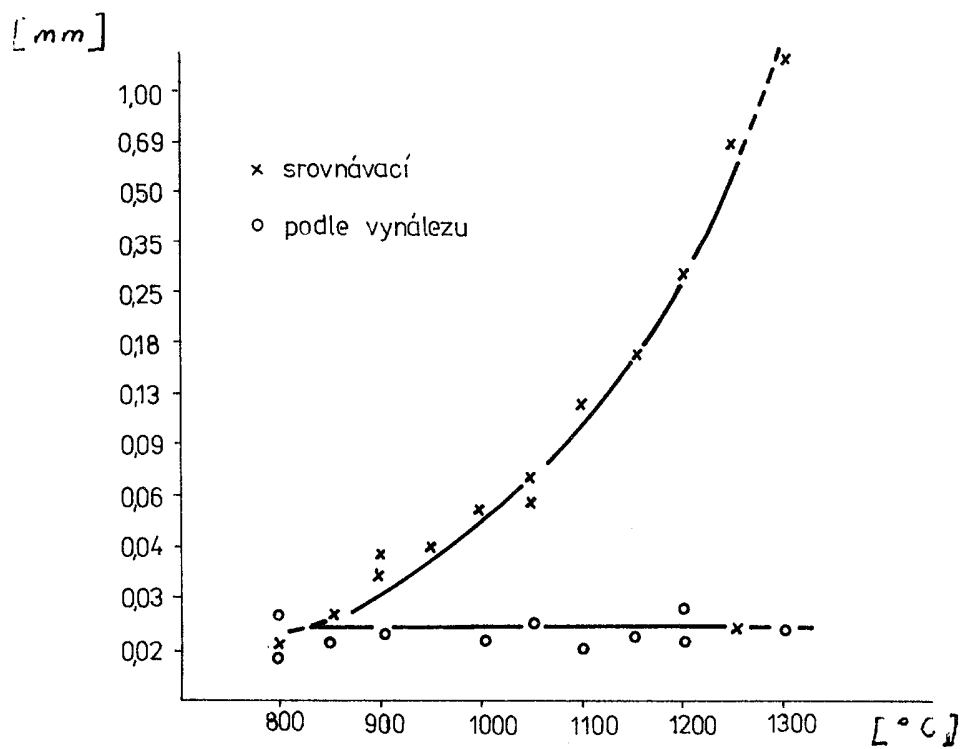
Z obrázku je zřejmé, že růst zrna plechu zpracovaného podle vynálezu je zcela zablokován po době 60 minut, zatímco velikost zrna nezpracovaného srovnávacího materiálu vzrostla desetinásobně.

Oba uvedené grafy dokumentují inhibiční účinky konkávních útvarů nitridů křemíku po hranicích zrn v nitridované a tepelně zpracované oceli podle vynálezu. Vysokou stabilitu polykrystalické struktury v materiálu vyrobeném podle vynálezu lze s výhodou využít např. při výrobě orientovaných křemíkových plechů nebo pásů pro elektrotechniku. Tzv. Gossova textura těchto plechů vzniká při sekundární rekrystalizaci za teplot nad 800°C . Základní podmínkou pro vývoj sekundárně rekrystalizované struktury je zabrzdění normálního růstu zrna až do počátku sekundární rekrystalizace. Protože regulace množství a teplotní stability inhibičních částic známými postupy je obtížné a nedosáhne se vždy žádané inhibice normálního růstu zrna, lze využít tento vynález k dodatečnému zvýšení inhibice a tím ke zlepšení průběhu sekundární rekrystalizace a konečných magnetických vlastností.

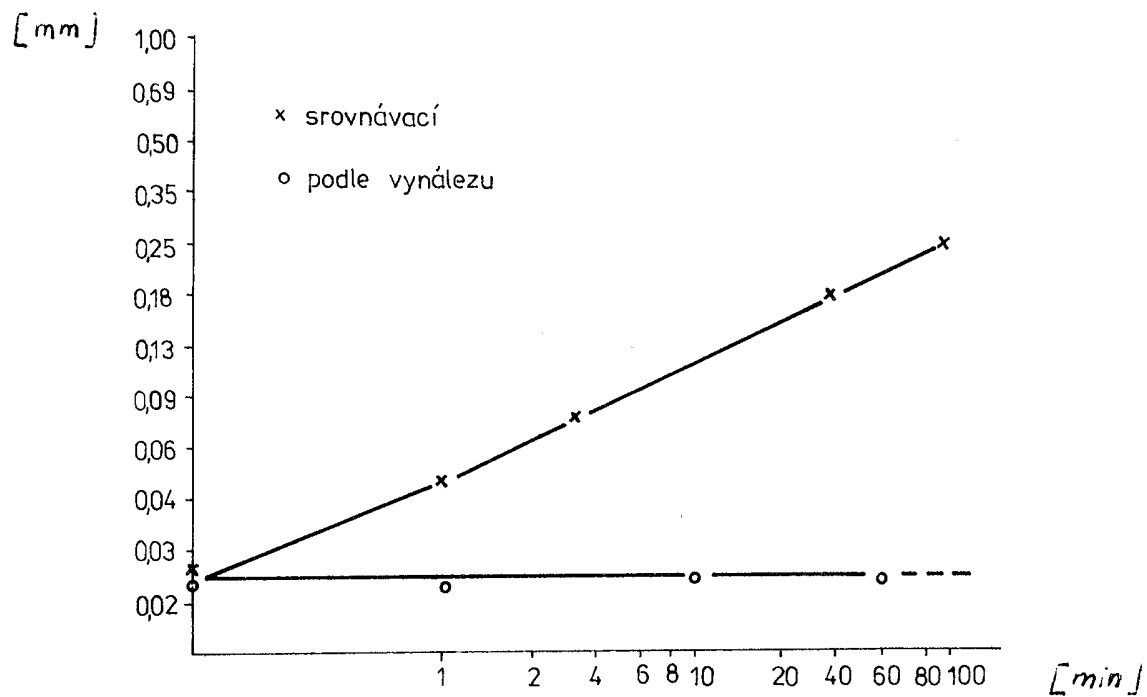
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Nitridovaná a tepelně zpracovaná křemíková ocel ve tvaru plechu nebo pásu o tloušťce do 3,0 mm, obsahující 1,0 až 7,0 % hmotnosti křemíku, 0,005 až 0,5 % hmotnosti dusíku, zbytek železo a nezbytné doprovodné nečistoty, jejíž polykrystalická struktura je tvořena zrny feritu alfa a sekundárními fázemi, vyznačená tím, že sekundární nitridické fáze, tvořené sloučeninami křemíku a dusíku, jsou ve tvaru plochých konkávních útvarů, ležících svojí největší plochou v hranici zrna.

2. Způsob výroby oceli podle bodu 1, vyznačený tím, že ocel ve tvaru plechu nebo pásu o tloušťce do 3,0 mm, obsahující 1,0 až 7,0 hmotnostních procent křemíku, zbytek železo a nezbytné doprovodné nečistoty, se nitriduje za teploty 350 až 600°C po dobu nejméně 1 minuty, načež se žihá na teplotě 600 až $1\ 300^{\circ}\text{C}$ po dobu nejméně 1 sekundy.



Obr. 1



Obr. 2

251102



Obr. 3