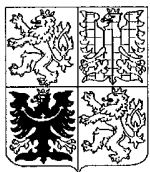


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.07.1997**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.03.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/RM000146**
(33) Země priority: **IT**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/EP97/04088**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/41659**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3251

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 21 D 8/12

C 22 C 38/20

C 22 C 38/02

(71) Přihlašovatel:
ACCIAI SPECIALI TERNI S. P. A., Terni, IT;

(72) Původce:
Cicale' Stefano, Rome, IT;
Fortunati Stefano, Ardea, IT;
Abbruzzese Giuseppe, Montecastrilli, IT;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob řízení inhibice při výrobě ocelových
plechů**

(57) Anotace:

Způsob řízení inhibice růstu částic při výrobě ocelových plechů s orientovanými částicemi spočívá v tom, že se a) kontinuálně odlévá křemíková ocel s obsahem mědi 800 až 1800 ppm, obsahem uhlíku 50 až 550 ppm a obsahem hliníku 250 až 350 ppm, b) kontinuálně odlitá ocel se zahřeje na teplotu 1150 až 1320 °C a válcuje se za horka, načež se c) pás oceli rychle uvede na teplotu 1100 až 1150 °C, zchladí se na 850 až 950 °C, na této teplotě se udržuje 30 až 100 sekund a pak se zchladí až na 550 až 850 °C za vzniku pásu, jehož účinná inhibice růstu částic I_z je v rozmezí 400 až 1300 cm⁻¹.

Způsob řízení inhibice při výrobě ocelových plechů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu řízení inhibice při výrobě ocelových plechů s orientovanými částicemi pro použití v elektrotechnice. Jde o postup, při němž je možno řízením obsahu mědi, hliníku a uhlíku s řízením typu a množství vysrážené druhé fáze při válcování pásu za horka dosáhnout optimální velikosti částic v průběhu oduhličení a určitého stupně inhibice, takže při následném zpracování při vysokých teplotách dochází k přímému vysrážení hliníku ve formě nitridu difuzí dusíku, čímž dojde také k řízení orientace částic ve výsledném produktu.

Dosavadní stav techniky

Křemíkové oceli s orientovanými částicemi pro použití jako magnety se obvykle zařazují do dvou skupin, které se od sebe liší hodnotou indukce, vyvolané magnetickým polem 800 As/m, označované jako B800. Běžné oceli tohoto typu mají hodnotu B800 nižší než 1890 mT, kdežto oceli s dokonale orientovanými částicemi mají hodnotu B800 vyšší než 1900mT. Další rozdělení na podskupiny závisí na tzv. "ztrátách jádra", vyjádřených ve W/kg.

Běžné oceli s orientovanými částicemi, užívané přibližně od roku 1930 a oceli se superorientovanými částicemi s vyšší permeabilitou, užívané přibližně od druhé poloviny 60.let se v podstatě užívají pro výrobu jader elektrických transformátorů, kde výhoda superorientované oceli spočívá zejména v její vyšší permeabilitě, která dovoluje použít nižší rozměry jader, přičemž současně dochází k nižším ztrátám a tedy k úsporám energie.

Permeabilita plechů závisí na orientaci krystalků v krychlové mřížce železa nebo na orientaci částic. Jedna z hran musí být rovnoběžná se směrem válcování nebo navíjení. Při použití určitých inhibitorů ve formě sraženin, označova-
ných také jako "druhá fáze" vhodného rozměru a distribuce je
možno snížit pohyblivost hranic krystalků nebo částic a také
snížit selektivní růst krystalků s požadovanou orientací. Čím
vyšší je teplota rozpouštění uvedených sraženin v oceli, tím
lepší je orientace částic a tím také magnetické vlastnosti
výsledného produktu. Nejpoužívanějšími inhibitory pro oceli s
orientovanými částicemi jsou sirník manganu a/nebo selenid
manganu, kdežto sraženiny s obsahem dusíku, vázaného na hli-
ník, obvykle pro jednoduchost označované jako nitridy hliníku
jsou nejužívanějšími inhibitory pro oceli se superorientova-
nými částicemi.

Avšak v případě, že se vyrábí plech z oceli s orien-
tovanými částicemi nebo se superorientovanými částicemi, do-
chází v průběhu tuhnutí oceli a jejího dalšího chlazení k
vysrážení druhé fáze ve formě hrubších částic, které jsou pro
požadovaný účel nepoužitelné. Druhou fází je tedy nezbytné
rozpustit a znovu vysrážet ve správné formě a udržovat v této
formě až do té doby, než jsou získány částice s požadovanými
rozměry a orientací na konci složitého a nákladného transfor-
mačního postupu, který zahrnuje válcování za studena na poža-
dovanou konečnou tloušťku, žihání za účelem oduhličení a ko-
nečné žihání.

Je zřejmé, že výrobní problémy jsou spojeny v podsta-
tě s obtížemi při dosahování vysokého výtěžku a stálé kvality
a jsou způsobeny převážně různými opatřeními, která je nutno
použít v průběhu transformace oceli pro udržení druhé fáze a

zvláště nitridu hliníku v požadované formě a distribuci. Aby bylo možno tyto potíže odstranit, byly navrhovány různé postupy, při nichž je například možno získat nitrid hliníku ve formě, vhodné pro řízení růstu částic nitridací pásu oceli, jak je popsáno například v US 4225366 a EP 339474.

Podle EP 339474 se nitrid hliníku, vysrážený při pomalém tuhnutí oceli ve formě hrubších částic udržuje v tomto stavu zahříváním na neextrémní teploty, nižší než 1280 a s výhodou nižší než 1250 °C před válcováním za horka. Po žihání k oduhličení se přivádí dusík, který okamžitě reaguje, takže v blízkosti povrchu pásu oceli vznikají nitridy křemíku a směsné nitridy manganu a křemíku s poměrně nízkou teplotou rozpouštění, tyto látky se rozpouštějí v průběhu konečného žihání v žihací peci. Takto uvolněný dusík difunduje do plechu, reaguje s hliníkem a znovu se sráží po celé tloušťce pásu v jemné a homogenní formě ve formě směsného nitridu hliníku a křemíku. Tento postup spočívá v tom, že se materiál udržuje na teplotě v rozmezí 700 až 800 °C nejméně 4 hodiny. Podle uvedeného patentového spisu musí být dusík přiváděn při teplotě, která je blízká teplotě při oduhličení, to znamená přibližně 850 °C, v žádném případě nesmí být tato teplota vyšší než 900 °C, aby nedošlo k neřízenému růstu krystalů vzhledem k nepřítomnosti vhodných inhibitorů. Ve skutečnosti by měla být optimální teplota pro nitridaci přibližně 750 °C, kdežto 850 °C je horní hranice pro zábranu neřízeného růstu.

Je nutno uvést, že svrchu popsané postupy mají některé výhody. Jde především o poměrně nízkou teplotu zahřívání polotovaru před válcováním za horka, oduhličením a nitridací a o skutečnost, že nevznikají žádné další výrobní

náklady udržováním pásu oceli na teplotě 700 až 850 °C po dobu nejméně 4 hodin v žíhací peci k přípravě směsi nitridů hliníku a křemíku k řízení růstu částic vzhledem k tomu, že materiál je v každém případě zapotřebí po přibližně stejnou dobu v žíhací peci zahřívat.

Kromě svrchu uvedených výhod mají však popsané postupy také některé nevýhody, například i) vzhledem k nízké teplotě zahřívání polotovaru neobsahuje pás oceli prakticky žádné sraženiny, vyvolávající inhibici růstu částic, takže všechny stupně, při nichž se pás oceli zahřívá a zvláště odhličení a nitridace musí být prováděny při poměrně nízkých a přísně řízených teplotách, přičemž stále ještě jsou hranice krystalků velmi nestálé a přetrvává riziko neřízeného růstu těchto částic, ii) dusík, přiváděný k pásu oceli se zastaví těsně pod povrchem pásu za tvorby nitridů křemíku a směsných nitridů manganu a křemíku a tyto nitridy je nutno rozpustit, aby dusík mohl proniknout ke středu pásu a vytvořit požadované nitridy hliníku. V důsledku toho není možno zkrátit dobu zahřívání v průběhu konečného žíhání například při použití kontinuálního průchodu materiálu pecí.

Je zřejmé, že by bylo zapotřebí vyvinout zlepšený nový postup, který by se lišil teoretickým základem i praktickým provedením postupu.

Řada nových postupů již byla popsána v italských patentových přihláškách téhož přihlašovatele č. RM96A000600, RM96A000606, RM96A000903, RM96A000904 a RM96A000905.

V uvedených patentových přihláškách je jasně vysvětleno, že celý postup a zvláště řízení teploty při zahřívání je možno uskutečnit za méně kritických podmínek řízení teploty v případě, že se připustí určité vysrážení inhibitorů pro

řízení růstu částic v průběhu válcování za horka, čímž je možno zajistit řízení velikosti částic v průběhu primární rekrystalizace v průběhu žíhání k oduhličení a pak hlubokou nitridaci plechu za přímého vzniku nitridu hliníku.

5 Vynález si klade za úkol odstranit nevýhody svrchu popsaných známých postupů a dále zlepšit technologii ze svrchu uvedených italských patentových přihlášek navržením nového způsobu řízení velikosti částic v průběhu válcování za horka a současně navrhnout systém různých inhibitorů, při
10 jejichž použití bude možno použít méně kritických podmínek v jednotlivých stupních výroby, zejména pokud jde o přísné řízení teploty zahřívání. Tímto způsobem by mělo být dosaženo optimální velikosti částic v průběhu primární rekrystalizace a hlubokého průniku dusíku do pásu oceli za přímé tvorby
15 nitridu hliníku.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob, při němž se vhodnou kombinací obsahu hliníku, uhlíku a mědi usnadní výroba plechů z křemíkové oceli s orientovanými nebo superorientovanými
20 částicemi.

Podle vynálezu se řídí obsah mědi, uhlíku a hliníku v rozmezí 800 až 1800 ppm, 50 až 550 ppm a 250 až 350 ppm v průběhu válcování za horka, takže vznikají sraženiny jemných částic a zvláště sraženiny, obsahující dusík, vázaný na hliník a směs nitridů mědi a manganu, což poskytuje účinnou inhibici Iz. Hodnoty této inhibice jsou v rozmezí 400 až 1300 cm^{-1} , což znamená vhodné hodnoty pro řízení velikosti částic v oduhličené oceli.

Účinnou inhibici je možno vypočítat na základě empirického vztahu
30

$$I_z = 1,91 F_v/r$$

kde F_v je objemová frakce užitečných sraženin a r je střední průměr částic těchto sraženin.

Obsah mědi se s výhodou udržuje v rozmezí 1000 až 1500 ppm. Obsah uhlíku je s výhodou v rozmezí 50 až 250 ppm pro výslednou ocel s orientovanými částicemi a v rozmezí 250 až 550 ppm pro výslednou ocel se superorientovanými částicemi.

Obsah hliníku se s výhodou udržuje v rozmezí 280 až 310 ppm.

Při provádění způsobu podle vynálezu se kontinuálně odlévané polotovary zahřívají na teplotu v rozmezí 1150 až 1320 °C, s výhodou na teplotu v rozmezí 1200 až 1300 °C a pak se válcují za horka.

Pak se pás oceli, vyválcovaný za horka rychle zahřeje na 1100 až 1150 °C, zchladí se na 850 až 950 °C, na této teplotě se udržuje 30 až 100 sekund a pak se dále chladí na teplotu 550 až 850 °C.

Válcování za studena se obvykle provádí v několika stupních při teplotě v rozmezí 180 až 250 °C.

Konečné oduhličení a nitridace mohou být provedeny různým způsobem, například

i) v jediném stupni, přičemž oduhličení se provádí ve vlhké atmosféře dusíku a vodíku a v konečné fázi postupu se přidává amoniak,

ii) ve dvou stupních, přičemž amoniak se přidává až po ukončeném oduhličení, s výhodou za současného zvýšení teploty nejvýš na 1050 °C,

iii) ve dvou stupních, přičemž amoniak se přidává před ukončením oduhličení i po jeho ukončení vždy při

kontinuálním průchodu pecí, také v tomto případě je výhodné v konečné nitridační fázi zvýšit teplotu až na 1100 °C.

Pás oceli, opatřený povlakem separátorů na bazi oxidu hořečnatého a svinutý se žihá v uzavřené peci při teplotě až 1210 °C v atmosféře směsi dusíku a vodíku a pak se udržuje
5 nejmeně 10 hodin ve vodíkové atmosféře.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

10 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Byly provedeny 2 pokusné tavby při použití směsí následujícího složení:

Tavba	Si	C	Mn	S	Al _s	N	Ti	Cu
	% hmotnosti	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	3.2	520	1400	70	290	80	14	1200
2	3.2	510	1400	75	280	75	12	200

20 Materiály byly rozděleny do dvou skupin, z nichž jedna byla zahřáta na 30 minut na 1280 °C a druhá na 1150 °C. Pak byly materiály válcovány za horka a získané pásy byly žihány následujícím způsobem: 1135 °C po dobu 30 s, 90 °C po dobu 60 s a pak chlazení na 750 °C. Po moření a pískování
25 byly pásy válcovány za studena na tloušťku 0,30 mm a pak odhličený po dobu 200 s při teplotě 870 °C ve vlhké atmosféře směsi dusíku a vodíku, načež byla prováděna nitridace 30 s při teplotě 770 a 1000 °C průchodem pecí v atmosféře směsi dusíku a vodíku s obsahem 10 % amoniaku. Statické žihání bylo
30 provedeno podle následujícího schématu: zahřívání z 30 na 1200

°C při rychlosti zvyšování teploty 15 °C za hodinu ve směsi 75 % vodíku a 25 % dusíku, po dosažení teploty 1200 °C byla tato teplota udržována ještě 20 hodin ve vodíkové atmosféře. Permeabilita výsledného produktu je uvedena v tabulce 1.

5 Tabulka 1

Zahřívání	Nitridace při 870 °C		Nitridace při 1000 °C	
°C	1	2	1	2
1150	1925	1915	1870	1690
1280	1930	1900	1940	1890

10 Příklad 2

Byly připraveny 2 pokusné ingoty, které měly následující složení:

Tavba	Si	C	Mn	S	Al _s	N	Ti	Cu
% hmotnosti	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	3.15	320	1300	78	300	80	14	1000
2	3.17	300	1200	71	310	75	12	200

20 Byl opakován postup podle příkladu 1 až do válcování za studena. Pak byly pásy oduhličený 100 s při teplotě 870 °C a pak podrobeny nitridaci při 770 a 970 °C k dosažení celkového množství dusíku přibližně 180 ppm. Konečné zpracování bylo stejné jako v příkladu 1.

25 Dosažená permeabilita pro jednotlivé materiály je uvedena v následující tabulce 2.

Zahřívání	Nitridace při 770 °C		Nitridace při 970 °C	
°C	1	2	1	2
1150	1885	1910	1925	1720
1280	1890	1900	1940	1910

30

Příklad 3

Bylo provedeno následujících 6 průmyslových taveb:

Tavba	Si	C	Mn	S	Al _s	N	Ti	Cu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
5	% hmotnosti							
1	3.22	500	1300	75	300	70	14	1800
2	3.21	510	1400	70	310	75	10	1300
10 3	3.23	520	1400	80	310	80	12	800
4	3.20	500	1500	70	300	78	10	200
5	3.22	510	1300	80	310	72	12	180
15 6	3.24	520	1500	75	315	70	13	190

Dvě skupiny takto získaných polotovarů, jedna s nízkým obsahem mědi a druhá s obsahem mědi podle vynálezu byly zpracovávány stejně následujícím způsobem: polotovar byl zahřát na 1280 °C na 50 minut, válcován za horka na tloušťku 2,1 mm při poklesu teploty na 1050 °C, pak byl pás okamžitě zchlazen a svinut při teplotě 580 °C a pak žhán 30 s při 1135 °C a pak 120 s při 900 °C, načež byl pás válcován za studena až na tloušťku 0,30 mm a pak oduhličen 220 s při teplotě 870 °C ve vlhké atmosféře směsi dusíku a vodíku, následná nitridace byla prováděna 30 s při teplotě 1000 °C při přívodu směsi dusíku a vodíku s obsahem 10 % objemových amoniaku do žhací pece. Konečné žhání bylo prováděno v uzavřené peci tak, že materiál byl zahříván rychlostí 15 °C/h až na teplotu 1200 °C ve směsi dusíku a vodíku v poměru 75:25, po dosažení uvedené teploty byl materiál na této teplotě

udržován ještě 20 hodin ve vodíkové atmosféře. Získané hodnoty permeability jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

	B800 (mT)	Nízký obsah mědi	Vysoký obsah mědi
		počet pásů	počet pásů
5	1880-1890	2	-
	1890-1900	5	-
	1900-1910	9	-
	1910-1920	7	4
10	1920-1930	3	20
	1930-1940	-	3
	1940-1950	-	-

Příklad 4

15 Byla odlita ocel s následujícím složením Si 3,22 %
 hmotnostních, C 500 ppm, Mn 1300 ppm, S 75 ppm, Al₂ 300 ppm,
 N 70 ppm, Ti 14 ppm, Cu 1200 ppm. Polotovary byly zahřáty na
 1150 °C a pak válcovány za horka. Část pásů byla zchlazena
 okamžitě po ukončení válcování, zbývající pásy byly chlazeny
 20 až po 6 s po výstupu z válcovací trati. Uvedené pásy byly
 označeny jako pásy se standardním chlazením SC a pásy s odlo-
 ženým chlazením DC.

25 Pás SC a pás DC byly žíhány 30 s na teplotu 1130 °C a
 pak 60 s na 900 °C. Pak byly všechny pásy válcovány za stude-
 na na tloušťku 0,27 mm, oduhličeny a podrobeny kontinuální
 nitridaci v peci s dvěma oblastmi, takže oduhličení bylo pro-
 váděno 220 s při 870 °C ve vlhké atmosféře směsi dusíku a
 vodíku a nitridace byla prováděna 30 s při 1000 °C, přičemž
 do pece byla přiváděna směs dusíku a vodíku s obsahem 10 %
 30 objemových amoniaku a s rosným bodem 10 °C.

Konečné zpracování bylo stejné jako v příkladu 1.
Dosažené magnetické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

5		Standardní chlazení		Odložené chlazení	
		P17 (W/kg)	B800 (mT)	P17 (W/kg)	B800 (mT)
	Žíhaný pás	0,90	1930	0,91	1920
	Nežíhaný pás	1,98	1656	0,90	1925

Zastupuje :

10

15

20

25

30

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob řízení inhibice při výrobě ocelových plechů pro elektrotechnické účely s orientovanými částicemi, při němž je křemíková ocel odlita na polotovary, zahřáta a válcována za horka, takto získaný pás oceli se žihá, chladí, válcuje za studena a výsledný pás se žihá k dosažení primární rekrytalizace, podrobí nitridaci a pak se žihá k dosažení sekundární rekrytalizace, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se postup provádí v následujících stupních

i) kontinuálně se odlévá křemíková ocel s obsahem mědi 800 až 1800 ppm, obsahem uhlíku 50 až 550 ppm a obsahem hliníku 250 až 350 ppm

ii) kontinuálně odlité polotovary se zahřívají na teplotu 1150 až 1320 °C a válcují za horka,

iii) takto získané pásy se rychle uvedou na teplotu 1100 až 1150 °C, načež se zchladí na 850 až 950 °C, na této teplotě se udržují 30 až 100 s a pak se zchladí až na 550 až 850 °C za vzniku pásu, jehož účinná inhibice I_z růstu částic, vypočítaná podle empirického vzorce

$$I_z = 1,91 F_v/r$$

kde F_v je objemová frakce užitečných sraženin a r znamená střední průměr částic sraženiny, je v rozmezí 400 až 1300 cm⁻¹.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ocel obsahuje 1000 až 1500 ppm mědi.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se množství uhlíku pohybuje v rozmezí 50 až 250 ppm pro ocel s orientovanými částicemi a v rozmezí 250 až 550 ppm pro ocel se superiorientovanými částicemi.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u -
j í c í s e t í m, že obsah hliníku v oceli je v rozmezí
280 až 310 ppm.

5 5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u -
j í c í s e t í m, že se polotovary zahřívají na teplotu v
rozmezí 1200 až 1300 °C.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u -
j í c í s e t í m, že se válcování za studena provádí při
10 teplotě 180 až 250 °C.

Zastupuje :

15

20

25

30