

ŠTRUKTÚRNA ANALÝZA A ZÁKLADNÉ MECHANICKÉ VLASTNOSTI TEPLÉHO PÁSU Z TRANSFORMÁTOROVEJ OCELE S VYSOKÝM OBSAHOM MEDI

Vlado M.¹, Hala K.², Janák G.³, Hodor P.¹, Adamkovičová J.¹, Sokolová L.¹

¹ Katedra tvárnenia kovov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Slovensko

² U.S. Steel, Košice, Slovensko

³ Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Slovensko

STRUCTURAL ANALYSIS AND BASIC MECHANICAL PROPERTIES OF HOT ROLLED STRIP FROM GRAIN ORIENTED SILICON STEEL WITH HIGH COPPER CONTENT

Vlado M.¹, Hala K.², Janák G.³, Hodor P.¹, Adamkovičová J.¹, Sokolová L.¹

¹ Department of Metal Forming, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia

² U.S. Steel, Košice, Slovakia

³ Department of Materials Science, Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Slovakia

Abstract

The structure of hot rolled strip from grain oriented silicon steel with Cu content of 0,44 % is analysed in this paper. The results are confronted with conventional grain oriented with Cu content of 0,03 %. No significant influence of the higher Cu content on refining the ferrite grain was proved by light microscopy. TEM and EDX analyses proved that in samples with higher Mn and Cu contents globular particles on the basis of Mn and Cu sulphides were present, in samples with lower Mn and Cu contents mainly globular particles on the basis of Cu sulphide were present and they were evenly distributed in the size of up to 80 nm. TiN and AlN particles have different morphology and size, in the chemical conception with high Cu content cubical morphology and the size of 100 to 400 nm; in conventional grain oriented silicon steel globular morphology and the size of up to 450 nm. The presence of structural free cementite was observed in all the samples. The evaluations of light and electron microscopy are completed with the characteristics of $R_{p,0.2}$ and R_m and with the characteristics of A_{80} . The higher content of Cu does not influence Elongation degressively, some problems could be caused by the segregational processes of Cu because of its lower solubility in ferrite.

Key words: grain oriented silicon steel, core loss, hot rolling, structure, precipitation, mechanical properties

Abstrakt

V príspevku je analyzovaná štruktúra teplého pásu z transformátorovej ocele s obsahom Cu 0,44 %. Výsledky sú konfrontované s konvenčnou trafoocel'ou s obsahom Cu 0,03 %. Svetelnou mikroskopiou nebol dokázaný výrazný vplyv zvýšeného obsahu Cu na zjemnenie feritického zrna. TEM a EDX analýzy ukázali, že vo vzorkách s vyšším obsahom Mn a Cu sú prítomné globulárne častice na báze sulfidov Mn a sulfidov Cu, vo vzorkách s nižším obsahom Mn a Cu sú prítomné globulárne častice prevažne na báze sulfidov Cu, a to rovnomerne distribuované o veľkosti do 80 nm. TiN a AlN častice majú rozdielnú morfológiu a veľkosť, u chemickej koncepcie s vysokým obsahom Cu kubickú morfológiu a veľkosť 100 až

400 nm, u konvenčnej trafoocle globulárnu morfológiu a veľkosť do 450 nm. Vo všetkých vzorkách bola zachytená prítomnosť štruktúrne voľného cementitu. Hodnotenia svetelnej a elektrónovej mikroskopie sú doplnené o charakteristiky $R_p0,2$ a R_m a o charakteristiku A_{80} . Zvýšený obsah medi nepôsobí degradačne na ťažnosť, určité problémy by mohli spôsobovať segregáčne procesy Cu z titulu jej zníženej rozpustnosti vo ferite.

1. Úvod

Kremíkové elektroocle s Cu ako legujúcim prvkom predstavujú jeden z najnovších prístupov vo výrobe tohto sortimentu. Pri výrobe orientovaných pásov sa častice na báze Cu využívajú v procese inhibície pri vysokoteplotnom žíhaní, pri výrobe neorientovaných pásov sa zase využíva ich spevňovací účinok za účelom zvýšenia medze sklzu, a tým zlepšenia strihatelnosti. Valcovanie pásov za tepla je tá časť výrobného procesu kde sa vytvárajú „genetické“ predpoklady pre budúci vývoj ostrej Gossovej textúry pri sekundárnej rekryštalizácii. Postupy tvárnenia a tepelného spracovania klasických sulfidických a nitridických variánt transformátorových ocelí sú dnes už podrobne rozpracované a popísané v pomerne veľkom množstve odbornej literatúry [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Oveľa skromnejšie sú výskumne poznatky o „netradičných“ chemických koncepciách transformátorových ocelí. Bol popísaný napr. efekt antimónu na zníženie memných strát elektrickej energie v orientovaných transformátorových pásoch, alebo vplyv cínu, ktorý je možné využiť na selektívny rast zrn cestou jeho regulovaného povrchového vylučovania, čím je možné riadiť textúrovanosť plechu, a to s priaznivým efektom na jeho finálne elektromagnetické charakteristiky [1, 11, 12].

Pre tvorbu štruktúry, textúry, fyzikálnych a elektrických vlastností kremíkových orientovaných ocelí je významný inhibičný systém, pričom jednotlivé typy inhibítorov sa využívajú v procese sekundárnej rekryštalizácie s cieľom uprednostniť rozvoj zrn s Gossovou orientáciou $\{110\} \langle 001 \rangle$. Inhibítormi rastu zrn sú AlN, MnS, Mn+Sb, B+S+N, Cu_2S a $\varepsilon-Cu$, jednotlivo, alebo v kombinácii s MnS [13]. Podľa [14, 15] obsah Cu v orientovanej elektrotechnickej oceli významne vplýva na vylučovanie nitridov a sulfidov. Vylúčenie mednatých častíc v intervale teplôt pred teplotným intervalom vylúčovania AlN zefektívňuje brzdenie feritických zrn cestou zvýhodňovania rastu zrn s Gossovou orientáciou. Podľa [16] Cu fáza sa vylučuje v teplotnej oblasti 550 – 650°C, čo odpovedá približne počiatku a koncu primárnej rekryštalizácie. V teplotnej oblasti 700 – 800°C sa Cu fáza rozpúšťa a začína precipitovať AlN. S rastom obsahu Cu sa zvyšuje hustota AlN precipitátov. Počas valcovania za tepla Cu potláča fázovu transformáciu, čo spôsobuje zjemnenie feritického zrna.

V tab. 1 [17] je porovnanie hodnôt wattových strát dosahovaných u orientovaných pásov z konvenčných transformátorových ocelí s obsahom Cu na úrovni stotín percenta a orientovaných pásov z transformátorových ocelí s obsahom Cu na úrovni 0,4 – 0,5 %. Ovplyvnenie memných strát elektrickej energie možno dať do súvisu s vplyvom Cu na veľkosť feritického zrna v kombinácii s interakciou vylučovania precipitátov na báze Cu a Al.

Cieľom našej práce bolo analyzovať štruktúru teplého pásu z transformátorovej ocele s vysokým obsahom Cu (0,44 %) pomocou svetelnej a elektrónovej mikroskopie, pričom dosiahnuté výsledky sme konfrontovali s konvenčnou trafoocelou s obsahom Cu 0,03 %, vyrábanou v koincidenčných podmienkach tvárnenia. Vzhľadom na vysoký obsah Cu v oceli bol študovaný jej vplyv na pevnostné charakteristiky a ťažnosť A_{80} materiálu po valcovaní za tepla. V súčasnosti existujú v U.S. Steel, Košice určité problémy s krehkosťou v procese morenia teplých pásov s vysokým obsahom Cu, pričom táto problematika bude predmetom ďalšieho výskumu. Jednou z rozhodujúcich podmienok pre dosiahnutie vysokej dokonalosti Gossovej

orientácie po sekundárnej rekryštalizácii je rovnomerne vylúčenie jemných precipitátov modifikačných prvkov vo ferite v priebehu spracovania pásu do počiatku sekundárnej precipitácie.

Table 1 Equivalent qualities of major international standards for grain oriented silicon steels [17]

MAXIMUM CORE LOSS @ 17 KG (1.7 T) W/kg50 Hz												
Thick-ness	Specification	1,00	1,1	1,1	1,2	1,26	1,3	1,33	1,39	1,4	1,5	
0,30 mm	JIS C 2553-1986	30P110			30P120	30G130		30G140			30G150	
	NIPPON	30ZH100	30ZH105	30ZH110	30Z120	30Z130						
	KAWASAKI	30RGH105		30RGH110	30RGH120 30RG120	30RG130		30RG140				
	AISI	M - 5										
	ASTM (A 725)	30H083										
	DIN 46400	VM 97 - 30										
	ACESITA	E005										
	AST	M5S30***										M5T30 ***
	GOST	3407					3406		3405			
	POLISH	ET 51 -30										
	EBG	ORSI 091										ORSI 097



2. Experiment

Pre experimentálne štúdium boli použité vzorky z teplých pásov (produkcia: U.S. Steel, Košice) o hrúbke 2,5 a 2,2 mm, valcované bežnými postupmi pre transformátorové ocele. Boli uvažované dve chemické koncepcie, uvedené v tab. 2. Vzorky pre mikroštruktúrne pozorovania boli pripravené klasickým spôsobom. Dokumentácia sa uskutočnila optickým mikroskopom LEITZ. Pre štúdium precipitátov bol použitý transmisný elektrónový mikroskop JEOL JEM 2000 FX pri urýchľovacom napätí 200 kV. Pre pozorovanie sa použila technika extrakčných uhlíkových replík. Častice sa identifikovali EDX analýzou (EDX analyzátor LINK 860). Skúšobne vzorky pre statickú skúšku v ťahu boli vyhotovené podľa STN 42 0321. Skúšky sa uskutočnili v U.S. Steel, Košice – LABORTEST, s.r.o. na skúšobnom zariadení ZWICK 050 v súlade s STN EN 10 002.

Table 2 Chemical composition of grain oriented silicon steels [weight %]

Content of Cu	C	Mn	Si	Cu	Al	N ₂	Ti	S
0,44	0,045	0,2	3,2	0,44	0,015	0,006	0,004	0,011
0,03	0,047	0,13	3,14	0,03	0,009	0,007	0,004	0,011

3. Výsledky a diskusia

Výsledky mikroštruktúrnej analýzy sú prezentované na obr. 1 a na obr. 2. Teplý pás z orientovanej kremíkovej ocele s obsahom Cu 0,44 % má heterogénnu feriticko – perliticko – cementitickú mikroštruktúru s perlitom vylúčeným v riadkoch kopírujúcich smer valcovania.

Po priereze pásu je možné pozorovať tri zóny. Prvá zóna je tvorená feritickými zrnami, ktoré siahajú do hĺbky približne 130 mikrometrov. Druhá zóna je zmiešaná – tvoria ju rekryštalizované feritické zrná a zrná elongované do smeru valcovania, a táto štruktúrna oblasť je veľká asi 780 mikrometrov. Tretia zóna veľkosti cca 350 mikrometrov je tvorená dlhými, do smeru valcovania plechu elongovanými zrnami. Z porovnania snímok zo svetelnej mikroskopie vyplýva, že obidve chemické koncepcie transformátorovej ocele vykazujú takmer zhodný štruktúrny charakter. Nie je badať rozdiel vo veľkosti feritického zrna a prípadná odlišnosť hrúbok jednotlivých zón po priereze teplého pásu súvisí pravdepodobne s určitými diferenciami v tepelne – deformačnom režime valcovania.



Fig.1 Microstructure of grain oriented silicon steel (Cu content of 0,44%) after hot rolled strip



Fig.2 Microstructure of grain oriented silicon steel (Cu content of 0,03%) after hot rolled strip

Výsledky TEM a EDX analýzy sú prezentované na obr.3 a na obr.4.

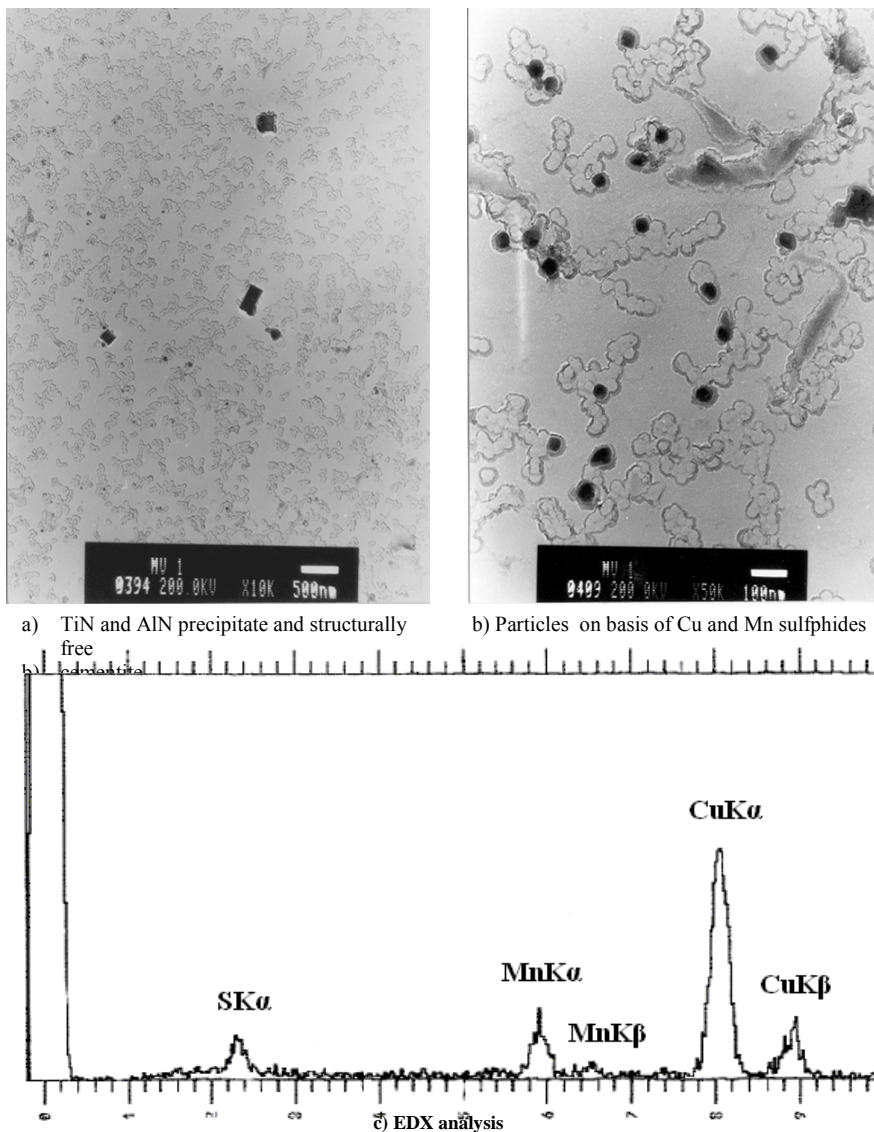


Fig.3 Micrograph of extraction carbon replica removed from material with Cu content of 0,44%

Z extrakčnej uhlíkovej repliky vzorky reprezentujúcej teplý pás s vysokým obsahom Cu (0,44 %) vidno prítomnosť častíc dvojakej povahy a morfológie. Obr. 3a., dokumentuje prítomnosť TiN a AlN a štruktúrne voľný cementit. AlN a TiN majú po valcovaní pásu za tepla kubickú morfológiu, veľkosť týchto častíc je od 100 do 400 nm. Extrakcia častíc na obr. 3b., potvrdzuje prítomnosť častíc inej podstaty, ktoré sú rovnomerne rozptýlené. Častice sú globulárne o veľkosti do 80 nm. Z EDX analýzy na obr. 3c., vyplýva, že sa jedná o precipitáty na báze sulfidov Cu a Mn.

Na obr.4a., b., c., sú dokumentované výsledky z teplého pásu s nízkym obsahom Cu (0,03 %).

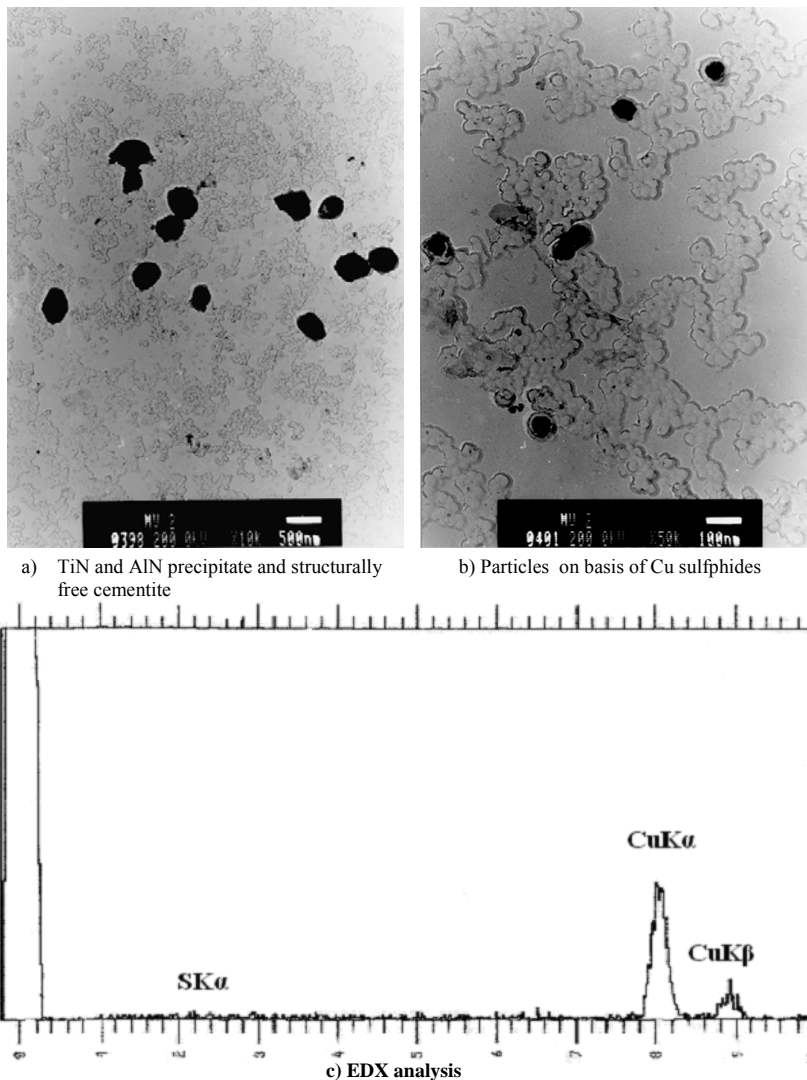


Fig.4 Micrograph of extraction carbon replica removed from material with Cu content of 0,03%

Podobne, ako v predchádzajúcom prípade, bola zachytená prítomnosť častíc dvojakej povahy. Obr.4a., poukazuje na prítomnosť TiN a AlN a štrukturálne voľného cementitu. Častice sú globulárne o veľkosti do 450 nm. Častice inej podstaty (obr. 4b.) sú rovnomerne rozptýlené, globulárne, o veľkosti do 80 nm. Na základe EDX analýzy individuálnych častíc zachytených v replikách možno konštatovať, že sú to precipitáty sulfidov Cu. U oboch chemických koncepcií transformátorových pásov po valcovaní za tepla boli identifikované častice TiN. Nitridy titánu nie sú v tomto type ocelí žiaduce. Podľa [18] brzdia rekryštalizáciu a podporujú tvorbu oktaedrických orientácií, ktoré nie sú z hľadiska procesu magnetizácie vhodné. Podľa

[13] precipitáty typu AlN a TiN kubickej a globulárnej morfológie sú najviac zastúpené v teplom páse, vo finálnom stave (z hľadiska výrobného procesu orientovaných ocelí) bol pozorovaný pokles týchto častíc. Mednaté častice pozorované v nami skúmaných vzorkách, vylúčené v globulárnej forme o veľkosti do 80 nm, majú max. rozmer väčší, ako uvádza lit. [19], v ktorej je popísaná precipitácia častíc na báze Cu o veľkosti 10 až 50 nm. Z rozdielu píkov intenzít možno konštatovať, že EDX záznam extrahovaných častíc nám potvrdzuje zvýšený obsah Cu a Mn vo vzorke reprezentujúcej teplý pás s obsahom Cu 0,44 %.

$R_{p0,2}$, R_m a A_{80} dosiahnuté u oboch chemických koncepcií trafooceli po ich valcovaní za tepla sú uvedené v tab.3. Vyššie pevnostné vlastnosti materiálu s Cu ako legujúcim prvkom sú dôsledkom vyšších koncentrácií aj ďalších chemických prvkov, prítomných v tejto oceli. Rozdiely v pevnostných charakteristikách oboch chemických koncepcií predstavujú u $R_{p0,2}$ 54 MPa a u R_m 31 MPa. Ťažnosť A_{80} po valcovaní pásu za tepla sa u trafooceli s vysokým obsahom Cu dosiahla na úrovni 26 % a u konvenčnej trafooceli s nízkym obsahom Cu bola hodnota ťažnosti 26,9 %.

Table 3 Basic mechanical properties of grain oriented silicon steels after hot rolled strips

Content of Cu [weight %]	R_p 0,2 [MPa]	R_m [MPa]	A_{80} [%]
0,44	520	622	26
0,03	466	591	26,9

Zvýšený obsah Cu (max. koncentrácie Cu v uhlíkových oceliach sú 0,20 až 0,30 %) v skúmanej transformátorovej oceli teda nepôsobí degradačne na charakteristiku A_{80} , na druhej strane však existujú v súčasnosti určité problémy pri morení teplých pásov z týchto akostí. Môže to súvisieť s obmedzenou rozpustnosťou Cu vo ferite a jej segregáciou na povrchu ocele, resp. v okovinách. Táto otázka ostáva zatiaľ otvorená. Z hľadiska celkovej technologickej tvárniteľnosti sa nepredpokladá výraznejšie negatívne pôsobenie vysokého obsahu Cu v procese valcovania teplých pásov, nakoľko ocele s obsahom Si nad 3 % sú prevažne feritické a majú v teplotnej oblasti nad 1000°C relatívne vysokú plastičnosť. Podľa [20] je v oblasti teplôt 900 až 1200°C deformačný odpor transformátorovej ocele podstatne nižší než nízkouhlíkovej ocele, pričom úmerne s výskytom feritu sa deformačný odpor znižuje. Vedľa obsahu Si sú však rozhodujúce pre tvorbu štruktúry transformátorovej ocele aj C, Mn, Ni, N, Al, hlavne ale prvky, ktoré podporujú stabilitu austenitu. Z tohto pohľadu bude zrejme významná aj Cu, nakoľko táto v systéme Fe – Cu rozširuje austenitickú oblasť. Vhodný štruktúrny stav, a teda aj vyhovujúca tvárniteľnosť skúmanej ocele za tepla sa musí zabezpečovať úpravou, predovšetkým, obsahom Si a C, ale aj ďalšími prvkami, diskutovanými vyššie, ako aj teplotným režimom valcovania. Tvárniteľnosť študovaných ocelí môže ovplyvňovať tiež štruktúrne voľný cementit.

Záver

1. Mikroskopická analýza potvrdila trojzónovú skladbu teplých pásov z transformátorových ocelí, a to u oboch študovaných chemických koncepcií. Zjemňujúci účinok Cu na feritické zrno sa u chemickej koncepcie s vysokým obsahom Cu jednoznačne nepotvrdil.
2. Výsledky TEM a EDX analýzy poukazujú na rozdielne morfológie a veľkosť TiN a AlN častíc v teplom páse, a to vzhľadom na rozdielne chemické koncepcie

- transformátorových ocelí. Precipitáty na báze sulfidov Cu vo vzorkách s obsahom Cu 0,03 % a precipitáty na báze sulfidov Cu a Mn vo vzorkách s obsahom Cu 0,44 % sú globulárne, rovnomerne rozptýlené a dosahujú veľkosť do 80 nm.
3. Transformátorová oceľ s obsahom Cu 0,44 % vykazuje po valcovaní za tepla vyššie hodnoty medze sklzu a medze pevnosti, oproti akosti s obsahom Cu 0,03 %, ťažnosť je u oboch chemických koncepcií takmer na rovnakej úrovni.
 4. V súčasnosti existujú v podmienkach U.S. Steel, Košice určité problémy s krehkosťou v procese morenia teplých pásov akosti s vyššími obsahmi Cu, čo bude predmetom ďalšieho výskumného záujmu.

Literatúra

- [1] Kol. autorov: Výroba a spracovanie plechov pre elektrotechniku, Zborník prednášok z konferencie, VSŽ, a.s. VaSÚ Košice, Dom techniky ZSVTS Košice, Herľany 1991
- [2] Pácl P., et al: Hutnicke listy 4 (1988) 273-278
- [3] Salsviger A.: Journal of Metals 1 (1986)
- [4] Horňák P.: Vývoj textúry v orientovanej Fe – 3% Si elektrooceli, Doktorandská dizertačná práca, TU HF, Košice, november 1995
- [5] Woo J.S., Han H.: Acta Metallurgica Inc. Vol. 46, No.14 (1998) 4905-4909
- [6] Shimizu Y.: Metall. Trans. Vol. 17 A (August 1986) 1325-1333
- [7] Kováč F.: Výskum tvorby štruktúry, subštruktúry a precipitačných fáz u TRAFO ocele zo ZPO, Výskumná správa, ÚMV-SAV, Košice, júl 1993
- [8] Černík M., et al: Acta Metallurgica Slovaca, 1996, mimoriadne číslo „THER TECH FORM 96“, 159-164
- [9] Kollerová M., Vlado M.: Závislosť mikroštruktúry a textúry orientovanej kremíkovej ocele na podmienkach valcovania za tepla, In: „Metallurgy East-West 93“, Stará Lesná, 11.-14. októbra 1993, 247-254
- [10] Kollerová M., Vlado M.: Hutnicke listy 1-3 (2002) 14-16
- [11] Frič V., Sólyom A.: Sprievodné prvky v oceliach pre elektrotechnické účely, Separátny výtlačok z konferencie „Inovácia – nové smery vo výrobe a využívaní plechov“, Stará Lesná, 4.-6. október 1993
- [12] Godec M., et al: Steel Res. 69 (1998) 70
- [13] Bruncková H.: Inhibičné systémy rekryštalizácie v elektrotechnických Fe – 3 % Si a hlbokoťažných IF oceliach, Doktorandská dizertačná práca, TU HF, Košice, máj 2000
- [14] Džubinský M.: Modelovanie tvorby orientovaných štruktúr v Fe – 3 % Si elektrooceli, Doktorandská dizertačná práca, ÚMV-SAV, Košice, august 2000
- [15] Bruncková H., Kováč F.: Metallurgija 37 (1998) 27
- [16] Snyder V.A., et al: Metal and Mater. Trans., Vol. 30 A (1999) 2341
- [17] Zdroj z U.S. Steel, Košice
- [18] Predmerský M.: Oponentský posudok na diplomovú prácu P. Hodora: „Novokoncipované transformátorové ocele s vyššími úžitkovými vlastnosťami“, U.S. Steel, Košice, máj 2003
- [19] Zaverjucha A.A., Djukova E.V.: Stal' 6 (1995) 92
- [20] Žídek M.: Metalurgická tváriteľnosť ocelí za tepla a za studena, ALEKO, Praha 1995