

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ИЗОТРОПНОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ПРОИЗВОДСТВА

Д.Г. Мухамбетов¹, М.Б. Курманалиев²

¹Алматинская академия экономики и статистики,

²Казахский национальный технический университет им. К. Сатпаева, г. Алматы

Рассмотрена физическая природа процессов формирования наноразмерных частиц дисперсной фазы в изотропной электротехнической стали, как научная основа разработки новых и совершенствования существующих технологий ее производства. Приведен расчет объемной доли избыточных фаз при распаде пересыщенного твердого раствора в процессе производства стали. На основе предложенной модели получена кинетика коалесценции наночастиц дисперсной фазы при горячей прокатке. Показано влияние микродобавок алюминия на коалесценцию нановключений и магнитные свойства стали.

При современном состоянии качества электротехнической стали дальнейшее улучшение уровня ее магнитных свойств невозможно без глубокого понимания фундаментальных физико-химических закономерностей процессов образования и распада избыточных фаз, являющихся соединениями элементов, концентрации которых в металле составляют сотые и тысячные доли процента.

В процессе производства анизотропных (трансформаторных) электрических сталей, особенностью которых является ярко выраженная ребровая текстура готового металла, наноразмерные частицы играют роль ингибиторной фазы. Выделяясь из твердого раствора в виде отдельных дисперсных включений, в процессе вторичной рекристаллизации они сдерживают рост первичнорекристаллизованных зерен, создавая условия для формирования требуемой конечной текстуры металла [1]. Для этих целей чаще всего используются такие соединения, как сульфиды марганца и нитриды алюминия, которые практически не растворяются и не коалесцируют в процессе первичной рекристаллизации, сохраняя высокую дисперсность до температуры начала вторичной рекристаллизации [2].

Менее изучена роль дисперсной фазы в изотропной (динамной) электротехнической стали, формирование структуры которой не предусматривает вторичную рекристаллизацию [3]. Ранее нами было установлено, что в готовой стали вторая фаза имеет высокую концентрацию дисперсных частиц, равномерно распределенных по объему металла. Средний размер этих частиц составляет около 40 нм, т.е. одного порядка с шириной междоменных границ [4-6]. По теории ферромагнитного гистерезиса М. Керстена [6] наибольшее сопротивление перемещению границ доменов при перемагничивании оказывают включения диаметром, равным ширине междоменных границ. Поэтому для снижения потерь на перемагничивание необходимо либо подавить образование таких включений, либо значительно их укрупнить. В работах [4,5] нами было установлено, что путем охлаждения стали в жидком азоте с температуры отжига 750 °С и последующего отжига при этой температуре может быть достигнуто укрупнение сульфидных включений MnS до среднего диаметра 110 нм, что приводит к снижению магнитных потерь на 10-20 % (см. таблицу). Теоретический анализ полученных результатов позволил разработать новый подход к технологическим процессам получения стали с заданными магнитными свойствами за счет управления формированием наноразмерной дисперсной фазы. В данной работе рассмотрена физическая природа процессов формирования наноразмерных частиц дисперсной фазы в изотропной электротехнической стали, как научная основа разработки новых и совершенствования существующих технологий ее производства.

Распад пересыщенного твердого раствора

Дисперсная фаза в стали, как известно, возникает в результате распада пересыщенного твердого раствора при охлаждении за счет снижения растворимости фазообразующих элементов матрицы с понижением температуры. При горячей прокатке эти явления протекают в γ - фазе железа, при охлаждении после рекристаллизационного отжига – в α - Fe.

Распад пересыщенного твердого раствора большинства систем происходит путем зародышеобразования. По теории Дж. Кристиана [7] скорость образования I зародышей β фазы в объеме α -фазы:

$$I = N \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta F_{cr}}{k \cdot T}\right), \quad (1)$$

где N_m - концентрация атомов, ν - характеристическая частота, Δg_m - энергия активации миграции атомов фазообразующих элементов, ΔF_{cr} - максимальное значение свободной энергии, характеризующее работу образования зародыша критического размера r_{cr} .

Выражение для ΔF_{cr} имеет вид:

$$F_{cr} = \frac{4 \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3}{27 \cdot (\Delta g')^2}, \quad (2)$$

где η - геометрический фактор, зависящий от формы зародыша, $\Delta g' = (g_\alpha - g_\beta - g_s)$ - эффективная движущая сила, равная разности значений свободных энергий g_α и g_β , приходящихся на атом в объеме α и β фаз, соответственно, g_s - упругая энергия, приходящаяся на атом зародыша.

Из (1 и 2) следует, что зарождение новой фазы тем интенсивнее, чем выше степень пересыщения исходного твердого раствора, определяющая движущую силу распада, и чем выше температура, облегчающая диффузионную подвижность атомов.

Зарождение частиц второй фазы происходит на дефектах кристаллического строения матрицы и сопровождается их ростом. В случае плоской межфазной границы скорость роста V пропорциональна разности свободных энергий исходной и выделяющейся фаз:

$$V = \frac{h \cdot \nu}{k} \cdot \frac{\Delta g'}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

где h - толщина границы, E - энергия активации диффузии атомов в матрице.

Отсюда следует, что максимальной скоростью роста обладают частицы по границам зерен, так как их формирование связано с наибольшей разницей свободных энергий g' . Далее по скорости роста следуют частицы, расположенные вдоль дислокаций, и наименьшей скоростью обладают матричные выделения на скопления вакансий. Этим объясняется наблюдаемое экспериментально выделение дисперсных частиц на границах и субграницах зерен.

Расчет объемной доли избыточных фаз

Объемная доля частиц избыточных фаз f , выделяющихся из твердого раствора при охлаждении от T_1 до T_2 оценивается по разности массовых содержаний фазообразующих элементов в твердом растворе при этих температурах. Так, объемная доля образовавшихся частиц сульфидов марганца MnS рассчитывается по концентрации серы, которая менее растворима в железе, чем марганец:

$$f_{MnS} = \frac{\mu_{MnS} \cdot \rho_{Fe}}{\mu_S \cdot \rho_{MnS}} \cdot \{[mas \% S(T_1)] - [mas \% S(T_2)]\}, \quad (4)$$

где $[mas \% S(T)]$ - равновесная концентрация серы в твердом растворе при температуре T согласно уравнению ее растворимости в железе. Так, растворимость S в α -Fe описывается уравнением $\lg [mas \% S] = 1,44 - \frac{3800}{T}$ [8].

Оксидная дисперсная фаза рассчитывается на примере образования вьюстита FeO , карбилная фаза - на примере цементита Fe_3C , нитридная - Fe_4N .

Согласно технологической инструкции производства изотропной стали температура начала охлаждения T_1 соответствует температуре томления слябов в методических печах и составляет $(1265 \pm 15)^\circ C$, температура T_2 соответствует температуре конца горячей прокатки слитков и составляет $(870 \pm 30)^\circ C$.

Кинетика коалесценции наночастиц дисперсной фазы

Согласно теории диффузионной коалесценции Лифшица И.М. - Слезова В.В.- Вагнера С. [см. 9] после распада пересыщенного твердого раствора, сопровождаемого образованием зародышей новых частиц наступает стадия коалесценции, когда частицы с радиусом меньшим некоторого r_{cr} растворяются, а более крупные частицы с $r > r_{cr}$ растут за счет меньших частиц.

Критический радиус r_{cr} :

$$r_{cr} = \frac{\sigma \cdot \Omega \cdot C_\infty}{k \cdot T \cdot \Delta C}, \quad (5)$$

где σ - удельная поверхностная энергия границы раздела частиц новой фазы с твердым раствором, Ω - атомный объем, C_∞ - концентрация насыщенного раствора у плоской поверхности раздела, $\Delta C = (C - C_\infty)$ - пересыщение, C - концентрация примеси вблизи поверхности частиц размера r_{cr} .

Из (5) следует, что с течением времени по мере уменьшения пересыщения раствора и соответствующего роста r_{cr} , частицы последовательно переходят из группы растущих в группу растворяющихся.

Если скорость коалесценции лимитируется диффузионным переносом вещества, то изменение среднего радиуса растущих частиц описывается соотношением:

$$\langle r \rangle^3 = \frac{8 \cdot D \cdot C_m \cdot \sigma \cdot V_m^2 \cdot \tau}{8 \cdot R \cdot T} + \langle r_0 \rangle^3, \quad (6)$$

где $\langle r \rangle$ и $\langle r_0 \rangle$ - средние радиусы частиц в момент времени τ и в начальный момент времени τ_0 , соответственно, D - коэффициент диффузии атомов элемента, контролирующего коалесценцию, V_m - мольный объем избыточной фазы.

Коэффициент диффузии рассчитывается по формуле [9]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (7)$$

где D_0 - предэкспоненциальный множитель.

Известно, что распад пересыщенного твердого раствора серы и марганца в кремнистом железе, предварительно нагретого до температуры полного растворения MnS ($1357\text{ }^{\circ}C$) начинается при переохлаждении $\approx 100\text{ }^{\circ}C$ и протекает с большой скоростью в узком интервале ($1100-1200$) $^{\circ}C$ [10]. Поэтому следующая стадия, стадия роста частиц проходит при горячей прокатке в 12-ти клетьевом стане. Расчеты показали, что наиболее быстрый рост включений происходит в начале коалесценции, вследствие чего температурно-временные условия конца прокатки не оказывают существенного влияния на средний диаметр частиц, который на выходе из 12-той клетки составляет $d=28,9$ нм. Следует отметить, что выбор значения начального диаметра частиц незначительно влияет на конечный диаметр, так при $d_0=1$ нм значение последнего составляет $d=28,6$ нм. Согласно нашим расчетам наблюдаемая в экспериментах сульфидная фаза со средним диаметром $\langle d \rangle = 30$ нм может сформироваться при $T_{eff} \approx 1010\text{ }^{\circ}C$, а нагрев до температуры $800\text{ }^{\circ}C$ практически не влияет на размеры MnS .

Влияние алюминия на коалесценцию дисперсной фазы

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что после горячей прокатки в последующих технологических операциях передела изотропной стали (вплоть до производства листов магнитопроводов электродвигателей), при которых температура металла не превышает $800\text{ }^{\circ}C$ размеры частиц MnS остаются неизменными. Следовательно, для укрупнения этих частиц в целях снижения магнитных потерь, необходим другой, принципиально новый подход. В качестве такового нами был предложен способ стимулирования коалесценции сульфидной фазы путем предварительного введения в расплав готовых центров коалесценции MnS . В качестве такого коагулянта был выбран тугоплавкий оксид Al_2O_3 .

Эти включения, температура плавления которых ($T_{Al_2O_3} = 2020\text{ }^{\circ}C$) выше температуры плавления MnS ($T_{MnS} = 1610\text{ }^{\circ}C$), обладают высокоразвитой поверхностью и используются в качестве катализаторов химических реакций. Поэтому частицы корунда способны выполнить роль подложки для кристаллизации MnS в расплаве еще до его затвердевания в стальной слиток ($T_{sl} = 1533\text{ }^{\circ}C$). Кроме того, алюминий является эффективным раскислителем стали, служащим для связывания и последующего удаления из жидкой стали растворенного кислорода.

Термодинамические расчеты показывают [11,12], что при кристаллизации стали, близкой по составу к исследуемой нами, в интервале температур от $1600\text{ }^{\circ}C$ до ликвидуса ($T_{lic} = 1532-1534\text{ }^{\circ}C$) образуются в основном только оксиды Al_2O_3 . При затвердевании от T_{lic} до температуры солидуса жидкая фаза в дендритных ячейках обогащается примесями. Концентрация серы может увеличиться в 20 раз, марганца в 2,5 раза, при этом становится термодинамически возможным образование сульфидов MnS и FeS . Образование зародышей предпочтительно на уже готовых центрах, какими являются частицы Al_2O_3 .

Однако наблюдаемые в наших экспериментах включения MnS являются вторичными, тогда как первичные включения, образовавшиеся при кристаллизации слитка, полностью или частично растворяются при нагреве перед горячей прокаткой [9]. Вторичные включения, как было показано выше, возникают в результате коалесценции после распада пересыщенного твердого раствора при охлаждении в процессе горячей прокатки. Стимулировать эти явления также можно с помощью тугоплавких оксидных включений Al_2O_3 .

Если в системе на стадии распада пересыщенного твердого раствора уже имеются достаточно крупные включения с радиусом, большим r_{cr} , то выделяющиеся при охлаждении

фазообразующие элементы *S* и *Mn* будут осаждаться на уже готовых центрах коалесценции, каковыми являются частицы Al_2O_3 , образуя при этом сульфидную оболочку.

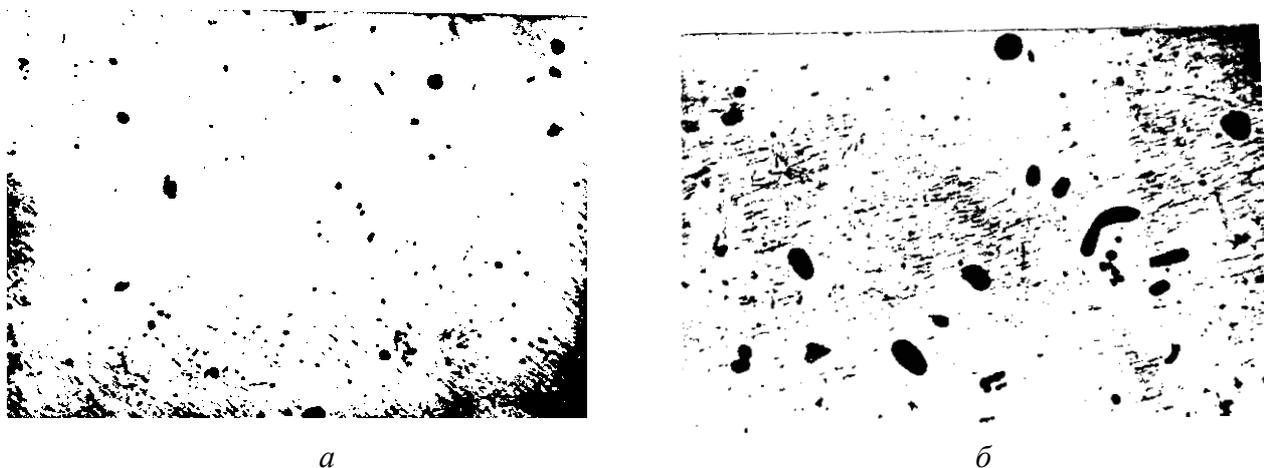
Требуемое содержание алюминия, входящего в состав Al_2O_3 , оценивается по формуле:

$$C_{Al} = \frac{4\pi \cdot r^3 \cdot N \cdot \rho_{Al_2O_3}}{3 \cdot \rho_{Fe}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где C_{Al} - концентрация алюминия в стали, r - радиус ядра Al_2O_3 , N - концентрация включений *MnS* с оксидным ядром, $\rho_{Al_2O_3}$ и ρ_{Fe} - плотность оксида Al_2O_3 и α - Fe, соответственно.

Приняв концентрацию включений *MnS* с оксидным ядром $N = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, их диаметр 40 нм, получим искомую концентрацию алюминия в стали $C_{Al} \sim 0,003 \text{ мас. \% Al}$.

Вторым фактором, определяющим роль алюминия в формировании дисперсной фазы, является его раскисляющее действие. Минимальную концентрацию дисперсной фазы в полуспокойной стали можно получить путем введения в расплав алюминия в количестве, необходимом для удаления из твердого раствора максимального количества кислорода (путем связывания его в оксиды Al_2O_3), но не достаточного для образования частиц нитридов *AlN*. На рисунке 1 представлены фотографии углеродных реплик дисперсной фазы стали на электронном микроскопе. Видно, что микролегирование алюминием приводит к заметному укрупнению частиц дисперсной фазы.



а - в стали исходного состава; б - в стали, легированной алюминием.

Рис. 1. Фотографии углеродных реплик дисперсной фазы на электронном микроскопе (x 10 000)

Разработанная нами методика расчета количества *Al*, удовлетворяющая вышеуказанным условиям, основана на термодинамике взаимодействия наиболее активных примесей, таких как кремний и марганец с кислородом в жидком металле. В таблице 1 приведены характеристики дисперсной фазы и удельные магнитные потери стали, подвергнутой обработке холодом и микролегированию алюминием.

Таблица 1 - Характеристики дисперсной фазы и удельные магнитные потери полуспокойной стали после различных видов термообработки и микролегирования алюминием

Обработка	$\langle d \rangle$, нм	$N, 10^{13} \text{ см}^{-3}$	f, %	$P, \text{ Вт/кг}$
<i>Обработка стали холодом</i>				
Отжиг	42,5	4,82	0,18	6,57
Закалка	81,4	1,13	0,48	6,84
Закалка + отжиг	115,2	0,26	0,21	5,40
<i>Микролегирование стали алюминием до содержания 0,003 % Al</i>				
Отжиг	78,2	0,35	0,092	5,65
Закалка + отжиг	86,3	0,31	0,113	5,52

Видно, что микролегирование стали алюминием приводит к укрупнению дисперсных частиц до размеров, вдвое превышающих междоменные границы. При этом достигается снижение удельных магнитных потерь на 15 %, примерно такое же, как и при обработке холодом. Обработка холодом такой стали практически не влияет на характеристики дисперсной фазы и магнитные свойства.

Выводы

Рассмотрена физическая природа процессов формирования наноразмерных частиц дисперсной фазы в изотропной электротехнической стали, как научная основа разработки новых и совершенствования существующих технологий ее производства.

Разработанный способ управления формированием наноразмерной дисперсной фазы путем микролегирования стали алюминием может быть использован в АО «Arcelor Mittal Temirtau» в случае возобновления производства изотропной электротехнической стали.

Литература

1. Koplan S., Hillman J., Lane Ch. Grain-Oriented Silicon Electrical Steel from Italy and Japan // Federal Register. Washington. 2005, Vol. 70, No 140, P.30-37.
2. Титоров Д.Б. Вторичная рекристаллизация (аномальный рост зерен) в материале с дисперсными включениями второй фазы//ФММ, 1992, № 7, С. 87-92.
3. Mazato M., Hiroyoshi Ya., Yoshihiko O. Recent Development and Application Technology of Electrical Steel Sheet// Papers of Technical Meeting on Magnetics, IEE Japan. 2004, Vol. Mag-04, No. 220-226; P.1-6.
4. Мухамбетов Д.Г. Коалесценция дисперсной фазы в стали, обработанной холодом// ФММ, 2000, т. 89, № 5, С.101-106..
5. Mukhambetov D.G. Coalescence of the Dispersed Phase in Electrical Steel Treated by Cold // The Physics of Metals and Metallography, 2000, Vol. 89, No. 5, P. 522-527.
6. Kersten M. Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und Koerzitivkraft, // Zs. Phys., 1948, Vol.124, P. 648-654.
7. Кристиан Дж. В кн. Физическое материаловедение. - М.: Мир, 1968, С.227-341.
8. Herrstein W.H., Besk F.H., Fontana M.G. Solubility and permeability of sulfur in iron //Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1968, Vol.242, № 6, P. 1049-1056.
9. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах.- М.: Металлургия, 1978, 246 с.
10. Физическая химия процессов обработки электротехнических сталей/Могутнов Б.М., Емельяненко Л.П., Кононов А.А. и др. - М.: Металлургия, 1990, 168 с.

11. Нгием Т.Т., Дуб А.В., Вишкарев А.Ф. Термодинамический расчет образования неметаллических включений при кристаллизации слитка//Изв. Вузов. Черная металлургия. 1990, № 7, С. 101-109.

12. Arab, S.T., Emran, K.M. Thermodynamic study on corrosion inhibition of [Fe.sub.78] [B.sub.13] [Si.sub.9] metallic glass alloy in [Na.sub.2]S[O.sub.4] Solution at different temperatures//International Journal of Applied Chemistry, January 1, 2007, P. 57-62.

ИЗОТРОПТЫ ЭЛЕКТРОТЕХНИКАЛЫҚ БОЛАТТЫ ӨНДІРУ КЕЗІНДЕ ӨНЫҢ ДИСПЕРСТІК НАНОБӨЛШЕКТІ ФАЗАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛУЫНЫҢ БАСКАРУ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕРІ

Д.Г. Мұқамбетов, М.Б. Құрманалиев

Изотропты электротехникалық болатты өндіруге арналған жаңа технологияларының негіздері ретінде оның дисперстік нанобөлшекті фазасының құрылу процестерінің физикалық табиғаты қарастырылған. Болатты өндіру кезіндегі аса тойыған қатты ерітінді ыдырағандаған кезіндегі артық фазаларының көлемдік үлесі есептелген. Ұсынылған модельдің негізінде ыстық жалпақтау кезіндегі дисперстік фазасының нанобөлшектері коалесценциясының кинетикасы табылған.

SCIENTIFIC BASES OF THE OPERATION OF THE DISPERSE PHASE IN ISOTROPIC ELECTRICAL STEEL FORMATION DURING ITS PRODUCTION

D.G. Mukhambetov, M.B. Kurmanaliev

The physical nature of formation of nanoparticles of the disperse phase in isotropic electrical steel, as a scientific basis of development new and perfection of existing technologies of its production, is considered. Account of a volume fraction of redundant phases is bought at disintegration of a overvibrant solid solution during production of steel. On the basis of the offered model it is received kinetics of coalescence of nanoparticles of the disperse phase at hot rolling. The effect of micro additives of aluminum on coalescence of nanoparticles and on magnetic properties of steel is shown.