

Rast rekristaliziranih zrn v zlitini železa in silicija mikrolegirani s selenom in kositrom

Recrystallized Grain Growth in Iron and Silicon Alloy, Microalloyed with Selenium and Tin

B. Drofenik, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem
in

F. Vodopivec, M. Jenko, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Od neorientiranih elektro pločevin zahtevamo optimalne magnetne lastnosti, predvsem nizke vatne izgube. Te so odvisne od količine silicija (od 0.8 do 2.6% Si) in velikosti zrn. Vatne izgube z naraščajočo velikostjo zrn padajo. Raziskali smo vpliv površinsko aktivnih elementov selena in kositra na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn.

Za raziskavo smo uporabili trakove neorientirane elektro pločevine izdelane na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije. Iz enakih surovin sta bili izdelani dve jekli, prvo je vsebovalo mikrolegirni dodatek selena, drugo pa kositra. Primerjalno jeklo je imelo podobno kemično sestavo.

Vzorci zlitin smo žarili v svinčevi kopeli pri različnih časih in temperaturah, da bi ugotovili vpliv temperature, časa in mikrolegirnih dodatkov na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn.

For nonoriented electrical sheets the optimal magnetic properties, particularly core losses are required. They depend upon the silicon content (from 0.8 to 2.6% Si) and grain size. With the increasing grains size, core losses decrease. In this paper the influence of surface active elements selenium and Tin on the kinetics of recrystallized grain growth was investigated.

For the investigation, strips of nonoriented electrical sheets manufactured at Institute of Metals and Technologies were used. From the same raw materials two steels were produced, one microalloyed with selenium and other with Tin, while a comparing steel had similar chemical composition.

The samples were heated in lead-bath at different temperatures for different length to find the influence of time, temperature and microalloying additions on kinetics of recrystallized grain growth.

1 Uvod

Jekla z okoli 0.8–2.6% Si so namenjena za izdelavo elektro pločevine, ki se vgrajuje kot glavni material v različne naprave: motorje, generatorje, transformatorje (1). Elektro pločevino izdelujejo v Železarni Jesenice s kontinuirnim ulivanjem jekla v brame ter dalje z vročim in hladnim valjanjem le-teh v trak (2-6).

Od dinamo jekel zahtevamo dobre magnetne lastnosti, predvsem nizke vatne izgube. Te so med drugim odvisne od količine silicija, od čistosti jekla ter od velikosti zrn (7-12). Vatne izgube so odvisne od velikosti zrn in namen dela je bil raziskati vpliv mikrolegiranih dodatkov Se in Sn na kinetiko rekristalizacije in rasti rekristaliziranih zrn v temperaturnem območju od 675 do 825°C. Pričakovali smo vpliv teh dveh elementov, ker sta tako selen kot kositer površinsko aktivna elementa, ki segregirata po mejah kristalnih zrn in na površino pločevine pri žarjenju za rekristalizacijo in razogljčenje.

2 Eksperimentalno delo

Analize in preiskave smo izvršili na trakovih iz elektro pločevine izdelane na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v indukcijski peči. Iz enakih surovin sta bili izdelani dve jekli, prvo je vsebovalo 0.040% mikrolegirnega

dodatka selena, drugo 0.044% kositra ter primerjalno jeklo, ki je bilo brez teh dveh elementov.

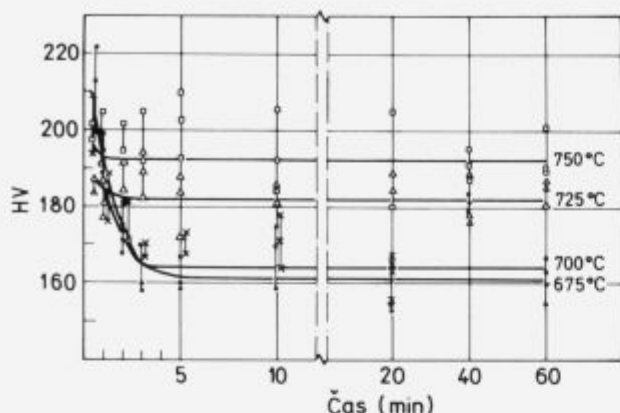
Vzorci, ki so bili izrezani iz hladno valjanih trakov, smo žarili v svinčevi kopeli pri različnih časih 0.5 do 60 minut in temperaturah (675–825°C). Nato smo izdelali metalografske obruse, na katerih smo določili velikost zrn po metodi merjenja povprečne površine zrn, izmerili trdoto po Vickersu ter ugotovili stopnjo razogljčenja.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Vpliv temperature in trajanja žarjenja na trdoto

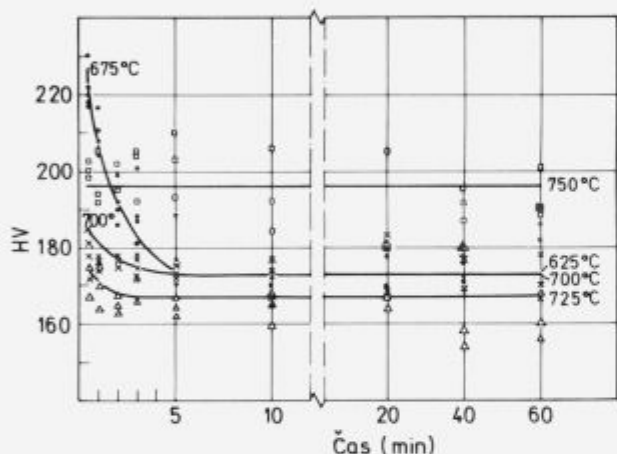
Na sliki 1 in 2 je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto za jekli s selenom in kositrom.

V jeklu s selenom se zniža trdota na konstantno vrednost pri nižjih temperaturah po približno 3 minutah, v jeklu s kositrom po 5 minutah, kar kaže na počasnejši proces poprave ali rekristalizacije v jeklu s kositrom. Pri višjih temperaturah je trdota jekla višja, kar je posledica raztapljanja cementita pri žarjenju in premene avstenita v martenzit pri ohlajanju, ki je izredno hitro, ker imamo tanko pločevino.



Slika 1. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto pri temperaturah 675, 700, 725, 750°C za jeklo mikrolegirano s selenom.

Figure 1. Relationship between the hardness and the time of heating at the temperatures 675, 700, 725 and 750°C for selenium microalloyed steel.



Slika 2. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto pri temperaturah 675, 700, 725, 750°C za jeklo mikrolegirano s kositrom.

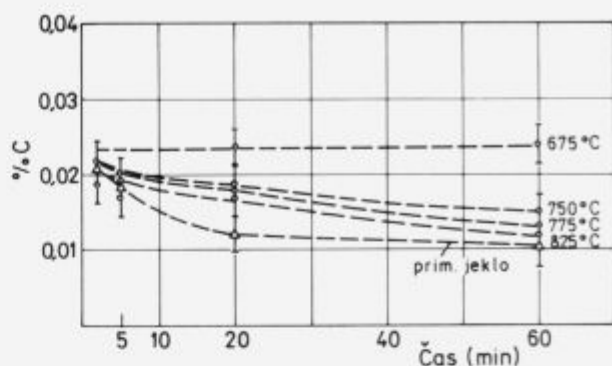
Figure 2. Relationship between the hardness and the heating time at the temperatures: 675, 700, 725 and 750°C for Tin microalloyed steel.

3.2 Kinetika razogljčenja

Hitrost rasti rekristaliziranih zrn je odvisna tudi od količine ogljika, ki je v trdni raztopini.

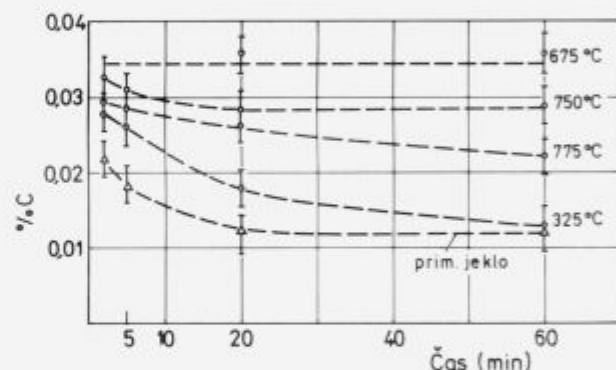
Na slikah 3 in 4 je prikazana vsebnost ogljika po različnih časih žarjenja za jekla legirana s selenom in kositrom ter za primerjalno jeklo.

Pri temperaturi 675°C razogljčenja praktično ni, pojavi se pri 750°C in več in tudi tu je počasno. Končna stopnja razogljčenja po 60 minutnem žarjenju pri 825°C je pri vseh treh jeklih podobna, le da je kinetika procesa pri jeklih s selenom in kositrom počasnejša. Najverjetnejša razlaga je, da selen in kositer zvišujeta aktivnost ogljika v feritu. Zaradi povečane aktivnosti je zmanjšana koncentracija ogljika v trdni raztopini in manjši je gradient koncentracije iz notranjosti proti površini, kar pomeni manjši tok atomov ogljika na površino pločevine in počasnejše razogljčenje.



Slika 3. Vsebnost ogljika v odvisnosti od trajanja žarjenja pri temperaturah 675, 750, 775 in 825°C v jeklu z dodatkom selen. Vrisana je tudi krivulja razogljčenja za primerjalno jeklo brez mikrolegiranih dodatkov.

Figure 3. Carbon content in dependence of the heating time at the temperatures: 675, 750, 775 and 825°C for selenium microalloyed steel. Decarburization curve for comparing steel is also given in the diagram.



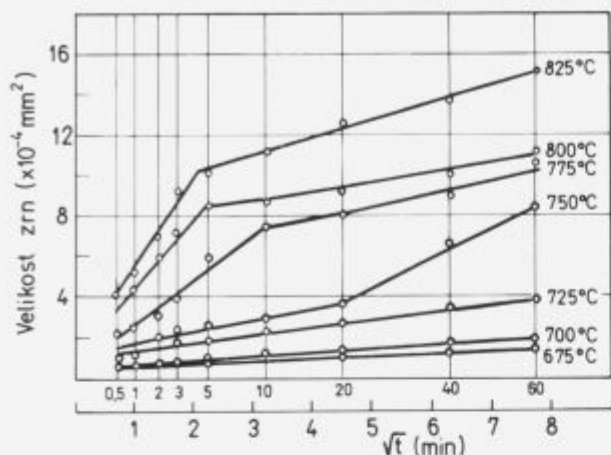
Slika 4. Vsebnost ogljika v odvisnosti od trajanja žarjenja pri temperaturah 675, 750, 775 in 825°C v jeklu z dodatkom kositra. Vrisana je tudi krivulja razogljčenja za primerjalno jeklo brez dodatka kositra.

Figure 4. Carbon content in heating time dependence at temperatures: 675, 750, 775 and 825°C for Tin microalloyed steel. The decarburization curve for comparing steel is also given.

3.3 Kinetika rasti rekristaliziranih zrn

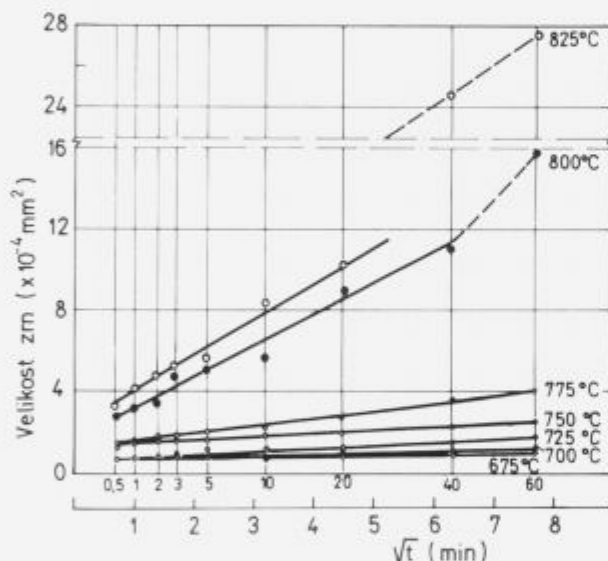
Na sliki 5 in 6 je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za jekla s selenom in kositrom v semi-paraboličnih koordinatah.

Pri jeklu z dodatkom selen vidimo, da se krivulje nad 750°C lomijo. Kinetiko rasti rekristaliziranih zrn opisujeta dve paraboli z obliko enačbe: $V_Z = K_1 + K_p t e^{1/2}$, kjer je K_1 konstanta, K_p pa parabolična konstanta rasti. Vrednosti K_1 in K_p se po prelomu spremenita, hitrost rasti se zveča pri 750°C, pri vseh ostalih temperaturah pa se zmanjša. Pri jeklu s kositrom imamo enakomerno parabolično rast zrn v vsem času žarjenja do temperature 725°C. Pri dveh najvišjih temperaturah se paraboli prelomita in rast zrn se močno pospeši. Točne razlage za naglo rast še nimamo, verjetno je zaradi razogljčenja ali zaradi interkristalnih izcejanj kositra. Ko smo primerjali obe mikrolegirani jekli s primerjalnim jeklom, smo opazili, da so pri enakih temperaturah in časih



Slika 5. Odvisnost med velikostjo zrn in trajanjem žarjenja v semi-paraboličnih koordinatah za jeklo mikrolegirano s selenom.

Figure 5. Relationship between the grain size and the heating time in semiparabolic co-ordinates for selenium microalloyed steel.



Slika 6. Odvisnost med velikostjo zrn in trajanjem žarjenja v semi-paraboličnih koordinatah za jeklo mikrolegirano s kositrom.

Figure 6. Relationship between the grain size and the heating time in semiparabolic co-ordinates for Tin microalloyed steel.

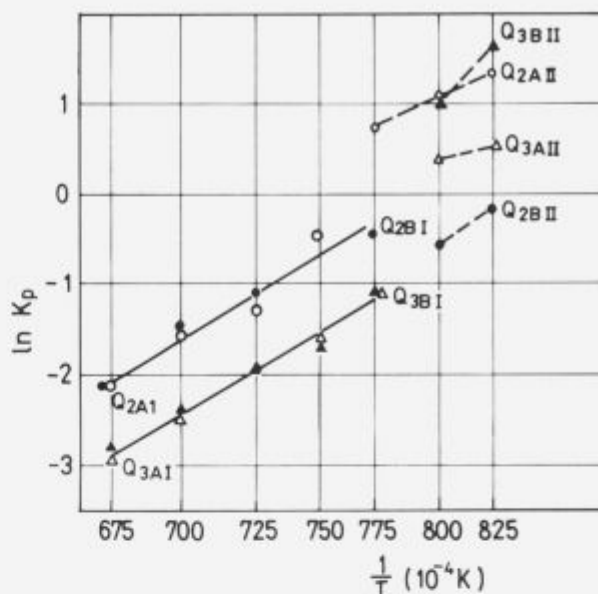
žarjenja rekristalizirana zrna v jeklih s selenom ali kositrom manjša kot v primerjalnem jeklu. To kaže, da sta selen in kositer inhibitorja za rast rekristaliziranih zrn, dokler se ne sproži proces pospešene rasti, kot je to vidno v jeklu s kositrom pri najvišjih temperaturah.

3.4 Aktivacijska energija rasti rekristaliziranih zrn

Na sliki 7 je prikazana odvisnost med recipročno temperaturo in naravnim logaritmom konstante K_{pA} in K_{pB} .

Pri tem predstavlja K_{pA} nagib krivulj pri krajših časih žarjenja, K_{pB} pa pri daljših časih.

Aktivacijska energija procesa rasti rekristaliziranih zrn je pri kratkih časih žarjenja praktično enaka v obeh jeklih, pri višjih temperaturah pa sta na voljo le dve točki, tako da



Slika 7. Odvisnost med recipročno temperaturo v K in naravnim logaritmom vrednosti konstante K_{pA} in K_{pB} .

Figure 7. Relationship between absolute temperature and the logarithm of K_{pA} and K_{pB} constants.

iz večjega naklona lahko le ocenimo, da je večja aktivacijska energija.

3.5 Mikrostruktura

V hladno deformiranem jeklu je mikrostruktura v jeklu s selenom (slika 8a), kot tudi v jeklu s kositrom (8b) iz podolgovatih zrn ferita, razpoteženih v smeri valjanja.

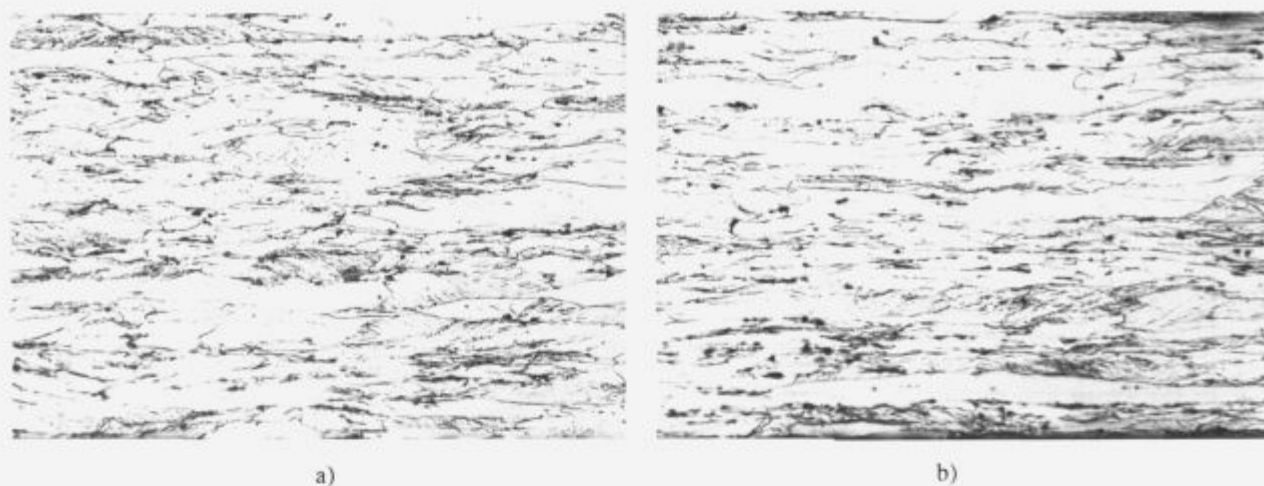
V jeklu s selenom so po 30 sekundah in tudi še po 2 minutah žarjenja pri 675°C majhna nerekristalizirana zrna. Zrna, ki pa so že rekristalizirana, niso poligonalne oblike (slika 9a).

Šele po 60 minutah žarjenja opazimo enakomerna zrna normalne poligonalne oblike (slika 9b). Z rastjo temperature rekristalizacije se spreminja samo velikost zrn, oblika in enakomernost pa ostajata konstantni, prav tako ni opaziti anomalne rasti tudi pri najvišjih temperaturah 800 in 825°C (slika 9d).

V jeklu s kositrom je po 30 sekundah žarjenja še precejšnja količina nerekristalizirane kovine (slika 10a), ki jo opazimo tudi še po 5 minutah žarjenja pri 675°C. Kositer je močnejši inhibitor za rast zrn kot selen. Z naraščanjem temperature se povečujeta poprečna velikost in poligonalnost zrn, pri najdaljših časih žarjenja pri 800°C in 825°C pa opazimo v mikrostrukturi že posamična zelo velika zrna, značilna za proces anomalne rasti (slika 10b).

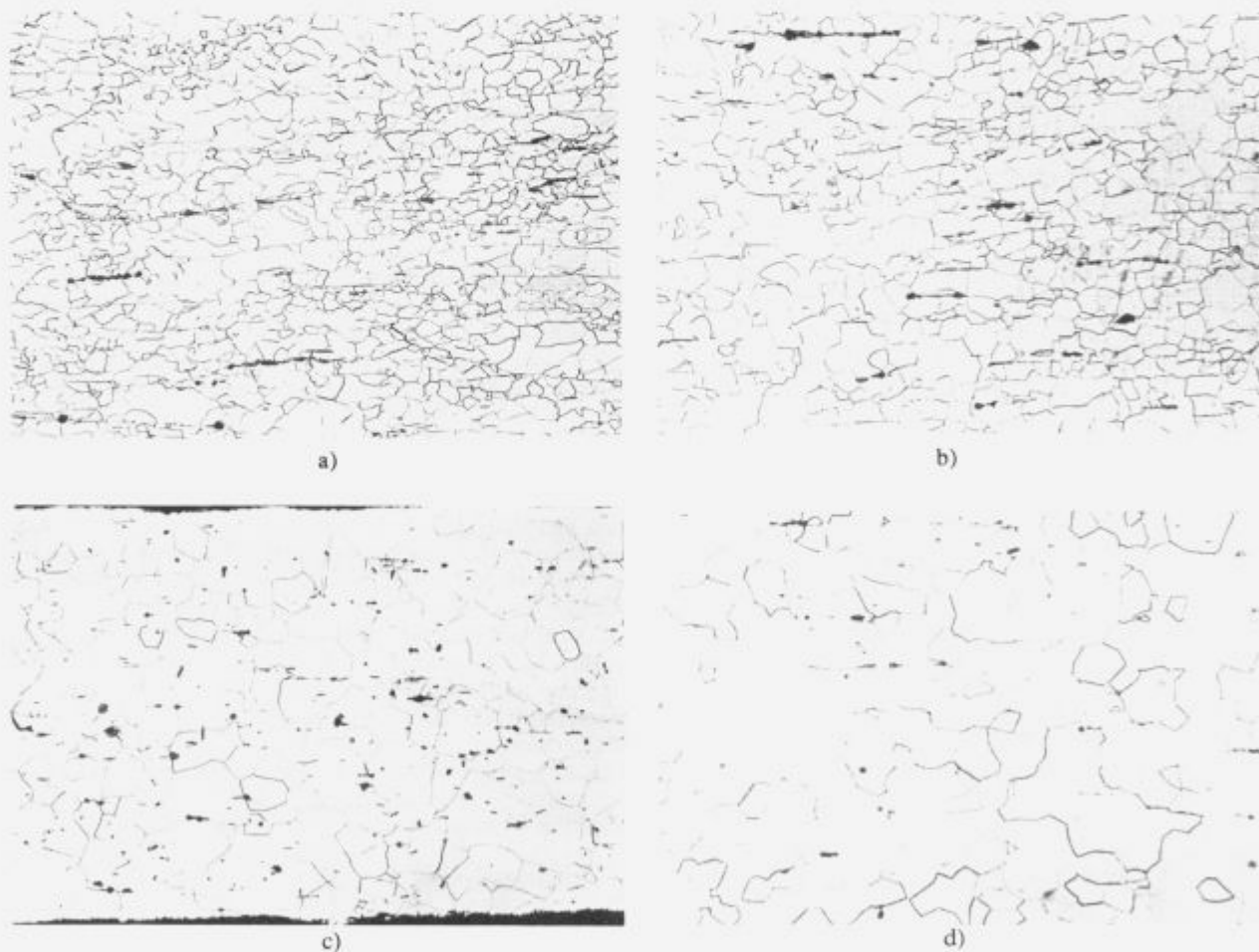
4 Zaključek

Vpliv temperature žarjenja smo ugotavljali na vzorcih žarjenih v temperaturnem območju od 675 do 825°C in časih 30 sek do 60 minut. Ugotovili smo, da je pri nizkih temperaturah v obeh jeklih rast rekristaliziranih zrn zelo počasna in da so zrna manjša kot v primerjalnem jeklu brez dodatkov. To kaže, da sta selen in kositer inhibitorja za rast rekristaliziranih zrn, dokler se ne sproži proces pospešene ali zmanjšane hitrosti rasti. Kot inhibitor



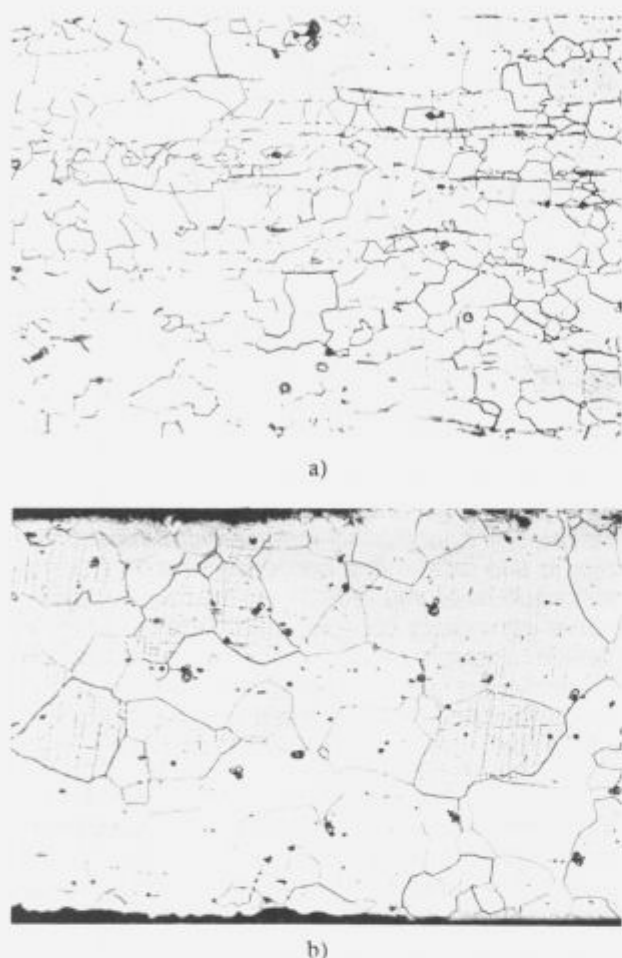
Slika 8. a) Mikrostruktura nežarjenega jekla mikrolegiranega s selenom, 200 $\times$. b) Mikrostruktura nežarjenega jekla mikrolegiranega s kositrom, 200 $\times$.

Figure 8. a) Microstructure of cold rolled sheet microalloyed with selenium, 200 $\times$. b) Microstructure of cold rolled sheet microalloyed with tin, 200 $\times$.



Slika 9. Mikrostruktura jekla mikrolegiranega s selenom. a) Žarjeno pri 675°C, 2 min, 200 $\times$; b) Žarjeno pri 675°C, 60 min, 200 $\times$; c) Žarjeno pri 800°C, 60 min, 200 $\times$; d) Žarjeno pri 825°C, 60 min, 100 $\times$.

Figure 9. Microstructure of selenium microalloyed steel. a) heated 2 minutes at 675°C, 200 $\times$; b) heated 60 minutes at 675°C, 200 $\times$; c) heated 60 minutes at 800°C, 200 $\times$; d) heated 60 minutes at 825°C, 100 $\times$.



Slika 10. Mikrostruktura jekla mikrolegiranega s kositrom. a) Žarjeno pri 675°C, 30 sek, 200 $\times$; b) Žarjeno pri 825°C, 60 min, 100 $\times$.

Figure 10. Microstructure of Tin microalloyed steel. a) heated 30 seconds at 675°C, 200 $\times$; b) heated 60 minutes at 825°C, 100 $\times$.

je bolj učinkovit kositer. Mehanizem inhibicijskega delovanja lahko razložimo z dvema hipotezama: oba elementa zelo hitro tvorita v procesu žarjenja interkristalne izceje, ki zavirajo migracijo mej, ali pa je vpliv obeh elementov vezan na daljšo prisotnost večje količine ogljika v jeklu med žarjenjem.

Pri žarjenju pri višjih temperaturah se v jeklu s selenom nadaljuje normalna rast rekristaliziranih zrn vse do najvišje temperature, ko je mikrostruktura sestavljena iz enakomernih poligonalnih zrn. V jeklu s kositrom pa se nam nad kritično temperaturo 800°C po 60 minutnem žarjenju pojavi anormalna rast zrn za katero je značilno, da posamezna zrna izredno hitro zrastejo ter dobimo mešanico majhnih in velikih zrn.

Pri žarjenju v svinčevi kopeli je prišlo do razogljčenja, vendar je bilo razogljčenje premajhno, da bi sprožilo vsesplošno in zelo hitro rast zrn. To lahko razložimo z dejstvom, da sta selen in kositer elementa, ki zavirata raztapljanje cementita in s tem ustvarjata manjši gradient iz notranjosti proti površini pločvine, kar povzroča manjši tok atomov ogljika na površino vzorca in počasnejše razogljčenje.

Aktivacijska energija procesa rasti rekristaliziranih zrn

v fazi A, ko je pri kratkih časih žarjenja hitrost rasti večja, je praktično enaka v obeh jeklih.

5 Literatura

- ¹ F. Boilling, M. Hastenroth, Thyssen Technische Berichte, Heft 1/1986, 49–68
- ² F. Vodopivec, F. Marinšek, Poročilo metalurškega inštituta v Ljubljani, 87-041/I, 1
- ³ F. Vodopivec, F. Grešovnik, F. Marinšek, M. Kmetič, O. Kurner, Železarski zbornik 21 (1987) 3, 113–117
- ⁴ F. Vodopivec, Poročilo metalurškega inštituta Ljubljana, 1989, 1–4
- ⁵ F. Vodopivec, F. Marinšek, Steel Research 57, 1986, 531
- ⁶ F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, Poročilo metalurškega inštituta, Ljubljana št. 034, 1984 3E3
- ⁷ R.W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, North-Holland Physics publishing 1983, 1595–1665
- ⁸ H.V. Atkinson, Acta Metall., 36, 1988, 3, 469–491
- ⁹ D.A. Aboaw: Metallography 3, 1970, 383, Loc. cit. ref. 2
- ¹⁰ A.D. Rollet, D.J. Sralovitz, M.P. Auderson, Acta Metall. 37, 1989, 1227–1240
- ¹¹ H.J. Grabke, ISIJ Int. 29 (1989), 529–538
- ¹² D.T. Hawkins, Metals Handbook, American Society for Metals, Metals park, Ohio, 8, 1973, str. 327