

УДК 543.5

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ

*М.Л.Лобанов, А.И.Пятыгин*

*ОАО «ВИЗ-сталь»*

*620028, Екатеринбург, Кирова, 28*

В статье описаны особенности производства и анализа электротехнической анизотропной стали. Для фазового анализа стали использовалось сочетание металлографического исследования и газового анализа. Приведены результаты идентификации фазы, образующейся при азотировании стали, с использованием газоанализатора фирмы ELTRA ON 900.

**Лобанов Михаил Львович – кандидат физико-математических наук, доцент УГТУ-УПИ.**

**Пятыгин Александр Иванович – заместитель начальника ЦЗЛ ВИЗ.**

**Автор 9 печатных работ, 3 авторских разработок.**

Листовая электротехническая сталь (технический сплав Fe-3 % Si) является важнейшим магнитомягким материалом, используемым для изготовления магнитопроводов и магнитоактивных частей разнообразных электротехнических устройств. Свойства электротехнических анизотропных сталей (ЭАС) в значительной степени определяют характеристики, экономичность, габариты устройств и возможность их совершенствования, поэтому улучшению технологии производства и повышению характеристик сталей, особенно их магнитных свойств, во всем мире уделяется большое внимание.

В настоящее время широко используется электротехническая анизотропная сталь с ребровой текстурой (текстурой Гесса)  $\{110\langle 00 \rangle\}$ . Использование стали с такой текстурой обеспечивает снижение ваттных потерь на десятки процентов. Получение подобной стали достигается путем прохождения ею механических и термических переделов, в ходе которых последовательно ведется подготовка к образованию кристаллографической текстуры.

Существует три варианта ингибирования: сульфидный, нитридный и сульфонитридный, которые имеют общий недостаток: условия для формирования ингибиторной фазы закладываются при горячей прокатке, следовательно, надо

контролировать изменения фазы по всем переделам.

Интересна новая технология производства ЭАС, когда ингибиторная фаза образуется перед процессом вторичной рекристаллизации. Идея этой технологии возникла достаточно давно (в 60-х гг. XX века). Эта технология реализована в настоящее время на трех предприятиях: Nippon Steel (Япония), Terni (Италия) и Posco (Южная Корея). В процессе обработки стали (в случае данной технологии) образование ингибиторной фазы происходит при высокотемпературном отжиге за счет азота, который вводится в металл либо в процессе обезуглероживающего отжига, либо после его окончания. Данная схема имеет высокую экономичность, так как металл не требует высокотемпературного нагрева перед горячей прокаткой (1150 - 1250 °С).

Исходя из вышеуказанного, подобный процесс вызывает в мире большой практический интерес. С этой точки зрения представляется интересным исследование процесса азотирования технического сплава Fe-3 % Si.

В настоящее время наиболее перспективным способом производства электротехнической анизотропной стали является способ с использованием химико-термической обработки для создания в сплаве ингибиторной фазы AlN. В большинстве случаев химико-термическая обработка происходит после обезуглероживающего отжига. Ключевым моментом новой технологии является непосредственно процесс химико-термической обработки (азотирования).

В работе ставилась следующая задача:  
провести исследование структуры сплава Fe+3 % Si после азотирования.

Высокоточный химический анализ концентрации азота в стали осуществлялся с использованием газоанализатора фирмы ELTRA (Германия), модель ON 900. Прибор откалиброван для одновременного определения кислорода и азота в стали при их малых содержаниях ( $O_2$  от 0.01 до 800 ppm;  $N_2$  от 0.1 до 1000 ppm; точность измерения  $\pm 1$  ppm, или  $\pm 1\%$  от измеряемой величины) или повышенных концентрациях ( $O_2$  до 2.5%;  $N_2$  до 5%; точность измерения  $\pm 2$  ppm, или  $\pm 1\%$  от измеряемой величины).

Коротко принцип действия данного прибора можно описать следующим образом. Анализируемая проба (вес до 1000 мг) попадает через шлюзовое устройство в предварительно прокаленный графитовый тигель, где происходит восстановительное плавление. Очищенный в первом абсор-

бенте газ-носитель (гелий) выносит содержащиеся в пробе кислород и азот. Кислород реагирует с горячим графитовым тиглем и превращается в монооксид углерода (CO). Помпа (насос) качает газовую смесь через печь катализатора, в которой CO превращается в  $CO_2$ . Регулятор потока обеспечивает постоянный поток 15 л/ч через инфракрасный детектор, в котором определяется количество  $CO_2$ . Этот  $CO_2$  удаляется из газа-носителя в адсорбенте, так что остается только азот, который определяется в детекторе теплопроводности. Аналоговые сигналы детекторов конвертируются в АЦП и обрабатываются в ЦПУ. Результаты измерений высвечиваются на экране.

### Результаты и их обсуждение

#### Структура азотированного слоя

Важным вопросом для формирования структуры и текстуры ЭАС в процессе высокотемпературного отжига является форма, в которой находится азот в стали после азотирования. Металлографические исследования азотированных при коротких временах образцов стали практически не показывают сколь-либо существенных изменений их структуры. Лишь при самых больших увеличениях (~ x800...1000) в подповерхностном слое наблюдаются мелкодисперсные выделения, идентификация которых не представляется возможной.

Для однозначного определения фазы, в которой преимущественно находится азот, была проведена обработка образцов ЭАС в течение 3 часов в среде, содержащей аммиак. Концентрация азота в стали после химико-термической обработки составляла 1.1 мас.%. Металлографические исследования показали наличие в подповерхностной области огромного числа мелких округлых выделений (0.5 - 2 мкм) и, кроме того, на расстоянии 40 мкм от поверхности крупных частиц (до 20 мкм), легко поддающихся идентификации на микроанализаторе (рис. 1, а, б). Частицы обоих типов располагаются преимущественно по границам зерен.

Исследования, проведенные на электронно-зондовом микроанализаторе «Camebax» в Институте химии твердого тела УрО РАН, показали, что частицы, формирующиеся в структуре стали в процессе азотирования, содержат один-единственный элемент из сравнительно тяжелых – кремний (рис. 1, б, 2, б, в, г).

Для однозначной идентификации фазы, образующейся при азотировании, дополнительно была использована методика фазового анализа, специально разработанная для прибора фирмы ELTRA.

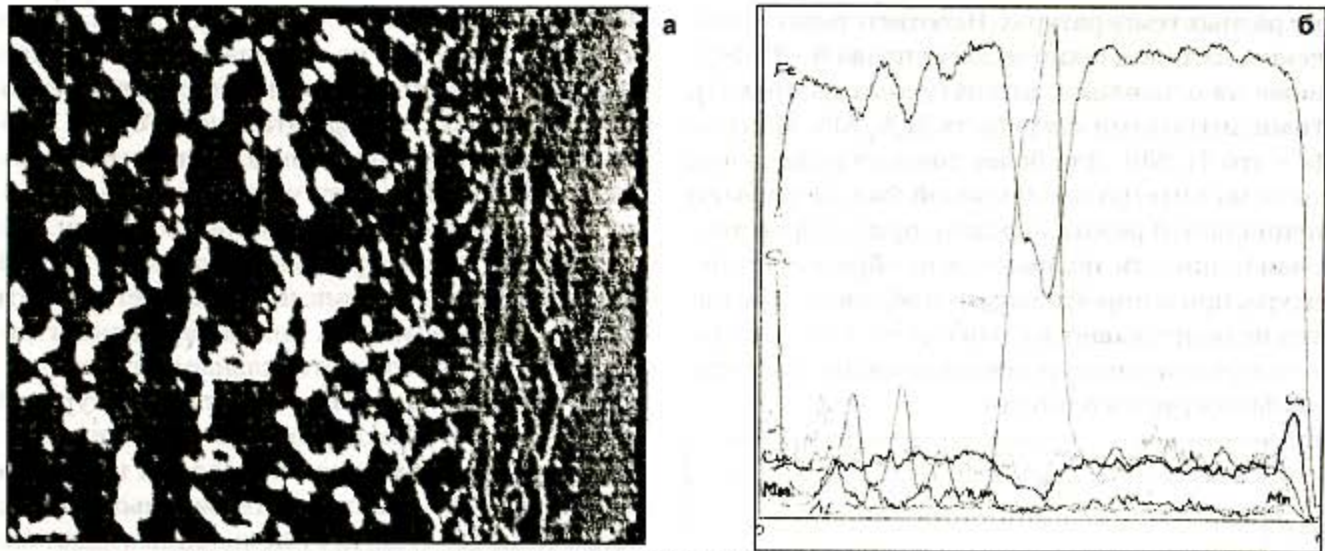


Рис.1. Микроструктура азотированного сплава Fe+3%Si (а) и распределение концентраций элементов по данным микрорентгеноспектрального анализа (б),  $\times 800$

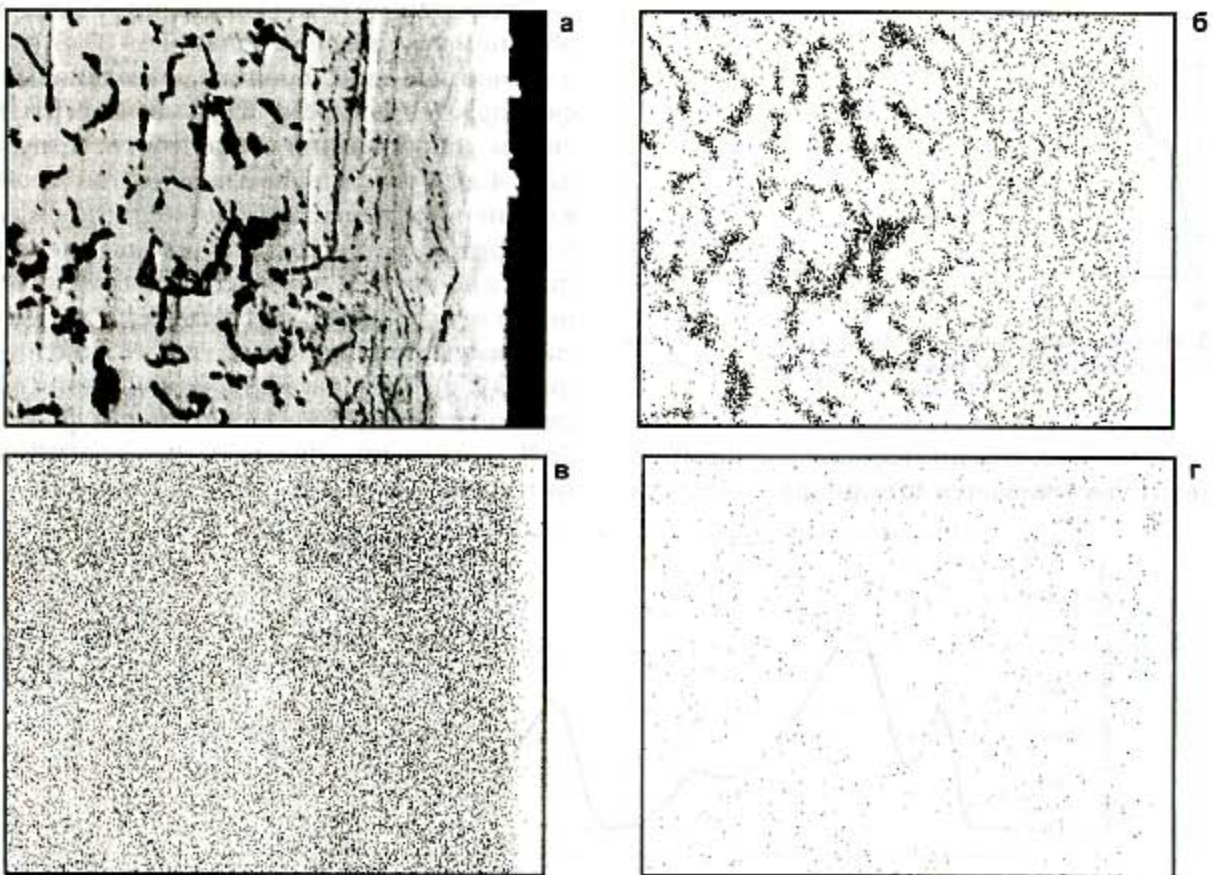


Рис.2. Микроструктура азотированного сплава Fe+3%Si по данным микрорентгеноспектрального анализа: а – во вторичных электронах; б, в, г – в характеристических рентгеновских излучениях Si, Al, Fe соответственно ( $\times 400$ )

Как указывалось в предыдущем разделе, газоанализатор ON 900 служит для высокоточного определения химического состава по азоту и кислороду. Причем общий азот, измеряемый прибором, является интегральной характеристикой (площадь под кривой, которая представляет собой количество азота, выделяемого из образца в единицу времени). Характерный вид подобной

кривой представлен на рис.3. Видно, что даже при обычной записи (стандартная методика анализа) данная кривая состоит из нескольких максимумов, накладывающихся друг на друга. Можно предполагать, что каждый из максимумов соответствует определенным фазам, содержащимся в стали, то есть разным нитридам, которые в зависимости от их стабильности диссоциируют

при разных температурах. В соответствии с химическим составом технического сплава Fe+3% Si, а также на основании литературных данных [1], этими нитридами могут быть  $Si_3N_4$ , AlN, MeN (где Me – это Ti, Nb). Для более точного разделения пиков на интегральной кривой был разработан специальный режим анализа, при котором тепловая мощность, подаваемая на образец (температура, при которой находится образец), изменяется не непрерывно, а ступенчато, то есть подается определенный уровень мощности, при котором фиксируется один пик.

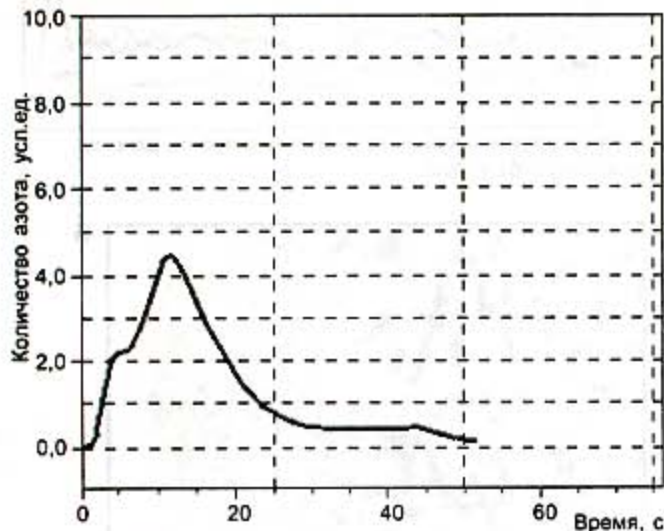
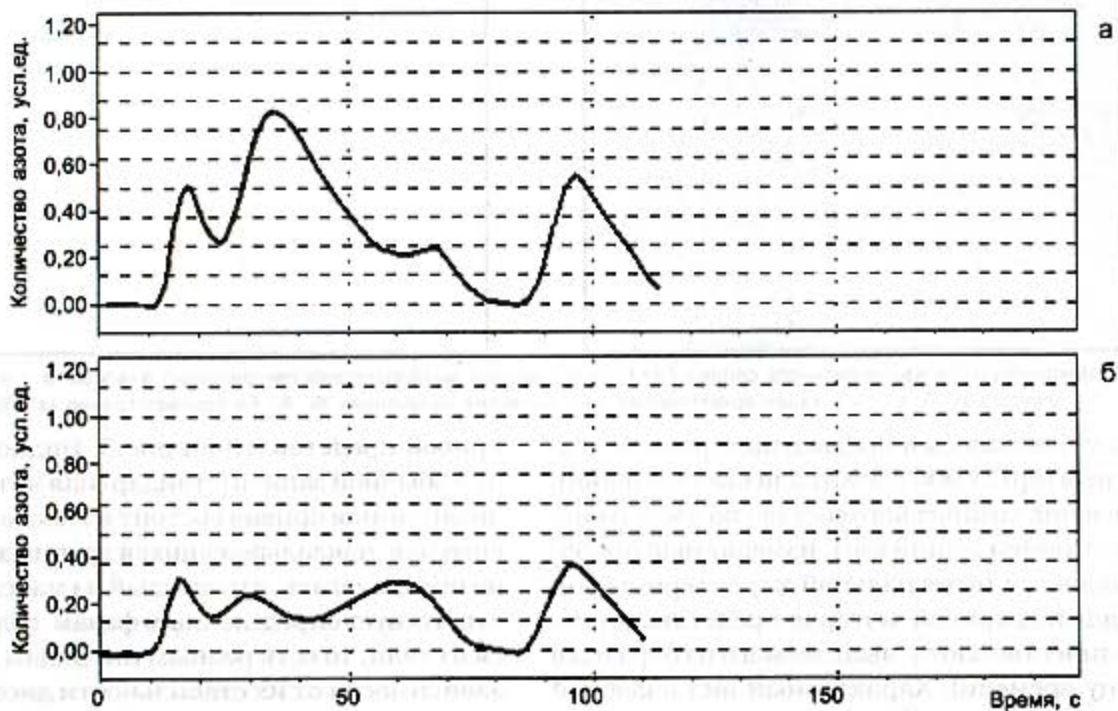


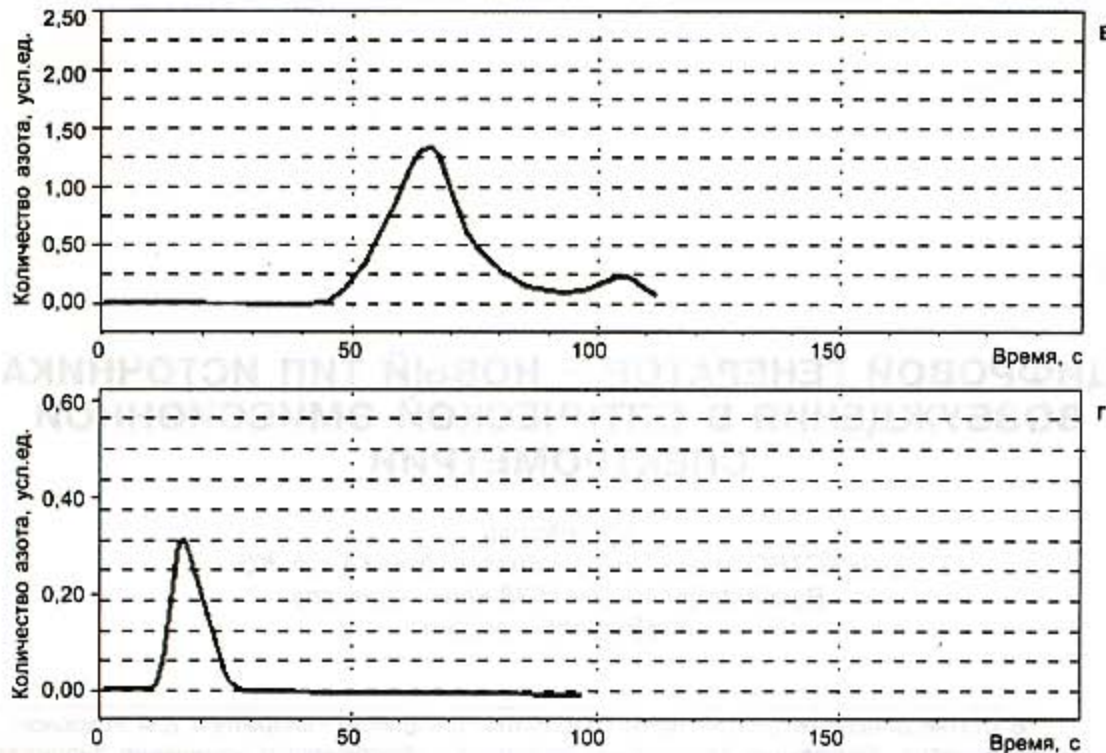
Рис.3. Интенсивность выделения азота из образцов сплава Fe+3%Si при непрерывном химическом анализе на приборе ELTRA

После того как этот пик выходит на минимум, мощность увеличивается до величины, обеспечи-

вающей появление второго пика и так далее до момента, когда азот из образца, перестает выделяться. Идентификацию моонитридов производили с помощью метода эталонов. То есть к образцу анализируемой стали добавлялось маленькое количество TiN, после чего производился анализ. Проведенные исследования показали, что при данной процедуре на интегральной кривой возрастал последний пик, что позволяет говорить о его соответствии с тем, что именно моонитриды являются наиболее стабильными, то есть диссоциируют при более высоких температурах. В связи с отсутствием других эталонов идентификацию остальных пиков проводили на основе сравнительного анализа интегральных кривых, записанных со сталей, отличающихся химическим составом по двум основным нитридообразующим элементам – Si и Al.

Проведенные исследования показали, что на обычном техническом сплаве Fe + 3%Si (сталь 1) в случае записи с хорошим разделением пиков фиксируется четыре максимума (четвертый максимум, как показано выше, соответствует TiN) (рис. 4 а). С увеличением количества алюминия в стали и уменьшением количества кремния наблюдается: во-первых, исчезновение первого пика, а во-вторых, перераспределение интенсивности между вторым и третьим пиком – второй максимум уменьшается, третий – возрастает (рис. 4 б, в). Поскольку нитрид алюминия является существенно более стабильной фазой, чем  $Si_3N_4$ , можно предполагать, что третий пик на интегральной кривой соответствует AlN.





**Рис.4.** Интенсивность выделения азота из образцов сплавов Fe+3%Si (а, б, г) и сплава Fe+1,5%Si + 0,5%Al (в) при фракционном химическом анализе на приборе ELTRA: а – сплав 1 (Al – 0,025 мас. %); б – сплав 2 (Al – 0,075 мас. %); в – сплав 3 (Al – 0,5 мас. %, Si – 1,5 мас. %); г – сплав 1 (Al – 0,025 мас. %, после азотирования N ~ 1,1)

Анализ, проведенный на азотированных образцах, показал сверхсильное увеличение первого пика, что позволяет предположить его соответствие нитриду кремния (рис. 4, г). Второй пик на интегральной кривой, по-видимому, соответствует фазе, занимающей промежуточное место по стабильности между  $Si_3N_4$  и AlN и, согласно литературным данным [1], его можно идентифици-

ровать как комплексный нитрид (AlSi)N.

Таким образом, на основании результатов двух независимых методик фазу, образующуюся в техническом сплаве Fe + 3 % Si, при его азотировании можно однозначно идентифицировать как нитрид кремния  $Si_3N_4$ . Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ushigami Y. Precipitation Behaviors of Injected Nitride Inhibitors during Secondary Recrystallization Annealing in Grain Oriented Silicon Steel / Y.Ushigami, F.Kurosawa,

H.Masui et. al.// Materials Science Forum. 1996. Vol. 204-206. P.593-59

\* \* \* \* \*

#### PHASE ANALYSIS OF ELECTROTECHNICAL ANISOTROPIC STEEL

M.L.Lobanov, A.I.Pyatygin

Particulars of electrotechnical anisotropic steel manufacture and analyze are described. Metallographic and gas analysis combination was used for phase analysis of steel. Results of identification of phase which is generated during steel nitration with analyzer ON 900 (ELTRA) is shown.