

钙和硼对无取向硅钢退火冷轧板组织和磁性能的影响

万勇¹ 陈伟庆¹ 吴绍杰^{1,2}

(1 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,冶金与生态工程学院,北京 100083;
2 新余钢铁公司技术中心,新余 338001)

摘要 不含Ca和B,含Ca(0.002 6% Ca)和含Ca-B(0.002 7% Ca和0.004 5% B)的3种无取向硅钢(‰: 0.004~0.006C, 1.31~1.38Si, 0.34~0.41Mn, 0.004S, 0.027P, 0.36~0.41Als, 0.002 2~0.002 8T[O], 0.004 8~0.006 0N)由6.5 kg真空感应炉冶炼,锻成70 mm扁坯,热轧成2.5 mm板,950℃常化后冷轧成0.5 mm板,在30% H₂+70% N₂气氛经920℃ 3 min退火,炉冷。试验结果表明,无取向硅钢中进行钙处理,钢中可形成CaO·6Al₂O₃和CaS,有效抑制了MnS的析出,有利于退火冷轧板晶粒长大。复合添加Ca和B的退火冷轧板中未发现BN;含0.002 6% Ca无取向硅钢退火冷轧板具有最强的{100}面织构和Goss织构组分,含0.002 7% Ca-0.004 5% B无取向硅钢退火冷轧板具有最弱的{112} <110>织构组分。3炉试验钢中,钙处理的0.002 6% Ca无取向硅钢退火冷轧板的综合磁性能最好,铁损P_{1.5/50}和磁感应强度B₅₀分别为4.32 W/kg和1.764 T。

关键词 Ca B 无取向硅钢 晶粒尺寸 织构 磁性能

Effect of Calcium and Boron on Structure and Magnetic Properties of Non-Oriented Silicon Steel

Wan Yong¹, Chen Weiqing¹ and Wu Shaojie^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy; School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083; 2 Technology Center, Xinyu Iron and Steel Co Ltd, Xinyu 338001)

Abstract The 3 kinds of non-oriented silicon steel (‰: 0.004~0.006C, 1.31~1.38Si, 0.34~0.41Mn, 0.004S, 0.027P, 0.36~0.41Als, 0.002 2~0.002 8 T[O], 0.004 8~0.006 0N)-non containing Ca and B, containing Ca (0.002 6% Ca), and containing Ca-B (0.002 7% Ca and 0.004 5% B) is melted by a 6.5 kg vacuum induction furnace, forged to 70 mm flat blank, hot-rolled to 2.5 mm plate, normalized at 950℃ and cold-rolled to 0.5 mm sheet then in 30% H₂+70% N₂ atmosphere annealed at 920℃ for 3 min, furnace cooling. Test results show that with adding calcium treatment the CaO·6Al₂O₃ and CaS form in the non-oriented silicon steel it is available to inhibit the deposition of MnS precipitate and favourable to promote the grain growth; in annealed cold-rolled sheet of non-oriented silicon steel containing Ca and B, the BN has not been found; the annealed cold-rolled sheet of steel containing 0.002 6% Ca has strongest {100} face texture and Goss texture; while that of steel containing 0.002 7% Ca and 0.004 5% B has weakest {112} <110> texture. In three heats of test steels, the comprehensive magnetic property of the steel containing 0.002 6% Ca is best i. e. its iron loss P_{1.5/50} and magnetic induction B₅₀ are respectively 4.32 W/kg and 1.764 T.

Material Index Ca, B, Non-Oriented Silicon Steel, Grain Size, Texture, Magnetic Property

影响无取向硅钢电磁性能的主要因素包括化学成分、洁净度、夹杂物、析出相、晶粒尺寸和织构等^[1]。硅钢中的夹杂物主要包括氧化物、硫化物和氮化物,这些夹杂物通过阻碍磁畴的移动及成品退火过程中的晶粒长大,严重恶化了硅钢的电磁性能^[2-3]。钙处理不但有效控制了无取向硅钢中MnS的析出,而且有利于0.1~0.4 μm的微细夹杂物的聚合长大和数量的减少,从而减轻了微细夹杂物对铁损的影响^[4-6];铝脱氧低铝低碳钢中添加0.002%~0.004%的硼不但在γ-相中与氮优先形成BN,防止热轧时AlN的析出,而且促使(111)位向强度减弱,晶粒粗化和磁感应强度提高^[7];6.5% Si硅钢中添加0.007 5%~0.053 0%的硼可以促使晶粒

细化和抗弯强度的提高^[8];钢中添加适量硼可以消除无取向硅钢成品表面的瓦楞状缺陷^[9]。

1 研究方法

试验钢由6.5 kg真空感应炉冶炼(表1),钢液温度1 600℃。铸锭热锻成(mm)100×80×70的钢坯,经1 150℃ 2 h加热后热轧,热轧初始厚度为70 mm,首先用单辊轧机粗轧到22 mm,接着精轧到2.5 mm,精轧终轧温度为(870±20)℃,随后空冷到室温。热轧板在950℃的马弗炉中常化5 min后空冷至室温并进行酸洗,酸洗后的常化板采用四机架冷轧机轧到0.5 mm(总压下率80%)。冷轧板剪切成300 mm(轧向)×30 mm×0.5 mm的试样,在小型连续退火炉中进行连续退火,退火温度为920℃,退火

时间 3 min,退火气氛 30% H₂ + 70% N₂,退火后随炉冷却。

使用西门子 D-5000 型 X 射线衍射仪对退火后试样的组织进行测量。磁性能采用单片试验测量法,在 1.5 T 和 50 Hz 下测量铁损 P_{1.5/50},在磁场强度 5 000 A/m 下测量磁感应强度 B₅₀,纵横向分别测量,最后取平均值。

采用扫描电镜(×1 000)观察 >1 μm 夹杂(50 个视场),热场发射扫描电镜(×14 000)观察 <1 μm 夹杂(50 个视场)。采用 IA3-001 图象分析系统测定夹杂物尺寸和数量。夹杂物的密度定义为:夹杂物的总数量除以总面积。根据 ASTM 标准 E-112,采用截取法测量退火冷轧板的晶粒尺寸。

2 试验结果与分析

2.1 Ca 和 B 处理的热力学分析

通过 [Ca] 和 [S] 的反应方程式及标准生成吉布斯自由能^[10],得到钢液分别在 1 500 °C 和 1 600 °C 进行钙处理时的 Ca-S 平衡曲线如图 1(a) 所示。从图 1(a) 可见,1 600 °C 时,钢水中 [Ca] = 0.002 6%,如要生成 CaS,[S] 应高于 0.009%;1 500 °C 时,钢水中 [Ca] = 0.002 6%,如要生成 CaS,[S] 应高于 0.002 3%。本次试验 [S] = 0.003 5% ~ 0.004 1%,介于 0.002 3% 和 0.009% 之间,因此可以判定,1 600 °C 时,试验钢中的 Ca 不会与 S 反应生成 CaS,但随着温度的降低,钢中的 Ca 可能和 S 反应生成 CaS,从而抑制凝固过程 MnS 的析出。

通过 BN 和 AlN 的固溶度积公式^[11-12]得到其平衡析出量与温度的关系如图 1(b) 所示,可以看出,AlN 的开始析出温度明显高于 BN 的析出温度,可能导致 BN 的析出量几乎为 0。由于 3 炉试验钢中酸溶铝含量较高(均大于 0.36%),钢中的自由氮几乎全部可以与铝结合,因此 B 在钢中很可能以晶界偏聚或另一些含硼化合物的形式存在。

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Analysis of test steels / %

| 试验钢 | C | Si | Mn | S | P | Als | T[O] | N | Ca | Bs |
|-----|-------|------|------|-------|-------|------|---------|---------|---------|---------|
| 1* | 0.004 | 1.36 | 0.36 | 0.004 | 0.027 | 0.36 | 0.002 4 | 0.004 8 | 0 | 0 |
| 2* | 0.004 | 1.38 | 0.41 | 0.004 | 0.027 | 0.36 | 0.002 8 | 0.004 9 | 0.002 6 | 0 |
| 3* | 0.006 | 1.31 | 0.34 | 0.004 | 0.027 | 0.41 | 0.002 2 | 0.006 0 | 0.002 7 | 0.004 5 |

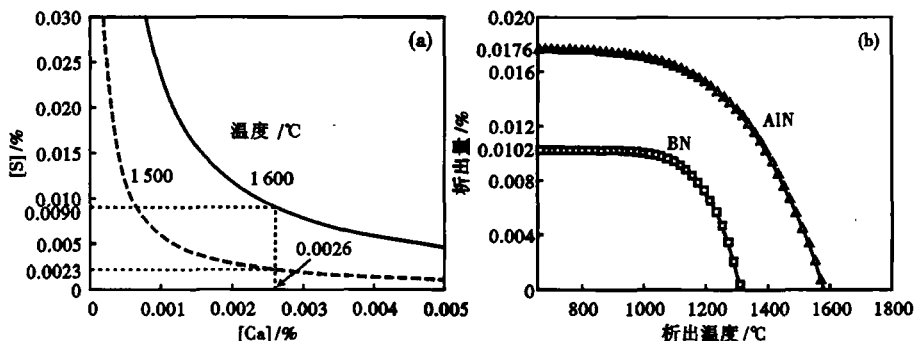


图 1 (a) 1 600 °C 和 1 500 °C 的 [S]-[Ca] 平衡曲线; (b) 温度对钢中 BN 和 AlN 的析出量的影响
Fig. 1 (a) [S]-[Ca] equilibrium curves at 1 600 °C and 1 500 °C; (b) Effect of temperature on BN and AlN precipitates in steel

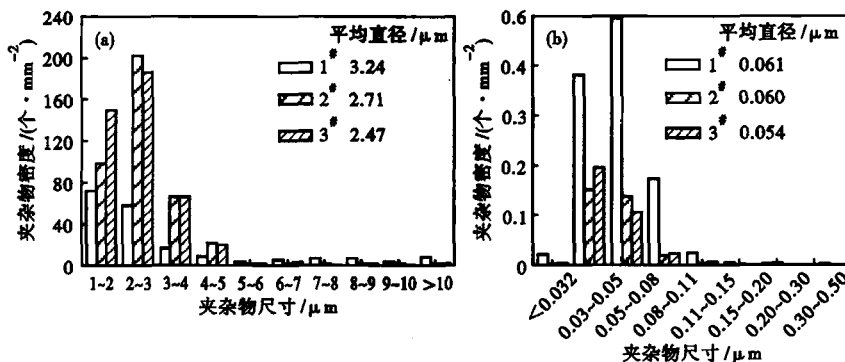


图 2 试验钢退火冷轧板中大于 1 μm (a) 和小于 1 μm (b) 夹杂物的尺寸分布
Fig. 2 Distribution of size of inclusions more than 1 μm (a) and less than 1 μm (b) annealed cold-rolled sheet of in test steel

2.2 Ca 和 B 对无取向硅钢中夹杂物尺寸分布的影响

从图 2(a) 可见,3 炉试验钢的退火冷轧板中显微夹杂物的尺寸主要集中在 1 ~ 5 μm,尺寸位于 2 ~ 3 μm 的夹杂物密度相对更高。相比 1* 退火冷轧板,2* 和 3* 退火冷轧板中大于 1 μm 的夹杂物密度更高,且 3* 退火冷轧板中大于 1 μm 的夹杂物的平均直径最小,为 2.47 μm。

从图 2(b) 可见,3 炉试验钢的退火冷轧板中微细夹杂物的尺寸主要集中在 0.03 ~ 0.11 μm。1* 退火冷轧板中小于 1 μm 的夹杂物密度最高,在尺寸为 0.05 ~ 0.08 μm 时,其分布密度达到峰值。2* 和 3* 退火冷轧板中小于 1 μm 的夹杂物密度差别不大,

而 3# 退火冷轧板中小于 1 μm 的夹杂物的平均直径更小, 为 0.054 μm。

从钢中夹杂物的形貌观察及能谱分析发现, 相比 1# 退火冷轧板, 钙处理后的 2# 和 3# 退火冷轧板中存在少量的 CaO · 6Al₂O₃ (图 3a), 同时存在一些 CaS 和 CaS-MnS 复合夹杂(图 3b), 单独析出的 MnS 的数量有所减少但未完全消失, 3# 退火冷轧板中未发现 BN。

2.3 Ca 和 B 对无取向硅钢晶粒尺寸的影响

由图 4 可见, 1# 退火冷轧板的晶粒尺寸最小, 2# 和 3# 退火冷轧板的晶粒尺寸差别不大。主要原因是钙处理后的无取向硅钢中弥散析出的 MnS 数量明显减少, 晶界钉扎力减弱, 有利于晶粒长大, 因此 2# 退火冷轧板的晶粒尺寸明显高于 1# 退火冷轧板。钢中复合添加 Ca 和 B 之后, 硼一方面在晶界上偏聚抑制了奥氏体向铁素体转变时在奥氏体晶界处的先共析铁素体的形核, 降低了铁素体的形核率, 有利于晶粒粗化; 另一方面可能形成了硼铁相, 又增强了对晶界的钉扎作用, 不利于晶粒长大。因此 2# 和 3# 退火冷轧板的晶粒尺寸差别不大。

2.4 Ca 和 B 对无取向硅钢成品组织的影响

从图 5 可以看出, 3 炉试验钢的退火冷轧板组织以 {111} <112>、{111} <110> 和 {110} <001> 组分为主, 也含有一定的 {001} <100> 和 {112} <110> 组分。从图 6 中 α 取向线和 γ 取向线的密度分布和表 2 可以看出, 1# 退火冷轧板的 {100}、{111} 面织构和 Goss 织构组分最弱; 2# 退火冷轧板的 {100}、{111} 面织构和 Goss 织构、{112} <110> 织构组分最强; 3# 退火冷轧板的 {112} <110> 织构组分最弱。由此可见, Ca 有利于

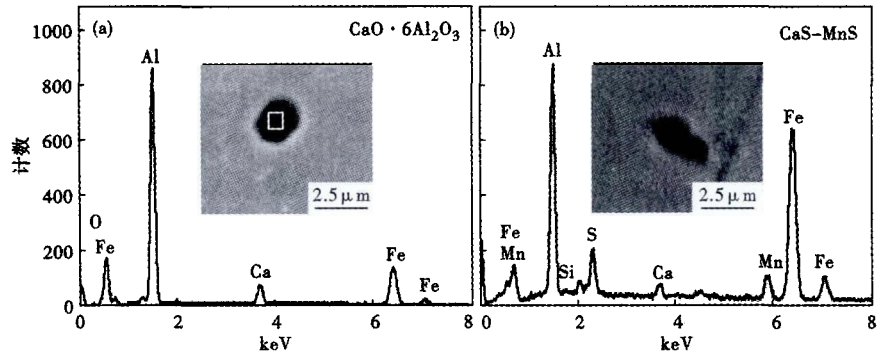


图 3 试验钢中夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 分析
Fig. 3 SEM morphology of inclusions in test steels and EDS analysis

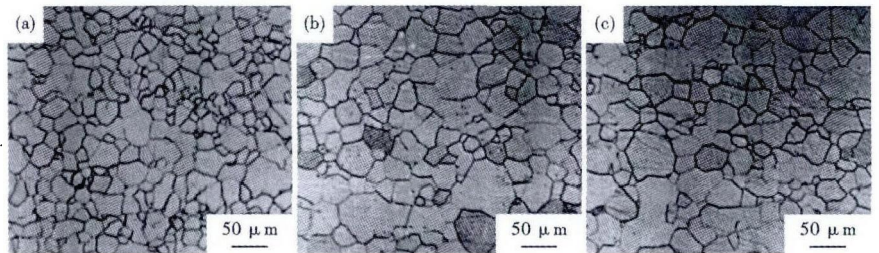


图 4 无取向硅钢退火冷轧板的组织形貌和平均晶粒尺寸/μm: (a) 1#, 未加 Ca 和 B, 17.04; (b) 2#, 0.002 6% Ca, 27.77; (c) 3#, 0.002 7% Ca 和 0.004 5% B, 26.13

Fig. 4 Morphology of structure of non-oriented silicon steel annealed cold-rolled sheet and average grain size /μm: (a) 1#, non-containing Ca and B, 17.04; (b) 2#, 0.002 6% Ca, 27.77; (c) 3#, 0.002 7% Ca and 0.004 5% B, 26.13

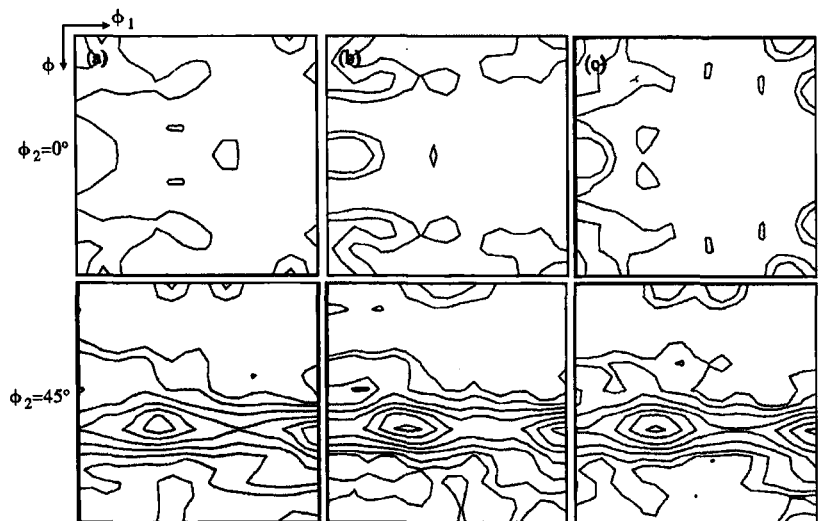


图 5 无取向硅钢退火冷轧板的分布取向函数(ODF)图: (a) 1#, 不含 Ca 和 B; (b) 2#, 0.002 6% Ca; (c) 3#, 0.002 7% Ca 和 0.004 5% B (密度水平: 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16)

Fig. 5 ODF section diagram of non-oriented silicon steel annealed cold-rolled sheet: (a) 1#, non-containing Ca and B; (b) 2#, 0.002 6% Ca; (c) 3# 0.002 7% Ca and 0.004 5% B, levels- 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16

增强 {100} 面织构和 Goss 织构; B 有利于减弱对磁性有害的 {111} 面织构和 {112} <110> 织构组分, 但同时也减弱了对磁性有利的 {100} 面织构和 Goss

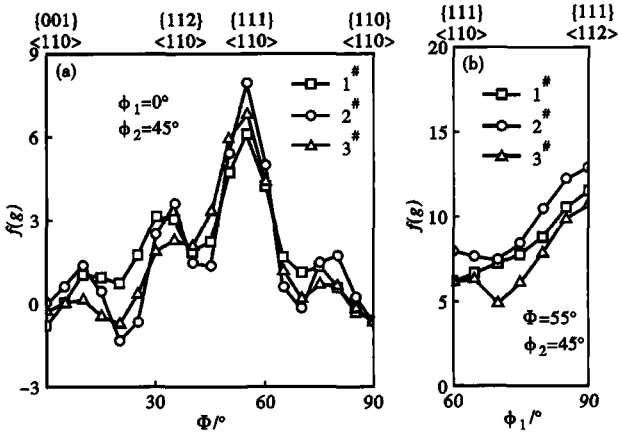


图 6 无取向硅钢退火冷轧板的取向密度分布:(a) α 取向线; (b) γ 取向线

Fig. 6 Oriented distribution intensities of non-oriented silicon steel annealed cold-rolled sheet; (a) α fibre; (b) γ fibre

表 2 无取向硅钢退火冷轧板的织构体积百分率/%

Table 2 Volume fraction of texture in non-oriented silicon steel annealed cold-rolled sheet / %

| 冷轧板 | {100} 面织构 | Goss 织构 | {111} 面织构 |
|-----------------------------|-----------|---------|-----------|
| 1* (不含 Ca 和 B) | 1.63 | 3.31 | 14.39 |
| 2* (0.002 6% Ca) | 2.52 | 4.07 | 15.64 |
| 3* (0.002 7% Ca-0.004 5% B) | 2.14 | 3.89 | 14.79 |

织构组分。

2.5 Ca 和 B 对无取向硅钢电磁性能的影响

从表 3 可以看出,钙处理的 2[#]退火冷轧板的综合电磁性能最好, $P_{1.5/50}$ 和 B_{50} 分别为 4.32 W/kg 和 1.764 T,其主要原因是钙处理一方面有效抑制了 MnS 的析出,减弱了 MnS 对磁畴移动的阻碍作用及对晶粒长大的钉扎作用,从而明显降低了矫顽力,使

表 3 微合金化对无取向硅钢退火冷轧板铁损和磁感应强度的影响

Table 3 Effect of microalloying on iron loss and magnetic induction of non-oriented silicon steel annealed cold-rolled sheet

| 冷轧板 | 铁损 $P_{1.5/50}$ / (W · kg ⁻¹) | 磁感应强度 B_{50} / T |
|-----------------------------|---|--------------------|
| 1* (不含 Ca 和 B) | 4.81 | 1.747 |
| 2* (0.002 6% Ca) | 4.32 | 1.764 |
| 3* (0.002 7% Ca-0.004 5% B) | 4.54 | 1.751 |

铁损显著降低;另一方面增强了有利的 {100} 面织构和 Goss 织构组分,因而导致磁感应强度明显升高。相比 2[#]退火冷轧板,3[#]退火冷轧板由于添加了微量元素硼,硼在减弱对磁性有害的 {111} 和 {112} 面织构的同时也减弱了有利的 {100} 面织构和 Goss 织构,因此其磁感应强度有所降低。

3 结论

(1) 无取向硅钢中进行钙处理,钢中可形成 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 和 CaS,有效抑制了 MnS 的析出。复合添加 Ca 和 B 的 3[#]退火冷轧板中未发现 BN。

(2) 未添加微量元素的 1[#]退火冷轧板的晶粒尺寸最小,钙处理的 2[#]退火冷轧板与复合添加 Ca 和 B 的 3[#]退火冷轧板的晶粒尺寸差别不大。

(3) 钙处理的 2[#]退火冷轧板具有最强的 {100} 面织构和 Goss 织构组分,复合添加 Ca 和 B 的 3[#]退火冷轧板具有最弱的 {112} <110> 织构组分。

(4) 3 炉试验钢中,未添加微量元素的 1[#]退火冷轧板的铁损最高,磁感应强度最低;钙处理的 2[#]退火冷轧板的综合电磁性能最好, $P_{1.5/50}$ 和 B_{50} 分别为 4.32 W/kg 和 1.764 T。

参考文献

[1] 何忠治. 电工钢[M]. 北京:冶金工业出版社,1996:83-89.

[2] Beckley P, Thompson J E. Influence of Inclusions on Domain-wall Motion and Power Loss in Oriented Electrical Steel[J]. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers, 1970, 117 (11): 2194-2200.

[3] Boc I. Analysis of Inclusions in Cold-rolled N. O. Si-Fe Strips[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 83(1-3): 381-383.

[4] 郭艳永,蔡开科,骆忠汉,等. 钙处理对冷轧无取向硅钢磁性的影响[J]. 北京科技大学学报,2005, 27(4): 427-430.

[5] 张峰,王波,陈晓,等. 钙处理对无取向硅钢中非金属夹杂物的影响[J]. 特殊钢,2011, 32(1): 44-47.

[6] 郭艳永,蔡开科. 冷轧无取向硅钢中微细夹杂物的研究[J]. 中国稀土学报,2004, 22(s1): 498-502.

[7] Lyudkovsky G, Rastogi P K. Effects of Boron and Zirconium on Microstructure and Magnetic Properties of Batch Annealed Al-killed Low Carbon Steels[J]. IEEE Transactions on Magnetism, 1985, 21(5): 1912-1914.

[8] Kim K N, Pan L M, Lin J P, et al. The Effect of Boron Content on the Processing for Fe-6.5wt% Si Electrical Steel Sheets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 227(3): 331-336.

[9] 夏兆所. 含硼冷轧无取向硅钢的研制[J]. 上海金属, 2003, 25(4): 20-23.

[10] 龚坚,王庆祥. 钢液钙处理的热力学分析[J]. 炼钢, 2003, 19(3): 56-59.

[11] Fiedler H C. The Solubility Product of Boron Nitride in 3.1 Pct Silicon-iron[J]. Metallurgical Transactions A, 1978, 9(10): 1489-1490.

[12] Erasmus L A. Effect of Aluminum Additions on Forgeability, Austenite Grain Coarsening Temperature, and Impact Properties of Steel[J]. ISIJ International, 1964, 202(1): 32-41.

万 勇(1987-),男,博士研究生(北京科技大学),2009 年江苏大学毕业,钢的质量研究与品种开发。

E-mail: wanyong0729@163.com

收稿日期:2013-04-22