

· 组织和性能 ·

冷却速率对无取向硅钢中夹杂物析出行为的影响

陈凌峰^{1,2} 赵志毅¹

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2 首钢股份公司迁安钢铁公司, 迁安 064404)

摘要 借助高温激光共聚焦显微镜实时观察了无取向硅钢(/% : 0.001 8C, 0.76Si, 0.24Mn, 0.074P, 0.003S, 0.001Al, 0.005 6O, 0.001 1N) 连铸坯切取的试样从 1 400 ℃ 以 5 ~ 40 ℃/s 的速率冷却至 600 ℃ 时组织变化, 并在实时观察后用非水溶液电解提取和分析了试样中的夹杂物。结果表明, 冷却至 987 ~ 1 020 ℃ (高温) 和 830 ~ 636 ℃ (低温) 两阶段, 分别开始有新相析出, 并分别于 952 ~ 918 ℃ 和 804 ~ 636 ℃ 析出结束。第一(高温)阶段, 随冷却速率增加, 新相的开始、结束析出温度均升高, 但析出温度区间减小; 第二(低温)阶段, 随冷却速率增加新相的开始、结束析出温度均降低, 但析出温度区间增大; 此外在较低冷却速率下, 高温阶段有利于新相充分析出, 在较高冷却速率下, 低温阶段有利于新相充分析出; 随着冷却速率增加, 夹杂物抑制晶粒长大的效果逐渐减少, 试样平均晶粒尺寸先是减少, 并在 10 ℃/s 时达到最小, 而后单调、快速增加。因此, 应该选择 5 ℃/s 以下或者 20 ℃/s 以上的冷却速率, 并尽可能避免生成 0.21 ~ 0.50 μm MnS、AlN 以及冷却后期析出的 Cu₂S 夹杂物, 使成品获得较好的磁性能。

关键词 无取向硅钢 连铸坯 冷却速率 夹杂物 析出物 高温激光共聚焦显微镜 实时观察

Effect of Cooling Rate on Precipitating Behavior of Inclusions in Non-Oriented Silicon Steel

Chen Lingfeng^{1,2} and Zhao Zhiyi¹

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Qian'an Iron and Steel Co, Shougang Co Ltd, Qian'an 064404)

Abstract Change of structure in specimen cutting from casting slab of non-oriented silicon steel (/% : 0.001 8C, 0.76Si, 0.24Mn, 0.074P, 0.003S, 0.001Al, 0.005 6O, 0.001 1N) cooling from 1 400 ℃ to 600 ℃ with 5 ~ 40 ℃/s rate has been observed at real-time by using a high temperature confocal microscope, and after observation the inclusions in specimen are extracted and analyzed by non-aqueous solution electrolytic method. Results show that steel cooling to the two precipitation period i. e. beginning precipitated at 987 ~ 1 020 ℃ (higher temperature) and 830 ~ 636 ℃ (lower temperature) and finishing precipitated at 952 ~ 918 ℃ and 804 ~ 636 ℃ there are new phases respectively precipitated; in first (higher temperature) period with increasing cooling rate the beginning and finishing temperature of new phases all increase but the precipitated temperature period decreases, at second (lower temperature) period with increasing cooling rate the beginning and finishing precipitated temperature of new phases all decrease but the precipitated temperature period increases, beside at lower cooling rate the higher precipitated temperature period is favorable to sufficient precipitation of new phases, and at higher cooling rate the lower precipitated temperature period is favorable to sufficient precipitation of new phases; with increasing cooling rate the inhibition effect of inclusions on grain growth gradually decreases, the average grain size of steel first decreases and comes down to minimum value with cooling rate 10 ℃/s, then monotonically and quickly increases. Therefore the cooling rate less than 5 ℃/s or more than 20 ℃/s should be selected to avoid forming 0.21 ~ 0.50 μm MnS and AlN, as well as Cu₂S inclusions precipitated in cooling later stage to get better magnetic performance.

Material Index Non-Oriented Silicon Steel, Casting Slab, Cooling Rate, Inclusions, Precipitates, High Temperature Confocal Microscope, Real-Time Observation

影响硅钢电磁性能的主要因素之一是, 炼钢、热轧以及热处理过程中, 形成的氧化物、硫化物和氮化物夹杂^[1-2], 严重劣化成品带钢的有利织构, 钉扎并阻碍正常晶粒长大。因此, 工业化生产过程中, 希望尽可能的将其去除或使其无害化^[3]。钢中非金属夹杂物的控制效果与冶炼工艺密不可分^[4]。转炉钢液中的初始氧含量是产生非金属夹杂物的源头^[5], C、S、O、N 等元素在钢液凝固和板坯加热过程中, 也会以有害夹杂物的形式析出。其中, 在浇铸过程中, 随钢液的温度不断降低, 析出的微细 MnS、

AlN 类夹杂物, 对钢的成品磁性最为有害^[6-8]。

1 研究方法

选择连铸钢包浇铸 1/2 时中间包钢水对应的无取向硅钢连铸坯作为实验原料。试验钢(表 1)主要工艺流程为: 铁水预处理→300 t 转炉冶炼→RH→1300 mm 宽度板坯连铸→热轧、精整→酸洗、冷轧→退火、精整。借助高温激光共聚焦显微镜, 对制备的 Φ5 mm × 4 mm 试样实时观察不同冷却速率下的组织以及夹杂物析出情况。

试验时, 以 200 ℃/min 加热至 1 400 ℃, 20 min,

表 1 试验用无取向硅钢的主要分析成分 / %

Table 1 Analysis of main element in test non-oriented silicon steel

C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
0.001 8	0.76	0.24	0.074	0.003	0.001	0.005 6	0.001 1

分别以 5、10、20、40 °C/s 将试样从 1 400 °C 冷却至 600 °C，然后从 600 °C 空冷至室温。试验用高温激光共聚焦显微镜采用红外镜像加热炉，最大升温速率 300 °C/s，加热区间 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ，加热温度在 50 ~ 1 600 °C。保温时，温度波动范围在 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，由温控系统控制并实时监控。

经过高温激光共聚焦显微镜实时观察之后，采用非水溶液电解提取试样的夹杂物，借助扫描电镜及其自带的能谱仪，观察夹杂物的形貌、尺寸，确定夹杂物的组成、类型。

2 实时观察

由图 1 看出，1 400 °C 以 5 °C/s 冷却至 982 °C

时，观察到新相出现，呈灰色、锯齿状，持续冷却至 963 °C 时停止生长。冷却至 830 °C 时，再次观察到新相出现，呈灰色、团簇状依附旧相，尺寸相对较大，持续冷却至 804 °C 时停止生长；10 °C/s 冷却至 1 013 °C 时，观察到新相出现，呈灰色、粒状弥散分布在整个视场，持续至 979 °C 时停止生长。降温至 747 °C 时，再次观察到新相出现，呈黑色、片状不均匀分布在整个视场，新相颜色逐渐加深，持续至 718 °C 时停止生长；20 °C/s 冷却至 1 020 °C 时，观察到新相出现，呈灰色、针状，持续至 994 °C 时停止生长。随着温度继续降低，部分新相略有长大并出现团簇现象，生长过程持续至 742 °C 时结束。在冷却至 727 °C 时，再次观察到新相出现，呈黑色、团簇依附旧相，尺寸相对较大，生长过程持续至 697 °C 时结束；40 °C/s 冷却至 1 020 °C 时，观察到新相出现，呈灰色、颗粒状，持续至 1 000 °C 时停止生长。随着温度继续降低，新相尺寸略有长大，长大过程持续至 918 °C 时结

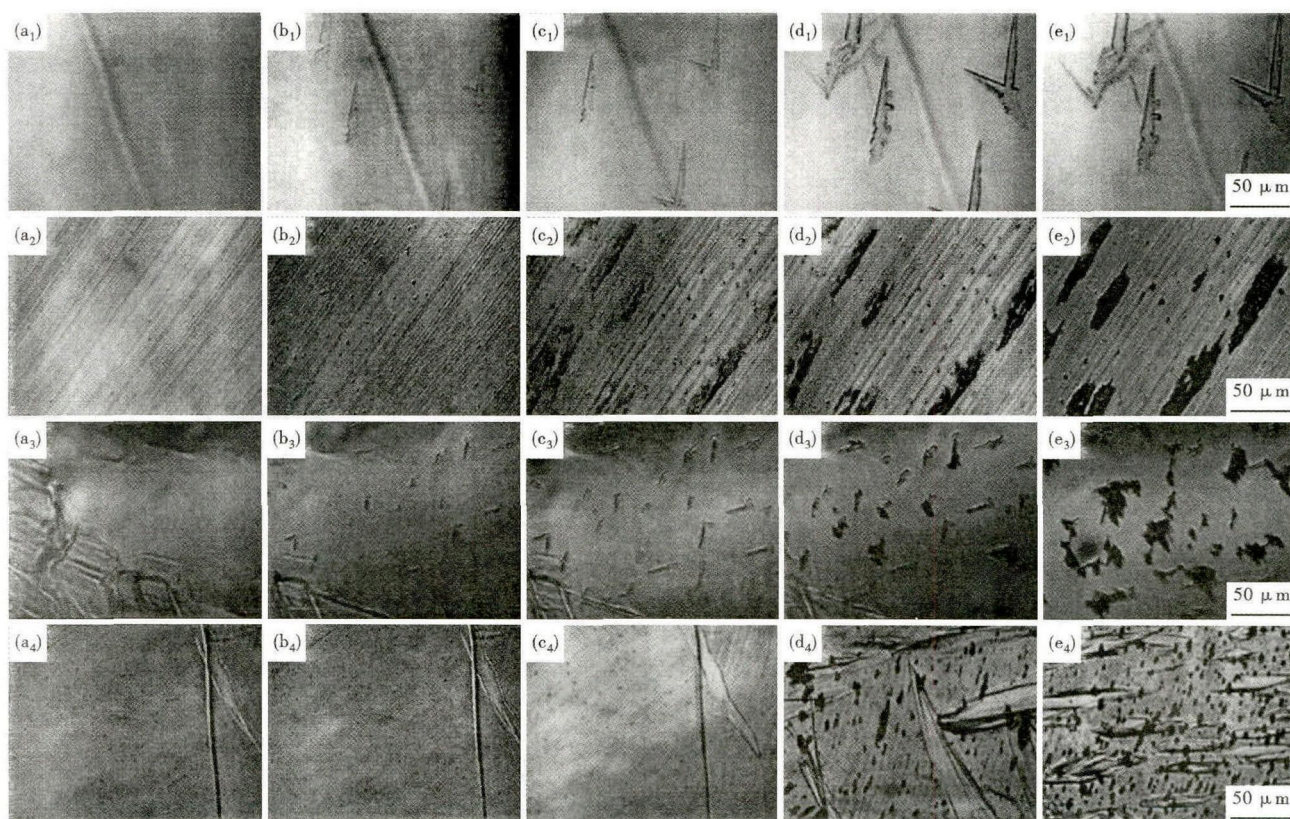


图 1 无取向硅钢连铸坯加热至 1 400 °C 以 5 °C/s (a₁ ~ e₁)，10 °C/s (a₂ ~ e₂)，20 °C/s (a₃ ~ e₃) 和 40 °C/s (a₄ ~ e₄) 冷却至不同温度时组织形貌的实时观察：(a₁) 1 400 °C，(b₁) 982 °C，(c₁) 963 °C，(d₁) 830 °C，(e₁) 804 °C；(a₂) 1 013 °C，(b₂) 979 °C，(c₂) 747 °C，(d₂) 718 °C，(e₂) 676 °C；(a₃) 1 020 °C，(b₃) 994 °C，(c₃) 742 °C，(d₃) 727 °C，(e₃) 697 °C；(a₄) 1 020 °C，(b₄) 1 000 °C，(c₄) 918 °C，(d₄) 636 °C，(e₄) 600 °C

Fig. 1 Real-time observation on morphology of structure of non-oriented silicon steel casting bloom heated at 1 400 °C then with 5 °C/s (a₁ ~ e₁)，10 °C/s (a₂ ~ e₂)，20 °C/s (a₃ ~ e₃) and 40 °C/s (a₄ ~ e₄) cooling to different temperature: (a₁) 1 400 °C，(b₁) 982 °C，(c₁) 963 °C，(d₁) 830 °C and (e₁) 804 °C；(a₂) 1 013 °C，(b₂) 979 °C，(c₂) 747 °C，(d₂) 718 °C and (e₂) 676 °C；(a₃) 1 020 °C，(b₃) 994 °C，(c₃) 742 °C，(d₃) 727 °C and (e₃) 697 °C；(a₄) 1 020 °C，(b₄) 1 000 °C，(c₄) 918 °C，(d₄) 636 °C and (e₄) 600 °C

束。而在冷却至 636 ℃ 时,再次观察到新相出现,呈黑色、球形或椭球形,尺寸相对较大,生长过程持续至 600 ℃ 时结束。

3 结果与讨论

3.1 不同冷却速率下的新相析出温度变化

由表 2 可知,随着冷却速率的加快,第一阶段,新相开始析出、结束析出温度不断升高,析出温度区间不断缩小,依次为 37、34、26、20 ℃。较低冷却速率下,高温阶段更有利于新相充分析出,析出温度区间较大,析出相连续分布,尺寸相对较大。较高冷却速率下,高温阶段则不利于新相充分析出,析出温度区间较小,析出相弥散分布,尺寸相对较小;第二阶段,新相开始析出、结束析出温度不断降低,析出温度区间不断增大,依次为 26、29、30、36 ℃。在较低冷却速率下,低温阶段则不利于新相析出,新相依附旧相生成,尺寸相对较小。较高冷却速率下,低温阶段更有利于新相充分析出,析出温度区间较大,且析出相单独出现,尺寸相对较大。造成这种差异的根

本原因是,冷却速率的变化改变了新、旧相的自由能差,影响了相变的形核和长大过程,从而使相变点发生变化^[9]。

3.2 不同冷却速率下的试样显微组织

从图 2 可以看出,随着冷却速率的增加,晶界开始变得不规则,晶粒尺寸先是有所减少,而后晶界开始快速移动,大晶粒不断吞噬着小晶粒,使得晶粒尺寸迅速长大。钢中主要夹杂物 MnS、AlN、Cu_xS 全固溶温度分别为 1 252、1 152、1 211 ℃,经过 1 400 ℃ 的高温充分保温后,全部固溶并在冷却过程中陆续析出,但受不同冷却速率的影响,这些夹杂物的析出形态、尺寸完全不同,从而导致阻碍晶粒长大的抑制效

表 2 冷却速率对无取向硅钢中新相析出温度的影响 /℃
Table 2 Effect of cooling rate on precipitation temperature of new phases in non-oriented silicon steel /℃

析出阶段	冷却速率/(℃·s ⁻¹)			
	5	10	20	40
第一阶段	1 000→963	1 013→979	1 020→994	1 020→1 000
第二阶段	830→804	747→718	727→697	636→600

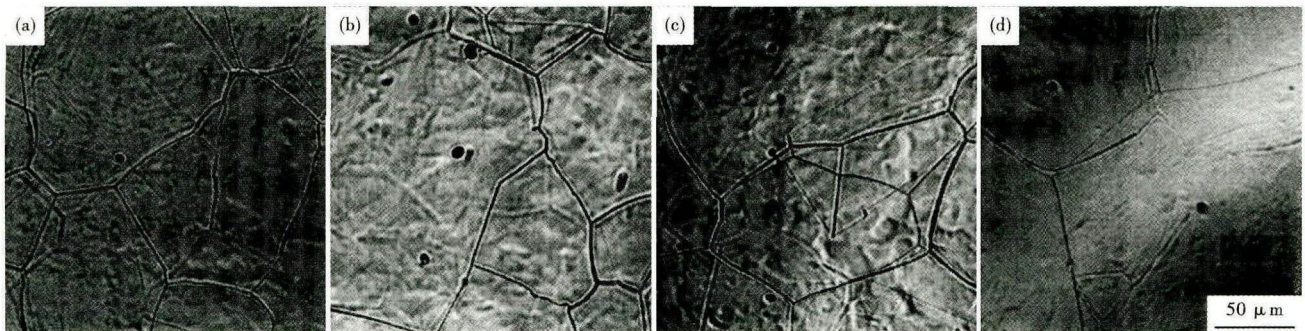


图 2 无取向硅钢连铸 1 400 ℃ 加热后以 (a) 5 ℃/s, (b) 10 ℃/s, (c) 20 ℃/s 和 (d) 40 ℃/s 速率冷却后的室温组织形貌
Fig. 2 Morphology of structure of non-oriented silicon steel casting bloom heated at 1 400 ℃ then with rate 5 ℃/s (a), 10 ℃/s (b), 20 ℃/s (c) and 40 ℃/s (d) cooling to room temperature

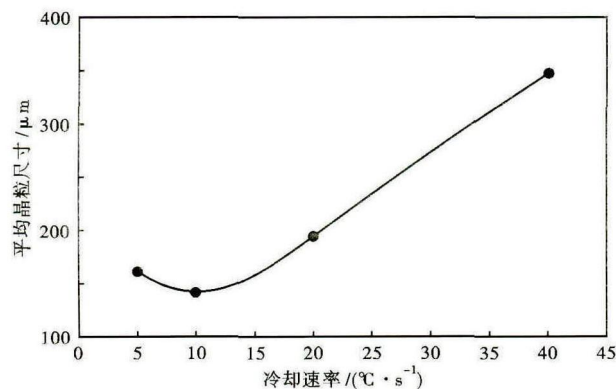


图 3 冷却速率对无取向硅钢平均晶粒尺寸的影响
Fig. 3 Effect of cooling rate on average grain size of non-oriented silicon steel

果不同,因此最终晶粒尺寸不尽相同^[10-11]。图 3 表明随着冷却速率增加,平均晶粒尺寸先是减少,并在 10 ℃/s 时最小,而后迅速增大。说明较高的冷却速率下,能够有效抑制夹杂物析出,有利于晶粒尺寸长大。

3.3 非水溶液电解提取试样中的夹杂物

从图 4 可以看出,冷却速率 5 ℃/s 时,主要夹杂物是 MnS,以及少量的 AlN、Cu_xS,三者均为类球形,尺寸相对较大、数量不多;10 ℃/s 时,主要夹杂物是 AlN,以及少量的 MnS、Cu_xS, MnS、Cu_xS 呈类球形,AlN 呈条形,三者尺寸相对较小、数量很多;冷却速率为 20 ℃/s 时,主要夹杂物是 Cu_xS,以及少量的 MnS、AlN,三者均为类球形,尺寸相对较大、数量次之;40 ℃/s 时,夹杂物仍然以 Cu_xS 为主,含有少量

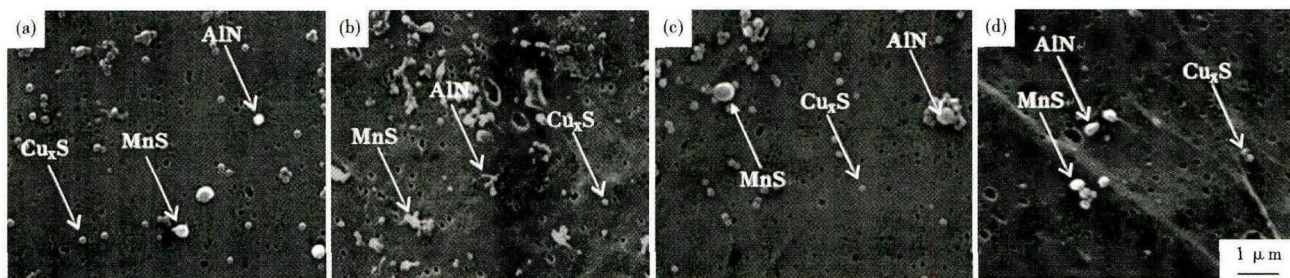


图 4 冷却速率(a)5 °C/s,(b)10 °C/s,(c)20 °C/s 和(d)40 °C/s 时无取向硅钢中典型析出夹杂物形貌,电解夹杂物分析
Fig. 4 Morphology of typical precipitated inclusions in non-oriented silicon steel with cooling rate 5 °C/s (a), 10 °C/s (b), 20 °C/s (c) and 40 °C/s (d), electrolytic inclusions analysis

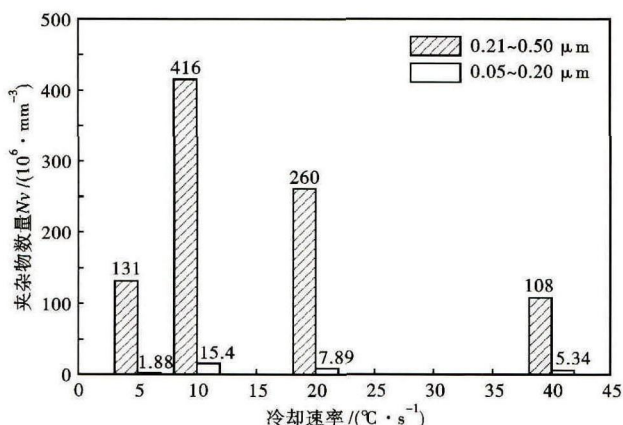


图 5 冷却速率对无取向硅钢中夹杂物析出数量的影响
Fig. 5 Effect of cooling rate on numbers of precipitated inclusions in non-oriented silicon steel

的 MnS、AlN,前者呈类球形,尺寸细小、数量较多,后者呈类球形,尺寸相对较大、数量很少。从尺寸大小上看,Cu_xS 夹杂的尺寸最小,其次是 AlN 和 MnS,并在 10 °C/s 冷却速率下最容易析出。因此,从成品磁性能控制角度出发,应该采用 5 °C/s 以下或者 20 °C/s 以上的冷却速率,并尽可能避免生成小尺寸的 AlN、Cu_xS 夹杂物。

参考文献

[1] Matsumura K, Fukuda B. Recent Developments of Non-Oriented Electrical Steel Sheets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1984, 20 (5):1533.
 [2] Yashiki H, Kaneko T. Effects of Mn and S on the Grain Growth and Texture in Cold Rolled 0.5% Si Steel[J]. ISIJ International, 1990, 39 (4):325-330.
 [3] 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.
 [4] 知水,王平,侯树庭.特殊钢炉外精炼[M].北京:原子能出版社,1996.
 [5] 蔡开科.转炉冶炼低碳钢终点氧含量控制[J].钢铁,2009,44(5):27-31.
 [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(专辑):498-502.
 [7] 吴爽,樊立峰,毛一标,等.高牌号无取向电工钢中硫化物、氮化物析出的热力学分析[J].冶金丛刊,2009(2):13-15.
 [8] 沼田光裕,樋口善言.溶钢のCa处理法.日本专利,特開平 8-

图 5 表明,随着冷却速率逐渐增大,0.21 ~ 0.50 μm 夹杂物数量,先是从 5 °C/s 的 1.31 × 10⁸/mm³,快速增加至 10 °C/s 的 4.16 × 10⁸/mm³,然后逐渐降低至 20 °C/s 的 2.60 × 10⁸/mm³,以及 40 °C/s 的 1.08 × 10⁸/mm³。

4 结论

(1) 随着冷却速率的增加,第一阶段,新相的开始、结束析出温度均不断升高,但析出温度区间不断减小;第二阶段,新相的开始、结束析出温度均不断降低,但析出温度区间不断增大。

(2) 较低的冷却速率下,高温阶段有利于新相充分析出,较高的冷却速率下,低温阶段有利于新相充分析出。随着冷却速率的增加,夹杂物抑制晶粒长大的效果逐渐减少,试样的平均晶粒尺寸先是减少,并在 10 °C/s 时达到最小,而后单调、快速增加。

(3) 从成品磁性控制角度出发,应该选择 5 °C/s 以下或者 20 °C/s 以上的冷却速率,并尽可能避免生成 0.21 ~ 0.50 μm,微细的 MnS、AlN 以及冷却后期析出的 Cu_xS 夹杂物。

157932 [P], 2003-11-06.
 [9] 宁保群,严泽生,付继成,等.冷却速率对 T91 钢相变过程及组织的影响[J].钢铁,2009,44(7):71-75.
 [10] 万勇,陈伟庆,吴绍杰.铸坯热装温度对无取向硅钢中 AlN 和 MnS 析出行为的影响[J].北京科技大学学报,2013,35(8):7-1014.
 [11] Shimanaka H, Ito Y, Matsumura K, et al. Recent Development on Non-Oriented Electrical Steel Sheets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1982, 26(1-3):57-64.

陈凌峰(1976-),男,在读博士研究生,高级工程师,北京科技大学(本科)毕业,硅钢产品质量控制。
E-mail:LHB-ss14@126.com

收稿日期:2015-02-15