

取向硅钢第二相的研究进展

陈 懿 彭其春 徐 光

(武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要 总结了 MnS、AlN 和 Cu₂S 等第二相的研究现状,介绍了取向硅钢中第二相的种类及其选用条件,阐述了第二相粒子发挥抑制作用的机制和 Ostwald 粗化对第二相粒子的影响,概述了不同第二相对取向硅钢磁感和铁损的影响,提出了短流程工艺与低固溶温度第二相的结合将是生产高端产品的首选。

关键词 取向硅钢 第二相 Ostwald 粗化 磁感 铁损 低固溶温度

Research Progress of Second Phase in Oriented Silicon Steel

Chen Yi, Peng Qichun and Xu Guang

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The present research status of the second phase such as MnS, AlN and Cu₂S is summarized. The types of the second phase in oriented silicon steel and its selection conditions are introduced. The mechanism of the inhibition of the second phase particles and the effect mechanism of Ostwald coarsening on second phase particles are described. The influence of phase particles on magnetic susceptibility and iron loss of different second relative orientation silicon steels is summarized. It is proposed that the combination of short-flow process and low-solution temperature second phase will be the first choice for producing high-end products.

Material Index Oriented Silicon Steel, Second Phase, Ostwald Roughening, Magnetic Induction, Iron Loss, Low Solution Temperature

取向硅钢软磁功能材料根据磁性和 {110} <001> 取向度的差异^[1],分为普通取向硅钢 (conventional grain-oriented silicon steel, 简称 CGO) 和高磁感取向硅钢 (high magnetic induction grain-oriented silicon steel, 简称 Hi-B)。CGO 钢不具有磁致伸缩小、铁损低和磁感值高等优良性能,其产量与使用量已经逐步被 Hi-B 钢所取代 (表 1)^[2-3]。Hi-B 钢按照板坯加热温度不同^[4],又分为低温 Hi-B 钢和高温 Hi-B 钢 (表 2)^[5-11]。

取向硅钢中的第二相对获得高强度的织构和优异的磁感具有关键作用。板坯加热温度限制了第二相的选择,所选用的第二相必须能够在脱碳退火过程中,通过钉扎或晶界偏聚作用来充分抑制初次晶粒的正常长大,以得到稳定、细小和均匀的铁素体晶粒;然后在高温退火升温阶段,促使 {110} <001> 位向的初次晶粒最先解钉,并使该位向晶粒吞噬其周围以 {111} <112> 位向为主的细小初次晶粒,以实现 {110} <001> 位向晶粒的优先生长,并获得稳定均匀的全高斯织构,使硅钢具有优良磁性能^[12-15]。

表 1 CGO 钢和 Hi-B 钢的比较

Table 1 Comparison of CGO steel and Hi-B steel

项目	Hi-B	CGO	
加热温度/°C	1 120 ~ 1 250	1 200 ~ 1 350	
常化温度/°C	(850 ~ 980 °C) × (1 ~ 3 min) 或 (1 050 ~ 1 140 °C) × (≤ 60 s) + (800 ~ 950 °C) × (20 ~ 150 s)	-	
脱碳退火温度/°C	800 ~ 870	800 ~ 850	
渗氮温度/°C	550 ~ 950	-	
渗氮量/10 ⁻⁶	120 ~ 300	-	
主要元素含量/%	C	0.045 ~ 0.075	0.030 ~ 0.070
	Si	2.95 ~ 3.35	2.8 ~ 3.5
	Mn	0.05 ~ 0.20	0.15 ~ 0.30
	S	0.005 ~ 0.015	0.004 0 ~ 0.015 0
	Als	0.020 ~ 0.034	0.015 ~ 0.025
	N	0.004 ~ 0.010	0.070 ~ 0.015
次要元素含量/%	Sn	0.03 ~ 0.10	-
	Cu	0.01 ~ 0.1	0.35 ~ 0.80
	Ti	-	0.002 ~ 0.02
	P	-	≤ 0.020
磁感/T	≥ 1.94	≥ 1.86	
铁损/(W · kg ⁻¹)	≤ 0.88	≤ 1.18	
参考文献	[2]	[3]	

1 第二相的研究现状

第二相 (也称抑制剂) 的获得技术,按其形成过

通讯作者:彭其春,教授,新钢种的研发,武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081。E-mail: pengqichun1964@163.com

表2 不同 Hi-B 钢的部分工艺比较
Table 2 Comparison of different Hi-B steels process

项目	低温 Hi-B ^[5-10]	高温 Hi-B ^[11]
抑制剂	AlN + Cu ₂ S	AlN + MnS
加热温度/℃	1 100 ~ 1 200	1 380 ~ 1 400
常化温度/℃	1 020 ~ 1 120	1 100 ~ 1 150
一次冷轧压下率	84% ~ 90%	85% ~ 87%
脱碳退火	经(800 ~ 900 ℃) × (5 ~ 50 s)处理再渗氮	在(800 ~ 850 ℃)湿混合(H ₂ + N ₂)氛围中
高温退火温度/℃	1 180 ~ 1 200	1 180 ~ 1 200

程^[16-17]分为固有抑制剂法(inherent inhibitor)和获得抑制剂法(acquired inhibitor),其目的都是为了获得高强度的高斯织构和完整的晶体结构,以实现提高硅钢磁性和降低铁损的目标。经热轧处理后,32%的S形成MnS,38%的N通过形成AlN析出,而37%的S则以Cu₂S的形式析出^[16]。

在热轧阶段增加的位错数量,为细小MnS颗粒的析出提供了更多的机会,所以硫化物主要在此过程析出^[18]。MnS的面密度在整个工序中呈递减趋势,平均尺寸在整体上呈递增趋势;但在脱碳退火阶段,面密度有明显回升,平均尺寸略有下降^[19]。AlN质点在常化阶段大量析出,在常化升温阶段,钢中氮化物有聚集长大的趋势;而在随后的1 120 ℃保温阶段,以Si₃N₄为主的氮化物逐渐溶解完全^[20]。

吴忠旺等人^[21-22]采用获得抑制剂法对渗氮前后的析出物进行研究,该项实验表明渗氮前钢中既有粗大的AlN颗粒,也有细小的AlN颗粒,其对初次晶粒长大有一定的抑制作用,但在高温退火阶段抑制力明显不足,因此需要通过渗氮来增加钢中的活性氮以增强抑制力。但渗氮会造成N元素在钢中分布不均,其原因是活性N原子在较多晶体缺陷的晶界快速扩散并在此与钢中Si原子反应生成非晶态的Si₃N₄大颗粒,而N原子在晶内的扩散又受渗氮时间的影响,只能形成少量的非晶态Si₃N₄小颗粒^[23]。由于渗氮后形成的非晶态细小Si₃N₄颗粒具有不稳定性,而Al原子的扩散刚好可以填充缺失的不饱和键和Si悬空键,所以由此逐渐转化为细小、稳定的(Al,Si)N颗粒,其抑制作用显著提高^[24]。

肖丽俊等人^[25]采用低温加热工艺研究了MnS和Cu₂S在取向硅钢中的析出,结果发现在该实验条件下,通过计算得出的MnS全固溶温度为1 252 ℃,而Cu₂S的全固溶温度为1 211 ℃;在薄板坯流程温度(1 180 ℃)下,MnS难以完全固溶,只能形成粒径为200 ~ 600 nm的粗大MnS粒子,而绝大部分的Cu₂S则能被固溶,形成尺寸约为30 nm的颗粒,并

提出了钢中锰的质量分数不大于0.04%的建议。何寒等人^[26-27]利用第一性原理对Cu₂S和CuS的形成能、结合能和态密度进行计算,其结果表明结构相对稳定的Cu₂S更容易析出;然后进一步对含0.48%Cu的取向硅钢进行研究,得出立方结构的Cu_{1.8}S较Cu₂S和CuS更容易优先沿晶界析出。

钢中Nb与C结合生成NbC对高斯织构的形成有利,且经过二次再结晶退火后,高斯织构体积分数仍能保持在80%以上,这有助于提高取向硅钢的磁性能^[28]。周博文等人^[29]研究了加Sn对Hi-B钢中第二相粒子析出行为的演变规律,其结果表明,实验样品中的第二相是以MnS为核心、AlN在外围的复合相;是否加Sn不影响析出的第二相种类,但在加Sn后的铸坯和热轧板中,尺寸小于0.2 μm的第二相粒子,其平均尺寸均减小了大约10 nm,且沿板厚方向加Sn样品在常化后具有更均匀的组织结构。

孙颖等人^[30]研究了板坯低温加热技术(未采用常化工艺)生产的取向硅钢中的第二相,在观察大量视场的基础上,对热轧板、脱碳退火板和回复板上的析出相质点进行统计,其结果表明钢中独立析出物主要以10 ~ 50 nm铜的硫化物为主,此外,还有大量晶粒尺寸在40 ~ 100 nm,以AlN + Cu₂S、(Cu,Mn)S为主的复合相;补充常化工艺实验后,热轧板中出现大量尺寸为10 ~ 50 nm的(Cu,Mn)S + AlN复合相;可见常化处理对降低复合相尺寸具有显著作用。且该研究还证实了板坯低温加热工艺较传统工艺,具有的优势是第二相的分布密度逐渐递增,抑制能力逐渐增强,有效抑制初次晶粒长大的效果越明显。

热轧板和950 ℃常化板上析出的第二相主要是不规则形的条状或薄片状的MnS + AlN、CuS + AlN复合相,以及少量的方形TiN;1 020 ℃常化板和1 120 ℃常化板上的析出相主要为球状的CuS + AlN + MnS、CuS + AlN的复合相,还有少量CuS颗粒和AlN颗粒^[9]。由此可见,第二相对初次晶粒正常长大的抑制并非由某一抑制剂单独决定,而是某些第二相的共同作用。

2 第二相的分类

第二相是指材料中以非连续状态分布于基体相中的其它相,即第二相是除基体相以外的所有相^[31]。按与基体结构之间的配合关系,分为半共格、共格和非共格第二相;按化学组成特征,分为单质、正常价化合物、间隙相、金属间化合物和间隙化合物;按基体相与第二相之间的结合被破坏方式,分

为断裂型和解聚型第二相;按运动位错越过机制,分为不可变形和可变形第二相;按所含合金元素种类数量,可分为单元、二元、三元或多元第二相^[31]。

取向硅钢中的第二相不仅包括主抑制剂、辅助抑制剂和单元素抑制剂,还包括氧化物夹杂和复合夹杂物等。尽管第二相在取向硅钢的热轧、常化和脱碳退火等生产工艺上具有抑制初次晶粒长大、调整二次再结晶织构和钉扎磁畴移动的作用,但第二相毕竟属于夹杂物,其存在会增加材料的内应力、对硅钢的磁性产生有害作用。所以,在取向硅钢生产上所选用的第二相必须具备以下两个条件^[5,32]:(1)细小弥散的第二相在初次晶粒晶界上呈均匀状态分布或富集;(2)在二次再结晶开始后,第二相先随着温度的升高而产生 Ostwald 粗化效应,然后在一定比例的高温退火气氛下,第二相以溶解或挥发的形式除去。由上述可知,氧化物夹杂和复合夹杂物等不能作为取向硅钢中的抑制剂。

取向硅钢中第二相的分类有化合物夹杂抑制剂相系、单元素溶质抑制剂相和表面结构抑制剂相系^[32]。化合物夹杂抑制剂相系种类主要指 Cu_2S 、 MnS 、 VN 、 AlN 、 MnTe 、 MnSe 、 TiN 等析出相;单元素溶质抑制剂相通过在一次晶界两侧的富集偏析,以起到拖曳晶界移动的作用,或通过影响化合物抑制相的析出行为来加强对初次晶粒长大的抑制效果,并为后续工艺提供细小尺寸的晶粒,该类抑制相系主要有 B 、 Te 、 N 、 Se 、 Sn 、 Sb 等单元素;表面结构抑制剂相系是指采用局部加工的方法对脱碳处理后的硅钢片表面进行塑性应变处理,当表面应变深度 $50 \sim 60 \mu\text{m}$ 时,磁性最佳为 1.93 T ,但表面结构抑制相的作用机理还不十分清楚^[32]。目前,取向硅钢中常用的第二相是化合物夹杂抑制剂和单元素抑制剂。

2.1 化合物夹杂抑制剂

2.1.1 MnS

MnS 是最早被使用的第二相,其更容易在 γ 相中析出,在钢中的析出形貌与 Mn 、 C 、 O 、 S 等元素有关,除少量的不规则形、片状及长棒状外,主要以椭球状和球状为主; MnS 的固溶温度一般在 $1315 \sim 1320 \text{ }^\circ\text{C}$,这取决于钢中 S 和 Mn 的含量,在 Hi-B 钢中的合适含量^[11]为 $[\text{S}] = 0.02\% \sim 0.03\%$ 、 $[\text{Mn}] = 0.06\% \sim 0.12\%$,在 CGO 钢中的合适含量为 $[\text{S}] = 0.015\% \sim 0.03\%$ 、 $[\text{Mn}] = 0.05\% \sim 0.10\%$; MnS 的析出温度是 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$,发生 Ostwald 效应的临界温度为 $850 \sim 870 \text{ }^\circ\text{C}$,二次再结晶温度在 $870 \sim 925 \text{ }^\circ\text{C}$,分布密度为 $10^{12} \sim 10^{14}$ 个/ cm^2 ,失去抑制作用的临界温度约为 $1075 \text{ }^\circ\text{C}$,净化温度要大于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

控制取向硅钢中 Mn 和 S 质量比为 $3:1$,可得到尺寸在 $20 \sim 70 \text{ nm}$ 的 MnS 颗粒,从而可以达到充分发挥抑制初次晶粒长大的作用^[15]。由于 MnS 的固溶温度较高,在以 MnS 为第二相的取向硅钢生产中,一般采用低硫设计,降低硫化物的完全固溶温度和板坯均热温度,使硫化物完全固溶,进而增强抑制能力。

2.1.2 AlN

AlN 能够起到所谓的“控制”或“调整”二次再结晶织构的作用,且提高 Mn 含量能促进 AlN 的弥散析出,所以经常将其与 MnS 、 Cu_2S 配合使用。 Hi-B 钢中元素合适含量为 $[\text{AlS}] = 0.02\% \sim 0.03\%$ 、 $[\text{N}] = 0.006\% \sim 0.009\%$;因为 N 在 γ 相中的固溶度很大,使得 AlN 很难在 γ 相中析出,所以选用 AlN 作为第二相的硅钢必须经过 $1020 \sim 1120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温常化^[9],这是因为 $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ 正好处于 $\alpha\text{-}\gamma$ 两相区,在 $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的保温温度下可使含有的 γ 相最多^[20],为充分固溶 N 创造了条件,经一定孕育期后, AlN 逐渐形核并析出尺寸在 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 的弥散 AlN 质点。

以 AlN 为第二相的设计,分为高氮 (0.008%) 和低氮 (0.005%) 两种,采用低氮设计时氮元素的控制相对容易;采用高氮设计虽然可使 AlN 颗粒更多、抑制力更强,但生产成本较高、生产工艺更复杂。目前,工艺上采用的气态渗氮方法有以 N_2 为退火气氛的“平衡渗氮”和以 NH_3 为退火气氛的“非平衡渗氮”。其中,“非平衡渗氮”又分为同步脱碳与渗氮、脱碳后渗氮和渗氮后脱碳三种渗氮方式^[1]。

2.1.3 Cu_2S

Cu_2S 用作抑制剂始于俄罗斯^[33],钢中除少部分 Cu_2S 呈聚集状分布外,大多数 Cu_2S 粒子以弥散形式分布,其形貌多为椭球形或球形,有效钉扎尺寸为 $10 \sim 50 \text{ nm}$; Cu_2S 具有面心立方结构,固溶温度约为 $1240 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$,析出温度在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,净化温度为 $1180 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$,在钢中合适含量为 $[\text{Cu}] = 0.1\% \sim 0.7\%$ 、 $[\text{S}] = 0.018\% \sim 0.025\%$;随着铜含量从 0.2% 逐渐增加 1% 时,钢中析出物也逐步从 $\text{Cu}_2\text{S} + \text{MnS}$ 复合相逐步过渡为 Cu_2S 析出相,且当 $[\text{Cu}] = 0.36\%$ 时, Cu_2S 粒子的平均尺寸最小^[34]。

向钢中加入少量 Cu 可扩大 γ 相区,且二者呈正相关关系,可形成 Cu_2S 、 $\varepsilon\text{-Cu}$ 、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 和 $(\text{Cu}, \text{Mn})\text{S}$ 等抑制相,这些第二相的强抑制力可阻碍晶粒长大和钉扎晶界移动;此外,钢中 Cu 还会与 Mn 竞相与 S 结合,析出相取决于二者在钢中的相对含量及相关处理工艺。

2.2 单元素抑制剂

Sn 作为表面活性元素,可使 γ 相和铁素体相分布更均,并在 AlN 或 MnS 与基体界面处偏聚,从而阻碍这些化合物抑制剂的 Ostwald 熟化,以起到辅助抑制剂的作用,使第二相均匀析出^[35]、完善二次再结晶和降低铁损,但加 Sn 会引起底层质量变差,一般通过加 Cu 来解决该问题,合适的 Sn 和 Cu 的加入量之比^[36]为 1:1 ~ 2:1;添加适量合金元素 Cr 可以细化晶粒、增加 {110} <001> 织构的聚集作用^[35]、提高电阻率、降低铁损和改善力学性能,但过高 Cr 会降低脱碳效果;Mo 作为铁素体稳定化元素,不仅可在表面富集并促进形成优质玻璃膜而不影响脱碳效果,还能提高 MnS 或 MnSe 的抑制力,在钢中添加 0.01% ~ 0.08% 的 Mo 可以起到防止或减少热轧裂纹的作用^[37]。

3 第二相的抑制机理

由 Zener 理论^[38]知抑制力 I 表达式为:

$$I = \frac{3}{4} \frac{Vf\sigma}{R_0} \quad (1)$$

式中: R_0 - 第二相粒子平均半径; V - 摩尔体积; f - 第二相粒子体积分数; σ - 晶界能量。

将各种粒子简化为球形后,初次晶粒半径 r 与第二相粒子半径 r_i 之间的关系式为^[32]:

$$r = K \frac{r_i}{f} \quad (2)$$

式中: f - 第二相粒子体积分数; K - 第二相粒子特征参数。

结合式(1)和(2)可以明显看出,大量细小的第二相粒子与晶界相互作用产生的阻力,抑制了初次晶粒的正常长大和晶粒晶界的迁移,且初次晶粒半径越细小,表明第二相粒子对初次晶粒长大的抑制效果越好。对此,黑木克郎等人^[11,33,39]统计了 MnS、AlN 和 Cu_2S 粒子在脱碳退火后的分布情况,通过将第二相粒子假设成均匀分布的非共格球形质点^[11],根据等面积原则运用 法来计算第二相的体积分数^[40],采用 Zener 值 A 表示抑制力大小^[41],以研究不同第二相粒子的抑制效果,其结果详见表 3。从表 3 可知,与其它两种第二相粒子相比,AlN 粒子具有平均尺寸较小、分布较为集中和体积分数多等优点,特别是 AlN 粒子的 Zener 值具有明显优势。

4 第二相的 Ostwald 效应

第二相粒子 Ostwald 粗化是指高活性的溶质原

表 3 常用第二相粒子的有关参数值

Table 3 Parameters of second phase particles commonly used

第二相 粒子类型	分布密度 个/ cm^3	平均尺寸 范围/nm	体积分数/ 10^{-3}	Zener 值 A / μm^{-1}	参考 文献
MnS	7.90×10^{13}	17 ~ 22	1.40	95.0 ~ 124	[39]
AlN	2.00×10^{14}	13 ~ 16	1.59	149 ~ 184	[11]
Cu_2S	1.56×10^{14}	24	1.58	99.0	[33]

子从小颗粒附近的高浓度向大颗粒周围的低浓度进行扩散,造成小颗粒溶解、大颗粒长大的一种现象^[42-44],使得溶质颗粒的平均尺寸增加、总界面面积减小和体系界面能降低,因此,对这种现象的研究一般采用数学模型,简称经典理论^[45]。但由于此理论存在的某些假设与第二相粒子实际 Ostwald 熟化过程有较大的偏差,后经逐步发展和完善,并参考最新研究结论,修正后第二相粒子尺寸 r_i 随时间 t 的变化关系如下^[42,44,46-48]:

$$r_i^3 - r_0^3 = K(\Phi) \times t \quad (3)$$

式中: r_0 - 第二相粒子初始尺寸; $K(\Phi)$ - 粗化速率, $\text{nm}/\text{sec}^{1/3}$,其意义表示某种第二相粒子聚集长大的快慢程度。

由式(3)知,要想得到细小的第二相粒子尺寸 r_i ,必须尽可能降低第二相粒子初始尺寸 r_0 和减缓粒子粗化速率 $K(\Phi)$,以达到延长钉扎晶界、阻碍初次晶粒正常长大的目的。第二相粒子初始尺寸 r_0 主要与其种类的选择和沉淀析出条件有关,当第二相粒子种类确定后初始尺寸 r_0 变化范围很小^[49]。

文献[50]给出了粗化速率的表达式为:

$$K(\Phi) = \frac{A(\Phi) D \Omega^2 \gamma C_e}{RT} \quad (4)$$

式中: $A(\Phi)$ - 无量纲常数,与第二相体积分数 Φ 成正比; D - 扩散系数,与温度有关; R - 气体常数; T - 绝对温度; C_e - 第二相粒子在基体中的平衡浓度; γ - 界面能; Ω - 第二相粒子物质的量。

对某一确定第二相而言,影响粗化速率 $K(\Phi)$ 的因素是温度 T 和第二相体积分数 Φ 。虽然粗化速率随第二相体积分数增加的幅度不同,但大体上均呈现递增趋势^[44]。这表明第二相粒子体积分数的增加使得不同颗粒之间的交互作用增强,导致第二相粒子的粗化速率也增加。

此外,在第二相粒子发生 Ostwald 粗化过程中,由温度升高导致的钉扎力减小,使得该粗化过程进行至一定程度后会发解钉现象。因此,ladman^[51]提出第二相粒子具有特定临界尺寸 r_c 公式:

表 4 部分第二相的有关特征参数
Table 4 Related characteristic parameters of part of second phase

第二相类型	钢种	初次晶粒平均尺寸(d)/mm	二次晶粒平均尺寸(D)/mm	取向度(W)/%	磁性(B)/T	铁损(P)/($W \cdot kg^{-1}$)	元素合适含量
MnS ^[11]	CGO	0.015	3~4	85	1.80~1.82	1.00~1.05	0.05%~0.08% Mn, 0.018%~0.025% S
AlN ^[11]	Hi-B	0.01~0.012	8~10	95	1.92~1.95	0.97~1.0	0.02%~0.03% Al, 0.006%~0.009% N
MnSe ^[15]	Hi-B	0.01~0.03	2~4	93	1.92	1.15	0.045%~0.07% Mn, 0.02%~0.08% Se

$$r_c = \frac{6fR_0}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \quad (5)$$

式中: f -第二相粒子体积分数; Z -第二相粒子最大半径 R 与平均半径 R_0 的比值。

根据式(3)和式(5),在高温退火升温阶段,随着第二相粒子粗化的进行,当粒子尺寸超过临界尺寸 r_c 时,第二相粒子对晶界的钉扎作用将减弱甚至是消失,从而导致在较大晶粒的界面处发生解钉现象,而这又增大了 Z 值,并使得解钉继续快速地进行,造成晶粒反常长大^[52]。高斯晶粒正是基于此理论来实现自身快速异常生长,并完善二次再结晶,进而形成全高斯织构,使成品硅钢具有优良磁性能。

5 第二相对硅钢磁性的影响

取向硅钢中加入 Cu 形成的 Cu_2S 粒子可增加二次再结晶晶粒的稳定性和高斯晶粒的聚集度,生产出的取向硅钢磁感更高^[36]。采用 TSCR 工艺研究添加 0.2% Cu、0.4% Cu 和 1.0% Cu 对取向硅钢热轧织构的影响,结果表明,3 种铜含量的热轧板从表层到距表层 1/4 处均是弱的热轧织构;在距表层 1/6 处的次表层,含 0.4% Cu 热轧板的 {110} 织构最高为 22.3%;铜的添加改变了热轧板次表层和中心层高斯晶粒的数量和强度,影响了 {114} <110> 和 {001} <100> 织构的发展;对 3 种不同 Cu 含量成品硅钢的磁感进行检测,含 0.2% Cu、0.4% Cu 和 1.0% Cu 的磁感值 B_8 分别是 1.85 T、1.90 T 和 1.45 T,由此可知,添加铜含量过低或过高,对产品磁性均不利,取向硅钢中最佳铜含量为 0.4%^[53]。其它第二相对硅钢性能的影响见表 4。

板坯中加入 0.000 5%~0.050 0% Bi 不仅可以细化 MnS 和 AlN 粒子,起到辅助抑制剂的作用,还

能降低板坯均热温度和改善玻璃膜质量,生产出薄规格、高磁感、超低铁损的成品硅钢,当试验钢中 Bi 含量从 0 增加至 0.01% 时,其磁感随 Bi 的增加而提高并在 0.01% 处达到最大 2.008 T,之后磁感呈下降趋势^[54-55]。

此外,德国蒂森克虏伯^[56]以 Cu_2S + AlN 作主要抑制剂、MnS + Sn 为辅助抑制剂生产 Hi-B 钢,经高温常化和时效轧制后,其产品 0.3 mm 厚板的铁损为 1.00 W/kg,磁感强度可达 1.92 T;新日铁^[57]用 AlN 作抑制剂,添加 0.005%~0.010% Bi,采用 80%~90% 的一次冷轧法并在含 NH_3 的 $H_2 + N_2$ 中渗氮,生产出 0.18~0.50 mm 厚成品的磁感为 1.96~1.99 T;韩国浦项^[58]以 AlN 作主要抑制剂、MnS + Cu_2S 为辅助抑制剂生产 CGO,控制钢中 Mn/S > 20、Cu/Mn > 1.5,生产出的成品磁感为 1.84~1.93 T,铁损 1.00~1.21 W/kg。

6 结语

以 MnS 为代表抑制剂的传统厚板坯工艺,因抑制剂固溶温度高,需将铸坯加热到 1400 °C 以上,由此带来耗能高、炉龄低和成品缺陷多等问题,正逐步被低温板坯加热工艺所替代。该工艺以低固溶温度抑制剂(如 Cu_2S)为主、单元素溶质(如 Bi、Sn 和 Cr)为辅,并在后序工艺中通过渗氮处理来增加钢中氮元素,形成大量细小的 AlN 颗粒对完善二次再结晶和提高硅钢磁性起到了有利作用。此外,薄板坯连铸连轧(CSP)缩短了生产流程且耗能低,其产品析出的第二相种类对硅钢磁性更有利,以 CSP 和双辊薄带连铸为代表的短流工艺同低固溶温度第二相结合,将在取向硅钢高端产品的生产上具有广阔发展空间。

参考文献

- [1] 付兵,项利,仇圣桃,等. 获得抑制剂法生产低温高磁取向硅钢的抑制剂控制研究进展[J]. 过程工程学报, 2014, 14(1): 173-180.
- [2] 郭小龙,毛炯辉,高洋,等. 一种 $B_{800} \geq 1.94T$ 的高磁取向硅钢及生产方法. 中国, CN104561795A [P]. 2015-04-29.
- [3] 裴英豪,王立涛,施立发,等. 一种取向硅钢及其制备方法. 中国, CN106399819A [P]. 2017-02-15.
- [4] 任秀平. 我国取向硅钢工艺进展及主要企业发展历程[N]. 世界金属导报, 2018-02-27 (B05).
- [5] 董爱锋,张文康. 取向硅钢生产工艺技术分析和发展趋势[J]. 特殊钢, 2013, 34(5): 20-24.
- [6] 李军,孙颖,赵宇,等. 取向硅钢低温铸坯加热技术的研发进展[J]. 钢铁, 2007, 42(10): 72-75.
- [7] Lee C S, Han C H and Woo J S, et al. Method for Manufacturing

- High Magnetic Flux Density Grain Oriented Electrical Steel Sheet Based on Low Temperature Slab Heating Method; US, Patent 6451128 [P]. 2002-9-17.
- [8] 仇圣桃, 付兵, 项利, 等. 高磁取向硅钢生产技术与工艺的研发进展及趋势[J]. 钢铁, 2013, 48(3): 1-8.
- [9] 王若平, 黎世德, 方泽民, 等. 低温热轧高磁取向硅钢板常化组织及析出相研究[J]. 金属热处理, 2009, 34(6): 9-14.
- [10] 张译中. 国外晶粒取向硅钢技术的进展[J]. 上海金属, 2002, 24(3): 31-38.
- [11] 何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [12] Horky P and Pael P. Effective Grain Growth Inhibition in Silicon Steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1984, 41(1): 14-16.
- [13] 徐永, 赵刚, 肖欢, 等. 热轧冷却工艺对含铜 Hi-B 钢抑制剂的影响[J]. 特殊钢, 2016, 37(6): 1-4.
- [14] 何寒, 曹建春, 周晓龙, 等. 取向硅钢中晶粒抑制剂及其应用研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(s1): 500-502.
- [15] 朱诚意, 陈先红, 李光强, 等. 高品质取向硅钢成分控制的新进展及其对钢磁性能的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 6-14.
- [16] Tomoji Kumano, 常桂华. 渗氮对含铝晶粒取向硅钢的影响[J]. 鞍钢技术, 2007(1): 56-59.
- [17] Takahashi N and Harase J. Recent Development of Technology of Grain Oriented Silicon Steel[J]. Mater Science Forum. 1996, 310(410): 143-154.
- [18] Rodrigues V A, Monteiro W A and S-Silva A M, et al. The Characterization of MnS Particles Precipitation in the Fe-3% Si Steel during Thermomechanical Processing [J]. Congresso Brasileiro Engenharia Ciencia Mater, 2006, 15-19: 5181.
- [19] 李阳, 毛卫民. 取向电工钢加工过程中第二相粒子的析出行为[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(04): 439-443.
- [20] 蒙肇斌, 赵宇, 何忠治. 高磁取向硅钢常化处理过程中氮化物的沉淀[J]. 特殊钢, 1999, 20(1): 26-28.
- [21] 吴忠旺, 李军, 赵宇, 等. 后天抑制剂获得法制取向硅钢析出物的转化规律[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(12): 45-48.
- [22] 吴忠旺, 赵宇, 李军, 等. 后天抑制剂取向硅钢析出物的研究[J]. 材料工程, 2012(7): 55-58.
- [23] Ushigami Y, Kurosawa F and Komatsu H. Process for Preparation of Oriented Electrical Steel Sheet Having High Flux Density; US, 5888314 [P]. 1999.
- [24] Ushigami Y, Kurosawa F and Masui H, et al. Precipitation Behaviors of Injected Nitride Inhibitors during Secondary Recrystallization Annealing in Grain Oriented Silicon Steel [J]. Materials Science Forum, 1996, 204-206: 593-598.
- [25] 肖雨俊, 项利, 岳尔斌, 等. 低温加热生产取向硅钢中 MnS 和 Cu₂S 的竞相析出[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(4): 48-51.
- [26] 何寒, 曹建春, 周晓龙, 等. 取向硅钢中铜硫化物结构稳定性的赝势平面波法研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(10): 76-79.
- [27] 何寒, 刘嵩, 曹建春. 取向硅钢中铜硫化物析出形式的第一性原理研究[J]. 铸造技术, 2017, 38(9): 2096-2099.
- [28] Klaus Hulka, Constantin Vlad and Ana Doniga. The Role of Niobium as Microalloying Element in Electrical Sheet [J]. Steel Research, 2002, 73(10): 453-460.
- [29] 周博文, 李光强, 朱诚意, 等. 锡对取向硅钢中抑制剂析出行为及显微组织的影响[J]. 热加工工艺, 2016(4): 19-23.
- [30] 孙颖, 李军, 赵宇, 等. 连法增采用低温板坯加热工艺生产的取向硅钢中抑制剂的研究[J]. 钢铁, 2009, 44(5): 64-67.
- [31] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [32] 李文达. 冷轧取向硅钢片中的抑制剂相[J]. 特殊钢, 1998, 19(6): 1-7.
- [33] 凌晨, 项利, 仇圣桃, 等. 取向硅钢中含铜抑制剂的固溶析出行为[J]. 特殊钢, 2013, 34(3): 30-33.
- [34] 裴英豪. TSCR 流程生产取向硅钢组织、织构及抑制剂研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2010.
- [35] 谌剑, 卢凤喜. 浦项脱碳氮化退火生产取向硅钢最新技术[J]. 金属材料研究, 2010(4): 52-54.
- [36] 赵宇, 何忠治, 翁宇庆, 等. 电工钢中的晶界偏聚[J]. 钢铁研究学报, 1995(1): 66-73.
- [37] 卢凤喜. 0.23 mm 厚度高磁取向硅钢片生产中的技术改进[J]. 武钢技术, 2004(3): 35-38.
- [38] Smith C S. Grains, Phases and Interphases: an Interpretation of Microstructure [J]. Metals Technology, 1948, 175: 15-51.
- [39] 黑木克郎, 佐藤俊, 和田敏哉. 一方向性珪素鋼のインヒビターについて[J]. 日本金属学会誌, 1979, 43(3): 175-181.
- [40] 马红旭, 李友国. 硅钢中析出物的尺寸分布以及体积分数的测定[J]. 材料科学与工程学报, 2002, 20(3): 328-330.
- [41] Flowers J. Grain Growth Inhibition by Spherical Particles with a Distribution of Sizes [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1979, 15(6): 1601-1603.
- [42] 吴志方, 刘超. 二元互不溶体系中第二相颗粒的 Ostwald 熟化[J]. 材料导报, 2016, 30(5): 23-26.
- [43] Ostwald W. Über Die Vermeintlicheisomerie Des Roten Undgelbenquecksilberoxyds und Die Oberflächenspannungfester Körper [J]. Z Phys Chem, 1900, (34): 495-503.
- [44] 吴志方, 吴润. 两相体系中第二相颗粒粗化的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(15): 113-117.
- [45] Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen. Z Elektrochemie, 1961, 65: 581.
- [46] Ardell A J. The Effect of Volume Fraction on Particle Coarsening: Theoretical considerations [J]. Acta Metallurgica, 1972, 20(1): 61-71.
- [47] 雍岐龙. 稀溶体中第二相质点的 Ostwald 熟化-I. 普适. [J]. 钢铁研究学报, 1991(4): 51-60.
- [48] 雍岐龙, 白埃民, 干勇. 稀溶体中第二相质点的 Ostwald 熟化-II. 解析解[J]. 钢铁研究学报, 1992(1): 59-66.
- [49] 雍岐龙, 刘清友, 刘苏, 等. 硫化锰在钢中的 Ostwald 熟化过程的控制性元素的理论分析[J]. 特殊钢, 2004, 25(6): 7-9.
- [50] 吴志方, 刘超, 周帆. 两相体系中第二相体积分数的 Ostwald 熟化的影响[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(5): 43-47.
- [51] Gladman T. On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1966, 294(1438): 298-309.
- [52] 吴忠旺, 李军, 赵宇, 等. 后天抑制剂获得法制取向硅钢析出物的转化规律[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(12): 45-48.
- [53] 裴英豪, 刘锐, 陈其安, 等. 铜含量对 TSCR 工艺生产取向硅钢热轧织构的影响[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(1): 20-25.
- [54] Takashima and Kunihide. Grain-oriented Steel Sheet and Material Having Very High Magnetic Flux Density and Method of Manufacturing Same. US Pat 5858126 [P], 1999-1-12.
- [55] 朱文英. 板坯低温加热工艺生产取向硅钢片[J]. 上海金属, 2001(4): 33-37.
- [56] Boelling Fritz, Boettcher Andreas and Espenhahn Manfred. Process for the Production of Grain Oriented Magnetic Steel Sheets Having Improved Remagnetization Losses. US Pat 5711825 [P], 1998-1-27.
- [57] 何忠治. 电工钢的最近发展[J]. 金属功能材料, 1997(6): 1-7.
- [58] Chol, Gyuseung, 卢凤喜. 浦项取向电工钢板生产采用低温板坯加热工艺[J]. 武钢技术, 1997(8): 52-57.

陈 懿(1995-), 男, 硕士生(2019年武汉科技大学), 2018年华北理工大学(本科)毕业, 新钢种的研发。

E-mail: 1947629986@qq.com

收稿日期: 2019-06-21