

高磁感取向硅钢中 AlN 的析出研究

尹思博^{1,2} 乔家龙² 胡金文³ 张延玲¹ 项利² 仇圣桃²

(1 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083;

2 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心,北京 100081;3 安徽工业大学冶金工程学院,马鞍山 243032)

摘要 通过热力学和动力学计算相结合的方法,系统地分析了高磁感取向硅钢中 AlN 在均热过程中的析出机制。计算结果表明,在高磁感取向硅钢的均热温度下,AlN 处在 $\alpha + \gamma$ 两相区,同时具备热力学析出条件。在均匀形核、晶界形核和位错形核 3 种机制下,AlN 的临界形核尺寸处在同一数量级且随温度降低而减小。相同温度下,AlN 晶界形核的临界形核功最小,相对形核率最大,即较易发生晶界形核。AlN 在 α 相和 γ 相中均匀形核、晶界形核和位错形核的最快析出温度分别为 1 203 K、1 303 K、1 243 K 和 1 213 K、1 305 K、1 233 K。AlN 在均热温度下以晶界形核为主。

关键词 热力学 动力学 高磁感取向硅钢 AlN 形核机制

A Study on Precipitation of AlN in High Magnetic Induction Oriented Silicon Steel

Yin Sibo^{1,2}, Qiao Jialong², Hu Jinwen³, Zhang Yanling¹, Xiang Li² and Qiu Shengtao²

(1 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2 Engineering and Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081;

3 College of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243032)

Abstract The precipitation mechanism of AlN in high magnetic induction oriented silicon steel during the soaking process is systematically analyzed by the method of combining thermodynamics and kinetic calculations. The calculation results show that, at the soaking temperature of high magnetic induction oriented silicon steel, AlN in the $\alpha + \gamma$ two-phase and has the thermodynamic precipitation conditions. With uniform nucleation, grain boundary nucleation and dislocation nucleation three kinds of mechanisms, the critical nucleation size of AlN is in the same order of magnitude and decreases with decreasing temperature. At the same temperature, the critical nucleation work of AlN grain boundary nucleation is the smallest and the relative nucleation rate is the largest, that is, grain boundary nucleation is easier to occur. The fastest precipitation temperatures for uniform nucleation, grain boundary nucleation and dislocation nucleation of AlN in α phase and γ phase are 1 203 K, 1 303 K, 1 243 K and 1 213 K, 1 305 K, 1 233 K, respectively. AlN mainly nucleates at grain boundaries at soaking temperature.

Material Index Thermodynamics, Kinetics, High Magnetic Induction Oriented Silicon Steel, AlN, Nucleation Mechanism

高磁感取向硅钢是一种含碳极低的硅铁软磁合金,具有极强的 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 织构,即高斯(Goss)织构。主要用于制作变压器的铁芯^[1,4]。高磁感取向硅钢生产过程中,AlN 作为主要抑制剂起到了至关重要的作用。细小弥散分布的第二相 AlN 粒子起到抑制初次晶粒长大的作用,进而为二次晶粒的发生提供条件。在连铸到热送过程中,铸坯中的 AlN 抑制剂几乎都以大颗粒形态存在。因此,研究 AlN 在高磁感取向硅钢中的析出机理是十分具有意义的。

在 AlN 析出行为方面,有许多学者做了研究。

颜建新^[5]等通过热力学计算研究了低温 Hi-B 钢连铸与均热过程 AlN 与 MnS 的析出行为。刘国平^[6]等通过动力学计算研究了取向硅钢中 AlN 的析出行为。王海军^[7]等研究了 Hi-B 钢铁素体中 AlN 的形核机制。刘磊^[8]等研究了取向硅钢奥氏体中 AlN 的析出动力学。但 AlN 在高磁感取向硅钢中的析出机理从热力学和动力学两方面相结合进行系统的计算分析较少。因此,本文通过热力学和动力学计算相结合研究 AlN 在高磁感取向硅钢中的析出条件和临界形核机制,旨在为进一步研究高磁感取向硅钢 AlN 的析出机理提供理论参考。

通讯作者:张延玲,教授,北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083

E-mail: zhangyanlin@metall.ustb.edu.cn

表 1 高磁感取向硅钢主要化学成分 / %

Table 1 Main chemical composition of high magnetic induction oriented silicon steel / %

C	Si	Mn	Als	S	N
0.05 ~ 0.07	3.1 ~ 3.3	0.08 ~ 0.11	0.027 ~ 0.032	0.005 ~ 0.007	0.0075 ~ 0.0090

1 计算材料和分析方法

1.1 计算材料和基础数据

高磁感取向硅钢的主要化学成分如表 1 所示。

高磁感取向硅钢中 AlN 的室温点阵常数 $a = 0.3111 \text{ nm}$, $c = 0.4978$ 室温切变弹性模量 $G = 131 \text{ GPa}$ 。AlN 的摩尔体积^[9]为 $V_m = 1.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。高磁感取向硅钢的均热温度为 1413 K, 终轧温度为 1233 K。

1.2 动力学和热力学分析方法

析出热力学方面, 采用 FactSage7.0 软件计算高磁感取向硅钢的 Fe-Si 相图, 并结合 AlN 固溶度积公式对其进行热力学分析。

析出动力学方面, 根据经典第二相析出长大理论模型, 假设 AlN 的形核坯形为球形, 并忽略析出相和基体间的弹性应变能。

在 3 种形核机制的形核过程中, 高磁感取向硅钢中第二相析出时的临界核心尺寸 d^* 和临界形核功 ΔG^* 为^[6-11]:

$$d_h^* = d_g^* = -\frac{4\sigma}{\Delta G_V} \quad (1)$$

$$d_d^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} [1 - (1 + \beta)^{\frac{1}{2}}] \quad (2)$$

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (3)$$

$$\Delta G_g^* = A_1 \times \Delta G_h^* \quad (4)$$

$$\Delta G_d^* = (1 + \beta)^{\frac{3}{2}} \Delta G_h^* \quad (5)$$

$$A_1 = \frac{1}{2} \left[2 - \frac{3\sigma_B}{2\sigma} + \left(\frac{\sigma_B}{2\sigma} \right)^3 \right] \quad (6)$$

式中: h 、 g 和 d - 表示均匀形核 (Homogeneous nucleation)、晶界形核 (Grain boundary nucleation) 和位错形核 (Dislocation nucleation); ΔG_V - 单位体积的相变自由能; R - 理想气体常数; T - 绝对温度; σ - 母相晶界的比晶界能; σ_B - 新相与母相的比界面能。

当位错为刃型位错时, $A = \frac{Gb^2}{[4\pi(1-\nu)]}$, 式中:

G - 切变弹性模量; ν - 泊松比; b - 伯格矢量/nm。

$\beta = \frac{A\Delta G_V}{2\pi\sigma^2}$, $\beta < -1$ 时, 相变可自发进行^[10]。

相对形核率 $\lg\left(\frac{1}{K}\right)$ 和 Avrami 提出的相变动力

学经验方程 $\lg\left(\frac{t_{0.05a}}{t_{0a}}\right)$ 表示如下^[10,12-14]:

$$\lg\left(\frac{1}{K}\right)_h = 2\lg d_h^* + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\Delta G^* + Q}{kT} \right) \quad (7)$$

$$\lg\left(\frac{1}{K}\right)_g = 2\lg d_g^* + \lg \frac{\delta}{L} + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\Delta G_g^* + \frac{1}{2}Q}{kT} \right) \quad (8)$$

$$\lg\left(\frac{1}{K}\right)_d = \lg(\pi b^2 p) + 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\Delta G_d^* + \frac{2}{3}Q}{kT} \right) \quad (9)$$

$$\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)_h = \frac{2}{3} \left(-1.28994 - 2\lg d_h^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{\Delta G^* + 2.5Q}{kT} \right) \quad (10)$$

$$\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)_g = 2 \left(-1.28994 - 2\lg d_g^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{A_1 \Delta G^* + Q}{kT} \right) \quad (11)$$

$$\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)_d = -1.28994 - 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{\Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{kT} \quad (12)$$

式中: k - Boltzmann 常数, $k = 1.3806505 \times 10^{-23}$ (J · K⁻¹); Q - 控制性元素 M 的扩散激活能/(J · mol⁻¹); δ - 晶界面厚度。

2 结果与分析

2.1 AlN 的析出热力学分析

采用 FactSage7.0 热力学软件计算高磁感取向硅钢的 Fe-Si 相图如图 1 所示, (Si) = 3.2%, 温度降到 1762 K 时开始发生液相 → α 相转变, 温度降至

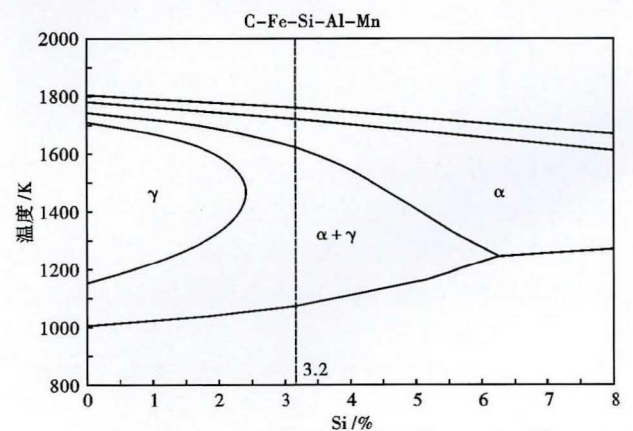


图 1 Fe-Si 二元相图

Fig. 1 Fe-Si binary phase diagram

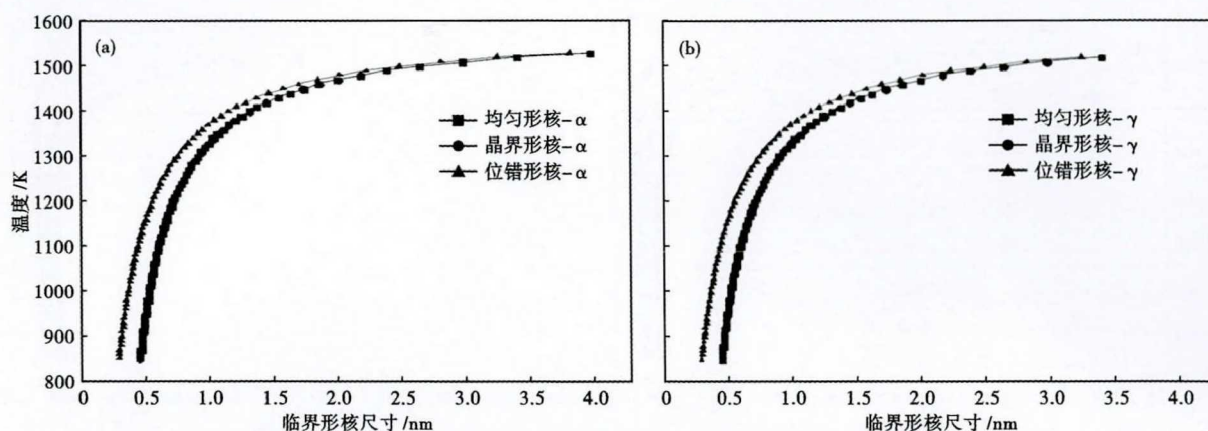


图2 AlN 在 α 相(a) 和 γ 相(b) 中不同形核机制下的临界形核尺寸

Fig. 2 Critical nucleation size of AlN with different nucleation mechanisms in α (a) and γ (b) phases

1 722 K 时完全为 α 相, 温度降至 1 623 K 时开始发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相转变, 温度降至 1 080 K 时发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相转变。均热过程所处的主要相区为 $\alpha + \gamma$ 相。

根据析出反应的平衡溶度积与温度的关系, 可计算钢中 AlN 的开始析出温度。AlN 的溶度积选取为^[15]:

$$\lg[Al] \cdot [N] = 2.72 - 10\,062/T \quad (13)$$

通过式(13)可计算得出钢中 AlN 的固溶析出平衡温度为 1 586 K。在均热温度 1 413 K 条件下, AlN 处于部分固溶部分析出的状态, 具备热力学析出条件, 同时为进一步研究 AlN 的析出动力学提供前提条件。

2.2 AlN 的析出动力学研究

根据上面得出的热力学计算结果, 进而计算 AlN 在不同形核机制下的析出动力学。从图 2 可以看出, 随着温度的降低, AlN 在 α 相和 γ 相中的 3 种形核机制的临界形核尺寸逐渐减小。AlN 在 α 相和

γ 相中, 温度相同时, 均匀形核和晶界形核的临界形核尺寸相近, 都大于位错形核。但 3 种临界形核尺寸的范围都在 0.2 ~ 4.0 nm。总体上可以认为, 3 种形核机制下的临界形核尺寸基本处于在同一数量级。

在图 3 中可以看出, 随着温度的降低, AlN 在 α 相和 γ 相中的 3 种不同形核机制下的临界形核功逐渐减小。钢中 AlN 在 α 相和 γ 相中, 温度相同时, 临界形核功的大小排序为均匀形核 > 位错形核 > 晶界形核, 故 AlN 发生晶界形核较为容易。当温度低于 1 243 K 时, α 相中 AlN 晶界形核和位错形核的临界形核功较为接近, 故此时 AlN 发生晶界形核和位错形核较为容易; 当温度高于 1 243 K 时, α 相中 AlN 晶界形核的临界形核功明显小于另外两种形核机制, 故此时 AlN 发生晶界形核较为容易。当温度低于 1 233 K 时, γ 相中 AlN 晶界形核和位错形核的临界形核功相差不大, 故此时 AlN 发生晶界形核和

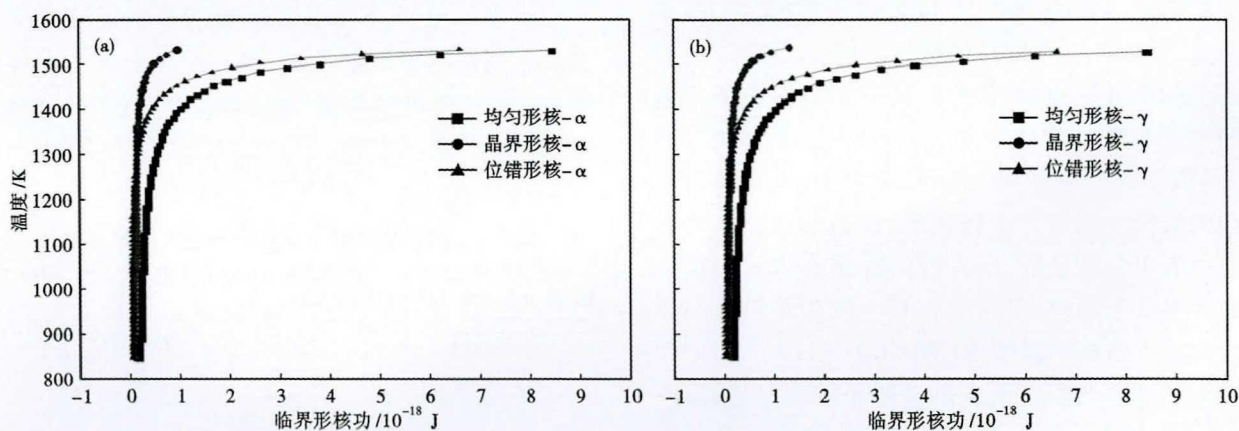


图3 AlN 在 α 相(a) 和 γ 相(b) 中不同形核机制下的临界形核功

Fig. 3 Critical nucleation work of AlN with different nucleation mechanisms in α (a) and γ (b) phase

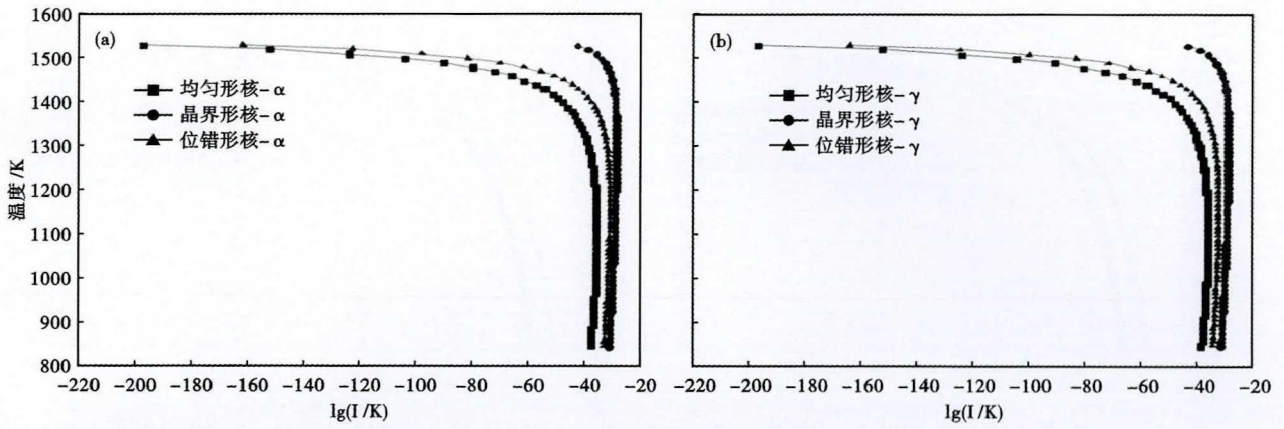


图 4 AlN 在 α 相(a)和 γ 相(b)中不同形核机制下的相对形核率
 Fig. 4 Relative nucleation rate of AlN with different nucleation mechanisms in α (a) and γ (b) phases

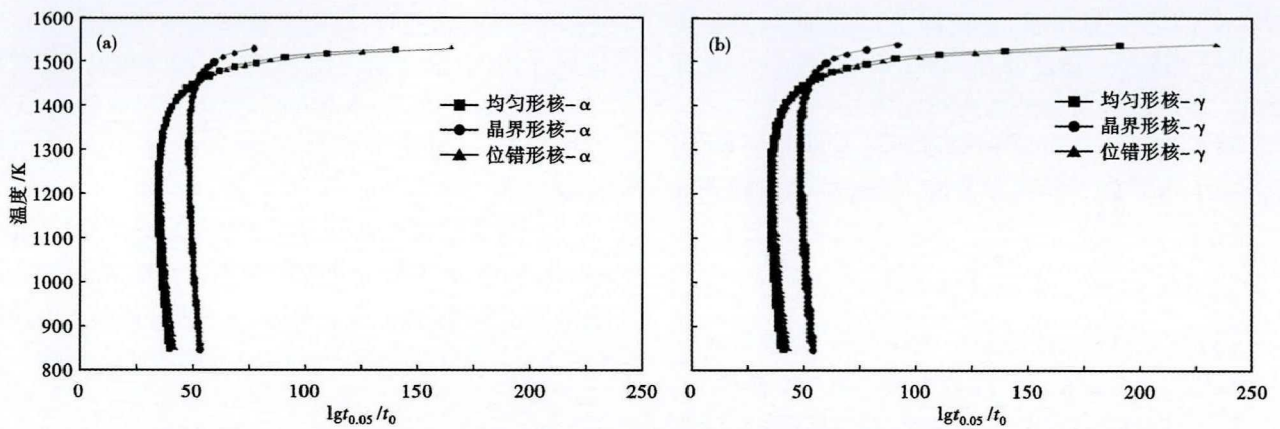


图 5 AlN 在 α 相(a)和 γ 相(b)中不同形核机制下的 TTP 曲线
 Fig. 5 TTP curves of AlN with different nucleation mechanisms in α (a) and γ (b) phases

位错形核较为容易;当温度高于1 233 K 时, γ 相中 AlN 晶界形核的临界形核功明显小于另外两种形核机制,故此时 AlN 发生晶界形核较为容易。

由于形核率的理论推导中的相关常数不能准确计算出来,所以很难定量的计算出 3 种形核机制下的形核率随温度的变化,所以采用计算相对形核率的方式,来比较 3 种形核机制的形核优先级。

由图 4 可见,3 种形核机制的相对形核率与温度的关系呈反 C 曲线形状,即存在一最大形核率温度。AlN 三种形核机制的形核率相比较,晶界形核比均匀形核大约大 7 个数量级,位错形核比均匀形核大约大 4 个数量级,即在取向硅钢中 AlN 会优先在晶界上发生形核,其次在位错上发生形核。晶界形核的最大形核率温度为 1 303 K。

由于一些与温度无关的参数不能定量计算,所以不同形核机制下的 TTP 曲线不能相互比较。但由于这些参数与温度无关,理论计算的 TTP 曲线与准确的 TTP 曲线仅在时间上有偏差,还是可以准确

的确定其鼻子点温度。图 5 为 3 种形核机制下 AlN 的 TTP 曲线。从图 5 中可以看出,在 3 种形核机制下,TTP 曲线呈 C 曲线形状,C 曲线的鼻子点温度即为最快沉淀析出温度。AlN 在 α 相和 γ 相中 3 种形核机制的最快沉淀析出温度如表 2 所示。

由表 2 可知,AlN 晶界形核的最快沉淀析出温度高于其他两种形核机制,即 AlN 优先发生晶界形核。3 种形核机制的最快析出温度范围在 1 203 ~ 1 305 K,终轧温度为 1 233 K,即终轧时 AlN 细小弥

表 2 3 种形核机制下的 AlN 最快沉淀析出温度
 Table 2 Fastest precipitation temperature of AlN with the three nucleation mechanisms

形核机制	相区	最快沉淀析出温度/K
均匀形核	α	1 203
	γ	1 213
晶界形核	α	1 303
	γ	1 305
位错形核	α	1 243
	γ	1 233

散快速析出,从而起到良好的抑制初次晶粒长大的作用。

综上所述,当温度低于1 243 K 时,在 α 相中 AlN 发生晶界形核和位错形核较为容易,温度高于 1 243 K 时,在 α 相中 AlN 发生晶界形核较为容易。当温度低于1 233 K 时,在 γ 相中 AlN 发生晶界形核和位错形核较为容易,温度高于1 233 K 时,在 γ 相中 AlN 发生晶界形核较为容易。

3 结论

(1)在均热温度下,钢中 AlN 满足热力学析出条件,其所处相区为 $\alpha + \gamma$ 相。

(2)随着温度的降低,钢中 AlN 在 α 相和 γ 相中的 3 种形核机制的临界形核尺寸逐渐减小。总体相差不大,临界形核尺寸范围为 0.2 ~ 4.0 nm。

(3)随着温度的降低,AlN 在 α 相和 γ 相中的 3 种不同形核机制下的临界形核功逐渐减小。在均热温度下 AlN 晶界形核的临界形核功最小,易发生晶界形核。

(4)AlN 在 3 种形核机制下,相对形核率与温度的关系呈反 C 曲线形状。AlN 优先在晶界上发生形核,其次在位错上发生形核。晶界形核的最大形核率温度为1 303 K。

(5)AlN 在 3 种形核机制下,TTP 曲线呈 C 曲线形状。AlN 在 α 相中均匀形核、晶界形核和位错形核的最快析出温度分别为1 203 K、1 303 K、1 243 K; AlN 在 γ 相中均匀形核、晶界形核和位错形核的最快析出温度分别为1 213 K、1 305 K、1 233 K。AlN 优先发生晶界形核。

参考文献

[1] 何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.

[2] Xia Z, Kang Y and Wang Q. Developments in the Production of Grain-Oriented Electrical Steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 23:3229-3233.

[3] Kumano T, Haratani T and Fujii N. Effect of Nitriding on Grain Oriented Silicon Steel Bearing Aluminum[J]. ISIJ International, 2005, 45(1):95-100.

[4] Tomoji, Kumano. Effect of Nitriding on Grain Oriented Silicon Steel Bearing Aluminum (the Second Study) [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2006(4):602-607.

[5] 颜建新, 付兵, 项利, 等. 低温高磁感取向硅钢连铸与均热过程 AlN 与 MnS 析出的热力学[J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(10):35-39.

[6] 刘国平, 凌晨, 樊立峰, 等. 取向硅钢中 AlN 析出的动力学[J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(12):60-64.

[7] 王海军, 付兵, 项利, 等. AlN 在 Hi-B 钢铁素体相中析出的形核机制[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(10):40-45.

[8] 刘磊, 乔家龙, 尹思博, 等. 取向硅钢奥氏体中 AlN 沉淀析出的动力学计算[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2):158-162.

[9] Chen Y L, Wang Y and Zhao A M. Precipitation of AlN and MnS in Low Carbon Aluminium-Killed Steel[J]. Journal of Iron & Steel Research, 2012(4):51-56.

[10] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[11] 张可, 孙新军, 张明亚, 等. Ti-V-Mo 复合微合金钢中(Ti, V, Mo)C 在 γ/α 中沉淀析出的动力学[J]. 金属学报, 2018(8): 1122-1130.

[12] Christian J W. Equilibrium and General Kinetic Theory[M]// Equilibrium and general kinetic theory. Pergamon Press, 1975.

[13] 徐洲, 赵连城. 金属固态相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[14] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.

[15] Iwayama K, Hartani T. The Dissolution and Precipitation of AlN and MnS in Grain-oriented 3% Silicon-Steel with High Permeability [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1980, 19: 15-17.

尹思博(1996-),男,硕士生(北京科技大学),2014 年华北理工大学(本科)毕业,取向硅钢研究。
E-mail:605335347@qq.com

收稿日期:2020-09-03

欢迎订阅 2021 年《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号、大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社

电话:0714-6297386 6297313 0714-6297888-8010