稀土 La 在包钢 CSP 无取向电工钢中的应用研究*

张文博[1,2], 樊立峰[3], 陆 斌[1,3], 乔继强[1]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司薄板坯连铸连轧厂, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 在 CSP 生产线上进行稀土无取向电工钢 50W600 工业化生产, 借助透射电镜、扫描电镜、XRD 等设备对铸坯、热轧板、成品板组织、夹杂物、织构等进行研究, 主要结论如下: 稀土加入后明显抑制铸坯柱状晶发展, 细化枝晶间距, 增加等轴晶比例, 改善热轧板带状组织; 稀土净化钢液作用明显, 减少 MnS 析出, 部分 AlN 由块状单质析出转变为球状复合析出; 退火后的平均晶粒尺寸增加, 有利织构(100)、(110)含量增加, 不利织构(111)减少; 成品平均铁损降低 0.4 W/kg, 平均磁感应强度提高 0.011 T。

关键词: 稀土 La; 无取向电工钢; 织构; 夹杂物; 组织
中图分类号: TG142.13 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2019)06-0085-06
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.021

Application Research on Rare Earth La in CSP Non-oriented Electrical Steel of Baotou Steel

Zhang Wen-bo[1,2], *Fan Li-feng*[3], *Lu Bin*[1,3], *Qiao Ji-qiang*[1]

(1. *CSP Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot* 010051, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The industrial production of non-oriented electrical steel 50W600 with rare earth is with the CSP production line. The microstructure, inclusions and texture of casting blank, hot rolled plate and finished plate were studied with such equipment as the transmission electron microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction(XRD). The main results were as follows: the development of columnar crystal for casting blank was suppressed obviously, space between dendritic crystal was decreased, ratio of equiaxed crystal was increased and banded structure of hot rolled plate was improved; the function of purifying liquid steel with rare earth was so obvious that the precipitation of MnS was reduced and precipitation of part of AlN was transformed from nubby and elemental to spherical and compound; the average grain size was increased, the favorable textures (100) and (110) were increased as well as the unfavorable texture (111) was reduced after annealing; the average iron loss was reduced by 0.4 W/kg and average magnetic induction intensity was increased by 0.011 T for finished products.

收稿日期: 2019-09-16
作者简介: 张文博(1981-), 女, 内蒙古通辽市人, 工程师, 现从事镀锌硅钢产品开发工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Key words: rare earth La; non – oriented electrical steel; texture; inclusion; microstructure

无取向电工钢是电力、电子和军事工业领域不可缺少的重要软磁材料,其制造技术是衡量一个国家特殊钢生产和科技发展水平的重要标志之一[1]。

薄板坯连铸连轧流程是一种高效、紧凑的流程,众多学者对采用薄板坯流程生产硅钢进行了研究[2-8],日本钢管株式会社西本昭彦等人[9]发明了利用薄板坯生产无取向电工钢的方法,意大利 Terni 公司于2000年利用 CSP 薄板坯连铸连轧工艺生产取向和无取向电工钢,马钢在2005年首次利用 CSP 流程实现了国内无取向电工钢的工业化生产。

无取向电工钢磁性能的提高,主要就是依靠炼钢技术的发展而获得碳、硫、氮、氧量都低于 20×10^{-6} 的纯净钢水,并且先后开发了钙处理技术对夹杂物进行变性处理,来进一步减轻夹杂物对磁性能的影响[10-17]。但是,钢水钙处理时,如对钢中溶解钙和酸溶铝含量控制不当,不但不能生成液态的 $(CaO)_x\cdot(Al_2O_3)_y$ 复合夹杂,还有可能产生高熔点的固态钙、铝复合夹杂,起不到净化钢液和解决水口堵塞的作用。另外 Ca 处理不能显著降低 O、S 的含量,对 MnS、AlN 形态不能进行彻底控制,因此单纯 Ca 处理不能得到满足高效无取向电工钢所需要的钢水。无取向电工钢稀土化处理是最具潜力的一项重要新技术,国内外众多学者提出了用稀土代替 Ca 处理的概念,对稀土在无取向电工钢中的作用进行了研究[18-20],但是目前研究主要集中在传统流程与实验室,稀土在 CSP 无取向电工钢的作用机理尚未见报道。因此作者在包钢 CSP 生产线进行无取向电工钢工业化试制,进行稀土化处理,研究稀土在 CSP 流程中对铸坯、热轧板、成品板组织、夹杂物、织构的影响规律,探索其作用机理。

1 工业化生产过程

在包钢 CSP 生产线上以 50W600 为目标牌号,进行稀土添加与不添加对比试验,试验成分如表1所示。稀土在 RH 合金化结束后加入,连铸过程采用长水口与氩气保护,防止增氮增氧。铸坯在950 ℃以上进入隧道均热炉,均热温度1 150 ℃,经热连轧轧至 2.5 mm。热轧板经酸洗后冷轧至 0.5 mm,进行850 ℃退火。生产过程中除添加稀土外,其它工艺完全相同。最终成品磁性能如表2所示,添加稀土后,平均铁损降低 0.4 W/kg,平均磁感应强度提高 0.011 T。

将铸坯断面磨抛处理后用冷蚀显示试剂进行腐蚀,观察柱状晶、等轴晶生长情况。将热轧板、冷轧板、成品板线切割加工成标准的金相试样,经磨样抛光后用4%硝酸酒精溶液腐蚀,利用光学显微镜进行显微组织观察,利用德国 ZEISSEVO18 扫描电镜对夹杂物额进行定性、定量分析。借助美国 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜对钢中的纳米级析出物进行分析检测,TEM 试样采用复型法,先将试样磨样,然后利用高氯酸进行电解抛光,后喷碳,然后用高氯酸进行脱膜。利用荷兰帕纳科多功能粉末 X 射线衍射仪进行织构的分析,实测(110)(200)和(112)3个极图,根据测算数据计算取向分布函数 ODF 图及各织构组分含量。

表1 50W600 化学成分(质量分数) %

试样编号	C	Si	Mn	S	Al_s	O	N	La
6#	0.002 4	1.0	0.30	0.004	0.32	0.001 3	0.002 9	
7#	0.002 5	1.0	0.30	0.002	0.30	0.001 1	0.003 0	0.002 0

表2 成品磁性能

试样编号	$P_{1.5}$ /(W·kg^{-1})	B/T
6#	4.214	1.726
7#	3.814	1.737

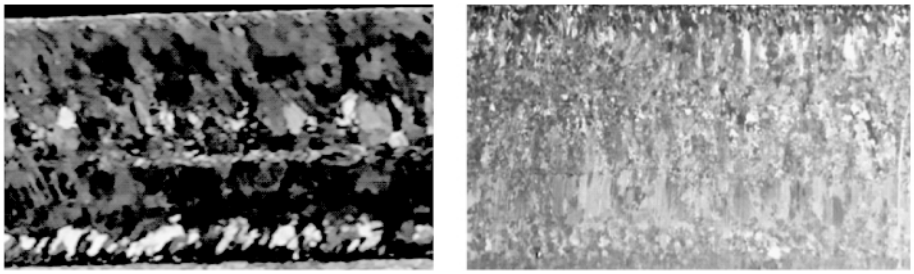
2 实验结果与分析

2.1 稀土处理对铸坯低倍组织的影响

铸坯低倍组织如图1所示。从图1中可以看出,不加稀土,铸坯柱状晶粗大,甚至出现穿晶现象,加入稀土后,柱状晶细小而且碎化,等轴晶比例增加。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

由于 CSP 连铸段无法进行电磁搅拌，再加上 CSP 本身冷速大、拉速快，造成了柱状晶过于发达而等轴晶弱化，出现如图 1(a) 所示的低倍组织。加入稀土后，会生成稀土氧化物及硫化物(在夹杂物部分进行介绍) ，并且稀土氧化物及硫化物与 δ - Fe 晶格错配度最小，其形核过冷度也最小，远小于 Al_2O_3、SiO_2 等，其作为钢的非自发晶核，使等轴晶区扩大，同时限制柱状晶的发展[21-22]，因此，稀土的添加有效改善了凝固组织，图 1(b) 所示。



(a) 6#　　(b) 7#

图 1　铸坯低倍组织

2.2　稀土化处理对夹杂物的影响

热轧板夹杂物分析如下: 不加稀土，夹杂物以 AlN 与硫化物的复合夹杂为主; 加稀土后，主要以 AlN 单独析出为主，另外发现了稀土硫化物的复合夹杂。加稀土后夹杂物分布密度降低，夹杂物呈单个状态分布，而不加稀土夹杂物分布密度较大，部分呈链状分布。通过对夹杂物特征统计后得出结论，加稀土后夹杂物平均尺寸增加幅度不大，但是积分数与分布密度明显降低，即夹杂物总量减少。

加入稀土后，最明显的是钢中的 w[S] 由 0.004% 降至 0.002%，脱硫效果明显。无取向硅钢作为高纯净钢，由于 Si、Al 均为强脱氧元素，钢液中氧活度极低，因此稀土加入钢液中将优先生成 RE_2O_2S、RE_xS_y 等高熔点化合物于钢液凝固前析出，起到净化钢液的作用。并且钢中 w[S] 降低，钢水纯净度提高，直接导致硫化物夹杂物数量大幅减少，减少了钢中夹杂物的绝对量。

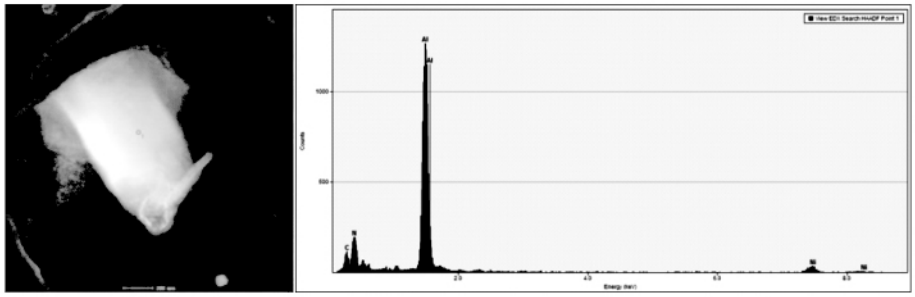
Boc 等[19] 的研究结果表明，粒径大于 0.50 μm 和小于 0.05 μm 的夹杂物对无取向硅钢电磁性能的影响要比 0.05 ~ 0.50 μm 的小得多; 钢中非金属夹杂物中真正有害的是那些阻止晶粒长大，对磁畴起钉扎作用的小于某一临界磁畴的夹杂物的数量。郭艳永等[20] 研究表明: 影响硅钢片磁性能夹杂物尺寸主要集中在 0.11 ~ 0.40 μm 之间，而该尺寸范围正好与硅钢片中磁畴壁厚度(一般为几百 nm) 相近，这部分夹杂物在硅钢片磁化过程中钉扎畴壁，阻止磁畴转动和畴壁移动，因此要消耗额外的电能来克服这种阻力，致使硅钢片铁损增加。本研究 CSP 工艺下夹杂物平均尺寸在 1.4 ~ 1.5 μm，避开了危险区域，是提高电工钢磁性能的保障。

由于夹杂物尺寸较小，在扫描电镜下观察时除部分明显呈块状外，大部分呈球状，为了进一步分析其形貌，借助透射电镜对加稀土热轧板进行分析，结果如图 2 所示。单独析出的 AlN 呈典型块状，图 2(a) 所示; 而 AlN 与稀土氧化物的复合析出则呈类球状，图 2(b) 所示。夹杂物形状对磁性能影响也较大，针状夹杂(如长条状 MnS) 或楞形夹杂(如 AlN、TiN 等氮化物) 比球状夹杂物对矫顽力和磁滞损耗影响更大。加入稀土后 AlN 与稀土氧化物复合呈类球状析出，这种类球状夹杂物利用稀土氧硫化物、稀土硫化物龟裂面作为形核中心，吸附硅钢中细小的 AlN 夹杂物复合析出，从而达到粗化夹杂，改质 AlN 析出形貌作用，降低了其危害性，达到降低铁损的目的。

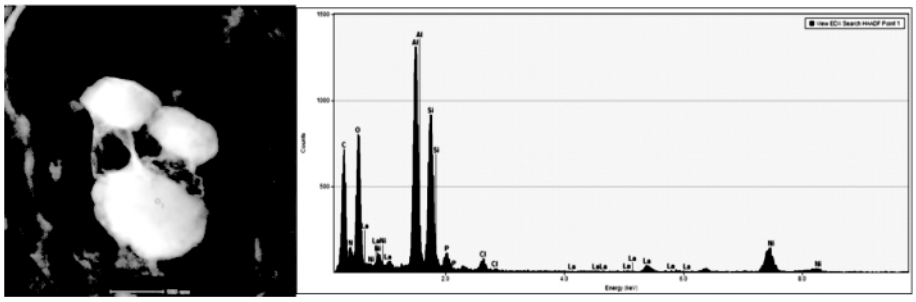
2.3　稀土化处理对热轧板组织影响

对加稀土与不加稀土热轧板进行组织观察，如图 3 所示。热轧板表层均为再结晶组织，过渡层至心部均存在未再结晶的纤维状组织，所不同的是，未加稀土热轧板纤维带状组织集中在心部，图 3(a) 所示，厚度约 0.75 mm，接近热轧板厚度的 1/3; 加稀土后，纤维带状组织被分隔成几个区域带，区域带之间是晶粒组织，图 3(b) 所示，最大的纤维带状组织厚度约 0.24 mm。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

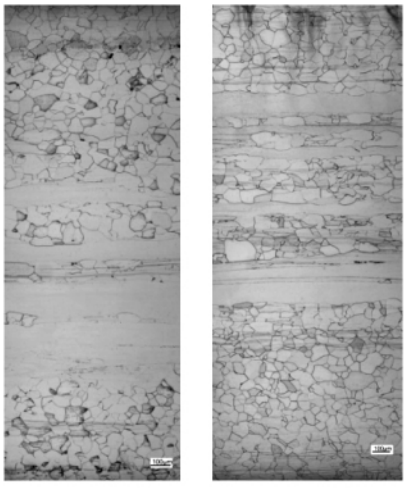


(a) AlN



(b) 复合析出

图2 夹杂物TEM像及EDS能谱



(a) 6# (b) 7#

图3 热轧板金相组织

CSP连铸冷速大、拉速快导致铸坯柱状晶发达，加上CSP热轧压下率远远小于常规流程，导致热轧过程柱状晶不能完全破碎，热轧板中心附近出现宽大的带状组织，在退火过程中难以发生再结晶，成品出现瓦楞缺陷[23-24]。而且带状组织越严重，在回复过程消耗的能量就越多，用于促使晶粒长大的能量就相应越少。加入稀土后，抑制柱状晶发展，细化、碎化柱状晶，由于组织遗传性，进而减轻了热轧板带状组织，带状组织宽度由0.75 mm降低至0.24 mm，退火过程中更容易发生回复再结晶，促进晶粒长大，为提高最终磁性能奠定基础。

2.4 稀土化处理对成品板组织与织构影响

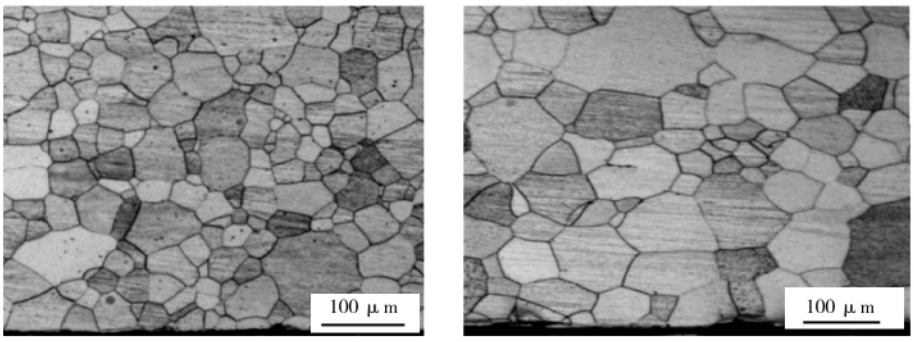
冷轧板退火后均发生了再结晶，成品板组织如图4所示。从图4(a)看出未添加稀土成品组织混乱，大晶粒周围聚集小晶粒，添加稀土后晶粒尺寸明显粗大，小晶粒数量减少，组织更加均匀，图4(b)所示。统计其晶粒尺寸，不加稀土成品平均晶粒尺寸为44.23 μm，添加稀土后平均晶粒尺寸为58.47 μm。

成品织构图如图5所示。成品织构均以(111)面织构为主，以(100)面织构为辅。6#成品(111)面织构强度为8.0，7#成品(111)面织构强度为5.8，对织构进行定量分析，结果见表3，添加稀土后对无取向电工钢有利面织构(100)与(110)增加3.57%，不利面织构(111)减少4.16%。

表3 成品板织构占比 %

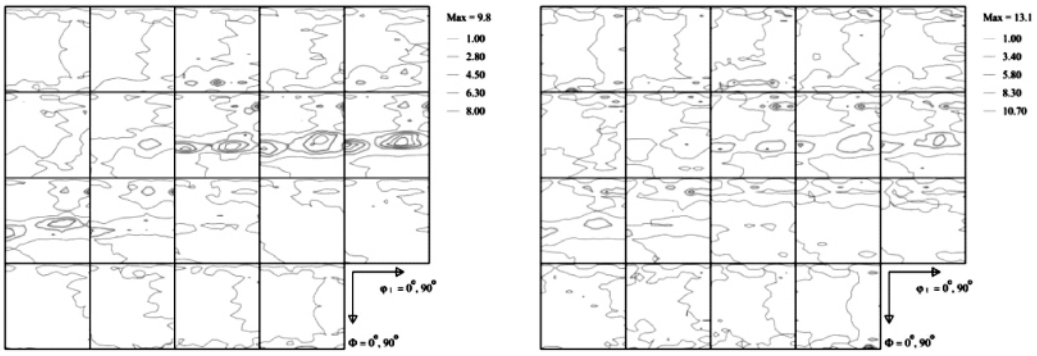
试样编号	(100)	(111)	(110)
6#	6.56	22.14	6.10
7#	8.94	17.98	7.29

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 6# (b) 7#

图 4　成品组织



(a) 6# (b) 7#

图 5　成品板取向分布图

稀土 La 脱硫效果显著，加入稀土 La 后钢中 S 含量降低了 0.002%，减少了细小的 MnS 析出，降低了析出物总量，并且稀土氧化物作为 AlN 的析出核心使其球化，改变了析出物的形貌，这两方面都减弱了夹杂物对再结晶晶粒长大过程中晶界的迁移阻碍作用，有利于热轧板回复、再结晶形核和长大。同时加入稀土 La 后抑制粗大的柱状晶，使其细化、碎化，减轻了热轧板带状组织，因此加稀土后平均晶粒尺寸增大，总的晶界长度就减少，减小了磁畴磁化时受到的阻力，磁滞损耗也就越减小，铁损也相应减小，晶粒粗大还减少了因晶粒混乱、位错、空位等缺陷的聚集而造成磁阻较大的现象，铁损进一步降低。

退火过程中(111) 取向的晶粒优先在夹杂物以及晶界附近形核和长大，加稀土后平均晶粒尺寸增大，总晶界长度减少，而且夹杂物分布密度降低，这些都有效抑制了对磁性能不利的(111) 取向晶粒的形核和长大，提高了磁感应强度。

3　结论

(1) 从铸坯低倍组织分析，稀土 La 加入后明显抑制柱状晶发展，细化、碎化柱状晶，增加等轴晶比例，进而减轻了热轧板带状组织。

(2) 从热轧板夹杂物分析，稀土 La 加入后降低钢中 S 含量，减少 MnS 析出，降低夹杂物分布密度，并将部分 AlN 由块状析出改质为球状复合析出。

(3) 从成品组织分析，加入稀土 La 后平均晶粒尺寸增加 14.24 μm，有利织构(100) 、(110) 含量增加，不利织构(111) 减少，提高了磁性能。

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] 唐伟，项利，仇圣桃，等. CSP 流程试制 50W270 高牌号无取向硅钢织构的演变[J]. 北京科技大学学报，2014，(9) : 1189.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[3] 董梅,王立涛,裴陈新,等. CSP 流程 1.2% Si 冷轧无取向电工钢的研究[J]. 安徽冶金,2016,(1):8.

[4] 乔智. BOF – RH – CSP 流程生产无取向电工钢钢水洁净度研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2015.

[5] 李培忠,马良,马国明,等. 铈对 3.0% Si 无取向电工钢磁性能的影响[J]. 稀土,2016,(2):81.

[6] 夏雪兰,王立涛,裴英豪,等. CSP 流程生产无取向硅钢的技术发展[A]. 第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会论文集[C]. 上海: 冶金工业出版社,2015.

[7] 朱涛,施立发,董梅,等. CSP 与传统工艺生产无取向电工钢的组织和织构对磁性能影响的对比分析[J]. 钢铁研究学报,2009,21(11):35.

[8] 朱涛,裴英豪,李昌义,等. CSP 生产无取向电工钢的组织和性能[J]. 钢铁,2009,44(3):67.

[9] 西本昭彦,细谷佳弘,占部俊明. 无方向性电磁钢板的制造方法[P]. 日本专利: 平 3 – 260017,1991 – 11 – 20.

[10] 蔡开科,孙彦辉,秦哲. 浇注过程中间包水口堵塞现象[J]. 连铸,2007,(6):1.

[11] YANG Jun. Effect of calcium treatment on non – metallic inclusions in ultra – low oxygen steel refined by high basicity high Al_2O_3 slag [J]. J. Iron. Steel. Res., 2011, 18(7):08.

[12] 职建军. 钙处理对连铸钢浇注性能的影响[J]. 钢铁研究,2004,32(2):19.

[13] 杨伶俐,包燕平,刘建华. 钙处理对钢中非金属夹杂物变性效果分析[J]. 炼钢,2009,25(4):35.

[14] 郭艳永. 冷轧无取向硅钢微细夹杂物行为研究[D]. 北京: 北京科技大学,2006.

[15] Kawakami K, Taniguchi T, Nakashima K. Generation mechanisms of non – metallic inclusions in high – cleanliness steel [J]. Tetsu – to – Hagane, 2007, 93: 741.

[16] Mimura T. Control of inclusions in tire cord steel and valve spring steel [A]. Technology for Control of Nonmetallic Inclusions and Production of Clean Steel [C]. Nagoya: ISIJ, 2005: 127.

[17] 贺道中. 含铝钢水的钙处理[J]. 钢铁研究,2002,30(3):13.

[18] 王龙妹,谭清元,李娜,等. 稀土在无取向电工钢中应用的研究进展[J]. 中国稀土学报,2014,32(5):513.

[19] Boc I. Analysis of inclusions in cold rolled Si – Fe strips [J]. J. Magn. Magn. Mater., 1990, 83: 381.

[20] 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.

[21] 徐军,戚国平,朱京希,等. 稀土对 430 铁素体不锈钢凝固组织和薄板成型性能的影响[J]. 中国稀土学报,2006,24(专辑):486.

[22] 胡汉起,钟雪友,韩青有,等. Ce 与 Ca – Si 对低硫 16Mn 钢一次结晶组织的影响[J]. 稀土,1985,(2):11.

[23] 荣哲,马良,项利,等. CSP 流程试制高牌号无取向硅钢瓦楞缺陷的织构分析[J]. 热加工工艺,2015,(3):1 – 5.

[24] 高振宇,张智义,李亚东,等. 无取向硅钢中高牌号产品瓦楞缺陷的控制技术[J]. 鞍钢技术,2010,(3):40 – 44.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net