

告别“氧化色”：冷轧无取向硅钢连续退火表面缺陷的控制

Eliminate “Oxidation Stains”: Control of Surface Defects in Cold-rolled Non-oriented Silicon Steel during Continuous Annealing

供稿|王飞¹, 翟勇², 杨志博², 穆楠² / WANG Fei¹, ZHAI Yong², YANG Zhibo², MU Nan²

内容导读

在冷轧无取向硅钢的连续退火生产过程中,部分带钢表面会出现灰黑色、形状不规则的“氧化色”缺陷,严重影响产品外观与磁性能,导致降级品增多、成本上升。为查明原因,本研究结合产线实际情况,采用扫描电镜等分析手段,揭示了缺陷产生的机理:主要由于预氧化加热段空气流量过大、部分带钢表面残留乳化液,导致炉内氧含量升高;同时,为满足脱碳工艺要求而维持较高露点,进一步促使氧向钢基体亚表面扩散,与富集的硅、铝、锰等元素反应生成氧化物,形成内氧化层。针对上述原因,系统优化了关键工艺参数:将无氧化加热段空气流量从 2000 m³/h 降至 1000 m³/h,控制空燃比在 4~5;加强清洗段工艺管理,确保乳化液彻底清除;同时合理调整保护气氮氢含量,降低露点水平。此外,还建立了退火炉定期检查、仪表校核等长效管理机制。实施上述措施后,氧化色缺陷得到根本控制,缺陷降级率由最初的 5% 显著下降至 0.5% 以下,有效提升了产品表面质量与磁性能,为同类生产线提供了可行的工艺改进参考。

无取向硅钢是含碳很低的硅铁合金,在形变和退火后的钢板中其晶粒呈无规则取向分布。冷轧无取向硅钢是一种重要的金属功能材料,它的主要特点是具有较低的铁损和较高的磁导率,这使得它成为电机、发电机和变压器等电力设备制造中的理想材料。此外,由于其表面平整、厚度均匀的特点,冷轧无取向硅钢在提高设备的效率和可靠性方面发挥着重要作用,同时在电信高频技术中也常被使用,尤其是在需要降低涡流损耗的应用中,如薄带钢片。总的来说,冷轧无取向硅钢凭借其优异的磁

性能,在电力、电子和军事工业中占据着重要的地位,是现代工业不可或缺的材料之一。

本钢硅钢连退机组主要用于生产高质量的中、低牌号无取向硅钢。该机组的连退炉主要由预热段(PH)、无氧化加热段(NOF)、高温辐射管加热段(RTF)、均热段(SF)、保护气体循环喷射冷却段(RJC)和空气喷射冷却段(FJC)组成。其中,NOF段是助燃空气经预热后进入烧嘴,与焦炉煤气混合进行燃烧,从而实现快速加热带钢;RTF段采用高温辐射管在氮氢混合保护气氛下对带

作者单位: 1. 本钢集团有限公司技术中心先进汽车用钢开发与应用技术国家地方联合工程实验室 辽宁 本溪 117000; 2. 本钢板材股份有限公司冷轧厂, 辽宁 本溪 117000

钢进行加热；SF段也是在氮氢混合保护气氛下对带钢进行均热保温和脱碳。本钢在冷轧无取向硅钢的生产过程中频发氧化色缺陷，据相关文献报道^[1-2]，冷轧无取向硅钢连退氧化色缺陷的原因主要包括辐射管开裂数量较多、退火炉内气体流动性不佳造成氧含量存在局部高点以及炉体密封性状况不佳等，但针对氧化色缺陷的产生机理未做详细的研究。为此，本文针对本钢冷轧无取向硅钢连退生产工艺的实际控制情况，利用扫描电镜（SEM）等分析手段对缺陷进行检测分析，明确了氧化色缺陷的产生机理并阐述了缺陷产生原因，同时制定了合理有效的解决和预防措施，使得氧化色缺陷得到根本控制。这为进一步提高本钢冷轧无取向硅钢产品的质量水平和增强本钢冷轧硅钢产品的市场竞争力奠定了坚实基础。

缺陷描述

冷轧无取向硅钢连退氧化色缺陷是带钢表面产生的一种呈黑灰色、无规则形状、无分布规律的色差缺陷，其宽度从几毫米至覆盖板面不等，严重影响带钢的表面质量。同时，由于重卷切除缺陷及由其产生的不满足订货重量的小卷，导致产生大量降级品，从而严重影响硅钢产品的质量指标和经济效益。缺陷形貌如图1所示。



图1 氧化色缺陷

缺陷分析

针对50BW800在连退生产过程中产生氧化色缺陷的相应位置取样，并进行扫描电镜分析。由图2和表1的扫描结果可知，在缺陷处的基体亚表面存在一层密集类似于细微“裂纹”状形貌，在该形貌附近进行点扫描测试成分：其中谱图5处（无缺陷

处）的检测结果显示，该处未检测到氧元素，且铝、硅、锰与成品成分接近（碳含量不予以考虑）；谱图1~4处则含有氧元素，且硅、铝含量均高于谱图5处相应元素的含量，谱图3、谱图4处的锰含量超过谱图5处的锰含量。由此说明，在谱图1~4处的硅、铝、锰元素分别在缺陷位置的基体亚表面层的不同位置产生富集现象，并与氧发生反应生成氧化物。

为与上述缺陷处基体亚表面的情况进行对比验证，对带钢表面无氧化色缺陷的位置进行取样和扫描电镜分析，结果见图3和表2。由检测结果可知，无缺陷位置的基体表面及其亚表面均未检测到氧化物。

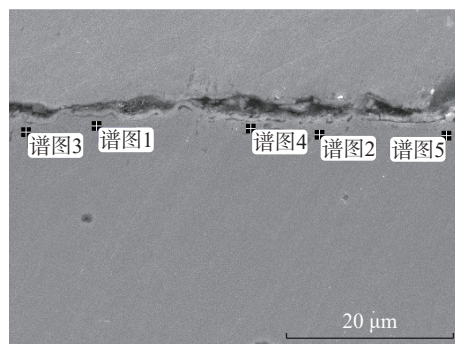


图2 氧化色缺陷及点扫描检测位置

表1 氧化色缺陷位置扫描检测结果（质量分数）%

图2中谱图	C	O	Al	Si	Mn	Fe
谱图1	13.42	3.97	0.44	1.40	0.20	80.57
谱图2	17.90	3.39	0.22	1.16	0.10	77.23
谱图3	15.87	4.58	0.16	1.59	0.31	77.49
谱图4	19.12	3.58	0.34	1.20	0.47	75.29
谱图5	17.97	—	0.15	0.75	0.27	80.86
最大	19.12	4.58	0.44	1.59	0.47	80.86
最小	13.42	3.39	0.15	0.75	0.10	75.29

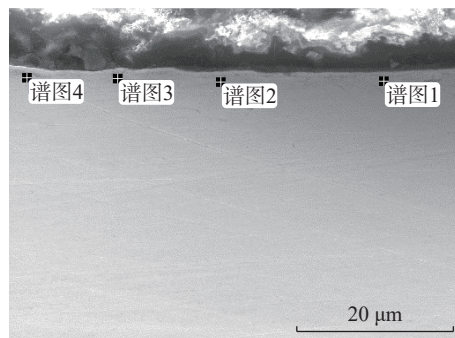


图3 无缺陷形貌及点扫描检测位置

表2 无缺陷位置扫描检测结果

图3中谱图	C	Al	Si	Mn	Fe
谱图1	6.68	0.12	0.54	0.11	92.55
谱图2	6.38	0.20	0.52	0.08	92.82
谱图3	7.94	0.12	0.67	0.08	91.19
谱图4	6.93	0.36	0.72	0.07	91.92

基于上述的扫描电镜检测对比,氧化色缺陷处的氧含量较高,且已扩散至基体亚表面,并与富集的铝、锰、硅发生反应生成氧化物。该现象的产生,一方面是由于炉内氧含量偏高;另一方面根据文献可知^[3-10],在所有的露点条件下带钢表面都会形成选择性氧化膜层,但低露点条件下(-60℃)选择性氧化膜层的厚度为30~40 nm,没有发生内氧化,高露点条件下(+5℃)外氧化膜层的厚度为5 nm,内氧化膜层的厚度为1.0~1.2 μm。随着露点提高,外氧化逐步转变为内氧化。

由反应式(1)可知^[11],高露点有利于化学反应向生成氧化物的方向进行,为外氧化向内氧化转化提供了条件。



根据选择性氧化理论,结合退火炉的工艺布置和炉内保护气氛环境,得出带钢在炉内已经发生内氧化现象。同时,由于内氧化的产生,无取向硅钢在退火过程中会在钢板内部产生应力场,阻碍磁畴壁的位移,导致铁损增加^[1],从而对磁性能产生不良影响。为此,需针对炉内氧含量偏高的原因和露点的实际控制情况进行排查和分析。

缺陷产生原因分析

对连退炉实际的生产工艺控制情况进行排查,发现无氧化加热段空燃比控制不合理、部分带钢经清洗段后其表面仍残留乳化液等问题。这些因素导致炉内氧含量偏高,具体分析如下。

无氧化加热段空燃比控制不合理

无氧化加热段是采用助燃空气经预热后进入烧嘴,通过与焦炉煤气混合燃烧的模式对带钢进行快速加热。由于炉内存在氧气,在正常的焦炉煤气流量和空气流量下,带钢表面会生成一层很薄的氧化层。该氧化层在后续高温辐射管加热段和均热段的

氮氢混合保护气氛下,随带钢加热会被完全还原并消除。但在发生氧化色缺陷期间,无氧化加热段4区、5区的焦炉煤气量和空气量配比不合理,焦炉煤气量为200 m³/h,而空气量超过2000 m³/h,致使炉内氧含量大幅增高,导致带钢表面发生外氧化,且生成的氧化层偏厚,而无法在后续氮氢保护气氛下被完全还原和消除。

带钢表面脱脂不彻底

在连退生产过程中,带钢首先经过清洗段以去除带钢表面的乳化液。但在实际生产过程中,发现部分钢卷存在乳化液未完全洗净而残留在带钢表面的情况。当带钢进入退火炉内,随着温度升高,残留的乳化液会在高温下分解而带入一定量的氧^[12],从而导致炉内氧含量增加。

露点的影响

由于无氧化加热段空气流量偏大、带钢表面残留乳化液等现象,炉内氧含量偏高;同时,为保证高温辐射管加热段和均热段碳套辊的使用寿命和脱碳效果,需持续吹入湿润的氮氢混合保护气体,使得炉内需保持较高露点,生产时实际的露点值控制在0~10℃。高露点环境为外氧化向内氧化转化提供了条件,进而促使氧渗入基体的亚表面,与富集的硅、铝、锰元素反应生成氧化物,从而引起内氧化。

控制和预防措施

本钢在无取向硅钢连退生产过程中产生的氧化色缺陷,不仅严重影响产品的表面质量,也对产品的磁性能造成显著影响。通过上述的工艺排查情况,制定并实施了合理的控制与预防措施,从而显著降低了该缺陷的发生率。

优化无氧化加热段空气流量

在使焦炉煤气得到充分燃烧并达到无氧化加热段各区炉温设定的基础上,采取维持焦炉煤气流量不变、降低空气流量的措施,将无氧化加热段4区、5区的空气流量从之前的2000 m³/h降至1000 m³/h,保证空燃比为4~5。该措施使无氧化加热段焦炉煤气稍有富余,在炉内正压控制下,富余的焦炉煤气可扩散到预热段,通过点火烧嘴预热带钢,同时避免因炉内氧含量过剩而产生过厚的氧

化层。

在保证可将氧化层完全还原的基础上,进一步降低氮氢混合气体中的氢气含量,即将氢气体积分数由原来的 48% 降至 45% 及以下,从而保证相对较低的露点,并进一步降低生产成本。

对于焦炉煤气本身成分的变化,制定定期取样化验的原则。当焦炉煤气成分出现异常时,通过合理调整烧嘴的空气过剩系数进行控制,将其在 0.92~0.98 范围内适当调整。

控制表面残留乳化液

对清洗段工艺进行优化,并加强清洗段的工艺控制,对碱液浓度、温度,水洗段、漂洗段的温度以及电导率进行精准控制。优化后的工艺为:碱液

质量分数 3%~6%,碱液温度和水温 50~80℃,电导率 40~70 mS/cm,并保证烘干效果;同时定期检查刷辊的使用状态,针对磨损较重的情况,及时更换。通过对清洗工艺的优化和制定刷辊的定期检查制度,带钢表面残留乳化液的现象得到根本解决,从而避免了由于乳化液在炉内高温分解所带入少量氧的情况。

定期检查退火炉

为最大限度地延长炉墙的使用寿命和保证炉墙的密封性,以避免空气中的氧气从炉墙渗入炉内,结合本钢连退机组生产的实际情况,制定退火炉升温曲线(图 4)的优化方案,同时每次在生产前对炉墙进行检查,发现问题及时进行修补。

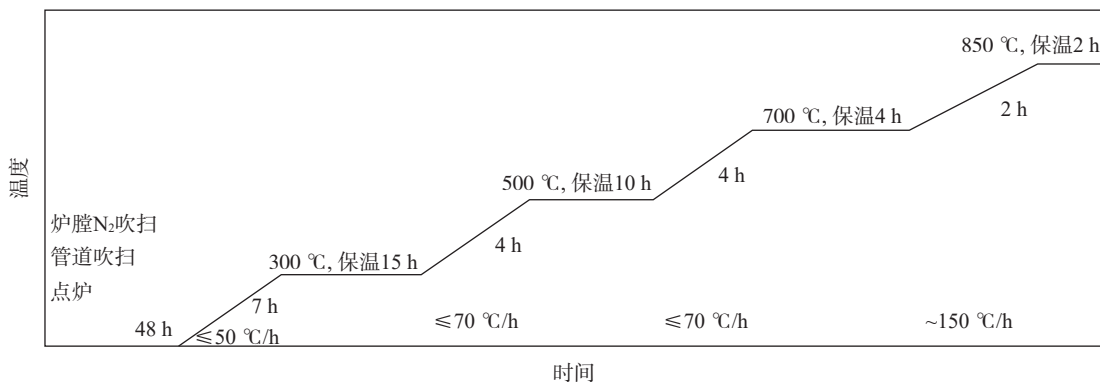


图 4 连退炉升温曲线示意图

检测仪表的定期校核

制定在生产过程中对露点、氧含量等进行记录的原则,发现异常及时进行排查和解决,并要求对氧含量、露点、氢气含量等检测装置定期进行校核,以保证检测数据的准确性,从而指导实际生产。

采用上述措施后,冷轧无取向硅钢的连退氧化色缺陷得到根本控制,缺陷降级率由最初的 5% 降至 0.5% 以下。

结束语

(1) 结合缺陷处的扫描分析结果,对冷轧无取向硅钢连退氧化色的产生原因进行剖析,确定其根本原因是退火炉内氧含量偏高。这导致带钢表面产生的氧化层偏厚而未被完全还原,同时引发了基体亚表面的内氧化现象。

(2) 对产生内氧化的机理进行研究,确定其是由无氧化加热段空气流量偏大、带钢表面残留乳化液使得连退炉内氧含量偏高,同时由于高温辐射管加热段和均热段碳套辊使用要求和保证脱碳效果而需要保持高露点的环境,共同导致内氧化现象的产生。

(3) 结合本钢硅钢连退机组的设备和生产的实际情况,对无氧化加热段空气流量、清洗段工艺等进行调整和优化,制定连退炉升温曲线,露点生产记录及检测装置定期校核等控制和预防措施,使本钢冷轧无取向硅钢的连退氧化色缺陷得到根本控制,缺陷降级率由最初的 5% 降至 0.5% 以下。

参考文献

- [1] 裴大荣. 内氧化层对高牌号无取向硅钢磁性的影响. 钢铁研究学报, 1995(4): 25

- [2] 郁雷, 孙敏, 尹开波, 等. 运用 QC 方法降低硅钢氧化色封闭率. 质量探索, 2019, 16(2): 74
- [3] Cvijović I, Parezanović I, Spiegel M. Influence of H_2-N_2 atmosphere composition and annealing duration on the selective surface oxidation of low-carbon steels. *Corros Sci*, 2006, 48(4): 980
- [4] Khondker R, Mertens A, McDermid J R. Effect of annealing atmosphere on the galvanizing behavior of a dual-phase steel. *Mater Sci Eng A*, 2007, 463(1/2): 157
- [5] Shin K S, Park S H, Jeon S H, et al. Characterization of the galvanizing behavior depending on annealing dew point and chemical composition in dual-phase steels. *Corros Sci Tech*, 2010, 9(6): 247
- [6] Swaminathan S, Rohwerder M, Spiegel M. Temperature and dew point dependent segregation of phosphorus and sulfur in Fe-Mn-P-S model alloy. *Sur Coat Technol*, 2011, 205(16): 4089
- [7] Liu H C, He Y L, Swaminathan S. Effect of dew point on the surface selective oxidation and subsurface microstructure of TRIP-aided steel. *Sur Coat Technol*, 2011, 206(6): 1237
- [8] Lee S K, Kim J S, Choi J W, et al. Effects of dew point on selective oxidation of TRIP steels containing Si, Mn, and B. *Met Mater Int*, 2011, 17(2): 251
- [9] Yang K C, Chang L W. Effect of dew point and Niobium on galvanizability of 780 MPa grade galvanized dual-phase steel//*Proceedings. 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*. Osaka, 2007: 478
- [10] Lins V D F C, Madeira L, Vilela J M C, et al. Selective oxidation of dual phase steel after annealing at different dew points. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(13): 5871
- [11] 李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- [12] 李瑾. 罩退带钢边部灰白氧化色缺陷产生原因及其改进措施. 轧钢, 2020, 37(6): 44

作者简介: 王飞(1981—), 男, 辽宁本溪人, 硕士研究生, 高级工程师, 现工作于本钢技术中心, 2004年毕业于沈阳大学材料加工工程专业, 研究方向: 硅钢产品开发及生产工艺研究、不锈钢冷轧工艺研究、抗氧化免镀层热成形钢研制开发, 通信地址: 辽宁省本溪市明山区环山路36号, E-mail: ekin55@126.com。