

# 取向硅钢中脱碳工艺的数值模拟

罗海文<sup>①\*</sup>, 向睿<sup>①</sup>, 陈凌峰<sup>②③</sup>, 潘丽梅<sup>③</sup>

① 钢铁研究总院电工钢中心, 北京 100081;

② 北京科技大学材料科学和工程学院, 北京 100083;

③ 首钢集团迁安钢铁公司硅钢部, 迁安 064404

\* 联系人, E-mail: luohaiwen@hotmail.com

2013-08-05 收稿, 2013-09-17 接受, 2013-11-20 网络版发表

国家自然科学基金(41072015)和中国科学院知识创新工程方向性项目(KZCX2-YW-QN104)资助

**摘要** 根据钢带表面的氧化脱碳与钢带内部的碳通量平衡, 建立了取向硅钢钢带在  $N_2-H_2-H_2O$  混合气中高温脱碳的动力学数学模拟模型. 本模型引入有效氧位覆盖率概念以定量描述钢带表面选择性氧化对脱碳的影响. 根据合理设定的气固相界面处的边界条件, 对该模型的数值求解可以定量描述脱碳温度、脱碳气氛、钢带厚度对脱碳动力学的影响. 模拟计算结果表明, 脱碳的限制性环节在于钢带内部的碳扩散而不是在气固界面的脱碳化学反应, 只有提高退火温度而不是改变退火气氛才能有效加快脱碳速度. 因此对于较厚的取向硅钢钢带进行脱碳, 提高退火温度几乎是必然选择.

**关键词**

脱碳  
数值模拟  
取向硅钢  
连续退火  
碳扩散

取向硅钢的脱碳工艺是一个很重要的工序, 它将钢中碳含量降低到 0.005%(重量百分数, 下同)内以避免其服役时发生磁时效导致磁性能恶化. 但取向硅钢炼钢时, 又需要将碳含量保持在 0.04%~0.07%, 以保证在热轧、冷轧、退火等整个加工过程中有合适的组织演变, 并且在最终产品中得到最佳织构以获得优良磁性能. 因此, 需要对冷轧钢带(厚度通常在 0.3 mm 以内)进行连续脱碳退火以进行脱碳. 另外在脱碳退火时晶粒会发生再结晶和晶粒长大, 这对提高最终成品性能有很大影响. 而且, 在脱碳退火时钢带表面会形成氧化层, 这既是电绝缘层, 也是形成玻璃膜的基底<sup>[1,2]</sup>.

硅钢中 Si 含量高达 3.3%左右, 加入 Si 的原因是由于它能有效提高电阻, 从而降低铁芯铁损. 但是 Si 与 O 的亲合力要高于 Fe, 它优先与 O 结合发生选择性氧化. 若形成致密氧化层, 氧化层内部的碳无法被气氛氧化, 脱碳也就不充分<sup>[2,3]</sup>. 退火气氛和温度对脱碳和选择性氧化有着至关重要的影响. 国内钢铁企

业通常广泛采用碳势为零的  $N_2-H_2-H_2O$  混合气脱碳, 通过工业连续退火线在几分钟内就可以将钢带中的碳降低到 0.005%以内. 如通常采用 20%~30%  $H_2$ , 露点 20~35℃, 在 835℃的脱碳温度, 因为脱碳时钢带表面并不会形成致密氧化层<sup>[4,5]</sup>, 其脱碳效率很高且充分. 关于钢的脱碳动力学模型研究并不多, Soenen 等人<sup>[6]</sup>主要针对无取向电工钢在气氛中存在  $CO_2$  的情况下对脱碳过程进行了计算模拟, 但其界面条件的计算设定求解相当复杂且计算难以重复, Swisher<sup>[7]</sup>和 Pyyry 等人<sup>[8]</sup>开发了针对奥氏体相区和两相区的脱碳动力学模型, 在脱碳的同时, 由于钢中碳含量的变化还伴随着奥氏体向铁素体的相变, 该模型需要假设在钢/气体界面钢一侧的碳浓度为零. Marder 等人<sup>[9]</sup>随后通过实验数据对这一计算模型加以验证和分析. 但是取向硅钢的初始碳含量并不高, 在脱碳时已经处于铁素体相区并不会导致奥氏体向铁素体的相变. 另外, 由于取向硅钢中含有大量 Si, Si 和 Fe 选择性氧化也是需要考虑的重要因素. 因此, 应该建立专门的取向硅

**引用格式:** 罗海文, 向睿, 陈凌峰, 等. 取向硅钢中脱碳工艺的数值模拟. 科学通报, 2014, 59: 866-871

**英文版见:** Luo H W, Xiang R, Chen L F, et al. Modeling the decarburization kinetics in grain-oriented silicon steels. Chin Sci Bull, 2014, 59, doi: 10.1007/s11434-014-0156-2

钢的脱碳动力学模型来解决上述问题. 而且, 在研发新的取向硅钢品种时, 新钢种的初始碳含量以及脱碳退火时的钢带厚度都会不同, 这就要求脱碳退火的工艺参数(如温度、气氛等)也要相应调整才能保证高效脱碳, 这也需要开发脱碳动力学数学模型来帮助设计连续退火脱碳工艺, 以达到目标要求.

### 1 模型的建立

N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合气脱碳时, 通过气氛中的水汽来氧化钢中的碳来进行, 即通过如下反应<sup>[4]</sup>:

$$a_C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$$

$$\ln K_1 = 16271/T - 17.18, \quad (1)$$

其中,  $a_C$  是钢带中的碳活度,  $K_1$  为该化学反应的平衡常数,  $T$  为温度(K). 通常将气氛的露点而不是水分压作为输入的参数, 两者之间的关系为<sup>[4]</sup>

$$H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(g)$$

$$\ln K_2 = \ln P_{H_2O(g)} = -5443.2/T_{dew} + 14.8, \quad (2)$$

其中,  $T_{dew}$  是露点温度(K),  $K_2$  为该反应的平衡常数, 由该温度下的水分压决定. 另外, 还需考虑钢中 Si 对碳的活度系数  $f_C$  的影响(以石墨为标准态)<sup>[4]</sup>:

$$\ln(f_C) = 12783/T - 5.635(0.2\%Si \text{ 钢}), \quad (3)$$

$$\ln(f_C) = 13133/T - 5.626(1.5\%Si \text{ 钢}). \quad (4)$$

反应(1)的速率受 2 个因素控制, 一是氧在钢带反应表面的覆盖率  $\theta_0$ ,  $\theta_0$  由气氛中的  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  分压比决定, 如下式所示<sup>[4]</sup>:

$$\theta_0 = \frac{K_0 P_{H_2O}/P_{H_2}}{1 + K_0 P_{H_2O}/P_{H_2}}, \quad (5)$$

其中  $K_0$  为温度的函数,  $\ln K_0 = 3020/T - 1.16$ . 即氧在钢带表面的覆盖率是由温度和露点决定的. 温度升高, 覆盖率减小; 露点升高, 气氛中的氧势越高, 钢带表面的有效氧位覆盖率会增加, 如图 1(a)所示. 同时, 随着氧化反应的进行, 钢带表面的氧化程度不断加深导致覆盖率进一步减小, 说明覆盖率是脱碳时间的函数, 而且其随时间的衰减动力学同样和脱碳温度和气氛相关. 因此, 可以将式(5)进一步改进. 假设覆盖率随着脱碳时间的衰减呈现指数衰减, 在式(5)的覆盖率中引入时间变量, 则:

$$\theta'_0 = \theta_0^b \exp\left(-\frac{\theta_0}{C_1} t\right), \quad (6)$$

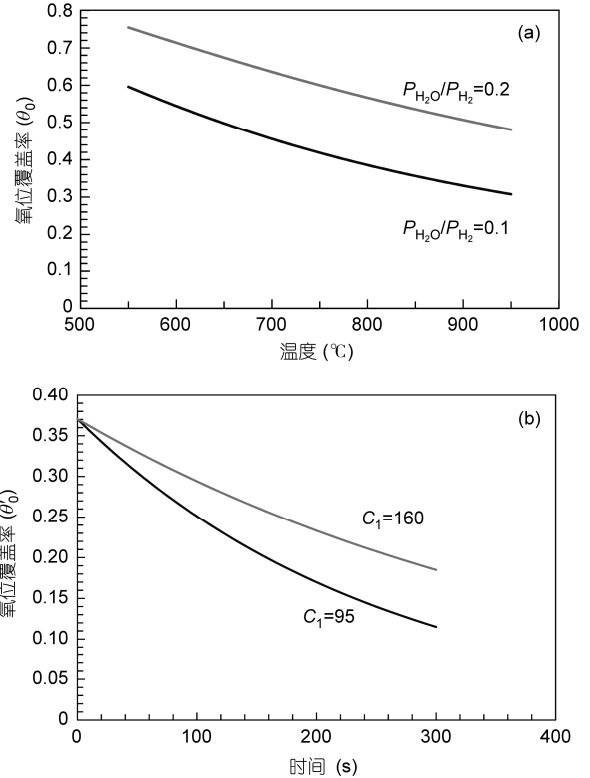


图 1 影响钢带表面有效氧位覆盖率的各因素及其定量关系 (a) 与脱碳温度和气氛氧势的关系, 按式(5)计算; (b) 随着脱碳退火时间延长覆盖率呈指数式衰减, 按式(6)计算

其中  $t$  为脱碳时间;  $\theta_0$  为初始覆盖率,  $t=0$  时,  $\theta'_0 = \theta_0$ ;  $C_1$  为覆盖率衰减常数, 如  $C_1=160$ , 则 5 min 内的  $\theta'_0 = 0.5\theta_0$ , 即衰减率了 50%; 而如果  $C_1=95$ , 则 3 min 内的  $\theta'_0 = 0.5\theta_0$ , 如图 1(b)所示.

另一个影响反应速率的因素是表面脱碳反应的反应速率动力学常数  $k$ (cm/s)<sup>[3]</sup>:

$$k = 5.61 \times 10^6 \exp\left(\frac{-197000}{RT}\right). \quad (7)$$

由此我们可以得到在气固相反应界面的碳通量  $J_C(X=0, t)$ (% cm/s):

$$J_C(X=0, t) = -D \frac{dC}{dx} = k \cdot \theta_0 \cdot [C(x=0, t) - C_g], \quad (8)$$

式中,  $D = 2.2 \exp(-123000/RT)$ <sup>[4]</sup>, 为碳在铁素体中的扩散系数(cm<sup>2</sup>/s). 其中  $-D \frac{dC}{dx}$  为根据 Fick 第一定律计算的碳在边界处的扩散通量, 而  $(k \cdot \theta_0 \cdot [C(x=0, t) - C_g])$  为气氛脱碳反应的反应通量. 在进行差分模拟计算时, 需要将钢板沿厚度方向按步长  $\Delta x$  分为  $i$  个节点, 表面起始节点记为 0; 脱碳退火时间按时间

步长 $\Delta t$ 分为 $j$ 个节点, 开始时间节点为0;  $C(i, j)$ 为在 $i$ 位置节点 $j$ 时刻的碳浓度. 很明显, 钢带脱碳反应的初始条件为

$$C(i,0)=C_0, \quad (9)$$

其中,  $C_0$ 为钢板中的初始碳含量.

在 $t=\Delta t(j=1)$ 时刻, 钢表面的碳浓度由于表面的快速脱碳反应由 $C(0,0)$ 下降到 $C(1,0)$ , 而 $C(1,1)$ 此时依然保持上一时刻 $C(1,0)$ 的碳浓度. 当时间足够短时,  $C(1,0)$ 可近似认为等于 $C(0,0)$ , 如图2所示. 当脱碳退火气氛采用 $N_2-H_2-H_2O$ 混合气流且脱碳产物气体被气流迅速带走时, 可认为气氛的碳势 $C_g$ 为零. 因此在 $\Delta t$ 时刻, 钢带表面外侧的氧化反应脱碳通量应该与内侧的碳扩散通量相平衡, 即:

$$D \cdot \frac{C(1,1)-C(0,1)}{\Delta x} = D \cdot \frac{C(0,0)-C(0,1)}{\Delta x} = k \cdot \theta_0 \cdot C(0,0). \quad (10)$$

同理, 在 $t=j \cdot \Delta t$ 时, 也有下式成立:

$$J_c(0, j) = D \cdot \frac{C(1, j) - C(0, j)}{\Delta x} = D \cdot \frac{C(0, j) - C(0, j+1)}{\Delta x} = k \cdot \theta_0 \cdot C(0, j). \quad (11)$$

进一步演算可以得到在任意时刻下的钢带表面处的界面条件:

$$C(0, j+1) = \left( 1 - \frac{k \cdot \theta_0 \cdot \Delta x}{D} \right) C(0, j). \quad (12)$$

需要注意的是该边界条件所隐含的假设, 即钢板表面内侧节点的碳浓度变化显著滞后于表面的碳浓度变化, 由于气固界面的化学反应速度远大于碳扩散的速度, 当表面内侧节点距离表面不是非常近时, 这样的假设是合理的. 另外, 由于钢带是从2个表面同时脱碳, 所以可以认为在钢带中心界面处的碳通量为零, 即

$$J_c(X = s/2, t) = 0, \quad (13)$$

其中 $s$ 为钢带厚度. 而在钢带内部的碳扩散符合Fick第二定律:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (14)$$

结合式(9)的初始条件, 以及式(12)和(14)的边界条件进行差分迭代计算, 可以求解出钢带各点在不同时间的碳浓度. 需要注意的是本模拟计算是针对钢带厚度方向的一维脱碳计算, 而且假设脱碳产生的CO被气流带走不影响炉气气氛.

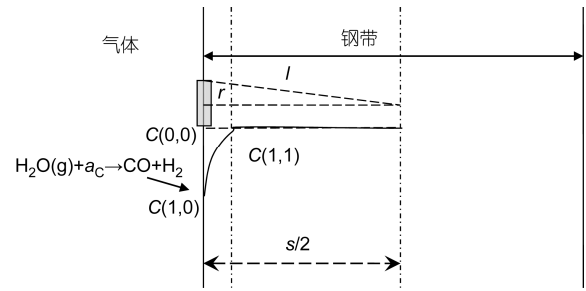


图2 取向硅钢钢带在脱碳开始时在表面和近表面节点处的碳浓度变化示意图

## 2 模型计算结果与讨论

利用该模型对普通取向CGO(0.04%C)和高磁取向Hi-B(0.07%C)硅钢带(0.3 mm厚)在通常采用的脱碳退火气氛和温度下(25% $H_2$ +75% $N_2$ , 露点为25°C, 温度为825°C)的脱碳动力学行为进行验证, 其计算结果如图3(a)所示. 尽管两者初始碳含量相差近1倍, 但是经过约2 min时间脱碳退火后, 0.3 mm厚钢带中的碳都已基本除去, 降到了0.003%以内. 对于0.04%C初始碳含量的硅钢带, 1 min退火后其碳含量已经降低到0.005%左右. 在没有考虑硅钢钢带表面氧化层对脱碳的阻碍作用下, 所计算出的这一脱碳速度与工业生产数据相比要略快一些, 如果按照后面的讨论将氧化层影响考虑进去, 则计算结果与工业实践的吻合将更为完美. 这充分证明了所假设边界条件的合理性和本模型计算结果的有效性. 分别通过式(5)和(6)来计算脱碳时在钢带表面的有效氧位覆盖率, 进而计算两者对脱碳动力学的影响. 发现虽然式(6)计算出的氧位覆盖率衰减更快, 但与根据式(5)所计算出的脱碳动力学并无区别, 如图3(b)所示. 这是因为覆盖率的衰减只有在长时间时才明显. 而且计算表明, 只要钢带表面的有效氧位在10%以上, 就不影响钢带中的碳被有效脱除.

当脱碳退火气氛的 $H_2$ 比例由25%提高到75%时, 其对钢带脱碳的影响如图4所示. 在脱碳退火初期, 高的氢气比例有助于加速脱碳, 但随着退火时间的延长, 两者之间的区别逐渐缩小, 在退火1 min后, 25% $H_2$ 和75% $H_2$ 气氛下脱碳量相同. 但高的氢气比例显然有助于避免钢带表面形成致密的氧化层而妨碍脱碳的进行.

然而对于更厚的钢带, 如0.75 mm厚的含0.04%C硅钢带, 通常的退火气氛和825°C退火温度下有效脱

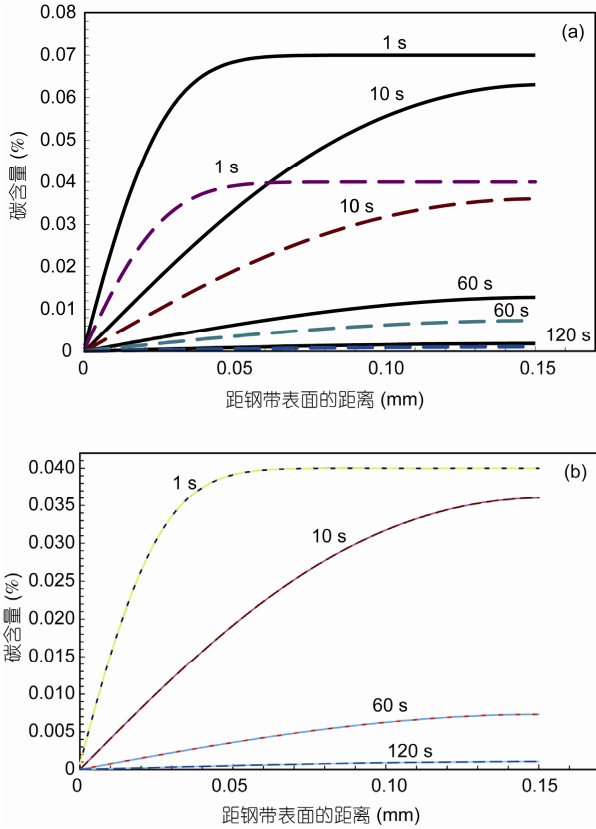


图3 0.3 mm厚取向硅钢带脱碳退火不同时刻下钢带的碳浓度梯度分布

(a) 实线为0.07%C的Hi-B取向硅钢带,虚线代表0.04%C的CGO取向硅钢带;(b) 0.04%C的CGO取向硅钢带,但其有效氧位覆盖率分别由式(5)计算(实线,即该覆盖率在退火期间恒定),和式(6)且 $C_1=95$ 计算(虚线,即覆盖率随着退火时间呈指数化衰减)。退火气氛为 $25\%H_2+75\%N_2$ ,露点为 $25^\circ C$ ,退火温度为 $825^\circ C$

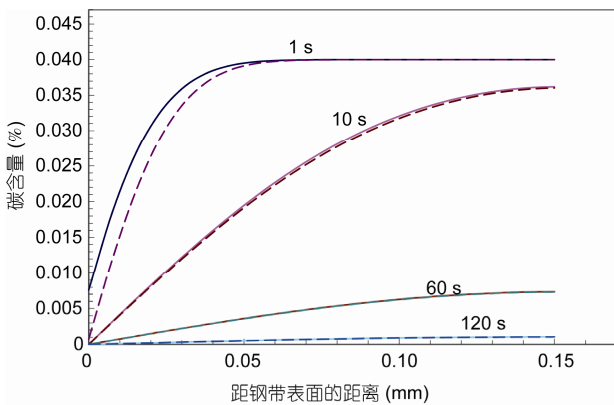


图4 含0.04%C硅钢带在2种脱碳退火气氛下,不同时刻的碳浓度梯度分布

钢带厚度为0.3 mm,露点为 $25^\circ C$ ,退火温度为 $825^\circ C$ 。实线退火气氛为 $75\%H_2+25\%N_2$ ,虚线退火气氛为 $25\%H_2+75\%N_2$

碳所需的时间将大幅延长(图5)。将0.75 mm厚的硅钢在 $825^\circ C$ 脱碳5 min后钢带中部区域的碳含量仍然超过0.01%,因此在连续退火生产线所能提供的时间内不能有效脱碳。对于此种情况,所能采取的有效工艺措施是提高退火温度至 $875^\circ C$ ,其计算结果如图5所示。提高退火温度对退火初期的脱碳影响不大,但对退火后期的脱碳影响显著。当退火温度提高到 $875^\circ C$ 时,0.75 mm厚钢带的0.04%C硅钢带经过5 min后,其中心部位的碳含量可降低到大约0.005%,基本达到了生产目标,说明可以通过连续退火生产线来完成生产。这对于开发新低温加热的取向硅钢品种的脱碳退火工艺很重要,因为其脱碳退火时钢带厚度就在0.7 mm左右,这就需要提高脱碳温度来加快脱碳速度。

退火气氛中的露点对脱碳的影响如图6所示。露点对脱碳的影响很小,高的露点温度仅在脱碳刚开始的时候加快脱碳速率,因此通过提高气氛露点来加快脱碳速度是不可行的。同时,露点的提高意味着气氛中的水汽分压增高,即气氛氧化性增强,钢带表面发生选择性氧化形成致密氧化膜的可能性也增加。如果退火气氛为干气氛,其露点很低(如 $-20^\circ C$ ),此时钢带表面的氧化化学反应显著变慢,其速率与碳的扩散相当,此时两者都对脱碳动力学有显著的影响,如图6所示。

为了能够定量计算表面氧化对脱碳动力学的影响,可以假设在钢带表面形成的氧化斑尺寸半径为 $r$ ,且氧化斑会阻碍气氛中的氧与钢中的碳接触反应,

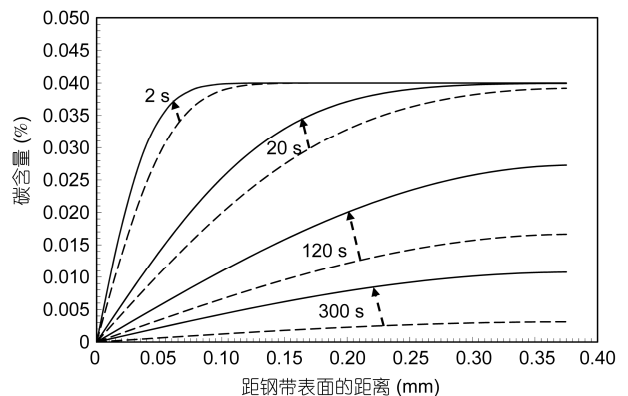


图5 含0.04%C硅钢带在不同脱碳退火温度、不同时刻下钢带的碳浓度梯度分布

退火气氛为 $25\%H_2+75\%N_2$ ,露点为 $25^\circ C$ ,钢带厚度为0.75 mm。图中实线退火温度为 $825^\circ C$ ,虚线退火温度为 $875^\circ C$

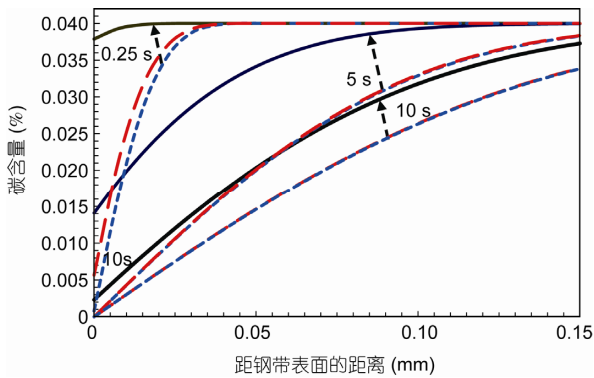


图6 含0.04%C硅钢带在脱碳退火不同时刻下钢带的碳浓度梯度分布  
 钢带厚度为0.75 mm, 退火温度为825℃, 退火气氛为25% $H_2$ +75% $N_2$ .  
 露点温度分别为-20℃(黑色)、35℃(蓝色)和45℃(红色)

此时, 位于钢带中心处的碳的扩散至钢带表面的实际距离  $l$  可以按下式计算(图2):

$$l = \sqrt{r^2 + (s/2)^2} \quad (15)$$

根据式(15)可以计算氧化斑尺寸对脱碳动力学的影响, 结果见图7. 可以看出, 当氧化斑尺寸较小时, 即实际扩散距离接近钢带的半厚度时, 其对脱碳动力学影响较小; 而当氧化斑尺寸与厚板半厚接近时, 它会导致位于钢带中心处的碳的实际扩散距离明显变大, 这时有有效脱除碳所需要的时间将明显延长.

综上所述, 提高退火温度、氢气比例和气氛露点都可以加速脱碳, 但其中以露点影响最小; 提高退火温度效果最为明显, 尤其对于厚的钢带而言, 提高退

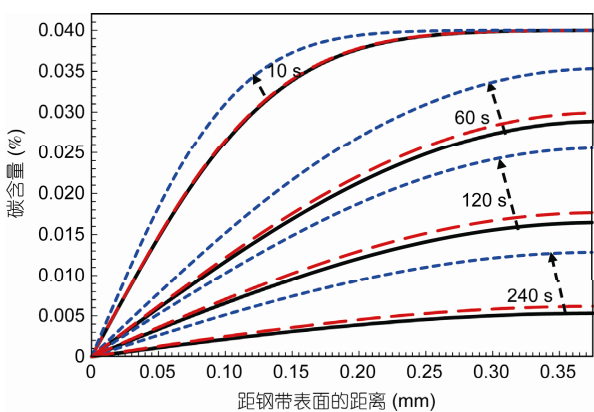


图7 钢带表面氧化斑尺寸对钢带脱碳动力学的影响  
 硅钢带含0.04%C, 钢带厚度为0.75 mm, 退火温度为875℃, 退火气氛为25% $H_2$ +75% $N_2$ , 钢带表面氧化斑的半径分别为0(黑色)、0.1 mm(蓝色)和0.3 mm(红色)

火温度几乎是实现厚钢带完全脱碳的必然选择; 提高气氛中氢气比例和露点虽然也可以影响脱碳动力学, 但只是在退火初期加速脱碳, 随着时间延长加速作用消失. 这主要是因为改变退火气氛只能影响钢带中碳在表面的氧化反应动力学, 因此这一影响在退火初期较为显著; 而对于工业厚度的硅钢带而言(0.3 mm 或更厚), 钢带厚度方向的碳扩散才是限制性环节. 只有提高退火温度, 才能有效提高碳在钢带中的扩散系数, 使得脱碳速度显著加大, 从而缩短脱碳所需时间.

需要注意的是, 本模型没有考虑到硅钢中硅的选择性氧化的影响. 有研究指出, 钢中硅的氧化对脱碳动力学有很重要的影响, 如氧化层中二氧化硅含量超过临界值, 会导致脱碳效率显著降低<sup>[10]</sup>. 提高脱碳温度和增加气氛露点时, 最好同时增加气氛中氢气的比例以抑制表面氧化. Toda 等人<sup>[11]</sup>研究了钢带表面和亚表面的氧化层结构, 认为其由外向内分别有  $Fe_2SiO_4$ , 球状和片状  $SiO_2$  颗粒形成. 另外, 退火气氛中的  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  不仅影响氧化层的厚度而且对其后形成的  $Mg_2SiO_4$  玻璃层质量也有重要的影响<sup>[12]</sup>. 因此表面氧化层对脱碳动力学的影响很复杂也难以定量, 但在本文中, 通过式(15)这一简单的公式, 就可以将氧化层对脱碳动力学的影响进行量化分析.

### 3 结论

(1) 根据钢带表面的碳与气氛中的水汽氧化化学反应以及碳在钢带内部的扩散规律, 建立了针对硅钢工业生产中脱碳退火环节的脱碳动力学的数值模型. 对工业上常用的0.04%C和0.07%C含量的取向硅钢带脱碳动力学进行了数值模拟计算, 结果表明模型计算值与实测数据吻合, 证明了该模型的有效性.

(2) 通过所建立的脱碳动力学数值模型, 计算了不同厚度的取向硅钢带在多个温度和退火气氛(氢气比例和露点值)下的脱碳动力学过程. 同时该模型还研究了钢带表面选择性氧化导致的有效氧位覆盖率的变化以及氧化斑尺寸对脱碳动力学的影响. 计算结果表明, 提高退火温度、提高氢气比例和高的露点都可加速脱碳速率, 其中露点的影响最小, 而提高退火温度后脱碳速度显著加大. 尤其对于厚的钢带而言, 提高退火温度几乎是必然选择, 因为钢带厚度方向的碳扩散是脱碳的限制性环节, 而改变退火气

氛影响的只是气固界面的氧化反应动力学。另外,即使由于硅钢带表面的选择性氧化形成氧化层而导致氧在钢带表面的有效覆盖率减少,只要钢带有效氧位覆盖率在 10%以上,脱碳速度就不会受到影响。但

是当钢带表面形成具有致密氧化层的氧化斑点时,如果该氧化斑点尺寸接近或大于钢带厚度,将使得钢带中的碳扩散距离增大,完全脱碳所需时间也随之显著增大。

## 参考文献

- 1 Beckley P. European Electrical Steels. Wales: Orb Works, 2000. 372-375
- 2 何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2012. 422-423
- 3 Gunther K, Bolling F, Huneus H. Detrimental effect of oxidation on magnetic properties of nonoriented electrical steel sheet. *J Appl Phys*, 1988, 64: 5347-5357
- 4 Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. London: Chapman & Hall, 1991. 272
- 5 Korousic B, Jenko M, Stupnisek M. The gas composition that causes oxide scale formation during the decarburization of non-oriented electrical steel sheets. *Steel Res*, 2002, 73: 63-68
- 6 Soenen B, Jacobs S, De Wulf M. Modelling decarburization kinetics in electrical steels. *Steel Res Int*, 2005, 76: 425-428
- 7 Swisher J H, Turkdogan E T. Decarburization of iron-carbon melts in CO<sub>2</sub>-CO atmospheres: Kinetics of gas-metal surface reactions. *Trans Metall Soc AIME*, 1968, 242: 763-765
- 8 Pyyry J, Kettunen P. Decarburization in plain carbon steel. *Scand J Metall*, 1973, 2: 265-268
- 9 Marder A R, Perpetua S M, Kowalik J A, et al. The effect of carbon content on the kinetics of decarburization in Fe-C alloys. *Metall Trans A*, 1985, 16A: 1160-1163
- 10 Marini P, Abbruzzese G. Decarburization rate related to surface oxidation of grain oriented silicon steel. *J Magn Magn Mater*, 1982, 26: 15-21
- 11 Toda H, Sato K, Komatsubara M. Characterization of internal oxide layers in 3% Si grain-oriented steel by electrochemical methods. *J Mater Eng Perform*, 1997, 6: 722-727
- 12 Cesar M D M M, Mantel M J. Effect of the temperature and dew point of the decarburization process on the oxide subscale of a 3% silicon steel. *J Magn Magn Mater*, 2003, 254-255: 337-339