DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4106

# Cu 和 La 对电弧熔炼 Fe–6.5%Si 合金凝固组织及磁性能的影响

潘恩宝[1],董中奇[2],张　雪[3],尹素花[1]

(1. 河北省金属材料深过冷制备技术与科学重点实验室，河北 石家庄 050091；2. 河北省金属材料深过冷制备工程研究中心,河北 石家庄 050091；3. 河北省金属材料细晶制备技术创新中心,河北 石家庄 050091)

**摘　要**:研究了微量 Cu、La 对 Fe-6.5%Si(质量分数)高硅钢的凝固组织及磁性能的影响。采用 XRD 和扫描电镜分析了合金组织相组成和结构,采用高低温振动样品磁强计测定了磁性能。结果表明,添加 Cu、La 抑制剂的 Fe-6.5%Si 合金铸锭显微组织大致分成了 3 层,从试样底部到顶部,析出相形貌依次为细晶、柱状晶、等轴晶。添加 Cu、La 抑制剂显著细化了 Fe-6.5%Si 合金显微组织,添加 0.05%Cu 合金显微组织由粗大的柱状晶转变细长枝状晶粒,添加 0.03%La 后合金晶粒均匀细化。添加 Cu 元素,合金饱和磁化强度不变,矫顽力增加;添加 La 元素,合金饱和磁化强度降低,矫顽力增加。

**关键词**:电弧熔炼;Fe-6.5%Si 高硅钢;XRD;SEM

**中图分类号**:TG146.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)12-1169-05

# Effects of Cu and La on the Solidification Structure and Magnetic Properties of Fe–6.5 wt.% Si Alloy Under Arc Melting

PAN Enbao[1], DONG Zhongqi[2], ZHANG Xue[3], YIN Suhua[1]

(1. Key Laboratory of Undercooling Preparation Technology and Science Department of Materials Engineering, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China; 2. Hebei Provincial Engineering Research Center for Undercooling Preparation of Metal Materials, Shijiazhuang 050091, China; 3. Hebei Metal Material Fine Crystal Preparation Technology Innovation Center, Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract**: The effects of the addition of Cu and La inhibitors on the solidification organization and phase formation behavior of Fe-6.5 wt.% Si high silicon steel were investigated. The phase composition and structure of the alloy were analysed via XRD and SEM. The magnetic performance was measured by high- and low-temperature vibration magnetometers. The results show that the microstructure of the Fe-6.5 wt.% Si alloy ingot inhibited by Cu and La can be roughly divided into 3 layers. From the bottom to the top, the phase morphology is fine crystals, columnar crystals and isoaxial crystals. The microstructure of the Fe-6.5 wt.% Si alloy is significantly refined by the addition of Cu and La inhibitors. The microstructure of the alloy with 0.05 wt.% added Cu changes from thick column crystals to slender branches, whereas that of the alloy with 0.03 wt.% added La is refined evenly. The saturation magnetization of the Cu-added alloy remains unchanged, and the coercivity increases; the addition of La results in a decrease in the saturation magnetization, whereas the coercivity increases.

**Key words**: arc melting; Fe-6.5 wt.% Si high silicon steel; XRD; SEM

Fe-6.5%Si(质量分数)合金是一种优良的软磁材料,具有高磁导率、低矫顽力和趋近零的磁滞伸缩[1-2],Fe-6.5%Si 高硅钢在凝固过程中逐级发生相变[3],具有 3 种不同相结构:无序 A2、有序相 B2 和有序相 $DO_3$。Fe-Si 合金中,随硅含量的增加脆性增加,塑性下降，很难通过常规的加工制备方法制得合格的薄板,严重影响了其在工业领域的应用。高硅钢不能按照热轧、冷轧和退火工艺生产,很大一部分原因是其凝固组织中晶粒粗大、柱状晶发达,从而在浇铸和后续加工过程中容易产生内裂纹[3-5]。因此要求高

收稿日期:2024-05-24

基金项目:河北省高等学校科学技术研究(ZD2022101)

作者简介:潘恩宝,1979 年生,博士. 主要从事 Fe-6.5%Si 高硅钢制备方面的工作.

通讯作者:董中奇,1976 年生,教授. 主要从事 Fe-6.5%Si 高硅钢制备方面的工作. Email: DongZhQ@hbcit.edu.cn

引用格式:潘恩宝,董中奇,张雪,尹素花. Cu 和 La 对电弧熔炼 Fe-6.5%Si 合金凝固组织及磁性能的影响[J]. 铸造技术,2024,45(12):1169-1173.

PAN E B, DONG Z Q, ZHANG X, YIN S H. Effects of Cu and La on the solidification structure and magnetic properties of Fe-6.5 wt.% Si alloy under arc melting[J]. Foundry Technology, 2024, 45(12): 1169-1173.

中国知网　https://www.cnki.net

硅钢既具有优异的磁性能又具有良好的力学性能。提高硅钢的磁感应强度和降低磁滞损耗主要方法是控制硅钢中晶粒的尺寸和形状，优化硅钢的组织结构和化学成分等，通过热处理与微合金的方法来优化硅钢材料的组织结构和微观结构。

目前国内外提高硅钢力学性能主要基于固溶强化、析出强化、位错强化等原理[6-9]。Cu 本身是奥氏体稳定化元素，在奥氏体中有较大固溶量(最大可超过 10%)，而在 α-Fe 中固溶度很小[6]。随着温度降低，Cu 的析出驱动力大，能有效以第二相粒子的方式析出，强化效果显著[7]。而 Cu 析出相尺寸较小，通常为纳米尺度，小于畴壁厚度，不会降低合金的矫顽力和磁感，而且 Cu 析出相在发挥析出强化作用的同时对无取向硅钢的磁性能损害小[8]。La、Ce 可以使晶界净化，细化钢的凝固组织，使夹杂物形貌、状态发生改变。稀土具有使奥氏体中沉淀相的析出量减少，沉淀析出孕育期变长，析出速率下降等多种作用[9]。

因此，控制高硅钢凝固组织对生产优良磁性能的高硅钢铸锭(坯)及提高其力学性能具有重要作用。本文主要通过添加 Cu 和 La 抑制剂[6-9]对 Fe-6.5%Si 合金在电弧熔炼条件下的凝固组织结构进行研究，探索抑制剂对 Fe-6.5%Si 合金显微组织的细化规律及对磁性能的影响，为获得优良的高硅钢铸锭提供实践指导。

## 1 实验材料与方法

实验选用纯度分别为 99.99%(质量分数，下同)的铁(Fe)粒、铜(Cu)粒和镧(La)粒，以及纯度为 99.999%的硅(Si)粒作为原材料。按照 Fe-6.5%Si 的化学成分配置合金，并在其中分别加入不同含量的抑制剂。抑制剂添加量为：无添加、0.03%Cu、0.05%Cu、0.03%La、0.05%La。共配置了 5 种不同成分的合金样品，每种样品的质量约为 2 g。把合金放入电弧炉的铜坩埚中，抽真空到 $6.0\times10^{-4}$ Pa，反充0.03 MPa 的高纯氩气(纯度 99.999%)，在电弧炉中反复熔炼 4 次，以使合金成分更加均匀。将 Fe-6.5%Si 高硅钢铸锭封在石英管中抽真空($1.0\times10^{-2}$ Pa)，在箱式退火炉中退火处理，加热温度 800 ℃，保温 1 h。将合金样品切割成两半，热镶后，通过磨样、抛光并使用 10%(体积分数)的 $HNO_3$ 酒精腐蚀，用 FlexSEM1000II、TASCAN 显微镜和扫描电镜分析合金显微组织和相成分。用研钵将铸锭研磨后，在 X 射线衍射仪上采用 Cu-Kα 靶测定粉末样品的 X 射线衍射谱，分析样品的晶体结构。取 0.1~0.4 g 样品包覆后，在室温下用高低温振动样品磁强计 VSM-220 测定磁性能。采用 NanoMeasurer1.2 软件测量合金的晶粒尺寸。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 添加不同含量 Cu 和 La 对 Fe–6.5%Si 合金组织的影响

图 1 为添加不同含量 Cu 和 La 抑制剂的 Fe-6.5%Si 合金样品 XRD 图谱由图可知。合金结构由 A2、B2 和 $DO_3$ 相组成，主要为 A2 相的衍射峰[10-15]，衍射峰发生劈裂，同时在 $2\theta$=78°附近有 $Fe_{14}Si_{2-b}$ 峰出现。

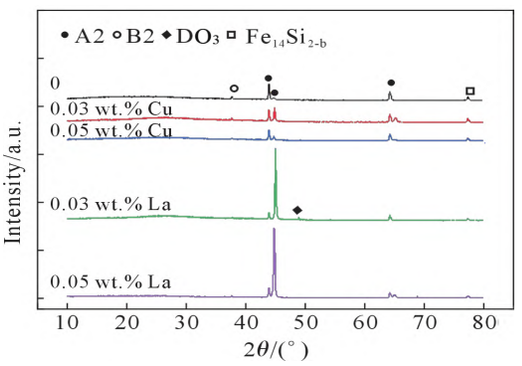


图 1 添加不同抑制剂 Fe-6.5%Si 合金 XRD 图谱

Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of the Fe-6.5 wt.% Si alloys with different inhibitors

图 2 是添加不同含量 Cu、La 微量元素后，电弧熔炼 Fe-6.5%Si 合金的纵剖面显微组织，左侧为每个铸锭整体的微观组织，右侧为各个铸锭不同部位的细节展示。从图中可以看出 Fe-6.5%Si(Cu、La)合金样品显微组织并不均匀，存在明显的分层。由图2a~c 和 e 可看到添加 0、0.03%Cu、0.05%Cu 和 0.05%La 的合金铸锭的显微组织分为 A-D4 个区域。其中，A 区的显微组织主要为较为细小的柱状晶区；B 区域的组织组主要为粗大的柱状晶，C 区域为粗大的柱状晶，晶内二次枝晶组织垂直于生长方向；D 区域组织为等轴晶区。产生分区的原因与电弧熔炼的散热条件有关，接近铜坩埚底部一侧由于水冷散热较快形成细晶粒 A 区，然后快速生长形成柱状晶 B 区，随着散热速度下降逐渐形成枝晶 C 区和 D 区。通过比较，可发现随着 Cu、La 增加，柱状晶直径降低，逐渐细化；由 B 区域向 C 区域过渡的时候形成一个过渡带。通过图 2d 可以看出，添加 0.03%La 的抑制剂对细化 Fe-6.5%Si(0.03%La)合金显微组织非常显著，合金铸锭的显微组织有明显的均匀的等轴晶出现，A 区主要为矮柱状晶区；由 A 区域过渡到 B 区域后，其组织组主要为等轴状晶；C 区域为细小的等轴晶组织。含 Cu 样品中的 Cu 以固溶态形式存在于钢中，而无析出相产生，无法钉扎晶界阻碍晶粒长

中国知网 https://www.cnki.net

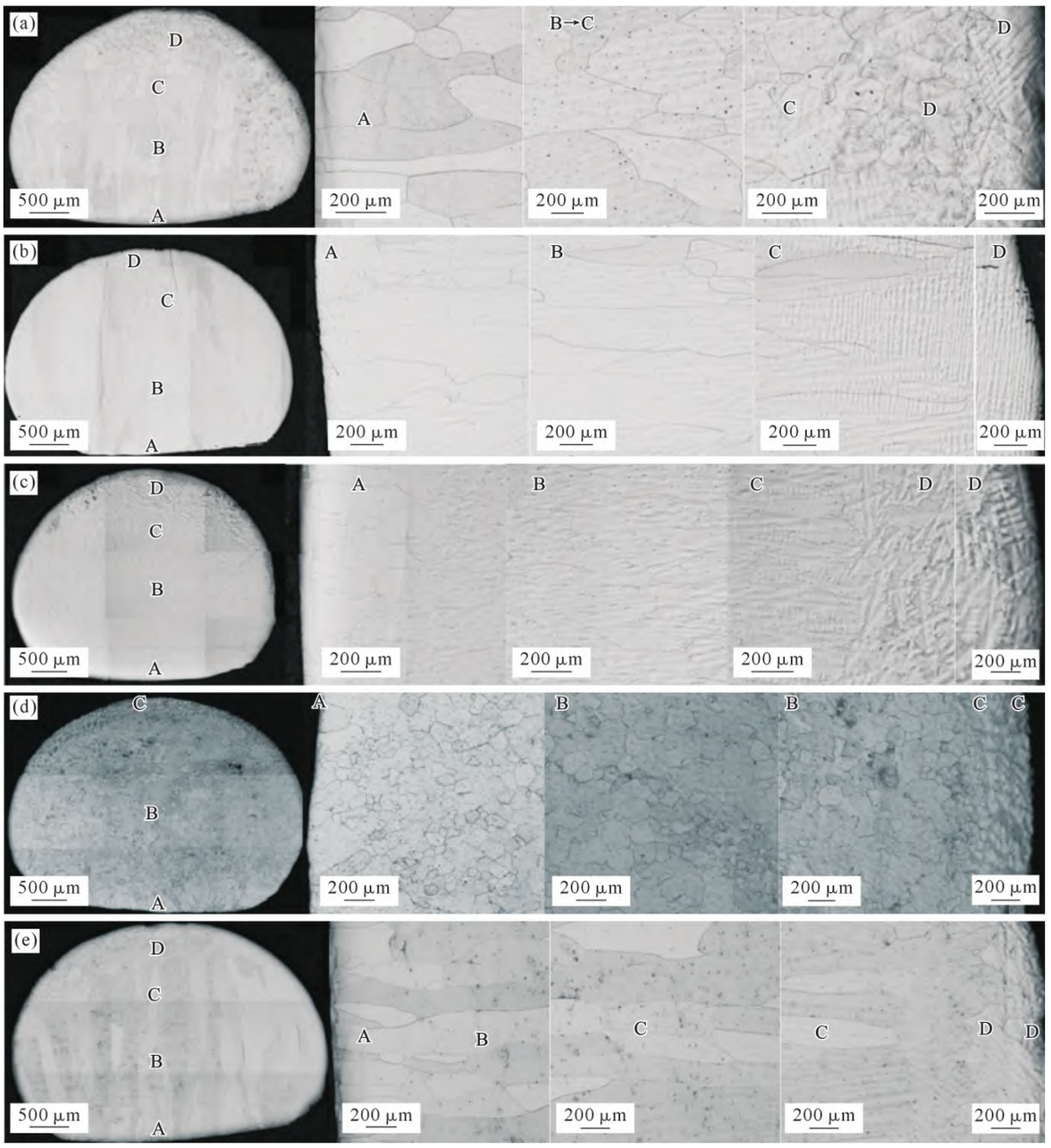


图 2　添加不同抑制剂 Fe-6.5%Si 合金显微组织：(a)0; (b) 0.03%Cu; (c) 0.05%Cu; (d) 0.03%La; (e) 0.05%La

Fig.2　Microstructures of the Fe-6.5 wt.%Si alloys with different inhibitors: (a) 0; (b) 0.03 wt.% Cu; (c) 0.05 wt.% Cu; (d) 0.03 wt.% La; (e) 0.05 wt.% La

大；含 0.03%La 样品中的 La 以 La 的化合物形式析出，钉扎晶界阻碍晶粒长大；含 0.05%La 可以减小晶界迁移的激活能，从而使得最终样品的晶粒尺寸增加[16-26]。

图 3 为添加不同含量 Cu、La 的 Fe-6.5%Si 合金样品晶粒度尺寸统计结果情况。图 3a 是添加 Cu、La 后合金晶粒的平均长度和平均宽度。随 Cu 含量增加，合金样品中晶粒的平均宽度降低，晶粒长度(高度)先增加后降低；随 La 含量增加，合金样品中晶粒的平均宽度和长度(高度)先降低后增加。图 3b 为添加 Cu、La 元素的合金样品与未添加抑制剂的合金样品之间，在晶粒平均长度、平均宽度以及平均晶粒面积比值的对比。添加 La 后合金平均晶粒显著细化，添加 0.03%La 合金样品平均晶粒尺寸比不添加 La 样品减小 97.95%；添加 Cu 后合金晶粒平均尺寸先增加后细化，添加 0.05%Cu 合金样品比不添加 Cu 样品的平均晶粒尺寸减小 66.33%。

### 2.2　不同含量 Cu 和 La 对Fe–6.5%Si合金磁性能的影响

图 4 为添加不同抑制剂的 Fe-6.5%Si 合金在外加磁场 $H_{max}$＝±4 000 Oe 的磁化场下(图 4a和 b)*H*-*M* 磁滞回线、成分 -$H_{ci}$ 曲线(图 4c)、成分 -$M_s$ 和成分 -$M_r$

中国知网　https://www.cnki.net

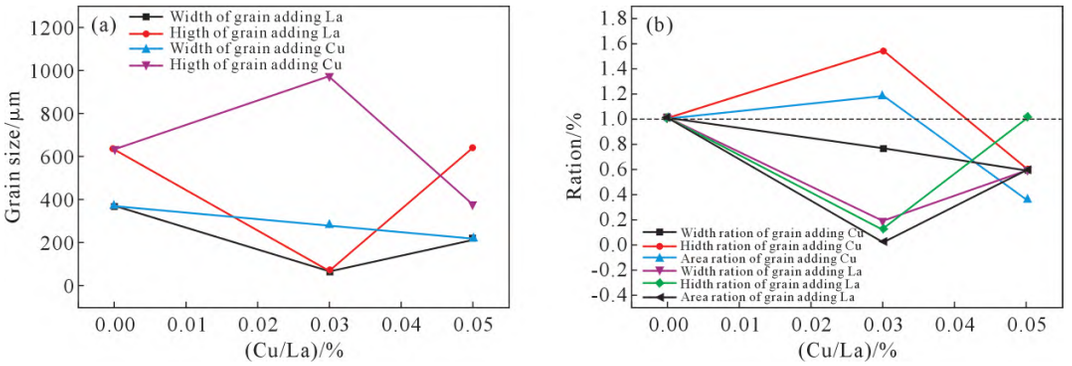


图 3 添加不同抑制剂 Fe-6.5%Si 合金晶粒度：(a) 晶粒尺寸；(b) 晶粒尺寸比值

Fig.3 Grain size of the Fe-6.5 wt.% Si alloys with different inhibitors: (a) grain size; (b) ratio of the grain size

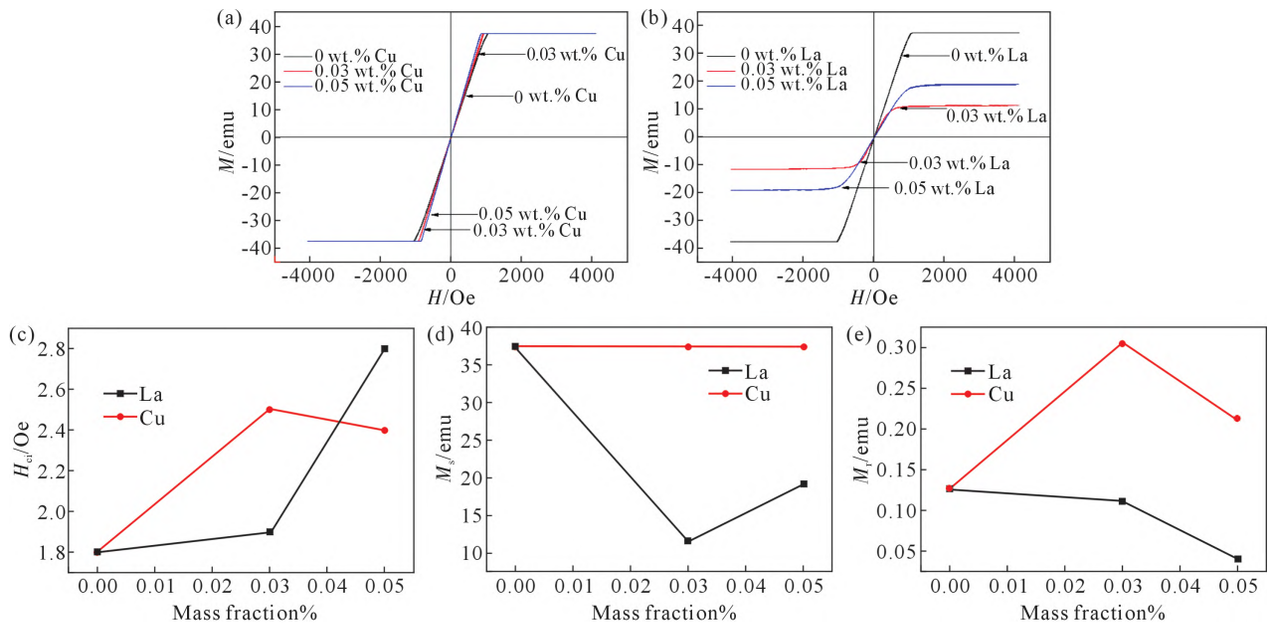


图 4 添加不同抑制剂 Fe-6.5%Si 合金性能：(a, b) *H-M* 曲线；(c) $H_{ci}$；(d) $M_s$；(e) $M_r$

Fig.4 Magnetic properties of Fe-6.5 wt.% Si alloys with different inhibitors: (a, b) *H-M* curves; (c) $H_{ci}$; (d) $M_s$; (e) $M_r$

(图 4d 和 e)。添加 Cu 抑制剂后饱和磁化强度保持在 $M_s$=37.4 emu，随添加量的增加，剩磁 $M_r$ 增加，矫顽力 $H_{ci}$ 由 1.8 Oe 增加到 2.5 Oe；添加 0.03%~ 0.05% Cu，室温下 Cu 在铁素体中的固溶度很小，但没有形成 Cu 析出相，不对磁畴壁钉扎，因此磁感强度保持在 37.4 emu。添加 La 抑制剂后饱和磁化强度 $M_s$ 降低到 11.4 emu，为添加 0.03%La 时，剩磁 $M_r$ 降低到最低，为 0.040 4 emu；为添加 0.05%La 时，矫顽力 $H_{ci}$ 增加到最高，为 2.8 Oe。添加 0.03%La 合金样品晶粒比无添加样品细化 97.95%，合金的饱和磁化强度 $M_s$ 也最低。这是由于添加微量的 La 可有效改善 Fe-6.5%Si 合金的显微组织，使凝固组织细化，反相畴界增多，阻碍磁畴壁运动，是引起合金饱和磁化强度降低、矫顽力增高的原因。总之，添加不同含量的 Cu、La 抑制剂后，Fe-6.5%Si 合金的磁滞回线曲线斜率减小，矫顽力 $H_{ci}$ 增加，从图中可以看出，添加 La 抑制剂对 Fe-6.5%Si 的磁性能更加敏感。

## 3 结论

(1)添加 Cu、La 抑制剂的 Fe-6.5%Si 合金铸锭显微组织大致分成了 4 层，从样底部到顶部，析出相形貌依次为细晶、柱状晶、等轴晶。

(2)添加 Cu、La 抑制剂对细化Fe-6.5%Si 合金显微组织效果显著；添加 0.03%La 后合金晶粒均匀细化；添加 0.05%的 Cu 后 Fe-6.5%Si(0.03%Cu) 合金显微组织由粗大的柱状晶转变细长枝状晶粒。

(3)添加 Cu 抑制剂合金的饱和磁化强度 $M_s$ 保持不变，$H_{ci}$ 和 $M_r$ 增加；添加 La 抑制剂合金的饱和磁化强度 $M_s$ 和剩磁 $M_r$ 降低，$H_{ci}$ 增加。

**参考文献：**

[1] FU H D, ZHANG Z H, YANG Q, XIE J X. Strain-softening behavior of an Fe-6.5 wt.% Si alloy during warm deformation and its applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3): 1391-1395.

中国知网 https://www.cnki.net

[2] YUAN W J, LI J G, SHEN Q, ZHANG L M. A study on magnetic properties of high Si steel obtained through powder rolling processing[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(1-2): 76-80.

[3] MATSUMURA S, TANAKA Y, KOGA Y, OKI K. Concurrent ordering and phase separation in the vicinity of the metastable critical point of order-disorder transition in Fe-Si alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 312(1-2): 284-292.

[4] YANG J, FU Z W, YE J H, KÜBRICH D, KÖRNER C. Electron beam-based additive manufacturing of $Fe_{93.5}Si_{6.5}$ (wt.%) soft magnetic material with controllable magnetic performance[J]. Scripta Materialia, 2022, 210: 114460.

[5] DUN H, ZHANG Y X, WANG N J, WANG Y, FANG F, YUAN G, MISRARD R D K, ZHANG X M. Effect of Σ3 grain boundaries on microstructure and properties of oriented Fe-6.5 wt.%Si in twin-roll strip casting[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 559: 169552.

[6] URTSEV V N, MIRZAEV D A, YAKOVLEVA I L, Vinogradova N I. Transformation of austenite in Fe-Cu alloys. III: Copper precipitation during cooling and holding of steels alloyed with copper [J]. The Physics of Metals and Metallography, 2008, 105(5): 509-515.

[7] 李娜，丁西安，王永强，陆勤阳，郑成思. Cu 对含 Ce 高强高效无取向硅钢磁性能的影响[J]. 材料导报，2024, 38(6): 178-184.
LI N, DING X A, WANG Y Q, LU Q Y, ZHENG C S. Effect of Cu on the magnetic properties of high strength and efficiency non-oriented silicon steel containing Ce element[J]. Materials Letter, 2024, 38(6): 178-184.

[8] WU M, ZENG Y P. Effect of copper precipitates on the stability of microstructures and magnetic properties of non-oriented electrical steels[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 391: 96-100.

[9] 刘丽珍，金自力，任慧平，高鹏越，董梦瑶. 稀土对取向硅钢初次再结晶组织及织构的影响[J]. 稀土，2015, 36(6): 1-6.
LIU L Z, JIN Z L, REN H P, GAO P Y, DONG M Y. Influence of RE on primarily recrystallized texture and microstructure of grain oriented silicon steel [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(6): 1-6.

[10] YU X, ZHANG Z H, XIE J X. Effects of rare earth elements doping on ordered structures and ductility improvement of Fe-6.5 wt.% Si alloy[J]. Materials Letters, 2016, 184: 294-297.

[11] FU H D, ZHANG Z H, JIANG Y B, XIE J X. Applying the grain orientation dependence of deformation twinning to improve the deformation properties of an Fe-6.5 wt.% Si alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 307-312.

[12] LI H Z, LIU H T, WANG X L, CAO G M, LI C G, LIU Z Y, WANG G D. Effect of cerium on the as-cast microstructure and tensile ductility of the twin-roll casting Fe-6.5 wt.% Si[J]. Materials Letters, 2016, 165: 5-8.

[13] JIAO J Y, SHEN Q Z, CENG A C, GUO R F, ZHOU T T. Effect of cooling rate on microstructure and mechanical property of Fe-6.5 wt.% Si alloy[J]. Materials Science Forum, 2016(850): 571-574.

[14] SHI X J, LIANG Y F, LIU B B, DING Z Y, ZHANG B, YE F. Deformation twinning characteristics in hot-rolled Fe-6.5 wt.% Si alloy with different degree of order[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 762: 138095.

[15] LIU D H, LIU X, WANG J, MAO X H, XU X C, FAN X A. The influence of Fe nanoparticles on microstructure and magnetic properties of Fe-6.5 wt.% Si soft magnetic composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835(11): 155215.

[16] YU X, LIN G T, ZHANG Z H, XIE J X. Electronic structure characteristics of Fe-6.5 wt.%Si alloy doped with rare earth elements and its effect on mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 843: 155916.

[17] 张文儒. 退火温度和铬元素对电工钢组织和性能的影响[J]. 热加工工艺，2017(12): 222-224.
ZHANG W R. Effect of annealing temperature and Cr element on microstructure and properties of electrical steel [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(12): 222-224.

[18] YAN L, YAN B. Microstructure and magnetic properties of Fe-6.5 wt.% Si/$MnZn(Fe_2O_4)_2$ composites with core-shell structure prepared by spark plasma sintering [J]. International Journal of Modern Physics B, 2017, 31(16-19): 17440131-17440136.

[19] LIU D H, LIU X, WANG J, MAO X H, XU X C, FAN X A. The influence of Fe nanoparticles on microstructure and magnetic properties of Fe-6.5 wt.% Si soft magnetic composites[J]. Journal of Alloys and Compound, 2020(835): 155215.

[20] LIU D F, QIN J, ZHANG Y H, WANG Z G, NIE J C. Effect of yttrium addition on the hot deformation behavior of Fe-6.5 wt.%Si alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 140238.

[21] LIANG Y F, YE F, LIN J P, WANG Y L, ZHANG L Q, CHENG L. Effect of heat treatment on mechanical properties of heavily cold-rolled Fe-6.5 wt.% Si alloy sheet[J]. Science China Technological Sciences, 2010, 53(4): 1009-1011.

[22] CHENG Z Y, LU H L, LIU J, WENDLER M, VOLKOVA O. Effect of ordered phases and microstructures on the iron loss of 6.5 wt.% Si electrical steel quenched at various cooling rates [J]. Steel Research International, 2022, 93(7): 2100739.

[23] OUYANG G Y, MACZIEWSKI C R, JENSEN B, MA T, CHOUDHARY R, DENNIS K, ZHOU L, PAUDYAL D, ANDERSON I, KRAMER M J, CUI J. Effects of solidification cooling rates on microstructures and physical properties of Fe-6.5% Si alloys [J]. Acta Materialia, 2021, 205: 116575.

[24] XUAN D P, ZHOU C, ZHOU Y, JIANG T L, ZHU B J, FAN W H. Effect of test temperature on tensile behavior of Fe-6.5 wt.%Si alloy as-caststrip [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 559: 169540.

[25] FAN L F, ZHU R, HE J Z, LU B. Effect of rare earth element La on texture and inclusion of non-oriented electrical steel produced by thin slab casting and rolling process[J]. ISIJ International, 2018, 58 (12): 2348-2353.

[26] WAN Y, CHEN W Q, WU S J. Effect of lanthanum content on microstructure and magnetic properties of non-oriented electrics [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(7): 727-733.

中国知网 https://www.cnki.net