

钙处理对无取向硅钢中非金属夹杂物的影响

张峰^{1,2} 王波² 陈晓² 马志刚² 张毅³ 李光强¹

(1 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;
宝山钢铁股份有限公司 2 硅钢部, 3 研究院, 上海 200941)

摘要 采用电解法和扫描电镜研究了 300 t 转炉-RH 精炼钙处理对无取向硅钢板 ($\% : \leq 0.005\text{C}, 1.2 \sim 2.2\text{Si}, 0.2 \sim 0.6\text{Mn}, \leq 0.20\text{P}, \leq 0.005\text{S}, 0.2 \sim 0.6\text{Al}, 0 \sim 0.01\text{Ca}$) 中夹杂物的影响。结果表明, 钢中 Al 含量为 0.25% 和 0.35% 时, 钢中溶解氧均小于 $1 \times 10^{-4}\%$, 钙处理后都会产生 CaS 夹杂物, 尤其是含 0.35% Al 的钢水; 钙处理可以有效减少钢中的夹杂物数量, 尤其是 0.5 μm 以下的微细夹杂物数量; 钙处理后夹杂物的种类以 AlN、CaS 为主, 同时还含有少量的氧化物夹杂物以及 AlN-CaS 复合夹杂物, 尺寸主要为 1.5 ~ 5.0 μm 。

关键词 无取向硅钢 300 t 转炉-RH 精炼 钙处理 夹杂物 电解分析

Effect of Calcium Treatment on Non-Metallic Inclusions in Non-Oriented Silicon Steel

Zhang Feng^{1,2}, Wang Bo², Chen Xiao², Ma Zhigang², Zhang Yi³ and Li Guangqiang¹

(1 Key Lab for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Silicon Steel Branch, 3 Research Institute, Baoshan Iron and steel Co Ltd, Shanghai 200941)

Abstract The effect of 300 t converter-RH refining calcium treatment on inclusions in non-oriented silicon steel sheet ($\% : \leq 0.005\text{C}, 1.2 \sim 2.2\text{Si}, 0.2 \sim 0.6\text{Mn}, \leq 0.20\text{P}, \leq 0.005\text{S}, 0.2 \sim 0.6\text{Al}, 0 \sim 0.01\text{Ca}$) has been studied by electrolysis and scanning electron microscope. Results show that with 0.25% and 0.35% Al content in steel, all the dissolved oxygen in liquid is less than $1 \times 10^{-4}\%$, and the CaS inclusions are produced after calcium treatment, especial for the liquid containing 0.35% Al; the amount of inclusions in steel is sharply decreased by calcium treatment process especially for less than 0.5 μm tiny inclusions; the main inclusions after calcium treatment are AlN and CaS with minor oxide inclusions and AlN-CaS compound inclusions, and the size of most inclusions is 1.5 ~ 5.0 μm .

Material Index Non-Oriented Silicon Steel, 300 t Converter-RH Refining, Calcium Treatment, Inclusions, Electroanalysis

无取向硅钢的成品磁性主要取决于铁素体的晶粒尺寸、晶体结构和钢中的非金属夹杂物。尤其是钢中的非金属夹杂物, 它们的存在不仅强烈抑制成品带钢的晶粒长大、促使晶格畸变, 还会显著阻碍磁畴运动, 进而劣化钢的成品磁性^[1-3]。因此, 在生产过程中, 希望尽可能的将其去除或使其无害化。

钢中非金属夹杂物的控制效果与冶炼工艺密不可分^[4]。转炉钢液中的初始氧含量是产生非金属夹杂物的源头^[5], 杂质元素 C、S、O、N 等在钢液的凝固和板坯的再加热过程中, 也会以有害夹杂物的形式析出。其中, 在浇铸过程中, 随钢液的温度不断降低, 析出的微细 MnS、AlN 类夹杂物, 对钢的成品磁性最为有害^[6-8]。

无取向硅钢采用钙处理, 能够有效抑制钢中 MnS 夹杂物的生成, 并使 Al₂O₃ 簇状夹杂物变性。因此, 钢液的纯净度可以明显提高, 钢的成品磁性得以改善^[6,8,9]。本文结合工业化生产的无取向硅钢,

研究了钙处理无取向硅钢中的非金属夹杂物的变化规律。

1 实验过程和方法

实验用钢主要工艺流程为: 铁水预处理→300 t 转炉冶炼→RH 精炼→连续铸钢→板坯加热、轧制→酸洗、冷轧→退火、精整→包装、出厂等。其中, 在 RH 精炼过程中, 预先将钢液中的碳含量脱至目标, 然后依次进行脱氧、合金化, 并在 RH 精炼结束之后, 采用喂硅钙线的方式进行钢液钙处理。转炉出钢、RH 精炼钙处理过程的主要参数的控制要求见表 1, 实验用钢的主要化学成分控制要求见表 2。

实验过程中, 分别取有、无钙处理炉次对应的成品钢板, 分析试样中的夹杂物种类、数量、尺寸、分布等。夹杂物的分析采用电解 + 电镜法。分析时, 将经过预先处理的试样分两次进行电解、清洗, 然后进行磁选、过滤, 滤膜孔径为 50 nm; 将过滤后的夹杂物进行收集、制样, 借助 HITACHI S4200 扫描电镜

表 1 转炉出钢、RH 精炼钙处理过程主要工艺参数的控制要求

Table 1 Requirement for control of main process parameters in converter tapping and RH refining calcium treating

转炉出钢			RH 精炼钙处理	
钢液温度/ ℃	钢液游离氧/ %	渣中(T. Fe + MnO)/%	钢液温度/ ℃	喂钙量/ (kg · t ⁻¹)
1 640 ± 20	0.04 ~ 0.12	≤ 5	1 600 ± 20	0 ~ 4.0

表 2 实验用钢的主要化学成分 / %

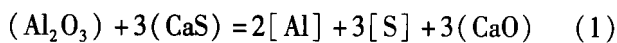
Table 2 Main chemical composition of test steel / %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ca
≤ 0.005	1.2 ~ 2.2	0.2 ~ 0.6	≤ 0.20	≤ 0.005	0.2 ~ 0.6	≤ 0.01

观察夹杂物的形貌、尺寸,借助设备自带的能谱仪确定夹杂物的种类、组成。每个试样在扫描电镜下连续观察 10 个视场,借助图像分析软件统计夹杂物的分布、数量。

2 热力学分析

由于无取向硅钢大多采用铝脱氧,因此冶炼过程中会发生以下反应^[7]:



$$\Delta G^\ominus = -927\,730 + 319.4 T$$

$$K = a_{Al}^2 \cdot a_S^3 \cdot a_{CaO}^3 / a_{Al_2O_3} \cdot a_{CaS}^3 \quad (2)$$

式(1)表明,钙处理效果主要取决于钢中的 Al、S 含量。因此,必须严格控制钢中的 Al、S 含量使二者匹配,才能达到提高钙处理对夹杂物变性和净化钢液的目的,避免析出 CaS 夹杂。联立式(1)、式(2),得到:

$$[S] = \frac{a_{CaS}}{f_S \times a_{CaO}} \sqrt[3]{\frac{K \cdot a_{Al_2O_3}}{f_{Al} \cdot [Al]^2}} \quad (3)$$

式(1) ~ (3)中: ΔG^\ominus - 标准吉布斯自由能/(J · mol⁻¹); T- 温度/K; a_i - 组分 i 的活度; f_i - 组分 i 的活度系数; K- 反应平衡常数。

为达到夹杂物变性目的,取 $a_{CaO} = 0.09$ 、 $a_{Al_2O_3} = 0.42$ ^[9]。钢液采用钙处理后,基本没有 MnS 夹杂析出,因此 CaS 夹杂单独析出时,可以取 $a_{CaS} = 1$ 。假设钢液浇铸温度为 1 550 °C,则将上述数值以及钢的化学成分代入式(3),并作图 1。

从图 1 可以看出,Al 含量为 0.25% 或 0.35% 时,S 含量实为 $20 \times 10^{-4}\%$,而按照式(3)进行计算,为避免钢中析出 CaS 夹杂,S 含量至少应控制在 $2 \times 10^{-4}\%$ 以内,这对于工业化生产来说很难做到。

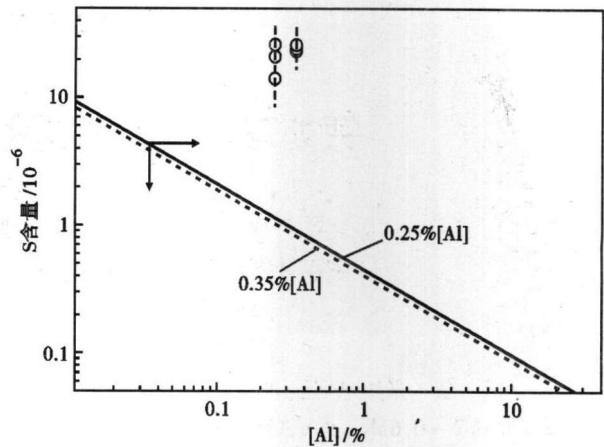


图 1 钢液中的 Al-S 含量和 CaS 夹杂物的析出关系

Fig. 1 Relation between precipitation of CaS inclusion and Al-S content in liquid

3 结果与讨论

3.1 Ca、S 含量变化

在实验条件下,Al 含量为 0.25% 或 0.35% 时,钢中溶解氧均小于 $1 \times 10^{-4}\%$ 。因此,在对钢液进行钙处理时,部分钙会起到脱硫作用,尤其是 0.35% Al 钢,如图 2 所示。

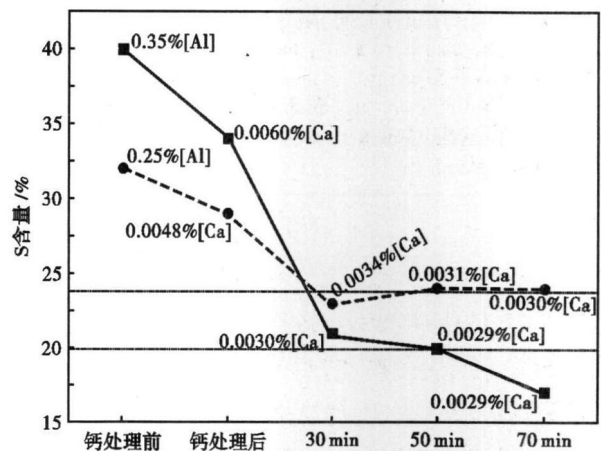


图 2 冶炼、浇铸过程 0.25% Al 和 0.35% Al 钢中硫含量变化
Fig. 2 Change of sulfur content in 0.25% Al and 0.35% Al steel during steelmaking and casting

3.2 显微组织

借助 HITACHI S4200 扫描电镜,观测有、无钙处理炉次对应成品试样的夹杂物,放大倍率分别为 $\times 1\,000$ 和 $\times 5\,000$ 。两者夹杂物的微观形貌、分布情况如图 3 所示。

图 3 表明,钙处理炉次对应的成品试样中,无论是 $\times 1\,000$ 倍率,还是 $\times 5\,000$ 倍率,视场都比较“干净”。尤其是 $\times 5\,000$ 倍率,普通炉次对应的成品试样中,夹杂物数量很多,尺寸很小,并在视场内弥散

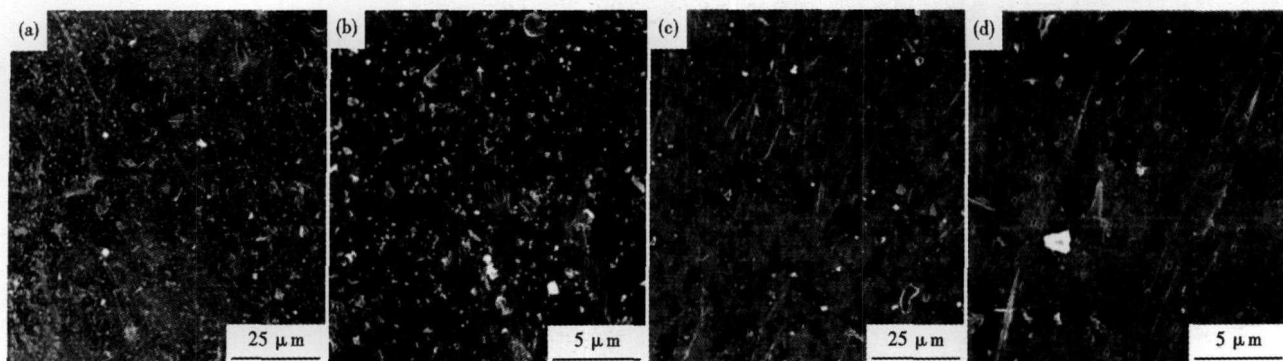


图 3 无取向硅钢成品试样中夹杂物微观形貌, SEM: 无钙处理- (a) $\times 1000$, (b) $\times 5000$; 钙处理- (c) $\times 1000$, (d) $\times 5000$

Fig. 3 Morphology of inclusions in product sample of non-oriented silicon steel, SEM: without calcium treatment- (a) $\times 1000$; (b) $\times 5000$; with calcium treatment- (c) $\times 1000$; (d) $\times 5000$

分布;而钙处理炉次对应的成品试样中,夹杂物数量很少,且尺寸相对较大。这充分说明钙处理能够有效减少钢中的夹杂物数量,尤其是 $0.5 \mu\text{m}$ 以下的微细夹杂物数量。

3.3 夹杂物种类及尺寸分布

借助 HITACHI S4200 扫描电镜,观测有、无钙处理炉次对应成品试样的夹杂物,每个试样连续观察 10 个视场。统计两者夹杂物的种类、尺寸分布情况见表 3。

表 3 中的数据表明,普通(无钙处理)炉次对应

的成品试样中,有大量 $0.5 \mu\text{m}$ 以下尺寸的 AlN 、 MnS 、 Cu_2S 类夹杂物, $0.5 \mu\text{m}$ 以上尺寸的夹杂物,以 AlN 、 MnS 复合夹杂或 MnS 、 Cu_2S 复合夹杂为主,数量较多且尺寸较小,同时试样中还含有少量的氧化物夹杂物;而钙处理钢炉次对应的成品试样中,几乎没有 $0.5 \mu\text{m}$ 以下尺寸的夹杂物, $0.5 \mu\text{m}$ 以上尺寸的夹杂物,多是独立存在的 AlN 、 CaS ,同时试样中还含有少量的氧化物夹杂物以及 AlN 、 CaS 复合夹杂,数量较多且尺寸相对较大。原因是,普通炉次的钢液在凝固过程中,首先析出尺寸较大的氧化物夹杂

表 3 无钙处理和钙处理炉次成品试样的夹杂物种类及尺寸分布/个数

Table 3 Distribution of type and size of inclusions in product sample of heats without calcium treatment and with calcium treatment /count

项目	夹杂尺寸/ μm	$\text{AlN} + \text{MnS}$	FeO	$\text{FeO} + \text{SiO}_2$	$\text{MnS} + \text{Cu}_2\text{S}$	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	Al_2O_3	AlN	CaS	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}/\text{SiO}_2$	$\text{AlN} + \text{CaS}$	Total
无钙处理	0~0.5			大量 AlN 、 MnS 、 Cu_2S 夹杂									
	0.5~1.0	44	0	0	20	3	0						67
	1.0~1.5	10	0	0	1	0	0						11
	1.5~5.0	18	6	1	2	2	4						33
	5.0~10	0	0	3	0	0	0						3
钙处理	0~0.5						几乎没有						
	0.5~1.0		0				14	0	0	0	0	0	14
	1.0~1.5		0				14	8	0	0	0	0	22
	1.5~5.0		0				101	19	0	4	4	4	128
	5.0~10		0				0	0	1	1	1	0	2

物,随着钢液温度的不断下降, MnS 夹杂物开始析出,最终 AlN 、 Cu_2S 夹杂物分别以 MnS 夹杂物为核心析出^[3];而钙处理炉次的钢液在凝固过程中,较大颗粒的氧化物夹杂物已经充分上浮,加之 Ca 、 S 元素的结合能力远大于 Mn 、 S 元素和 Cu 、 S 元素,因此熔点高达 $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 CaS 夹杂物会优先析出,从而有效抑制了 MnS 、 Cu_2S 夹杂物的生成,随着钢液温度的不断下降, AlN 夹杂物开始析出,此时大部分钢液已经凝固,因此只有少量的 AlN 夹杂物能够和 CaS 夹杂物相结合,形成 AlN 、 CaS 复合夹杂。

3.4 夹杂物数量及尺寸分布

利用图像分析软件,统计上述 10 个视场内的夹杂物数量、种类及尺寸分布,测算出相应的整个试样中的夹杂物数量,单位为万个/ mm^3 。有、无钙处理炉次对应成品试样的夹杂物数量、尺寸分布情况如图 4 所示。

从图 4 可以看出,普通炉次对应成品试样的夹杂物中,以 $0.5 \mu\text{m}$ 尺寸以下的微细夹杂物为主,数量约为 1500 万个/ mm^3 ,而钙处理炉次对应的成品试样中,夹杂物数量明显偏少,尤其是对钢的磁性有显

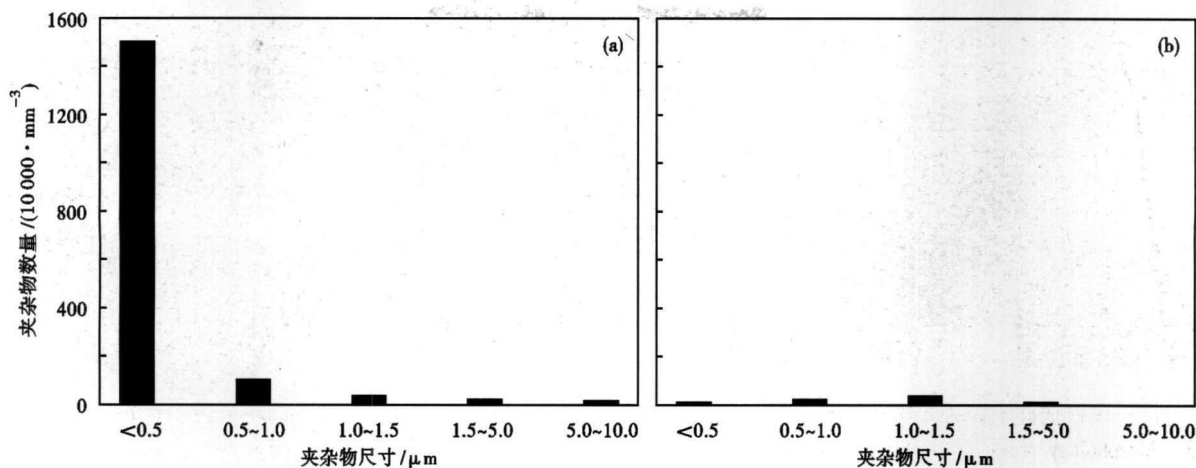


图 4 无钙处理(a)和钙处理(b)炉次成品试样的夹杂物尺寸和数量分布

Fig. 4 Distribution of size and amount of inclusions in product sample of heats without calcium treatment (a) and with calcium treatment (b)

著影响的 0.5 μm 以下尺寸夹杂^[6]。此外,无钙处理和钙处理钢在 0.5 ~ 5.0 μm 的夹杂物数量分别为 123 万个/mm³ 和 10 万个/mm³,平均尺寸分别为 0.9 μm 和 1.4 μm,并且在 0.5 ~ 1.0 μm、1.0 ~ 1.5 μm、1.5 ~ 5.0 μm 三个尺寸范围内,两者夹杂物的数量所占比例分别为 84.55%、13.82%、1.92% 和 34.38%、53.13%、12.50%。

4 结论

(1) 实验条件下,无论是否采用脱硫工艺,0.25% Al 钢和 0.35% Al 钢经过钙处理后,都会析出 CaS 夹杂物,尤其是 0.35% Al 钢。此外,钙处理可以有效减少钢中的非金属夹杂物数量,尤其是

0.5 μm 以下尺寸的微细夹杂物数量。

(2) 经过钙处理后,钢中夹杂物类型主要是独立存在的 AlN、CaS,同时还含有少量的氧化物夹杂物以及 AlN、CaS 类复合夹杂物,尺寸范围主要集中在 1.5 ~ 5.0 μm。有、无钙处理炉次的夹杂物在尺寸为 0.5 ~ 5.0 μm 的夹杂物数量分别为 123 万个/mm³ 和 10 万个/mm³,平均尺寸分别为 0.9 μm 和 1.4 μm,并且在 0.5 ~ 1.0 μm、1.0 ~ 1.5 μm、1.5 ~ 5.0 μm 三个尺寸范围内,两者的夹杂物数量所占比例分别为 84.55%、13.82%、1.92% 和 34.38%、53.13%、12.50%。

国家“863”计划资助项目(2008AA1A108)

参考文献

- 1 Kruosaki Y, Shiozaki M, Higashine K, et al. Effect of Oxide Shape on Magnetic Properties of Semiprocessed Nonoriented Electrical Steel Sheets. ISIJ International, 1999, 39(6):607
- 2 有田吉宏,村上英邦,久保田猛,等. 無方向電磁鋼板における異常粒成長. CAMP-ISIJ, 2004, 17:1328
- 3 土居光代,屋鋪裕義. 磁気特性のすぐれた無方向性電磁鋼板およびその製造方法. 日本专利,特開平 9-228006, 1997-09-02
- 4 知水,王平,侯树庭. 特殊钢炉外精炼. 北京:原子能出版社, 1996
- 5 蔡开科. 转炉冶炼低碳钢终点氧含量控制. 钢铁, 2009, 44(5):27
- 6 郭艳永,蔡开科. 冷轧无取向硅钢中微细夹杂物的研究. 中国稀土学报, 2004, 22(专辑):498
- 7 沼田光裕,樋口善言,深川信. Ca 处理时における介在物組成変化. 鉄と鋼, 1998, 84(3):159
- 8 沼田光裕,樋口善言. 溶鋼のCa 処理方法. 日本专利,特開平 8-157932, 2003-11-06
- 9 小川兼広,富岡活智,松本洋. Ca による介在物の組成制御. CAMP-ISIJ, 1995, 8(1):55

张 峰(1976-),男,博士生,工程师,纯净钢冶炼和高效硅钢的开发。

收稿日期:2010-09-28

欢迎订阅 2011 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

全国各地邮局订阅