

· 工艺材料进展 ·

夹杂物对无取向硅钢磁性能的影响

吕学钧¹ 张峰^{1,2} 王波¹ 朱诚意² 李光强²

(1 宝山钢铁股份有限公司硅钢部, 上海 201900;

2 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)

摘要 综述了钢中夹杂物的尺寸、种类、数量和形态对无取向硅钢磁性能的影响。无取向硅钢中的夹杂物, 以尺寸较小的 MnS、AlN、Cu_xS 等为主。对磁性能影响较大的夹杂物尺寸为 0.1 ~ 1.0 μm, 随钢中夹杂物数量增加, 对硅钢磁性能劣化的影响增大。采用钙、稀土处理, 可以去除无取向硅钢中绝大部分的微细夹杂物, 并形成尺寸较大的稀土、钙氧硫化物。工业化生产过程中, 应优先改善夹杂物的尺寸, 尽量避免生成 0.1 ~ 1.0 μm 尺寸范围内的夹杂物。同时, 根据冶金设备、精炼方法、连铸工艺, 选择夹杂物控制高纯化, 还是无害化生产路线。

关键词 无取向硅钢 夹杂物 磁性能

Effects of Inclusions on Magnetic Properties of Non-Oriented Silicon Steel

Lü Xuejun¹, Zhang Feng^{1,2}, Wang Bo¹, Zhu Chengyi² and Li Guangqiang²

(1 Silicon Steel Department, Baoshan iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900; 2 Key Lab for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The effects of size, type, amount and morphology of inclusions in steel on magnetic properties of non-oriented silicon steel are reviewed. The main kinds of inclusions in non-oriented silicon steel are smaller size MnS, AlN, and Cu_xS etc. The inclusions of dimension 0.1 ~ 1.0 μm have larger influence on magnetic properties of steel and with increasing the amount of inclusions in steel, their negative influence on magnetic properties of silicon steel increases. Almost all of the minor inclusions in non-oriented silicon steel could be removed by calcium and RE treatment to form larger size RE and calcium oxysulphide inclusions. In commercial production a first priority is to improve the size of inclusions, avoid formation of the inclusions with size range of 0.1 ~ 1.0 μm and based on metallurgy equipment, refining method and casting process to select high purity or harmless process flow sheet for controlling the inclusions in steel.

Material Index Non-Oriented Silicon Steel, Inclusions, Magnetic Properties

无取向硅钢的磁性能, 主要取决于铁素体的晶粒尺寸、晶体织构和钢中的夹杂物^[1]。工业化生产过程中, 一般不会形成明显的晶体织构。因此, 铁素体的晶粒尺寸、钢中的夹杂物便成为影响磁性能的主要因素^[2]。尤其是钢中的夹杂物, 它们的存在不仅抑制晶粒长大, 促使晶格畸变, 还会阻碍磁畴、畴壁运动, 恶化钢的磁性能^[3-5]。因此, 在生产过程中, 尽可能的去除夹杂物, 或使其无害化。实验室内, 借助透射电镜观察到夹杂物周围的磁畴, 如图 1 所示。

1 无取向硅钢中的夹杂物

无取向硅钢中的夹杂物主要包括以下几类: CaO、Al₂O₃、SiO₂ 等氧基夹杂物^[2,5-7]; CaS、MnS、Cu_xS 等硫基夹杂物^[4,8]; TiN、Ti(C、N)、AlN 等氮基夹杂物^[6,7,9,10]。这些夹杂物因冶金设备、精炼方法、浇铸工艺不同略有区别。工业化生产条件下, 对磁性能影响较大的夹杂物主要以 MnS、AlN、Cu_xS 等形

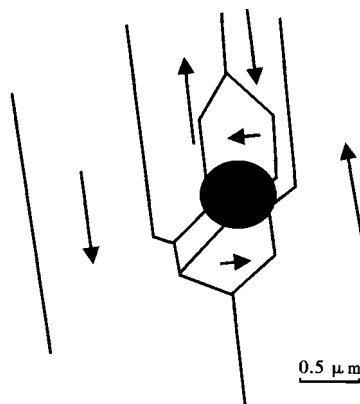


图 1 夹杂物周围的磁畴

Fig. 1 Magnetic domain in the vicinity of inclusion

式存在于钢中。原因是, 它们绝大多数产生于钢液浇铸、凝固过程, 以及板坯加热轧制过程中, 数量众多, 尺寸较小。

通过优化钢的化学成分, 增加有益元素, 减少有害元素, 是比较简单、实用的夹杂物控制方法。钢中

Mn 含量提高至 $\geq 0.5\%$, $1.0\ \mu\text{m}$ 以下夹杂物总量可以从 10% 有效降低至 4%; 钢中 S 含量降低至 0.003% 或以下, 最终退火后的平均晶粒尺寸可以从 $40\ \mu\text{m}$ 显著提升至 $\geq 80\ \mu\text{m}$ ^[2,6]; 适当减少钢中 S、N 含量, 还可以减少板坯再加热、轧制过程中 MnS、AlN 夹杂物析出^[11,12]。

为尽可能去除钢中的氧、硫基夹杂物, 近年来, 人们开始尝试采用钙、稀土处理, 以变性无取向硅钢中的夹杂物, 有效净化钢液、控制夹杂物形态、改善铸态组织^[4,5,9,13,14]。郭艳永^[4]等人报道了无取向硅钢采用钙处理后, 在 $0.11 \sim 1.00\ \mu\text{m}$ 夹杂物尺寸范

围内, 连铸坯、热轧板的夹杂物数量分别从 $11\ 660 \times 10^5$ 个/ cm^3 、 $20\ 400 \times 10^5$ 个/ cm^3 变化到 $14\ 490 \times 10^5$ 个/ cm^3 、 $10\ 610 \times 10^5$ 个/ cm^3 。从中可以看出, 采用钙处理后, 连铸坯的夹杂物数量略有上升, 但再加热、轧制过程中, 可以显著抑制微细夹杂物析出。Zhang^[14]等人报道了无取向硅钢采用稀土处理后, 可以生成尺寸较大的稀土氧、硫化物。在稀土含量达到 0.0025% 或以上时, $1.0\ \mu\text{m}$ 以下夹杂物数量从 $1\ 500 \times 10^4$ 个/ mm^3 显著降低至 100×10^4 个/ mm^3 。从而确保了在较高的板坯出炉温度、较低的最终退火温度下, 可以获得粗大的成品带钢晶粒

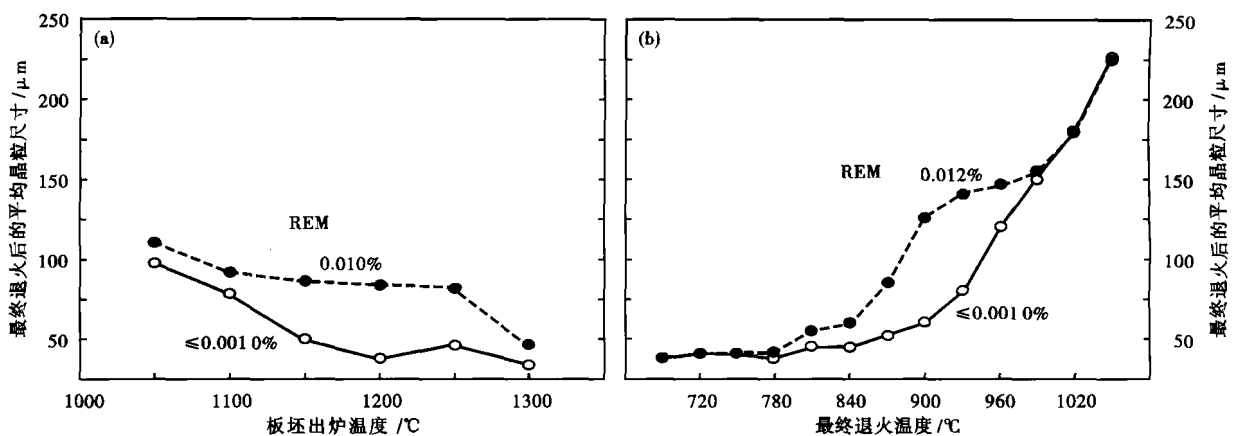


图2 稀土处理无取向硅钢中因降低夹杂物数量使晶粒尺寸增大的效果:(a)[10];(b)[14]

Fig.2 Effect of decreasing inclusion numbers on increasing grain size of non-oriented silicon steel treated by RE metal: (a)[10];(b)[14]

尺寸, 分别如图 2^[10,14] 所示。

2 夹杂物对无取向硅钢磁性能的影响

夹杂物影响无取向硅钢磁性能的原因主要有:

(1) 夹杂物尺寸较小, 并接近畴壁尺寸, 阻碍最终退火过程中成品带钢晶粒长大, 使晶粒大小达不到临界尺寸, 材料的铁损升高; (2) 夹杂物使晶体点阵发生畸变, 夹杂物周围位错密度增高, 引起比其本身体积大许多倍的内应力场, 导致静磁能和磁弹性能增高, 磁畴结构发生变化, 磁化困难, 而夹杂物本身又为非磁性或弱磁性物质, 所以磁性能劣化^[5]。

2.1 夹杂物尺寸对无取向硅钢磁性能的影响

夹杂物按照尺寸大小可以分为 3 类^[4]。即, 大颗粒夹杂物 ($> 50\ \mu\text{m}$)、显微夹杂物 ($1 \sim 50\ \mu\text{m}$) 和微细夹杂物 ($< 1\ \mu\text{m}$)。通常认为, 前两类夹杂物主要影响硅钢的表面质量和使用性能, 而后者对钢的磁性能危害较大^[4,15]。原因是晶界上的抑制力与夹杂物的体积分数成正比, 与夹杂物的平均半径成反比^[16]。因此, 希望钢中的夹杂物能够粗化, 避免生

成细小的夹杂物 (特别是与畴壁尺寸接近的夹杂物)。不同研究者认为, 对硅钢片磁性能影响较大的夹杂物尺寸分布见表 1。

表 1 对磁性能影响较大的夹杂物尺寸分布

Table 1 Distribution of size of inclusion with notable effect on magnetic properties of steel

研究者	尺寸分布/ μm
郭艳永 ^[4]	0.11 ~ 0.40
樊立峰 ^[16]	0.259 ~ 0.518
张峰 ^[13]	< 1.0
I. Bóca ^[3]	0.05 ~ 0.5
Yano ^[6]	< 1.0 或 > 4

造成上述差异的原因是, 研究者采用的钢的化学成分、生产工艺、晶粒尺寸等存在差别, 但可以肯定的是, $0.1 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 尺寸范围内的夹杂物, 对磁性能影响显著。有关生产工艺、夹杂物尺寸对无取向硅钢磁性能的影响, 作者将结合具体实验另行研究。

2.2 夹杂物种类对无取向硅钢磁性能的影响

研究表明, MnSiN_2 对硅钢蠕变性能和应变时效

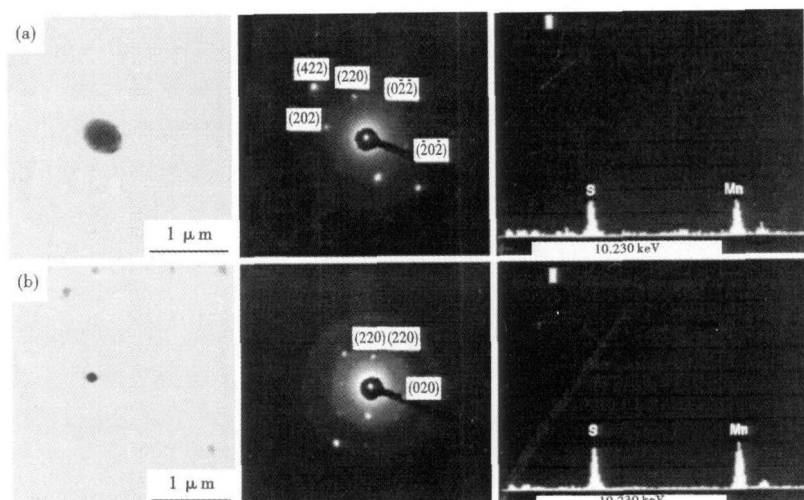


图3 无取向硅钢板坯出炉温度为1 273 K (a)和1 523 K (b)时 MnS 夹杂的析出
Fig.3 Precipitates of MnS inclusion in non-oriented silicon steel slab heating at 1 273 K (a) and 1 523 K (b)

有影响。Yashik^[2] 等人指出, MnSiN₂ 具有斜方晶结构, 尺寸在 0.1 ~ 0.3 μm。当钢中 S 含量低于 0.001% 时, 随着 Mn 含量的增加, MnSiN₂ 的影响开始突出。此时, MnSiN₂ 析出粒子的体积分数增加, 会抑制晶粒长大。溶质 N 的减少, 也会影响 {222} 组分发展。

影响高牌号无取向硅钢磁性能的夹杂物主要是 AlN 和 MnS^[8]。分析认为, 高牌号无取向硅钢, 对钢质纯净度要求很高, 钢液浇铸、凝固过程中, AlN 和 MnS 夹杂物生成数量极少。而在板坯再加热、轧制过程中, AlN 和 MnS 夹杂物会大量析出, 且尺寸相对较小, 因而对磁性能影响较大。板坯出炉温度为 1 273 K 和 1 523 K 时 MnS 夹杂的析出, 如图 3 所示^[17]。

2.3 夹杂物形态对无取向硅钢磁性能的影响

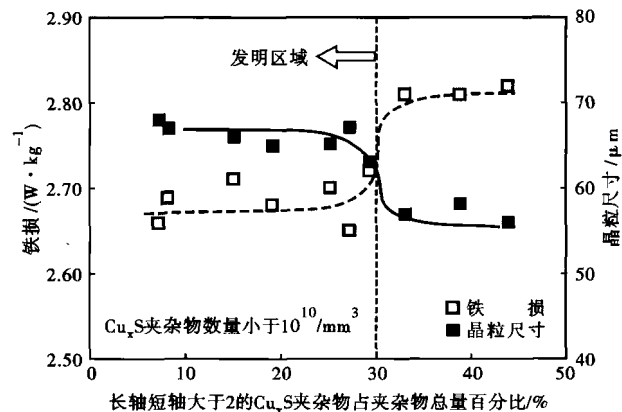


图4 长轴/短轴大于2的 Cu_xS 夹杂物占夹杂物总量的百分比对无取向硅钢晶粒尺寸和铁损的影响

Fig.4 Effect of percentage of Cu_xS inclusions with longitudinal axis/transverse axis more than 2 to total inclusion numbers on grain size and core loss of non-oriented silicon steel

对无 Al 钢而言, 要有效降低 (MnO + Al₂O₃ + SiO₂) 总量中的 MnO 比例。因为 MnO 熔点低, 热轧过程中容易变形, 并沿轧向伸长, 最终阻碍退火过程中晶粒长大。例如, 对于 MnO、SiO₂、Al₂O₃ 比例分别为 40.7%、45.3%、14.0% 和 13.3%、84.1%、2.6% 的钢 1 和钢 2^[18], 由于钢 1 中的 MnO 比例明显高于钢 2, 相应的钢 1 对应的成品带钢平均晶粒尺寸远低于钢 2, 两者分别为 18 μm 和 51 μm。此外, 在严格控制 MnO 比例的同时, 还必须确保适量的 SiO₂, 以控制 MnS 夹杂的分布状态、尺寸, 因为 MnS 夹杂作为 Cu_xS 夹杂析出核心,

对 Cu_xS 夹杂尺寸、形态有着重要影响。Cu_xS 夹杂形态(长轴/短轴大于 2 的 Cu_xS 夹杂物占钢中夹杂物总量百分比)对磁性能的影响如图 4 所示^[7]。

2.4 夹杂物数量对无取向硅钢磁性能的影响

在外磁场作用下, 畴壁结构的变化是通过畴壁移动、畴壁转动两种磁化方式进行的, 钢中的夹杂物越多, 畴壁移动(也就是磁化)越困难, 所需外力做功越多^[5]。夹杂物数量增多也使退火时的(111)位向的晶粒在其附近优先形核长大, 使(111)组分增多, 夹杂物对畴壁移动起钉扎作用, 使磁滞损耗加大, 磁感降低^[19,20]。尤其是与畴壁尺寸相近的夹杂物数量越多, 对硅钢磁性能的劣化影响越大^[7,21]。

李高起^[22] 等人报道了与畴壁尺寸相近的夹杂

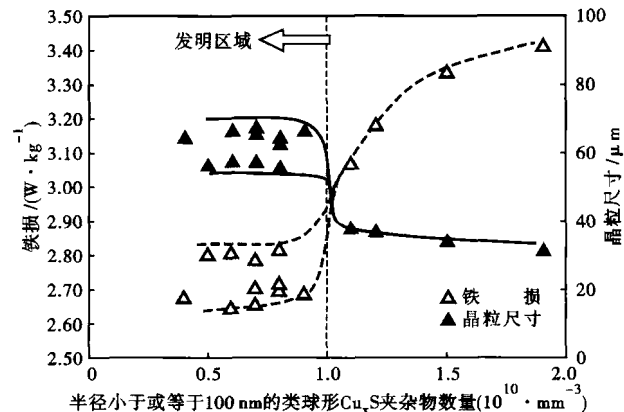


图5 百纳米级 Cu_xS 夹杂物数量对无取向硅钢晶粒尺寸和铁损的影响

Fig.5 Effect of Cu_xS inclusion number density of Cu_xS inclusion with size radius less than 100 nm on grain size and core loss of non-oriented silicon steel

物,尺寸约为百纳米级。它们主要产生于热轧后期,例如 Cu_xS 夹杂物。随其数量增加,成品磁性能显著劣化,如图 5 所示^[7]。

3 结论

(1) 无取向硅钢中的夹杂物,以尺寸较小的 MnS 、 AlN 、 Cu_xS 等为主。

(2) 采用钙、稀土处理,可以去除无取向硅钢中绝大部分的微细夹杂物,并形成尺寸较大的稀土、钙

氧硫化物。

(3) 夹杂物对磁性能的影响程度从大到小,依次为尺寸、数量、形态。

(4) 工业化生产过程中,应优先改善夹杂物的尺寸,尽量避免生成 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 尺寸范围内的夹杂物。同时,根据冶金设备、精炼方法、连铸工艺不同,选择夹杂物控制高纯化,还是无害化生产路线。

国家自然科学基金项目资助(51104109)

参考文献

- Matsumura K, Fukuda B. Recent Developments of Non-oriented Electrical Steel Sheets. IEEE Transactions on Magnetics, 1984, MAG-20 (5):1533
- Yashiki H, Kaneko T. Effects of Mn and S on the Grain Growth and Texture in Cold Rolled 0.5% Si Steel. ISIJ International, 1990, 30 (4):325
- Bóca I, Cziráki A, Grófe T, et al. Analysis of Inclusions in Cold Rolled Non-oriented Si-Fe Strips. Journal of Magnetic Materials, 1990, 83(1-3):381
- 郭艳永,蔡开科,骆忠汉,等. 钙处理对冷轧无取向硅钢磁性的影响. 北京科技大学学报, 2005, 27(4):427
- 何忠治. 电工钢. 北京:冶金工业出版社, 2002
- Yano K, Honda A, Obara T, et al. Non-oriented Silicon Steel Sheet and Method. United States Patent, No. 5676771, 1997, 10, 14
- Hashi W, Miyazaki M, Kurosaki Y, et al. Non-oriented Electrical Steel Sheet Excellent in Core Loss. United States Patent, US2008/0118389 A1, 2008, 5, 22
- 樊立峰,项利,许学勇,等. 中高牌号无取向硅钢的铸态组织及夹杂物形貌浅析. 冶金丛刊, 2006, 12:1
- Hou C K, Liao C C. Effect of Cerium Content on the Magnetic Properties of Non-oriented Electrical Steels. ISIJ International, 2008, 48 (4):531
- Masaaki M, Takashima M, Kawano M. Effect of REM Addition on Grain Growth Behavior of Non-oriented Electrical Steel Sheets. CAMP-ISIJ, 2002, 15(6):1207
- Bae B K, Cha S Y. Effects of Impurities and Slab Reheating Temperature on the Magnetic and Material Properties of Non-oriented Electrical Steels. CAMP-ISIJ, 1996, 9(3):450
- Oda Y, Tanaka Y, Yamagami N, et al. Ultra-low Sulfur Non-oriented Electrical Steel Sheets for Highly Efficient Motors; NKB-CORE. NKK Technical Review, 2002, 87:12
- Zhang F, Li G Q, Wang B, et al. Effects of Calcium Treatment on Magnetic Properties of High Efficient Non-oriented Silicon Steel Sheets. AISTech 2011 Proceedings-Volume II, 651
- Zhang F, Ma C S, Wang B, et al. Control of Non-metallic Inclusions of Non-oriented Silicon Steel Sheets by RE Treatment. Baosteel Technol Research, 2011, 15(2):14
- 樊立峰,许学勇,岳尔斌. 高牌号无取向硅钢铸坯夹杂物浅析. 宽厚板, 2007, 13(4):21
- Akamatsu S, Senuma T, Hasebe M. Generalized Nb(C, N) Precipitation Model Applicable to Extra Low Carbon Steel. ISIJ International, 1992, 32(3):275
- Nakayama T, Honjou N, Minaga T, et al. Effects of Manganese and Sulfur Contents and Slab Reheating Temperatures on the Magnetic Properties of Non-oriented Semi-processed Electrical Steel Sheet. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 234(1):55
- Kruosaki Y, Shiozaki M, Higashine K, et al. Effect of Oxide Shape on Magnetic Properties of Semi Processed Non Oriented Electrical Steel Sheets. ISIJ International, 1999, 39(6):607
- 苗晓,光红兵. 无取向硅钢中夹杂物的影响机理及控制方法的探讨. 太钢科技, 2005(1):41
- 王新宇,王丽霞. 夹杂物对无取向硅钢磁性能的影响. 太钢科技, 2007(1):31
- Shiozaki M, Kurosaki Y. The Effects of Grain Size on the Magnetic Properties of Non-oriented Electrical Steel Sheets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1989, 11(1):37
- 李高起,邹宇超. 高牌号冷轧无取向硅钢片磁畴、晶粒尺寸对铁损的影响. 功能材料, 1991, 22(6):329

吕学钧(1978-),男,硕士,工程师,2005年浙江大学毕业,纯净钢和高效硅钢研究。

收稿日期:2012-02-20

下期要目

- | | |
|---|------|
| 电渣重熔过程炉渣中氟化物挥发的研究 | 梁洪铭等 |
| 大断面圆坯连铸温度场的数值模拟 | 杨秀勤等 |
| GCr15 轴承钢中 TiN(C)析出行为热力学分析和研究 | 赵东伟等 |
| RH 精炼渣系和脱硫剂对管线钢脱硫影响的实验研究 | 姜桂连等 |
| 底吹氮气冶炼高氮不锈钢的应用研究 | 赵定国等 |
| 高强度油井管用钢专利技术的现状及发展趋势 | 牟昊等 |
| 惰性气体保护 5 t 电渣炉重熔铁路用 G20CrNi2MoA 渗碳轴承钢 | 周立新等 |
| 液化天然气罐用 9% Ni 钢板坯连铸工艺优化 | 李建民等 |