

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2018.08.005

无取向硅钢中含镁夹杂物的形成机理分析

朱诚意^{1,2}, 罗小燕^{1,2}, 李光强^{1,2}, 冯嘉鑫², 严哲锋²

(1. 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;

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:通过取样检测和热力学计算,分析了钢中含镁夹杂物的组成特点和形成机理。结果表明:钢中的氧化物主要是与 MgS 复合的 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类夹杂,析出物主要为 MgS、AlN;含 MgS 的复合夹杂物主要为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的球状夹杂,因为 MgS 抑制了 MnS 的析出,钢中不存在任何形式的 MnS 夹杂。MgS 以包裹在球形氧化物表面、均匀镶嵌在球形夹杂物中、以氧化物为基体或与 AlN 复合定向析出并长大 3 种形式存在。热力学计算表明,钢中夹杂物的组成与钢中 Mg 含量及氧化物特征有关。MgS 更容易与含 MgO 多、硫容量大的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类夹杂复合析出。MgS 以氧化物为基体或与 AlN 复合定向析出形成的夹杂尺寸更大,其析出长大方式与 MgS 及夹杂物基体的晶体结构有关。合理控制精炼渣中 MgO 含量有利于形成含 MgS 的复合夹杂物,从而减少钢中微细 MnS 的析出,同时降低钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量。

关键词:无取向硅钢;含镁夹杂物;MgS;形成机理

中图分类号:TF557

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2018)08-034-10

Formation mechanism analysis on magnesium-bearing inclusions in non-oriented silicon steels

ZHU Chengyi^{1,2}, LUO Xiaoyan^{1,2}, LI Guangqiang^{1,2}, FENG Jiabin², YAN Zhefeng²

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P.R.China; 2. Key Laboratory of Ferrous Metallurgy and Resources Utilization, Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P.R.China)

Abstract: The composition characteristics and formation mechanism are analyzed for magnesium-bearing inclusions in the steel by sampling and thermodynamic calculation. The results show the main oxides is MgS precipitating with $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ or $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. And MgS and AlN are the main precipitates. MgS-bearing compound oxide inclusions are mainly globular within $1\mu\text{m}$ to $2\mu\text{m}$ in size. MgS restricts MnS precipitation, and any type of MnS isn't found in the steel. MgS-bearing inclusions exist in the steel with three forms: MgS wrapped with spherical oxide core, MgS uniformly distributed on the surface of spherical oxides, and MgS orientedly precipitated on oxides matrix or with AlN. Thermodynamic calculation results indicate magnesium content and characteristics of oxides decide the composition of inclusions in the steel. MgS is easy to precipitate with $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ complex with high MgO-bearing and sulphur

收稿日期:2018-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(No.51674180)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51674180).

作者简介:朱诚意(1971—),女,武汉科技大学教授,主要从事钢的精炼及钢中夹杂物控制研究,(Tel)027-86560422;
(E-mail)zhchysy@wust.edu.cn。

capacity. The size of inclusions forming by MgS orienteering precipitating on oxides matrix or with AlN is much bigger, and their precipitation and growth method is related with the crystal structure of MgS and inclusions matrix. Fine MnS and $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ can be diminished by controlling MgO content in refining slag to form composite inclusions bearing MgS.

Keywords: non-oriented silicon steel; magnesium-bearing inclusions; MgS; formation mechanism

无取向硅钢是具有特定磁性能的 Fe-Si 或 Fe-Si-Al 软磁合金,是变压器、电动机、交流发电机的首选铁芯材料,广泛应用于家用电器、混合动力或纯电动汽车等电器设备中,无取向电工钢产量占世界电工钢总产量的 80% 左右。用户要求无取向硅钢具有高磁感、低铁损和低磁致伸缩的特性,以达到降低电器设备的尺寸和重量,减少焦耳热的产生和能量消耗,降低大容量设备噪声的目的^[1-2]。影响无取向硅钢磁性能的重要冶金因素之一是钢中的第二相颗粒,包括微细的析出物和大尺寸的夹杂物。钢中的夹杂物呈非磁性或弱磁性,其存在将导致材料使用时磁化困难,磁滞损耗增加,恶化钢的电磁性能。钢中微细的析出物对钢性能的影响主要表现在钢的最终再结晶退火和成品钢的磁化过程中^[2-3]。由于钢中夹杂物和微细析出物对无取向硅钢的磁性能产生极坏的影响,研究者通过在冶炼环节降低钢中 C、S、O、N、Ti 等有害元素含量,以减少钢中微细析出物的形成^[4-8];或者采用稀土^[9-12]、钙处理^[13-16]改性以控制钢中的夹杂物、抑制钢中 MnS 的析出、促进钢中微细夹杂物的聚合长大并减少其数量;提高 Mn 元素含量以改善夹杂物尺寸分布,或使小颗粒 MnS 夹杂粗化、降低 AlN 在热轧过程中的析出^[17]。有研究指出,硅钢中的夹杂物对磁性能有影响,当夹杂物尺寸与畴壁尺寸(约百纳米)相近时,其影响最大,且数量越多,影响越大^[2]。

无取向硅钢中细小 MnS 的存在是危害其磁性能的重要因素。合理设计无取向硅钢的化学成分和冶炼条件,控制铸坯热装温度或 MgS 的析出条件来降低 MnS 析出温度、减少钢中微细 MnS 的数量,可以减少热轧过程钢中析出的细小 MnS 颗粒对钢性能的潜在危害。本文在研究铸坯热装温度对无取向硅钢中夹杂物析出特性的影响时发现:含 Al 量为 0.94% 的无取向硅钢中几乎不存在任何形式的 MnS,但存在单独或复合析出的 MgS;氧化物夹杂以与 MgS 复合的 MgO-SiO_2 和 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 类夹杂物为主。前人对高碳轴承钢^[18-21]、不锈钢^[22-24]、镁处理钢^[25]中含镁夹杂物形成机理进行了较多研究。松野等^[18]研究高碳轴承钢中 MgO 系夹杂物的起源时指出,渣和耐火材料中的 MgO 除了被 Al 还原外,还可以被 C 还原进入钢中。溶解 Mg 会与钢中的 Al_2O_3 夹杂改性,生成熔点高的铝镁尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。高碳轴承钢中的 Mg 含量降至 1×10^{-6} 以下时,钢中仍可能出现 MgO 夹杂物。Fujii 等^[19]揭示了 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在固溶体区域内其活度与组成呈函数关系,与伊東等^[20]提出的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 活度范围相比较,前者预测的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 稳定形成的区域更宽,预测结果相对更准确。笔者在研究某厂 GCr15 轴承钢中夹杂物形成机理时发现,MnS 在钙铝镁尖晶石上的析出特性受其中 CaO 含量的影响^[21]。Okuyama 等^[22]根据双膜理论,提出了 Mg 在渣-钢边界层的扩散是 Al 还原渣中 MgO 反应的限制性环节。合理控制不锈钢中溶解的 Al 和 Mg 含量,可避免形成高熔点的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;采用 Si 脱氧或 Ca 处理有利于生成低熔点的硅铝酸镁(钙)类夹杂^[23-24]。有研究者^[25]分析了 1 873K 时镁处理钢中夹杂物的演变机理。当硫含量较低时(0.003%),Mg 处理将钢中的 Al_2O_3 改性成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 后继续改性成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgS}$;当硫含量高(0.025%~0.076%)时,则钢中氧化物、硫化物按照 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MgO} + \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgS}$ 变质成氧硫化物。在高硫试样中的氧化物和复合氧硫化物夹杂的表面检测到了 MnS 的复合析出。综上所述,他们的工作集中在利用钢中 Mg、Al、O、S 或精炼渣的成分信息,对夹杂物的形成条件进行热力学计算,结合实验分析结果推断其形成机理,并提出控制钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或钙镁尖晶石或含镁氧硫复合夹杂物形成的渣、钢成分控制水平,为工业化生产高品质钢提供理论指导。但有关无取向硅中含镁类夹杂物的形成机理研究不多,为了探明含镁类夹杂物的形成机理,本文通过热力学计算对无取向硅钢中含镁夹杂物的形成条件进行了预测,结合检测到的夹杂物的组成特征,掌握其形成机理,为合理控制钢中夹杂物的形成条件,减少大尺寸夹杂和微细析出物在钢中的析出比例,指导无取向硅钢生产提供参考数据。

1 实验过程及分析方法

1.1 试样制备及成分分析

实验用无取向硅钢的生产流程为:铁水预处理→300 t 转炉冶炼→RH 精炼(脱碳→铝铁脱氧→铝铁、硅铁、锰铁调整化学成分→脱气)→连续铸钢→板坯加热→热轧、精整→酸洗、冷轧→退火、精整→性能检测。真空脱碳结束后,钢中的 O 含量为 0.0549%,RH 结束时采用固体电解质电池氧传感器测得钢中的自由氧含量约为 0.000 2%。随后,采用 Fe-Al 脱氧并进行合金化。实验用钢的连铸浇铸条件和取样位置分别如下:钢水平平均过热度为 30 °C,拉速为 1.0 m/min,铸坯断面为 1 300 mm×210 mm。沿拉坯方向垂直断面进行取样(全断面),然后在铸坯宽度 1/4 位置再取冷加工试样。将钢液浇注后取得的试样放于高温电阻炉中,在 0.1 MPa 氩气气氛中进行 1150 °C 再加热处理 120 min,再冷却到 1 100、1 000、900 °C 后保温 120 min 后快速水淬。钢中 C 和 S 采用 CS-8800 型红外碳硫分析仪分析。钢中的 Al、Si、Mn、P、Ca 和 Mg 采用 IRIS-Advantage 型 ICP-AES 分析。钢中的全氧(T.[O])和全氮(T.[N])采用 LECO-TC500C 型氧氮分析仪分析。实验用工业流程生产钢坯的主要化学成分如表 1 所示。

表 1 试样的化学成分, %

Table 1 Chemical composition of elements in the samples, %

元素	$\omega(\text{C})$	$\omega(\text{Si})$	$\omega(\text{Mn})$	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{S})$	$\omega(\text{Al})$	$\omega(\text{Ca})$	$\omega(\text{Mg})$	$\omega(\text{Cu})$	$\omega(\text{T}.[\text{O}])$	$\omega(\text{T}.[\text{N}])$	$\omega(\text{Fe})$
含量	0.002 9	2.89	0.44	0.011	0.000 8	0.94	0.000 4	0.017	0.006 0	0.001 0	0.001 4	Balance

1.2 夹杂物检测方法

将不同温度下热处理后的 3 个铸坯试样切割成小块,经磨制、镶嵌、抛光处理制备成金相试样。采用场发射扫描电镜 Nova 400 Nano(FE-SEM),结合能谱仪 Le350 Penta FETx-3(EDS)观察试样中夹杂物的形貌及组成。采用 FE-SEM/EDS 在 10 000 倍下观察金相试样,每个试样连续观察 40 个视场并拍摄照片,将所有图片中的能谱数据统计出各视场下夹杂物的平均组成,根据各夹杂物中组元的原子百分含量,评估出夹杂物的主要物相组成,以便结合钢、渣成分和热力学计算结果分析夹杂物的形成机理。

2 实验结果与讨论

2.1 试样中含镁复合氧化物夹杂的形成机理分析

Al 和 Si 是无取向硅钢中重要的合金化元素,钢中 Si 和 Al 的含量高,其铁损低、磁感高。实验用无取向硅钢中 Al、Si 含量分别为 0.94%、2.89%,Al 脱氧和合金化过程中,Al 和 Si 易与钢中的溶解 O 或渣中的 FeO 和 MnO 反应产生 Al_2O_3 、 SiO_2 夹杂物, Al_2O_3 、 SiO_2 易发生反应形成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。根据炉渣的化学性质、发泡性能、保护炉衬和提高合金元素 Si 的利用率等要求,试验用钢对 RH 精炼渣成分进行了调整,增加了渣中 MgO 和 SiO_2 的比例。钢中的 Mg 是由钢中 Al₃ 和 Si 与精炼渣和耐火材料中的 MgO 发生 Al 热、Si 热反应(一般在 Al 和 Si 含量很高和溶解氧势很低时才发生)产生的,还原出来的 Mg 活性更高,容易与钢中的 O 或 Al_2O_3 或 SiO_2 反应,形成铝镁尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (MA) 夹杂和硅酸镁夹杂物。

根据 FE-SEM/EDS 分析结果,统计夹杂物中 Mg、Si、O 的原子百分数,钢中的硅酸镁类夹杂物的主要相组成为 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 。钢中的硅酸镁类夹杂物容易与 MgS 结合成复合夹杂,按其组成可分为:1)(17.97%~40.01%) MgO -(7.22%~9.41%) SiO_2 -(52.76%~72.62%)MgS 类;2)(34.10%~60.66%) MgO -(4.24%~6.40%) SiO_2 -(30.69%~55.83%)MgS-(2.07%~4.71%)CaS 类;3)(57.62%~60.30%) MgO -(5.12%~6.88%) SiO_2 -(19.29%~30.26%)MgS-(4.57%~10.22%)CaS-(2.44%~3.11%)AlN 类。MgO-SiO₂-MgS 类夹杂物中 MgS 含量高,达到 50% 以上;CaS、AlN 在 MgO-SiO₂-MgS 类夹杂物中的含量较低。其中,钢中的 MgS 或 CaS 主要有两种存在形式:1)均匀分布在 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂中,如图 1(a)、(b)所示;2)以 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 夹杂为基体形核长大,如图 1(c)所示,浅色 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 部分为基体,深色氧化镁、硫化镁复合部分为定向长大部分。

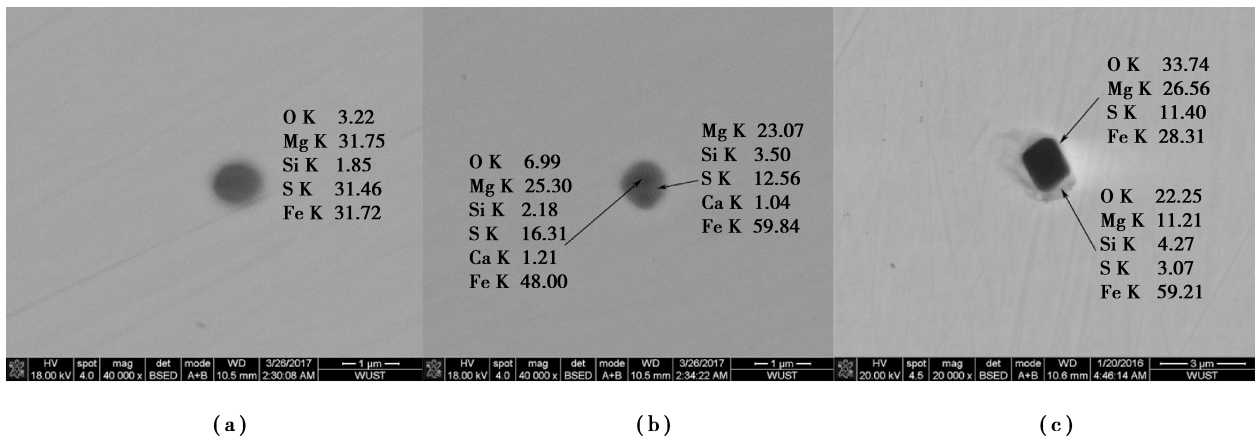


图 1 硅酸镁类复合夹杂物的组成和形貌

Fig.1 Composition and morphology of magnesium silicate composite inclusions

钢中 $MgO-Al_2O_3-MgS-AlN$ 夹杂物的形状与其组成有关,复合夹杂物中 AlN 含量高,夹杂物呈多边形,见图 2(a);夹杂物中 AlN 含量低,则呈近似球形,如图 2(b)所示, $MgO \cdot Al_2O_3$ 容易成为 MgS 、 AlN 的核心。

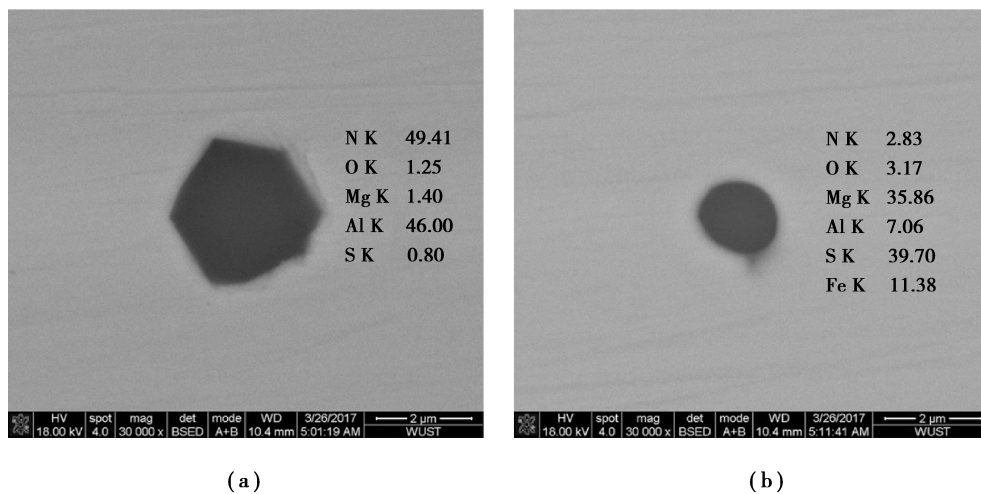


图 2 铝镁复合夹杂物的组成和形貌

Fig.2 Composition and morphology of magnesium aluminum composite inclusions

根据对夹杂物成分的平均统计结果,试样中硅酸铝镁类复合夹杂物主要有以下类型:1) (17.92%~39.46%) MgO -(1.30%~51.82%) Al_2O_3 -(5.00%~12.11%) SiO_2 -(17.74%~68.12%) MgS ; 2) (7.52%~37.36%) MgO -(0.80%~1.68%) Al_2O_3 -(4.05%~9.70%) SiO_2 -(47.26%~81.48%) MgS -(4.00%~6.16%) CaS ; 3) (5.29%~7.89%) MgO -(5.32%~18.99%) Al_2O_3 -(2.60%~5.81%) SiO_2 -(3.96%~19.15%) MgS -(61.31%~70.37%) AlN 。分析结果表明,上述复合夹杂物中 CaS 的含量很低。当夹杂物中 MgO 的含量高时, MgS 在其上的析出量也多。当复合夹杂物中有 AlN 析出时,其平均组成中 AlN 的含量在 60% 以上。试样中与硅酸铝镁类夹杂复合的 MgS 、 AlN 主要以如下形式存在:1) MgS 在 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 类夹杂中均匀分布,如图 3(a)所示;2) MgS 以 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 类夹杂为基体形核长大,如图 3(b)所示;3) MgS 和 AlN 包裹在 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 夹杂表面,如图 3(c)所示。

Okuyama 等^[22]通过实验证明了 430 铁素体不锈钢中夹杂物和钢液的反应足够快,说明了夹杂物和钢液的反应在短时间内达到了局部平衡。钢中溶解的 Mg 很容易与钢中的 Al_2O_3 和 SiO_2 反应形成 $MgO \cdot Al_2O_3$ 和硅酸镁类夹杂物,反应式及对应的标准吉布斯能如(1)-(4)所示。

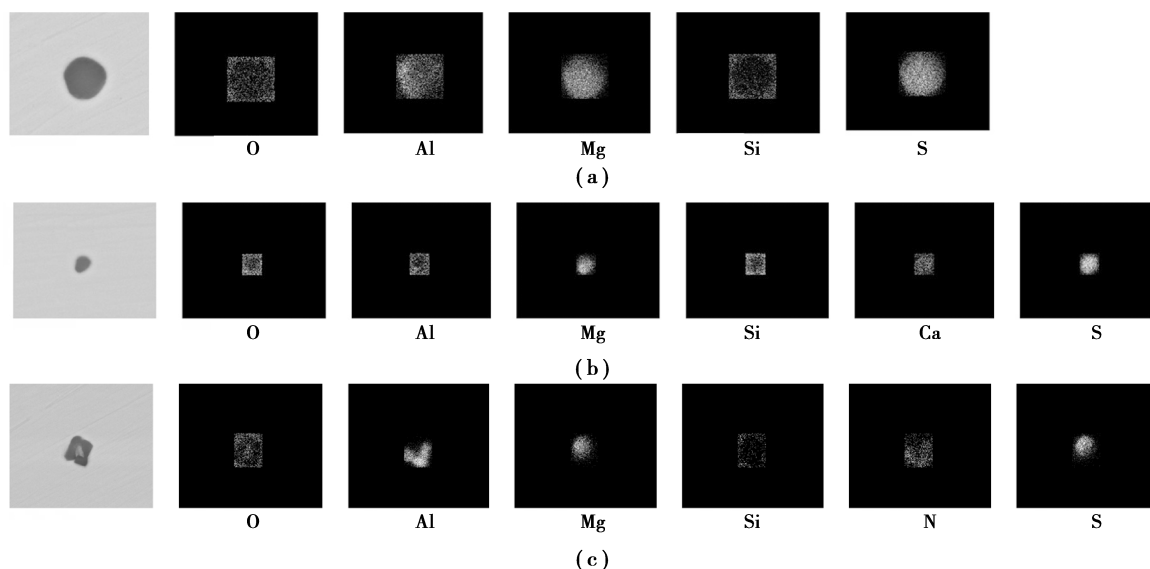


图 3 硅酸铝镁类复合夹杂物的组成和形貌

Fig.3 Composition and morphology of magnesium aluminum silicate composite inclusions



$$\Delta G_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3}^\theta = -110\,770.46 - 97.64T, \quad (2)$$



$$\Delta G_{2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 / \text{SiO}_2}^\theta = -247\,145 - 159.75T. \quad (4)$$

当钢中溶解氧含量为 0.000 2%，取 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 活度为 0.80^[19]，其余氧化物的活度为 1，O 的活度系数考虑二级相互作用系数，Mg 只考虑一级相互作用系数。本研究中，1 600 °C 时，钢液中组元 i 的活度 a_i 按式(5)计算；组元 i 的活度系数 f_i 采用 Wagner 等式(6)计算；其他温度下组元的活度相互作用系数采用式(7)计算。计算得到试验钢样中组元的活度系数值如表 2 所示。钢中的组元以质量 1% 的溶液为标准态。

$$a_i = f_i \omega[i], \quad (5)$$

$$\log f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j \omega[j] + \sum_{j=2}^n r_i^j \omega[j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_i^{j,k} \omega[j] \omega[k], \quad (6)$$

$$e_i^j = \left(\frac{2\,538}{T} - 0.355 \right) e_{i(1\,873\text{K})}^j, \quad (7)$$

式中： a_i 为钢中组元 i 的活度； f_i 为钢液中组元 i 的活度系数； $\omega[i]$ 为钢中组元 i 的质量分数，%； ΔG^θ 为反应的标准吉布斯自由能，J/mol； e_i^j 、 r_i^j 分别为钢液中组元 j 对组元 i 的一阶、二阶相互作用系数； $r_i^{j,k}$ 为钢液中组元 j 、 k 对组元 i 的交叉相互作用系数。计算时 e_i^j 、 r_i^j 的数据采用文献^[20, 30-31]推荐的数据。

表 2 钢液中各溶质的活度系数

Table 2 Activity coefficients of solutes in molten steel

活度系数	f_{Si}	f_{Al}	f_{Mn}	f_{O}	f_{Ca}	f_{Mg}	f_{N}	f_{S}
计算值	2.24	1.57	0.73	0.03	0.32	0.38	1.33	1.43

根据 Al、Si、Mg 脱氧及 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 生成的热力学数据^[19, 27-29]，当钢成分一定时，Mg 改性 Al_2O_3 、 SiO_2 夹杂物生成铝镁尖晶石、硅酸镁类夹杂的临界 Mg 含量可以通过计算进行预测。根据现场无取向硅钢的炼钢成分，计算得到将 Al_2O_3 、 SiO_2 夹杂改性成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 所需的临界 Mg 含量分别为 0.0027%、0.0126%，Mg 将 Al_2O_3 改性成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 所需的临界 Mg 含量比改性 SiO_2 更低，钢中微量的 Mg 在改性 SiO_2 之前，更容易改性 Al_2O_3 形成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。实际精炼过程中(1913K)， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 平衡情况如图 4 所示，钢中溶解氧含量为 0.000 2% 的条件下，Mg 含量高于 1.95% 时，

MgO · Al₂O₃夹杂更稳定;Mg 含量在 0.0126%~1.95%之间时,2MgO · SiO₂更稳定。夹杂物数量统计结果表明,氧化物夹杂中 MgO · Al₂O₃所占质量分数明显小于硅酸镁类复合夹杂物,与理论计算结果中相符。

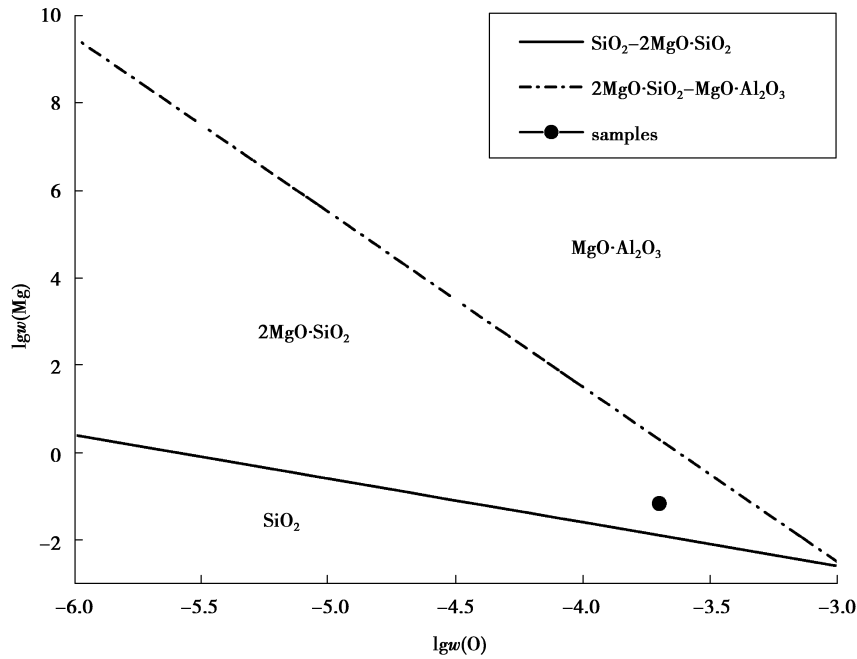


图 4 实际精炼条件下(1 913K),MgO · Al₂O₃与 2MgO · SiO₂平衡图

Fig.4 Equilibrium graph of MgO · Al₂O₃ and 2MgO · SiO₂ at the actual refining conditions (1 913K)

由于精炼渣中的 CaO 比 MgO、SiO₂更稳定,且钢中 Mg 的扩散速度比 Ca 快^[32],Mg 优先于 Ca 被还原进入钢中,产生 MgO · Al₂O₃或硅酸镁类夹杂物,且当钢中的 S 含量不低于 0.000 7%时,被还原进入钢中的 Ca 优先形成 CaS^[33]。实验用钢中 S 含量为 0.000 8%,因而很少在钢中检测到含 CaO 的复合夹杂物。根据夹杂物的 EDS 分析结果,Ca 主要以 CaS 形式存在于夹杂物中。图 5 显示了残留在钢中硅酸铝镁类夹杂物在 MgO-Al₂O₃-SiO₂三元相图中的成分分布,夹杂物成分基本处在 MgO-Al₂O₃-SiO₂三元相图的固相区,细小的固态夹杂物容易成为硫化物的析出核心,在精炼和浇注过程中不易去除,与文献[21]报道的硫化物在氧化物上析出的方式相同。

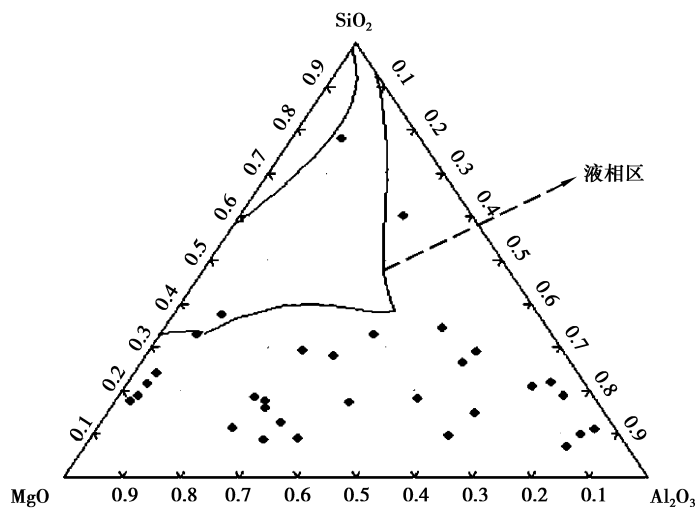


图 5 MgO-Al₂O₃-SiO₂类夹杂物的分布

Fig.5 Composition distribution of MgO-Al₂O₃-SiO₂ type inclusion, mole%

2.2 无取向硅钢中含镁硫化物夹杂的形成机理分析

FE-SEM/EDS 分析结果表明,钢中 $0.5\mu\text{m}$ 以上的含镁硫化物主要为 MgS-AlN 复合夹杂物,单个的 AlN 夹杂主要呈六棱柱或长方棒状,单个的 MgS 夹杂主要呈椭球形, MgS 和 AlN 的形貌分别如图 6(a)、(b)所示。钢中的 MgS 易与 AlN 复合析出,形成多边形状的 MgS-AlN 复合夹杂物,如图 6(c)所示,这类夹杂中 AlN 的含量高达 90%以上(91.69%~95.54%)。 MgS-AlN 复合夹杂物中随着 MgS 含量的升高,夹杂物的形状会发生改变,由多边形变得圆滑。试样中还存在少量的 MgS-CaS 复合析出物,呈近似椭球状,如图 6(d)所示。

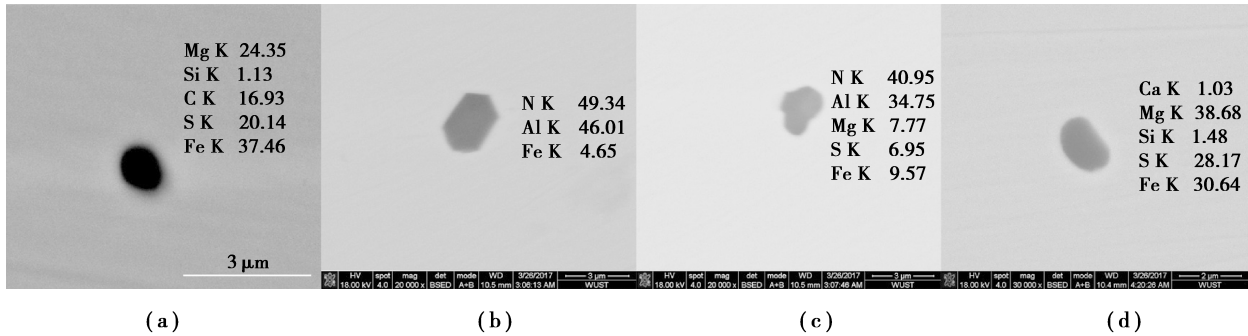


图 6 氮、硫复合夹杂的组成和形貌

Fig.6 Composition and morphology of compound inclusions of nitrogen and sulfur

含 2.89%Si 的无取向硅钢,在任意加热温度下都不发生奥氏体相变。前文已述,钢中 Al、Si 含量高,极易还原精炼渣中的 MgO 和 CaO ,导致钢中 Mg 和 Ca 含量的增加。进入钢中的 Ca 含量较少而且主要以 CaS 形式存在。RH 精炼终点,钢中测定的溶解 O 含量为 0.000 2%,S 含量在 0.001 8%,S 含量相对较高,Mg 除与 SiO_2 反应形成硅酸镁类复合夹杂物外,还会以硫化物的形式析出。钢中的 Mn 含量高,也会与钢中的 Mg、Ca 竞争形成 MnS 夹杂。根据表 1 所示钢的化学成分、表 3 给出的组元在液态钢和铁素体中活度或浓度积公式,结合表 2 所列活度系数,可计算液态钢或固态钢中夹杂物的开始析出温度。

表 3 钢中 MnS 、 AlN 、 MgS 和 CaS 的活度或浓度积公式

Table 3 Activity product formulas of MnS 、 AlN 、 MgS and CaS in steel^[29-31]

公式	钢液	铁素体
$[\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS}_{(\text{s})}$	$\log(a_{\text{Mn}} \cdot a_{\text{S}}) = -7\ 500/T_L + 4.16$	$\log(w[\text{Mn}] \cdot w[\text{S}]) = -10\ 590/T_a + 4.092$
$[\text{Al}] + [\text{N}] = \text{AlN}_{(\text{s})}$	$\log(a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{N}}) = -12\ 900/T_L + 5.62$	$\log(w[\text{Al}] \cdot w[\text{N}]) = -11\ 420/T_a + 5.12$
$[\text{Mg}] + [\text{S}] = \text{MgS}_{(\text{s})}$	$\log(a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{S}}) = -13\ 615/T_L + 6.04$	$\log(w[\text{Mg}] \cdot w[\text{S}]) = -28\ 434.58/T_a + 11.8(1\ 380 \sim 2\ 000\text{K})$
$[\text{Ca}] + [\text{S}] = \text{CaS}_{(\text{s})}$	$\log(a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{S}}) = -19\ 980/T_L + 5.90$	—

超低碳钢中,钢液凝固过程中液相线 T_L 和固相线温度 T_S 采用式(8)和(9)计算^[29]。计算得到实验钢样的 T_L 为 $1\ 512\text{ }^\circ\text{C}$, T_S 为 $1\ 491\text{ }^\circ\text{C}$,实际 RH 精炼的温度为 $1\ 640\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$$T_L = 1\ 535 - \{90w[\text{C}] + 6.2w[\text{Si}] + 1.7w[\text{Mn}] + 28w[\text{P}] + 40w[\text{S}] + 2.6w[\text{Cu}] + 2.9w[\text{Ni}] + 1.8w[\text{Cr}] + 5.1w[\text{Al}]\}/^\circ\text{C}, \quad (8)$$

$$T_S = 1\ 535 - \{415.3w[\text{C}] + 12.3w[\text{Si}] + 6.8w[\text{Mn}] + 124.5w[\text{P}] + 183.9w[\text{S}] + 0w[\text{Cu}] + 4.3w[\text{Ni}] + 1.4w[\text{Cr}] + 4.1w[\text{Al}]\}/^\circ\text{C}. \quad (9)$$

由于计算得到的 CaS 在液相中开始析出温度为 $1\ 352\text{ }^\circ\text{C}$,钢液凝固过程中, CaS 受溶质元素偏析、钢液过冷、氧化物夹杂等因素的影响,可能析出;同理, MgS 也可以在钢液凝固过程中析出。而 AlN 、 MnS 只能在固相中析出,计算得出 AlN 、 MnS 、 MgS 在铁素体相中开始析出的温度分别为 $1\ 154$ 、 $1\ 130$ 、 $1\ 323\text{ }^\circ\text{C}$ 。Mn、Mg、Ca 元素与硫的结合能力依次增强,钢中的硫首先与 Ca 结合,其次与 Mg 结合,但前已叙及,Mg 的扩散速度更快, MgS 的析出速度更快。 CaS 、 MgS 的析出会抑制 MnS 的析出,进而降低 MnS 的析出温度。 CaS 、 MgS 的开始析出温度高,还有利于析出物的长大,减少析出物对热轧晶粒长大的抑制作用,提高钢的磁性能。

夹杂物检测结果表明,单一的 AlN、MgS 和 AlN 复合析出物、以氧化物为基体析出的 MgS、AlN 占有较大的比例,少量的 CaS 以氧化物为基体与 MgS 或 MgS 和 AlN 复合析出。试样中基本没有任何形式的 MnS 夹杂析出,证实了钢中的 CaS、MgS 对 MnS 析出的抑制作用。

2.3 无取向硅钢中 MgS、AlN 与氧化物复合析出的机理分析

由实验检测和热力学计算结果可知,与 MgS 复合的主要氧化物为 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类(包括 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。含 MgS 类复合氧化物的平均尺寸为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,主要呈球形,对钢的磁性能影响较小。铸坯再加热温度对夹杂物中 MgS 和 AlN 含量有一定的影响(已另文讨论)。结果表明,随着铸坯热装温度的降低,复合夹杂中 MgS 的含量升高,900 °C 处理试样夹杂中 MgS 含量增加最多。MgS 类复合氧化物夹杂中,MgS 主要有 3 种存在方式:1) MgS 包裹在氧化物夹杂表面。随着温度的降低,在 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类夹杂物的表面,析出 MgS 层。2) MgS 均匀分布在氧化物夹杂中。在降温过程中,溶解在夹杂物中的 MgS 析出从而实现均匀分布。Liu 等^[34]研究表明,在 Fe-Si 合金凝固过程中,硫化物在氧化物上的析出时,氧化物相当于熔渣。硅酸镁类、硅酸镁铝类夹杂相当于二元 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 和三元 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 炉渣,硫容量可以参考文献^[21]引用的公式利用炉渣的光学碱度计算。以钢中 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 和 $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 3 种主要含镁氧化物夹杂为例,计算得到的硫容量分别为 0.074%、0.000 32% 和 0.007 3%,其中 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的硫容量较高, $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的硫容量次之。随温度降低,MgS 的溶解度而减小,MgS 以 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 夹杂为核心进行析出,MgS 在夹杂物中的含量与夹杂物核心的硫容量及其中的 MgO 含量有关。3) MgS 以氧化物为基体或与 AlN 复合析出并定向长大的过程,与 MgS、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类夹杂物的晶体结构有关。MgS 有多种晶格结构类型,压力不大于 40MPa 情况下,MgS 的 NaCl 型结构最为稳定^[35],点阵常数 $a = 0.520 \text{ nm}$ ^[29]。以 MgS 在 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 基体上长大为例, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 的点阵常数为: $a = 0.476 \text{ nm}$, $b = 1.021 \text{ nm}$, $c = 0.598 \text{ nm}$ ^[36]。 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 斜方晶体的侧面正好可作为 MgS 的生长基面,因此,随温度的降低,MgS 可以 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 为基体形核长大,形成镁硅复合夹杂物。与 MgS 包裹在氧化物表层以及 MgS 均匀分布在氧化物夹杂中所形成的球形或类球形的镁硅复合夹杂物相比,MgS 以氧化物为基体长大时夹杂物的尺寸更大可长到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$,且 MgS 沿特定方向优先生长,形成长方状或不规则的复合物,如图 1、6 所示。 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 、AlN 同属于六方晶系, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 的点阵常数为: $a = 0.977 0 \text{ nm}$, $c = 0.935 \text{ nm}$ ^[35]。AlN 的点阵常数为: $a = 0.811 \text{ nm}$, $c = 0.498 \text{ nm}$ 。AlN 以 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 夹杂物基体长大过程与上述原理相同。钢中的 MgS、CaS 常常复合析出,MgS 与 CaS 同为 NaCl 型晶体,CaS 的点阵常数 $a = 0.568 \text{ nm}$ ^[29],与 MgS 的晶格常数非常接近,而 CaS 析出温度高,MgS 容易以 CaS 为异质形核点析出。

2.4 无取向硅钢中微细夹杂物控制方向

有关 MnS 影响磁性能的现象和规律已经非常明确。高牌号无取向硅钢实际生产中,通过冶炼环节和铸坯再加热处理制度已有效控制了细小 MnS 的危害。因此,有关细小 MnS 夹杂的危害和控制的研究已不多。目前,高级别钢种中已有通过 Mg 处理来有效控制钢中微细 MnS 夹杂对钢的危害。钢中生成的微细 MgS 夹杂尺寸小、数量少,不容易被发现,之前对其研究很少。而微细 MgS 夹杂对钢的磁性能也有潜在的危害,因此,高级别无取向硅钢中夹杂物的控制需要关注 MgS 的析出特性。

通过上述含镁夹杂物的形成机理分析,利用 MgS 易与钢中 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类氧化物复合形成尺寸较大的氧硫复合夹杂物,可以减少钢中细小 MgS 的析出。为此,有必要合理控制精炼渣成分和脱氧剂的用量,严格控制精炼过程钢中的 Mg、Al、O、S 含量,可使钢中氧化物夹杂主要为 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类夹杂,为形成 MgS 类复合夹杂物提供条件。同时,控制钢中 S、N 含量和铸坯加热制度,使铸坯热装时 MgS、AlN 与氧化物复合析出或长大,减少钢中细小夹杂物,提高产品的磁性能。

3 结 论

1) 钢中氧化物夹杂主要为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 类复合夹杂物。钢中 MgS 容易与 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 AlN 形成复合夹杂物。当 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系中 MgO 的浓度高,则复合夹杂物

中 MgS 的含量高;当 MgO-Al₂O₃-SiO₂三元系夹杂物中 MgO 含量低时,AlN 容易在其上复合析出。钢中有极少量以氧化物为核心析出的 CaS,几乎不存在以任何形式析出的 MnS。

2) 钢中微细夹杂物主要为钢液凝固过程中析出的 MgS、AlN。理论计算表明,铁素体中 MgS 的析出温度高于 AlN 和 MnS,热轧温度下钢中 MgS 的存在可以抑制 MnS 的析出。适当提高精炼渣中的 MgO 含量,有利于 MgS 在氧化物表面提前析出,减少钢中细小 MnS 的析出,从而粗化钢中的微细析出物。

3) 含 MgS 类复合氧化物的平均尺寸为 1~2 μm,对钢的磁性影响较小。MgS 类复合夹杂中 MgS 有包裹在氧化物表面、均匀分布在夹杂物中和以氧化物为基体定向长大 3 种析出方式。MgS 可以单独与氧化物复合,也可以与 AlN 复合析出,或者与 CaS 或 AlN 共同与氧化物复合。MgS 以 2MgO·SiO₂、MgO-Al₂O₃-SiO₂ 夹杂为核心进行析出,MgS 在夹杂物中的含量与夹杂物核心的硫容量及其中的 MgO 含量有关。MgS 以氧化物为核心或与 AlN 复合析出并定向长大的过程,与 MgS、2MgO·SiO₂ 和 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 类夹杂物的晶体结构有关。

参考文献:

- [1] Petrovic D S. Non-oriented electrical steel sheets[J]. *Materials & Technologies*, 2010, 44 (6): 317-325.
- [2] 何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
HE Zhongzhi, ZHAO Yu, LUO Haiwen. *Electrical steels*[M]. Beijing: Press of Metallurgy Industry, 2012.(in Chinese)
- [3] 毛卫民, 杨平. 电工钢的材料学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.
MAO Weimin, YANG Ping. *Material science principles on electrical steels* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2013.(in Chinese)
- [4] Bae B K, Chang S K, Woo J S. Effects of impurities and slab reheating temperature on the magnetic and material properties of non-oriented electrical steels[J]. *CAMP-ISIJ*, 1996(9): 450.
- [5] Yamagami N, Chino A. Ultra-low sulfur non-oriented electrical steel sheets for highly efficient motors “NKB Core”[J]. *NKK Technical Review*, 2002, 178: 16-20.
- [6] 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[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2001, 234 (1): 55-61.
- [7] Petrovic D S, Jenko M, Jaklic A, et al. Correlation of titanium content and core loss in non-oriented electrical steel sheets[J]. *Metalurgija*, 2010, 49 (1): 37-40.
- [8] Zhang F, Li G Q. Control of ultra low titanium in ultra low carbon Al-Si killed steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2013, 20 (4): 20-25.
- [9] Kohon M, Takashima M, Kohno M. Effect of REM addition on grain growth behavior of non-oriented electrical steel sheets[J]. *CAMP-ISIJ*, 2002, 15 (6): 1207.
- [10] Hou C K, Liao C C. Effect of cerium content on the magnetic properties of non-oriented electrical steels[J]. *ISIJ International*, 2008, 48(4): 531-539.
- [11] Zhang F, Ma C S, Wang B, et al. Control of nonmetallic inclusions of non-oriented silicon steel sheets by the rare earth treatment[J]. *Baosteel Technical Research*, 2011, 5 (2): 41-45.
- [12] Zhu C Y, Chen X H, Zhang L F, et al. Effects of RE on precipitation behaviors of the inclusions and magnetic properties of non-oriented electrical steel[J]. *Materials Science Forum*, 2016(852): 38-48.
- [13] Zhang F, Miao L D, Zong Z Y, et al. Effects of calcium treatment on non-metallic inclusions and magnetic properties of non-oriented silicon steel sheets[J]. *Baosteel Technical Research*, 2013, 7 (1): 12-19.
- [14] 万勇, 陈伟庆, 吴绍杰. 钙和硼对无取向硅钢退火冷轧板组织和磁性能的影响[J]. *特殊钢*, 2013, 34 (5): 64-68.
WAN Yong, CHEN Weiqing, WU Shaojie. Effect of calcium and boron on structure and magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. *Special Steel*, 2013, 34 (5): 64-68.(in Chinese)
- [15] 赵勇, 孙彦辉, 殷雪, 等. 无取向硅钢钙处理前后夹杂物的行为研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35 (4): 89-93.
ZHAO Yong, SUN Yanhui, YIN Xue, et al. Research on behavior of inclusions before and after calcium treatment in non-oriented silicon steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35 (4): 89-93.(in Chinese)
- [16] Zhao Y, Sun Y H. Behaviors and evolutions of MgO·Al₂O₃ in non-oriented silicon steel during calcium treatment[M]. New Jersey: Springer International Publishing, 2016: 69-76.

- [17] Yano K, Honda A, Obara T, et al. Non-oriented silicon steel sheet and method[P]. United States Patent; No.5676771, 1997-10-14.
- [18] Matsuno H, Kikuchi Y. The origin of MgO type inclusion in high carbon steel[J]. Tetsu-to-Hagané, 2002, 88(1): 48-50.
- [19] Fujii K, Nagasaka T, Hino M. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO, MgO · Al₂O₃[J]. ISIJ International, 2000, 40(11): 1059-1066.
- [20] Itoh H, Hino M, Ban Y S. Thermodynamics on the formation of spinel nonmetallic inclusion in liquid steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28(5): 953-956.
- [21] Chen P J, Zhu C Y, Li G Q, et al. Effect of sulphur concentration on precipitation behaviors of MnS-containing inclusions in GCr15 bearing steels after LF refining[J]. ISIJ International, 2017, 57(6): 1019-1028.
- [22] Okuyama G, Yamaguchi K, Takeuchi S, et al. Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al₂O₃-MgO inclusions in aluminum killed ferritic stainless steel[J]. ISIJ International, 2000, 40(2): 121-128.
- [23] 李吉东, 韩培德, 王峰, 等. 316L 不锈钢 LF 精炼过程夹杂行为热力学分析和工艺优化[J]. 特殊钢, 2017, 38(1): 23-26.
LI Jidong, HAN Peide, WANG Feng, et al. Analysis on thermodynamics of behavior of inclusions in stainless steel 316L during LF refining and process optimization[J]. Special Steel, 2017, 38(1): 23-26.(in Chinese)
- [24] 李双江, 姜周华, 李阳, 等. 430 不锈钢尖晶石夹杂物控制的热力学分析[J]. 钢铁研究, 2010, 38(5): 9-12.
LI Shuangjiang, JIANG Zhouhua, LI Yang, et al. Thermodynamic analysis of spinel inclusion control in 430 stainless steel[J]. Research on Iron & Steel, 2010, 38(5): 9-12.(in Chinese)
- [25] 张同生, 王德永, 刘承军, 等. 1873K 时镁对钢中氧化物、硫化物的共同变质机理[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(S1): 189-193.
ZHANG Tongsheng, WANG Yongde, LIU Chengjun, et al. Mechanism of modifying oxide and sulphide by Mg in liquid iron at 1873 K[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(S1): 189-193.(in Chinese)
- [26] Itoh H, Hino M, Ban Y S. Deoxidation equilibrium of magnesium in Liquid Iron[J]. Tetsu-to-Hagané, 1997, 83(10): 623-628.
- [27] Ishii F, Ban Y S. Deoxidation of liquid nickel and nickel-iron alloy with silicon[J]. Tetsu-to-Hagané, 1989, 75(12): 2188-2193.
- [28] Ishii F, Ban Y S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys[J]. ISIJ International, 1992, 32(10): 1091-1096.
- [29] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
CHEN Jiaxiang. Handbook of common chart data for steelmaking process[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical industry Press, 2010.(in Chinese)
- [30] Hino M, Ito K. Thermodynamic data for steelmaking[M]. Sendai: Tohoku University Press, 2010.
- [31] Japan SPF. Steelmaking data sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking[M]. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988.
- [32] Latourrette T, Wasserburg G J. Mg diffusion in anorthite: implications for the formation of early solar system planetesimals[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1998, 158(3/4): 91-108.
- [33] Verma N, Pistorius P C, Fruehan R J, et al. Transient inclusion evolution during modification of alumina inclusions by calcium in liquid steel; part II. Results and discussion[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(4): 720-729.
- [34] Liu Z Z, Wei J, Cai K K. A coupled mathematical model of microsegregation and inclusion precipitation during solidification of silicon steel[J]. ISIJ International, 2002, 42(9): 958-963.
- [35] 陈中钧, 肖海燕, 祖小涛. MgS 晶体结构性质的密度泛函研究[J]. 物理学报, 2005, 54(11): 5301-5307.
CHEN Zhongjun, XIAO Haiyan, ZU Xiaotao. Density functional theory investigation on structural properties of MgS crystal[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(11): 5301-5307.(in Chinese)
- [36] 曾燕伟. 无机材料科学基础[M]. 2 版. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2011.
ZENG Yanwei. Fundamentals of inorganic materials science[M]. 2nd ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2011.(in Chinese)