高牌号无取向硅钢精炼过程夹杂物分析

王哲1任强1张立峰2*

(1. 燕山大学机械工程学院,秦皇岛 066004; 2. 北方工业大学机械与材料工程学院,北京 100144)

摘 要:无取向硅钢的磁性能很大程度上受到钢材内部因素的影响,其中夹杂物的影响至关重要。为了研究无取向硅钢精炼过程中夹杂物的演化机制,选择某高牌号无取向电工钢进行全流程分析。通过蔡司场发射扫描电镜和能谱仪(SEM-EDS)对夹杂物进行形貌、成分和种类进行分析。结果表明:该牌号无取向硅钢在RH阶段添加脱氧剂合金后主要为团簇状和球状 Al₂O₃ 类夹杂物;在RH添加脱硫剂后,Al₂O₃ 夹杂物被改性为 CaO-Al₂O₃-MgO 夹杂物、MgO-Al₂O₃ 和 MgO-Al₂O₃-CaS 夹杂物;RH 破空后几乎不再存在 Al₂O₃ 夹杂物,夹杂物中 MgO-Al₂O₃ 夹杂物的比例有所上升;中间包时夹杂物多为 MgO-Al₂O₃-CaS 和 CaO-Al₂O₃-MgO 复合型夹杂物,并且氮化物和硫化物的数量有所增加。

关键词: 无取向硅钢 夹杂物形貌 全流程分析

Analysis of inclusions in high grade non - oriented silicon steel during refining

Wang Zhe¹ Ren Qiang ¹ Zhang Lifeng²

(1.School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004;2. School of Mechanical and Material Engineering, North China University of Technology, Beijing 100114)

Abstract: The magnetic properties of non-oriented silicon steel are largely affected by its internal factors, especially the influence of inclusions. In order to illustrate the evolution machanism of inclusions in the refining process, the high grade non-oriented electrical steel was selected for the whole process analysis. The mocroscopy, composition and species of the inclusions were analyzed by the Zeiss field emission sacnning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy(SEM-EDS). The result shows that the cluster and spherical Al₂O₃ inclusions are the main inclusions after adding deoxidizer alloy. Afterwords, Al₂O₃ inclusions were modified into CaO-MgO-Al₂O₃ inclusions, MgO-Al₂O₃ inclusions and MgO-Al₂O₃-CaS inclusions in RH treatment. After RH breaking, there are no Al₂O₃ inclusions in steel. The proportion of MgO-Al₂O₃ in the composite inclusions tended to increase. The MgO-Al₂O₃-CaS and CaO-Al₂O₃-MgO composite inclusions are formed in the tundish, and the number of nitrides and sulfieds tended to increase.

Key words: non-oriented silicon steel, the morphology of inclusions, the whole process analysis

1前言

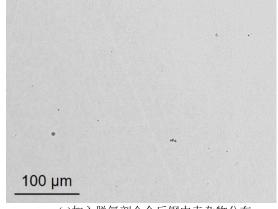
无取向硅钢是一种磁性能优异的软磁材料,在电机生产等新能源领域发挥着重要作用。目前的研究都侧重于提高无取向硅钢磁感应强度的同时降低其铁损值,而材料的磁性能尤其是软磁性能会受到钢材内部因素的影响,主要包括无取向硅钢的化学成分、晶粒取向及织构、表面缺陷、夹杂物或相的比例等[1]。硅铝等元素的含量很大程度上影响着无取向硅钢的磁性能,夹杂物和析出物的存在会产生内应力,同时作为弱磁或无磁颗粒对磁畴运动起到阻碍作用,并且在后续成品钢的加工中会抑制晶粒生长,对无取向硅钢的磁性能产生不利影响[2]。目前对于无取向硅钢的研究侧重于探索夹杂物的影响机制,Ren等人 $^{[3]}$ 采用 La 处理无取向硅钢以探究 La 对钢中 $^{[2]}$ 公。 要杂物的改性机理,发现夹杂物的转化规律为 $^{[3]}$ 采用 La 处理无取向硅钢以探究 La 对钢中 $^{[4]}$ 是证对 W800 无取向硅钢中夹杂物二维形貌和三维形貌的共同表征揭示了形貌变化,分析指出添加 $^{[4]}$ 品过对 W800 无取向硅钢中夹杂物二维形貌和三维形貌的共同表征揭示了形貌变化,分析指出添加 $^{[4]}$ 品过对 W800 无取向硅钢中夹杂物中 MgO 的比例增加。罗艳等人 $^{[5]}$ 采用非水电解的方法提取无取向硅钢中硫化物和氮化物,并通过热力学计算佐证复合夹杂物形成机理。此前的研究主要集中于某一特定脱氧剂或工艺进行分析,缺少实际工厂生产中全流程夹杂物的演变控制研究。本文以某高牌号无取向硅钢为研究对象,分析不同精炼阶段钢中夹杂物的形貌、成分和尺寸演化,能够揭示夹杂物在实际精炼过程中的演化机制,为高水平无取向硅钢的高精尖化生产做出贡献。

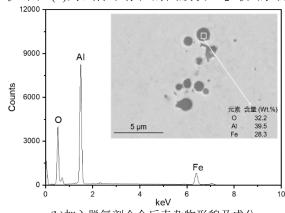
2 实验方法

选择国内某钢厂生产的无取向硅钢为研究对象,在脱碳后依次添加铝铁、硅铁、锰铁进行脱氧及合金化过程。分别从添加复合脱氧剂、添加脱硫剂、RH 破空、中间包治炼的时间节点进行取样。在提桶样距底部 10 mm 的位置取 1/4 扇形经打磨抛光制成金相样,然后使用蔡司场发射扫描电镜和能谱仪(SEM-EDS)对钢中夹杂物进行形貌及成分分析。

3 结果与分析

RH 阶段添加 Al、Si、Mn 等脱氧剂会迅速与钢液中的溶解氧反应产生相应的脱氧产物,图 1(a)显示了添加脱氧剂后典型视场照片,可以观察到许多团簇状和球状 Al_2O_3 类夹杂物。由于铝的脱氧能力强于硅锰元素,因此视场内存在的夹杂物主要为 $1-3~\mu m$ 的 Al_2O_3 。图 1(b)为试样中存在的团簇状 Al_2O_3 夹杂物。





(a)加入脱氧剂合金后钢中夹杂物分布

(b)加入脱氧剂合金后夹杂物形貌及成分

图 1 钢中添加脱氧剂合金后钢中夹杂物分布及夹杂物形貌 Fig. 1 The distribution and morphology of inclusions after deoxidation

图 2 为添加脱硫剂后视场内典型夹杂物形貌及面扫分析,可以观察到主要存在 CaO-Al $_2$ O $_3$ -MgO 夹杂物以及 MgO-Al $_2$ O $_3$ 和 MgO-Al $_2$ O $_3$ -CaS 夹杂物,也含有极少数 Al $_2$ O $_3$ 夹杂物和大尺寸含 CaF $_2$ 夹杂物。添加脱硫剂后钢液中会引入 CaO 及 CaF $_2$, 还未上浮去除的 Al $_2$ O $_3$ 夹杂物会被[Ca]改性为 CaO-Al $_2$ O $_3$ 夹杂物,同时 CaS、AlN 也较容易析出附着在此类夹杂物表面。由于 CaF $_2$ 对于钢包内衬 MgO 的侵蚀作用,引入的[Mg] 会改性 Al $_2$ O $_3$ 形成 MgO-Al $_2$ O $_3$ 夹杂物。

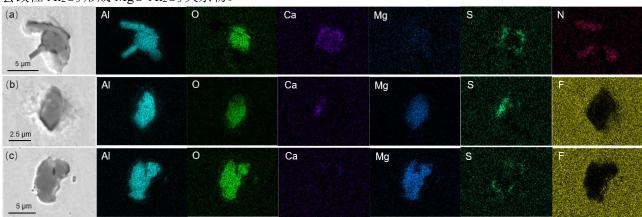


图 2 钢中添加脱硫剂后钢中典型夹杂物形貌及成分

Fig. 2 The morphology and component of typical inclusions after desulfurization

图 3 为 RH 破空后视场内典型夹杂物形貌及面扫分析,此时钢中几乎不含纯 Al₂O₃ 夹杂物,说明该工况下夹杂物上浮去除效率较高。钢中夹杂物主要以 MgO-Al₂O₃ 和 MgO-Al₂O₃-CaS 夹杂物为主,同时也能发现部分大尺寸脱硫产物。整体来看钢中夹杂物的种类及成分相较上一工况没有很大变化,与最初添加脱硫剂时期相比夹杂物中 MgO-Al₂O₃ 夹杂物的比例上升。

图 4(a)为中间包提桶样中视场照片,夹杂物的数量及成分变化不大,氮化物和硫化物的数量稍有增加。中间包中典型夹杂物成分如图 4(b)所示。其中复合夹杂物的尺寸一般在 5-10 μm, CaO-Al₂O₃ 夹杂物一般周围会析出 CaS 或 AlN,而 MgO-Al₂O₃ 夹杂物也可成为 CaO-MgO-Al₂O₃ 的核心,外壳主要为含 Ca 的夹杂物。表明钢中复合夹杂物的形成一般是由氮化物、硫化物在周围析出以及[Mg]的改性形成,同时也包括少部分残留脱硫剂引入的外来夹杂物。

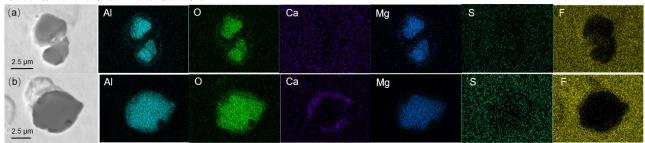
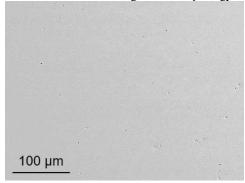
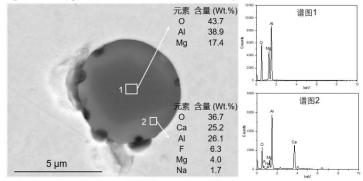


图 3 RH 破空后钢中典型夹杂物形貌及成分

Fig. 3 The morphology and component of typical inclusions after RH breaking





(a)中间包阶段钢中夹杂物分布

(b)钢中典型夹杂物形貌及成分

图 4 中间包阶段钢中夹杂物分布及夹杂物形貌

Fig. 4 The distribution and morphology of inclusions in tundish

4 结论

- (1) 该无取向硅钢在 RH 阶段添加脱氧剂合金后,钢中夹杂物主要为 Al_2O_3 ,添加脱硫剂后夹杂物类型转变为 $CaO-Al_2O_3-MgO$ 夹杂物、 $MgO-Al_2O_3$ 和 $MgO-Al_2O_3-CaS$ 夹杂物;在 RH 破空时夹杂物形貌和成分没有很大变化, $MgO-Al_2O_3$ 夹杂物的比例有所上升;中间包时多为复合夹杂物,且夹杂物中硫化物和氮化物的数量有增加的趋势。
- (2)采用复合脱氧剂进行钢液脱氧的最终产物为 Al₂O₃ 夹杂物,说明铝的脱氧能力强于硅锰。从以上不同阶段提桶样中夹杂物的成分和形貌分析可知,该牌号的无取向硅钢中夹杂物的产生及演化主要有以下三个方面:1、脱氧剂通过脱氧反应产生;2、钢包耐材中的[Mg]改性;3、脱硫剂引入的夹杂物以及由脱硫剂引入的[Ca]改性。

致谢

本文作者感谢燕山大学高钢中心(HSC)的支持。

参考文献

- [1] A. Kamaraj, P. Murugaiyan, G. Mandal, G. Roy. The Role of Slag Carryover on the Non-metallic Inclusion Evolution and Magnetic Behavior in Electrical Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(4): 1989-2003.
- [2] M. Schulte, S. Steentjes, N. Leuning, W. Bleck, K. Hameyer. Effect of manganese in high silicon alloyed non-oriented electrical steel sheets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 477372-381.
- [3] Q. Ren, Z. Hu, L. Cheng, X. Kang, Y. Cheng, L. Zhang. Modification Mechanism of Lanthanum on Alumina Inclusions in a Nonoriented Electrical Steel[J]. steel research international, 2022, 93(10): 2200212.
- [4] 胡志远, 任强, 张立峰. W800 无取向电工钢中氧化物演变规律[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(4): 6.
- [5] 罗艳, 刘洋, 张立峰, 杨文, 张莹. 无取向硅钢夹杂物分析[J]. 太原理工大学学报, 2014, 45(01): 34-36.