

# 热轧加热时间对稀土取向硅钢抑制剂固溶行为的影响

韩 强, 杨礼林, 李 涛\*, 孙明双, 范 静, 郭晓雨

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

**摘 要:**借助 OM、激光共聚焦显微镜、质谱仪和电解萃取等设备和方法,研究了添加微量稀土 La(质量分数 0.001 1%)的取向硅钢在轧制前采用不同加热保温时间对抑制剂固溶行为的影响。结果表明:当稀土取向硅钢在 1 250 °C 分别保温 10、20、30 min 后,试验钢晶粒尺寸随保温时间延长有先快后慢的长大趋势;三种抑制剂元素 Mn、Cu 和 Al 均发生固溶,保温时间对 Mn 和 Cu 两种元素的固溶影响明显,固溶量分别由 69.8% 和 43.7% 增加至 84.2% 和 85.2%;随着保温时间的延长,稀土取向硅钢中抑制剂的小尺寸未溶物逐渐减少直至消失,较大尺寸未溶物(300 ~ 600 nm)逐渐转变为小尺寸未溶物逐步溶入基体中,数量减少且未溶物的类型由复杂逐渐转变为单一。

**关键词:**稀土取向硅钢;加热时间;抑制剂;固溶行为

中图分类号:TF764,TG335

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)02-0152-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Effect of holding time on solid solution behavior of inhibitors in rare earth oriented silicon steel during reheating

Han Qiang, Yang Lilin, Li Tao\*, Sun Mingshuang, Fan Jing, Guo Xiaoyu

(College of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

**Abstract:** In this paper the solid solution behavior of the inhibitor under various holding time in 0.001 1 % La oriented silicon steel during reheating had been investigated by using OM, LM, methods of electrolytic extraction and mass spectrometer. The results showed that grain size of the test steel increased significantly with the holding time prolonging when the rare earth oriented silicon steel was heated to 1 250 °C and held for 10, 20 min and 30 min respectively, and the growth trend slowed down after holding time more than 20 minutes. As inhibitor elements, Mn, Cu and Al were all dissolving back, and holding time greatly influenced dissolution of Mn and Cu. The solid solubility of Mn and Cu increased from 69.8% and 43.7% to 84.2% and 85.2% respectively. Furthermore, with the prolongation of holding time, the insoluble small size inhibitors gradually decreased or even disappeared, and those larger ones gradually changed into small size insoluble substances and gradually dissolved into matrix in RE oriented silicon steel. The quantity decreased and the type of insoluble matter changed from complex to single gradually.

**Key words:** oriented silicon steel with rare earth La, heating time, inhibitor, solid solution

收稿日期:2021-06-15

基金项目:国家自然科学基金(编号:51761033)资助项目;内蒙古科技大学创新基金(编号:2019QDL-B05)。

作者简介:韩强(1976—),男,内蒙古包头人,硕士,副教授,主要从事钢铁材料研究, E-mail: [qiang.han163@163.com](mailto:qiang.han163@163.com); \*通

讯作者:李涛(1974—),女,辽宁葫芦岛人,博士,教授,主要从事金属材料方面的研究, E-mail: [836450192@qq.com](mailto:836450192@qq.com)。

## 0 引言

取向硅钢作为一种低铁损、高磁感和高磁导率的软磁合金, 主要作为制造变压器、电磁继电器等电力设备的铁芯材料。取向硅钢二次再结晶现象的发生主要通过第二相粒子的钉扎作用, 从而抑制初次再结晶晶粒的长大, 使 Goss 晶粒在高温退火过程中能发生异常长大获得优异的磁性能, 因此抑制剂的种类、大小、分布等因素在取向硅钢的生产过程中可以显著影响硅钢的晶粒尺寸、织构甚至夹杂物, 进而影响其最终磁性能<sup>[1-2]</sup>。取向硅钢在热轧前必须进行高温加热, 并保温一定时间, 原因是传统方法生产取向硅钢需用 MnS 作为抑制剂, 板坯轧制前的高温加热作用使存在其中的粗大 MnS 颗粒发生固溶, 然后在热轧过程中析出细小弥散的 MnS 质点来抑制初次晶粒长大。而 MnS 的熔点约为 1 350 °C, 为了使钢中的 MnS 颗粒充分溶解, 硅钢企业一般选用加热温度在 1 350 ~ 1 400 °C, 因此加热温度高, 生产能耗大, 对生产设备要求高, 甚至带来一定的环境污染问题。

随着硅钢生产和研究技术的进步, 加入的合金元素种类和范围逐渐扩大, 各单位使用的抑制剂种类也有多元化的趋势<sup>[3-5]</sup>。相关研究<sup>[6-7]</sup>表明, 稀土元素能起到净化钢液、改性夹杂物、提高钢力学性能的作用, 同时添加微量稀土对取向硅钢热轧、常化和冷轧等阶段中抑制剂的析出也具有积极的影响。

且研究表明在硅钢中添加稀土元素, 可以通过脱氧脱硫的形式控制夹杂物的形态、数量和分布, 阻止 MnS 的单独析出、改变再结晶织构, 从而影响硅钢磁性能。因此, 在保证硅钢高性能的前提下, 稀土取向硅钢配合适宜的热加工工艺, 有利于降低能耗和减轻环境污染, 因此具有重要的工业意义。

同时在我国内蒙古白云鄂博矿的铁矿原料中存在微量轻稀土残留, 常规冶金方法难以去除。因此, 基于该条件, 笔者通过模拟实际生产工艺, 研究了稀土取向硅钢轧制前加热不同时间对其抑制剂存在形式、种类和分布等固溶行为的影响, 为稀土取向硅钢热加工工艺的合理制定及开发低能耗稀土取向硅钢的生产提供试验数据和理论基础。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

试验钢选用 99.9% 的高纯铁为主要原料, 合金元素按照 Si 含量 3.0% 取向硅钢要求进行配置, 合金中加入少量的 Ti、Nb, 可以与 C 形成稳定碳化物, 在一定程度上降低 C 在基体中的固溶量, 同时这些细小的碳化物在后续的冷轧变形过程中也可以起到一定的阻碍晶界推移的作用。作为对比, 合金中同时加入微量稀土 La, 采用 25 kg 的中频真空感应熔炼炉冶炼, 冶炼后用钢锭模浇铸而成。其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 试验钢主要化学成分  
Table 1 Main chemical compositions of the tested steel

Si	Mn	Cu	Ti	Nb	Al	C	N	S	P	La
3.04	0.21	0.52	0.009 9	0.009 0	0.076	0.038	0.003 3	0.018	0.007	0.001 1

### 1.2 试验方法

将试验钢加热到 1 250 °C, 保温 30 min, 锻造成宽 120 mm, 厚 36 mm 的长方体锻坯。为了研究不同保温时间下抑制剂回溶的具体情况, 将试验钢切成 80 mm×20 mm×3.5 mm 的片状试样和 15 mm×15 mm×15 mm 的立方体试样, 将两种尺寸的试样置于箱式电阻炉中加热至 1 250 °C, 分别保温 10、20、30 min, 结束后冷水淬火, 再观察和测量试样中未溶物及其回溶量, 具体如下:

1) 立方体试样去除表面氧化皮, 用砂纸研磨抛光后, 使用 4% 的硝酸酒精浸蚀, 再用无水乙醇冲洗

和冷风吹干备用。采用 Axiovert25 型(ZEISS)光学显微镜对试验钢的金相组织进行观察和拍照。

2) 长方体试样去除表面氧化皮, 用砂纸磨平表面后, 采用 AA 电解液(溶液配比: 1% 四甲基氯化铵+10% 乙酰丙酮+89% 甲醇)进行电解浸蚀, 电压 12 V, 电解时间 10 s。利用德国 TESCAN 牌 GALA3-Triglav 型场发射扫描电子显微镜观察抑制剂未溶物的形貌、尺寸和分布。

3) 对不同加热时间的长片试样进行电解萃取(电解液: 945 mL 纯水+ 50 g KCl+ 5 g 柠檬酸)。电解 30 min 后, 收集电解获得的夹杂物粉末。再用王

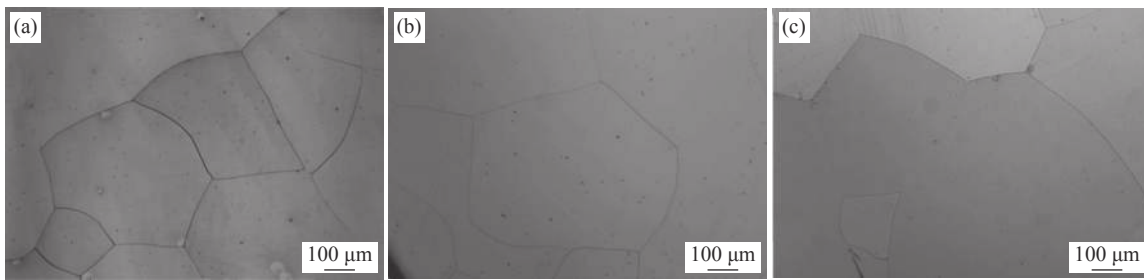
水酸溶后采用 PerkinElmer 牌 NexLON 型电感耦合等离子体质谱仪测量未溶物的含量,从而获得回溶量。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 不同加热时间试验钢的显微组织形貌

稀土 La 取向硅钢加热至 1 250 °C 分别保温 10、20、30 min 的显微组织照片如图 1 所示。依据国

标 GB/T 6394—2002, 选取试样不同位置进行观察, 采用截点法对 60 张组织照片上的晶粒平均尺寸进行计算, 并对晶粒度进行评级。由晶粒平均尺寸和晶粒度评级结果可知, 保温 10 min 后试验钢的晶粒平均尺寸为 302.1 μm, 晶粒度为 0.5 级; 保温 20 min 时试验钢的晶粒平均尺寸为 426.0 μm, 晶粒度为 0 级; 保温 30 min 时试验钢的晶粒平均尺寸为 433.3 μm, 晶粒度为 0 级。



(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min

图 1 试验钢加热至 1 250 °C 保温不同时间的显微组织形貌

Fig. 1 Microstructure of tested steel after reheated at 1 250 °C for different times

从上述晶粒尺寸随不同保温时间的变化趋势可知, 保温时间在 20 min 以内时, 晶粒长大十分显著; 随保温时间增加, 即 20 min 后晶粒尺寸的增大速度变化不大。分析其原因是在加热保温后(初期的 20 min 内), 试验钢中的抑制剂颗粒溶解量较多, 导致抑制剂对钢的内部显微组织如晶界的钉扎作用显著减弱(抑制力变化程度大); 而随着保温时间继续延长, 抑制剂颗粒后期溶解量较少, 即钢中大部分抑制剂粒子在 20 min 基本溶解, 在保温后期抑制剂对晶粒长大的抑制力效果不再显著, 因此在整个加热保温过程中, 晶粒尺寸的长大速度表现为先快后慢的趋势。

### 2.2 取向硅钢高温加热过程中抑制剂的固溶量

抑制剂固溶量是先通过电解萃取-酸溶的方法测试 AlN, MnS 和 Cu<sub>2</sub>S 的未固溶量, 再对测得的结果转换为对应的合金元素百分含量, 用 100% 减去其在试验钢中的质量比(未固溶量)除以对应元素的百分含量, 结果为待测合金元素固溶量的质量百分数。

图 2 为试验钢在 1 250 °C 保温时 Al、Mn、Cu 的固溶量, 其中 Al 的曲线即为 AlN 的分解固溶趋势。关于 AlN 的析出条件研究<sup>[6-7]</sup> 结果表明 AlN 从 600 °C 就开始分解固溶, 由图 2 可见, 在 1 250 °C 时, Al 的固溶量从保温 10 min 开始可达到 95% 以

上, 随着保温时间延长逐渐上升, 30 min 左右 AlN 几乎全部溶解消失。因此可以判断保温时间对于取向硅钢 AlN 的分解固溶没有显著影响。

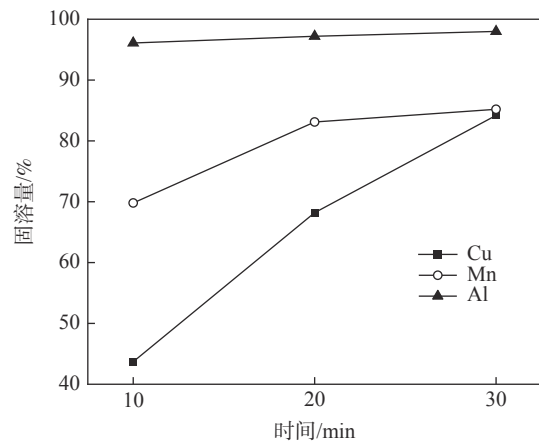


图 2 试验钢在 1 250 °C 保温时 Al、Mn、Cu 的固溶量  
Fig. 2 The solid solution amount of Al, Mn and Cu in tested steel reheated at 1 250 °C

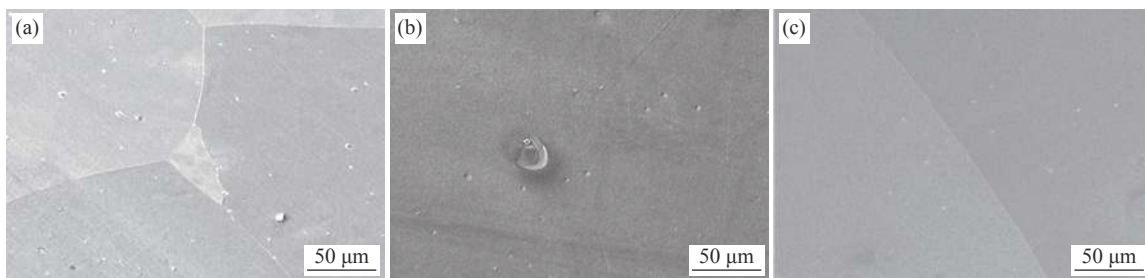
保温时间的变化对 Mn 和 Cu 的固溶的影响趋势一致, 并均较为明显, 尤其是 Cu 的分解固溶。随着保温时间的延长, Mn 和 Cu 的固溶量逐渐增加, 分别由保温 10 min 的 69.8% 和 43.7% 增加至保温 30 min 的 84.2% 和 85.2%。说明在 1 250 °C 保温, 抑制剂 MnS 和 Cu<sub>2</sub>S 随时间增加, 固溶量持续增大, 且最大值约 85%。这与前人对 MnS 固溶析出的研

究结果是一致的<sup>[8-9]</sup>, 保温时间的延长促进了抑制剂的充分固溶, 而在高温加热过程中溶解有利于取向硅钢后续热加工过程中的弥散析出, 起到析出强化及控制晶粒尺寸的作用, 有利于提高取向硅钢的力学性能和磁学性能。MnS 的固溶温度在 1 350 °C 左右<sup>[8]</sup>, 为了使 MnS 全部固溶, 必须要提高加热温度 ( $\geq 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ ) 或延长保温时间。而实际生产工艺难以达到上述要求, 因此新型低温抑制剂是解决取

向硅钢的固溶析出问题的关键技术。

### 2.3 高温加热后取向硅钢中的未溶物

图 3 是试验钢在 1 250 °C 保温不同时间的典型未溶物形貌。如图 3(a) 所示, 保温 10 min 后, 在试验钢的晶界及晶界附近存在数量较多的未溶物, 形状不规则且颗粒尺寸较大, 部分可达微米级。晶内可观察到少量形状为球形或椭球形, 尺寸小于 100 nm 的未溶物。



(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min

图 3 试验钢在 1 250 °C 保温不同时间的典型未溶物形貌

Fig. 3 SEM photos showing undissolved matter in tested steel reheated at 1 250 °C for different times

对比图 3(a)、(b) 和 (c) 可见, 随保温时间延长, 未溶物的数量逐渐减少。保温时间延长到 30 min 时, 在不同视场下进行观察, 未溶物基本消失, 可见的数量十分稀少, 形状逐渐趋于球形或者椭球形。说明随着保温时间的延长, 有利于提高取向硅钢的磁性能。这是因为粗大的抑制剂颗粒不能在后续的热加工过程中直接转化为细小弥散状的状态, 起到析出强化和控制晶粒尺寸的作用, 即不能对初次晶粒晶界钉扎提供较为有效的抑制力。反之钢中的粗大未溶物不断固溶入试验钢基体中, 尺寸显著减小且分布均匀, 能够获得有益的组织 and 性能。

结合扫描电镜 EDX, 选择典型特征的未溶物进行元素分析, 并发现形状不同的未溶物元素组成不同, 主要元素为 Al、Mn、Cu、O、S、N 及 Ti 等, 以及少量的稀土 La 元素。根据冶炼过程及热力学分析可知, 未溶物成分较为简单且比较统一, Ti 为炼钢时引入元素, 一般以 TiN 形式存在, 另有 AlN、MnS 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等析出。结合周博文等<sup>[10]</sup> 利用萃取复型的判断, 一般数量较多的, 形状不规则且近似长方形的为 AlN 析出; 而数量较多且尺寸较少的球形未溶物应为 MnS, 而数量较少且尺寸较大的椭球形未溶物应为 AlN 以 MnS 为核心表面析出的复合未溶物。

为了进一步讨论保温时间对稀土取向硅钢加热过程中抑制剂尺寸、分布的影响, 对试验钢在不同

视场下所获得的显微组织图片利用 Image J 软件对未溶物的面密度和尺寸分布进行测量统计, 并将结果绘制成曲线, 结果如图 4 所示。

由图 4(a) 可明显发现, 随着保温时间延长, 钢中未溶物熔化使面密度逐渐降低, 从保温 10 min 时的 0.304 个/ $\mu\text{m}^2$  减小到保温 30 min 时的  $2.491 \times 10^{-4}$  个/ $\mu\text{m}^2$ 。保温 10 min 到 20 min 时, 面密度随时间变化曲线的斜率很大, 呈现明显下降趋势。保温 20 ~ 30 min 时, 面密度随时间变化降低趋势减缓, 说明保温时间的延长使得单位面积内不同类型未溶物的数量不断减少, 从未溶物分布可见, 团聚状分布的未溶物几乎观察不到, 仅在局部位置可观察到颗粒较粗大的未溶物。

从图 4 (b) 可以看出, 随保温时间延长, 试验钢中未溶物的粒度减小, 比例分布也随之变化, 100 ~ 200 nm 的小尺寸的未溶物溶入钢中数量逐渐减小直至消失, 较大尺寸 (300 ~ 600 nm) 颗粒逐渐溶入钢中转变为小尺寸颗粒, 仅较为粗大的未溶物被保留下来, 分布在晶界及其附近。这与图 3 的扫描电镜结果相一致, 即保温 30 min 后, 钢中的 Cu<sub>2</sub>S 和 AlN 抑制剂几乎溶入钢中, 基体中剩余未溶物多为固溶温度较高的 MnS、TiN, 其中 TiN 为钢冶炼时未除尽的夹杂物, 未溶物的类型由复杂的复合未溶物转变为单一的 MnS、TiN 颗粒。

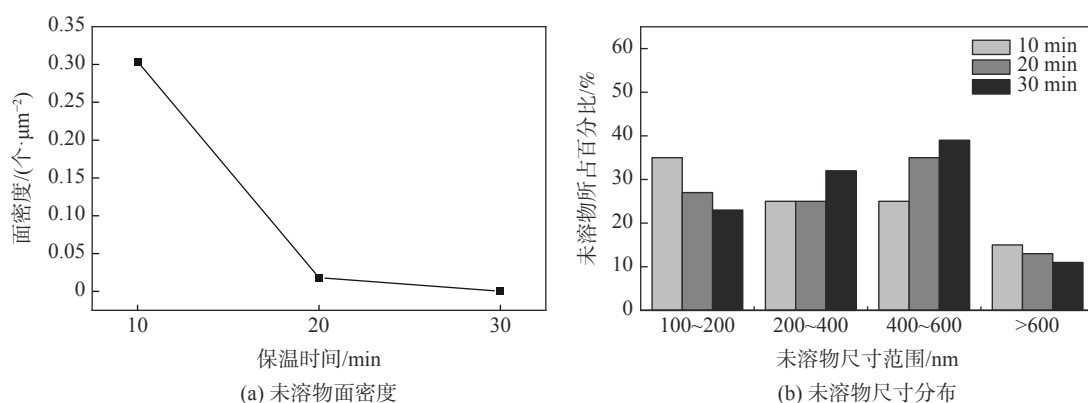


图4 加热至1250 °C保温不同时长试验钢中未溶物的面密度及尺寸分布

Fig. 4 Surface density and size distribution of undissolved matter in steel reheated at 1250 °C for different times

### 3 结论

1)取向硅钢在1250 °C保温不同时间,基体中的抑制剂随着保温时间延长不断溶入钢中,保温时间的改变对MnS和Cu<sub>2</sub>S的影响较大,而对AlN的影响较小;抑制剂元素Mn和Cu的固溶量分别由69.8%和43.7%增加至84.2%和85.2%。

2)取向硅钢在1250 °C保温时,随时间从10 min延长到30 min,取向硅钢中未溶物的面密度明显下降,由0.304个/μm<sup>2</sup>减少到2.491×10<sup>-4</sup>个/μm<sup>2</sup>;原因是抑制剂不断回溶使小尺寸未溶物的数量不断减少直至消失,较大尺寸的未溶物颗粒逐步溶入基体中,转变为小尺寸颗粒,且未溶物的类型由复杂逐渐转变为单一。

### 参考文献

- [1] He Zhongzhi, Zhao Yu, Luo Haiwen. Electrical steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012. (何忠治, 赵宇, 罗海文. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.)
- [2] Mao Weimin, Yang Ping. Material science principles on electrical steels[M]. Beijing: Higher Education Press, 2013. (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.)
- [3] Dong Lili, Lu Xiaoyu, Ma Yonglin. Influence of rare-earth element Ce on microstructure and texture of hot rolled oriented silicon steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(9): 220-223. (董丽丽, 卢晓禹, 麻永林. 稀土元素Ce对取向硅钢热轧钢带组织和织构的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(9): 220-223.)
- [4] Lu Jiadong, Wu Shengjie, Yue Chongxiang, et al. Effect of secondary annealing temperature on microstructure and magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(3): 67-71. (陆佳栋, 吴圣杰, 岳重祥, 等. 二次退火温度对无取向硅钢组织和磁性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(3): 67-71.)
- [5] Zhang Bo, Meng Li, Zhang Ning, et al. Research progress of ultra-thin grain-oriented silicon steel[J]. Iron and Steel, 2020, 55(10): 96-102. (张波, 孟利, 张宁, 等. 超薄取向硅钢的研究进展[J]. 钢铁, 2020, 55(10): 96-102.)
- [6] Qu Meiqing, Ren Huiping, Jin Zili, et al. Effect of Ce on microstructure and inhibitor evolution for 3% grain-oriented steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(7): 26-30. (渠美清, 任慧平, 金自力, 等. 稀土Ce对3%取向硅钢组织及抑制剂演变规律的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(7): 26-30.)
- [7] Zhang Xin, Jin Zili, Ren Huiping, et al. Effect of rare earth Ce on as-cast precipitates of Cu-containing low-temperature grain-oriented silicon steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(10): 135-139. (张欣, 金自力, 任慧平, 等. 稀土Ce对含Cu低温取向硅钢铸态析出物的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 135-139.)
- [8] Suzuki S, Ushigami Y, Homma H, et al. Influence of metallurgical factors on secondary recrystallization of silicon steel[J]. Materials Transactions, 2001, 42(6): 994-1006.
- [9] Kumano T, Haratani T, Ushigami Y. The improvement of primary texture for sharp goss orientation on grain oriented silicon steel[J]. ISIJ International, 2007, 43(5): 736-745.
- [10] Zhou Bowen, Li Guangqiang, Zhu Chengyi, et al. The evolution of precipitate and microstructure during hot band annealing of grain-oriented silicon steel[J]. Journal of Chongqing University, 2017, 40(10): 70-78. (周博文, 李光强, 朱诚意, 等. 取向硅钢常化过程析出物和组织演变规律[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(10): 70-78.)

实习编辑 唐肖

编辑 杨冬梅