

高牌号无取向硅钢硫化物、氮化物析出的热力学计算

冯国辉¹, 程传良¹, 王 旭^{2*}, 乔家龙², 时朋召², 郭飞虎², 刘 磊², 仇圣桃²

(1. 南京钢铁股份有限公司板材事业部, 江苏 南京 210044; 2. 钢铁研究总院连铸技术国家工程研究中心, 北京 100083)

摘 要:通过对高牌号无取向电工钢 50W350 硫化物、氮化物的热力学计算, 获得了析出物的平衡浓度关系。液相线温度以下, AlN 在 1 700 ~ 1 788 K 温度区间析出, TiN 的析出温度区间为 1 588 ~ 1 788 K, MnS 的析出温度区间在 1 768 ~ 1 788 K 范围内, Cu₂S 的析出温度范围为 1 420 ~ 1 768 K, 并通过实际检测, 证实了各温度区间析出物的存在。

关键词:无取向硅钢; 液相线; 固相线; 硫化物; 氮化物; 溶度积

中图分类号: TF76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)06-0194-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.06.026

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Thermodynamic calculation of sulfide and nitride precipitation in high grade non-oriented silicon steel

Feng Guohui¹, Cheng Chuanliang¹, Wang Xu^{2*}, Qiao Jialong², Shi Pengzhao²,
Guo Feihu², Liu Lei², Qiu Shengtao²

(1. Plate Business Department, Nanjing Iron and Steel Co., Ltd., Nanjing 210035, Jiangsu, China; 2. National Engineering Research Center of Continuous Casting Technology, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: The equilibrium concentration relationship of precipitates was obtained by thermodynamic calculation of sulfide and nitride of the high grade non-oriented electrical steel 50W350. Below the liquidus temperature, AlN precipitates in the range of 1 700-1 788 K, TiN in the range of 1 588-1 788 K, MnS in the range of 1 768-1 788 K, Cu₂S in the range of 1 420-1 768 K. The existence of precipitates in each temperature range has been confirmed through detection.

Key words: non-oriented silicon steel, liquidus temperature, solidus temperature, sulfide, nitride, solubility product

0 引言

无取向硅钢中析出物的粒径为 0.1 ~ 1 μm 时, 会导致最终的磁性能降低^[1-4]。分析其原因, 是百纳

米级夹杂物的存在阻碍了磁畴壁 (尺寸为 100 ~ 900 nm) 的正常移动^[5-7], 使得晶粒不能正常长大^[8-10], 最终降低了无取向硅钢产品的磁性能^[11]。Boc I 等人^[7]的研究得到了以下结论: 夹杂物粒子在 0.005 ~

收稿日期: 2023-01-22

作者简介:冯国辉, 男, 1978 年出生, 大学, 工程师, 主要从事特殊钢连铸坯质量控制研究工作, E-mail: fengguohui@njsteel.com.cn; *通讯作者: 王旭, 男, 1987 年出生, 工学博士, 主要从事连铸坯质量控制研究工作, E-mail: wx4594@126.com。

0.5 μm 范围和直径 $>0.5 \mu\text{m}$ 或者 $<0.005 \mu\text{m}$ 的粒子分别进行比较,结果得出 0.005 ~ 0.5 μm 粒径对磁性能重要得多。

文献 [4] 介绍了高牌号硅钢的硫化物和氮化物的析出热力学计算,但是由于高端牌号硅钢本身的保密性,即使不同企业同一牌号硅钢成分之间也并不一致,尤其针对 Al、Mn 等额外添加的合金元素,此外 S 和 N 的含量也体现了各个企业炼钢水平的高低,上述成分之间差距均较大。

为此,笔者以国内某厂的高牌号无取向硅钢 50W350 中的 MnS、Cu₂S、AlN 和 TiN 为例,针对具体生产单位的高牌号中硫、氮化物等展开热力学分析,从热力学角度研究了无取向硅钢生产过程中析出物的规律。

1 热力学计算推导

由于热力学计算获得的是平衡浓度积和温度之间的关系,进而可以得到具体硫、氮化物的析出温度,这对现场理论指导有重要意义。

由于 MnS、Cu₂S、AlN 和 TiN 随着钢水降温过程中溶解度逐渐发生变化,且固液相之间变化趋势不同,因此当实际溶度积 (Q) 大于平衡溶度积 (K) 时,意味着析出物开始析出。钢中的金属 M (铝、锰等) 与非金属 X (氮、硫) 残余反应生成 MX。在反应过程中平衡常数的计算如式(1)所示。

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{MX}}}{a_{\text{M}}a_{\text{X}}} = \frac{1}{f_{\text{M}}[\%M]f_{\text{X}}[\%X]} \quad (1)$$

式中, $[\%M]$ 为金属质量百分含量; $[\%X]$ 为氮、硫的质量百分数; f_{M} 为金属元素活度系数; f_{X} 为氮、硫的活度系数。

根据 MX 反应的 ΔG° 数据可得:

$$\lg K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta G^\circ}{2.3RT} = B - \frac{A}{T} \quad (2)$$

式(1)取对数,代入式(2)可得式(3):

$$\lg [\%M] + \lg [\%X] + \lg f_{\text{M}} + \lg f_{\text{X}} = B - \frac{A}{T} \quad (3)$$

式中, B 代表 $\frac{\Delta S}{2.3R}$ 计算得到的具体数值,其中 ΔS 为熵变, R 为 8.314 J/(mol·K); A 代表 $\frac{\Delta H}{2.3R}$ 计算得到的具体数值,其中 ΔH 为焓变。

由于钢中有关 MnS、Cu₂S、AlN 和 TiN 生成反应的 $\lg f_{\text{M}}$ 、 $\lg f_{\text{X}}$ 值对式(3)中 B 值的影响很小,可以将式(3)转换为式(4)。

$$\lg [\%M][\%X] = -\frac{\Delta G^\circ}{2.3RT} = B - \frac{A}{T} \quad (4)$$

经过上述公式的推导,可以获得具体的 B 和 A , 此外也可获得平衡溶度积 K 和实际溶度积 Q , 如表 1 所示。

表 1 AlN、MnS 在钢中的溶度积^[2-3]
Table 1 Solubility product of AlN and MnS in steel^[2-3]

化合物	K	Q	相
AlN	6.334-14 069/ T	$[\%Al][\%N]$	液相
MnS	4.63-8 750/ T	$[\%Mn][\%S]$	液相
AlN	5.37-14 640/ T	$[\%Al][\%N]$	δ 相
AlN	2.27-10 590/ T	$[\%Mn][\%S]$	δ 相
Cu ₂ S	26.31-44 791/ T	$[\%Cu]^2[\%S]$	液相+ δ 相
TiN	5.56-17 025/ T	$[\%Ti][\%N]$	液相+ δ 相

当钢水温度降低到两相区时,钢中的溶质元素等元素发生偏析,此时氮、硫的含量及锰、铝元素的含量分别用式(5)(6)计算。

$$[\%X] = \frac{[\%X]_0}{f_s(k_X - 1) + 1} \quad (5)$$

$$[\%M] = [\%M]_0(1 - f_s)^{k_M - 1} \quad (6)$$

式中, f_s 为固相百分率; k_M 为金属元素 M 的平衡溶质分配因数; k_X 为非金属 X 的平衡溶质分配因数; 析出物形成实际的浓度积 Q_{MX} 可表示为^[4]:

$$Q_{\text{MX}} = [\%M][\%X] = \frac{[\%M]_0[\%X]_0(1 - f_s)^{k_M - 1}}{f_s(k_X - 1) + 1} \quad (7)$$

温度 T 与固相百分率 f_s 的关系如式(8)表示。

$$f_s = \frac{(T_{\text{Fe}} - T_s)(T_1 - T)}{(T_1 - T_s)(T_{\text{Fe}} - T)} \quad (8)$$

式中, T 为凝固过程中液相温度, K; T_{Fe} 为纯铁的熔点(1 809 K); T_L 为液相线温度, K; T_s 为固相线温度, K。

2 热力学计算条件

计算钢种为模拟高牌号典型无取向硅钢种 50W350, 其主要化学成分如表 2 所示。分别通过 FactSage 软件 Phase Diagram 相图计算模块, 其在铁硅相图中位置如图 1 所示, 绿色线代表试验钢在相图中的具体位置。表 3 为各个阶段的平衡溶质分配因数和液相线。

液相线和固相线采用如下公式计算^[4]:

$$T_L = 1536 + 273 - \{[90[\%C] + 6.2[\%Si] + 1.7[\%Mn] + 28[\%P] + 40[\%S] + 2.6[\%Cu] + 2.9[\%Ni] + 1.8[\%Cr] + 5.1[\%Al]]\} \quad (9)$$

$$T_s = 1536 + 273 - \{[415.3[\%C] + 12.3[\%Si] + 6.8[\%Mn] + 124.5[\%P] + 183.9[\%S] + 1.4[\%Cu] + 4.3[\%Ni] + 1.4[\%Cr] + 4.1[\%Al]]\} \quad (10)$$

表2 试验钢的主要化学成分
Table 2 Main chemical composition of the tested steel

%

C	Mn	Si	S	P	Als	N	Ti	Cu
0.001 9	0.32	2.72	0.002 3	0.014	0.501 6	0.001 5	0.002 6	0.046

3 热力学计算结果

3.1 液相计算结果

从表3可以看出,液相线 1 788 K,因此本小节计算的结果是温度在 1 788 K 以上的部分。将热力学数据代入式(4)得出 AlN、TiN、MnS 和 Cu₂S 在钢液中的平衡溶度积。图2~5中为平衡溶度积和实际溶度积取对数。从表1可以看出,平衡溶度积与温度 T 呈现正相关关系,图2~5中曲线 K 对此可以作出相关解释。钢中温度从液相线 1 788 K 上升到 1 940 K, AlN 平衡溶度积 K 的取值范围为 $-1.57 \sim -0.91$, MnS 的平衡溶度积 K 取值在 $-0.29 \sim 0.11$; AlN 和 MnS 的 Q 和 K 两条曲线均没有交集,且 Q 值始终小于 K ,即 AlN 和 MnS 都不可能析出。同

理对 TiN 和 Cu₂S 进行相关分析,两者的 Q 都小于 K ,都不能析出。

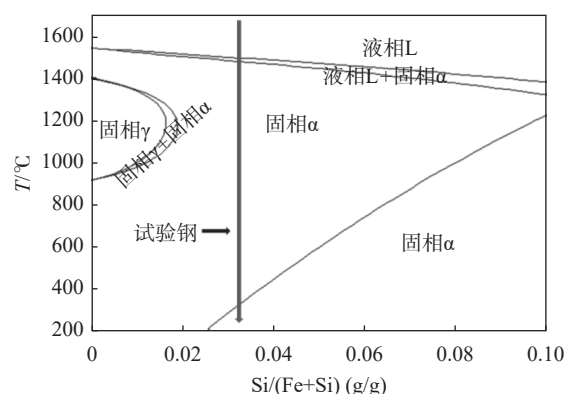


图1 Fe-Si 二元相图 (FactSage software)

Fig. 1 Fe-Si binary phase diagram (FactSage software)

表3 凝固过程中 AlN、MnS 参数选择^[3]
Table 3 Selection of AlN and MnS parameters during solidification process^[3]

Fe熔点/K	液相线		固相线		平衡溶质分配因数					
	温度/K	(Si+Al)/%	温度/K	(Si+Al)/%	k_N	k_{Al}	k_S	k_{Mn}	k_{Ti}	k_{Cu}
1 809	1 788	3.2	1 768	3.2	0.28	0.92	0.1	0.74	0.3	0.9

3.2 凝固过程分析

50W350 牌号无取向硅钢凝固过程中不存在 γ 相,这一点从图1中可以看出,因此只需要计算 $L \rightarrow \alpha$ 和完全 α 即可。从表3可以看出,固相线温度为 1 768 K,液相线温度为 1 788 K,由于凝固阶段包含固液相温度区间以及完全 α 阶段,即 $L \rightarrow \alpha$ 阶段,即 1 768 ~ 1 788 K 和固相线温度以下部分完全 α 阶段,即小于 1 768 K。

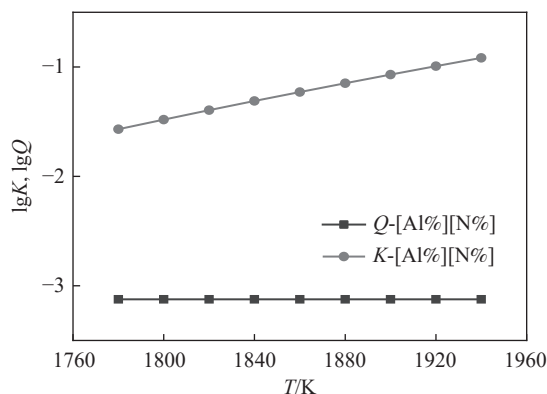


图2 AlN 在钢液中溶度积关系

Fig. 2 Solubility product of AlN in liquid steel

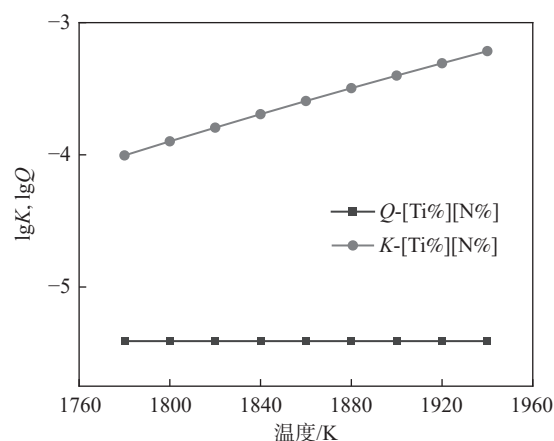


图3 TiN 在钢液中溶度积关系

Fig. 3 Solubility product of TiN in liquid steel

3.2.1 $L \rightarrow \alpha$ 阶段

根据溶度积公式计算,将固液相线代入公式(8),得到固相率 f_s ,再将固相率代入公式(7),就可以得到实际平衡浓度积 Q 。图6~9为相关氮化物、硫化物溶度积曲线。

AlN 的溶度积关系如图6所示。可以看出 Q 和 K 曲线没有交点,且 Q 始终能够高于 K ,这说明实际溶度积高于平衡溶度积,即次过程有 AlN 析出。

此外,从 Q 的变化趋势也可以知道,液相向固相转换过程中,溶质元素Al和N逐渐增高,因此其溶度积也在逐渐增加,从1768 K时的0.023增加到1788 K时的0.029。由于 $Q>K$,AlN在此温度范围内可以析出。

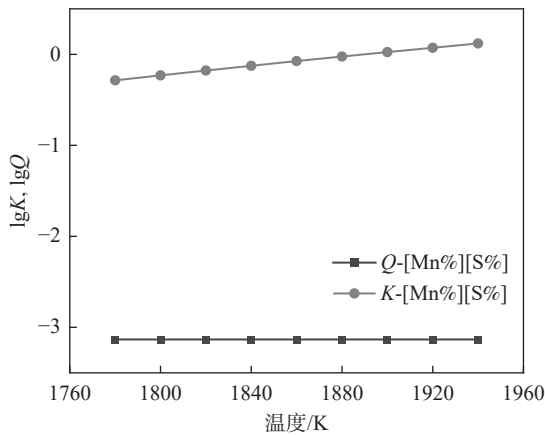


图4 MnS在钢液中的溶度积关系

Fig. 4 Solubility product of MnS in liquid steel

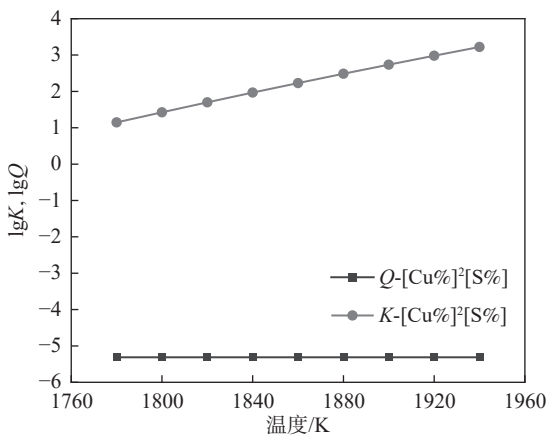


图5 Cu₂S在钢液中溶度积关系

Fig. 5 Solubility product of Cu₂S in liquid steel

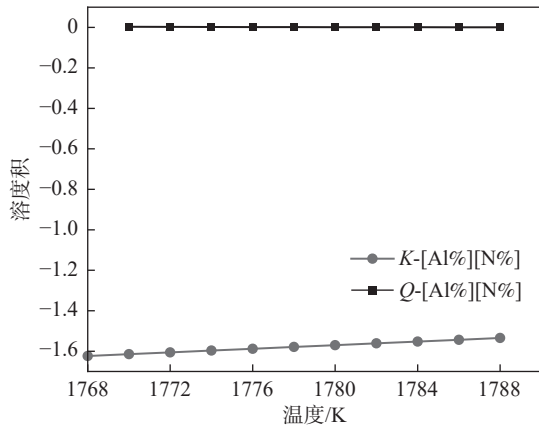


图6 凝固过程中AlN析出溶度积关系

Fig. 6 Relationship of solubility product of AlN precipitation and temperature during solidification process

由图7可知,从1788 K降温到1770 K,在此过程中 Q 和 K 没有交点,但是 Q 始终大于 K ,这表明TiN在1788~1770 K温度范围内是可以析出的。

综上所述,液相线和固相线之间的MnS溶度积关系如图8所示,MnS的 Q 和 K 曲线没有交点,但 Q 始终高于 K ,即MnS在此温度范围内是可以析出的。

同理,液相线和固相线之间的Cu₂S溶度积关系如图9所示,Cu₂S的 Q 和 K 曲线没有交点,且 Q 始终低于 K 值,此种情况下Cu₂S不具备析出热力学条件。

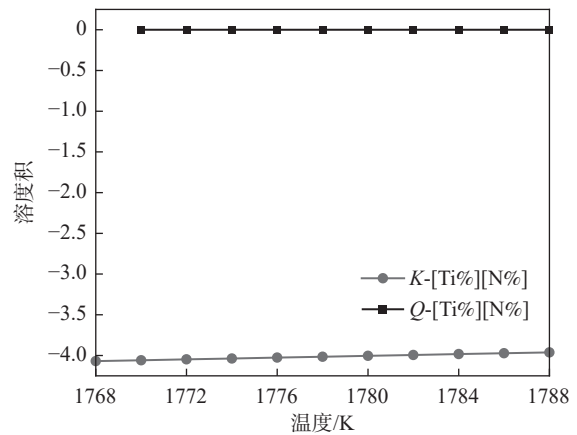


图7 凝固过程中TiN析出溶度积关系

Fig. 7 Relationship of solubility product of TiN precipitation and temperature during solidification process

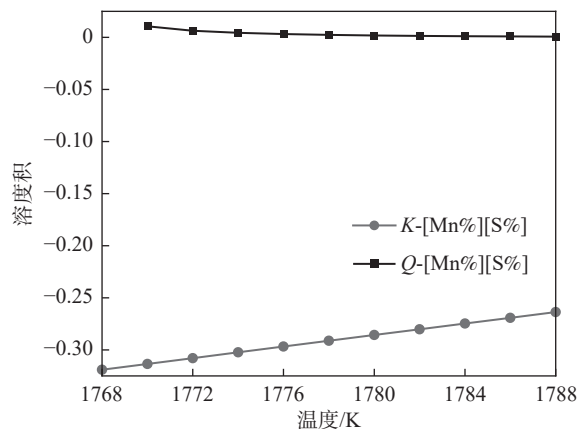


图8 凝固过程中MnS析出溶度积关系

Fig. 8 Relationship of solubility product of MnS precipitation and temperature during solidification process

3.2.2 完全 α 阶段

图10~13为高牌号50ZW350无取向硅钢凝固过程到完全 α 阶段,氮化物和硫化物的析出溶度积关系。由图10可知, K 和 Q 曲线相交点的横坐标

为 1 700 K, 即保持 Q 大于 K 的温度范围必须是 1 700 K 以上, 在此范围内 AlN 可以从凝固过程中析出。而 TiN 的 Q 和 K 曲线相交点横坐标为 1 588 K (见图 11), 也就是 1 588 K 温度范围以上, TiN 是能够从凝固过程中析出的。而 MnS 的 Q 和 K 不相交, 且 Q 数值小于 K (见图 12), 即 MnS 在此温度范围内不可能析出。Cu₂S 的 Q 和 K 曲线相交点的横坐标为 1 420 K (见图 13), 且在温度 1 420 K 以上 Q 大于 K 时, Cu₂S 是可以析出的。

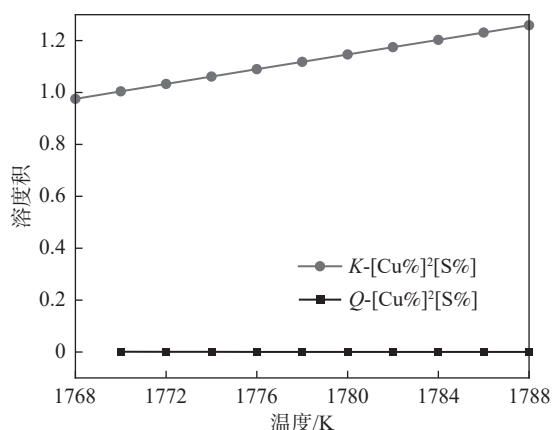


图 9 凝固过程中 Cu₂S 析出溶度积关系
Fig. 9 Relationship of solubility product of Cu₂S precipitation and temperature during solidification process

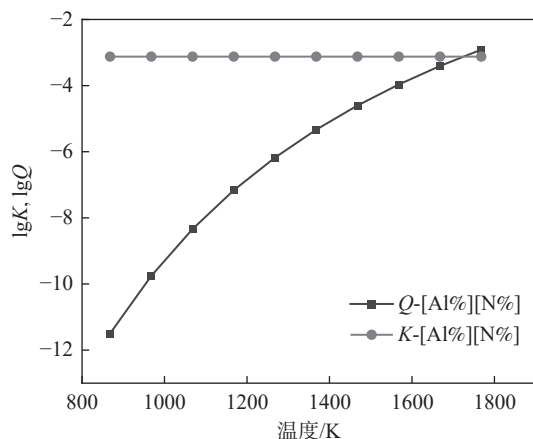


图 10 凝固过程中 AlN 析出溶度积关系
Fig. 10 Relationship of solubility product of AlN precipitation and temperature during solidification process

3.3 实际结果验证

为了证明上述分析的准确性, 仅从热轧板取试样, 经过电解抛光, 并在扫描电镜下观察。图 14 ~ 17 为实际检测到的结果。这也说明了上述分析的可行性。

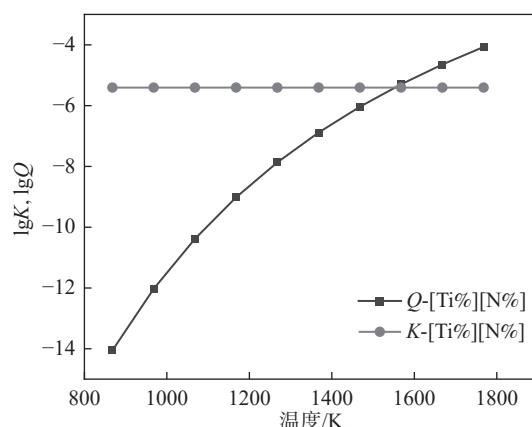


图 11 凝固过程中 TiN 析出溶度积关系
Fig. 11 Relationship of solubility product of TiN precipitation and temperature during solidification process

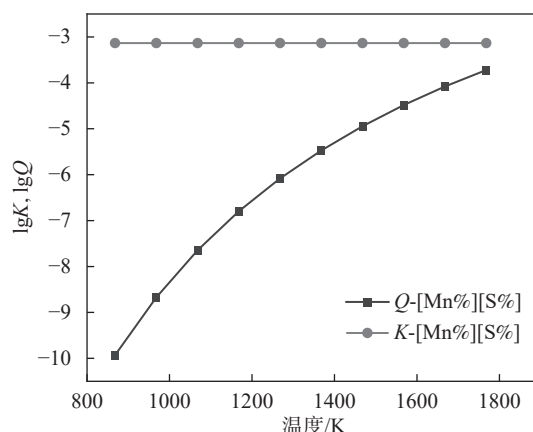


图 12 凝固过程中 MnS 析出溶度积关系
Fig. 12 Relationship of solubility product of MnS precipitation and temperature during solidification process

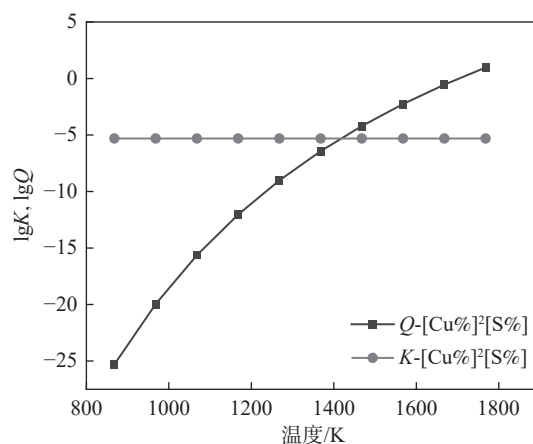


图 13 凝固过程中 Cu₂S 析出溶度积关系
Fig. 13 Relationship of solubility product of Cu₂S precipitation and temperature during solidification process

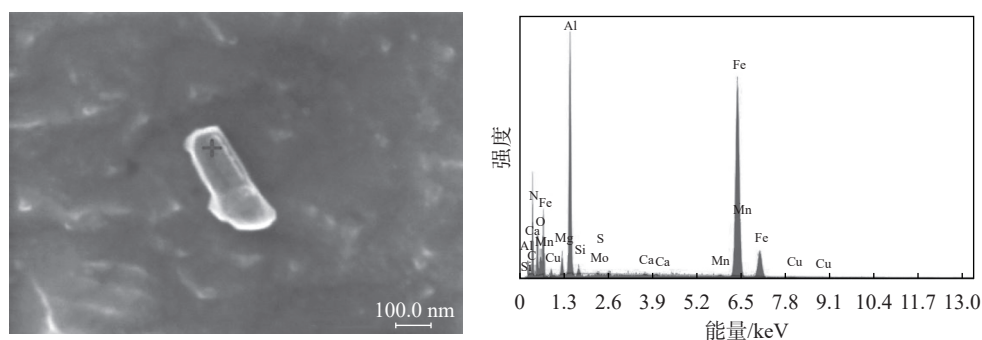


图 14 扫描电镜下的 AlN 析出物
Fig. 14 SEM photos of AlN precipitates

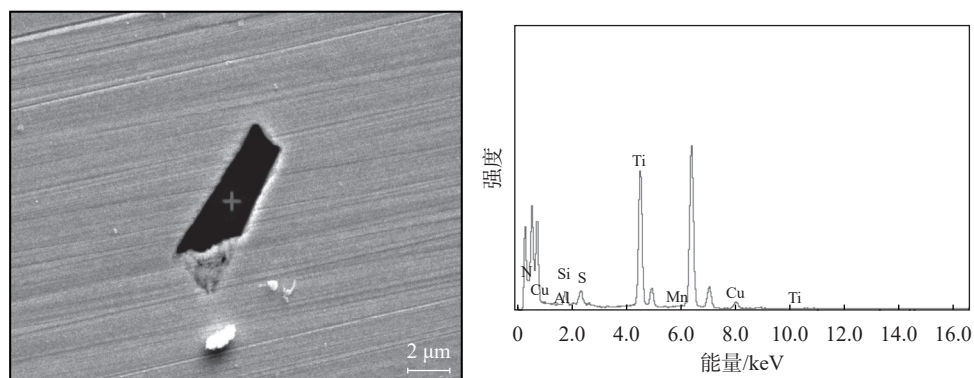


图 15 扫描电镜下的 TiN 析出物
Fig. 15 SEM photos of TiN precipitates

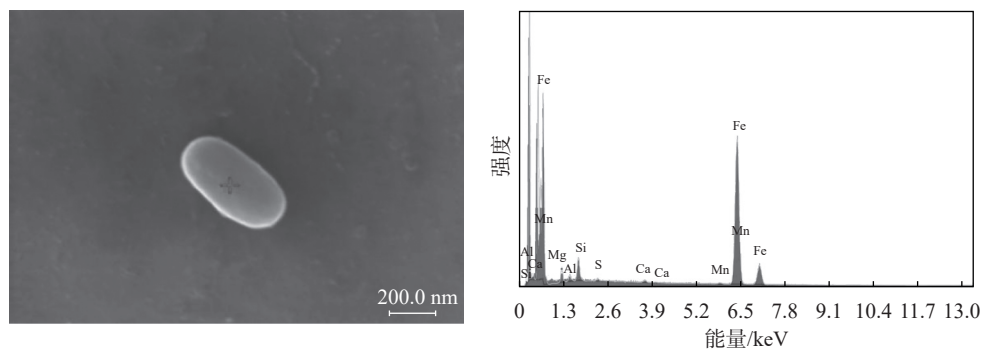


图 16 扫描电镜下的 MnS 析出物
Fig. 16 SEM photos of MnS precipitates

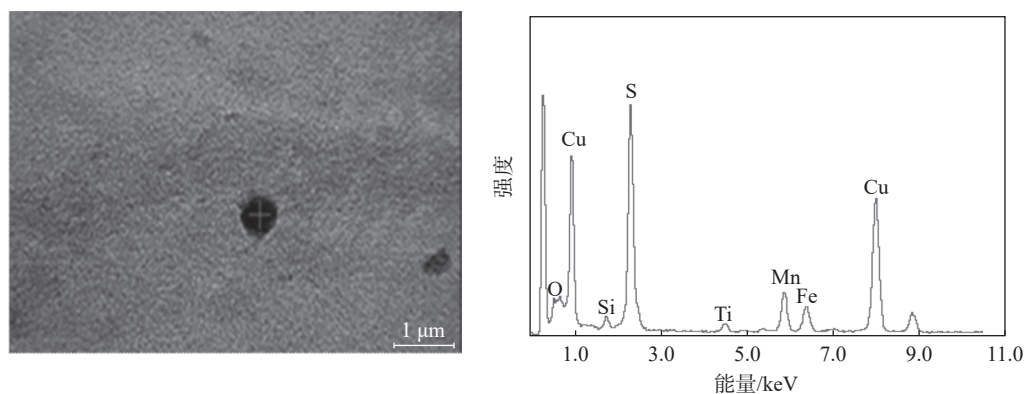


图 17 扫描电镜下的 Cu_2S 析出物
Fig. 17 SEM photos of Cu_2S precipitates

4 结论

1) 在钢液中即液相线温度以上, AlN、TiN、MnS 和 Cu₂S 均不能析出;

2) 在凝固过程中即液相线温度以下, AlN 在 L→ α 阶段以及固相线以下部分温度段析出, 即

1 700 ~ 1 788 K 温度区间可能析出, TiN 在 L→ α 阶段以及固相线以下部分温度段析出, 即 1 588 ~ 1 788 K 温度区间析出, MnS 仅在 L→ α 阶段, 即 1 768 ~ 1 788 K 温度区间析出, Cu₂S 在固相线以下部分温度段, 即 1 420 ~ 1 768 K 温度区间时析出。

参考文献

- [1] Li Wenquan, Gao Zhenyu, Luo Li, *et al.* Elementary analysis on influence of inclusion on magnetic performance of electric steel[J]. *Angang Technology*, 2004 (1): 18-21.
(李文权, 高振宇, 罗理, 等. 夹杂物对电工钢磁性能影响的初步分析[J]. 鞍钢技术, 2004(1): 18-21.)
- [2] Wu Yuan. Characteration of inclusion/precipitate and the effect of sulfide on the microstructure of the high-grade non-oriented silicon steel[D]. Shanghai: Shanghai University, 2017.
(吴媛. 高牌号无取向硅钢中夹杂物/析出物的表征及硫化物对组织影响的研究[D]. 上海: 上海大学, 2017.)
- [3] Wu Derun, Tang Hongle, Li Yuhua, *et al.* Effects of ladle top slag modification treatment on inclusion and electromagnetic properties of non-oriented electrical steels[J]. *Electrical Materials*, 2016(1): 5-16.
(吴德润, 唐洪乐, 李玉华, 等. 钢包顶渣改性对无取向电工钢夹杂物和磁性能的影响[J]. 电工材料, 2016(1): 5-16.)
- [4] Wu Shuang, Fan Lifeng, Mao Yibiao, *et al.* Thermodynamics of sulfide and nitride precipitation in high-grade non-oriented electrical steel[J]. *Metallurgical Collections*, 2009(2): 3-12.
(吴爽, 樊立峰, 毛一标, 等. 高牌号无取向电工钢中硫化物、氮化物析出的热力学分析[J]. 冶金丛刊, 2009(2): 3-12.)
- [5] Li Daizhong. Non-metallic inclusions in steel[M]. Beijing: Science Press, 1983.
(李代钟. 钢中的非金属夹杂物[M]. 北京: 科学出版社, 1983.)
- [6] 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.)
- [7] Boc I. Analysis of inclusion in cold rolled Si-Fe strips[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990, 83: 381-383.
- [8] Darja Steiner Petrovič, Boštjan Arh, Franc Tehovnic, *et al.* Magnesium non-metallic inclusions in non-oriented electrical steel sheets[J]. *ISIJ International*, 2011, 51(12): 2069-2075.
- [9] Wu Shaojie, Wan Yong, Chen Weiqing, *et al.* Examination and study on cleanliness of non-oriented silicon steel XG800WR in 210 t BOF-RH-CC steelmaking process[J]. *Special Steel*, 2011, 32(5): 56-59.
(吴绍杰, 万勇, 陈伟庆, 等. 210 t BOF-RH-CC 炼钢流程无取向硅钢 XG800WR 洁净度的试验研究[J]. 特殊钢, 2011, 32(5): 56-59.)
- [10] Peng Qichun, Qiu Lei, Zou Jian, *et al.* Evolution of inclusions in non-oriented silicon steel W800 in 210 t during production process[J]. *Iron and Steel*, 2015, 50(8): 34-38.
(彭其春, 邱雷, 邹健, 等. 无取向硅钢 W800 生产过程中夹杂物演变规律[J]. 钢铁, 2015, 50(8): 34-38.)
- [11] Lü Xuejun, Zhang Feng, Wang Bo, *et al.* Effects of inclusions on magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. *Special Steel*, 2012(4): 22-25.
(吕学钧, 张峰, 王波, 等. 夹杂物对无取向硅钢磁性能的影响[J]. 特殊钢, 2012(4): 22-25.)

编辑 张继东