稀土在电工钢中的作用及研究进展

任慧平[1,2],吴忠旺[3],金自力[3]

(1. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区新金属材料重点实验室,内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 稀土是提高钢铁材料性能的重要元素,近年来含稀土电工钢的研究取得了一些重要的进展,文章就稀土在电工钢中的作用及研究进展作了评述,分别总结了稀土对无取向硅钢和取向硅钢中的夹杂物、织构、组织和性能等影响规律。电工钢中添加稀土是提高电工钢性能的重要途径之一,是今后电工钢发展的重要方向。

关键词: 稀土; 硅钢; 磁性能; 研究进展
中图分类号: TG142.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2018)05-0001-06
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.05.001

Functions and Research Progresses of Rare Earth in Electrical Steel

Ren Hui-ping[1,2], *Wu Zhong-wang*[3], *Jin Zi-li*[3]

(1. *Inner Mongolia Key Lab for Comprehensive Utilization of Multi-metal Resources of Bayan Obo Iron Mine, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Inner Mongolia Key Lab of New Metal Material, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The rare earths are important elements for improving the properties of iron and steel material. In recent years, there are some important progresses for the researches of electrical steel containing the rare earth. In this paper, the functions and research progresses of rare earth in electrical steel are discussed. The influencing rules of rare earth on inclusions, texture, microstructure and properties of non-oriented silicon steel and oriented silicon steel are summarized respectively. It is one of the important ways to add rare earth into electrical steel for improving its performances, which is the important direction of the development of electrical steel in the future.

Key words: rare earth; silicon steel; magnetic property; research progress

稀土(RE)是元素周期表中镧系元素以及钪和钇这17种元素的总称,钢中添加微量稀土元素能够提高钢的强度、韧性、耐腐蚀性等性能[1-5]。电工钢作为一种高端的钢铁产品,其生产工艺复杂、生产流程长、过程控制严格、技术含量高,电工钢可分为取向硅钢和无取向硅钢。取向硅钢具有单一{110}

收稿日期: 2018-09-03
基金项目: 国家自然科学基金项目(51761033); 内蒙古科技大学创新基金项目(2015QDL23)
作者简介: 任慧平(1963-),男,北京市人,博士,教授,现从事新一代高品质稀土钢应用与产业化开发。

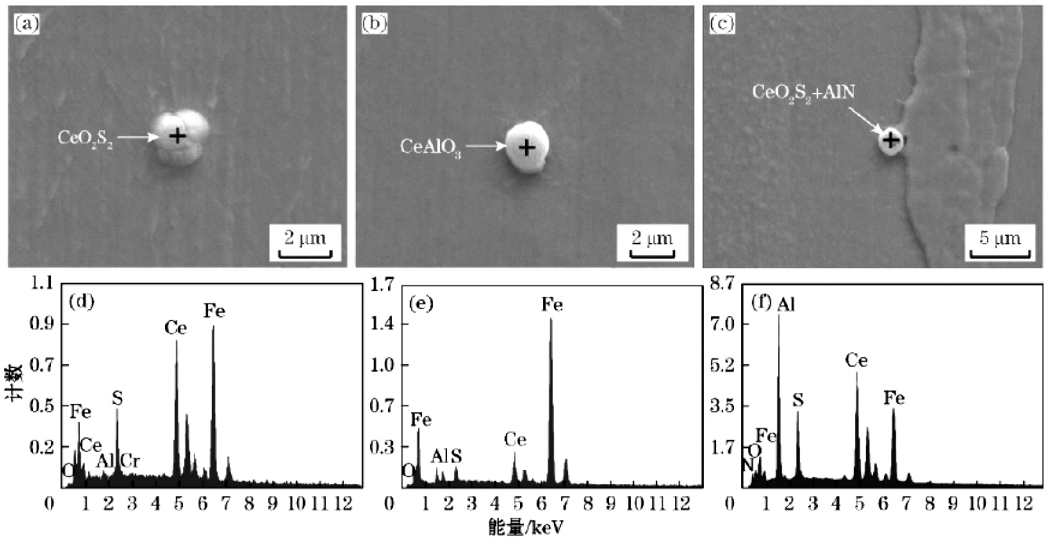
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

<001>织构(即Goss织构),主要用作变压器;无取向硅钢主要用作电机。我国拥有丰富的稀土资源,开发具有高品质的稀土微合金钢是提升钢铁材料性能的重要手段之一[6]。近年来关于稀土元素在电工钢中作用机理方面的研究,国内外学者进行了大量的研究工作,本文主要总结和分析近年来稀土在电工钢中的作用及研究进展。

1 无取向硅钢中的作用及研究进展

1.1 稀土对无取向硅钢夹杂物的影响

无取向硅钢中的夹杂物不仅抑制晶粒长大,促使晶格畸变,还会阻碍磁畴、磁畴壁运动,恶化磁性能,钢中夹杂物尺寸越大、含量越低,成品晶粒尺寸越大,钢片的铁损就越小[7,8]。稀土元素与钢中的硫和氧的亲和力强,生成高熔点的稀土硫化物、硫氧化物和氧化物,稀土化合物生成顺序是$(RE)_xO_y$、$(RE)_2O_2S$和$(RE)_xS_y$,在无取向硅钢中添加稀土元素有显著的脱硫和脱氧的作用,从而起到净化钢液、改变夹杂物形态[9]。李娜等[10]研究了单一稀土Ce对2.9% Si ~0.8% Al无取向硅钢夹杂物变质的影响,适量的Ce显著降低了无取向硅钢中微细夹杂物(小于1 μm)的数量,增加了粗大夹杂物(2 ~5 μm)数量,Ce使AlN、Al_2O_3等夹杂物变性为球状的CeO_2S_2 + AlN、CeS + $CeAlO_3$和CeS + Al_2O_3等复合夹杂物(如图1所示),有效抑制了钢中MnS的析出。张峰等[11,12]通过在RH精炼阶段添加La、Ce混合稀土合金控制无取向硅钢中的夹杂物,当稀土合金添加量在0.6 ~0.9 kg/t时,脱氧和脱硫效果最佳,钢中的夹杂物主要是尺寸相对较大的、近似球形或者椭球形的稀土类夹杂,添加合适的稀土可以有效抑制尺寸相对较小的、不规则的A1N、MnS复合夹杂生成。岳尔斌等[13]在2.9% Si无取向电工钢中加入质量分数为0.005 5%的Ce,不仅能使夹杂物球化,有效变质A1N和Al_2O_3等夹杂,而且明显抑制MnS的析出。在无取向硅钢中添加适量的稀土,可以使细小夹杂物数量减少,粗大夹杂物数量增加,从而减弱了夹杂物对磁性能的危害[14-16]。



(a)、(b) CeO_2S_2;(b)、(e) $CeAlO_3$;(c)、(f) CeO_2S_2 + A1N

图1 Ce的质量分数为0.005 5%钢中稀土夹杂物的典型形貌及能谱

1.2 稀土对无取向硅钢成品晶粒度的影响

稀土在无取向硅钢中可以深度净化钢液、控制细小夹杂物的数量,从而达到控制细小杂物阻碍成品在退火过程中晶粒长大尺寸。在1.15% Si无取向硅钢中添加稀土元素Ce,随着Ce质量分数的增加,无取向硅钢成品晶粒尺寸先增大后减小,当添加质量分数为0.011%的Ce时,成品晶粒尺寸最大[9]。同样在2.9% Si无取向硅钢中添加稀土Ce,随着Ce含量的增加,成品晶粒尺寸也呈现先增大后减小的趋势,但当稀土含量过高,高熔点稀土氧、硫化物形核较多,作为复杂夹杂物形核质点增加了其形核率,从而导致微细稀土夹杂数量的增多,进而

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

抑制晶粒长大[13]。光红兵等[14]研究了稀土含量(0～0.45% RE)对0.5 mm退火的冷轧无取向硅钢成品组织影响,钢中RE含量≤0.020%时,随稀土含量的增加成品晶粒尺寸不断增大,当稀土含量在0.013%～0.020%范围,成品晶粒尺寸达到了最大,为103 μm;当稀土含量>0.030%时,成品晶粒尺寸反而减小为74 μm。

由于抑制成品晶粒长大的能力与夹杂物的体积分数成正比,与夹杂物的平均晶粒半径成反比,因此,微细夹杂物的减少对晶粒长大更有利。吕学钧等[17]通过稀土处理去除无取向硅钢中绝大部分的微细夹杂物(尺寸为0.1～1.0 μm),可以获得粗大的成品晶粒尺寸。

1.3　稀土对无取向硅钢再结晶织构的影响

在无取向电工钢工业生产过程中,一般不易形成明显织构。通常对无取向硅钢来说,织构组分{100}<uvw>、{110}<uvw>有利于硅钢获得良好的各向同性磁性,应尽量增加此类织构,而织构组分{111}<uvw>、{112}<uvw>对其磁性不利应尽量减少。无取向硅钢退火时在夹杂物附近会优先产生许多不同位向的新晶粒晶核,(111)位向的晶粒最快地优先形成,因此随夹杂物增多(111)面不利织构强度变强,稀土加入可以净化钢液、减小夹杂物数量,进而减弱(111)面不利织构强度[18]。

光红兵等[14]研究了稀土含量(0～0.45% RE)对0.5 mm退火的冷轧无取向硅钢织构分布的影响,当稀土含量为0.006%～0.010%时,细小夹杂物数量减少,对磁性有利的{110}<001>、{001}<010>织构组分增强,对磁性不利的{111}面织构组分减少;当稀土含量为0.013%～0.020%时,细小夹杂物数量虽减少,但成品晶粒显著长大,故引起成品{111}面织构组分增强;当稀土含量为0.035%～0.045%时,稀土夹杂物数量明显增多,优先在夹杂物附近形核和长大的{111}{111}取向织构的分布密度增加,有利织构{110}<001>、{001}<010>组分减弱。

罗翔等[19]研究表明对1.2% Si无取向电工钢,随着稀土Ce质量分数的增加,{001}<140>和{110}<115>有利织构强度先增大后减小,{111}<112>不利织构的强度先减小后增大。在1.15% Si无取向电工钢中当添加Ce的质量分数为0.003%时,{110}<001>织构最强[9]。在2.9% Si无取向电工钢中,随着Ce质量分数的增加,织构因子{100}/{111}先增大后减小,当添加质量分数为0.005 5%的Ce时,织构因子达到最大[13]。在1.2% Si－0.4% Al无取向电工钢中,随着Ce含量的增加,钢中有利织构所占比例均先增大后减小,在Ce含量为0.005 1%时,有利织构组分所占的比例最大[16]。

Wan Y等[20]研究表明{001}<110>、{111}<110>和{111}<112>织构强度随稀土La含量增加而增强,当La含量为0.006 6%时,{110}<110>有利织构最强,{112}<110>织构最弱。

师彩娟等[21]研究表明在0.8% Si无取向硅钢中添加0.002%稀土Ce,稀土Ce阻碍了无取向硅钢的再结晶过程,对再结晶织构类型影响不大,整体密度水平下降,不利织构{111}面织构密度水平下降。在0.8% Si无取向硅钢中添加稀土La,利于提高{100}面织构的强度,降低{111}面织构的强度[22]。

1.4　稀土对无取向硅钢磁性能的影响

无取向硅钢的磁性能与钢中的夹杂物和成品晶粒度有关,稀土元素通过夹杂物变性,提高成品晶粒度尺寸,增强成品晶粒中有利织构强度,进而影响无取向硅钢磁性能。

在0.8% Si无取向电工钢中添加0.1%～0.3%混合稀土,钢中的氧和硫含量被降到最低值,同时成品钢板的晶粒尺寸达最大值,成品钢板的磁性和铁损得到改善[23]。

Hou等[9]研究发现,在1.15% Si无取向硅钢中添加稀土元素Ce,随着Ce质量分数的增加,在相同工艺条件下,当Ce含量为0.003%时,无取向电工钢磁感最大、铁损降到最低。

罗翔等[24]采用CSP流程制备了不同含量稀土Ce(质量分数0～0.018%)的1.2% Si无取向硅钢,随着Ce质量分数的增加,磁感先增后减、铁损先减后增,Ce的质量分数为0.005 1%时,钢中的夹杂物数量最少,再结晶晶粒尺寸最大,有利织构最多,磁性能最优。

2　取向硅钢中的作用及研究进展

2.1　稀土对取向硅钢铸态组织和夹杂物的影响

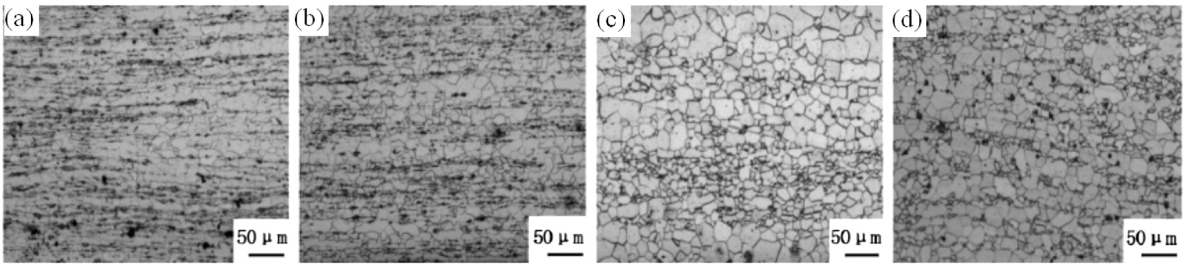
取向硅钢冶炼工艺控制严格,对钢中杂质元素含量要求极低,微量稀土元素不但能够深度脱氧,而且对铸态组织和夹杂物有一定的影响。姚春发等[25]对比了稀土和Al脱氧效果,用稀土脱氧后的元素波动小,凝固组织更细化,铸坯内部气孔缺陷减

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

少，稀土脱氧后铸坯 MnS 夹杂物形状呈球状或近球状，用铝脱氧后 MnS 夹杂呈深黑色长条状，取向硅钢冶炼时用稀土脱氧效果比 Al 脱氧效果更好。这主要是因为稀土元素除了与钢液中氧、硫等元素具有很强的亲和力外，还会在钢液凝固前析出高熔点化合物，呈细小的质点分布在钢液中，从而作为非均质形核中心，提高形核率，降低钢液结晶的过冷度，达到细化凝固组织，减少内部气孔及偏析的效果。

2.2 稀土对取向硅钢初次再结晶组织和织构影响

刘丽珍等[26]研究了稀土 Ce 对取向硅钢初次再结晶组织的影响，随着稀土加入量的增加，纤维状组织逐渐消失，细小晶粒所占比例随之增加（如图2所示）。这主要是由于在冷轧变形过程中，稀土增加了组织的缺陷，提高了储存能，为再结晶的发生提供了能量的供应，同时稀土往往偏聚在奥氏体晶界处，这样既降低了晶界能，减少晶粒长大的驱动力，阻碍了奥氏体晶粒的进一步长大，又可以阻止有害元素在晶界的偏聚，使奥氏体晶粒在高温下得到了充分的细化，初次再结晶退火过程发生在两相区，原有的铁素体在降温过程中因不发生相变保留下来，而得到的细小奥氏体随温度降低发生相变，变成更细小的铁素体，使得室温下组织更加细小，为高温退火过程中 Goss 织构的长大提供便利条件。



（a）原样；（b）20×10^{-6}；（c）50×10^{-6}；（d）210×10^{-6}

图2 不同稀土 Ce 含量取向硅钢初次再结晶组织

取向硅钢冷轧板经脱碳退火发生初次再结晶，形成有利于{110}<001>二次晶核择优长大的初次再结晶织构。由于冷轧后各组分位向的储存能不同，大小依次为{110}>{111}>{112}>{001}，因此{110}<001>位向在脱碳退火时首先发生回复和再结晶，形成潜在的二次再结晶晶核[27]。研究表明，随着稀土 Ce 加入量的增加，初次再结晶的织构密度略有增加，初次再结晶织构主要有{100}<110>、{112}<110>、{111}<110>和{111}<112>等，当稀土加入量为 0.002 0% 时，形成较强的{100}<110>旋转立方织构[28]。

2.3 稀土对取向硅钢抑制剂的影响

取向硅钢通常使用细小弥散的析出物作为“抑制剂”，抑制剂既要通过钉扎作用有效抑制初次再结晶晶粒正常长大，又要在高温时解除钉扎使具有 Goss 位向的晶粒发生异常长大[7]。稀土元素加入取向硅钢中，能够改变夹杂物的大小和形态，进而影响取向硅钢中的抑制剂析出与分布。

在以 Cu_2S 为主要抑制剂的 3.0% 取向硅钢中加入 0.002 5% 稀土 Ce，可以使钢中析出的抑制剂更加弥散、均匀、细小分布（如图3所示），同时在卷取过程中，稀土能有效地抑制了 AlN 的析出，防止了 MnS 的粗化[29]。

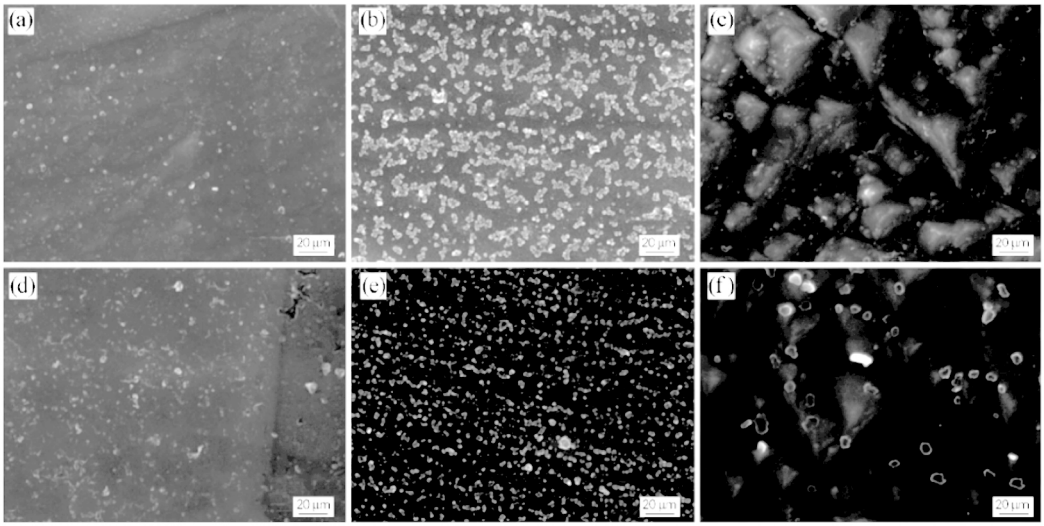
2.4 稀土对取向硅钢高温退火组织与织构的影响

高温退火是取向硅钢获得优良磁性能的重要工艺之一，在高温退火初期抑制剂通过钉扎作用强烈抑制初次再结晶晶粒的正常长大，随着高温退火温度继续升高，抑制剂将发生粗化和固溶，逐渐消弱抑制剂的抑制力，同时具有{110}<001>位向晶粒将摆脱钉扎而发生二次再结晶异常长大，最后形成单一取向的{110}<001>织构[30,31]。

刘瑞祥[32]研究了不同 Ce 含量对 3.0% 取向硅钢二次再结晶的影响，Ce 含量 0.000 5% 的取向硅钢在 900 ℃ 开始发生二次再结晶，Ce 含量 0.001 7% 的取向硅钢在 950 ℃ 开始发生二次再结晶，在高温退火的升温过程中，并且随着稀土加入量的增多，高斯织构与{111}<112>织构的强度减弱，说明稀土 Ce 推迟二次再结晶的发生。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高鹏越等[33]研究表明在取向硅钢中添加微量的稀土 Ce 元素，有利于高温退火过程中形成尺寸较大的二次再结晶晶粒，同时有利于提高高温退火后取向硅钢整体的织构密度水平。杨劼[34]等研究也表明稀土 Ce 的添加，可以增加取向硅钢二次再结晶组织的晶粒尺寸，有利于高温退火后高斯织构的形成。



(a，d) 热轧板；(b，e) 卷取板；(c，f) 常化板

图 3　含稀土(a ~ c) 和不含稀土(d ~ f) 取向硅钢不同阶段抑制剂的分布

3　结论

(1) 在无取向硅钢中添加微量的稀土元素，可以粗化钢中夹杂物，使微细夹杂物减少，减小对无取向硅钢退火过程中晶粒的钉扎，获得更多的有利织构，提高无取向硅钢的磁性能。

(2) 在取向硅钢中添加微量的稀土元素，有利于获得更加细小、均匀分布的抑制剂，推迟取向硅钢二次再结晶的发生。

(3) 我国稀土资源丰富，开发具有高品质的稀土电工钢将是电工钢发展的重要方向。

参　考　文　献

[1] 朱健，黄海友，谢建新. 近年稀土钢研究进展与加速研发新思路[J]. 钢铁研究学报，2017，29(07)：513 - 529.

[2] Xing X，Han Z，Wang H，et al. Electrochemical corrosion resistance of CeO_2 - Cr/Ti coatings on 304 stainless steel via pack cementation[J]. Journal of Rare Earths，2015，33(10)：1 122 - 1 128.

[3] Sun Z，Zhang C S，Yan M F. Microstructure and mechanical properties of M50NiL steel plasma nitrocarburized with and without rare earths addition[J]. Materials & Design，2014，55(2)：128 - 136.

[4] Ahn J H，Jung H D，Im J H，et al. Influence of the addition of gadolinium on the microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel[J]. Materials Science and Engineering：A，2016，658(A)：255 - 262.

[5] Song S，Sun H，Wang M. Effect of rare earth cerium on brittleness of simulated welding heat - affected zones in a reactor pressure vessel steel[J]. Journal of Rare Earths，2015，33(11)：1 204 - 1 211.

[6] 程建忠，车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土，2010，31(02)：65 - 69.

[7] Jerkins K，Lindenmo M. Precipitates in electrical steels[J]. J Magn Magn Mater，2008，320(20)：2 423 - 2 429.

[8] Yashiki H，Kaneko T. Effects oI Mn and S on the grain growth and texture in cold rolled 0.5% Si steel[J]. ISIJ International，1990

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(4): 325 – 330.

[9] 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.

[10] 李娜, 陆勤阳, 王永强, 等. Ce 对 2.9% Si – 0.8% Al 无取向硅钢夹杂物变质的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(7): 570 – 576.

[11] 张峰, 吕学钧, 王波, 等. 稀土处理无取向硅钢中夹杂物的控制 [J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(3): 46 – 50.

[12] 张峰, 李光强, 朱诚意. 稀土处理无取向硅钢中的夹杂物与电磁性能变化 [J]. 功能材料, 2013, 44(7): 1 029 – 1 033.

[13] 岳尔斌, 李娜. 稀土铈对 2.9% Si 无取向硅钢磁性能的影响 [J]. 钢铁, 2014, 49(12): 65 – 70.

[14] 光红兵, 张文康, 辛宪诚, 等. 稀土对冷轧无取向电工钢成品组织和磁性能的影响 [J]. 特殊钢, 2012, 33(2): 58 – 61.

[15] Hou C K. Eflect of hot band annealing temperature on the magnetic properties of low – carbon electrical steels [J]. ISIJ International, 1996, 36 (5): 563 – 571.

[16] 李娜, 项利, 仇圣桃. 铈对 1.2% Si – 0.4% Al 无取向电工钢织构和磁性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2016, 37(6): 89 – 94.

[17] 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, 33(4): 22 – 25.

[18] 毛荣松. 无取向 3% Si 钢中加稀土的研究 [J]. 钢铁研究, 1985(4): 7 – 13.

[19] 罗翔, 项利, 仇圣桃, 等. 稀土铈含量对 1.2% Si 无取向电工钢组织、织构及磁性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2014, 38(1): 6 – 10.

[20] Wan Y, Chen W Q, Wu S J. Effect of lanthanum content on microstructure and magnetic properties of non – oriented electrical steels [J]. Rare Earths, 2013, 31(7): 727 – 733.

[21] 师彩娟, 任慧平, 金自力, 等. 铈对无取向硅钢再结晶组织及织构的影响 [J]. 稀土, 2015, 36(2): 78 – 81.

[22] 师彩娟, 任慧平, 金自力, 等. 镧含量对无取向硅钢板常化处理后成品组织及织构的影响 [J]. 金属热处理, 2016, 41(1): 135 – 138.

[23] 刘海明, 高力. 稀土金属在无取向硅钢中的作用 [J]. 钢铁, 1987(11): 41 – 45.

[24] 罗翔. 铈在 50W470 高效无取向电工钢中的应用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.

[25] 姚春发, 王建华, 王慧敏, 等. Al 与 RE 脱氧对取向硅钢铸态组织的影响 [J]. 上海金属, 2012, 34(3): 13 – 16.

[26] 刘丽珍, 金自力, 任慧平, 等. 稀土对取向硅钢初次再结晶组织及织构的影响 [J]. 稀土, 2015, 36(6): 1 – 6.

[27] Jae young Park, Kyu seok han, Jong soo woo, et al. Infl uence of primary annealing condition on texture development in grain oriented electrical steels [J]. Acta Materialia, 2002, 50(7): 1 825 – 1 834.

[28] 刘丽珍. 稀土对取向硅钢组织及织构演变规律的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.

[29] 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.

[30] Morawiec A. On abnormal growth of Goss grains in grain – oriented silicon steel [J]. Scripta Materialia, 2011, 64(5): 466 – 469.

[31] Liu G T, Liu Z Q, Yang P, et al. Correlation between Primary and Secondary Recrystallization Texture Components in Low – temperature Reheated Grain – oriented Silicon Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2016, 23(11): 1 234 – 1 242.

[32] 刘瑞祥. 稀土及脱碳工艺对取向硅钢高温退火组织演变的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2018.

[33] 高鹏越, 任慧平, 金自力, 等. Ce 对取向硅钢高温退火组织及织构的影响 [J]. 稀土, 2015, 36(1): 59 – 63.

[34] 杨劼, 任慧平, 金自力, 等. Ce 微合金化对取向硅钢高温退火组织和织构的影响 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2017, 36(1): 5 – 8.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net