PCVD 法制备 Fe-6.5%Si 高硅钢片的工艺研究

周磊，潘应君，徐超，彭骏松，张改璐
（武汉科技大学，武汉 430081）

［摘　要］　为制备 Fe-6.5%Si 高硅钢片，先利用 PCVD 技术在 0.2 mm 厚的纯铁片表面沉积硅，再进行高温扩散。通过正交实验分析了沉积硅的工艺参数对表层硅含量的影响，并研究了扩散参数对截面硅含量分布的影响。结果表明：以 10% SiH_4+90% Ar 作为渗源气，在 500 ℃下沉积 20 min，所得样品的表层硅含量高达 40.5%；然后在工业纯氢气的保护下，于 1050 ℃保温 60 min，可获得满足要求的 Fe-6.5%Si 高硅钢片。

［关键词］　PCVD；6.5%Si 硅钢片；渗硅；扩散处理
［中图分类号］TG174.444　　［文献标识码］A　　［文章编号］1001-3660(2013)03-0088-03

Study on Fe-6.5%Si Steel Slice Prepared by PCVD

ZHOU Lei, PAN Ying-jun, XU Chao, PENG Jun-song, ZHANG Gai-lu
(Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

[**Abstract**]　Fe-6.5%Si high silicon steel sheet was available after silicon was deposited on the surface of plain pure steel sheet with 0.2 mm heavy through PCVD, then treated at a high temperature. Analyzed the impact of deposition process parameters on the surface of the silicon content by orthogonal test, the relationship between diffusion parameters and the cross-sectional distribution of silicon content was studied. The results show that 40.5% of the surface silicon is obtained by the 10% SiH_4 and 90% Ar as the seepage source, 500 ℃ deposition for 20 min. Meeting the requirements of Fe-6.5%Si high silicon steel sheet is obtained in the protection of industrial pure H_2 at 1050 ℃ insulating for 60 min.

[**Key words**]　PCVD; 6.5%Si steel sheet; siliconizing; diffusion treatment

硅钢片俗称电工钢板，作为一种重要的磁性材料，在电力和电子行业得到广泛的应用，主要用来制造发电机、电动机、变压器、互感器、继电器等电器仪表[1]。硅钢片的特性(如电阻率和铁损)与硅含量息息相关，从低噪音、低铁损的角度出发，硅含量 6.5%(以质量分数计，全文同)的高硅钢片是理想的铁芯材料[2—3]。但是硅含量高，硅钢片的延展性就低，这会使得后期加工过程遭遇诸多瓶颈，也就限制了 Fe-6.5%Si 高硅钢的进一步广泛应用[4—6]。

关于 Fe-6.5%Si 高硅钢，人们先后研究了传统轧制工艺、快速凝固工艺、薄膜生产工艺、CVD 工艺、DPR 工艺及熔盐电沉积工艺等[7]。各工艺在原理和效果上不尽相同，也各有弊端。传统轧制工艺的过程十分复杂，需要大量附加处理的配合[8]；快速凝固工艺生产出的薄带，在尺寸和形状方面距离大规模应用相差甚远；薄膜生产工艺获得的薄膜稳定性有所欠缺；CVD 工艺沉积温度高，能耗大，对环境的污染严重[7]；DPR 工艺制备的高硅钢磁性能不佳，应用受限制；熔盐电沉积工艺中，配制试剂的工艺操作比较麻烦，且熔体毒性大，效率偏低[9]。PCVD 技术具有沉积温度低，沉积速率快，绕镀性好，薄膜与基体结合强度高，设备操作维护简单等优点，并且调节工艺参数方便灵活。本文采用 PCVD 的方法，首先使硅元素在纯铁片表面沉积，形成由表及里硅含量逐渐降低的较薄过渡梯度层，然后在较高温度下，使过渡层中的硅元素由浅入深向基体内部扩散，最终成功制备 Fe-6.5%Si 薄片。

1　实验

基体材料为 30 mm×80 mm×0.2 mm 的纯铁片(纯度高于 99%)。制样所用设备为 PCVD-11 等离子体化学气相沉积炉和 JZ 真空退火炉，渗硅源为氩气(纯度 99.99%)稀释的多晶硅级高纯 SiH_4(纯度 99.999%)。先将基材浸入丙酮中，用超声波清洗机清洗约 15～20

［收稿日期］2012-12-15；［修回日期］2013-01-15
［作者简介］周磊(1987—)，男，武汉人，硕士生，主攻表面改性。
［通信作者］潘应君(1965—)，男，武汉人，教授，博士生导师，主要研究方向为材料表面工程以及复合材料。

min,以除油,然后用酒精冲洗并用吹风机吹干,放入干燥皿中备用。将预处理后的基材放入沉积炉中,抽真空至 10 ~ 20 Pa 并升温,当达到沉积温度时,通入一定浓度的渗源气体,在该温度恒温反应一定时间,取出后,放入 JZ 高真空烧结炉中进行高温短时间扩散退火。

借助 AFM-N9451A 原子力显微镜观察试样的表面形貌,采用 NOVA NAND-400 场发射电镜对试样表层及截面的硅含量进行测定。

2　结果及分析

2.1　沉积工艺

以沉积温度、沉积时间和渗源气体浓度(以体积分数计)为控制因素,采用三因素三水平的正交实验考察各因素对表层硅含量的影响,实验方案及结果见表 1。

表 1　正交实验方案及结果

Tab. 1 Scheme and result of orthogonal test

编号	沉积温度(因素 A)/℃	沉积时间(因素 B)/min	渗源气体浓度(因素 C)/%	表层硅含量/%
1	450(1)	10(1)	10(1)	25.8
2	500(2)	20(2)	10(1)	40.5
3	550(3)	30(3)	10(1)	12.8
4	450(1)	20(2)	20(2)	29.2
5	500(2)	30(3)	20(2)	31.4
6	550(3)	10(1)	20(2)	17.7
7	450(1)	30(3)	30(3)	23.5
8	500(2)	10(1)	30(3)	22.8
9	550(3)	20(2)	30(3)	18.3
K_1/%	78.5	66.3	79.1	
K_2/%	94.7	88.0	78.3	
K_3/%	48.8	67.7	64.6	
k_1/%	26.1	22.1	26.4	
k_2/%	31.6	29.3	26.1	
k_3/%	16.3	22.6	21.5	
R/%	15.3	7.2	4.9	

根据表 1 中极差 R 的大小可知,各因素对表层硅含量的影响由大到小依次为 A>B>C,即沉积温度对样品表层硅含量的影响最为显著,沉积时间次之,渗源气体浓度的影响最小。各因素的最佳搭配为 A2B2C1,即最佳工艺条件为:以 10% SiH_4+90% Ar 作为渗源气,在 500 ℃沉积 20 min。这也是制备样品 2 的工艺参数,所得样品的表层硅含量高达 40.5%。

样品 2 表层的原子力显微镜照片见图 1。由图 1 可以看出,表层为细小致密的颗粒状化合物,可能为 Fe-Si 金属键化合物,且有非晶态出现。同时,样品表面形貌存在一定的起伏现象,表明样品表面成分不均匀,并存在一定的内应力,所以必须进行后续的高温快速退火处理,达到消除应力、均匀表面成分的目的。

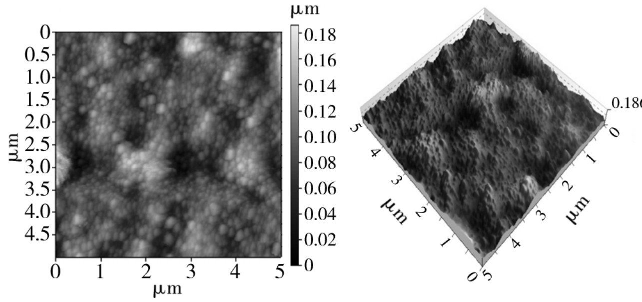

图 1　样品 2 表层的原子力显微镜照片

Fig. 1 AFM micrograph of the surface of No. 2

鉴于沉积温度对沉积硅影响最为显著,进一步分析了沉积温度与表层硅含量之间的关系。如表 1 数据所示,随着沉积温度从 450 ℃升高至 550 ℃,表层硅含量先增加,达到一定程度后降低。通过研究等离子体中各个粒子与基体表面之间复杂的相互作用,可以找出这种现象产生的根本原因。基体表面的硅沉积过程可概括为反应式:

$$\mathrm{Si+Fe} \underset{\text{溅射}}{\overset{\text{沉积}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{FeSi}$$

该反应为可逆反应,当温度较低时,平衡朝正反应方向移动;当温度较高时,平衡朝负反应方向移动。随着温度升高,粒子的能量增大,粒子运动速度也随之加快,则粒子能够注入基体的更深层,带电粒子的扩散系数增大,同时各粒子之间或粒子与基体的碰撞次数也增加,使得其迁移速度增大,从而 PCVD 过程的沉积速率增大;但温度升高的同时,阴极试样表面的反应生成物 FeSi 溅射速度也加快,在等离子体气氛中重新分解。所以,只有当这个反应达到某一平衡状态且正反应速率大于负反应速率时,才能获得较高的表层硅含量。

2.2　扩散工艺

依据菲克第二定律方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

由于本实验属于小范围内扩散,为了数字处理简便,假设 D 与浓度无关,所以得到扩散方程:

$$C/C_m=\mathrm{e}^{-\pi^2 Dt/l^2} \tag{2}$$

由(2)式可见,扩散系数 D 与时间 t 是影响扩散过程的两个变量。扩散系数的公式为:

$$D=D_0\mathrm{e}^{-Q/(RT)} \tag{3}$$

式中:D_0 为扩散常数;Q 为扩散激活能。由此可知,凡是对 D 有影响的因素都会影响扩散过程,而 D 与温度呈指数关系,可见温度对于扩散过程的影响很大。因此确定扩散工艺的制定主要涉及温度与时间两

个变量。选取表层硅含量最高的 2 号样品,在工业纯氢气的保护下,进行不同条件下的扩散处理,处理后样品截面硅含量的分布如图 2 所示。

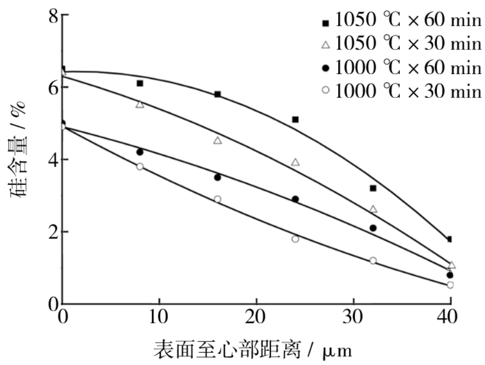

图 2 样品截面硅含量的分布

Fig. 2 The distribution of the silicon content on samples cross-section

由图 2 可知,在工业纯氢气的保护下,采用不同条件进行渗硅退火处理后,硅元素在试样中存在不同程度的扩散,但都是离表面越远,硅含量越低。扩散温度相同的试样,表面的硅含量基本一致,但由于扩散时间不同,硅含量由表及里的降低趋势也有所不同,扩散保温时间越长,硅钢表面至心部的硅含量降低趋势越小。这表明随着扩散时间的延长,硅钢整体的硅含量均匀化程度越高。此外,当扩散时间一致时,温度越高,扩散进入到钢中的硅元素越多。结合实验要求,即表层的硅含量达到 6.5%,而心部硅含量较低,以保证材料有较好的力学性能,同时由表及里存在一过渡层有较为平缓递减的硅含量分布,确定最佳扩散工艺为:在工业纯氢气的保护下,于 1050 ℃保温 60 min。

3 结论

1) PCVD 处理时,温度对样品表层硅含量的影响最为显著。随着温度升高,表层硅含量先增加,达到一定程度后降低。最佳工艺参数为:以 10% SiH_4 +90% Ar 作为渗源气,在 500 ℃下沉积 20 min。

2) 在工业纯氢气的保护下,于 1050 ℃保温 60 min,可获得满足要求的 Fe-6.5% Si 高硅钢薄片。

[参 考 文 献]

[1] 杨劲松,谢建新,周成. 6.5% Si 高硅钢的制备工艺及发展前景[J]. 功能材料,2003,34(3):244.

[2] 董丹阳. 钢的激光辅助渗硅过程与组织性能[D]. 沈阳:东北大学,2007.

[3] 王东,王春霖. 6.5% Si 电工钢的特性及应用[J]. 南方金属,2009,6(3):26—29.

[4] 王蕾,周树清,陈大凯. PCVD 法渗 Si 的研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2000,23(3):245.

[5] 游涛,黄璞,冯大军,等. 扩散工艺对 6.5% WtSi 高硅钢性能的影响[J]. 武汉工程职业技术学院学报,2005,17(3):3.

[6] 吴润,陈大凯,夏先平,等. 高硅钢的 PCVD 制造工艺及其电磁性能[J]. 钢铁研究学报,1997,9(4):42—45.

[7] 李慧,李运刚,梁精龙. 6.5% Si 硅钢片制备技术的进展[J]. 特殊钢,2008,29(6):23.

[8] 郑锋,张巧云. 6.5% Si 钢的制备工艺[J]. 特钢技术,2011,17(2):5—7.

[9] 蔡宗英. 熔盐电沉积法制备 Fe-6.5wt% Si 薄板研究[D]. 唐山:河北理工学院,2003.