

CVD 法制备 6.5%Si 硅钢过程中的微观结构 对硅扩散的影响研究

徐洲, 陈建钧, 叶东东, 印长东, 秦宗慧, 张琦刚

(华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘要: **目的** 研究渗硅过程中的晶界占比对渗硅质量的影响, 从而探究出制备 6.5%Si 硅钢的合理工艺。**方法** 通过 CVD 法, 利用真空管式炉制备 6.5%Si 硅钢。通过高温金相实验探究温度对晶粒尺寸的影响, 利用高温与常温下的金相实验、扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 分别统计平均晶粒尺寸、平均晶界宽度和扩散方向上晶粒内部与晶界上的硅含量, 再利用 MATLAB 和 Abaqus 软件求解扩散系数和模拟分析微观渗硅。**结果** 1200 °C 下反应 60 s, 再扩散至 140 s 时, 平均晶粒尺寸为 140.45 μm, 平均晶界宽度为 76.31 nm, 由实验数据计算得到的晶粒内部扩散系数为 9.026×10^{-6} mm²/s, 晶界扩散系数为 2.924×10^{-3} mm²/s, 晶界占比为 0.163%。**结论** 晶界会影响渗硅扩散的速率与时间, 晶界占总体积的比例越高, 硅扩散越快, 但相同时间内扩散越不均匀, 导致硅钢片塑性下降。

关键词: 6.5%Si 硅钢; 高温金相; 微观结构; 扩散系数; 三维 Voronoi 模型; Abaqus 有限元

中图分类号: TG113.1; O242.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0247-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.025

Research on Effect of Microstructure on Silicon Diffusion in the Process of Preparing 6.5%Si Silicon Steel by CVD Method

XU Zhou, CHEN Jian-jun, YE Dong-dong, YIN Chang-dong, QIN Zong-hui, ZHANG Qi-gang

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the influence of the proportion of grain boundaries in the siliconizing process on the siliconizing quality, so as to explore a reasonable process for preparing 6.5% Si silicon steel. through the preparation of 6.5% Si silicon steel by CVD method, this paper utilizes a vacuum tube furnace to prepare 6.5% Si silicon steel, utilizes high-temperature metallographic experiments to investigate the effect of temperature on grain size, respectively utilizes metallographic experiments, scanning electron microscopy (SEM), and energy spectroscopy (EDS) to count the average grain size, average grain boundary width, and silicon mass fraction in the grain and the grain boundary along the diffusion direction, and then utilizes MATLAB and Abaqus software to solve diffusion coefficients and perform microscopic silicon infiltration simulation analysis. The result indicate that the average grain size is 140.45 μm, and the average grain boundary width is

收稿日期: 2020-01-07; 修订日期: 2020-05-20

Received: 2020-01-07; Revised: 2020-05-20

作者简介: 徐洲 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为 6.5%Si 硅钢制备工艺参数及其塑性性能。

Biography: XU Zhou (1994—), Male, Master, Research focus: the process parameters and plastic properties of 6.5%Si silicon steel.

通讯作者: 陈建钧 (1977—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料损伤与断裂理论。邮箱: jjchen@ecust.edu.cn

Corresponding author: CHEN Jian-jun (1977—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: theoretical study on the damage and fracture of metallic materials. E-mail: jjchen@ecust.edu.cn

引文格式: 徐洲, 陈建钧, 叶东东, 等. CVD 法制备 6.5%Si 硅钢过程中的微观结构对硅扩散的影响研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 247-254.

XU Zhou, CHEN Jian-jun, YE Dong-dong, et al. Research on effect of microstructure on silicon diffusion in the process of preparing 6.5%Si silicon steel by CVD method[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 247-254.

76.31 nm when reacted for 60 s and diffused for 140 s at 1200 °C. The internal diffusion coefficient calculated from the experimental data is $9.026 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$, the grain boundary diffusion coefficient is $2.924 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$, and the proportion of grain boundaries is 0.163%. Therefore, it can be concluded that the grain boundaries will affect the rate and time of silicon diffusion. The higher the proportion of grain boundaries in the total volume is, the faster the silicon diffusion will be, but the more uneven the diffusion is within the same time, thus resulting in a decrease in the plasticity of the silicon steel sheet.

KEY WORDS: 6.5%Si silicon steel; high temperature metallography; microstructure; diffusion coefficient; three-dimensional Voronoi model; Abaqus finite element

随着我国科技与经济的发展和能源清洁化与高效化利用越来越受到重视,硅钢作为一种优良的软磁材料而被大量用于电机与变压器中,但低硅钢中存在的铁损问题随着用电总量的增加而变得日益突出^[1-3]。国内外研究人员对此展开了大量的研究,其中高频化是解决电容量加剧与能源损耗问题的有效手段。虽然高频化能够减小铁芯,从而节省材料,并且有效地提高传输效率,但高频化会使作为铁芯材料的硅钢的铁损呈指数级增加,造成更多的电能损耗^[4]。因此,高频化已不能作为解决能源损耗问题的最优方法,需要寻找性能更优的材料。研究表明,当硅钢中的硅含量(以质量分数计)达到 6.5%时,硅钢的磁致伸缩接近零,铁损值最低,导磁率最大。硅钢的直流磁致伸缩、铁损和最大导磁率随硅含量的变化趋势如图 1 所示,从图中可以看出,6.5%Si 的性能最佳,说明其是一种前景广阔的软磁材料^[5-9]。虽然硅含量增加会提升硅钢的磁性能,但硅钢的可加工性能变差,导致普通轧制法无法生产 6.5%Si 硅钢,需要探索新工艺来制备高硅钢^[10-11]。

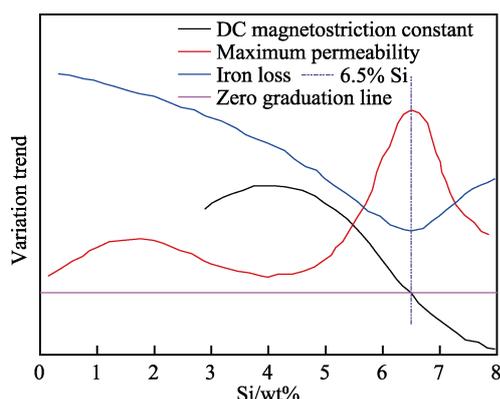


图 1 不同硅含量下硅钢性能曲线图

Fig.1 Performance curves of silicon steels with different silicon contents

制备 6.5%Si 硅钢的方法有很多,比如特殊轧制法、快速凝固法、熔盐电沉积法、喷射成形法、化学气相沉积法等^[12-17]。据公开的文献报道,目前,全球范围内仅有日本用化学气相沉积法(CVD法)实现了工业化生产,因此本文选用CVD法来制备6.5%Si硅钢^[18]。日本JFE公司对CVD法制备6.5%Si硅钢的相关工艺参数保密,国内在CVD法制备6.5%Si硅钢

领域的研究尚处于空白,并且国内外鲜有文献报道,所以需要自行探究其中的制备工艺,其中微观结构对硅扩散行为的影响是需要关注的问题,也是本文研究的重点。

化学气相沉积法是利用气态或蒸气态的物质在气相或气固界面上发生反应,生成固态沉积物。本文是利用水浴锅加热 SiCl_4 , 气化后,用高纯氮将其带入管式炉中与低硅钢钢板发生反应。

本课题组先前的主要研究如下:1)总结了制备6.5%Si硅钢的工艺过程,主要探索了温度及扩散时间对渗硅的影响^[19]和渗硅剂添加方式对渗硅速率的影响^[20]并研究了该工艺对6.5%Si硅钢脆性的影响^[21]。2)研究了CVD法制备6.5%Si硅钢过程中产生的Kirkendall孔洞及其防治措施,但由于CVD法实验条件的严苛性,前人的工作中未对扩散过程进行研究,制备的6.5%Si硅钢的质量很不稳定。3)研究了硅在高温中的扩散行为及在特殊形态的晶粒晶界(柱状晶)中的扩散,但与实际存在较大偏差,不能够用于指导6.5%Si硅钢的制备^[22-23]。

Zhang^[24]和 BRASS^[25]的研究表明,晶界在扩散中起到了重要作用,因此本文主要研究微观结构中的晶界对扩散的影响。本文基于前人的工作,用CVD法制备出高硅钢片,推算出扩散过程中的晶界与晶粒扩散的扩散系数,基于三维Voronoi^[26]模型进行渗硅扩散的微观仿真研究,再用此仿真结果反推实验工艺参数,对实际制备生产6.5%Si硅钢具有一定的指导意义。

1 实验和仿真

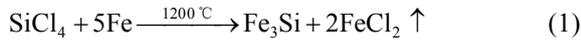
1.1 实验

1.1.1 CVD法制备6.5%Si硅钢

本实验中的试样原材料为含硅3.1%(以质量分数计)的低硅钢板,剪裁后的试样尺寸为100 mm×30 mm×0.3 mm,用1000~3000目的砂纸对试样上下表面进行打磨,使试样表面平整。打磨完成后,用5%稀盐酸无水乙醇溶液擦洗,去除表面明显的铁锈以及污渍后,迅速吹干,防止硅钢板氧化。最后,对处理完成的试样进行称量并记录。

初步处理完成后,将试样放入管式炉中,在高纯

氮 (99.999%) 保护气氛中进行 CVD 渗硅, 试样在 1200 °C、气氛中 Si 约为 13.3% 时, 反应 60 s、扩散 140 s 后, 用吹氮气的方式快速冷却, 制备得到 6.5%Si 硅钢, 反应方程见式(1)。根据反应方程式, 反应中由于 Fe 原子的损失, 硅钢板会有一些的质量损失, 根据方程(1), 可用损失的质量计算出硅钢中的硅含量, 计算公式见式(2)。



$$C_{\text{Si}} = (0.36696m_0 - 0.33596m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为反应前钢板质量, m_1 为反应后钢板质量, C_{Si} 为硅钢中硅的质量分数。

1.1.2 金相实验

采取金相法来测量晶粒尺寸与晶界厚度, 金相实验涉及到高温金相实验与常温金相实验, 腐蚀液采用 2%硝酸无水乙醇溶液。CVD 法制备 6.5%Si 硅钢需要在高温且无氧的环境中进行, 实验过程中, 无法将试样取出并观察具体的微观结构, 本实验主要探究温度对晶粒尺寸的影响。高温金相实验的设备型号为 DM 4000, 试样材料为普通碳钢, 升温过程中, 在显微镜下实时观测碳钢微观结构的变化, 并在 870 °C 下保温 30 min, 观察高温下的微观结构。常温金相实验的试样材料有两种: 一种是在高纯氮气保护下进行不同温度热处理, 再吹氮气迅速冷却后的低硅钢板, 处理时间为 30 min; 另一种是用 CVD 法制备的 6.5%Si 硅钢。对 6.5%Si 硅钢进行金相实验后, 再用扫描电镜 (SEM) 测量晶界厚度, 在横截面上用能谱 EDS 点分析测量晶界上与晶粒内部沿渗硅方向上的硅含量。

1.2 仿真

1.2.1 扩散系数求解

CVD 法制备的硅钢中的硅元素扩散属于非稳态扩散, 基板中硅含量会随着扩散时间的变化而发生改变, 扩散系数也会随着硅含量的变化而改变, 符合 Fick 第二定律。Fick 第二定律如公式(3)所示。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

式中: x 为扩散深度, C 为硅钢中硅的质量分数, D 为扩散系数, t 为扩散时间。

实验中的扩散属于半无限扩散, 扩散系数不仅随温度变化而变化, 而且会随着深度的变化而变化。根据前人的研究^[27], 用 Boltzmann 变量 $\eta = \frac{x}{2\sqrt{t}}$ 对 Fick 第二定律公式(3)进行求解, 再根据初始条件 (见式(4)(5)(6)), 求解得到的扩散系数与深度、时间以及硅钢中硅的质量分数之间的关系式, 见式(7)。再结合 origin 软件中的 Boltzmann-Matano 函数 (式(8)), 消去深度 x , 由此可求得扩散系数的值, 解析式见式

(9)。Itckovich^[28]等学者的研究指出, 远离晶界处的晶粒中的硅含量几乎不受晶界往晶粒内扩散的影响, 因此可以将体扩散系数认为是晶粒内部扩散系数。

$$C(x=0, t=0) = C_1 \quad (4)$$

$$C(x>0, t=0) = C_0 \quad (5)$$

$$C(x=+\infty, t>0) = C_0 \quad (6)$$

$$D(C_1) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C_1} \int_{C_0}^{C_1} x dC \quad (7)$$

式中: t 为扩散时间, C_0 为母材中硅的质量分数, C_1 为气氛中硅的质量分数, x 为深度, D 为扩散系数。

$$C = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp \frac{x - x_0}{B}} \quad (8)$$

式中: A_1 、 A_2 、 x_0 、 B 均为拟合常数, x 为深度, C 为硅钢中硅的质量分数。

$$D(C) = \frac{1}{2t} \frac{B(A_1 - A_2)}{(A_1 - C)(C - A_2)} \int_{3.1}^C \left[x_0 + B \ln \left(\frac{A_1 - A_2}{C - A_2} - 1 \right) \right] dC \quad (9)$$

在 MATLAB 软件中编辑公式(9)即可得到关于硅含量变化的体扩散系数的值, 但是由于用 Boltzmann-Matano 法求得的体扩散系数在两端存在较大误差, 因此需要用修正法对求得的值加以修正。针对两端误差较大的情况, 选用 Crank^[29]法对体扩散系数的值进行修正。Crank 法修正后的扩散系数公式见式(10)。

$$\tilde{D}(C') = \frac{1}{h^2} + \frac{k\sqrt{\pi}}{h^2} (1 + \text{erfu}) \exp(u^2) \quad (10)$$

式中: C' 为硅钢中硅的质量分数, \tilde{D} 为修正后的体扩散系数, h 、 k 为常数, $u = h\eta + k$ 。

根据 FISHER^[30]研究的表面和晶界扩散穿透曲线中的描述, 晶界上硅含量与深度之间的关系满足式(11)。本文中, 该方程满足条件 $x=0$ 时, $C(0)=13.3\%$; 当 x 逐渐变大时, C 值趋近于 3.1, 求解得到晶界上硅含量对于深度的近似解, 结果见式(12)。将其带入式(7), 由此可求得晶界上扩散系数的值, 解析式见式(13)。

$$\partial^2 C / \partial x^2 - 2C / \sqrt{\pi t} = 0 \quad (11)$$

式中: t 为扩散时间, C 为晶界上硅的质量分数, x 为深度。

$$C = 190.811e^{kx} - 176.531e^{-kx} \quad (12)$$

式中: C 为晶界上硅的质量分数, x 为深度, $k = \sqrt{4/\pi t}$ 。

$$D(C) = \frac{1}{t\sqrt{\pi t}} \frac{763.244}{\sqrt{C^2 + 135484.206}} \int_{3.1}^C \ln \frac{\sqrt{C^2 + 135484.206}}{736.244} dC \quad (13)$$

1.2.2 仿真建模

建模时, 采用三维 Voronoi 模型。该模型为均匀

的泰森多边形,较之前的柱状晶更接近实际情况下的晶粒晶界,但首先需求出晶界所占比例。潘建峰等^[31]提出了片状晶的晶界所占比例的求解方法,而本实验中的晶粒多为块状,按照片状晶的解法,结合本研究的实际情况求得晶界所占体积分数,求解公式见(14)。该公式假设晶粒表面覆盖了一层均匀的晶界。结合宋洪伟等人^[32]的研究,发现晶界是可以设计和控制的,因此在模拟时,通过改变晶界的占比,探究晶界占比对硅扩散的影响。

$$v = 1 - a^3 / (a+h)^3 \tag{14}$$

式中: a 为平均晶粒尺寸, h 为平均晶界厚度, v 为晶界所占体积分数。

2 结果与讨论

2.1 实验结果与讨论

用 CVD 法制备的 6.5%Si 硅钢,渗硅前钢板质量为 4.5236 g,渗硅后钢板质量为 4.2827 g,质量损失比为 5.325%。将渗硅前后测得的质量带入式(2),求得此次渗硅后,硅钢板中硅的平均质量分数约为

5.16%。

高温金相实验中,实验前,在常温下观测了碳钢的微观结构,用上光五厂金相分析软件测得其平均晶粒尺寸为 66.88 μm 。实验时,观察同一位置的晶粒尺寸随着温度的变化趋势。图 2a、b、c 分别是同一位置的未热处理金相图、870 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 后金相图以及随炉冷却后金相。由于高温金相实验直接暴露在空气中,会使钢表面迅速氧化,致使图片颜色不一致。用金相分析软件测得 870 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 30 min 后和冷却至常温的硅钢的平均晶粒尺寸分别为 106.82 μm 和 108.63 μm ,误差在 5%之内。分析比较后,发现高温下晶粒长大后,若不经其他热处理,降温后的常温晶粒尺寸不会恢复成加热之前的尺寸。也就是说,高温处理后直接冷却的晶粒尺寸即可被认为是高温时的晶粒尺寸,因此 CVD 实验中 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下的晶粒尺寸可在渗硅完成后直接冷却至室温进行测量。

图 3 为 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 后的金相图。通过金相分析软件测量出晶粒尺寸,得到不同温度处理后的晶粒尺寸变化(图 4)。从图 4 中可以看出,随着处理温度的升高,晶粒尺寸增大,并且冷却后的晶粒尺

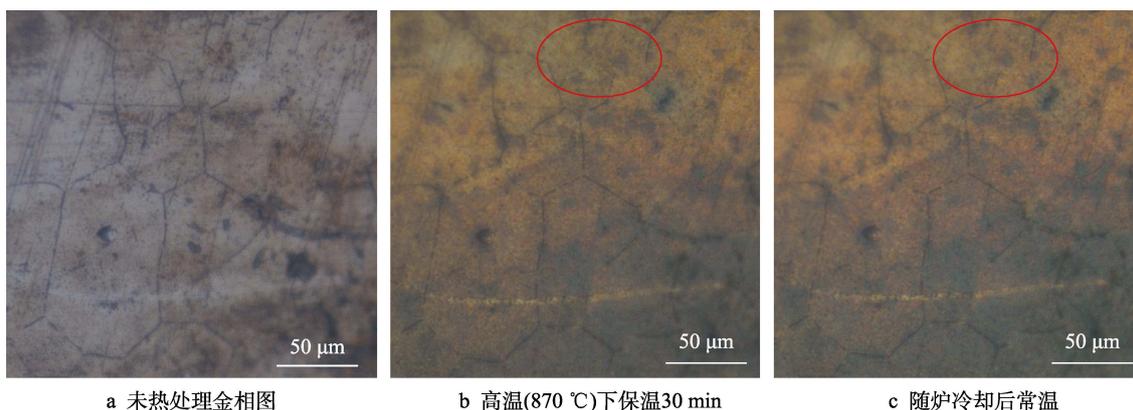


图 2 不同状态下的金相图

Fig.2 Metallographic diagram of different states a) no heat treatment; b) insulation at high temperature (870 $^{\circ}\text{C}$) for 30 min; c) furnace cooling

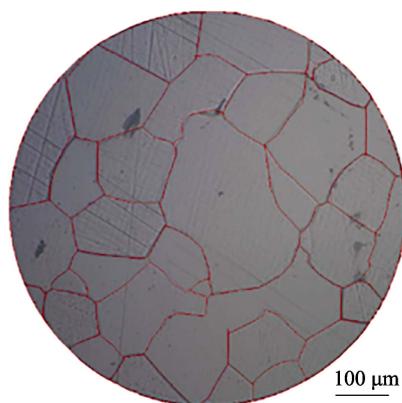


图 3 低硅钢 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 30 min 后的金相图

Fig.3 Metallographic diagram of low silicon steel after heat treatment at 1200 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min

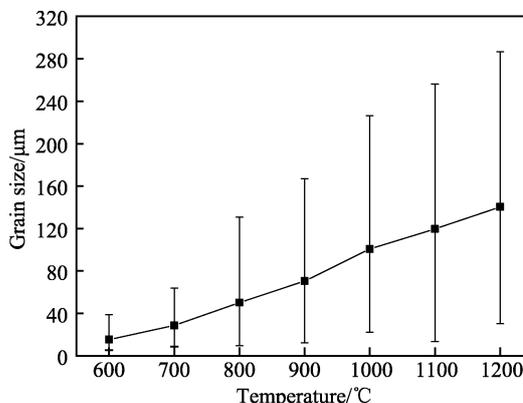


图 4 硅钢经不同温度热处理后的晶粒尺寸

Fig.4 Grain size of silicon steel after heat treatment at different temperatures

寸不会恢复。CVD 法制备的 6.5%Si 硅钢金相图如图 5 所示, 其平均晶粒尺寸为 140.45 μm 。通过扫描电镜放大 10 000 倍, 观测到 6.5%Si 硅钢晶界图(图 6), 测量的晶界平均厚度为 76.31 nm。将测得的平均晶粒尺寸与平均晶界厚度带入式(14), 求得晶界占总体积

的比例约为 0.163%。

通过 CVD 法在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的 6.5%Si 硅钢沿渗硅方向上的硅元素分布如图 7 所示。每个点上的硅元素含量见表 1。其中谱图 1—12 为晶界上硅元素含量, 谱图 27—38 为晶粒内部硅元素含量。

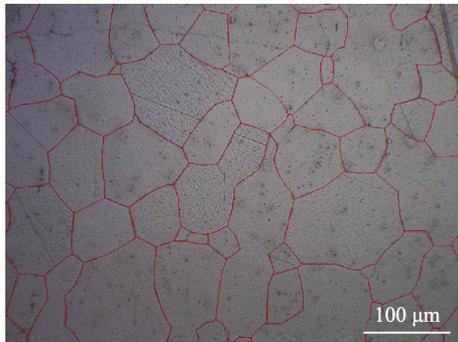


图 5 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的 6.5%Si 硅钢金相图
Fig.5 Metallographic diagram of 6.5% Si silicon steel prepared at 1200 $^{\circ}\text{C}$

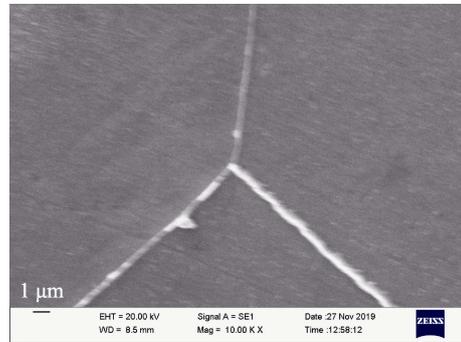


图 6 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的 6.5%Si 硅钢晶界图
Fig.6 Grain boundary diagram of 6.5% Si silicon steel prepared at 1200 $^{\circ}\text{C}$

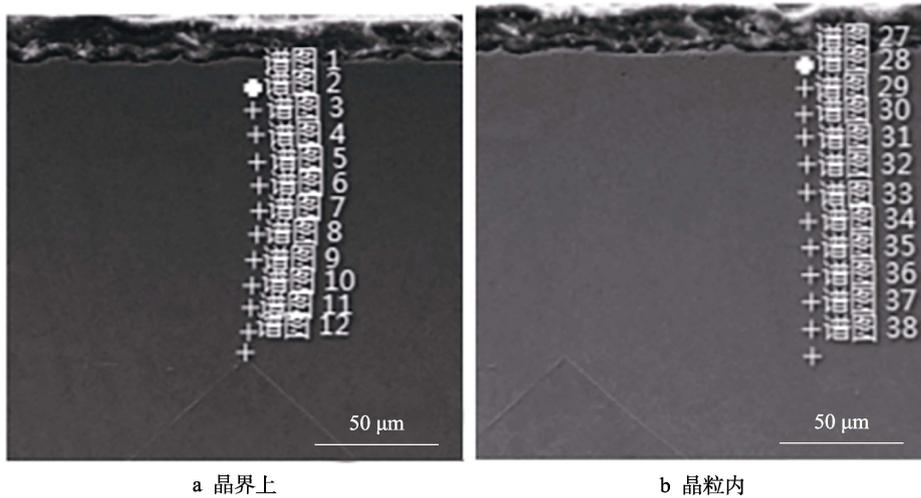


图 7 测量点分布图

Fig.7 Distribution of silicon concentration measurement points: a) grain boundary; b) interior of the grain

表 1 渗硅方向上晶粒内部与晶界上各点 Si 质量分数

Tab.1 Mass fraction value of each point in the grain and grain boundaries in the direction of silicon infiltration

On the grain boundary			The interior of the grains		
Spectrogram	Depth/mm	Si concentration/wt. %	Spectrogram	Depth/mm	Si concentration/wt. %
1	0.018	7.67	27	0.008	7.77
2	0.032	7.09	28	0.017	7.67
3	0.044	6.72	29	0.028	7.19
4	0.056	5.91	30	0.036	6.63
5	0.063	5.37	31	0.049	5.64
6	0.074	4.59	32	0.051	5.05
7	0.082	3.89	33	0.062	4.34
8	0.095	3.32	34	0.072	3.65
9	0.102	3.23	35	0.081	3.48
10	0.111	3.18	36	0.09	3.24
11	0.121	3.13	37	0.101	3.20
12	0.129	3.12	38	0.113	3.16

2.2 仿真结果与讨论

2.2.1 扩散系数

将表 1 中晶界上与晶粒内部沿渗硅方向上的 Si 含量用绘制成曲线，并对晶粒内部的 Si 含量曲线用 Boltzmann-Matano 函数拟合，各拟合常数的值与标准差见表 2。Si 含量随深度变化及拟合趋势如图 8 所示，可以看出，晶界上的硅含量高于晶粒内部，说明硅在晶界上的扩散速率大于晶粒内部，晶界上的扩散系数也高于晶粒内部。

表 2 Boltzmann-Matano 函数中各参数的值与标准差
Tab.2 Values and standard deviations of the parameters in the Boltzmann-Matano function

Description	Numerical value	Standard deviation
A_1	13.6075	0.103 35
A_2	3.069 08	0.0544
x_0	0.050 06	$8.760 43 \times 10^{-4}$
B	0.015 05	$8.429 29 \times 10^{-4}$

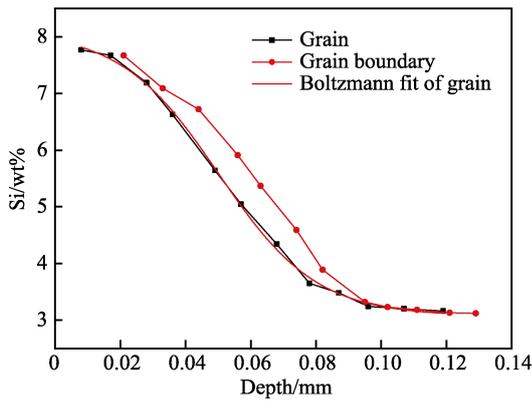


图 8 晶粒内部及晶界上硅含量随深度的变化图及晶粒内部经 Boltzmann-Matano 函数拟合趋势
Fig.8 Variation diagram of silicon content in the grain interior and the grain boundary with depth, and the graph of the fit trend of the grain interior by Boltzmann-Matano function

将表 2 中的数值代入式(10)，用 MATLAB 软件解出在 1200 °C 不同 Si 含量下反应 60 s、扩散 140 s 时，修正前与修正后的体扩散系数值，如图 9 所示。可以看出，修正后的体扩散系数，也即晶粒内部的扩散系数为 $9.026 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ 。图 10 为相同处理条件下晶界上扩散系数的值，由式(13)得出。可以看出，此

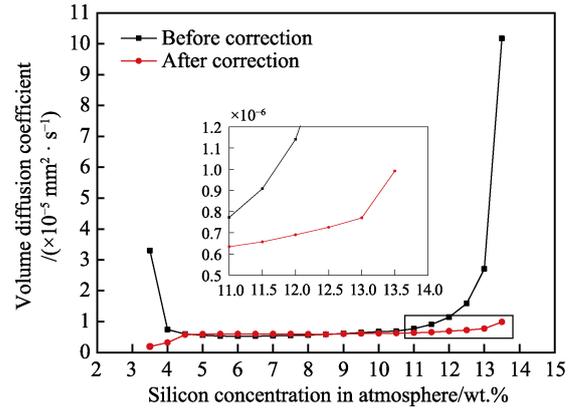


图 9 1200 °C 不同硅含量下体扩散系数值
Fig.9 Numerical value of bulk diffusion coefficient under different silicon concentration at 1200 °C

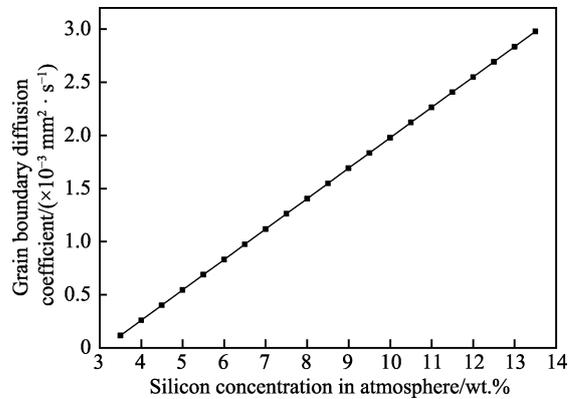


图 10 1200 °C 不同硅含量下晶界扩散系数值
Fig.10 Value of grain boundary diffusion coefficient under different silicon concentration at 1200 °C

时晶界上扩散系数为 $2.924 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

2.2.2 仿真

本文中的仿真主要分两方面，一是扩散过程的仿真，在扩散完成后，测量扩散后的硅含量，并与实验值进行比较；二是调整晶粒大小的仿真，分析比较不同晶粒尺寸即不同晶界占比的情况下，在相同时间内扩散后的硅含量。Voronoi 模型与局部放大后的晶界图如图 11a、b 所示。根据实验数据，得到晶界占比为 0.163%，模拟得到的硅含量趋势与实验数值比较见图 12。在建模时调整晶界占比，比较扩散后的结果，选取了晶界占比为 1%时的扩散情况作为对比，图 13 为不同晶界占比情况下的扩散结果。

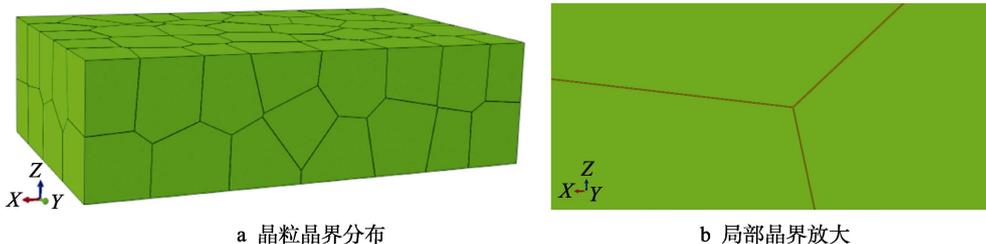


图 11 三维 Voronoi 模型图
Fig.11 Three-dimensional Voronoi model diagram

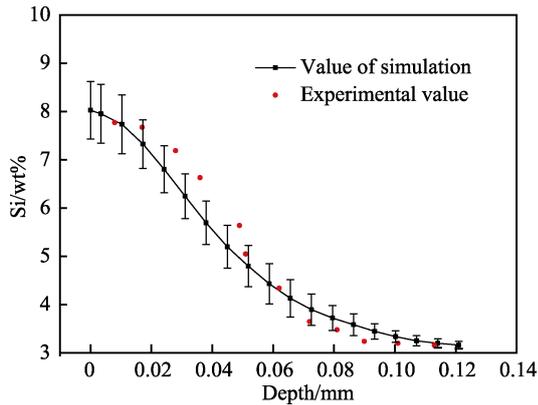


图 12 模拟与实验的硅含量趋势图

Fig.12 Tendency chart of simulation and experimental silicon concentration

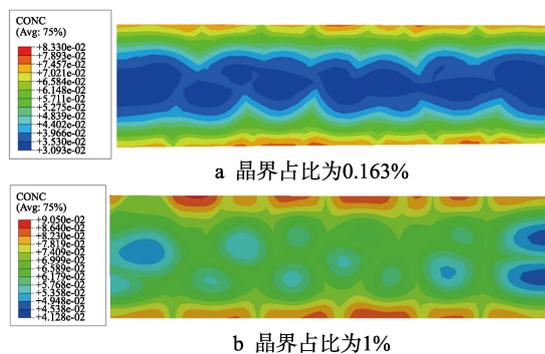


图 13 扩散浓度分布图

Fig.13 Distribution diagram of diffusion concentration

比较模拟得到的数据与实验值,实验值基本在仿真的误差范围内,因此可用模拟得到的参数反推实验参数。比较不同晶界占比下扩散后模拟值与实验值的硅含量分布与平均含量,随着晶界占总体积的比例增加,渗硅扩散加快。当晶界占比过大时,需适当增大扩散时间,否则会导致硅元素在晶界处偏聚,导致硅钢的可加工性能变得更差。

3 结论

1) 通过高温金相实验,得出高温使晶粒长大,若不经其他热处理,晶粒尺寸不会减小恢复至加热前的状态。1200 °C 下的平均晶粒尺寸为 140.45 μm,平均晶界厚度为 76.31 nm。

2) 本文中硅扩散系数的求解基于 Fick 第二定律,结合 Boltzmann-Matano 法和 Crank 修正法求得晶粒内部的扩散系数,再结合 FISHER 晶界扩散穿透曲线求出晶界上的扩散系数。在 1200 °C、气氛中 Si 约为 13.3% 时,晶粒扩散系数为 $9.026 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$,晶界扩散系数为 $2.924 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

3) 本文推算出块状晶晶界占比估算公式,由实验结果求得晶界占比为 0.163%。将上述结果代入模型中,由模拟得知晶界占总体积的比例越高,渗硅过

程中硅的扩散速率越快。因此,在实验时,选择合适的反应温度与扩散温度,从而优化工艺参数,这对实现 6.5%Si 硅钢的规模化生产有重要意义。

参考文献:

- [1] 杨国辉, 桑占良, 葛艳霞. 一种变压器振动噪声研究的新方法[J]. 科技创新与应用, 2014(35): 3-4.
YANG Guo-hui, SANG Zhan-liang, GE Yan-xia. A new method for transformer vibration and noise research [J]. Science and technology innovation and application, 2014(35): 3-4.
- [2] LITTMANN M. Iron and silicon-iron alloys[J]. IEEE transactions on magnetics, 1971, 7(1): 48-60.
- [3] KRINGS A, BOGLIETTI A, CAVAGNINO A, et al. Soft magnetic material status and trends in electric machines (article)[J]. IEEE transactions on industrial electronics, 2017, 64(3): 2405-2414.
- [4] 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(3): 244-246.
YANG Jin-song, XIE Jian-xin, ZHOU Cheng. Preparation technology and development prospect of 6.5%Si high silicon steel[J]. Journal of functional materials, 2003(3): 244-246.
- [5] ABE M, TAKADA Y, MURAKAMI T, et al. Magnetic properties of commercially produced Fe-6.5wt% Si sheet[J]. Journal of materials engineering, 1989, 11(1): 109-116.
- [6] CROTTIER-COMBE S, AUDISIO S, DEGAUQUE J, et al. The magnetic properties of Fe-Si 6.5wt% alloys obtained by a SiCl₄-based CVD process[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 1996, 160: 151-153.
- [7] LI H Z, LIU H T, LIU Z Y, et al. Microstructure, texture evolution and magnetic properties of strip-casting non-oriented 6.5wt.% Si electrical steel doped with cerium[J]. Materials characterization, 2015, 103: 101-106.
- [8] TAKAJO S, HIRATANI T, OKUBO T, et al. Effect of silicon content on iron loss and magnetic domain structure of grain-oriented electrical steel sheet[J]. IEEE transactions on magnetics, 2018, 54(1): 1-6.
- [9] OUYANG G, CHEN X, LIANG Y, et al. Review of Fe-6.5wt%Si high silicon steel—A promising soft magnetic material for sub-kHz application[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2019, 481: 234-250.
- [10] CHEN Qi-yuan, CHEN Jun, REN Jia-kuan, et al. Effect of Si content on microstructure and cryogenic toughness of heat affected zone of low nickel steel[J]. Materials science and engineering A, 2020, 771: 1-7.
- [11] KAZUHISA Q, TSUNEHIRO Y, KATSUSHI K. Basic investigation of CVD method for manufacturing 6.5% Si steel sheet[J]. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 1996, 36(6): 706-713.
- [12] KUSAKA K, IMAOKA T, KONDO T. Relationship between properties and Si-content sintering conditions of

- Fe-Si type magnetic alloys[J] Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000, 42(2): 195-202.
- [13] 秦镜. 轧制法制备低铁损高磁感高硅钢及其涂层研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
QIN Jing. Study of high-silicon steel with low core losses and high magnetic flux densities produced by rolling process and its coating[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [14] 钱玉麟. 近终形技术的开发现状——双辊薄带连铸工艺在高 Si 电工钢中的应用[J]. 上海钢研, 2002(2): 33-39.
QIAN Yu-lin. The current situation of development of the near net shape technique—An application of double-roller strip casting technique in high-Si electric steel[J]. Shanghai steel & iron research, 2002(2): 33-39.
- [15] 王帅. 快速凝固制备 Fe-6.5wt.%Si 高硅钢薄带及其组织性能[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
WANG Shuai. Fabrication, microstructure and properties of Fe-6.5wt.%Si high-silicon steel ribbons by rapid solidification[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [16] 杨海丽. 熔盐脉冲电沉积制备高硅钢的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2011.
YANG Hai-li. Study on preparation of high silicon steel by molten salt pulse electrodeposition[D]. Qinhuangdao: Yanshan university, 2011.
- [17] 康士臣. 高硅硅钢片喷射成形技术的研究[J]. 粉末冶金工业, 2009, 19(5): 30-33.
KANG Shi-chen. Research of spray forming technology for high-silicon steel sheet[J]. Powder metallurgy industry, 2009, 19(5): 30-33.
- [18] YAMAJI T, ABE M, TAKADA Y, et al. Magnetic properties and workability of 6.5% silicon steel sheet manufactured in continuous CVD siliconizing line[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 1994, 133(1-3): 187-189.
- [19] 王旭, 张帆, 朱合范, 等. 温度及扩散时间对 CVD 法制备高硅钢的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 85-87.
WANG Xu, ZHANG Fan, ZHU He-fan, et al. Influence of temperature and diffusion time on manufacturing procedure of high silicon steel by CVD method[J]. Surface technology, 2013, 42(1): 85-87.
- [20] 王清, 陈建钧, 相颖杰, 等. 基于缝式喷嘴的高硅钢渗硅速率实验研究[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 63-67.
WANG Qing, CHEN Jian-jun, XIANG Ying-jie, et al. Experimental research of silicon steel penetration rate based on the slot nozzle[J]. Surface technology, 2015, 44(10): 63-67.
- [21] 高超, 苏芳臣, 相颖杰, 等. 化学气相沉积法制备硅质量分数 6.5% 硅钢的脆性[J]. 机械工程材料, 2015, 39(12): 12-16.
GAO Chao, SU Fang-chen, XIANG Ying-jie, et al. Brittleness of 6.5%Si silicon steel by chemical vapor deposition method[J]. Mechanical engineering materials, 2015, 39(12): 12-16.
- [22] 苏芳臣, 高超, 相颖杰, 等. Fe/Si 合金的高温互扩散行为研究[J]. 上海金属, 2015, 37(1): 9-13.
SU Fang-chen, GAO Chao, XIANG Ying-jie, et al. Study on high temperature interdiffusion behavior in Fe/Si alloy[J]. Shanghai metals, 2015, 37(1): 9-13.
- [23] 徐勇强, 秦宗慧, 周海婷, 等. 基于 Voronoi 微观晶粒结构确定 Fe-Si 合金中硅的晶界扩散系数[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(3): 436-442.
XU Yong-qiang, QIN Zong-hui, ZHOU Hai-ting, et al. Determination of Fe-Si alloy grain boundary diffusivity of silicon based on Voronoi grain microstructure[J]. Journal of East China University of Science and Technology (natural science edition), 2017, 43(3): 436-442.
- [24] ZHANG C Q, LIU W. Abnormal effect of temperature on intermetallic compound layer growth at aluminum-titanium interface: The role of grain boundary diffusion[J]. Materials letters, 2019, 254: 1-4.
- [25] BRASS A M, CHANFREAU A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel[J]. Acta materialia, 1996, 44(9): 3823-3831.
- [26] AURENHAMMER F. Voronoi diagrams—A survey of a fundamental geometric data structure[J]. ACM computing surveys, 1991, 23(3): 345-405.
- [27] MASAYUKI O, HIROSHI N. Discussion of “on the boltzmann-matano analysis of diffusion in a semi-infinite medium”[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2015, 46(9): 3813-3814.
- [28] ITCOVICH A A, BOKSTEIN B S, RODIN A O. Bulk and grain boundary diffusion of Co in Cu[J]. Materials letters, 2014, 135: 241-245.
- [29] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. Oxford: Clarendon Press, 1975: 232-234.
- [30] FISHER J C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion[J]. Journal of applied physics, 1951, 22(1): 74-77.
- [31] 潘建峰, 王红玉, 张勇, 等. 富稀土晶界相对三种热变形钹铁硼合金矫顽力的影响[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(1): 61-68.
PAN Jian-feng, WANG Hong-yu, ZHANG Yong, et al. Effects of grain boundaries with rich rare earth on the orthodontic forces of three heat-deformed ndfeb alloys[J]. Journal of rare earth science of China, 2008, 36(1): 61-68.
- [32] 宋洪伟, 陈家光, 王聪, 等. 晶界设计和控制及其在 Fe-6.5%Si 合金中的应用[J]. 宝钢技术, 2001(4): 40-44.
SONG Hong-wei, CHEN Jia-gang, WANG Cong, et al. Introduction of grain boundary design and control and its application in Fe-6.5%Si alloys[J]. Baogang technology, 2001(4): 40-44.