

温度及扩散时间对 CVD 法制备高硅钢的影响

王旭¹, 张帆², 朱合范¹, 潘红良¹

(1. 华东理工大学, 上海 200237; 2. 萨省大学, 加拿大 萨斯卡通 S7H2Z4)

[摘要] 采用 CVD 法制备 6.5% Si 高硅钢, 介绍了具体的制备工艺过程, 研究了温度对渗硅速率和试样质量减轻的影响, 同时分析了扩散时间对高硅钢中硅分布的影响。结果表明: 在 CVD 反应过程中, 反应温度高于 1050 °C 将大大提高渗硅速率, 但当温度大于 1200 °C 后, 渗硅速率趋于稳定; 渗硅后, 试样会减轻、减薄, 随着温度升高, 试样质量减轻的速率逐渐增大, 在 1200 °C 左右趋于稳定; 扩散时间越长, 硅分布越均匀, 结合制备效率进行考虑, 满足 $\Delta w_{\text{表-中}}/b \leq 5$ 的时间为适宜的扩散时间。

[关键词] 6.5% Si 高硅钢; CVD; 温度; 扩散时间

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0085-03

Influence of Temperature and Diffusion Time on Manufacturing Procedure of High Silicon Steel by CVD Method

WANG Xu¹, ZHANG Fan², ZHU He-fan¹, PAN Hong-liang¹

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. University of Saskatchewan, Saskatoon S7H2Z4, Canada)

[Abstract] 6.5% Si high silicon steel was manufactured by using CVD method and the process was introduced, the influence of temperature on the siliconizing rate and quality reducing rate, diffusion time on silicon distribution were investigated. Results as follows: the siliconizing rate will increase quickly when the temperature is higher than 1050 °C, but the siliconizing rate will become steadily as the temperature up to 1200 °C; The quality reducing rate will increase with the elevating of temperature and the rate will become steadily when the temperature is higher than 1200 °C; The silicon will be well-distributed as the diffusion time is very sufficient, but it will be the highest efficient time when the $\Delta w_{\text{表-中}}/b \leq 5$.

[Key words] 6.5% silicon steel; CVD; temperature; diffusion time

随着人类电气化进程的发展, 硅钢作为一种重要的磁性材料, 广泛应用于电子电力及军事行业, 主要用于制造电动机、发电机、继电器、变压器等的铁芯^[1]。大量研究表明, 随着硅含量增加, 硅钢的电阻率增大, 铁损、磁矫顽力、磁致伸缩降低, 从而在高频环境下表现出优良的磁性^[2-4]。但随着硅含量增加, 硅钢的机械性能降低, 尤其是韧性和延展性急剧恶化, 硅钢变得既脆又硬, 使得研究者们不能采用传统的轧制工艺制备高硅钢, 因此现阶段能进行规模化生产的硅钢中硅含量(文中均以质量分数计)大多控制在 4% 左右。

有研究表明, 当硅含量达到 6.5% 时, 硅钢在高频磁场的作用下将表现出高磁导率、低矫顽力、近零的磁致伸缩^[5]等优良特性。目前制备 6.5% Si 硅钢的方法有传统轧制法、粉末轧制法、PCVD 法等^[6-7], 但这些

方法都由于其自身局限性, 没有得到大规模的应用。文中采用 CVD 法制备 6.5% Si 高硅钢, 并研究温度及扩散时间对制备高硅钢的影响。

1 实验

1.1 试样选择

由铁硅相图可知, 当硅钢中的硅含量处于 2.5% 左右时, 存在 α 相与 γ 相转变, γ 相将严重影响渗硅效率。因此在 CVD 过程中, 为避免相变导致的渗硅效率低下, 基材中的硅含量应高于 2.5%。此外, 基材中铝的含量越低越好, 以防止基材在高温环境下因铝偏析生成 AlN 而影响 CVD 反应, 一般来说, 温度在 1000 °C 以上时, 铝的质量分数低于 0.004% 即可有效地防止

[收稿日期] 2012-09-27; **[修回日期]** 2012-10-12

[作者简介] 王旭(1988—), 男, 河南人, 硕士生, 主攻金属材料及材料表面科学。

[通信作者] 潘红良(1964—), 男, 上海人, 教授, 主要研究方向为金属材料及材料表面工程。

偏析问题。文中所用试样的化学组成见表 1, 尺寸为 $60\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$ 。

表 1 试样化学组成

Tab.1 Chemical composition of the specimen

元素	Si	Al	C	Mn	P	S	Ti	N	Nb
质量分数/%	3.1	0.003	0.003	0.15	0.008	0.003	0.003	0.003	0.003

1.2 CVD 法制备 6.5%Si 高硅钢及表征

实验装置如图 1 所示。以 SiCl_4 为前驱物和反应气体, 以 N_2 (纯度 99.999%) 为载气和稀释气体。被 N_2 稀释过的 SiCl_4 气体在 $1050\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下, 与石英管内的试样发生如(1)式的反应。该反应的发生使得硅沉积在试样表面, 形成一层含硅量较高的 Fe_3Si 富硅层。CVD 反应沉积完成后, 将试样在 N_2 保护下进行高温扩散, 直至试样厚度方向上的硅分布均匀。

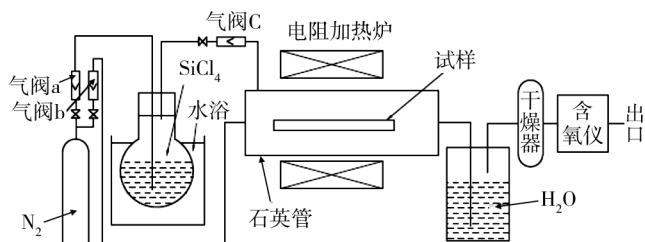
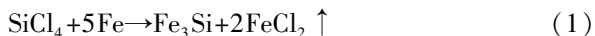


图 1 CVD 试验装置

Fig.1 CVD experimental apparatus



操作步骤如下: 1) 打开图 1 中的气阀 b, 使 N_2 进入管式炉, 用高纯 N_2 对管式炉炉膛进行反复冲洗, 并用含氧分析仪对所排出的尾气进行检测, 直至尾气含氧量 (以质量分数计, 下同) 小于 0.001% ; 2) 试样用丙酮去油, 然后用 $10\% \sim 15\%$ (体积分数) 的稀盐酸去表面氧化皮直至表面光亮, 再用酒精漂洗, 迅速用冷风吹干, 并用电子秤称取试样质量 m_0 ; 3) 将吹干的试样在 N_2 保护下放进持续通入 N_2 的管式炉中, 并用大流量 N_2 对管式炉迅速冲洗, 直至含氧量再次低于 0.001% , 之后对管式炉进行加热, 加热过程中用含氧分析仪对尾气进行全程监控, 将尾气含氧量控制在 0.001% 以内; 4) 当管式炉温度升高到 $1050\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 打开气阀 a 和气阀 c, 使 N_2 进入经水浴加热的 SiCl_4 中, 并携带 SiCl_4 与管式炉内试样进行反应; 5) CVD 反应结束后, 关闭气阀 a 并增大 N_2 流量, 迅速排出未反应的 SiCl_4 和气态的 FeCl_2 等废气, 将试样在 N_2 保护下进行一定时间的高温扩散, 直至厚度方向上的硅均匀分布; 6) 扩散完成后, 关闭管式炉加热开关, 试样在 N_2 保护下降至室温后取出。

称取制得的高硅钢试样的质量 m_1 , 通过公式(2)计算试样质量减少百分比 Δm 。进行 EDS 能谱分析, 确定厚度方向上的硅含量 w_1 , 通过(3)式计算硅含量

的增量 Δw 。

$$\Delta m = (m_0 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

$$\Delta w = w_1 - 3.1\% \quad (3)$$

2 结果及分析

2.1 温度对渗硅速率的影响

由反应式(1)可知, SiCl_4 与 Fe 反应生成 Fe_3Si 和 FeCl_2 。副产物 FeCl_2 的存在不仅会降低渗硅速率, 还会降低试样表面富硅层与内部的结合力; 此外, FeCl_2 是一种吸湿性物质, 极易与水分子结合造成板材氧化; 因此在 CVD 反应过程中, 温度必须高于 FeCl_2 的沸点 $1023\text{ }^\circ\text{C}$, 以使 FeCl_2 以气态形式排出。同时为了保证试样 CVD 反应后的表面质量, 反应的最高温度应控制在 Fe_3Si 的熔点 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 以保证沉积的 Fe_3Si 不熔化。

图 2 给出了渗硅速率与温度的关系, 制样时, N_2 稀释的 SiCl_4 气体中 SiCl_4 的体积分数为 25% , 载气流量为 1.5 L/min 。渗硅速率 $v_{\text{渗}}$ 的计算方法如下:

$$v_{\text{渗}} = \Delta w / t \quad (4)$$

式中: t 为 CVD 反应时间。

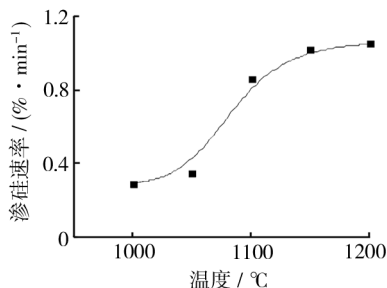


图 2 温度对渗硅速率的影响

Fig.2 Influence of temperature on siliconizing rate

由图 2 可知, 当反应温度升高至 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, 由于 FeCl_2 变为气态, 渗硅速率迅速提高; 当温度继续升高至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 渗硅速率趋于平衡, 此时温度对于 CVD 反应来说, 并不是决定因素, 要想提高渗硅速率, 就必须改变 SiCl_4 浓度或者载气流量等。

2.2 温度对试样质量减轻的影响

由 CVD 反应原理可知, 在 CVD 反应沉积硅的过程中同时伴随着 FeCl_2 的生成及逸出。当有一个 Si 原子进入试样表面沉积生成 Fe_3Si 时, 就会有两个 Fe 原子以 FeCl_2 的形式逸出。由于 Si 的相对原子质量为

28, Fe 的相对原子质量为 56, 因此随着反应的进行, 试样将减薄、减轻。图 3 给出了试样减轻的速率与反应温度的关系, 制样时通入反应气的条件与 2.1 小节相同。试样质量减轻速率 $v_{\text{减}}$ 计算公式如下:

$$v_{\text{减}} = \Delta m / t \tag{5}$$

式中: t 为 CVD 反应时间。

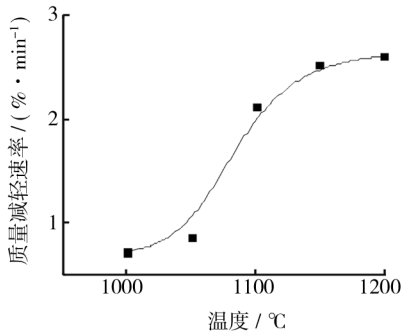


图 3 温度对质量减轻速率的影响

Fig. 3 Influence of temperature on quality reducing rate

由图 3 可知, 随着温度升高, 试样质量减轻的速率逐渐增大, 这正是由于 CVD 渗硅速率提高所致。不过当渗硅速率提高到一定程度时, 由于 Si 的沉积速率远远大于 Si 原子进入试样内部的扩散速率, 当表面沉积的 Si 达到一定程度时, 沉积速率将逐渐降低, CVD 反应进入一种平衡状态, 试样质量的减轻速率也随之趋于平衡。因此欲获得理想的高硅钢, 必须考虑试样的减轻、减薄, 选择厚于目标材料的原材料进行制备。

2.3 扩散时间对硅分布的影响

在 CVD 沉积的扩散阶段, 扩散相对长的时间固然可使硅分布得较为均匀, 但长时间的扩散也会降低制样效率。图 4 为试样在 1150 °C 环境中扩散相应时间后, 试样厚度方向上的硅分布情况。由图 4 可知, 扩散时间对试样中硅分布的影响极大, 这也将进一步影响试样的磁性能。对于文中 0.3 mm 厚的试样在 1150 °C 环境中扩散而言, 40 min 左右可以使硅的分布基本均匀, 但这耗时较长, 效率低; 扩散 20 min 时, 硅的分布也趋于均匀, 且耗时较短, 效率较高。

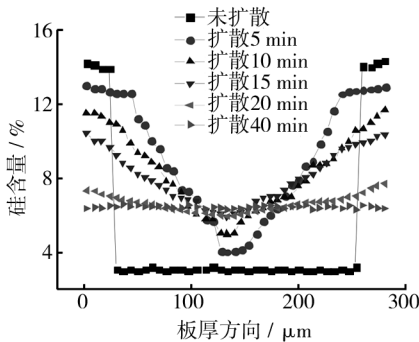


图 4 扩散不同时间的硅分布

Fig. 4 Silicon distribution of various diffusion time

此外, 对试样进行均匀扩散还应考虑硅的梯度分布问题。图 5 给出了扩散温度为 1150 °C 时, $\Delta w_{\text{表-中}}/b$ ($\Delta w_{\text{表-中}}$ 为扩散一定时间后, 试样表层与中心硅含量之差; b 为试样厚度) 与扩散时间的关系。根据图 5, 如果目标高硅钢不需硅分布非常均匀, 可以选择相应的 $\Delta w_{\text{表-中}}/b$ 值, 以缩短扩散时间。一般地, $\Delta w_{\text{表-中}}/b \leq 5$ 即可视为扩散均匀。

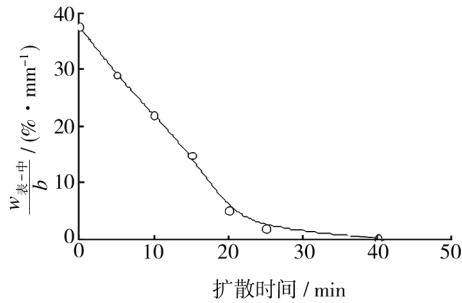


图 5 扩散时间对 $\Delta w_{\text{表-中}}/b$ 的影响

Fig. 5 Influence of diffusion time on $\Delta w_{\text{表-中}}/b$

3 结语

通过实验, 研究了几种因素对制备高硅钢的影响。在制备过程中, 不仅由于 FeCl_2 以尾气逸出造成了 Fe 的流失, 而且也因 SiCl_4 以尾气排放造成了环境污染, 因此有待于进一步研究制备工艺, 以减少由于工艺不精而造成的损失和污染。

[参 考 文 献]

[1] 何忠治. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
[2] 李运刚, 梁精龙, 唐国章. Fe-6.5% Si 薄带的制备技术与发展[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(z1): 401—404.
[3] 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.
[4] ABE M, TAKADA Y. Magnetic Properties of Commercial Produced Fe-6.5% Silicon Steel[J]. J Mater Eng, 1999, 11(1): 109.
[5] 陈爱云, 田卫东. 变压器噪声产生的原因及降低措施[J]. 电气制造, 2011(6): 62.
[6] 王蕾, 周树清, 陈大凯. PCVD 法渗硅的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2000, 23(3): 345—346.
[7] 李慧, 李运刚. 6.5% Si 硅钢片制备技术的发展[J]. 特殊钢, 2008, 29(6): 495—497.