

## 表面喷丸硅钢的低温渗硅与参数的影响

刘 刚<sup>1</sup>, 莫成刚<sup>1</sup>, 沙玉辉<sup>2</sup>, 左 良<sup>2</sup>

(1. 东北大学 研究院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为了用表面纳米化简化硅钢渗硅工艺及确定渗硅参数的影响, 对硅钢进行了喷丸和固体粉末渗硅, 用透射电镜、扫描电镜和 X 射线衍射等测试组织、物相和成分。结果表明: 硅钢经过喷丸后, 表面形成了具有随机取向的纳米晶, 平均晶粒尺寸约为 10 nm。在硅粉 + 卤化物中, 喷丸样品于 550 ℃ 即可实现固体渗硅。提高渗硅温度和在较高的温度下延长保温时间均能显著地增加渗硅层厚度, 而卤化物含量的影响不大。经过固体渗硅后, 渗硅层由 FeSi 和 Fe<sub>3</sub>Si 两相组成, 其中较高的温度和卤化物含量易得 FeSi 相, 而较低的温度和卤化物含量易得 Fe<sub>3</sub>Si 相。

**关 键 词:** 硅钢; 喷丸; 表面纳米化; 渗硅; 组织

中图分类号: TM 275

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1265-05

## Low-Temperature Siliconizing of Silicon Steel Subjected to Shot Peening and Effect of Siliconizing Parameter

LIU Gang<sup>1</sup>, MO Cheng-gang<sup>1</sup>, SHA Yu-hui<sup>2</sup>, ZUO Liang<sup>2</sup>

(1. Research Academy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Gang, E-mail: gliu@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** A silicon steel was treated by using shot peening (SP) and followed by solid powder siliconizing treatment to investigate the possibility of simplify siliconizing operation by means of surface nanocrystallization and effect of siliconizing parameter. The microstructural evolution was examined by using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Experimental results showed that nanocrystallines (of about 10 nm in size) with random orientations form in the top surface layer of SP sample. After the siliconizing treatment in Si powder + halide at 550 ℃, a compound layer forms on the SP sample, and its thickness increases with the increasing of the siliconizing temperature and the duration at higher temperature, however keeps unchanged with the increment of halide content. The compound layer consists of FeSi and Fe<sub>3</sub>Si phases. The higher temperature and halide content / lower temperature and halide content are helpful for the formation of FeSi/Fe<sub>3</sub>Si phases, respectively.

**Key words:** silicon steel; shot peening; surface nanocrystallization; siliconizing; microstructure

含硅约 6.5% (质量分数) 的高硅钢同时具有低铁损、高饱和磁感应强度和接近零的磁致伸缩系数等优异的综合磁性能<sup>[1]</sup>, 是高效、节能、低噪的电力和电子设备的理想铁芯材料。然而, 较高的硅含量使得高硅钢的室温延伸率接近于零, 因此难以用常规的室温冷轧方式进行工业化生产。迄今人们已提出多种制备高硅钢的方法, 包括在中

低硅钢板材上进行渗硅-扩散的化学气相沉积法 (CVD)<sup>[2]</sup>, 特殊的冶金-加工的热轧-温轧法<sup>[3]</sup>、快凝法<sup>[4]</sup>、粉末压延烧结法<sup>[5]</sup>等, 但除了 CVD 法外, 其他方法仍处于实验室研究阶段。

CVD 法已在日本实现了小规模 (千吨级/年) 应用, 该法需在 ~1 250 ℃ 高温下、在高含量的卤化物介质 (N<sub>2</sub> 或 Ar + ~35% SiCl<sub>4</sub> (体积分数)) 气

收稿日期: 2014-08-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2012AA03A505)

作者简介: 刘 刚 (1963-), 男, 辽宁铁岭人, 东北大学教授; 沙玉辉 (1969-), 男, 辽宁岫岩人, 东北大学教授, 博士生导师; 左 良 (1963-), 男, 安徽桐城人, 东北大学教授, 博士生导师。

体)中做渗硅处理<sup>[6-7]</sup>. 高温导致能耗大,而高卤化物含量会强烈腐蚀设备和板材表面的晶界,同时还存在后续平整温轧工艺复杂、基板铁量损失大和环境污染等问题. 为了降低渗硅温度和卤化物含量,人们开展了大量的工艺研究,但效果有限. 实际上渗硅是环境介质与板材之间反应与扩散的过程,因此若能对板材的表面结构进行优化,就有可能促进渗硅条件的简化,而近年来表面纳米化处理技术的迅速发展可以实现金属表面结构优化.

表面纳米化技术可以使金属表面晶粒发生往复强烈塑性变形而细化至纳米量级<sup>[8]</sup>,表面高体积分数的纳米晶界面具有加快化学反应和为原子扩散提供通道的作用,可大大地简化化学热处理的条件,如降低温度、缩短时间和在低氮势下渗氮等<sup>[9-11]</sup>,上述工作为简化渗硅工艺提供了参考. 据此,本文选取质量分数为 3% 硅钢热轧板,先进行表面喷丸(SP)处理在表面制备纳米结构,再于远低于 CVD 法的温度范围内进行固体渗硅,通过结构、成分和物相的测试分析,研究表面纳米化降低渗硅温度和卤化物含量的可行性、渗硅的初始条件及渗硅工艺参数的影响.

## 1 实验材料和实验方法

取质量分数为 3% 硅钢热轧板,厚度为 2.2 mm,化学成分(质量分数,%)为:Si 3.035, Al 0.441, Mn 0.338, C 0.004, S < 0.005, P < 0.005, Fe 余量. 将板材裁成 100 mm × 50 mm × 2.2 mm 的样品,在真空下进行机械振动式喷丸,主要参数是:弹丸直径 5 和 8 mm,机械振动频率 50 Hz,弹丸与样品表面相距 18 mm,处理时间 60 min. 以硅粉为渗硅源、卤化物为催化剂配制固体渗剂,用粉末包埋法进行渗硅,主要参数是:渗硅温度 ~ 700 °C,保温时间 ~ 8 h,卤化物质量分数 ~ 5%,升温速度为 10 °/min,渗硅前需对喷丸样品进行酸洗除锈.

用 X 射线衍射仪(Pert Pro PW3040/60 型, XRD)对处理前后的样品表面做物相分析. 用扫描电镜(JEOL - JSM 6360LV 型, SEM)观测渗硅样品横截面的形貌,用能谱(EDS)附件测量深度方向硅的变化. 用透射电镜(JEOL - JEM2100F 型, TEM)观测喷丸样品的显微组织. 一定深度样品的制备方法是:机械研磨喷丸样品表面至待测深度,再从背面磨到 30 μm 厚度,用离子减薄仪(GL - 6960 型)从背面做单向减薄,至样品透

孔止.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面纳米化的结构特征

图 1 为喷丸样品表面和不同深度的显微组织及相应的选区电子衍射(SAED)谱. 经过喷丸处理后,样品表面的晶粒细化至纳米量级(约 10 nm),SAED 上均匀分布的衍射环表明晶粒取向为随机分布,见图 1a;在距处理表面约 20 μm 深度,晶粒仍为纳米晶,但尺寸已增大(~100 nm),SAED 上呈环状分布的衍射斑表明晶粒之间有中等角度的取向差,见图 1b;在距处理表面约 40 μm 深度,显微组织多为位错胞,同时有少量的亚微晶,尺寸在 200 nm 以下,SAED 上拉长的衍射斑表明位错胞/亚微晶之间存在小角度取向差,见图 1c. 在距处理表面约 100 μm 深度,显微组织仍由位错胞/亚微晶组成,但尺寸较大(300 ~ 600 nm)且亚微晶较少,SAED 上无规则分布的衍射斑表明位错胞/亚微晶之间存在小角度取向差,见图 1d.

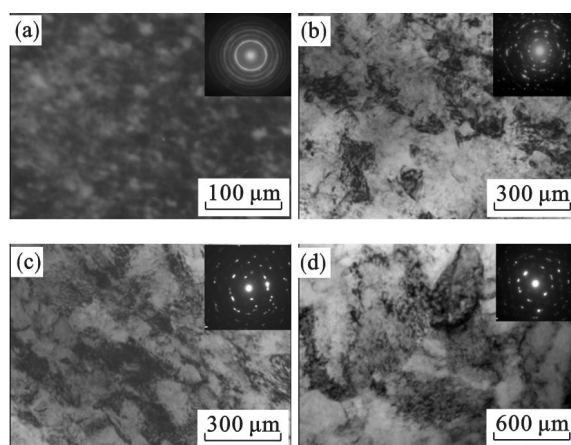


图 1 喷丸样品表面及不同深度的显微组织及相应的 SAED

Fig. 1 Microstructures and corresponding SAED patterns along the depth of the SP sample

(a)—表面; (b)—20 μm 深;  
(c)—40 μm 深; (d)—100 μm 深.

由 TEM 观测可见,喷丸使得样品表面形成了取向呈随机分布的纳米晶,纳米晶层的厚度为 20 μm 左右;随着深度的增加,晶粒尺寸逐渐增加至亚微米量级,同时细化组织之间的取向差也逐渐降低到中等至小角度. 整个显微组织的细化过程与位错密切相关,表明硅钢的表面纳米化是通过位错演变实现的,这与高层错能的工业纯铁完全相同<sup>[12]</sup>.

## 2.2 固体渗硅的初始条件

在 Fe-Si 二元相图上,当硅原子分数增加至大于 10% 后,会依次形成  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和  $\text{FeSi}$  等有序相. 由于有序相既硬又脆,且在形成初期与基体结合较差,在制备组织、观测样品时易脱落,因此采用 XRD 对未经过任何加工的渗硅样品表面进行分析,以确定固体渗硅的初始条件及表面化合物层的物相.

图 2 为样品处理前后表层的 XRD 谱. 原始样品只有  $\alpha\text{-Fe}$  相,经过喷丸后,衍射峰发生明显的宽化,这可归因于晶粒尺寸减小和微观应变增加. 采用粉末包埋法,在硅粉 + 5% 卤化物(质量分数)中对喷丸样品进行  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h 的渗硅,其表面的 XRD 谱仍为  $\alpha\text{-Fe}$  相,证明未发生明显的渗硅过程,但衍射峰的宽度明显减小,由于钢铁材料表面纳米化结构的晶粒长大温度一般在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  左右,衍射峰宽度的减小可归因于微观应变的下降<sup>[13]</sup>. 在硅粉 + 3% 卤化物(质量分数)中对喷丸样品进行  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h 的渗硅,其表面 XRD 谱的  $\alpha\text{-Fe}$  相衍射峰完全消失,同时出现  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和  $\text{FeSi}$  相,对样品进行 SEM 观测,结果如图 3 所示. 可以看出,样品表面形成了厚度约为  $25\text{ }\mu\text{m}$  的渗硅层. 用 SEM 的 EDS 附件测量硅沿深度的变化,可以看出表面的硅含量明显增加,随着深度的增加,渗硅层内硅含量变化不大,而在渗硅层/基体的界面处,硅含量逐渐下降至与基体相同. 对渗硅层表面进行成分分析,硅质量分数为 19.10%,介于  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和  $\text{FeSi}$  相成分之间(分别为 14.29% 和 33.33%),成分测试结果与 XRD 分析完全吻合. 结合组织、成分和物相分析可以确定,采用粉末包埋法进行固体渗硅的初始温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右,获

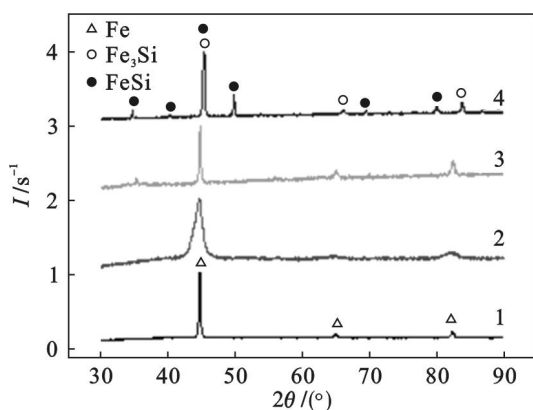


图 2 样品表层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of surface layer

1 - 原始样品; 2 - 喷丸样品; 3 - 喷丸样品在硅粉 + 5% 卤化物中进行  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h 渗硅; 4 - 喷丸样品在硅粉 + 3% 卤化物中进行  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 4 h 渗硅.

得的渗硅层由  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和  $\text{FeSi}$  相组成.

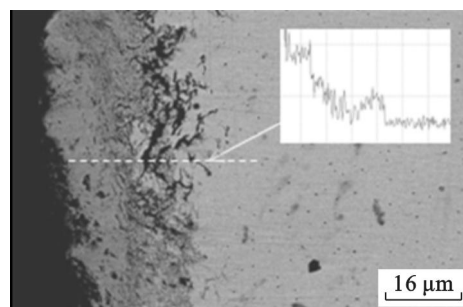


图 3 喷丸样品渗硅后横截面的形貌及硅元素的分布

Fig. 3 Morphology of the cross-section of the SP sample and silicon distribution after the siliconizing

## 2.3 渗硅工艺参数的影响

固体渗硅的初始温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$  左右,而表面纳米结构长大的温度始于  $650\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>,考虑到纳米结构的稳定性随着金属中合金元素的增加而提高,升温过程中已扩散到表面纳米结构的硅原子可以将结构稳定性进一步提高,因此渗硅温度区间确定为  $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ . 经过不同参数的固体渗硅后,分别对样品的横截面进行 SEM 观测,并对表面进行 XRD 物相分析,以确定主要工艺参数温度( $\theta$ )、时间( $t$ )和卤化物含量( $x$ )对渗硅层的厚度和物相组成的影响.

图 4 给出了渗硅工艺参数对渗硅层厚度的影响. 由图 4a 可以看出,提高渗硅温度可以显著地增加渗硅层的厚度,特别是在较低的温度下,说明温度是影响渗硅的重要因素. 由图 4b 可以看出,增加保温时间有助于硅的扩散,但在较低的温度下(如  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ),因硅扩散较慢,增加保温时间的作用有限,只有在较高温度下硅扩散能力较强时,保温时间的作用才明显. 由图 4c 可以看出,在不同温度下,增加卤化物的含量均对渗硅层的厚度影响不大,由于卤化物易引起基板和设备腐蚀,因此在固体渗硅中存在着进一步降低卤化物含量的可能性.

图 5 给出了渗硅工艺参数对渗硅层物相的影响. 总体来说,经过固体渗硅后,渗硅层由  $\text{Fe}_3\text{Si}$  和  $\text{FeSi}$  相组成,其中在一定的温度以下,减少卤化物的含量可获得单一的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相,而在一定的温度之上,增加卤化物的含量可获得单一的  $\text{FeSi}$  相.

与 CVD 渗硅法相比,在表面纳米化基础上开展的固体渗硅可以使渗硅温度由  $\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$  降低至  $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,有助于降低能耗;可以将卤化物的质量分数由  $\sim 35\%$  降低至  $1\%\sim 5\%$ ,从而显

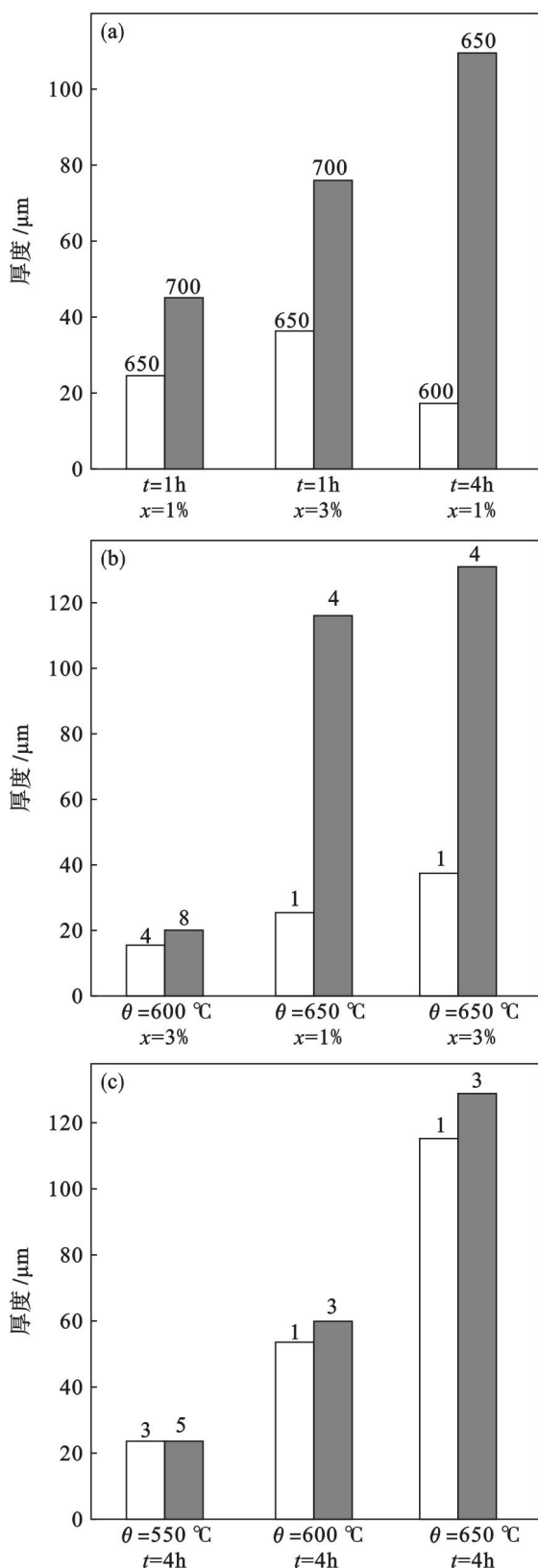


图 4 渗硅工艺参数对喷丸样品渗硅层厚度的影响

Fig. 4 Effects of siliconizing parameter on the thickness of compound layer of the SP samples

(a) —温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ); (b) —保温时间 (h);  
(c) —卤化物质量分数 (%).

著地减少  $\text{Cl}^-$  对基板和设备的腐蚀、环境污染,从而省略后续为了平整表面而增加的复杂的温轧;

同时,作为硅源的硅粉能连续使用,可避免 CVD 渗硅法存在的硅源随气体的流失。由此可见,利用表面纳米化简化渗硅工艺是可行的,而如何在连续生产的板材上实现快速渗硅还有待于探索。

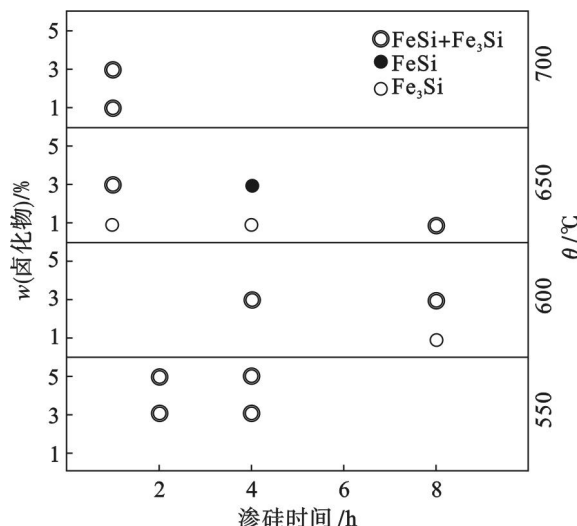


图 5 喷丸样品经过不同参数的渗硅后表面的物相

Fig. 5 Phase composition of the top surface layer of the SP sample after siliconizing for different parameters

### 3 结 论

1) 硅钢经过喷丸后,表面形成了具有随机取向的纳米晶,平均晶粒尺寸约为 10 nm.

2) 在硅粉 + 卤化物中,喷丸样品于 550  $^{\circ}\text{C}$  即可实现固体渗硅,提高渗硅温度和在较高的温度下延长保温时间均能显著地增加渗硅层厚度,而卤化物含量的影响不大.

3) 经过固体渗硅后,渗硅层由  $\text{FeSi}$  和  $\text{Fe}_3\text{Si}$  两相组成,其中较高的温度和卤化物含量易得  $\text{FeSi}$  相,而较低的温度和卤化物含量易得  $\text{Fe}_3\text{Si}$  相.

#### 参考文献:

- [1] 何忠治. 电工钢[M]. 北京:冶金工业出版社,1996:975 - 1005.  
(He Zhong-zhi. Electrical steel [M]. Beijing: Metallurgy Industry Publish, 1996:975 - 1005.)
- [2] Takada Y, Abe M, Masuda S, et al. Commercial scale production of Fe-6.5% Si sheet and its magnetic properties [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64:5367 - 5369.
- [3] 林均品,叶丰,陈国良,等. 6.5wt% Si 高硅钢冷轧薄板制备工艺、组织和性能[J]. 前沿科学, 2007(2): 13 - 26.  
(Lin Jun-pin, Ye Feng, Chen Guo-liang, et al. Fabrication technology, microstructures and properties of Fe-6.5wt% Si alloy sheets by cold rolling [J]. *Frontier Science*, 2007(2): 13 - 26.)

(下转第 1277 页)