

# PVD法制备超薄取向高硅钢织构与磁性能工艺研究

梁瑞洋\*, 李青春, 凌 硕

辽宁工业大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州

收稿日期: 2023年9月15日; 录用日期: 2023年10月16日; 发布日期: 2023年10月25日

## 摘 要

本文以3.0 wt.% Si冷轧取向硅钢超薄带为初始原料, 采用磁控溅射技术在超薄带表面沉积高浓度硅涂层, 后续借助扩散退火工艺, 成功地制备了0.08 mm厚、具有高磁性能的取向高硅钢超薄带, 在此过程中系统地研究了硅钢薄带组织和织构的演变规律。研究结果表明, 随着退火温度的升高, 硅钢薄带基体的平均硅浓度急剧上升, 当退火温度升温至950°C到1150°C之间时, 硅钢薄带基体硅的平均浓度稳定在6.3 wt.%。硅钢薄带在扩散退火过程中主要发生了一次再结晶和二次再结晶。随着扩散退火温度的升高, Goss织构的强度先上升后下降。当退火950°C时, Goss织构强度最高, 磁性能最佳, 其磁性能远高于CVD法和铸轧法制备的取向高硅钢。本研究可以为超薄取向高硅钢的制备及其磁性能优化提供新思路和方法。

## 关键词

二次再结晶, 扩散退火, 高硅钢, 磁性能

# Texture Evolution and Magnetic Properties of Ultra-Thin Grain-Oriented High Silicon Electrical Steel Fabricated by Physical Vapor Deposition Method

Ruiyang Liang\*, Qingchun Li, Shuo Ling

School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou Liaoning

Received: Sep. 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Oct. 16<sup>th</sup>, 2023; published: Oct. 25<sup>th</sup>, 2023

\*通讯作者。

文章引用: 梁瑞洋, 李青春, 凌硕. PVD 法制备超薄取向高硅钢织构与磁性能工艺研究[J]. 材料科学, 2023, 13(10): 910-918. DOI: 10.12677/ms.2023.1310100

## Abstract

0.08 mm-thick ultra-thin grain-oriented high silicon electrical steel sheets were successfully produced by physical vapor deposition method. Using 3.0 wt.% Si cold rolled oriented silicon steel ultra-thin strip as the initial raw material, the coating with high silicon concentration was firstly deposited on the surface of ultra thin strip substrate by magnetron sputtering technique and then post-annealed at different temperatures. The texture evolution and magnetic properties during siliconizing processing were systematically investigated. The results shows that with the increasing of annealing temperatures, the average silicon concentration of substrate rises sharply, when the annealing temperature ranges from 950°C to 1150°C, the average silicon concentration of substrate is stable at 6.3 wt.%. Primary recrystallization and secondary recrystallization were the main processes that occurred during annealing. With the increasing of annealing temperature, the strength of Goss texture firstly rises and then declines. At 950°C, Goss has the highest texture strength and the best magnetic properties, and its magnetic properties are much higher than those of high silicon steel prepared by CVD and cast rolling methods. This study provides a new approach and method for the preparation and optimization of magnetic properties of ultra-thin grain-oriented high silicon steel.

## Keywords

Secondary Recrystallization, Diffusion Annealing, High Silicon Steel, Magnetic Properties

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着我国特高压输电、高频信息技术及国防军工等领域的快速发展,为了降低噪声和铁损,提高能源利用率,高硅电工钢的市场需求量与日俱增。通用的高硅钢一般是指 Fe-6.5 wt% Si,相比于传统 Fe-3.0 wt% Si 硅钢,其电阻率约提高一倍,磁各向异性常数  $K_1$  约降低 40%,磁致伸缩系数  $\lambda_s$  近似为零,在工频、中频、高频领域均可大幅降低铁损,节能效果显著,且可显著降低设备的噪音,实现电器设备的高速化、高频化、小型化、轻量化、节能化。因此,Fe-6.5 wt% Si 高硅钢被认为是制备铁芯的最为理想的材料[1],主要是用来制造高速高频电机、音频和高压变压器、扼流线圈和高压下的磁屏蔽等[2] [3]。

由于低温下有序相的出现使得高硅钢变得硬且脆[4],高硅钢的塑性变形能力大幅下降,采用常规轧制工艺流程难以制备出板形良好的高硅钢薄板,从而限制了高硅钢在工业领域的生产及应用。目前,仅日本 JFE 公司采用化学气相沉积法成功地实现了高硅钢薄带的工业化生产[5],但这种高温渗硅工艺需采用剧毒的  $\text{SiCl}_4$  气体,并产生大量的  $\text{FeCl}_2$  废气,严重污染环境,这与我国可持续发展战略相悖。

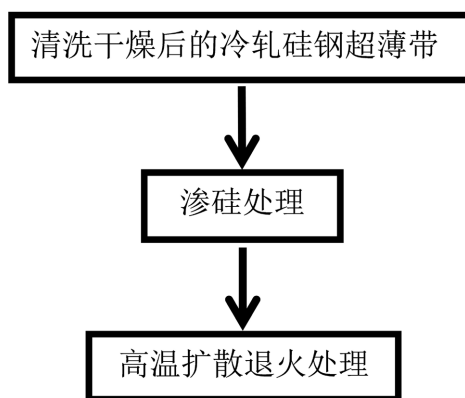
物理气相沉积(PVD)是一种物理气相反应生长法,相对于 CVD 法,PVD 过程发生在真空条件下,其沉积层纯度高,无有害气体排出,属于无污染技术[6]。从生产能力和环境友好性的角度来看,PVD 技术是一种很有前途的高硅电工钢制造技术。我国科研人员在采用 PVD 法制备高硅钢方面做了大量研究工作,揭示了硅的渗透机理和扩散过程,并申请了相关的专利[7] [8] [9]。然而,前人采用 PVD 技术制备取

向高硅钢均选用了 0.20~0.27 mm 厚的取向硅钢工业板作为基体材料。一方面,由于取向硅钢工业板较厚,通过渗硅处理很难获得均匀的高硅电工钢。另一方面,取向电工钢工业板室温组织是已经发生了二次再结晶的粗大晶粒,在后续扩散退火过程中,其微观结构和组织几乎没有变化,粗晶对高硅电工钢磁性能产生负面影响。

鉴于此,本文以 0.08 mm 冷轧硅钢片为初始材料,采用磁控溅射法制备高硅钢。选择超薄冷轧硅钢片作为初始材料主要基于以下两个方面的考虑:一方面,超薄冷轧硅钢片在退火过程中可以释放变形储能,更有利于硅元素的均匀化扩散,另一方面,可以通过调控退火工艺,控制实验钢晶粒尺寸和组织,以期获得具有优异磁性能的取向硅钢超薄带。

## 2. 实验方法

本文以 0.27 mm 厚的 3.0 wt.% Si 取向硅钢商业板为初始原料,经过 70% 冷轧后获取冷轧取向硅钢超薄带,采用磁控溅射法制备超薄取向高硅钢。制备流程为:采用纯硅靶材,在真空气氛下对冷轧取向硅钢超薄带正面和背面各持续溅射 3.5 小时。沉积后,将沉积有“纯硅涂层”的样品以 400°C/h 的速度从室温快速加热至 1150°C 进行高温扩散退火,然后在炉中冷却至室温。在 750°C、850°C、950°C、1050°C 和 1150°C 下采集中间样品。在整个热处理过程中,所有试样都受到 70% N<sub>2</sub> 和 30% H<sub>2</sub> 混合气氛的保护,制备工艺路线如图 1 所示。采用辉光放电光谱测量各工艺下实验钢截面硅浓度梯度,采用配备有 Oxford Instruments HKL Channel 5 EBSD 系统的蔡司 ULTRA 55 扫描电子显微镜测量和分析微观组织,并通过 D5000 X 射线衍射仪测量宏观组织。采用扫描电子显微镜(SEM)检测实验样品横截面的成分和微观结构,采用 MPG200D 电工钢磁性能检测仪测定各工艺下实验钢的磁性能。

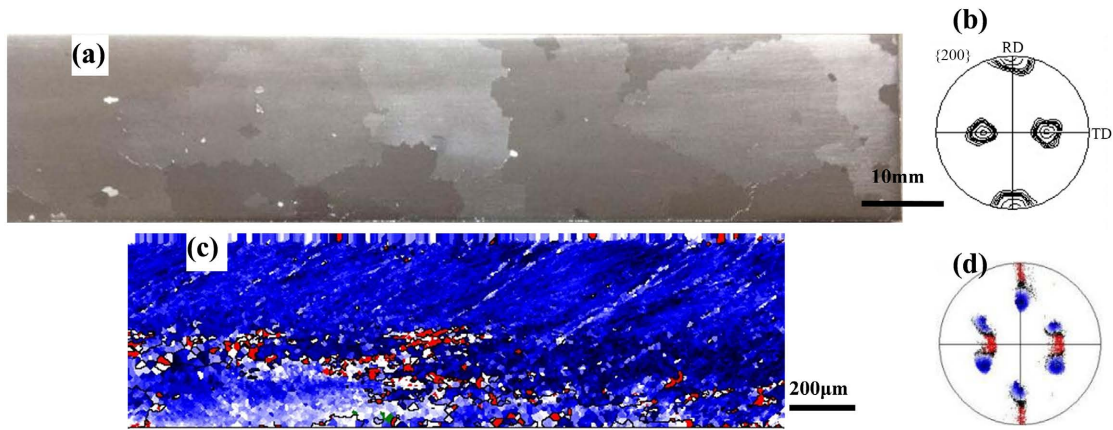


**Figure 1.** Basic path for preparing ultra-thin grain-oriented high silicon steel by siliconizing method  
**图 1.** 渗硅法制备超薄取向高硅钢基本路线

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 渗硅初始样品组织与组织

取向硅钢商用板宏观组织和组织如图 2(a)~(b)所示。从{200}极图可见,取向硅钢商用板具有锋锐的 Goss 组织,取向偏差角  $\leq 10^\circ$ 。组织均发生了二次再结晶,平均晶粒尺寸约为 2~3 厘米,如图 2(a)。经过 70% 冷轧后,硅钢薄带呈现了 Goss 晶粒沿 TD 轴转向{111} < 112 > 规律,这与单晶 Goss 形变规律基本一致[10],最终形成了蓝色的{111}组织,在剪切带处含有少量的红色 Goss 晶核,如图 2(c)~(d)所示。

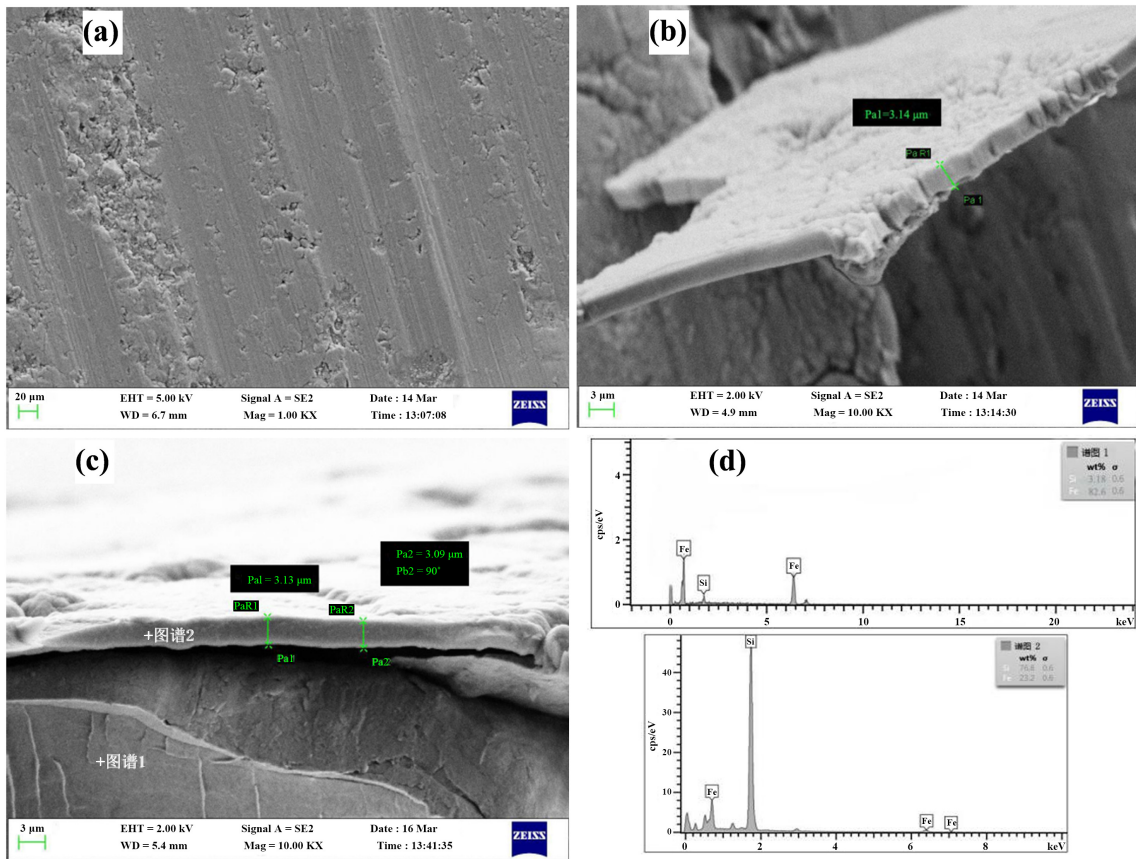


**Figure 2.** The macrostructure and texture of initial samples; (a) The macrostructure of initial samples; (b) Initial samples {200} pole figure; (c) EBSD orientation maps of 70% cold rolling (d) 70% cold rolling {200} pole figure

**图 2.** 初始样品组织与织构; (a) 初始样品宏观组织; (b) 初始样品 {200} 极图; (c) 冷轧 70% 晶粒取向成形图; (d) 冷轧 70% {200} 极图

### 3.2. 渗硅过程

#### (1) 扫描组织

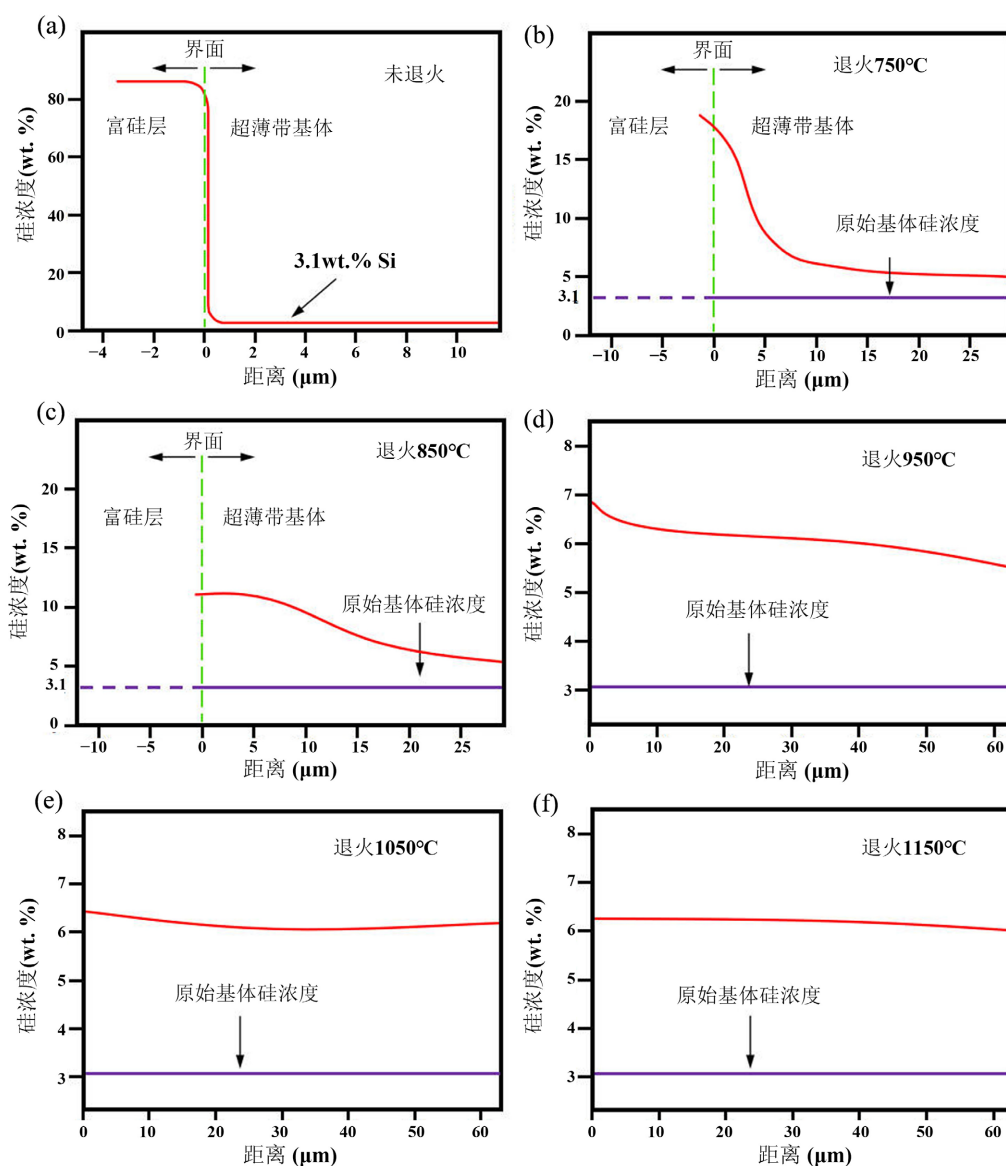


**Figure 3.** SEM images after siliconizing; (a) Morphology; (b) Surface micro-topography; (c) Lateral morphology; (d) Energy spectrum

**图 3.** 渗硅后样品 SEM 图像; (a) 表面形貌; (b) 表面微观形貌; (c) 侧面形貌; (d) 能谱分析

图3为冷轧硅钢超薄带渗硅后的扫描形貌,由扫描及能谱分析可知,通过PVD法渗硅3.5 h之后,样品表层沉积的硅含量近80%,同时硅元素的分布较为均匀分散。另外,表层部分区域存在空洞现象,如图3(a)~(b)所示。分析其原因,主要是因为,在沉积过程中,随着沉积速率的增加,沉积时间的延长,等离子体带电粒子轰击基体的表面引起基体的表面缺陷增多,对已经沉积的铁硅合金薄膜造成“烧蚀”,从而导致表层部分区域硅粉脱落。通过观察渗硅后表层空洞微观形貌以及侧面形貌可知,渗硅3.5 h后,表层沉积一层3  $\mu\text{m}$ 左右的“硅膜”。光谱1处为超薄带基体硅含量,图谱2为沉积层硅含量。从图3(c)~(d)图谱2可见,沉积层均匀分布并且硅纯度极高。

## (2) 辉光放电光谱(GDS)

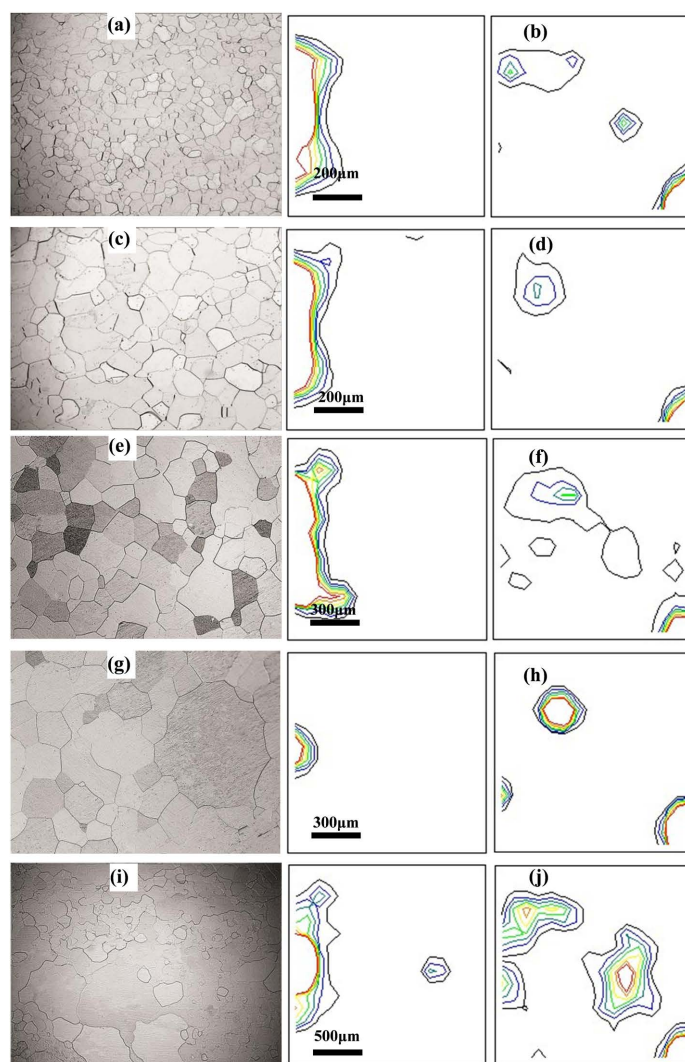


**Figure 4.** Silicon concentration detection under different annealing temperature; (a) Unannealed ; (b) 750°C; (c) 850°C; (d) 950°C; (e) 1050°C; (f) 1150°C

**图4.** 不同退火温度下硅成分检测; (a) 未退火; (b) 退火 750°C; (c) 退火 850°C; (d) 退火 950°C; (e) 退火 1050°C; (f) 退火 1150°C

将沉积“硅膜”后的样品在室温下以  $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$  升温速率升至  $1150^{\circ}\text{C}$  进行高温扩散退火，并于  $750^{\circ}\text{C}$ 、 $850^{\circ}\text{C}$ 、 $950^{\circ}\text{C}$ 、 $1050^{\circ}\text{C}$  和  $1050^{\circ}\text{C}$  中间取样。图 3 为辉光离子放电成分检测结果。由成分检测结果可知，未经扩散退火的硅膜厚度约为  $3.2\ \mu\text{m}$ ，这与 SEM 图像结果基本一致，基体硅含量为 3.1%，如图 4(a) 所示。随着退火温度的升高，基体硅含量明显上升，而“硅膜”厚度以及硅元素百分含量明显下降，硅元素浓度呈现梯度分布，如图 4(b) 所示。当升温至  $850^{\circ}\text{C}$  时，“硅膜”厚度近乎为零，表明沉积后的硅膜完全渗入到硅钢薄带基体当中。退火温度越高，硅钢基体中的硅含量均匀化程度越高，如图 4(c)。所示当升温至  $950^{\circ}\text{C}$  时，基体中硅含量在 6.0%~6.5% 之间，实现了高硅钢薄板的制备，如图 4(d)~(e) 所示。随着退火温度继续升高至  $1050^{\circ}\text{C}$  以及  $1150^{\circ}\text{C}$  时，硅元素均匀分布于薄带基体中，硅含量稳定在 6.2% 左右，如图 4(f) 所示。

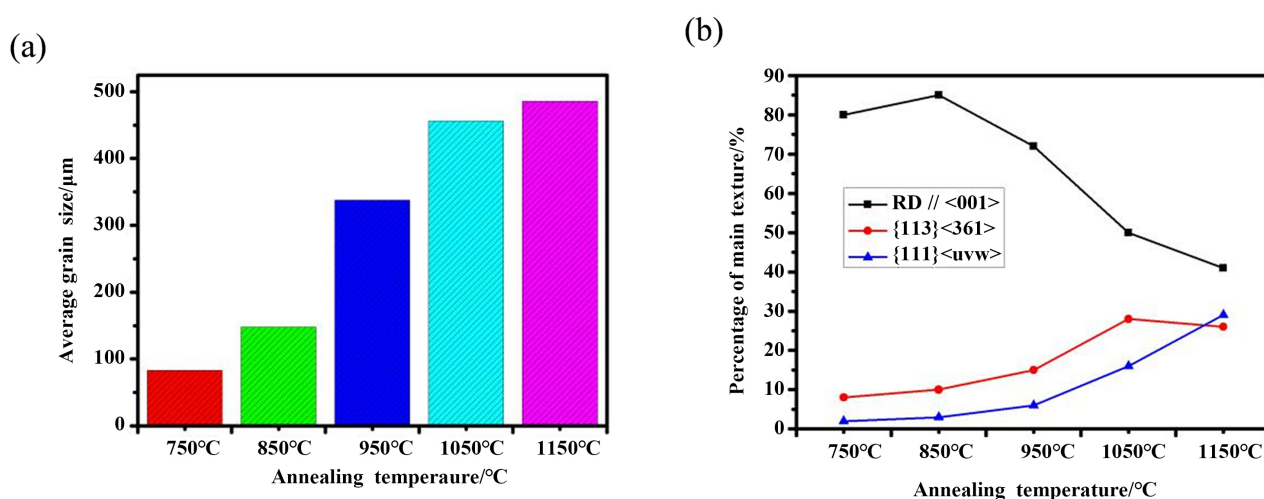
### (3) 宏观组织及织构演变



**Figure 5.** Macrostructure and texture evolution; (a) Macrostructure at  $750^{\circ}\text{C}$ ; (b) ODF diagram at  $750^{\circ}\text{C}$ ; (c) Macrostructure at  $850^{\circ}\text{C}$ ; (d) ODF diagram at  $850^{\circ}\text{C}$ ; (e) Macrostructure at  $950^{\circ}\text{C}$ ; (f) ODF diagram at  $950^{\circ}\text{C}$ ; (g) Macrostructure at  $1050^{\circ}\text{C}$ ; (h) ODF diagram at  $1050^{\circ}\text{C}$ ; (i) Macrostructure at  $1150^{\circ}\text{C}$ ; (j) ODF diagram at  $1150^{\circ}\text{C}$

**图 5.** 宏观组织及织构演变; (a) 退火  $750^{\circ}\text{C}$  宏观组织; (b) 退火  $750^{\circ}\text{C}$  ODF 图; (c) 退火  $850^{\circ}\text{C}$  宏观组织; (d) 退火  $850^{\circ}\text{C}$  ODF 图; (e) 退火  $950^{\circ}\text{C}$  宏观组织; (f) 退火  $950^{\circ}\text{C}$  ODF 图; (g) 退火  $1050^{\circ}\text{C}$  宏观组织; (h) 退火  $1050^{\circ}\text{C}$  ODF 图; (i) 退火  $1150^{\circ}\text{C}$  宏观组织; (j) 退火  $1150^{\circ}\text{C}$  ODF 图

由于本实验基体材料选用的是冷轧硅钢薄带,样品在渗硅扩散退火过程中也发生组织与结构的演变。图 5 为实验钢扩散退火过程中宏观组织及结构演变,图 6 为实验钢在不同的退火温度条件下晶粒尺寸和主要结构百分含量统计。与前期硅钢薄带再结晶退火过程中组织与结构演变规律一致[11],即均发生了初次再结晶以及二次再结晶,初次再结晶结构仍然以强的 Goss 结构为主,如图 5(a)~(b)所示,组织以细小的等轴状晶粒为主。当退火 850℃时,晶粒略微长大,Goss 结构强度最强,如图 5(c)~(d)所示。随着温度的升高,晶粒尺寸明显增大,如图 5(e)~(h)以及图 6(a)。以结构诱发为驱动力的{113} < 361 >以及  $\gamma$  线织构吞并初次再结晶 Goss 晶粒异常长大,使得 Goss 结构锋锐程度严重恶化,造成二次再结晶结构极为混乱,结构组分主要以 Goss、{113} < 361 >以及  $\gamma$  线织构为主,如图 5(e)~(h)和图 6(b)所示。由于扩散退火采用是随炉升温,升温速率较小,二次再结晶温度停留时间长,二次晶粒晶粒尺寸较大,因此以表面能为驱动力的三次再结晶现象没有发生,如图 5(i)~(j)所示。



**Figure 6.** Quantitative statistics of average grain size and main textures; (a) Quantitative statistics of average grain size; (b) Quantitative statistics of main textures

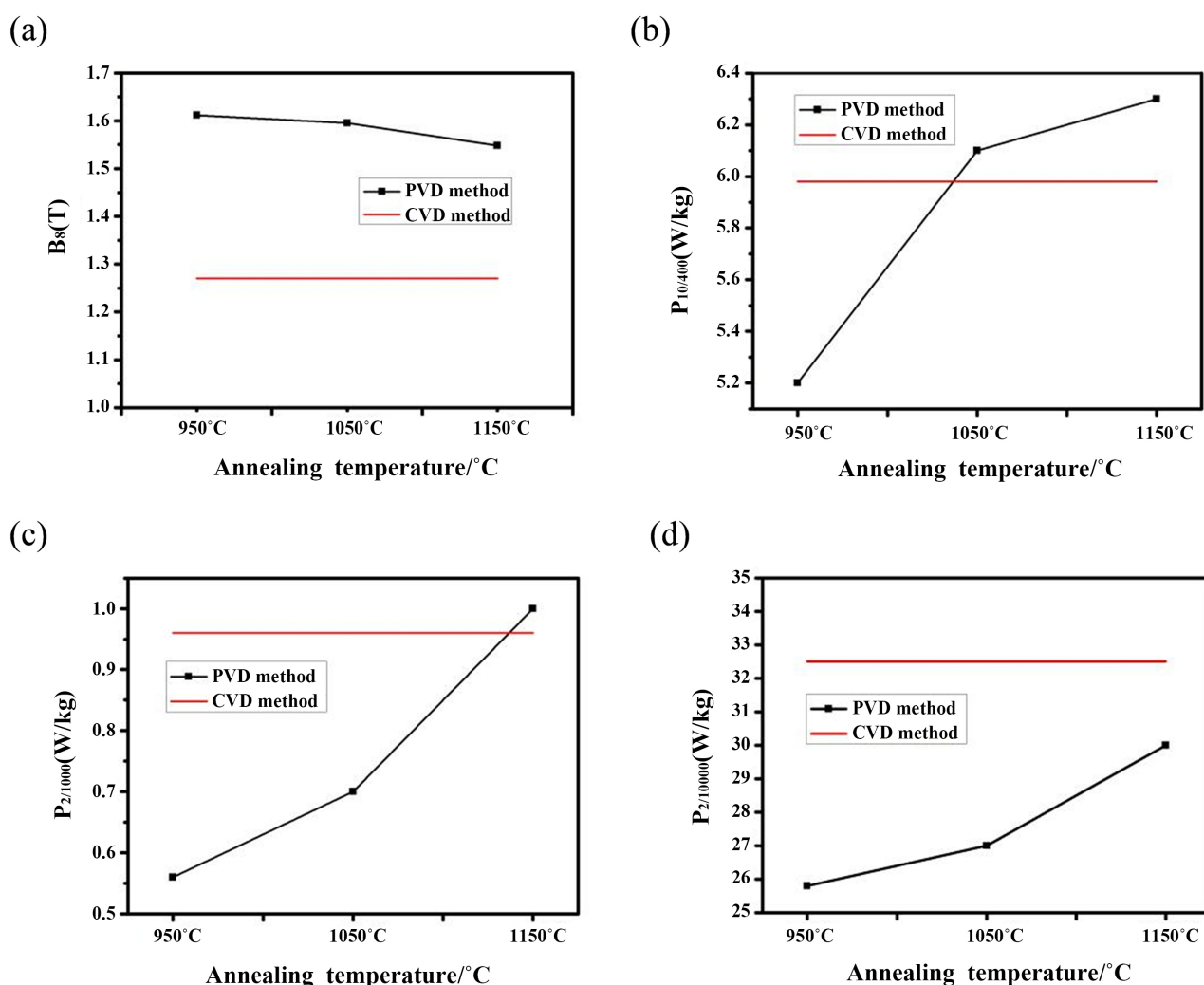
**图 6.** 平均晶粒尺寸及主要织构定量统计; (a) 平均晶粒尺寸统计; (b) 主要织构组分定量统计

### 3.3 磁性能

虽然扩散退火 850℃, Goss 结构最为锋锐,但由于扩散退火 750℃以及 850℃硅元素浓度沿厚度方向上呈现梯度分布,均匀化程度较差,表层硅百分含量超出了 10%,因此本次只测得了退火 950℃、1050℃以及 1150℃样品磁性能,并与 CVD 法制备的取向高硅钢样品磁性能进行对比,如图 7 所示。需要说明的是 CVD 法制备的取向高硅钢基体采用的是取向硅钢成品板,渗硅过程中不发生组织与结构的变化,因此 CVD 法制备取向高硅钢的特点是晶粒尺寸大,Goss 结构锋锐程度高。图 7 磁性能检测结果显示,随着退火温度的升高, $B_8$ 值明显下降,这与 Goss 结构强度弱化有关。如图 7(a)所示。不同频率下铁损均升高,这既与有益织构比重下降有关也与平均晶粒尺寸增大有关。另外值得注意的是,对比图 7(b)~(d)可知,950℃~1050℃以及 1050℃~1150℃直线斜率不同,即高频下铁损值于 1050℃~1150℃上升的较快,这说明高频下晶粒尺寸在铁损中占的比重较高,晶粒尺寸越大,涡流损耗越高,从而导致铁损越高。与 CVD 法制备的取向高硅钢磁性能对比可知,采用 PVD 法制备的取向高硅钢  $B_8$ 值均高于 CVD 法,推测这与样品厚度有关(因为磁感与 Goss 结构锋锐程度有关,CVD 法 Goss 结构锋锐程度更高),即本次实验硅钢薄带厚度为 0.08 mm,而 CVD 法采用的是 0.23 mm 厚的取向硅钢工业板。对比同厚度(0.08 mm)的铁损数据可知,在高频下(10,000 Hz),PVD 法制备的取向高硅钢铁损值在各个温度点均低于 CVD,如图 7(d),这与

两种样品晶粒尺寸密切相关。在 1000 Hz 下, 采用 PVD 法制备的取向高硅钢铁损值有两个温度点低于 CVD 法, 即 950°C 以及 1150°C, 这说明虽然采用 CVD 法制备的取向高硅钢 Goss 织构强度高, 但采用 PVD 制备的取向高硅钢样品于 950°C 以及 1150°C 在保证一定强度的 Goss 织构前提下, 平均晶粒尺寸 (320  $\mu\text{m}$ ~450  $\mu\text{m}$ ) 远远小于 CVD (2~3 mm) 样品, 因此有更低的铁损值。在 1050°C 温度下, PVD 法制备的取向高硅钢 Goss 锋锐程度较差, 百分含量仅有 40%, 两者铁损值相近, 这说明采用 CVD 法制备的高硅钢强 Goss 织构抵消了平均晶粒尺寸大不利的影响。随着测试频率的下降(400 Hz), 采用 PVD 法制备的样品仅有一个温度点低于 CVD 样品, 表明 400 Hz 条件下, 织构对铁损中的影响权重上升。

综上所述, 采用 PVD 法制备取向高硅钢, 扩散退火 950°C 及以上温度均可制备硅含量在 6.2%~6.5% 的高硅钢, 退火 1050°C 以及 1150°C, 硅钢基体中的硅含量均匀化程度更高, 但综合考虑织构以及磁性能因素, 退火 950°C, 实验钢有益的 Goss 织构最强, 磁性能最佳, 可为取向高硅钢的商业化生产提供工艺借鉴。



**Figure 7.** Magnetic performance; (a) Statistics of  $B_{8/50}$  values under different annealing temperature; (b) Statistics of  $P_{10/400}$  values under different annealing temperature; (c) Statistics of  $P_{2/1000}$  values under different annealing temperature; (d) Statistics of  $P_{2/10,000}$  values under different annealing temperature

**图 7.** 磁性性能检测结果; (a) 不同退火温度下  $B_{8/50}$  数据统计; (b) 不同退火温度下  $P_{10/400}$  数据统计; (c) 不同退火温度下  $P_{2/1000}$  数据统计; (d) 不同退火温度下  $P_{2/10,000}$  数据统计



## 4. 结论

本研究采用磁控溅射法制高性能取向高硅钢, 靶材选用纯 Si 靶, 基体材料选用 3% Si 取向硅钢冷轧超薄带, 对沉积硅膜进行 SEM 测试分析, 并对扩散退火过程中组织与织构演变以及硅元素分布进行了 XRD 检测以及 GDS 检测, 现得到以下结果:

(1) 扩散退火对超薄带组织及织构的影响较大, 随着退火温度的升高, 超薄带发生了初次再结晶和二次再结晶, Goss 织构的强度先增强后下降, 由于升温速率的限制, 硅钢薄带在扩散退火过程中并没有发生三次再结晶的现象。

(2) 在不同测试频率下, 晶粒尺寸以及有益织构对铁损的影响比重不同, 在高频(10,000 Hz)服役条件下, 晶粒尺寸对铁损的影响更加重要, 而在中频(400 Hz、1000 Hz)服役条件下, 需要综合考虑织构与平均晶粒尺寸对铁损的影响。

(3) 综合考虑硅元素均匀化程度以及磁性能, 建议采用 950℃ 扩散退火制备高性能超薄取向高硅钢。

## 基金项目

辽宁省科技厅博士科研启动基金项目(2021-BS-259), 辽宁省教育厅面上项目(LJKZ0610)。

## 参考文献

- [1] Ouyang, G.Y., Chen, X., Liang, Y.F., *et al.* (2019) Review of Fe-6.5 wt% Si High Silicon Steel—A Promising Soft Magnetic Material for sub-kHz Application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **481**, 234-250. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.089>
- [2] Liang, R.Y., Yang, P. and Mao, W.M. (2018) Cube Texture Evolution and Magnetic Properties of 6.5 wt.% Si Electrical Steel Fabricated by Surface Energy and Three-Stage Rolling Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **457**, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.059>
- [3] Li, H.Z. (2022) Effect of Rolling Reduction on Microstructure, Texture and Magnetic Properties of Twin-Roll Casting Non-Oriented 6.5 wt% Si Electrical Steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **546**, Article ID: 168897. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168897>
- [4] Li, H. Liang, Y.F., Yang, W., *et al.* (2015) Disorder Induced Work Softening of Fe-6.5 wt% Si Alloy during Warm Deformation. *Materials Science and Engineering A*, **628**, 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.058>
- [5] 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.
- [6] 秦卓, 吴隽, 魏海东, 等. 气相沉积技术制备 6.5wt%Si 高硅钢的研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(20): 7-10.
- [7] 毕晓昉, 田广科. 采用磁控溅射连续双面共沉积工艺制高硅钢的工业化生产系统[P]. 中国, CN101319306A. 2008-12-10.
- [8] Tian, G. and Bi, X. (2010) Fabrication and Magnetic Properties of Fe-6.5% Si Alloys by Magnetron Sputtering Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **502**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.175>
- [9] Tian, G. and Bi, X. (2010) Study on the Si Penetration into Fe Sheets Using PVD Method and Its Application in the Fabrication of Fe-6.5wt% Si Alloys. *Surface and Coatings Technology*, **204**, 1295-1298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.014>
- [10] Zhang, N., Yang, P. and Mao, W.M. (2015) {001}<120>-{113} <361> Recrystallization Textures Induced by Initial {001} Grains and Related Microstructure Evolution in Heavily Rolled Electrical Steel. *Materials Characterization*, **119**, 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.08.009>
- [11] Liang, R.Y., Yang, P. and Mao, W.M. (2017) Effect of Initial Goss Texture Sharpness on Texture Evolution and Magnetic Properties of Ultra-Thin-Grain-Oriented Electrical Steel. *Acta Metallurgica Sinica*, **30**, 895-906. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0610-7>