

熔盐电沉积过程温度对 1.6Si 无取向硅钢 Si 扩散的影响

李 慧¹ 梁精龙¹ 赵晓萍² 李运刚¹ 张芬萍¹

(1 河北联合大学冶金与能源学院现代冶金技术教育部重点实验室,唐山 063009;2 河北工业职业技术学院,石家庄 050000)

摘 要 试验了通过 NaCl-KCl-NaF-SiO₂ 熔盐在电流密度 50 mA/cm²、电沉积脉冲电流正反向比 9:1 和 750 ~ 850 °C 60 min 电沉积下阴极(/mm)20 × 20 × 0.5 的 1.6Si 无取向冷轧硅钢片断面层硅的分布,并通过计算得出 Si 的扩散系数。结果表明,电沉积温度由 750 °C 提高至 850 °C 时,试样中 Si 含量增加,扩散的深度由 18 μm 提高到 40 μm;电沉积温度与 Si 在钢中的扩散系数近似符合 Arrhenius 指数关系。

关键词 无取向硅钢 电沉积 温度 硅 扩散系数

Effect of Temperature on Diffusion of Si in 1.6Si Non-Oriented Silicon Steel during Molten Salt Electro-Deposit Process

Li Hui¹, Liang Jinglong¹, Zhao Xiaoping², Li Yungang¹ and Zhang Fenping¹

(1 Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, Hebei United University, Tangshan 063009; 2 Hebei Professional Industry and Technology, Shijiazhuang 050000)

Abstract The distribution of silicon at cross section of cathode (/mm) 20 × 20 × 0.5 sheet of 1.6Si non-oriented cold rolled silicon steel after electro-deposit treatment by NaCl-KCl-NaF-SiO₂ molten salt with current intensity 50 mA/cm², electro-deposit pulse current positive-negative ratio 9:1 at 750 ~ 850 °C for 60min has been tested and the diffusion coefficient of Si is obtained by calculation. Results show that with increasing electro-deposit temperature from 750 °C to 850 °C, the Si content in sample increases and the diffusion depth increases from 18 μm to 40 μm; the relation between electro-deposit temperature and diffusion coefficient of Si in steel is similar to Arrhenius exponential relationship.

Material Index Non-Oriented Silicon Steel, Electro-Deposit, Temperature, Silicon, Diffusion Coefficient

以熔盐为溶剂的电沉积过程,以其优于水溶液电沉积的很多方面^[1]而受到广泛应用。电沉积过程中过电势是主要推动力,工艺灵活,易转化,如:电流,电位,温度,浓度,组成等工艺条件容易控制,可精确控制沉积层的厚度、化学组成和结构等;易使沉积原子在大单晶基质上外延生长,从而得到外延生长层,适用于各种形状的基体材料,特别是异型结构件^[2]。对于熔盐电沉积法制备高硅钢的研究已有报道,但有关电沉积过程中 Si 扩散研究却很少。本文通过熔盐电沉积法制备高硅钢,研究电沉积过程中温度对 Si 扩散的影响。

1 试验材料及方法

试验材料(mm)为 20 × 20 × 0.5 的无取向冷轧硅钢片,成分(/%)为 0.002C, 1.60Si, 0.10Cr, 0.72Mn, 0.025P, 0.002S, 0.065O。采用电阻炉加热, DWK-702 控温仪控制温度,误差范围 ± 10 °C。硅钢片作为阴极,电源阳极通过导线连接镍铬丝与石墨坩埚。把装有 NaCl-KCl-NaF-SiO₂ = 1:1:2:0.3 混和料的石墨坩埚放入电阻炉内进行加热。待温度超过 500 °C 时,通入 Ar 气。继续升高到沉积温度后

恒温。放入阴极硅钢基体,在电沉积脉冲电流正反向比为 9:1,电流密度为 50 mA/cm²,电沉积时间为 60 min,电沉积温度分别为 750、800、850 °C 的条件下进行。电沉积结束后缓慢取出试样在室温放置约 5 min,放入沸水中煮 10 min 左右后取出,用去离子水、酒精冲洗,吹干放入试样袋留待检测。

利用 GDA-750 辉光放电光谱仪,分析样品中硅含量随厚度的变化规律,根据试验数据通过理论计算求得 Si 的扩散系数,分析不同条件下试样内硅的含量与实验条件的对应关系。

2 结果与分析

据 Fe-Si 二元相图,在 Si 含量为 3.2% ~ 30% 的 Fe-Si 合金中主要存在的相为 α, α₁, α₂, 化合物 β-Fe₃Si, η-Fe₅Si₃。据相关理论计算及 X 衍射分析表明,在沉积层中因为 Si 含量在各处不均匀而存在的主要化合物为: Fe₃Si、FeSi、Fe₅Si₃ 和 Fe 四种^[3,4]。在求解扩散过程中忽略相变扩散、反应扩散以及硅钢中碳等其他组元对 Si 在合金中扩散的影响。试样辉光分析结果表明,扩散体系的浓度变化在 20% 以内,因此,将整个扩散层内的扩散系数(D)视为常

数,也就是说扩散系数不随浓度或成分而变化,而是一个固定的常数。一般而言,当扩散长度大于 $4\sqrt{Dt}$ 时可以视为无限长(质点在固体中的扩散系数在 $10^{-16} \sim 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)。在扩散过程中 Si 分别从两侧向心部进行扩散,具有对称性,考虑试样的一侧扩散服从一维扩散,将扩散长度视为半无限长。即 Si 在试样中的扩散符合一维半无限长扩散模型。因此,用菲克定律描述为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \text{初始条件: } c(x, 0) = c_0 \\ \text{边界条件: } c(0, t) = c_s, c(\infty, t) = c_0 \end{cases} \quad (2)$$

式中: c - 试样中的 Si/%; t - 沉积时间/s; x - 沿深度方向离试样表面的距离/m; c_0 - 基体中的 Si/%; c_s - 试样的表面 Si/%。

引入误差函数 $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\lambda^2} d\lambda$, 则一维非稳态扩散的半无限长解为:

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

2.1 电沉积温度对 Si 扩散的影响

图 1 是电沉积温度分别为 750、800、850 °C 下试样中 Si 的分布曲线。从图 1 中可以看出,温度升高,试样表面 Si 变化不大,但内部 Si 含量明显增加,沉积层变厚。现根据式(3)求解熔盐电沉积试样中不同浓度处 Si 扩散系数的值。 c_s 值为试样表面浓度, c_0 为基体中的 Si 含量,以 1.6% 计。 $c(x, t)$ 取试样扩散层扩散较稳定时的浓度值进行计算。计算出试样扩散层各深度层 Si 的扩散系数,求出不同电沉积下扩散系数的平均值,结果见表 1。

结合图 1 和表 1 可知,当扩散深度较浅时,试样中 Si 的扩散系数较小,扩散系数随深度的变化具有对称性,且其变化幅度不大,从扩散系数的平均值变化可以看出,随着电沉积温度升高, Si 的扩散系数增大,说明高温有利于 Si 在基体中的扩散。事实上,温度升高,粒子的热运动加剧,粒子的动能增加。采用较高的电沉积温度,直接结果便是扩散深度较深,试样中沉积层较厚。

表 1 电沉积温度对 1.6Si 无取向冷轧硅钢板中 Si 扩散系数的影响

Table 1 Effect of electro-deposit temperature on diffusion coefficient of Si in 1.6Si non-oriented cold rolled silicon steel sheet

温度/°C	深度 $x/\mu\text{m}$	Si/%	$D \times 10^{14}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\bar{D} \times 10^{14}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
750	5.508	11.690	0.792	1.175
	10.005	8.203	1.320	
	11.504	6.749	1.320	
	12.508	5.827	1.300	
	13.503	4.900	1.240	
	14.504	4.191	1.210	
	15.505	3.533	1.160	
	16.508	3.106	1.150	
	18.504	2.509	1.150	
800	10.508	14.000	11.880	9.450
	11.511	13.880	11.400	
	12.504	13.840	10.880	
	13.500	13.560	9.826	
	14.502	13.560	9.826	
	15.504	13.420	9.250	
	16.508	13.110	8.101	
	17.505	12.870	7.317	
	18.513	12.490	6.575	
850	14.510	13.160	10.09	12.710
	15.514	13.250	11.83	
	16.508	13.260	13.43	
	17.500	13.050	14.61	
	34.506	7.513	15.50	
	35.509	6.741	13.95	
	36.500	6.008	12.80	
	37.503	5.410	11.60	
	38.508	4.752	10.48	

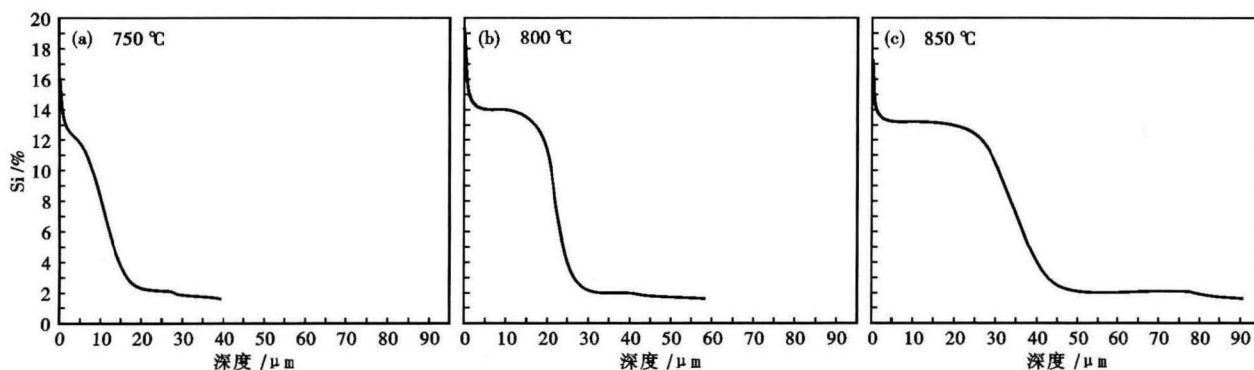


图 1 (a)750 °C, (b)800 °C, (c)850 °C 电沉积后 1.6Si 无取向 Si 钢板中的 Si 分布

Fig. 1 Distribution of Si in 1.6Si non-oriented silicon steel sheet electro-deposited at 750 °C (a), 800 °C (b) and 850 °C (c)

2.2 扩散系数与温度之间的关系

扩散系数可以受到外界条件的影响,比如温度、压力、外场等,也可以受到内部因素诸如晶体结构、组元性质以及化学成分等影响,而这些内部因素是通过扩散激活能 Q 和扩散频率因子 D_0 的影响对扩散系数起作用的。内部因素的影响都较小,一般不作考虑。外界因素对于扩散系数的影响很大,尤其是温度的影响。研究表明^[5],在固相线附近,置换型固溶体中扩散组元的扩散系数为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$,间隙固溶体中扩散组元的扩散系数为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$,而在室温下分别为 $10^{-20} \sim 10^{-30}$ 。实际上,尤其是置换型固溶体中的扩散过程,只能在高温下进行,在室温下很难进行。

如果扩散系数中的频率因子和扩散激活能都不随温度变化,则扩散系数与温度之间符合 Arrhenius

$$\text{关系: } D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\text{两边取成对数得: } \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

依据(5)式作 $1/T-\ln D$ 图,如图 2。

从图 2 中可以看出,电沉积温度与 Si 在试样中的扩散系数之间近似符合 Arrhenius 指数关系。对曲线进行一次线性拟合, $R^2 = 0.87017$ 。根据直线的斜率和截距值求解扩散频率因子 D_0 和扩散激活能 Q ,得 $D_0 = 1.286 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 23.354 \text{ J/mol}$ 。

沉积温度较高时,扩散系数与温度之间的关系偏离直线。事实上,对于置换型组元扩散,扩散的频率因子随温度改变而变化。扩散系数 D 对温度的

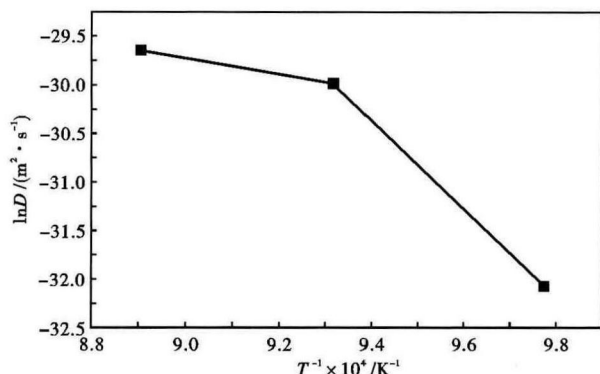


图 2 熔盐电沉积过程中 Si 扩散系数与温度之间的关系
Fig. 2 Relation between temperature and diffusion coefficient of Si in molten salt electro-deposit process

非常强烈的关系主要来源于温度对扩散原子跳离其平衡位置的几率的影响^[6]。根据分子动力学,在高温时,原子跃迁的频率略有增大,在先后两个跃迁之间有动力学的相关作用使空位移动超过一个原子距离,这种空位双重跳动在高温时对扩散尤其有影响。另外,对于扩散激活能而言,由于熵和焓都会随温度而变化,使扩散激活能随温度增加而增大。扩散过程中有可能存在不止一种扩散机制,比如高温时存在的双空位机制等,扩散过程中发生几种类型的原子跳动使 $\ln D-1/T$ 曲线偏离线性。

基于上述结果,熔盐电沉积法中 Si 的扩散符合非克定律的非稳态一维半无限长扩散,可以通过合理控制电沉积温度,得到较大的扩散系数。可通过熔盐电沉积法制备高硅钢。

3 结论

(1) 熔盐电沉积法制备高硅钢过程中,温度对 Si 的扩散影响较大;电沉积温度的升高,试样中 Si 含量增加,扩散厚度明显加深。

(2) 根据菲克定律的一维半无限长解求得不同深度层中 Si 的扩散系数,求出每个硅钢 Si 平均扩散系数,得出 Si 的平均扩散系数随电沉积温度的升高明显增大。电沉积温度与 Si 在硅钢中的扩散系数之间的关系近似符合 Arrhenius 指数关系。

国家自然科学基金资助(51274082,51401075)

参考文献

- [1] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1998:197-200.
- [2] Sidney O, Pagotto Jr. Zn-Ni Alloy Deposits Obtained by Continuous Pulsed Electrodeposition Processes[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122:10-13.
- [3] 李慧. 熔盐电沉积制备无取向 Fe-6.5wt% Si 薄板的研究[D]. 唐山:河北理工大学,2009.
- [4] 李运刚,梁精龙,李慧,等. 渗硅制备 6.5% Si 硅钢表面 Fe-Si 过渡梯度层的特性[J]. 中国有色金属学报,2009,19(4):714-719.
- [5] 石德珂. 材料科学基础[M]. 北京:机械工业出版社,1999(1):227-228.
- [6] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:208-214.

李慧(1981-),女,博士(北京科技大学),讲师,2005年河北联合大学(本科)毕业,钢铁材料制造技术。

E-mail:121775262@qq.com

收稿日期:2014-06-10