

Enriquecimiento en Si mediante PVD de chapas magnéticas convencionales para aplicaciones a altas frecuencias

J. MOLINA ALDAREGUÍA¹, C. GARCÍA-ROSALES² Y J. GIL SEVILLANO²

¹Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge CB2 3QZ, U.K.

²Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT) y Escuela Superior de Ingenieros Industriales (Universidad de Navarra)
Paseo de Manuel Lardizábal, 15, 20018 San Sebastián

El presente trabajo estudia la viabilidad de un método para enriquecer en Si chapas de Fe-3%Si convencionales, depositando Si en su superficie mediante PVD y someténdolas a un tratamiento térmico de difusión. Se trata de obtener chapas magnéticas con un contenido en Si de un 6,5% en peso, ya que éstas presentan mayor resistividad y magnetostricción nula, reduciendo las pérdidas y solucionando los problemas de ruido a altas frecuencias.

Las capas depositadas por PVD, de espesores $\sim 5 \mu\text{m}$, presentan buena adherencia al sustrato. En cuanto al tratamiento térmico, se observa que hay una velocidad de calentamiento crítica entre 5 y 15°/min, por encima de la cual la película se despega sin llegarse a formar intermetálicos en la intercara. A 3°/min se dan las condiciones para la formación de intermetálicos. Calentando directamente hasta temperaturas de unos 800°C se obtiene una capa superficial de $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)$ que, aun siendo frágil, no se despega durante el tratamiento. Un calentamiento posterior hasta temperaturas del orden de 1200°C permite la homogeneización de la composición de la chapa. Existe evidencia de efecto *Kirkendall* en el par de difusión $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)/\text{Fe}(\alpha)$, debido a que la difusión de Fe en $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)$ es mayor que la de Si en $\text{Fe}(\alpha)$.

Palabras clave: Material magnético blando, pérdidas magnéticas, PVD, difusión.

Si enrichment of conventional electrical steel by PVD for high frequency applications.

The present work deals with the viability of a method for Si enrichment of conventional Fe-3%Si sheets, by means of physical vapour deposition of Si at its surface and subsequent diffusion heating. The aim is to obtain magnetic sheets with a Si content of 6.5wt%, for they show higher resistivity and null magnetostriction, leading to lower energy losses and solving the noise problems at high frequencies.

The PVD deposited films, with $\sim 5 \mu\text{m}$ thickness, show good adhesion to the substrate. Concerning the heat treatment, there is a critical heating rate between 5 and 15°/min, above which delamination of the film is observed without formation of intermetallics at the interface. At 3°/min the conditions for the formation of intermetallics are given. Direct heating up to 800°C leads to the formation of a $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)$ surface layer, which, being brittle, does not delaminate during the heating process. Subsequent heating up to temperatures around 1200°C allows the homogenisation of the sheet composition. There is evidence of *Kirkendall* effect in the diffusion couple $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)/\text{Fe}(\alpha)$, due to the fact that the diffusion of Fe in $\text{Fe}_3\text{Si}(\alpha_1)$ is faster than the diffusion of Si in $\text{Fe}(\alpha)$.

Keywords: Soft magnetic material, magnetic energy losses, PVD, diffusion.

1. INTRODUCCIÓN

Existen varios motivos importantes que llevan a considerar el desarrollo de materiales magnéticos de bajas pérdidas: por una parte, se estima que el 5% de la energía eléctrica generada es disipada por pérdidas dentro de los núcleos de los transformadores. Por otro lado, aunque se observa un progreso creciente en la tecnología semiconductora, tal avance se ve frenado por la imposibilidad de miniaturizar los núcleos de transformadores elaborados con chapa magnética convencional de Fe-3% Si, ya que a frecuencias elevadas las pérdidas magnéticas y los problemas de ruido son considerables (1,2). En este contexto, la aleación Fe-6,5% Si presenta la ventaja de poseer una mayor resistividad y permeabilidad que el Fe-3% Si convencional, y por lo tanto menores pérdidas por corrientes Eddy y por histéresis, especialmente a altas frecuencias. Por otro lado, la mag-

netoestricción de este material es prácticamente nula, lo que permite solucionar los problemas de ruido (3).

Sin embargo, es bien conocido que para contenidos en Si superiores al 4% en peso, las aleaciones Fe-Si tienen carácter frágil, no pudiendo ser procesadas por técnicas convencionales de laminación. En los últimos años se ha desarrollado con éxito un método de fabricación de chapas finas de Fe-6,5% mediante deposición química en fase vapor (CVD), ya comercializado (4,5). El presente trabajo estudia la viabilidad de un método de elaboración de chapas de Fe-6,5% Si, partiendo de chapas convencionales de Fe-3% Si sobre las que se deposita Si mediante deposición física en fase vapor (PVD) y a las que se somete seguidamente a un tratamiento térmico de difusión.

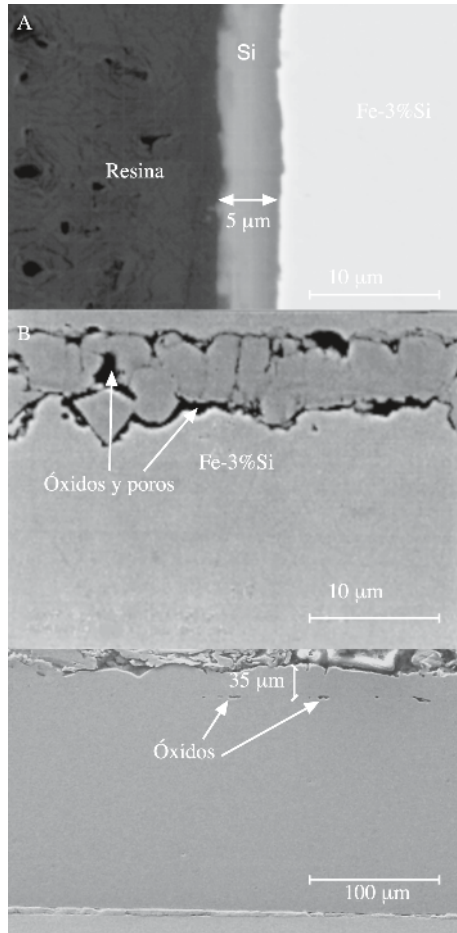


Figura 1: Micrográficas de SEM de secciones transversales: (A) Capa de Si tras la deposición, (B) chapa tras tratamiento térmico a 800°C durante 30 min., (C) chapa tras ciclo térmico de la fig. 3 hasta una temperatura máxima de 1230°C durante 10 min.

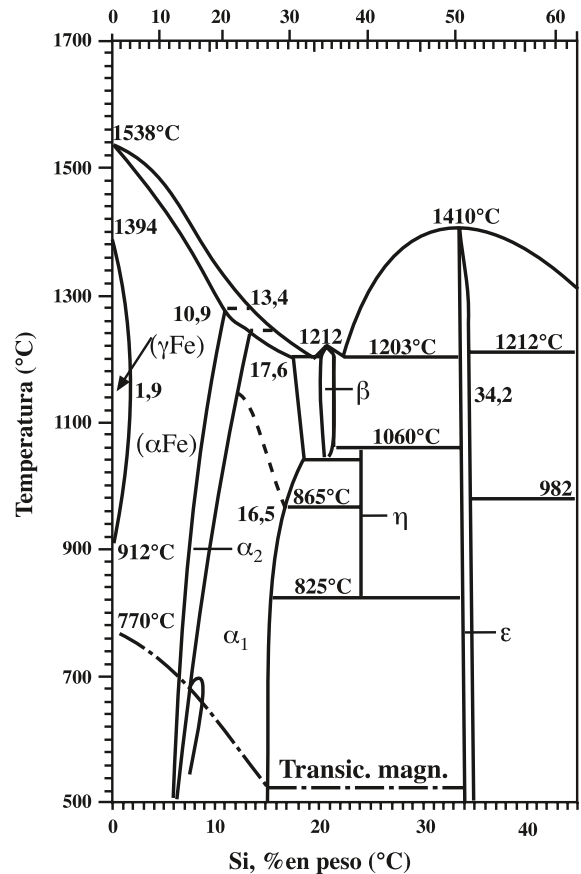


Figura 2: Zona rica en Fe del diagrama de fases Fe-Si (6)

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han depositado películas de Si (grosor 1.4 – 4.2 µm) sobre chapas de Fe-3%Si de 10 x 100 mm² y 0,15 – 0,3 mm de grosor mediante *DC magnetron sputtering* a presiones del orden de 0,2 Pa y temperaturas del sustrato entre 150 y 200°C. Se han empleado dos tipos de sustrato: acero magnético de grano no orientado (N.O.) con contenido en Si del 3% en peso, y acero magnético de grano orientado (G.O) con un 2.8% en peso de Si. Previamente a la deposición, las chapas fueron pulidas mecánicamente con el fin de eliminar la capa de óxido superficial, e introducidas en baños de ultrasonidos de acetona, tricloroetileno y etanol, para eliminar impurezas y grasa. Durante los primeros minutos de deposición se utilizó una fuente RF para asegurar una buena adherencia de la capa al sustrato. Tras la deposición, las chapas fueron sometidas a tratamiento térmico a temperaturas entre 800 y 1230°C en atmósfera de Ar, con velocidades de calentamiento entre 2,5 y 4°/min. Los tratamientos se han realizado en dos tipos de hornos: un horno de radiación y un horno de resistencias. En ambos casos, la muestra se introduce en un tubo de cuarzo, con circulación de Ar entre los extremos. El control de temperatura se realizó mediante un termopar tipo R soldado a la muestra. La composición y microestructura de las chapas tras la deposición y tratamiento térmico se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido, MEB, equipado con EDAX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Capas de Silicio Depositadas

En la figura 1A se muestra una micrografía de MEB de la sección transversal de una capa de Si depositada de 5 µm de espesor. La densidad de la capa es del orden del 80-90% de la densidad teórica. La adherencia capa-sustrato es muy buena, no observándose en la intercara porosidad ni restos de óxidos que pudiesen inhibir el subsiguiente proceso de difusión.

3.2 Tratamiento Térmico de Difusión

A velocidades de calentamiento superiores a 15°/min se produce el despegue de la capa de Si antes de que se produzca la formación de ningún compuesto intermetálico, debido a la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y del Si. Con rampas de calentamiento entre 2,5 y 4°/min no se produce despegue, por lo menos hasta 800°C, dándose las condiciones para que se puedan formar intermetálicos de Fe-Si en la intercara durante el calentamiento.

En la figura 1B se muestra la sección transversal de una chapa calentada a 2,5°/min hasta 800°C en Ar y mantenida a esa temperatura durante 30 minutos. La capa de Si inicial, de 4,5 mm de espesor, ha reaccionado con el sustrato, dando lugar a una capa superficial de Fe₃Si(α₁) (ver diagrama de fases Fe-Si, figura 2) de ~8 µm de espesor. Como puede observarse,

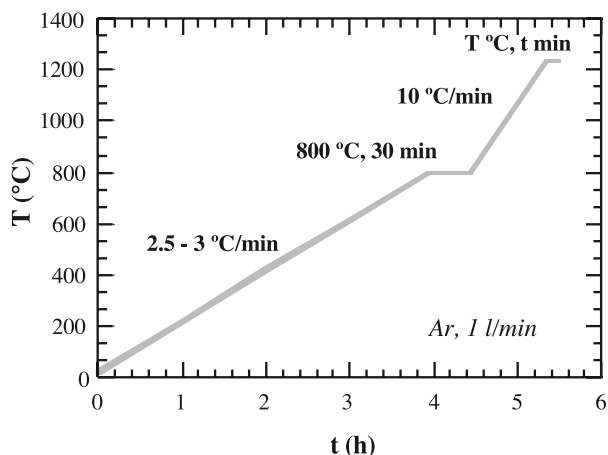


Figura 3: ciclo de calentamiento con el que se han obtenido los mejores resultados en cuanto a adherencia y homogeneidad.

esta capa está parcialmente despegada del sustrato, lo cual se explica por tratarse de una fase muy frágil, pudiendo producirse el despegue al pulir mecánicamente las muestras. La composición de la capa, determinada mediante EDAX, es de ~25at.% Si y constante en toda la capa. No se ha detectado enriquecimiento en Si del sustrato. Según se deduce del balance de masas, no ha habido pérdida de Si durante el tratamiento. Estos resultados concuerdan con los aportados por Zhang et al. (7), según los cuales el Fe₃Si estequiométrico es más estable termodinámicamente que el Fe₃Si no estequiométrico (rango de composición 6,5 – 14,35 % Si en peso).

A igual velocidad de calentamiento y temperaturas finales entre 800 y 1100°C se produce el despegue de la capa durante el calentamiento, debido a la formación de intermetálicos frágiles ricos en Si como FeSi(ε) y Fe₂Si(ζ_b) (ver diagrama de fases, figura 2). Por tanto, es preferible realizar un mantenimiento por debajo de 825°C, para dar tiempo a que se forme la fase Fe₃Si(α₁) y evitar el despegue durante el calentamiento.

Para producir el enriquecimiento en Si deseado, una vez formada la fase Fe₃Si(α₁), es preciso elevar la temperatura hasta 1100-1250°C. Los ensayos realizados calentando hasta 1100°C muestran que la anterior capa de Fe₃Si(α₁) formada a 800°C es ahora más pobre en Si, correspondiendo a la fase Fe₃Si no este-

quiométrica. Esto demuestra que a 1100° C la interdifusión ha comenzado. En la figura 3 se muestra el ciclo térmico con el que se han obtenido los mejores resultados en cuanto a adherencia y homogeneización.

En la figura 1C se observa la sección transversal de una chapa N.O. calentada según el ciclo de la fig. 3 hasta una temperatura final de 1230°C durante 10 min. Los perfiles de concentración correspondientes a chapas N.O. y G.O. calentadas a esta temperatura se muestran en las figuras 4a y 4b, en las que se observa una composición homogénea entre 3,5 y 4% Si, en concordancia con el balance de masa. La capa inicial de Si y el grosor de la chapa eran de 4,2 μm y 0,15 mm respectivamente para la chapa N.O., y de 5 μm (en ambas caras) y 0,30 mm respectivamente para la chapa G.O. En ambos casos, el balance de masas hace prever una composición de 3,6% en peso de Si, una vez homogeneizada la chapa. Por otra parte, en la imagen de la fig. 1C se observan a unas 35 μm de la superficie una fina capa de óxidos y poros. Se cree que estos óxidos marcan la posición inicial de la intercara Si-sustrato. Como el grosor de la capa de Si era de 4,2 μm, la existencia de estos óxidos a una profundidad de 35 μm sólo puede deberse al efecto Kirkendall.

Si la difusión de Fe en Fe₃Si es mucho más rápida que la difusión de Si en la solución sólida desordenada α, se producirá un mayor flujo de átomos de Fe desde el sustrato hacia la capa que de átomos de Si desde la capa hacia el sustrato, dando lugar al desplazamiento de la intercara inicial hacia el sustrato. Los coeficientes de difusión encontrados en la bibliografía (8,9), que se muestran en la tabla I y se representan en la figura 5 para mayor claridad, ratifican estos resultados.

A 800°C la difusión de Fe en la fase ordenada Fe₃Si(α₁) es cuatro órdenes de magnitud mayor que la difusión del Si en la misma fase y en la fase desordenada Fe(α). Al ir disminuyendo el contenido en Si del Fe₃Si(α₁), entrando en la región no estequiométrica, los coeficientes de difusión de Fe y Si en esta fase se van acercando a los valores que tienen en la fase desordenada Fe-Si. Lo mismo ocurre a 1125°C. La razón por la que la difusión del componente mayoritario del Fe₃Si es mucho más rápida que la del componente minoritario es su ordenamiento dentro de la estructura del Fe₃Si (10,11), ya que los átomos de Si están rodeados de ocho átomos de Fe y no pueden saltar a posiciones vecinas sin alterar el orden de la estructura, mientras que los átomos de Fe sí pueden.

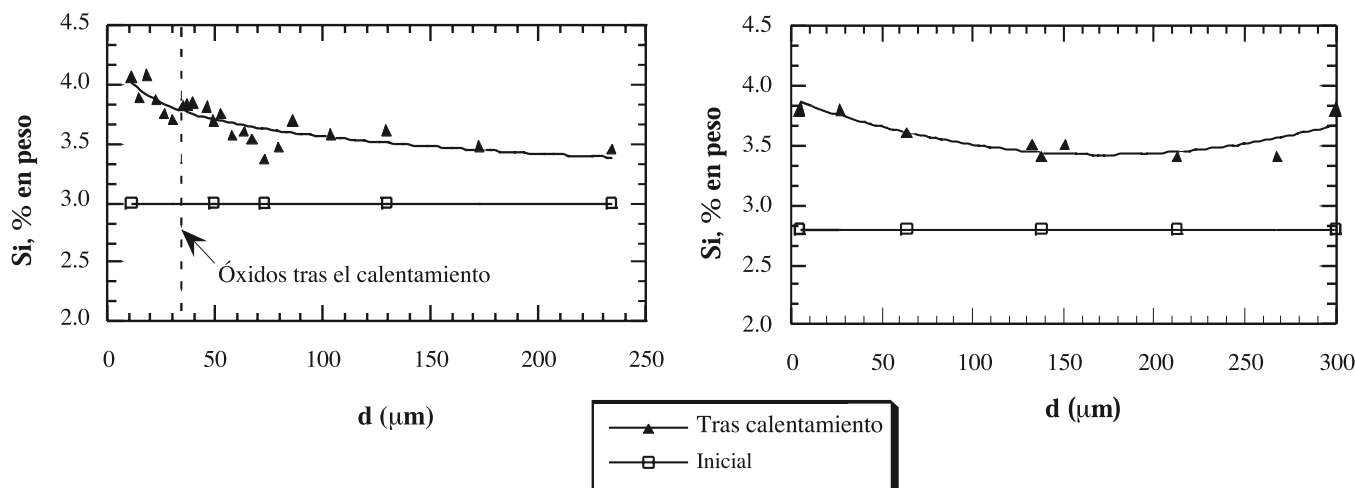


Figura 4: Perfil de composición de a) chapa N.O. depositada por una cara, y b) chapa G.O. depositada por las dos caras, después del ciclo térmico de la fig. 3 hasta 1230°C durante 10 y 60 minutos respectivamente.

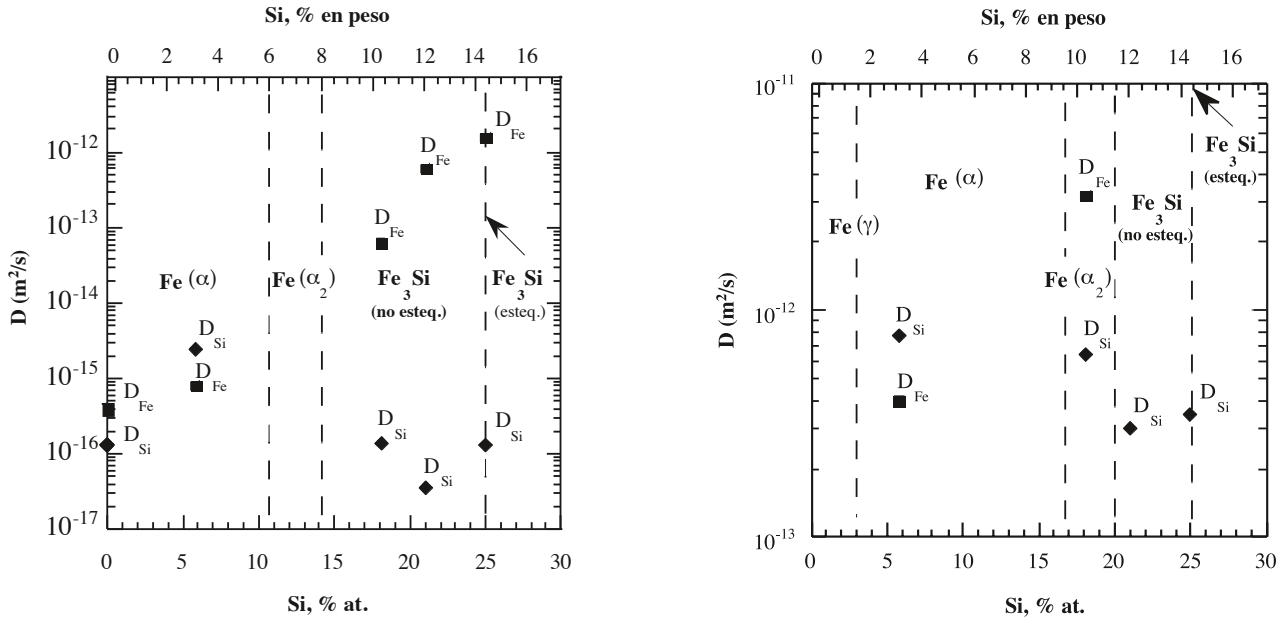


Figura 5: Coeficientes de difusión intrínsecos de Si (u) y Fe (n) en las fases ordenadas [8] y desordenadas [9] de las aleaciones Fe-Si a (a) 800°C y (b) 1125°C. Las líneas discontinuas representan los límites entre las regiones de estabilidad de cada fase, según el diagrama de fases de la figura 2.

4. CONCLUSIONES

La deposición física desde fase vapor mediante un sistema de DC-magnetron sputtering permite depositar capas de Si sobre chapas de Fe-3%Si de varios mm de grosor, densidad de 80-90% de la densidad teórica y buena adhesión al sustrato.

Existe una velocidad de calentamiento crítica entre 5 y 15°/min, por encima de la cual se produce el despegue de la capa de Si, antes de que se pueda formar ningún compuesto intermetálico.

Una velocidad de calentamiento de 3°/min permite la formación de compuestos intermetálicos en la intercara capa-sustrato. Los mejores resultados se obtienen cuando se forma una capa uniforme de Fe₃Si en la superficie a temperaturas por debajo de 800°C. Aunque la fase ordenada Fe₃Si(α₁) presenta una fragilidad inherente que dificulta la reproducibilidad del proceso, cualquier intento de calentar la muestra por encima de 800°C sin haber dado tiempo a que se forme Fe₃Si da lugar al despegue de la capa durante el calentamiento.

Una vez formada la capa superficial de Fe₃Si, un calentamiento hasta temperaturas entre 1150 y 1230°C permite la homogeneización de la composición de la chapa.

En el par de difusión Fe₃Si(α₁)/Fe(α) a temperaturas entre 1150 y 1230°C se produce el efecto Kirkendall, prueba de que el coeficiente de difusión del Fe en Fe₃Si es mayor que el coeficiente de difusión del Si en la solución sólida desordenada α.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco su apoyo para este proyecto en el marco de la Comunidad de Trabajo de los Pirineos (proyecto IT96/4). Jon Molina Aldareguia agradece al Departamento de Educación del Gobierno Vasco la concesión de una beca para participar en este proyecto. También queremos expresar nuestro agradecimiento a la empresa Siderúrgica Aristráin S.A. por proporcionarnos chapa de acero magnético N.O. Fe-3%Si, y a la empresa OASA Transformadores XXI S.L. por proporcionarnos chapa magnética G.O. Fe-3%Si así como

TABLA I: COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE Fe Y Si A 800 Y 1100°C EN LAS FASES Fe-Si ORDENADAS (8) Y DESORDENADAS (9)

Coeficiente	T(°C)	Fe(a)		Fe ₃ Si (no estequiométrico)		Fe ₃ Si
		Fe(a)	Fe 5.8%at.Si	Fe 18%at.Si	Fe 21%at Si	Fe 25%at.Si
D _{Si} (m²/s)	800	1.3 10 ⁻¹⁶	2.5 10 ⁻¹⁵	1.4 10 ⁻¹⁶	3.6 10 ⁻¹⁷	1.3 10 ⁻¹⁶
	1125	-	7.7 10 ⁻¹³	6.4 10 ⁻¹³	3.0 10 ⁻¹³	3.5 10 ⁻¹³
D _{Fe} (m²/s)	800	4 10 ⁻¹⁶	8 10 ⁻¹⁶	6.17 10 ⁻¹⁴	6.08 10 ⁻¹³	1.56 10 ⁻¹²
	1125	-	4 10 ⁻¹³	3.20 10 ⁻¹²	-	-

por su interés y apoyo durante el trabajo. Asimismo agradecemos al Prof. J. Degauque (INSA, Toulouse) las numerosas conversaciones mantenidas en relación con este tema.

BIBLIOGRAFÍA.

1. A.J. Moses, Electrical Steels: Past present and future developments, IEEE Proc. A137, 233-245 (1990)
2. F.E. Werner, CMP Report, No. 91-11, EPRI Project Number RP3070-24 (1991)
3. Y. Tanaka, A. Hiura, H. Ninomiya, K.Tsuru, H. Kobayashi, S. Masuda, Application of 6.5% Si steel sheet to audio frequency transformers, NKK Technical Review 60, 9-15 (1990)
4. Y. Takada, M. Abe, S. Masuda, J. Inagaki, Commercial scale production of Fe-6.5wt.%Si sheet and its magnetic properties, J. Appl. Phys. 64, 5367-5369 (1988)
5. K. Nakaoka, Y. Takada, Y. Tanaka, Patent no. US4832762, 3 de marzo de 1986
6. O. Kubachewski, Iron Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, 136-139 (1982)
7. V. Zhang and D.G. Ivey, Fe₃Si formation in Fe-Si couples, J. Mater. Sci., 33, 3131-3135 (1998)
8. A. Gude and H. Mehrer, Diffusion in DO₃-type intermetallic phase Fe₃Si, Phil. Mag. 76A(1), 1-29 (1997)
9. J. Borj and D.Y.F. Lay, Diffusion in a-Fe-Si alloys, J. Appl. Phys., 41(13), 5193-5200 (1970)
10. A. Schulze, Thermal expansion of alloys of iron, Z. Tech. Physik. 9, 338-343 (1928)
11. K.E. Peterson, Silicon as mechanical material, Proc. IEEE, 70, 420 (1982).