

AISI 304 不锈钢表面 Fe_3Si 型硅化物渗层的制备及渗硅机理

安 亮^{1,2}, 贾建刚¹, 马 勤¹, 李 鹏¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州工业高等专科学校 材料工程系, 兰州 730050)

摘 要: 以 $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl}):n(\text{NaF})=2:2:1$ 碱金属卤化物混合体系做载体, 采用不同摩尔比的 Na_2SiF_6 和 Si 粉作渗硅剂, 在 800 °C 下利用熔融盐法分别对 AISI 304 不锈钢进行渗硅处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析渗硅层的物相组成, 用附带能量色散谱仪(EDS)附件的扫描电子显微镜(SEM)研究渗层截面的形貌和成分, 分析熔融盐法渗硅层的形成机理。结果表明: 融盐中 SiF_6^{2-} 的浓度决定渗层中 Si 元素的含量, 由于 SiO_2 在融盐体系中的溶解, 融盐中 SiF_6^{2-} 得到补充, 渗层中 Si 元素的含量进一步提高。

关键词: AISI 304 不锈钢; Fe_3Si ; 硅化物渗层; 渗硅机理; 渗硅体系

中图分类号: TG156.8

文献标志码: A

Preparation and siliconizing mechanism of Fe_3Si type silicide layer deposited on AISI 304 stainless steel

AN Liang^{1,2}, JIA Jian-gang¹, MA Qin¹, LI Peng¹

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Department of Materials Engineering, Lanzhou Polytechnic College, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The silicide layers deposited on the AISI 304 stainless steel were formed in the molten salts at 800 °C using the molten mixture of different mole ratios of Na_2SiF_6 to Si using the siliconizing agent and the molten halogenide of alkali metals of $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{NaF}$ at mole ratio of 2:2:1 as the siliconizing agent carrier. In order to reveal the siliconizing mechanism in the molten salts, the phase of the silicide layer was analyzed by X-ray diffractometry. Meanwhile, the micrographs and the composition of the cross section of the silicide layer were studied by scanning electron microscopy (SEM) attached with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The results show that the silicon content in the layer depends on the ion concentration of SiF_6^{2-} in the molten salts. The dissolving of SiO_2 in the molten salts supplies the SiF_6^{2-} continuously and as a result, the silicon content in the layer is enhanced.

Key words: AISI 304 stainless steel; Fe_3Si ; silicide layer; siliconizing mechanism; siliconizing system

金属间化合物由于具有金属键与共价键之混合键型, 而呈现出金属性与陶瓷性两者兼有的独有特性。但是, 其室温脆性大和高温强度低的弊端依然是困扰这类材料实用化的关键问题。毫无疑问, 硅化物的脆性问题一旦得以显著改善, 这类材料将成为苛刻环境下使用的首选材料^[1-6]。

AISI304 奥氏体不锈钢(0Cr18Ni9)具有优异的耐腐蚀性能而被广泛应用, 在室温至 800 °C 之间由于具有良好的抗氧化性能, 也可用作耐热钢。 Fe_3Si 具有优异的软磁性能、良好的抗氧化和耐腐蚀性以及优越的耐磨性能^[7-9], 其性能随 Si 含量不同而不同。其中, 含 Si 约 6.5% 的 Fe-Si 合金与普通硅钢片(Si 3%, 质量

分数)相比^[10], 具有铁损低、磁致伸缩接近于零、磁导率高、矫顽力低等特点; Si 含量为 25.2%(摩尔分数)甚至能够抵抗沸腾硫酸的侵蚀^[8]。然而, Si 含量超过 6.5%的 Fe-Si 系合金往往形成有序相而难以机械加工。研究表明: 利用熔盐渗硅方法在 AISI 304 表面生成一层 Fe₃Si 型过渡族金属硅化物渗层, 可以避开 Fe₃Si 的脆性问题, 改善 304 不锈钢的抗氧化性能和耐磨性。通过调整渗硅体系, 在 304 表面形成不同含 Si 量的金属硅化物渗层, 则可在更广的范围内改善 AISI 304 不锈钢的性能。

传统盐浴渗硅温度在 1 050 °C 左右^[11], SUZUKI 等^[12]通过调整 NaCl-KCl 二元共晶系中 NaCl 和 KCl 的比例, 在纯 Fe 试样表面进行了硅化物沉积, 其目的是降低 NaCl-KCl-NaF 三元体系的熔点。上述研究中, 渗硅剂中 Si 与 Na₂SiF₆ 的摩尔比(下同)均为约 9:2, 而改变两者比例对渗硅层的影响未见报道。何小凤等^[13]对 NaCl-KCl-NaF 三元体系的熔点进行了详细研究, 发现 $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl}):n(\text{NaF})=2:2:1$ 的熔融中性盐具有最低的初晶温度, 其平均值为 587.6 °C^[13]。本文作者采用上述比例的 NaCl-KCl-NaF 体系作为渗硅时活性 Si 离子的环境介质, 通过调整渗硅剂的比例, 采用 3 种渗硅体系在 800 °C 下对 AISI 304 奥氏体不锈钢进行渗硅处理, 在基体表面获得了 Si 元素含量分别为 13.21%、18.92%和 20.03%(摩尔分数)的 Fe₃Si 型过渡金属硅化物渗层。对渗硅层的组织结构进行初步表征, 并简要探讨渗硅层的形成机理。

1 实验

实验材料选用国内某钢铁集团生产的连铸态 AISI 304 奥氏体不锈钢。采用电火花切割法将不锈钢加工成 10 mm×10 mm×5 mm 的块状试样, 表面经金相砂纸打磨后用无水乙醇清洗, 烘干后备用。熔盐选用 $n(\text{NaCl}):n(\text{KCl}):n(\text{NaF})=2:2:1$ 的中性盐(熔盐 A), 渗硅剂成分为 Na₂SiF₆ 和 Si 粉(渗剂 B)。实验采用的 3 种渗硅体系中组元的摩尔分数如表 1 所列。

将渗硅剂和中性盐混合物装入氧化铝坩埚, 加热至 800 °C 熔化, 然后将准备好的不锈钢试样放入熔融状态下的盐浴中分别保温预定时间后空冷至室温。为使渗硅层与基体之间具有良好的结合(渗层太厚会导致渗层/基体界面局部开裂), 将渗层厚度控制在 400~600 μm 左右, 为此, 体系 1 的保温时间为 20 h, 体系 2 和 3 的保温时间分别为 5 h。实验结束后, 先用清水清洗试样表面, 然后用超声波进一步清理试样表

表 1 渗硅体系的成分

Table 1 Components of siliconizing systems

System No.	Mass fraction/%					
	NaCl	KCl	NaF	Na ₂ SiF ₆	Si	SiO ₂
1	36	36	18	5	5	
2	36	36	18	8	2	
3	36	36	18	8	2	√

面残渣。

利用 DMM-200C 的光学显微镜观察渗层截面组织; 用 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)分析渗层的物相结构; 用附带 Genesis XM2 型能量色散谱仪(EDS)的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察渗层断面的形貌以及确定各元素在渗层中的分布。

2 结果与讨论

2.1 渗层截面的组织与成分

2.1.1 AISI 304 在渗硅体系 1 经 800 °C 保温 20 h 的截面组织与成分

图 1 所示为 800 °C 盐浴保温 20 h 渗硅体系 1 的硅化物渗层截面 SEM 像、元素线分布以及 EDS 谱。EDS 谱分别对应图中渗层 A 和基体 B 区域。表 2 所列为渗硅体系 1 中微区 EDS 数据。

由图 1(a)可以看出, AISI 304 表面有完整的硅化物渗层生成, 渗层厚度约 400 μm。区域 A 所代表的渗层组织中 Si 元素含量的摩尔分数为 13.21%, 而区域 B 的 EDS 谱中则未发现 Si 元素的谱峰。另外, 基体中 Cr 的含量为 20.02%, 而渗层中 Cr 的含量为 5.40%。Fe 在基体中的含量为 74.47%, 在渗层中为 75.28%。Ni 元素在基体中的含量为 4.61%, 在渗层中的含量为 6.11%。可以看出, Si 元素存在于渗层中, 且均匀分布, 越过界面后, Si 元素的浓度降低至零, Cr 元素在渗层中的浓度较基体中小, 而 Fe 和 Ni 元素在界面两侧浓度没有明显变化。渗层中存在两种缺陷, 第一种为渗层、基体界面渗层一侧分布的细小柯肯达尔空隙带; 第二种为空隙带左侧的大空洞, 大空洞左侧至表面较厚的范围内渗层组织致密, 缺陷很少。

2.1.2 AISI 304 在渗硅体系 2 中 800 °C 保温 5 h 的截面组织与成分

渗硅体系 2 的融盐与渗剂的摩尔比仍为 90:10, 提高 Na₂SiF₆ 在渗剂中的比例, 令 $n(\text{Na}_2\text{SiF}_6):n(\text{Si})=8:2$, 图 2(a)所示为 AISI 304 在 800 °C 体系 2 的融盐中保温 5 h 的截面 SEM 像, 图 2(b)和(c)所示分别为图 2(a)中渗层 A 和基体 B 区域的 EDS 谱, 表 3 所列为微区 EDS 数据。

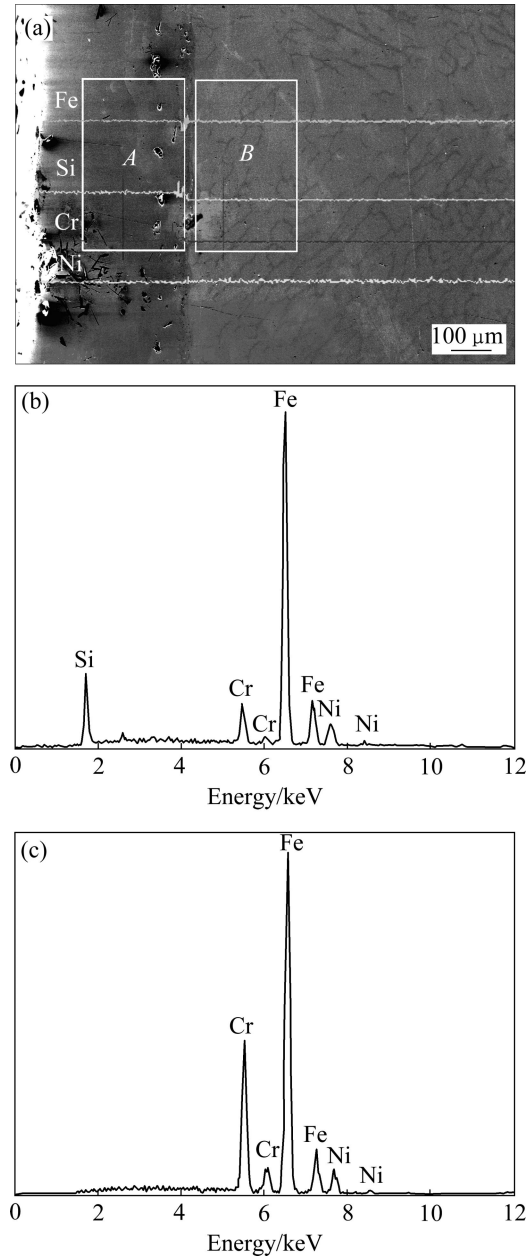


图1 AISI 304 在渗硅体系 1 中经 800 °C 保温 20 h 后的组织与成分

Fig.1 Microstructure and compositions of AISI 304 after siliconized at 800 °C for 20 h in siliconizing system 1: (a) SEM image and line distribution of elements in cross-section; (b) EDS spectrum of silicide layer; (c) EDS spectrum of substrate

表 2 渗硅体系 1 微区的 EDS 数据

Table 2 EDS data of different areas of siliconizing system 1

Area	Mole fraction/%			
	Si	Fe	Cr	Ni
A	13.21	75.28	5.40	6.11
B	0.90	74.47	20.02	4.61

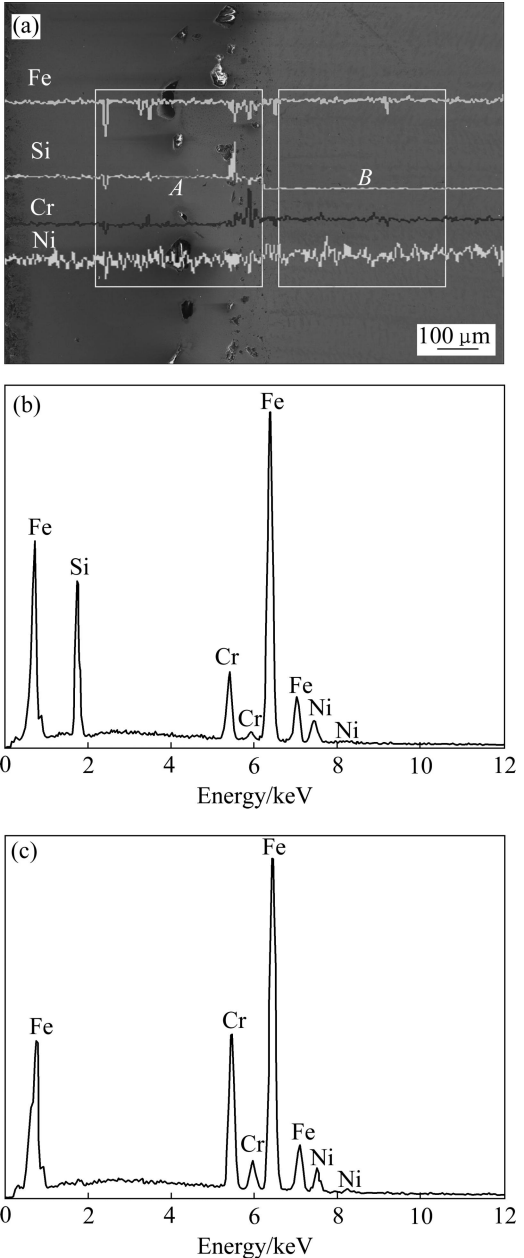


图2 AISI 304 在渗硅体系 2 中经 800 °C 保温 5 h 后的组织与成分

Fig.2 Microstructure and compositions of AISI 304 after siliconized at 800 °C for 5 h in siliconizing system 2: (a) SEM image and line distribution of elements in cross-section; (b) EDS spectrum of silicide layer; (c) EDS spectrum of substrate

表 3 渗硅体系微区 2 的 EDS 数据

Table 3 EDS data of different areas of siliconizing system 2

Area	Mole fraction/%			
	Si	Fe	Cr	Ni
A	18.92	65.35	8.38	7.36
B	0.92	70.58	20.36	8.14

由图 3(a)可知, 渗层厚度约 $600\ \mu\text{m}$, 渗硅体系 2 中 Si 元素在渗层中的摩尔分数为 18.92%, 如表 4 所列。与渗硅体系 1 相比, 渗硅体系 2 的渗层硅含量较高, 渗层的生长速度较快, 但渗层中两种缺陷的直径均增大, 且分布范围更广。

2.1.3 AISI 304 在渗硅体系 3 中 $800\ ^\circ\text{C}$ 保温 5 h 的截面组织与成分

渗硅体系 3 是以渗硅体系 2 为基础, 加入 SiO_2 (透明石英管) 作为渗硅促进剂。图 3(a)所示为 AISI 304

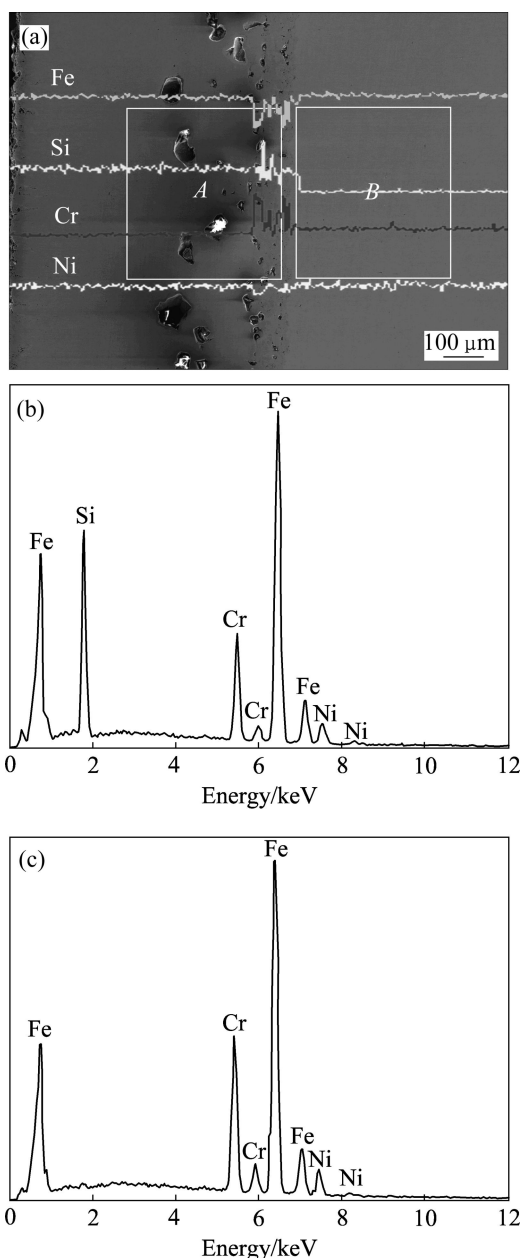


图 3 AISI 304 在渗硅体系 3 中经 $800\ ^\circ\text{C}$ 保温 5 h 后的组织与成分

Fig.3 Microstructure and compositions of AISI 304 after siliconized at $800\ ^\circ\text{C}$ for 5 h in siliconizing system 3: (a) SEM image and line distribution of elements in cross-section; (b) EDS spectrum of silicide layer; (c) EDS spectrum of substrate

表 4 渗硅体系 3 微区 EDS 数据

Table 4 EDS data of different areas in siliconizing system 3

Area	Mole fraction/%			
	Si	Fe	Cr	Ni
A	22.03	59.34	12.47	6.17
B	0.96	70.28	20.47	8.29

在 $800\ ^\circ\text{C}$ 体系 3 的融盐中保温 5 h 的截面 SEM 像, 图 3(b)、(c)所示分别为图 3(a)中渗层 A 和基体 B 区域的 EDS 谱, 表 4 所列微区 EDS 数据。

由图 3(a)可知, 渗硅体系 3 渗层厚度约 $600\ \mu\text{m}$, Si 在渗层中的摩尔分数为 22.03%, 如表 4 所列。渗层中的缺陷与渗硅体系 2 的基本相当。

2.2 各渗硅体系的 XRD 谱

图 4(a)所示为 AISI 304 在渗硅体系 1 中经 $800\ ^\circ\text{C}$ 保温 20 h 后的 XRD 谱, 图 4(b)和(c)所示分别为 AISI 304 在渗硅体系 2 和 3 中经 $800\ ^\circ\text{C}$ 保温 5 h 后的 XRD 谱。从图 4(a)可以看出, 渗层为单一的 DO_3 型 Fe_3Si 金属间化合物, 其判断标志为 XRD 谱中出现了 (111)、(200)和 (311)晶面的超结构衍射峰。需要指出的是, 生成的 Fe_3Si 渗层的次强峰 (422) 面的衍射强度超过了其主衍射峰 (220) 面的衍射强度。在图 4(b)与(c)中, XRD 谱以 Fe_3Si 、 FeSi 的衍射峰为主。图 4(b)和(c)中分别出现 K_2SiF_6 和 $\text{K}_2(\text{FeF}_3)$ 的衍射峰, 为试样表面残盐未清理干净所致。

2.3 各渗硅体系试样表面硅化物渗层的形貌与成分

图 5(a)所示为 AISI 304 在渗硅体系 1、2 和 3 中保温不同时间后所得试样表面的 SEM 像。由图 5(a)可知, 渗层表面为致密的等轴晶组织, 晶粒的平均尺寸为 $20\ \mu\text{m}$ 。由图 5(b)可知, 晶粒呈珊瑚礁状, 由许多 Fe-Si 化合物晶粒组成团状结构, 其平均尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$, 每个晶粒团包含许多更为细小的晶粒。由图 5(c)可知, 晶粒团形状为球形, 尺寸从亚微米至 $10\ \mu\text{m}$ 不等。表 5 所列图 5(a)、(b)、(c)试样表面 Si 元素的含量。

从表 5 可以看出, 渗硅体系 2 和 3 的渗层表面 Si 元素含量为 35.78% 和 39.54%, 而对应的渗层中 Si 元素的含量分别为 18.92% 和 20.03%, 且元素线分布结果显示 Si 元素在渗层中分布均匀, 所以渗层中的组织为 Fe_3Si 。由于渗层表面为富硅状态, 表面生成很薄的 FeSi , 这就解释了 XRD 谱中出现了 FeSi 衍射峰的原因, 如图 4(b)和(c)所示。另外, 从图 5(b)和(c)可以看出, 渗硅体系 2 和 3 的渗层表面存在孔隙, 这会使残

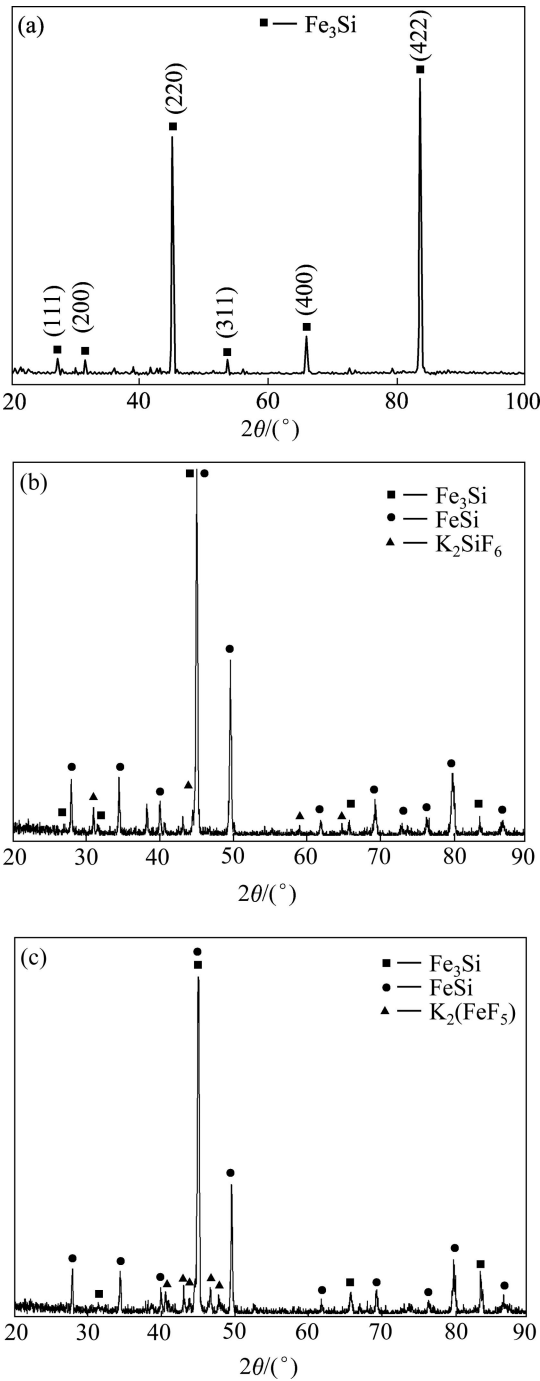


图 4 AISI 304 在各渗硅体系中渗硅后的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of AISI 304 stainless steel after siliconizing in siliconizing systems: (a) Siliconizing system 1; (b) Siliconizing system 2; (c) Siliconizing system 3

盐难以彻底清理干净，对应的 XRD 谱中出现了盐的衍射峰。

2.4 融盐中的化学反应机理

基体表面硅化物渗层的形成在于融盐中产生活性 Si 离子，TATEMOTO 等^[14]研究认为，Si 与 Na₂SiF₆

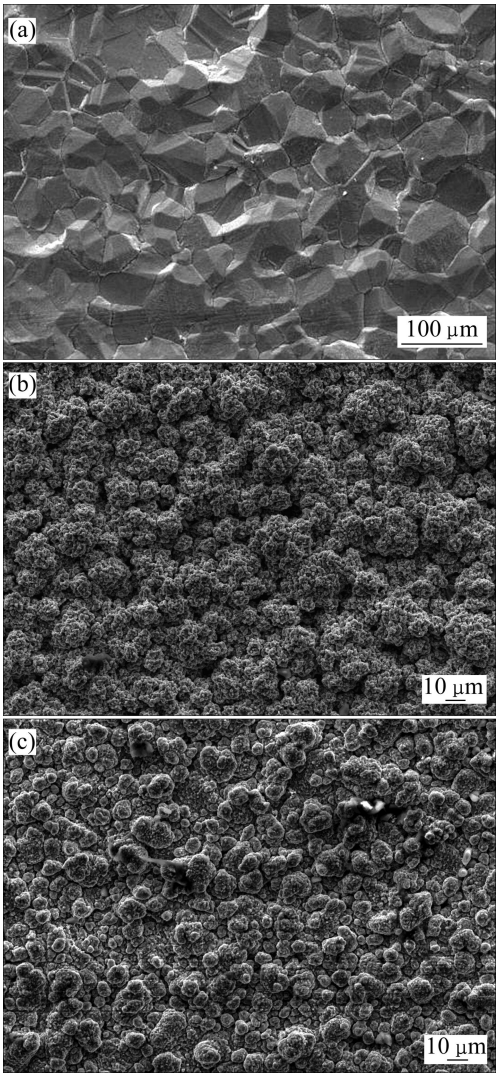


图 5 AISI 304 在各渗硅体系中 800 °C 保温后试样表面的 SEM 像

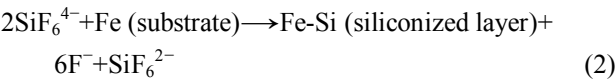
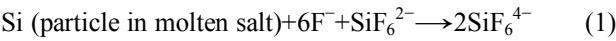
Fig.5 SEM images of surfaces after siliconized at 800 °C in different siliconizing systems: (a) Siliconizing system 1 for 20 h; (b) Siliconizing system 2 for 5 h; (c) Siliconizing system 3 for 5 h

表 5 各渗硅体系渗层表面 Si 元素的 EDS 数据

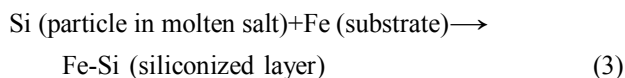
Table 5 EDS data of silicon content on surfaces of different siliconizing systems

System No.	1	2	3
$x(\text{Si})/\%$	14.92	35.78	39.54

可发生如下反应：



融盐中的 Si 粉与 Si⁴⁺反应生成 Si²⁺,如式(1)所示。Si²⁺在基体表面变为 Si 和 Si⁴⁺,生成的 Si 渗入基体表面形成金属硅化物渗层,如式(2)所示。总的反应式如下:



式(3)表明,融盐为反应提供了平台,融盐中的纯 Si 与渗层中的 Si 由于热力学活度的不同,促使渗硅反应的进行。

根据式(1),SiF₆²⁻在融盐中的浓度决定了融盐中 Si²⁺的浓度,从而决定了渗层中 Si 元素的含量。渗硅体系 2 的渗硅剂中 Na₂SiF₆ 的比例较渗硅体系 1 的提高了 30%,使得融盐中的 SiF₆²⁻浓度得到提高,融盐中有更多的活性 Si²⁺生成,单位时间内,更多的 Si 与基体金属发生反应。相比渗硅体系 1,渗硅体系 2 获得同厚度渗层的时间减少了 75%以上,渗层中 Si 元素的含量提高了 40%左右。

SiO₂ 参与反应的渗硅体系 3,渗层中的 Si 含量相对于不加 SiO₂ 的渗硅体系 2,提高了 16%左右。根据何小凤等^[15]的研究结果, SiO₂ 在 KCl-NaCl-NaF 体系中发生如下反应:



由式(4)可以看出,由于 SiO₂ 与 NaF 反应生成 Na₂SiF₆,融盐中 SiF₆²⁻得到了持续的补充,从而维持融盐中相对较高的活性 Si 离子浓度^[15],因此,渗硅体系 3 渗层中的 Si 元素含量高于渗硅体系 2 的。实验结束后,由于反应过程中 SiO₂ 的溶解,石英管的壁厚减薄了一半左右。需要指出的是,在本研究中不能用 SiO₂ 粉末取代石英管作为助渗剂,原因是 SiO₂ 颗粒悬浮在融盐中,实验过程中为渗层俘获,因而无法获得均匀的渗层。

3 结论

1) 以 AISI 304 为基体,在 800 °C 的各卤化物混合融盐体系中保温不同时间渗硅,均得到富含 Cr 和 Ni 元素的 Fe₃Si 型金属间化合物渗层,渗层/基体界面附近的孔洞状缺陷呈带状分布,缺陷带宽度约占渗层厚度的 1/3,缺陷带之外的渗层十分致密。

2) 通过改变渗 Si 剂的成分,可以得到 Si 含量分别为 13.21%、18.92%和 20.03%这 3 种不同成分的渗

层, Si 元素在渗层中均匀分布。

3) 通过改变渗硅剂的比例和加入 SiO₂,可以逐步提高了渗层中 Si 元素的含量。

REFERENCES

- [1] 张永刚,韩雅芳,陈国良,郭建亭,万晓景,冯 涤. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 2-4.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHENG Guo-liang, GUO Jian-ting, WAN Xiao-jing, FENG Di. Structural intermetallics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 2-4.
- [2] 林栋梁. 高温有序金属间化合物研究的新进展[J]. 上海交通大学学报, 1998, 32: 96-108.
LIN Dong-liang. Recent advances in high temperature ordered intermetallics[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1998, 32: 96-108.
- [3] LIU C T, STRINGER J, MUNDY J N. Order intermetallic alloys: an assessment[J]. Intermetallics, 1997, 5: 579-596.
- [4] 徐 强,张幸红,韩杰才,赫晓东. 先进高温结构材料的研究现状和展望[J]. 固体火箭技术, 2002, 25: 51-55.
XU Qiang, ZHANG Xing-hong, HAN Jie-cai, HE Xiao-dong. Current status of R & D and prospects of advanced high-temperature materials[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25: 51-55.
- [5] STOLOFF N S, LIU C T, DEEVI S C. Emerging applications of intermetallics[J]. Intermetallics, 2000, 8: 1313-1320.
- [6] PETROVIC J J, VASUDEVAN A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 261: 1-5.
- [7] 张 伟,文九巴,龙永强. 渗铝钢扩散层空洞对循环氧化和剥落性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(6): 96-100.
ZHANG Wei, WEN Jiu-ba, LONG Yong-qiang. Effect of voids in diffusion layers on cyclic oxidation and spalling resistance of aluminized steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(6): 96-100.
- [8] WESTBROOK J H, FLEISCHER R L. Structural applications of intermetallic compounds[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 221.
- [9] JIA Jian-gang, MA Qin, LU Jin-jun. Reciprocating sliding friction and wear property of Fe₃Si based alloys containing Cu in water lubrication[J]. Tribol Lett, 2008, 30(2): 113-121.
- [10] 李 晓,赫晓东,孙 跃. 高硅硅钢片的特性、制备及研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2008, 12: 1-4.
LI Xiao, HE Xiao-dong, SUN Yue. Characteristics, preparation and research progress of high silicon electrical steel[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2008, 12: 1-4.
- [11] 庄光山,陈增清,徐 英,孙 毅,孙希泰. 机械能助渗硅的

- 研究[J]. 金属热处理, 2000, 9: 12–14.
- ZHUANG Guang-shan, CHEN Zeng-qing, XU Ying, SUN Yi, SUN Xi-tai. Study on mechanical energy aided siliconizing[J]. Heat Treatment of Metals, 2000, 9: 12–14.
- [12] SUZUKI R O, NISHIBATA T, NAKANISHI K. Electroless coating of Fe_3Si on steel in the molten salt[J]. Steel Research, 2000, 71(4): 130–137.
- [13] 何小凤, 李运刚, 李智慧. $\text{KCl-NaCl-NaF}(\text{SiO}_2)$ 熔盐体系初晶温度的研究[J]. 有色金属, 2008(4): 21–31.
- HE Xiao-feng, LI Yun-gang, LI Zhi-hui. Solubility and dissolving mechanism of SiO_2 in KCl-NaCl-NaF molten salt[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2008(4): 21–31.
- [14] TATEMOTO K, ONO Y, SUZUKI RYOSUKE O. Silicide coating on refractory metals in molten salt[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66: 526–529.
- [15] 何小凤, 李运刚, 田 薇. SiO_2 在 KCl-NaCl-NaF 体系中的溶解度及溶解机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 929–933.
- HE Xiao-feng, LI Yun-gang, TIAN Wei. Study on primary crystallization temperature of $\text{KCl-NaCl-NaF}-(\text{SiO}_2)$ molten salt system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(5): 929–933.

(编辑 龙怀中)