

不同条件下进行渗后扩散的铝硅涂层 氧化行为研究

陈忠, 蒙彩思, 火克莉, 张姚, 郝粉利

(贵阳航发精密铸造有限公司, 贵阳 550014)

摘要: **目的** 提高铝硅涂层的抗氧化性能。**方法** 采用料浆法在 DZ417G 定向凝固镍基高温合金叶片的燃气流动表面制备铝硅防护涂层, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析不同条件下进行渗后扩散的铝硅涂层表面显微组织形貌和截面显微组织形貌。**结果** 无保护气氛下进行渗后扩散处理的铝硅涂层, 在扩散过程中就已经发生了氧化, 氧化过程首先形成多孔非致密结构的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 随着氧化过程的进行, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相逐渐转变成致密结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 从而起到真正的抗氧化作用。**结论** 铝硅涂层中的 Al 元素提前被消耗, 对铝硅涂层的使用寿命存在一定影响, 因而渗后扩散须保证在真空条件下或有保护气氛条件下进行, 使叶片表面渗后的铝浓度达到一定的要求, 从而在使用过程中可以生成致密结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 起到抗氧化作用, 提高叶片的使用寿命。

关键词: 铝硅涂层; 氧化; SEM; EDS

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.006

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)01-0030-05

Oxidation Behaviour of Al-Si Coating after Diffusion under Different Conditions

CHEN Zhong, MENG Cai-si, HUO Ke-li, ZHANG Yao, HAO Fen-li
(AECC Guiyang Precision Casting Company, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the oxidation resistance of Al-Si coating. **Methods** Al-Si protective coatings were prepared on the gas flowing surface of directional freezing DZ417G Ni-superalloy blade by slurry method. The surface microstructure and cross-sectional microstructure of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). **Results** In the diffusion process of Al-Si coating without protective atmosphere, the porous and non-dense phase of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ was formed firstly. With the oxidation process proceeding, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase gradually transformed into dense structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, which had the real oxidation resistance. **Conclusion** The Al element in the Al-Si coating is consumed in advance, which has certain influence on the service life of the Al-Si coating. Therefore, diffusion process after infiltration must be carried out in vacuum or in protective atmosphere. Then the Al concentration can meet requirement and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase can form in the application process for oxidation resistance and thus improve the service life of the blade.

KEY WORDS: Al-Si coating; oxidation; SEM; EDS

随着航空涡轮发动机工作温度的不断提高, 对发动机关键零件所用镍基高温合金的高温力学性能也

提出了更高的要求, 仅靠改进涡轮叶片的制造工艺, 往往难以满足安全可靠工作所需的抗高温氧化和热

腐蚀能力^[1-3]。防护涂层是保护叶片具有良好抗高温和耐腐蚀性能的有效手段，通过防护涂层的使用，既能保障叶片的强度，又能提高各项性能，是目前航空发动机叶片制备生产中必不可少的工艺过程。其中，Al-Si 涂层作为一种改性的铝化物涂层，因其具有优异的抗高温氧化和热腐蚀性能而广泛应用于航空发动机涡轮叶片的高温防护中^[4-5]。制备 Al-Si 涂层的方法包括固态粉末法、浆料法和 CVD 法，其中最常用方法是浆料法。料浆法制备的铝硅涂层通常包括两个步骤，即铝硅共渗+渗后扩散处理。料浆法制备的铝硅涂层工艺和设备操作简单、生产周期短、节约渗剂材料^[6-7]。目前，料浆法制备 Al-Si 涂层工艺已成熟，然而，对于其制备过程中产生的氧化行为尚缺乏深刻的认识^[8-9]。文中在不同条件下进行 Al-Si 涂层的渗后

扩散处理，通过检测分析 Al-Si 涂层的微观结构和成分变化，得出不同条件对 Al-Si 涂层的氧化差异，得到最佳的工艺参数，为 Al-Si 涂层的生产提供更为可靠的保障。

1 试验

1.1 材料

采用镍基高温合金 DZ417G 作为基体材料，其名义成分见表 1。实验采用的是因机加尺寸报废但不影响叶身型面的废叶片作为试样。试样外表面均经过干吹砂除油除污处理，然后进行超声波清洗后烘干，待用。料浆成分由金属渗剂、粘结剂、活化剂和稀释剂组成。

表 1 DZ417G 镍基合金成分 %

Co	Cr	Mo	Al	Ti	V	C	Ni
9~11	8.5~9.5	2.5~3.5	4.8~5.7	4.1~4.7	0.6~0.9	0.11~0.20	余量

1.2 实验方法

将充分搅拌均匀的料浆喷涂到试样表面，采用 PQ_1 型喷枪喷涂，压力为 0.3~0.5 MPa。经烘干固化后，在 900 ℃下共渗 30 min。随后将试样分为两组：第一组试样在箱式炉中进行渗后扩散处理，无氩气保护；第二组试样在真空炉中进行渗后扩散处理，真空度高于 10⁻² Pa。渗后扩散处理的参数为 870 ℃×32 h。实验结束后，采用照相机拍照观察 Al-Si 涂层的外观，再利用扫描电子显微镜分别观察 Al-Si 涂层的表面形貌和截面形貌，并分析不同条件下进行渗后扩散处理的 Al-Si 涂层形貌差异。

大部分区域出现黑色氧化皮和斑点，说明表面已经发生了严重的氧化。由图 3 可以看到，在真空炉中进行渗后扩散处理的试样表面呈现出均匀的棕黄色特征，说明在真空炉中热处理的 Al-Si 涂层并未产生明显的氧化。



图 2 第 1 组试样的渗后扩散外观（箱式炉）

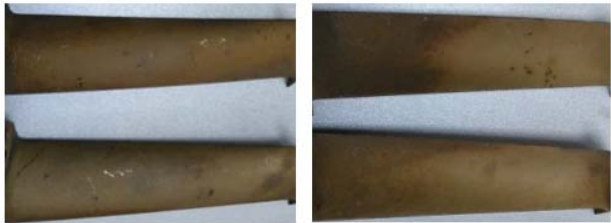


图 3 第 2 组试样的渗后扩散外观（真空炉）

2 结果及分析

2.1 不同条件下扩散后的渗层外观

经过 900 ℃×30 min 的共渗后，试样的表面外观如图 1 所示。由图 1 可以看到，铝硅共渗后的外观颜色较均匀，呈现淡淡的天蓝色特征。随后进行渗后扩散处理，两种不同条件下的渗后扩散外观分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可以看到，在无氩气保护的箱式炉中进行渗后扩散处理的试样，表面颜色不均匀，



图 1 共渗后的试样外观

2.2 表面显微组织形貌对比

分别随机选取一件在箱式炉进行渗后扩散处理的试样（标记为 1 号样）和在真空炉进行渗后扩散处理的试样（标记为 2 号样），采用 SEM 观察 Al-Si 涂层的表面形貌。1 号样在 3 个不同位置处取样，如图 4 所示。

1 号样不同位置处 Al-Si 涂层表面在不同放大倍



图4 1号样的取样部位示意

数下的显微组织形貌如图5所示。在1000倍的放大倍数下, Al-Si 涂层表面均存在不同尺寸和数量的显微裂纹。通过5000和20 000倍的高倍放大观察, 可以看到涂层表面形成了许多细小针状的

θ - Al_2O_3 相, 这些细小针状的 θ - Al_2O_3 相互穿插交错, 导致表面结构多孔, 不致密。由于三个取样位置深度不同, 所以可以表现出氧化过程中不同阶段的形貌和成分变化, 1-1、1-2 和 1-3 处的表面显微组织形貌也大致反映出试样表面的氧化过程。在氧化初期, 表面形成较少的针状 θ - Al_2O_3 相和块状的尖晶石结构相, 随着氧化的进行, 部分针状 θ - Al_2O_3 相长大粗化转变成短棒状的 α - Al_2O_3 相, 块状的尖晶石从表面剥离、脱落, 最后露出结构致密的 α - Al_2O_3 层^[10]。

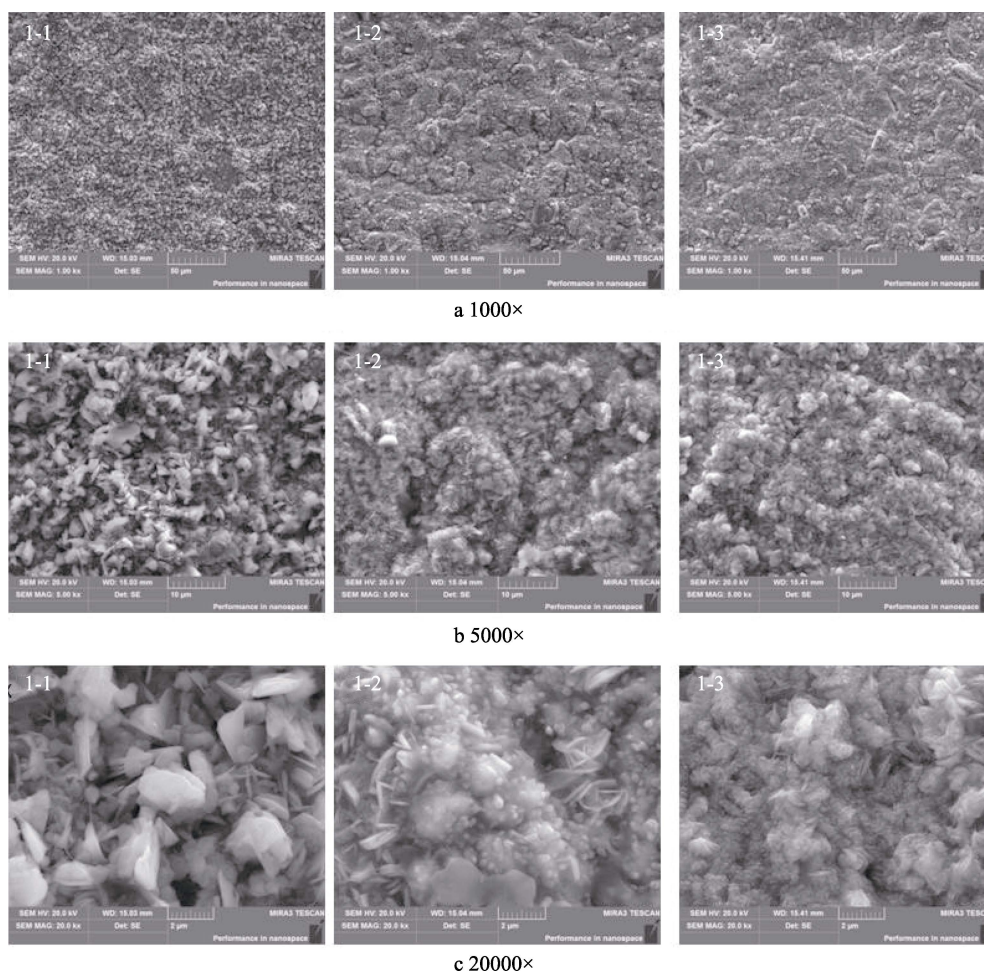


图5 1号样不同位置处的表面显微组织形貌

同样的在2号样3个不同位置处进行取样, 分别标记为2-1、2-2和2-3。2号样不同位置处 Al-Si 涂层表面在不同放大倍数下的显微组织形貌如图6所示。从图6可以看到, 在1000倍的放大倍数下, 三个位置的表面形貌变化不大, 表面光滑平整, 微裂纹数量明显少于1号样。进一步放大样品表面, 观察发现 Al-Si 涂层中为均匀的晶粒紧密排列, 不存在其他结构组织。说明在真空炉中进行渗后扩散处理的试样组织结构均匀完整, 未发生明显的氧化。

为了了解1号样和2号样涂层表面的元素分布情况, 分别进行了能谱分析, 结果如图7所示。可

以看到, 1号样涂层表面 Al 元素和 O 元素的含量很高, 而2号样涂层表面 O 元素的含量低。可见, 在渗后扩散处理中, 1号样涂层表面已经形成了氧化物, 而2号样的涂层几乎全部是 NiAl, 基本没有形成氧化物。

2.3 截面显微组织形貌对比

1号样和2号样的 Al-Si 涂层的截面显微组织形貌如图8所示。由图8可以看到, 1号样受到氧化后, 其涂层表面形成一层非致密的氧化膜(图8a的灰色部分), 在次表面处也开始形成一层连续而致密的氧

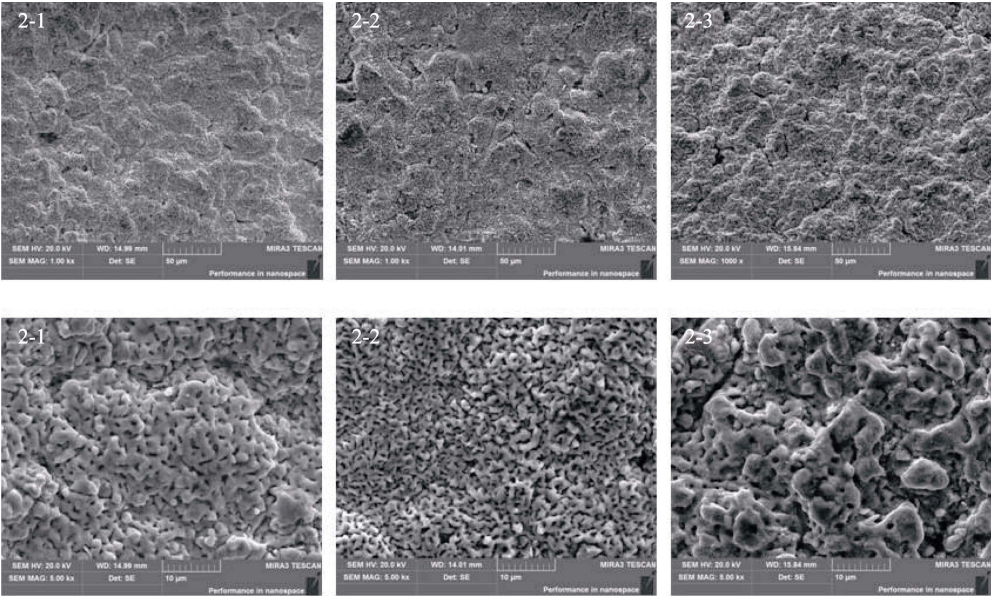


图 6 2 号样不同位置处的表面显微组织形貌

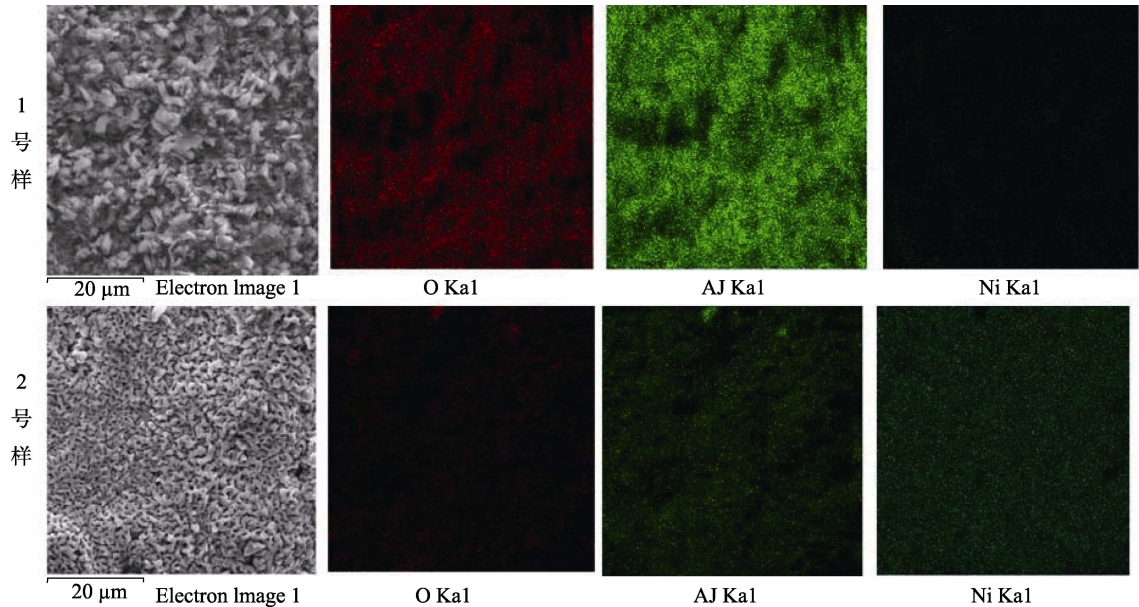


图 7 1 号样和 2 号样的涂层表面元素分布

化膜（图 8a 的黑色部分）^[11]。2 号样品涂层表面几乎不存在氧化现象，保持着原始的铝硅涂层。说明在真空炉中进行渗后扩散处理可以有效地阻止 Al-Si 涂层发生氧化，从而保障 Al-Si 涂层的性能不受影响，提高了使用寿命，充分发挥了保护基体的作用。

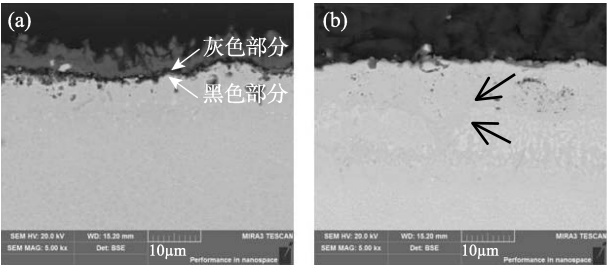


图 8 1 号样和 2 号样的截面显微组织形貌（5000×）

3 结论

- 1) 无保护气氛下进行渗后扩散处理的铝硅涂层，在扩散过程中就已经发生了氧化，这意味着铝硅涂层中的 Al 元素提前被消耗，对铝硅涂层的使用寿命存在一定影响，因而渗后扩散须保证在真空中或有保护气氛下进行。
- 2) 渗层氧化过程中首先形成多孔非致密结构的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，随着氧化过程的进行， $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相逐渐转变成致密结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，从而起到真正的抗氧化作用。气氛保护下的渗层含有大量的 Al 元素，从而形成充分的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相氧化膜，对基体保护作用更加优异。

参考文献:

- [1] 何利民. 高温防护涂层技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [2] 刘磊, 杨甫, 吴勇. 硅改性铝化物涂层的 CVD 制备工艺[J]. 金属热处理, 2016, 41(7): 79-83.
- [3] 杨甫. CVD 法硅改性铝化物复合涂层工艺及性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2015.
- [4] 杨忠林, 莫龙生, 蔡玉林, 等. 铝-硅涂层防护性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护报, 1981(4): 28-37.
- [5] 蔡玉林, 郑运荣, 莫龙生, 等. 铝-硅涂层中 Si 的分布及作用[J]. 航空学报, 1985, 6(3): 258-266.
- [6] KIANICOVÁ M, KAFRÍK J, TRNÍK J. Degradation of Aluminide Coatings Deposited on Nickel Superalloys[J]. Procedia Engineering, 2016, 136(6): 346-352.
- [7] ZHOU Y, WANG L, WANG G, et al. Influence of Substrate Composition on the Oxidation Performance of Nickel Aluminide Coating Prepared by Pack Cementation[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 284-295.
- [8] 王凯, 许振华, 何利民, 等. 钴基高温合金铝化物涂层的高温氧化行为研究[J]. 真空, 2014(1): 37-40.
- [9] FU C, KONG W K, CAO G H. Microstructure and Oxidation Behavior of Al+Si Co-deposited Coatings on Nickel-based Superalloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258(7): 347-352.
- [10] LIU C T, MA J, SUN X F, et al. Mechanism of the Oxidation and Degradation of the Aluminide Coating on the Nickel-base Single-crystal Superalloy DD32M[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 3641-3646.
- [11] 杨世伟, 张志明, 潘健全, 等. 镍基高温合金渗 Al-Si 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 热加工工艺, 2007(20): 36-20.