

Ni 基高温合金表面 Al+Si 共渗涂层的制备及其结构

付 超, 任忠鸣, 操光辉

(上海大学 高品质特殊钢冶金与制备省部共建国家重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 采用粉末包埋法在 DZ417G 镍基高温合金基体表面制备 Al + Si 共渗涂层。利用 XRD、SEM 和 EDS 研究涂层的组成和结构。结果表明, 渗剂中 Al 和 Si 的含量、后续热处理均影响涂层结构。当渗剂中 Al 含量为 1% (质量分数, 下同) 时, 随着 Si 含量不同, 共渗后形成 NiSi 涂层, 后续热处理后 NiSi 涂层转化 AlNi_6Si_3 或 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$; 当渗剂中 Al 含量为 4% 和 6% 时, 随着 Si 含量增加, 涂层均为 Ni_2Al_3 , 后续热处理后 Ni_2Al_3 涂层转化为 $\beta\text{-NiAl}$, 少量的 Si 固溶于 $\beta\text{-NiAl}$ 中。

关键词: 涂层; 包埋法; 镍基高温合金; 涂层结构; 后续热处理

中图分类号: TG156.8⁺3; TG156.8⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1612-08

现代航空涡轮发动机大推力、高效率、低油耗和长寿命的发展趋势, 对高温合金叶片的使用温度提出更高要求^[1], 为满足其要求, 已经开发出五代高温合金。一般燃气轮机叶片使用温度为 960 ~ 1100 °C, 商用飞机的燃气温度可达 1500 °C, 然而, 目前应用于涡轮叶片的超强耐热合金的使用温度极限也仅有 1100 °C。由于受到高温合金自身熔点的限制, 进一步提高高温合金使用温度的潜力已经十分有限。目前, 改善涡轮叶片的使用温度主要有两种途径: 一个是致力于进一步发展新型合金和改进冷却技术, 另一个是发展热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)技术, 以有效提高发动机工作温度、延长其使用寿命^[2], 提高高温合金抗高温氧化和抗热腐蚀性能。

当前应用较为广泛的热障涂层体系由表面的陶瓷层和中间的粘结层构成。在高温氧化环境中, 陶瓷层和粘结层之间会形成一层热生长氧化层(thermally grown oxide, TGO)。商用热障涂层粘结层材料主要是 $M\text{CrAlY}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$ 或 $\text{Ni} + \text{Co}$) 或者 $\beta\text{-(Ni, Pt)Al}$ ^[3-5]。这些涂层由于铝含量比较高, 在服役中能够生成一层致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 阻止涂层进一步氧化, 因此具有良好的抗氧化性能^[6]。由于发动机工作环境非常恶劣, 常常会受到一些熔盐如 Na、S、V 以及 Cl 的侵蚀^[7-9], 使涂层表面发生高温热腐蚀, 从而加速涂层失效^[10, 11]。而铝化物涂层虽然具有良好的抗氧化性能, 但是其抗热腐蚀性能差。因此, 在涂层中添加适量的改性元素 Si、Cr 或者 Pt, 能够提高涂层的抗热腐蚀性能^[12]。通过对铝化物涂层进行改性, 诱导涂层在服役

环境中形成稳定的保护性氧化层(如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2), 以阻止一些腐蚀元素进一步向涂层内部扩散。由于含 Si 的铝化物涂层比单一的渗 Al 涂层具有更好的抗氧化和抗热腐蚀性能, 因此, 在高温合金表面制备 Al + Si 共渗的涂层具有良好综合性能。AIS 316 钢表面热浸镀 Al-31at%Si 的涂层, 在 800 和 900 °C 的氧化环境中能够形成连续的 Al_2O_3 , 从而阻止氧气进一步向涂层内部扩散^[13]。采用粉末包埋法在 Cr-50Nb 合金表面制备 Al-Si 涂层, 并研究涂层在 1100 和 1200 °C 的循环氧化性能, 发现 Al-Si 涂层在这 2 种温度下表现出良好的抗氧化性能^[14]。采用粉末包埋法在 IC21 镍基高温合金表面制备 Al-Si 涂层, 发现该涂层在 1150 °C 下具有较好的循环氧化性能^[15]。采用热力学计算, 系统研究组成为 $X\text{Al}-4\text{NH}_4\text{Cl}-15\text{Si}-(81-X)\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Al 含量变化范围为 1.6%~ 3% 的渗剂在 800 ~ 1200 °C 下 Al + Si 共渗的机理: 当 Al 的含量低于 2.7% 时, 能够实现 Al 和 Si 共渗, 而当 Al 的含量高于 2.7% 时, 由于 Al 的氯化物的饱和蒸汽压很大, 可能只能实现渗 Al^[16]。目前的研究仅从热力学的角度分析镍基高温合金表面 Al + Si 共渗涂层的机理, 并没有系统研究渗剂成分对 Al + Si 共渗涂层组织结构的影响。因此, Al + Si 共渗涂层作为一种重要的涂层, 深入研究其渗剂成分在涂层制备中的作用机理和对涂层结构的影响, 对于涂层性能的改进和工业应用具有重要意义。

本实验采用粉末包埋法, 通过控制渗剂成分, 在镍基高温合金表面制备 Al + Si 共渗涂层, 利用 XRD、SEM 和 EDS 研究涂层的组成和结构, 并对比研究渗剂中 Al

收稿日期: 2016-05-05

基金项目: 上海市科学技术委员会基础研究重点研究项目 (10JC1405100); 上海市科学技术委员会国际合作项目 (11520701200); 国家自然科学基金 (51271107)

作者简介: 付 超, 男, 1985 年生, 博士生, 上海大学材料科学与工程学院材料工程系, 上海 200072, 电话: 021-56337244, E-mail: fc4227700@163.com

和 Si 的含量对涂层组织结构的影响, 同时从化学反应的角度进一步探究 Al + Si 共渗涂层的形成机理。

1 实 验

本实验选用 DZ417G 镍基高温合金作为基体材料, 其成分为 Ni-5.2Al-9.0Cr-10.0Co-4.4Ti-3.0Mo-0.19C-0.7V (质量分数, %)。通过线切割制取尺寸为 10.0 mm × 6.0 mm × 2.5 mm 的基体试样, 依次用 80#~2000# 砂纸打磨, 用乙醇清洗。采用粉末包埋法在 900 °C 保温 2 h 制备 Al + Si 共渗涂层。将样品放入装有渗剂的刚玉坩埚中, 用高温泥密封坩埚, 放入马弗炉中加热。共渗完成后样品随炉冷却。渗剂的成分及样品编号如表 1 所示。随后, 将 Al+Si 共渗的涂层样品(1# ~ 9#)真空密封到石英管中, 在 1000 °C 扩散处理 6 h, 得到成分均

匀的涂层。涂层的表面组成和横断面形貌分别用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-3C, λ = 0.1541 nm)和带能谱(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, S-3400N)进行测试。扫描电子显微镜检测试样的制备方法如下: 将涂层试样用环氧树脂镶嵌, 依次用砂纸逐级打磨, 然后分别用抛光布粗抛和细抛, 样品清洗干净后用腐蚀剂制备 SEM 观测试样, 腐蚀时间为 5 s, 本实验所采用的腐蚀剂配方为 20 g CuSO₄+50 mL HCl+5 mL H₂SO₄ 和 100 mL H₂O。

2 结果与讨论

2.1 Al+Si 共渗涂层的表面组成及断面形貌

图 1 为 1#、2#和 3#涂层的 XRD 图谱、截面 SEM 照片和 EDS 能谱。从图 1a 可知, 1#涂层为 NiSi, 2#和 3#涂层均为 Ni₂Al₃。这表明保持渗剂中 Si 的含量不变时, Al 含量较低时易形成 NiSi, Al 含量提高后易形成 Ni₂Al₃。图 1b~1d 为 1#、2#和 3#涂层的断面 SEM 照片, 由此可知, 这 3 种涂层均为单层结构, 其中 1#涂层比较致密, 2#和 3#表面有一些颗粒状的相分布。分别在 1#涂层的位置+1(图 1b)、2#涂层的位置+2(图 1c)做 EDS 分析, 结果如图 1e 所示。结合图 1a 中的 XRD 图谱可以推断, 位置+1 为 NiSi 相, Al、Mo、Cr 和 Co 固溶于 NiSi; 位置+2 为 Ni₂Al₃ 相, Mo、Ti、V、Cr 和 Co 固溶于 Ni₂Al₃。由此推测 Ni₂Al₃ 涂层表面颗粒状的相为富含 Mo 或者 Cr 等的析出物。

图 2 为 4#、5#和 6#涂层的 XRD 图谱和截面 SEM 照片。从图 2a 可以看出, 涂层的相组成与 1#、2#和 3# 涂层相同, 其中 4#涂层为 NiSi, 5#和 6#涂层为 Ni₂Al₃;

表 1 包埋法 Al+Si 共渗涂层渗剂的成分

Table 1 Composition of infiltrant of Al + Si codeposited coatings

Sample No.	Composition, ω/%
1#	1 Al + 4 Si + 4 NH ₄ Cl + 91 Al ₂ O ₃
2#	4 Al + 4 Si + 4 NH ₄ Cl + 90 Al ₂ O ₃
3#	6 Al + 4 Si + 4 NH ₄ Cl + 88 Al ₂ O ₃
4#	1 Al + 6 Si + 4 NH ₄ Cl + 89 Al ₂ O ₃
5#	4 Al + 6 Si + 4 NH ₄ Cl + 88 Al ₂ O ₃
6#	6 Al + 6 Si + 4 NH ₄ Cl + 86 Al ₂ O ₃
7#	1 Al + 10 Si + 4 NH ₄ Cl + 85 Al ₂ O ₃
8#	4 Al + 10 Si + 4 NH ₄ Cl + 82 Al ₂ O ₃
9#	6 Al + 10 Si + 4 NH ₄ Cl + 80 Al ₂ O ₃

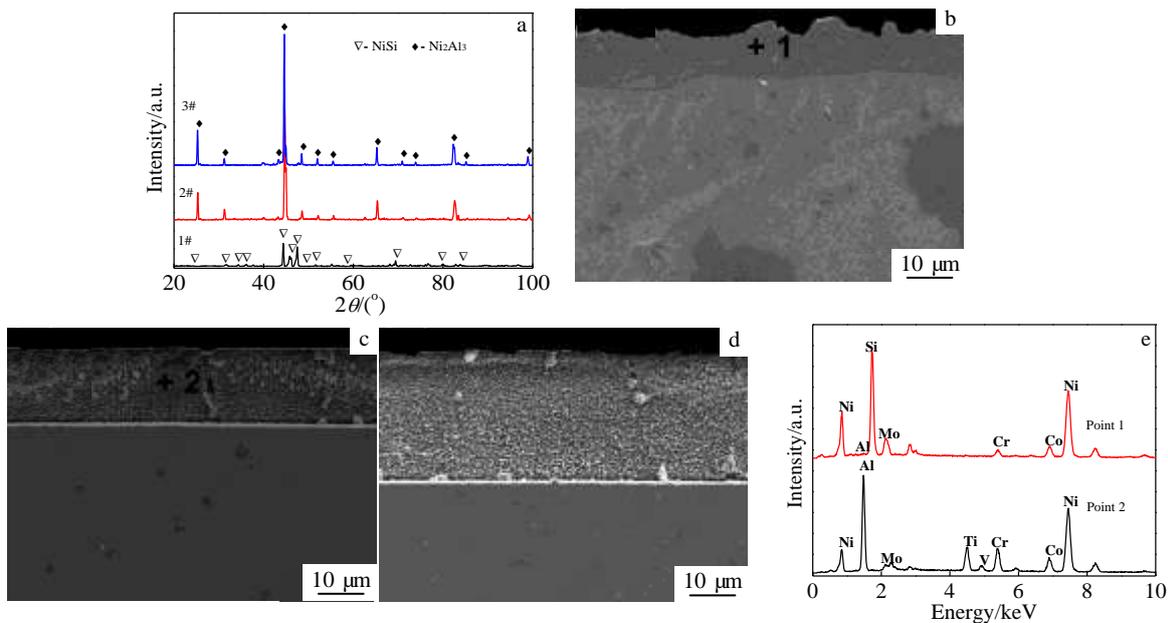


图 1 1#、2#和 3#涂层的 XRD 分析、断面形貌和 EDS 能谱

Fig.1 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 1# (b), 2# (c), 3# (d) of Al + Si codeposited coatings, and EDS results of point 1 and 2 in Fig.1b, 1c (e)

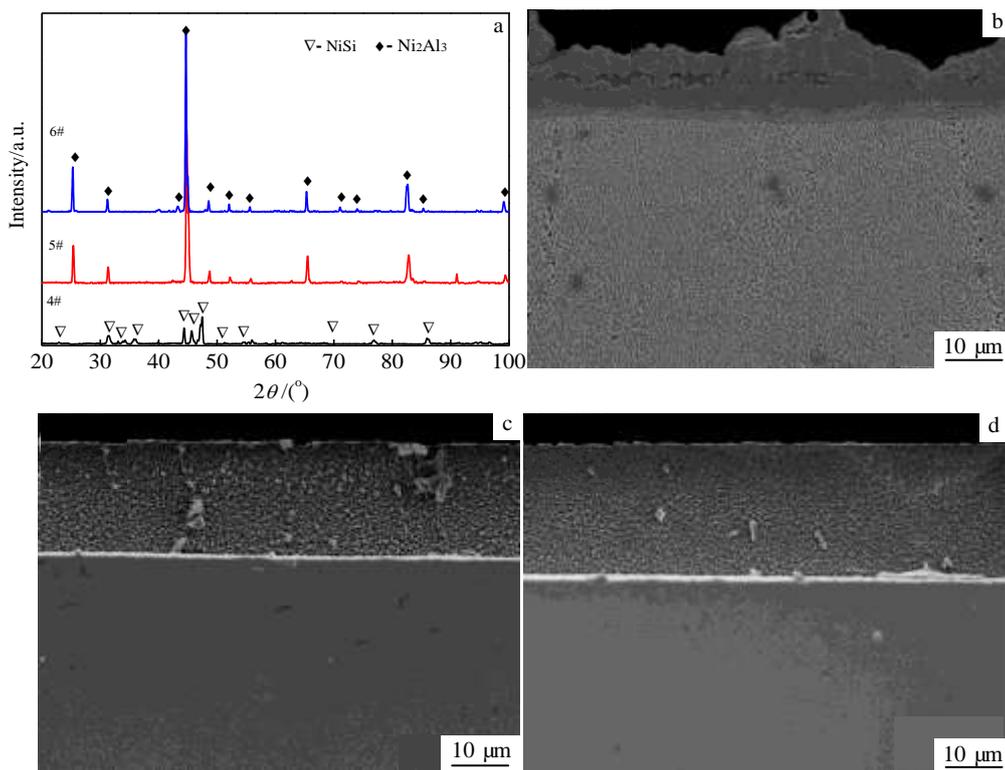


图 2 4#、5#和 6#涂层的 XRD 分析和断面形貌

Fig.2 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 4# (b), 5# (c) and 6# (d) of Al + Si codeposited coatings

由图 2b~2d 可知，这 3 种涂层均为单层结构，4#涂层表面比较致密，一些颗粒状的相分布在 5#和 6#涂层表面。7#、8#和 9#涂层的 XRD 图谱和断面 SEM 照片如图 3 所示。由图 3a 可知，7#涂层为 NiSi，而 8#和 9#涂层仍为 Ni₂Al₃。图 3b~3d 表明，涂层的断面形貌与前述涂层相比没有明显变化。这说明当渗剂中 Si 的含量进一步提高时，对涂层的微观结构没有显著影响。

在共渗过程中，Al 和 Si 与 NH₄Cl 发生反应，形成 AlCl₃、SiCl₂ 和 SiH_{4-y}Cl_y (y=1, 2, 3, 4) 等气态化合物^[16]。这些气态化合物扩散到基体表面，释放出活性 Al 原子和活性 Si 原子，进而实现 Al 和 Si 共渗，发生的化学反应如表 2 所示。当渗剂中 Al 的含量较低时，气态氯化物 AlCl₃ 和 SiCl₂ 的平衡分压曲线会相交，这表明 Al 和 Si 能够同时扩散进入基体，发生表 2 中的化学反应 1 ~ 7，形成 NiSi 涂层，少量的 Al 固溶于 NiSi 中；当渗剂中 Al 的含量超过 2.7% 时，由于 AlCl₃ 的平衡分压会显著增加，至少是 SiCl₂ 的 2 倍^[16]，AlCl₃ 易与基体反应(表 2 中的反应 7 或 8)，形成 Ni₂Al₃ 或者 β-NiAl，可能有少量的 Si 固溶于涂层中。

根据 Ni-Al 二元相图^[17]，随着 Al 含量增加，Al

和 Ni 反应可形成 Ni₃Al₅、NiAl、Ni₂Al₃ 和 Ni₃Al 等化合物，也就是说，渗剂中 Al 的含量越高，越容易形成 Ni₂Al₃ 涂层，这一趋势是由这些化合物的吉布斯自由能决定的。Ni₂Al₃ 吉布斯自由能较低，因此容易形成^[18]。高活度 Al 的渗剂中容易形成 Ni₂Al₃，是通过 Al 向内部扩散与 Ni 反应^[19]。此外，Si 也会向内部扩散，固溶于涂层中^[16, 20]。

为了明确哪些涂层为 Al + Si 共渗涂层，哪些涂层为渗 Al 涂层，必须确定涂层中 Al 和 Si 的含量。根据前述的论述可知，当渗剂中 Al 的含量为 4% 和 6% 时，Al + Si 共渗后涂层的相组成均为 Ni₂Al₃，因此，选定 1#、3#、7#和 9#涂层做线扫描分析。图 4 为 1#、3#、7#和 9#涂层中 Al 和 Si 的含量分布图。从图 4a 和 4a' 可以看出，在 1#涂层中，Al 的含量变化范围为 5%~25%，而在 3#涂层中，Al 的含量高达 50% 左右。根据图 4b 和 4b' 可知，1#涂层中 Si 的含量较高，其含量变化范围为 25%~50%，但是 3#涂层中 Si 的含量比较低，不超过 10%，表明只有少量甚至没有 Si 渗入到涂层中。由图 4c 和 4c' 可以看出，在 7#涂层中，Al 的含量比较低，不超过 10%，表明只有极少量的 Al 渗入涂层中，但是在 9#涂层中，Al 的含量较高，其含

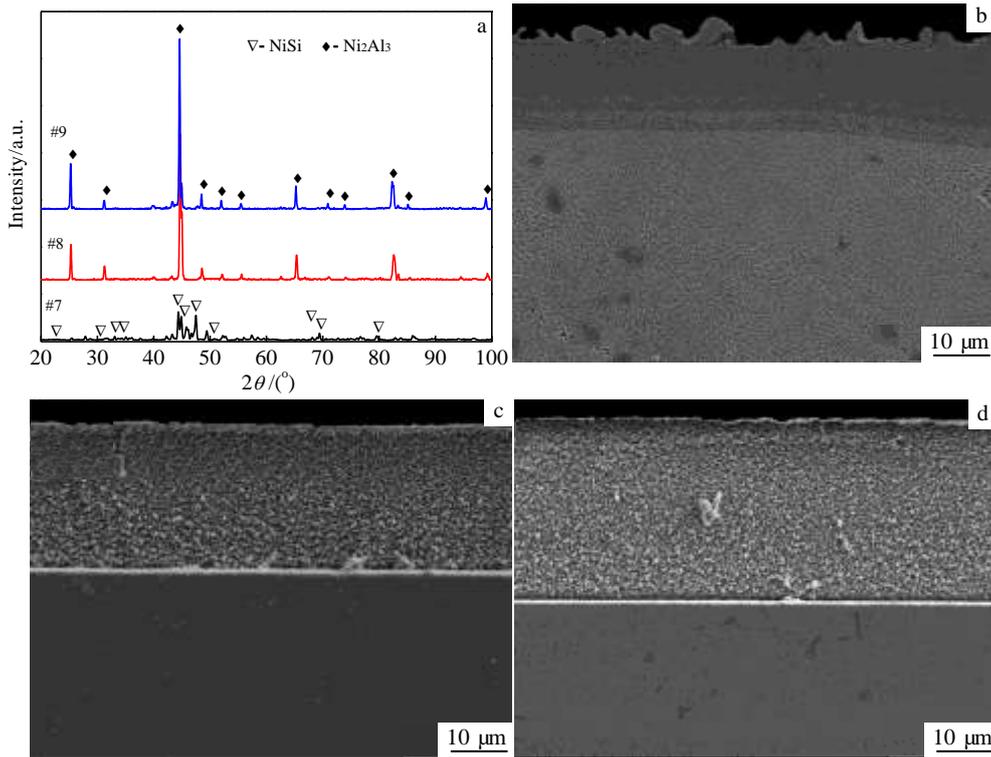


图 3 7#、8#和 9#涂层的 XRD 分析和断面形貌

Fig.3 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 7# (b), 8# (c) and 9# (d) of Al + Si codeposited coatings

表 2 900 °C 包埋法 Al+Si 共渗过程中的化学反应

Table 2 Chemical reaction during Al + Si codeposition at 900 °C

Reaction No.	Chemical reaction
1	$\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$
2	$2\text{Al (s)} + 2\text{HCl (g)} \rightarrow 2\text{AlCl (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
3	$\text{Si (s)} + 2\text{HCl (g)} \rightarrow \text{SiCl}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
4	$3\text{AlCl (g)} \rightarrow 2[\text{Al}] + \text{AlCl}_3 \text{ (g)}$
5	$2\text{SiCl}_2 \text{ (g)} \rightarrow [\text{Si}] + \text{SiCl}_4 \text{ (g)}$
6	$[\text{Si}] + \gamma\text{-Ni} \rightarrow \text{NiSi}$
7	$3[\text{Al}] + 2\gamma\text{-Ni} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3$
8	$[\text{Al}] + \gamma'\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-NiAl}$

量变化范围为 10%~50%。图 4d 和 4d'表明, 7#涂层中 Si 的含量比较高, 其含量变化范围为 10%~30%, 9#涂层中 Si 的含量较低, 不超过 5%, 表明只有少量甚至没有 Si 渗入到涂层中。

2.2 1000 °C 后续热处理后涂层的结构及断面形貌

图 5 为 1#、2#和 3#涂层经过后续热处理 6 h 得到的 1'#、2'#和 3'#涂层的 XRD 图谱、断面 SEM 照片和 EDS 能谱。从图 5a 可以看出, 1'#涂层为 AlNi_6Si_3 , 2'#和 3'#涂层为 $\beta\text{-NiAl}$ 。这说明热处理后涂层的相组成发

生变化, NiSi 会转化成 AlNi_6Si_3 , Ni_2Al_3 会变成 $\beta\text{-NiAl}$ 。由图 5b 可知, 1'#涂层由单层结构变成双层结构, 包括表面致密的 AlNi_6Si_3 和中间柱状的互扩散区。根据图 5c~5d 可知, 2#和 3#涂层热处理后转变成双层结构的 2'#和 3'#涂层, 中间的互扩散区同样为柱状组织。分别在 1'#涂层中的位置+1 和+2(图 5b)、2'#涂层的位置+3 和+4(图 5c)做 EDS 分析, 其结果如图 5e 所示。结合图 5a 中的 XRD 图谱可以推断, 位置+1 为 AlNi_6Si_3 , Mo、Ti、V、Cr 和 Co 固溶于 AlNi_6Si_3 ; 位置+2 处 Cr 含量较高; 位置+3 为 NiAl 相, Si、Mo、Ti、V、Cr 和 Co 固溶于 NiAl; 位置+4 处 Cr 和 Mo 含量较高。

4#、5#和 6#涂层经过后续热处理后得到 4'#、5'#和 6'#涂层, 涂层的 XRD 图谱、断面 SEM 照片和 EDS 能谱如图 6 所示。根据图 6a 可知, 4'#涂层为 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, 5'#和 6'#涂层为 $\beta\text{-NiAl}$, 这一转变说明 NiSi 涂层不稳定, 经过后续热处理后会转变成稳定的 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, 同样 Ni_2Al_3 也会转变成更加稳定的 $\beta\text{-NiAl}$ 。由图 6b~6d 可知, 经过后续热处理后, 涂层由热处理前的单层结构转变成双层结构, 由于基体与涂层之间存在互扩散, 涂层内部会形成互扩散区。图 6e 为 4'#涂层中位置+1(图 6b)的 EDS 能谱, 结合图 6a 中的 XRD 图谱

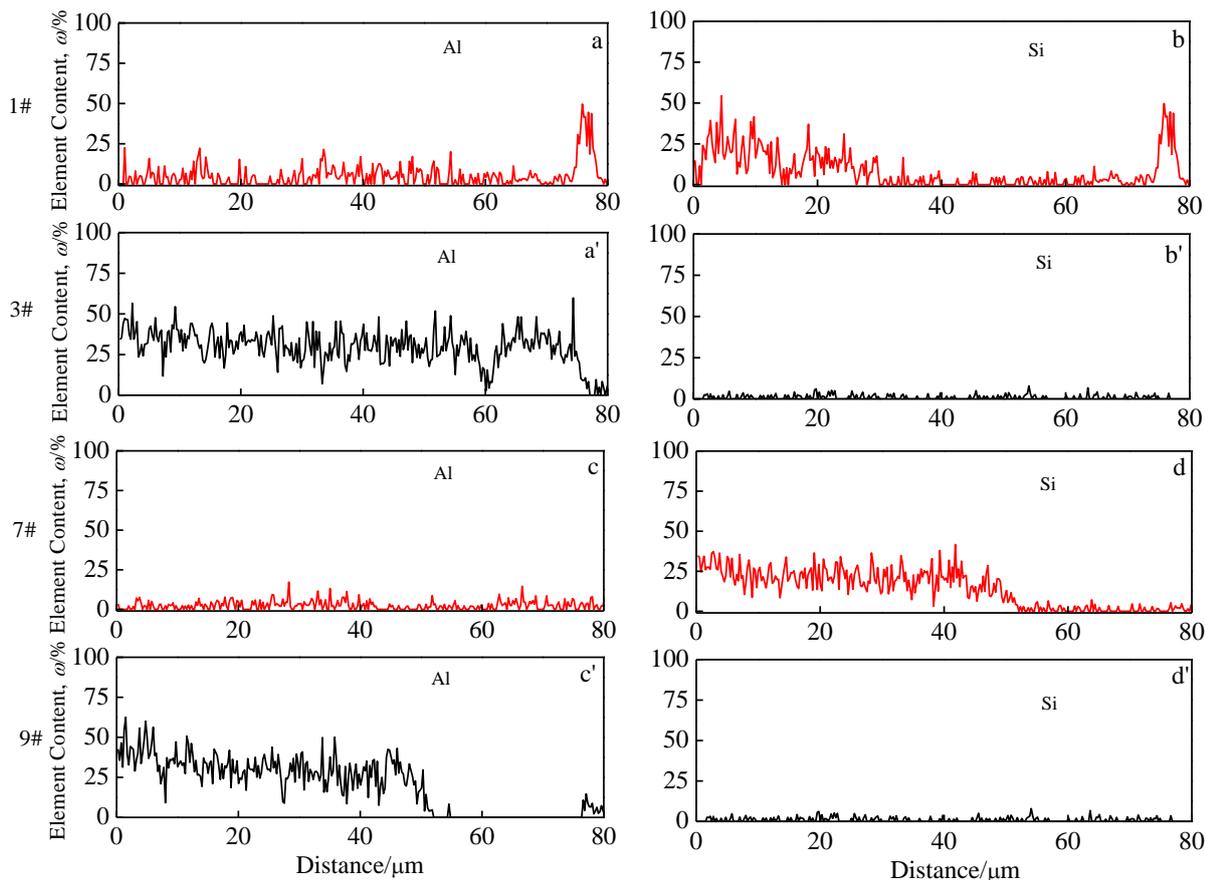


图 4 Al + Si 共渗涂层中 Al 和 Si 的含量分布

Fig.4 Concentration profiles of Al and Si in Al + Si codeposited coatings: (a, b) 1#, and (a', b') 3#, (c, d) 7#, and (c' d') 9#

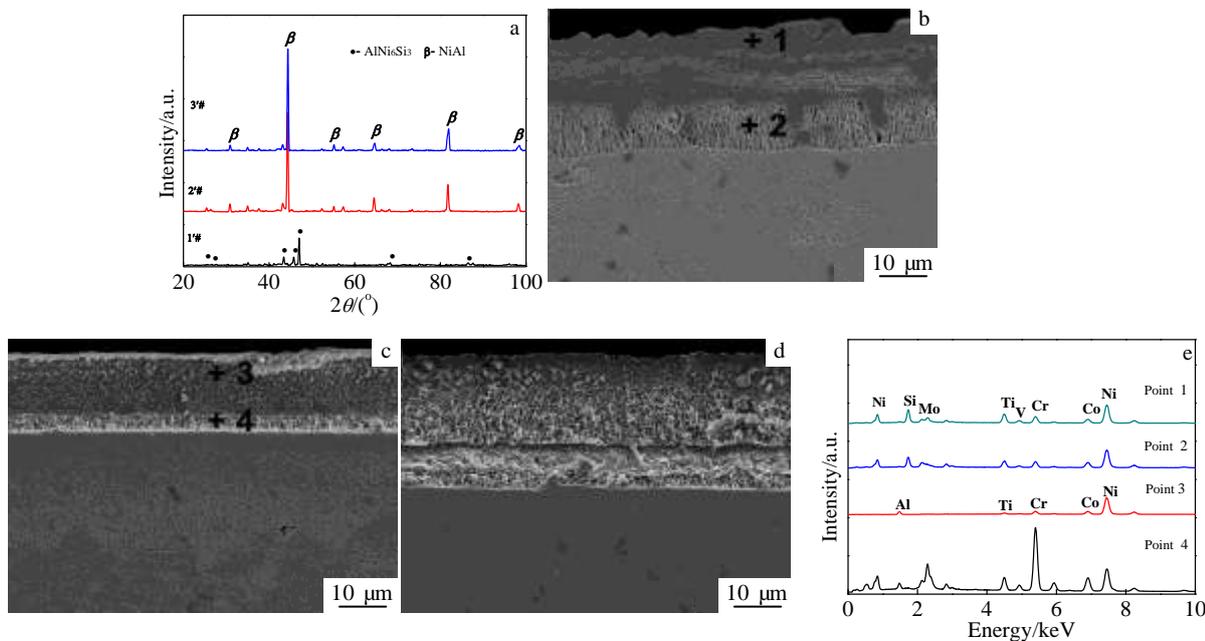


图 5 后续热处理后 1'#、2'#和 3'#涂层的 XRD 分析，断面形貌和 EDS 能谱

Fig.5 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 1'# (b), 2'# (c), 3'# (d), and EDS results of Al + Si codeposited coatings after post heat-treatment (e)

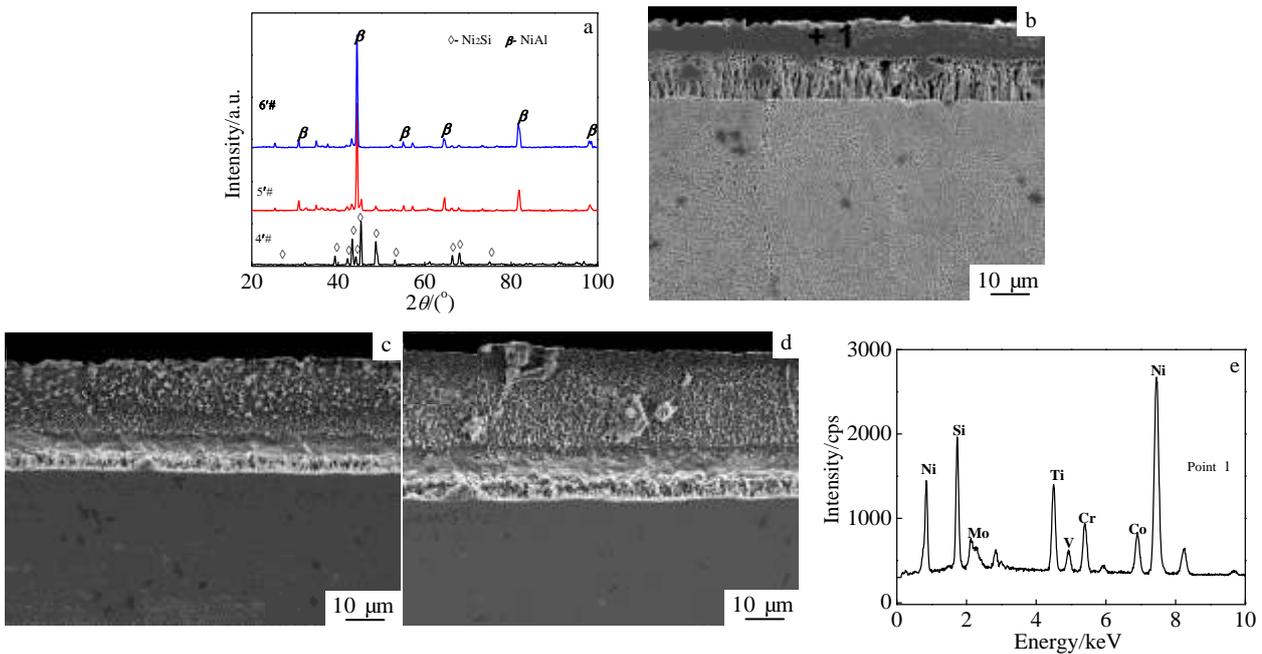


图 6 后续热处理后 4#、5#和 6#涂层的 XRD 分析, 断面形貌和 EDS 能谱

Fig.6 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 4# (b), 5# (c), 6# (d), and EDS result of point 1 in Fig.6b (e) of Al + Si codeposited coatings after post heat-treatment

可以推断, 该位置为 δ -Ni₂Si 相, Mo、Ti、V、Cr 和 Co 固溶于 δ -Ni₂Si。

此外, 在 4#涂层中发现还有一定含量的 Cr 和 Mo, 表明在后续热处理过程中, 基体中的 Cr 和 Mo 向外扩散固溶于 Al + Si 共渗涂层中^[15]。将 7#、8#和 9#涂层经过后续热处理, 得到 7#、8#和 9#涂层, 涂层的 XRD 图谱和断面 SEM 照片如图 7 所示。由此可知, 7#涂层为 δ -Ni₂Si, 8#和 9#涂层 β -NiAl, 涂层的断面形貌与前述的 1# ~ 6#类似。

涂层的热处理过程是一个原子扩散过程, 扩散过程受到原子之间化学反应的影响^[21], Ni-Al 涂层是通

过 Al 向内部扩散或者 Ni 向外部扩散形成的^[22, 23], 因此, 热处理过程中可能发生的化学反应如表 3 所示。

为了确定后续热处理后涂层中 Al 和 Si 的含量, 分别对 1#、3#、7#和 9#涂层进行线扫描分析, 其结果如图 8 所示。从图 8a 和 8a'可以看出, 1#涂层中 5 μ m 以内的涂层中 Al 的含量高达 50%左右, 但在涂层的其它区域, Al 的含量不超过 10%; 在 3#涂层中, Al 的含量接近 50%。根据图 8b 和 8b'可知, 1#涂层中 Si 的含量较高, 接近 40%, 但 3#涂层中 Si 的含量比较低, 不超过 10%, 表明只有少量甚至没有 Si 渗入到涂层中。由图 8c 和 8c'可以看出, 在 7#涂层中, Al

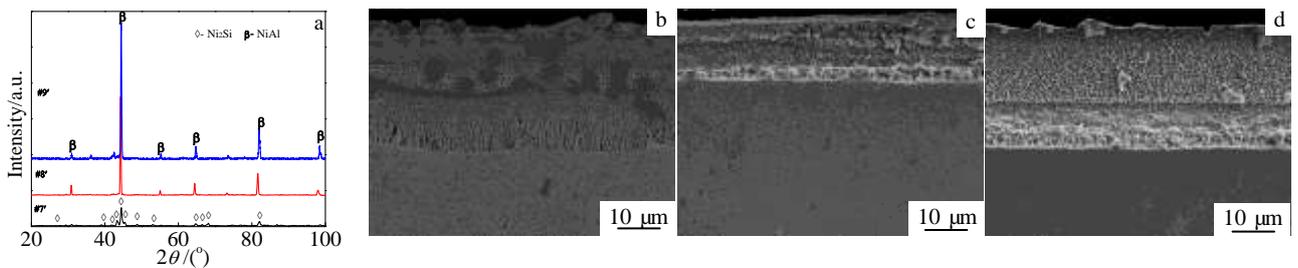


图 7 后续热处理后 7#、8#和 9#涂层的 XRD 分析和断面形貌

Fig.7 XRD patterns (a), SEM cross-sectional images of 7# (b), 8# (c) and 9# (d) of Al + Si codeposited coatings after post heat-treatment

的含量比较低, 不超过 10%, 表明只有极少量的 Al 渗入涂层中, 互扩散区中 Al 的含量接近 25%; 在 9# 涂层中, Al 的含量较高, 其含量变化范围为 5%~25%。图 8d 和 8d' 表明 7# 涂层中 Si 的含量较高, 其含量变化范围为 10%~25%, 9# 涂层中 Si 的含量不超过 10%。因此, 对于 Al + Si 共渗涂层来说, 虽然 β -NiAl 涂层中 Si 的含量低于 δ -Ni₂Si 涂层, 但是 β -NiAl 涂层中会固溶一定含量的 Si, 形成 Si 改性的 β -NiAl 涂层^[15,16]。

表 3 1000 °C 后续热处理过程中可能发生的化学反应
Table 3 Possible chemical reactions during post heat-treatment at 1000 °C

Reaction No.	Chemical reaction
1	$3[\text{Ni}] + [\text{Al}] + 3\text{NiSi} \rightarrow \text{AlNi}_6\text{Si}_3$
2	$[\text{Ni}] + \text{NiSi} \rightarrow \delta\text{-Ni}_2\text{Si}$
3	$[\text{Ni}] + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow 3\beta\text{-NiAl}$

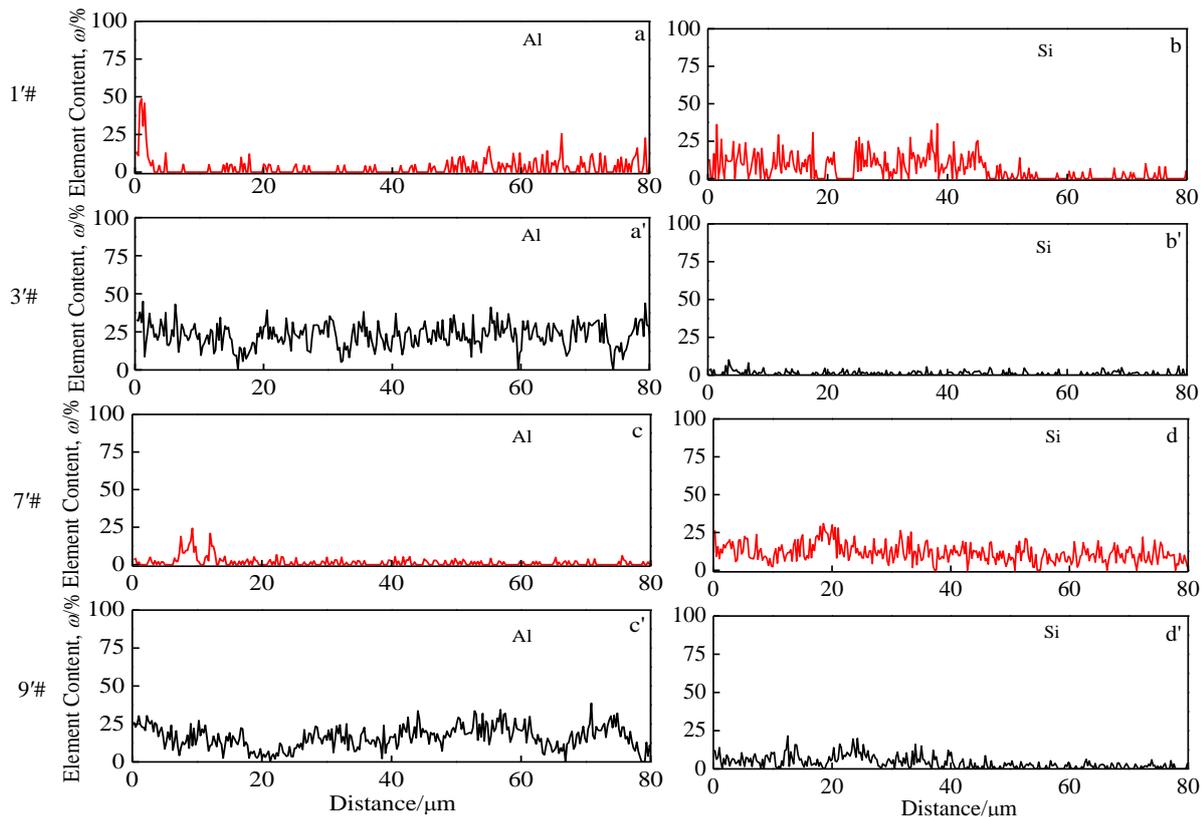


图 8 后续热处理后 Al + Si 共渗涂层中 Al 和 Si 的含量分布

Fig.8 Concentration profiles of Al and Si in Al + Si codeposited coatings after post heat-treatment: (a, b) 1#, (a', b') 3#, (c, d) 7#, and (c', d') 9#

3 结论

1) 通过调整渗剂成分, 可以在镍基高温合金 DZ417G 表面制备 Al + Si 共渗的涂层。当渗剂中 Si 的含量为 4%、6% 和 10% 时, 随着 Al 含量的增加, 涂层结构依次为 NiSi 和 Ni₂Al₃。

2) 单层结构的 Al + Si 共渗涂层, 经过 1000 °C 后续热处理, 由于基体中 Ni 向外扩散, NiSi 会变成 AlNi₆Si₃ 或 δ -Ni₂Si, Ni₂Al₃ 转变成 β -NiAl; 由于基体中的 Cr 和 Mo 向涂层扩散, 形成互扩散区, 转变成双层结构的涂层, Cr 和 Mo 主要分布于互扩散区中。

3) 在 900 °C 加热 2 h, 当渗剂中 Al 的含量为 1% 时, 可实现 Al + Si 共渗, 当渗剂中 Al 的含量为 4% 和 6% 时, 可能只能实现单一渗 Al。

参考文献 References

[1] Marino K A, Carter E A. *Acta Materials* [J], 2010, 58: 2726
 [2] Clarke D R, Levi C G. *Annual Review of Materials Research* [J], 2003, 33: 383
 [3] Warnes B M, Punola D C. *Surface and Coatings Technology* [J], 1997, 94-94: 1
 [4] Pature N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296: 280

- [5] Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Materials*[J], 2000, 48: 3283
- [6] Gurrappa I. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2001, 20(24): 2225
- [7] Habibi M H, Wang L, Guo S M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 1635
- [8] Lee E Y, Sohn Y, Jha S K *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(8): 2065
- [9] Wu Y N, Akihiro Y, Hideyuki M *et al.* *Materials Transactions*[J], 2006, 47(8): 1918
- [10] Shinata Y, Takahashi F, Hashiura K. *Materials Science and Engineering A*[J], 1987, 87: 399
- [11] Hiramatsu N, Uematsu Y, Tanaka T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1989, 120-121: 319
- [12] Liu Peisheng(刘培生). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(9): 681
- [13] Frutos E, Adeva P, Gonzalez-Carrasco J L *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2013, 236: 188
- [14] Zheng H Z, Xiong L L, Luo Q H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 89: 326
- [15] Tu X L, Peng H, Zheng L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 325: 20
- [16] Xiang Z D, Datta P K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 356: 136
- [17] Voudouris N, Christojlou C, Angelopoulos G N. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 141(2-3): 275
- [18] Ou Taoping (欧桃平), Cao Guanghui (操光辉). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1725
- [19] Xiang Z D, Datta P K. *Materials Science and Technology*[J], 2003, 19(7): 935
- [20] Xiang Z D, Burnell-Gray J S, Datta P K. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36: 5673
- [21] Hayashi S, Wang W, Sordelet D J *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 1769
- [22] Mevrel R, Duret C, Pichoir R. *Materials Science and Technology*[J], 1986, 2(3): 201
- [23] Goward G W, Boone D H. *Oxidation of Metals*[J], 1971, 3(5): 475

Preparation and Structure of Al+Si Codeposited Coatings on Ni-based Superalloys

Fu Chao, Ren Zhongming, Cao Guanghui

(State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The Al+Si codeposited coatings were prepared on DZ417G superalloy substrates by aluminization and siliconization using pack cementation. XRD, SEM and EDS were used to study the microstructure and morphology of coatings. The results show that during the co-deposition process, the structure formed on the coating surface changes with the change of Al and Si contents. In addition, the post heat-treatment also has an effect on the structure of coatings. When the composition (in wt%) of the packs is $XAl-4NH_4Cl-4Si-(92-X)Al_2O_3$ ($X=1, 4$ and 6), the corresponding structures of the coatings are NiSi and Ni_2Al_3 after pack cementation, respectively. When Si content increases to 6 wt% and 10 wt%, the structure of the coatings is also NiSi or Ni_2Al_3 . After post heat-treatment, because of Ni, Cr and Mo diffusion from the substrate, NiSi transforms to $AlNi_6Si_3$ or $\delta-Ni_2Si$, while Ni_2Al_3 transforms to $\beta-NiAl$. The Si level in the $\beta-NiAl$ coatings is very small. Cr or Mo dissolves into $AlNi_6Si_3$, $\delta-Ni_2Si$ and $\beta-NiAl$. Al content plays a role in the formations of coatings. When Al content is low in the pack, the structure of coatings is NiSi after Al + Si codeposition. However, when the Al content is above 4 wt%, the structures of coatings are Ni_2Al_3 after pack cementation. Cr-rich $AlNi_6Si_3$, Cr- and Mo-rich $\delta-Ni_2Si$ as well as $\beta-NiAl$ coatings are formed after Al + Si codeposition followed by post heat-treatment.

Key words: coatings; pack cementation; Ni-based superalloy; structure; post heat-treatment

Corresponding author: Cao Guanghui, Ph. D., Professor, Department of Materials Engineering, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337244, E-mail: ghcao@shu.edu.cn