

超声振动辅助激光熔覆 IN718-Hf 涂层的抗高温氧化性能

嵇春艳¹, 黄蕾¹, 徐家乐^{1,2}, 蔡杰¹, 张腾¹,
孟宪凯¹, 黄舒¹, 周建忠^{1*}

(1. 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212000;
2. 常州信息职业技术学院 机电工程学院, 江苏 常州 213000)

摘要: 目的 基于航天航空领域对 IN718 合金的抗高温氧化性能需求, 通过活性元素 (RE) 掺杂与物理场辅助, 提升 IN718 合金的抗高温氧化性能。方法 采用超声振动辅助激光熔覆工艺, 在 IN718 合金表面制备 IN718-Hf 熔覆层, 研究涂层的微观结构演变, 以及在 800 °C 下长达 100 h 的氧化行为。利用扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针显微分析仪 (EPMA) 研究涂层的显微组织、氧化膜结构和元素分布。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析物相。结果 在不同 Hf 含量 (均以质量分数表示) 的涂层中, IN718-Hf (0.3%) 涂层中的氧化层最薄、最均匀。Hf 的高化学活性使得它很容易与其他元素发生反应, 增加了成核粒子数量, 使涂层中的微观结构细化。超声振动的施加提升了熔池的过冷程度, 同时打碎了熔池中粗大的柱状枝晶, 从而达到了细化晶粒的目的。晶粒细化有利于形成致密均匀的氧化层, 从而增强材料的抗高温氧化性。氧化层具有双层结构, 外层为 MnCr_2O_4 尖晶石, 内层为 Cr_2O_3 。Hf 的掺杂和超声振动的施加促进了 MnCr_2O_4 尖晶石氧化物和 Cr_2O_3 的优先生成。超声振动辅助 IN718-Hf 涂层的氧化增量 (0.349 mg/cm^2)、氧化速率常数 ($1.21 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$) 与 IN718 涂层相比, 分别减少了 46%、69%。结论 Hf 的掺杂和超声振动促进了涂层微观结构的细化, 提升了抗高温氧化性能, 扩展了 IN718 合金在航天航空领域的运用。

关键词: 激光技术; 超声振动; 镍基合金; Hf; 显微结构; 高温氧化

中图分类号: TG144.4; TN24 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)09-0199-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.016

High-temperature Oxidation Resistance of IN718-Hf Coating by Ultrasonic Vibration-assisted Laser Cladding

Ji Chun-yan¹, HUANG Lei¹, XU Jia-le^{1,2}, CAI Jie¹, ZHANG Teng¹,
MENG Xian-kai¹, HUANG Shu¹, ZHOU Jian-zhong^{1*}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212000, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Changzhou College of Information Technology, Jiangsu Changzhou 213000, China)

收稿日期: 2022-08-31; 修订日期: 2023-01-21

Received: 2022-08-31; Revised: 2023-01-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51875265); 江苏大学大学生科研课题立项资助项目 (20A072); 江苏省高等学校自然科学研究项目 (20KJB460016); 常州市科技计划 (CJ20210034)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51875265); Jiangsu University Undergraduate Scientific Research Project Approval Support Project (20A072); Natural Science Research of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (20KJB460016); Changzhou Sci&Tech Program (CJ20210034)

引文格式: 嵇春艳, 黄蕾, 徐家乐, 等. 超声振动辅助激光熔覆 IN718-Hf 涂层的抗高温氧化性能[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 199-208.

Ji Chun-yan, HUANG Lei, XU Jia-le, et al. High-temperature Oxidation Resistance of IN718-Hf Coating by Ultrasonic Vibration-assisted Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 199-208.

ABSTRACT: To improve the high-temperature oxidation resistance, the doping of Reactive Element (RE) and physical field are used to treat the surface of IN718 alloy, since the aerospace field has higher requirements for its high-temperature oxidation resistance. In this experiment, the IN718-Hf coating was fabricated on IN718 alloy by ultrasonic vibration-assisted laser cladding. The microstructure evolution and oxidation behavior of multiple coatings at 800 °C for 100 h were investigated. The microstructure, morphologies of oxide film, elemental distribution, and phase composition were studied by scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalyzer (EPMA), and X-ray diffractometer (XRD). The results indicated that the scale thickness of the IN718-0.3wt.% Hf coating was the thinnest and the oxide film was the most uniform among the coatings with different Hf contents (0, 0.3wt.%, 0.6wt.%, 0.9wt.%). With higher Hf content, more HfO_2 was generated in the oxide scale, resulting in higher scale thickness and slight scale peeling. The excessive formation of HfO_2 particles allowed rapid inward transport of oxygen, leading to an increase in the thickness of the oxide film. The high chemical activity of Hf made it easy to react with other elements and form new compounds in the molten pool, thereby increasing the number of nucleating particles during solidification and refining the microstructure of the coatings. The application of ultrasonic vibration increased the degree of supercooling of the molten pool, and at the same time broke the coarse columnar dendrites in the molten pool to further achieve grain refinement. The grain refinement was conducive to the formation of a more dense and uniform oxide layer, thereby improving the high-temperature oxidation resistance of the IN718 cladding layer. The oxide layer had a double-layer structure. The outer layer was MnCr_2O_4 , and the inner layer was Cr_2O_3 . The doping of Hf element and the application of ultrasonic vibration promoted the preferential formation of MnCr_2O_4 spinel oxide and Cr_2O_3 . During this oxidation process, Hf prevented the outward diffusion of cations, but it did not prevent anions from diffusing inward. As a result, the growth of the oxide film changed from the outward diffusion of Cr^{3+} to the inward diffusion of O^{2-} , which decreased the oxide film growth rate. Ultrasonic vibration further refined the microstructure of the coatings and induced a more uniform distribution of elements. It also increased the grain boundary density of the coating surface. Increased grain boundary density led to faster diffusion of Cr^{3+} in the coatings. Consequently, a stable, continuous, and compact Cr_2O_3 oxide film was formed over a short time. At the same time, the oxide nodules formed on the surface of the oxide film were more uniform and finer. Compared with the IN718 coating, the oxidation weight gain (0.349 mg/cm^2) and oxidation rate constant ($1.21 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$) of the ultrasonic vibration-assisted IN718-Hf coating were reduced by 46% and 69% respectively. The doping of Hf element and the application of ultrasonic vibration promote grain refinement, improve the high-temperature oxidation resistance, and expand the application of the IN718 alloy in the aerospace field.

KEY WORDS: laser technology; ultrasonic vibration; nickel-based superalloy; Hf; microstructure; high-temperature oxidation

近年来, IN718 高温合金因其高强度、抗蠕变、高抗氧化^[1-4]等特点, 被广泛应用于飞机发动机热端零件。由于飞机发动机通常在高温下运行, 会承受较大载荷, 容易发生氧化剥落失效, 所以在 IN718 合金表面制备耐高温涂层是一种十分可行的抵抗高温氧化和提高零件利用率的方法^[5]。

大量研究证明, 少量 RE 的掺杂可改善合金的抗氧化性能。宋闪光等^[6]通过电泳沉积制备了添加质量分数为 2% Nd_2O_3 的 YSZ/(Al, Ni)涂层。结果表明, 添加质量分数为 2% 的 Nd_2O_3 使得涂层的微观结构细化, 提升了涂层在高温下的抗剥落性能, 延长了零件的服役寿命。Yang 等^[7]通过共沉积制备了掺杂 Hf 的 β -(Ni, Pt)Al 涂层。Hf 有助于降低氧化膜的皱缩倾向, 并有效地延缓了从 β 到 γ' 的演变。这些结果表明, 在涂层中掺杂稀土元素促进了有益相和致密氧化膜的形成, 降低了氧化过程的生长速率。由于合金成分的调整较困难, 因此将稀土元素掺入涂层中对于工业应

用十分有意义。

近年来, 许多研究人员使用电镀、等离子喷涂、铸造合金化和气相沉积在基体上制造了 RE 改性铝化物涂层, 但是这些方法存在成本高、制备过程复杂、难以控制涂层中的元素分布等缺点。激光熔覆被广泛应用于表面改性, 因为它具有快速冷却和低稀释率等特点。在激光熔覆过程中, 大的温度梯度会导致涂层中形成粗大的柱状晶体^[8-9], 粗化的柱状晶对涂层的裂纹扩展很敏感, 降低了氧化膜的稳定性。在以往的研究中, 超声振动辅助激光熔覆可以通过细化晶粒有效提高合金的抗氧化性^[10-14]。Romanyuk 等^[14]通过对钨表面进行原位超声处理, 显著提高了氧化膜的平整度和均匀性。

尽管已经研究了单一 RE 或超声场对涂层高温氧化行为的影响, 但很少研究 RE 掺杂和超声振动对 IN718 涂层氧化性能的综合影响。由此, 笔者拟研究超声振动和 Hf 掺杂对 IN718 熔覆层抗高温氧化性的

综合影响,同时对其微观结构演变、氧化动力学、氧化膜结构和氧化机理进行研究。

1 试验

为了找出最佳的 Hf 含量,制备了具有不同 Hf 含量(文中均用质量分数表示,0%、0.3%、0.6%、0.9%)的涂层。最佳的 Hf 含量通过在 800 ℃下、IN718 基板上氧化 100 h 后的氧化膜截面形貌确定。IN718 粉末颗粒近似为球形,粒径为 50~100 μm。Hf 粉末粒径为 5~20 μm,均匀分布在复合粉末中,如图 1 所示。将 IN718 和 Hf 粉末在手套箱(MT-STX, MITR, 中国)中称量,并在研磨机(YXQM-2L, MITR, 中国)中以 120 r/min 的速度研磨 3 h。在熔覆实验前,将试样用砂纸打磨,并用无水乙醇进行超声清洗。IN718 基板和 IN718 粉末的化学成分如表 1 所示。

超声振动辅助激光熔覆设备如图 2 所示。实验设备包括激光器(IPG-YLS-2000-TR, 美国)、机械手

(KR 16 R1610, 德国)、同轴送粉系统、操作平台和冷却装置等。采用高纯氩气为保护气,防止熔池氧化。在样品正下方使用超声波装置(CYCS-300TJ, 中国),通过夹持装置将超声应用于熔覆过程,超声方向垂直于基板。该装置的输出功率和最大超声波振幅分别为 300 W 和 30 μm,振动频率为 20~80 kHz。具体的激光加工参数如表 2 所示。

在激光熔覆实验后,对熔覆层进行切割磨抛,并用王水腐蚀 20~25 s。使用 SEM(S-3400N, 日本)观察涂层的微观结构,使用 EPMA(EPMA-1720, 日本)观察涂层的元素分布,使用 XRD(D8 ADVANCE, 日本)测定涂层物相的组成。在氧化实验前,使用砂纸打磨样品(10 mm×10 mm×6 mm)。将所有坩埚加热直至质量恒定。氧化温度为 800 ℃,实验采用箱式电阻炉(SXC-1.5-10, 中国),每隔 10 h 使用电子天平(Sartorius, 德国)称量,直至 100 h。在氧化试验中采用 3 组平行样品,计算涂层的平均氧化增量,

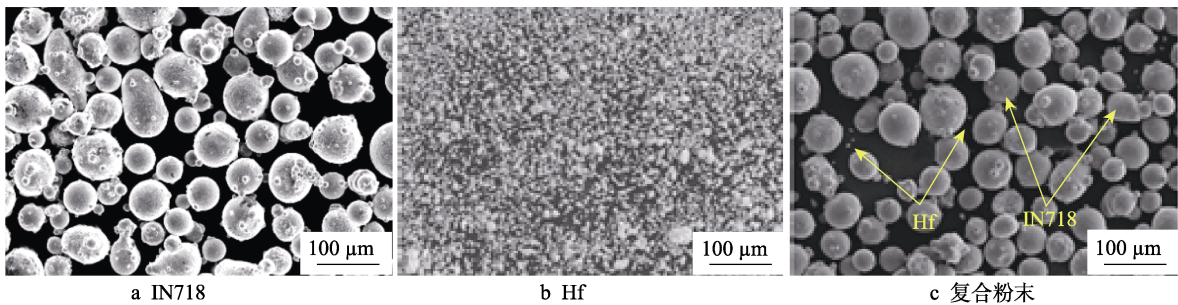


图 1 粉末的扫描电镜图像
Fig.1 SEM images of the powders: a) IN718; b) Hf; c) composite powder

表 1 IN718 合金和 IN718 粉末的化学组成
Tab.1 Chemical composition of the IN718 alloy and IN718 powder

Elements	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	Nb	Ti	Al	Fe
IN718 substrate	53.00	18.50	3.00	0.35	0.35	5.00	0.66	0.35	Bal.
IN718 powder	52.30	19.01	3.06	0.30	0.35	5.07	1.00	0.57	Bal.

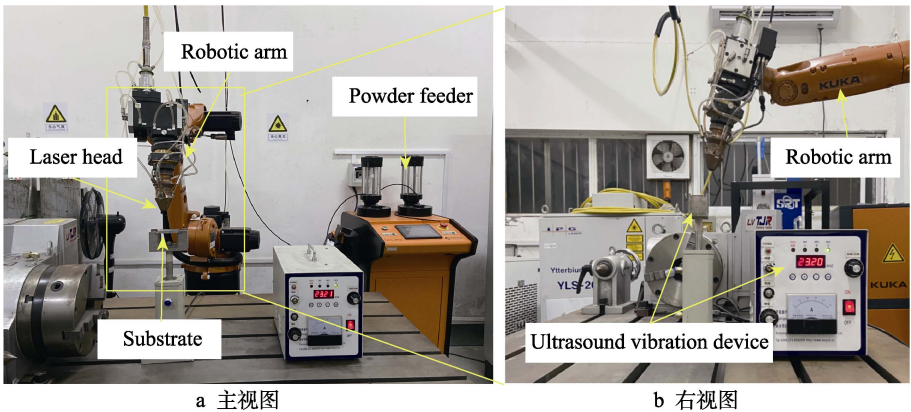


图 2 激光熔覆设备
Fig.2 Laser cladding equipment: a) main view; b) right view

表 2 激光熔覆工艺参数
Tab.2 Processing parameters for laser cladding

Laser power/ W	Scanning speed/ (mm·min ⁻¹)	Overlap rate/%	Powder feeding rate/ (g·min ⁻¹)	Shielding gas flow/ (L·min ⁻¹)	Ultrasonic frequency/ kHz
1 000	500	50	10	10	23.2

以确保结果的准确性。采用 SEM 观察氧化膜表面、截面形貌，并用 XRD 检测表面物相。

2 结果及分析

2.1 Hf 含量对涂层氧化行为的影响

掺杂不同 Hf 含量 (0%、0.3%、0.6%、0.9%) 的 IN718 涂层在 800 °C 下氧化 100 h 后的横截面形貌如图 3 所示。在添加不同 Hf 含量的涂层中，IN718-Hf

(0.3%) 涂层的氧化膜厚度最薄、最均匀。Tolpygo 等^[15]也观察到掺杂 0.31% 的 Hf 的合金氧化膜表面最平整，同时改善了合金的抗高温氧化性。Hf 含量越高，氧化膜中产生的 HfO_2 越多，导致氧化膜厚度增加，并发生轻微剥落^[16]。Hindam 等^[17]认为， HfO_2 颗粒的过度形成使得氧气快速向内传输，导致这些颗粒附近的氧化膜厚度优先增加。此外，由于 HfO_2 颗粒的过度积累，在突起的顶部会产生拉伸应力，拉伸应力很容易引发裂纹的产生和扩展，从而加重涂层的氧化。

选择将质量分数 0.3% 的 Hf 添加到 IN718 涂层中，用于后续研究 Hf 和超声场对涂层的综合影响。为了方便起见，将 IN718 涂层记为涂层 S1，将 IN718-Hf (0.3%) 涂层记为涂层 S2，施加超声振动的 IN718-Hf (0.3%) 涂层记为涂层 S3。

2.2 微观结构

涂层 S1—S3 的 SEM 图像如图 4 所示。涂层与基

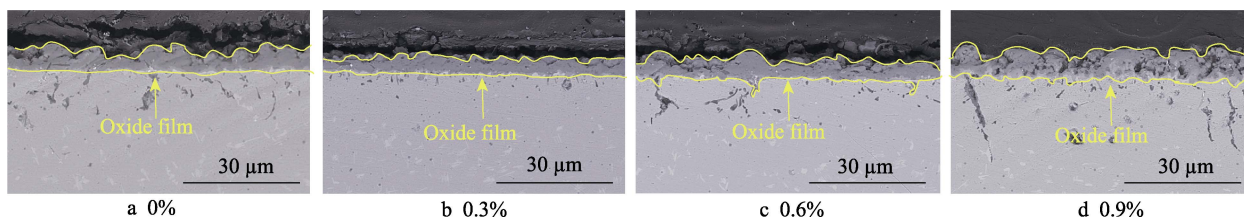


图 3 不同 Hf 含量的涂层氧化膜截面

Fig.3 Cross-sectional morphology of the oxide films on coatings with different Hf contents

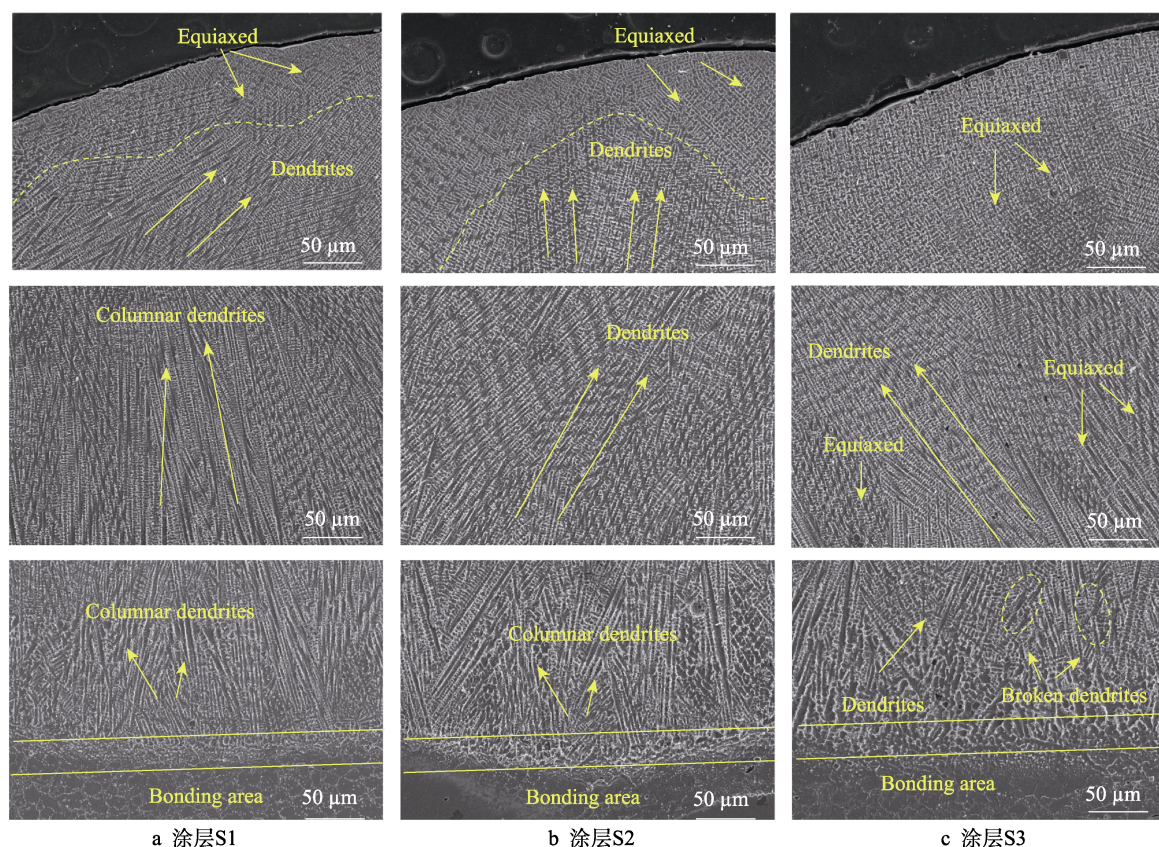


图 4 3 种涂层的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of the three coatings: a) coating S1; b) coating S2; c) coating S3

体均为冶金结合, 并且 Hf 的掺杂和超声振动细化了 IN718 涂层的组织。涂层 S1 以粗大柱状晶为主, 顶部有少部分等轴晶, 涂层 S2 和 S3 中的细小等轴晶区域均大于涂层 S1。此外, 在涂层 S3 的底部区域存在一些破碎的枝晶。Hf 元素细化了涂层的微观结构, 这归因于 Hf 的高化学活性, 它很容易与其他元素反应, 并在熔池中形成新的化合物, 从而增加成核粒子数量^[18-19]。对于涂层 S3, 由于超声空化作用, 熔池中粗大的柱状枝晶被破坏, 并分散在熔池中, 从而增加了形核的数量^[20-21], 因此在涂层 S3 的底部区域仅看到较少的粗大枝晶。综上所述, 在激光熔覆过程中添加 Hf 元素, 并使用超声振动, 可以使其微观结构从柱状枝晶向细小等轴晶转变。

涂层 S2 和 S3 的 EPMA 元素图如图 5 所示。根

据图 5 的结果可以直观看出, Hf 的偏析得到抑制, 分布更加均匀^[22]。超声振动加快了熔池流速, 增加了熔池的搅拌效果, 加速了散热, 有效地促进了熔质向熔池中扩散。此外, 空化气泡在超声空化作用下形成并破裂, 这会在熔融金属中产生高温、高压和高速的微射流, 导致晶粒破碎和细化^[13]。这些细化的晶粒和均匀的元素分布降低了内应力, 并得到了更大的表面能, 同时也有助于提高涂层 S3 的抗氧化性^[23-24]。

氧化实验前 3 种涂层的 XRD 结果如图 6 所示。IN718 合金物相主要有 γ 相、 γ' 相、 γ'' 相、 δ 相和碳化物。由于 γ' 相、 γ'' 相的晶格常数与 γ 相较接近, 出现共格^[25], 因此二者的衍射峰被掩盖, 难以检测到单独的衍射峰。 δ 相和碳化物的含量较少, 也难以被检测到, 因此涂层 S1 只能观测到 γ 相的峰^[26]。此外, 在

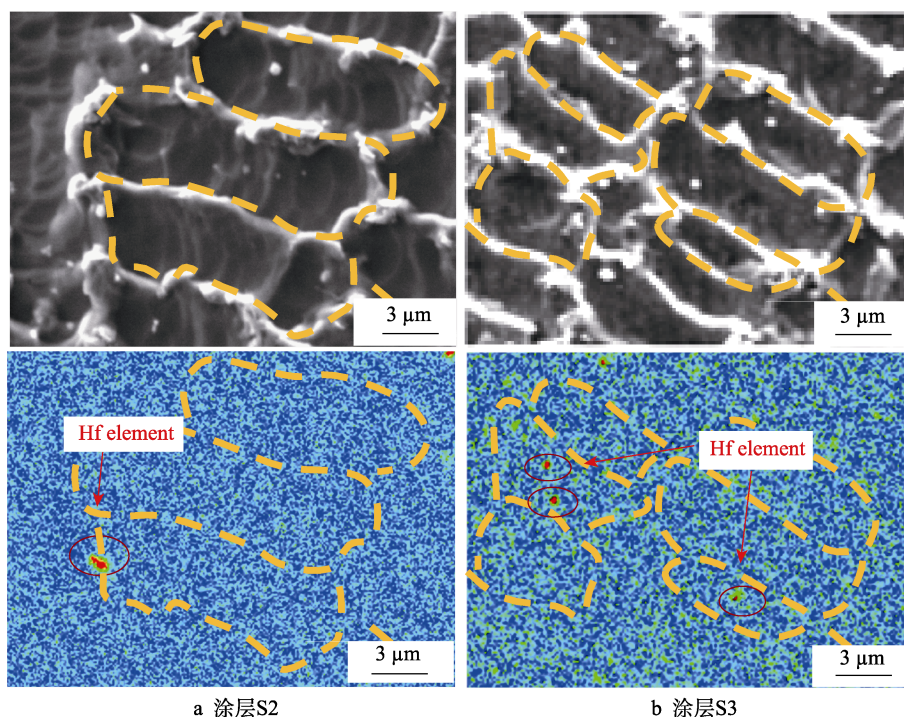


图 5 涂层 EPMA 元素图

Fig.5 EPMA elemental maps of coatings: a) coating S2; b) coating S3

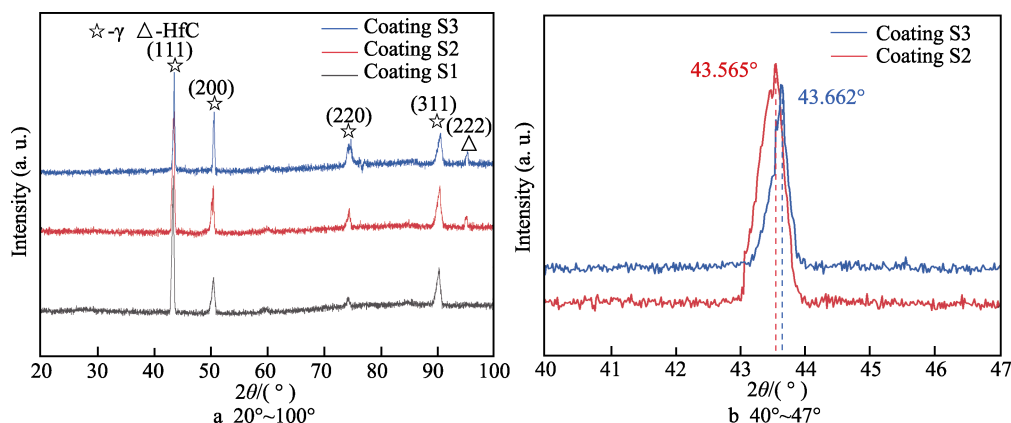


图 6 氧化实验前 3 种涂层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the three coatings before oxidation experiment

涂层 S2 和 S3 中还发现了 HfC 的峰 (95.186° 、 95.358°)。Hf 是强碳化物形成元素,易从碳化物中置换出其他元素,并与 C 反应生成 HfC。HfC 有助于增加涂层的相对密度和断裂韧性,抑制微裂纹的产生和传播^[27]。观察图 6b 可知,与涂层 S2 相比,涂层 S3 的主衍射峰向右发生偏移。这是因为涂层 S3 在超声场的作用下具有更高的晶粒密度和更小的晶格间距^[28]。

2.3 氧化动力学

涂层在 800°C 下的氧化增量曲线如图 7a 所示。氧化增量均在前 10 h 内迅速增加,在 10 h 后氧化增量逐渐增加,经过一段时间后涂层质量趋于平稳^[29-30]。此外,基体的氧化增量在氧化 20 h 后迅速达到 0.67 mg/cm^2 。观察图 7a 中的小图可以看出,基体氧化膜在高温下反复剥落,然后重新生长,因此基体在 800°C 下氧化 100 h 后已处于失效状态。在氧化 100 h 后,与涂层 S1 的氧化增量 (0.646 mg/cm^2) 相比,涂层 S2 (0.457 mg/cm^2)、涂层 S3 (0.349 mg/cm^2) 分别减少了 29%、46%。根据氧化经验公式^[31],氧化速率常数根据式 (1) 计算。

$$(\Delta w)^2 = Kt \quad (1)$$

式中: K 为氧化速率常数; Δw 为单位面积增量; t 为氧化时间。

根据图 7b 可知,涂层 S1—S3 的 K 分别为 3.93×10^{-3} 、 1.94×10^{-3} 、 $1.21 \times 10^{-3}\text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$,涂层 S2、S3 的氧化速率常数与涂层 S1 相比,分别降低了 51%、69%。Wang^[32]认为, Hf 可以抑制金属离子向外扩散,导致 Cr_2O_3 生长,并从金属/氧化物界面向上累积,这有效地降低了氧化膜的氧化速率和生长应力^[33]。在超声振动进一步作用下, Hf 的偏析得到抑制,晶粒更加细化,涂层的抗氧化性再次得到提高。

2.4 相组成

经氧化实验后,3 种涂层的 XRD 结果如图 8 所示。氧化膜主要由 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 组成。此外,在氧化膜中均发现了少量 FeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Laves 相。在 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度下, XRD 结果表明未检测到相关的 Hf 相,因此将扫描速度降低至 $1^\circ/\text{min}$ 。当衍射角为 $50^\circ \sim 70^\circ$ 时,在涂层 S2 和 S3 中检测到 HfO_2 。与涂层 S1 相比,涂层 S2 和 S3 的 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 的衍射峰强度明显升高,这归因于 Hf 和超

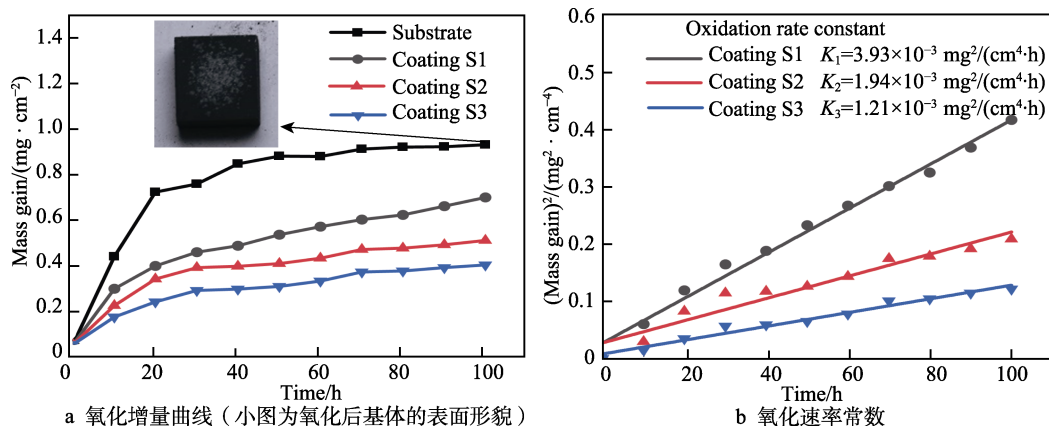


图 7 3 种涂层的氧化动力学曲线

Fig.7 Oxidation dynamics of the three coatings: a) oxidized mass gain curve (small figure shows the surface morphology of the oxidized substrate); b) oxidation rate constant

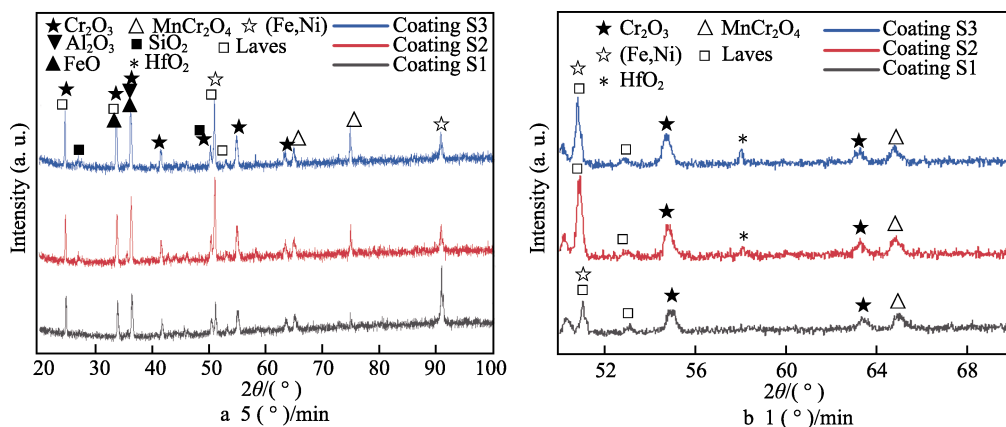


图 8 氧化实验后 3 种涂层在不同扫描速度下的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the three coatings after oxidation experiments at different scanning speed

声振动优先促进了 Cr_2O_3 和 MnCr_2O_4 的形成^[34-35]。

Hf 的掺杂促进了涂层 S2 的晶粒细化, 超声振动的施加进一步减小了涂层 S3 的晶粒尺寸, 晶粒的细化增大了涂层的晶界密度。由于晶界扩散系数远大于体积扩散系数^[20], 因此在氧化过程中涂层 S2 和 S3 的 Mn^{2+} 扩散速率也远大于涂层 S1。此外, 施加超声振动使得元素分布更均匀, 因此与涂层 S2 相比, S3 涂层表面的 MnCr_2O_4 含量更多, 氧化膜更加连续致密。

2.5 表面和截面形貌

在高温氧化后, 3 种涂层的表面形貌如图 9 所示。表面的氧化膜均呈现出连续的颗粒状结构和结节状氧化物。根据 Pilling-Bedworth ratio (R_{PB}) 来评价氧化膜的完整性, 见式 (2) ^[36-37]。

$$R_{\text{PB}} = \frac{V_{\text{OX}}}{V_{\text{M}}}$$

(2)

式中: V_{M} 为 1 mol 金属的体积; V_{OX} 为生成氧化物的体积。

在 $P_{\text{BR}} > 2$ 时, 由于内部应力过大, 氧化膜上会形成缺陷 (如孔隙、裂纹), 导致氧化膜失效^[37]。根据参考文献^[38], 在 IN718 熔覆层中 P_{BR} 为 2.26, 表明 IN718 涂层在高温下不可避免地会失效, 正如图 9a 所示, 涂层 S1 的氧化表面上出现了明显缺陷。尽管在涂层 S2 和 S3 上未观察到缺陷, 但涂层 S3 的氧化膜表面上形成的氧化物结节明显比 S2 上的更均匀、尺寸更细小。根据 Hall-Petch 方程^[39], 氧化物尺寸与氧化膜的屈服强度成正比, 因此涂层 S3 上的氧化层均匀致密, 抑制了裂纹和剥落的出现。

氧化后 3 种涂层的横截面形貌如图 10 所示。涂层 S1 的氧化层相对疏松, 孔洞和裂纹较多。此外, 在涂层内部还存在黑色内氧化区域。测点 A 处的 EDS 分析表明, 黑色内氧化区域的成分为 Al_2O_3 和 TiO_2 。

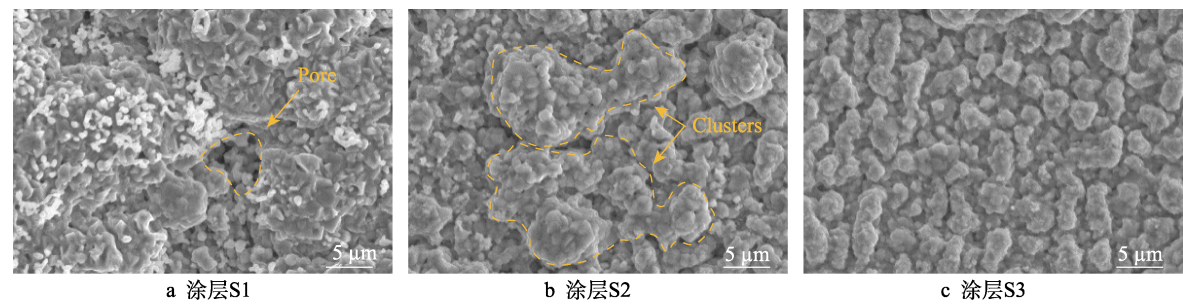


图 9 3 种涂层氧化后的表面形貌
Fig.9 Surface morphology of three coatings after oxidation: a) coating S1; b) coating S2; c) coating S3

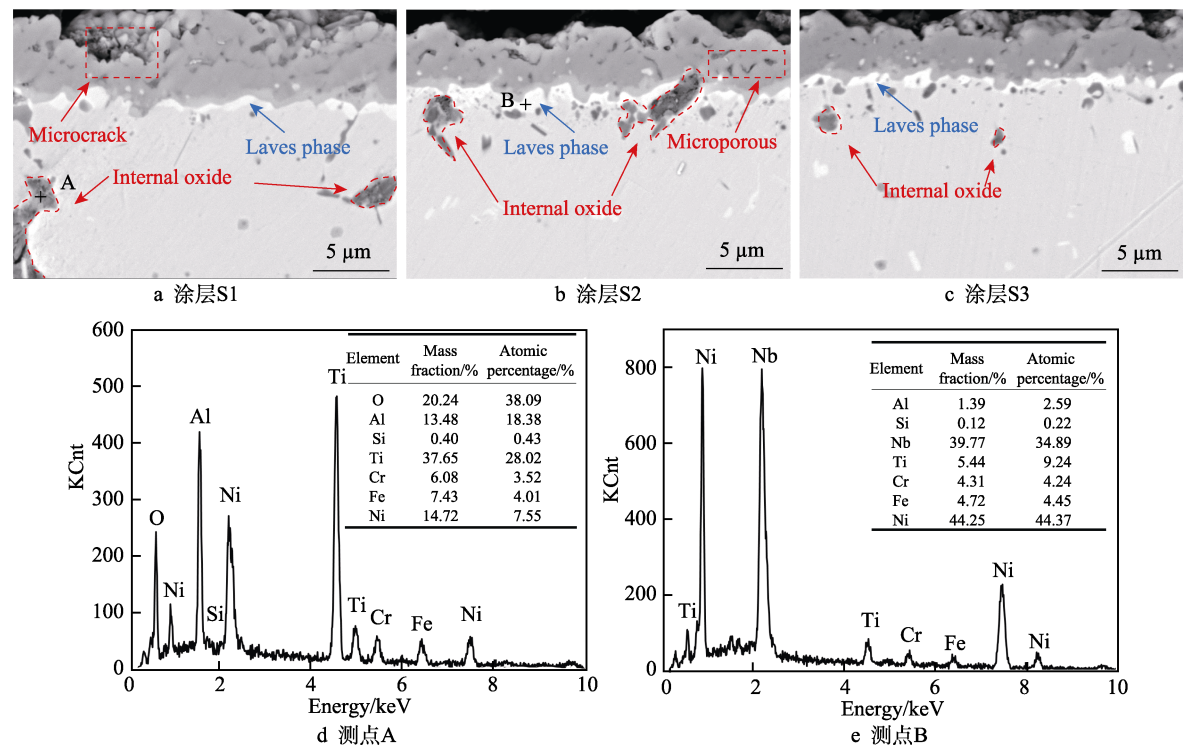


图 10 3 种涂层的横截面形貌和点扫结果
Fig.10 Cross-sectional morphology of the three coatings and point scanning results: a) coating S1; b) coating S2; c) coating S3; d) point A; e) point B

涂层 S2 上的氧化膜存在少量微孔,内氧化区域减小。涂层 S3 上氧化膜的横截面比涂层 S1 和 S2 更薄、更致密、更均匀,未出现明显的孔洞和裂纹,内氧化程度再一次减轻。此外,所有涂层的氧化物和金属界面处都出现了白色相偏析。测点 B 处的 EDS 结果表明,该相为 Laves 相,由 $(\text{Ni,Cr,Fe})_2(\text{Nb,Ti})$ 组成,可以通过阻碍扩散来降低氧化速率^[40]。

涂层 S1、S2、S3 氧化层中的背散射扫描电子显微图和 EPMA 元素图如图 11 所示。氧化膜均呈现明显的双层结构。结合 XRD 图谱可知,外层为薄的 MnCr_2O_4 ,内层为 Cr_2O_3 。在涂层 S2 和 S3 的氧化膜中存在更多的 MnCr_2O_4 ,这是因为 Hf 的加入和超声振动有利于

MnCr_2O_4 的形成。Hf 能抑制涂层中金属离子的外扩散,因此涂层的氧化机制发生了改变,转变为 O^{2-} 内扩散。此外,由于 Mn^{2+} 的扩散比其他阳离子高 2 个数量级,这意味着 Hf 不会阻碍 Mn 的扩散^[41]。相比之下,由 Hf 引起的等轴晶增多,促进了 Mn 向外扩散。富 Mn 区可以更好地防止 O^{2-} 的内部扩散,同时抑制 Cr_2O_3 的挥发,进一步降低了氧化速率。超声振动进一步细化了涂层 S3 的微观组织,增大了涂层 S3 的晶界密度,因此涂层 S3 中 Cr^{3+} 的扩散速率远大于涂层 S2。同时,施加超声振动使得元素分布更均匀,在涂层表面易于形成稳定、连续、致密的 Cr_2O_3 膜。由此可见,与其他 2 种涂层相比,涂层 S3 的氧化膜抗高温氧化性能得到提升。

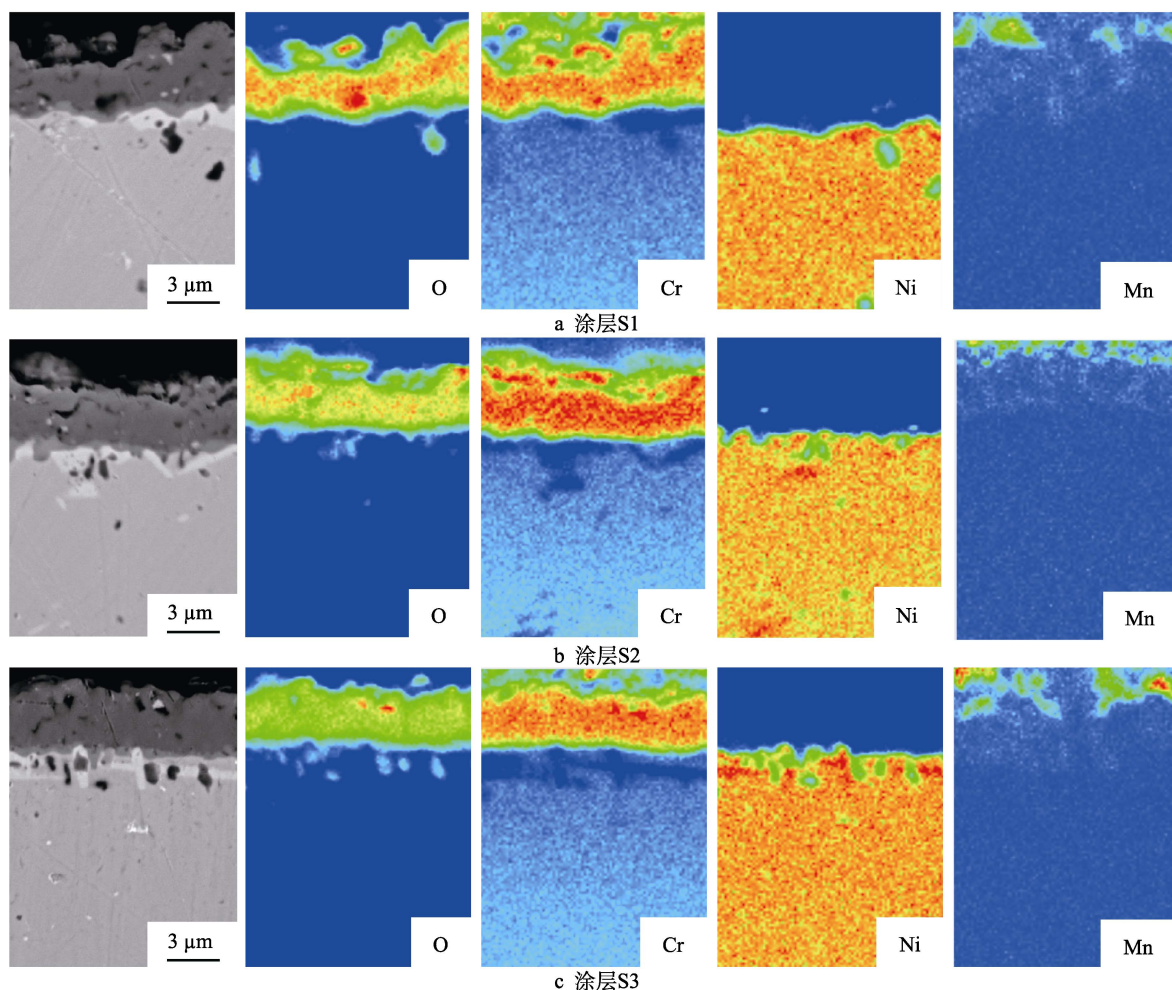


图 11 3 种涂层氧化层中的背散射扫描电子显微照片和 EPMA 元素图
Fig.11 BSE micrographs and EPMA element maps of the oxide layers in three coatings:
a) coating S1; b) coating S2; c) coating S3

3 结论

1) 在不同 Hf 含量 (0%、0.3%、0.6%、0.9%) 的熔覆层中,IN718-Hf (0.3%) 熔覆层的氧化膜最薄、最均匀。

2) Hf 和超声振动促进了涂层微观结构的细化,同时超声振动减少了 Hf 在晶界处的偏析,使得元素

分布更加均匀。晶粒细化和均匀的元素分布能提升涂层的抗高温氧化性能。

3) 涂层 S1—S3 在 800 °C/100 h 条件下的氧化增量分别为 0.646、0.457、0.349 mg/cm^2 。氧化膜的物相包括 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 , 以及少量的金属氧化物和 Laves 相。Hf 和超声振动有利于 MnCr_2O_4 的生成, MnCr_2O_4 的生成能够抑制 Cr_2O_3 的挥发, 而且超声振

动有利于形成致密均匀的氧化层, 进一步提升涂层的抗高温氧化性。

参考文献:

- [1] 邵帅, 任雪彭, 李昊卿, 等. 激光选区熔化与传统加工 IN718 合金的组织与性能比较[J]. 有色金属工程, 2022, 12(6): 23-30.
SHAO Shuai, REN Xue-peng, LI Hao-qing, et al. Comparison of Microstructure and Properties of IN718 Alloy Processed by Selective Laser Melting and Conventional Processing[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6): 23-30.
- [2] 王涛, 王宁, 朱磊, 等. 激光扫描速度对 IN718 涂层组织与摩擦磨损性能的影响[J]. 热加工工艺, 2022, 51(10): 79-84.
WANG Tao, WANG Ning, ZHU Lei, et al. Effects of Laser Scanning Speed on Microstructure and Wear Resistance of Inconel 718 Coatings[J]. Hot Working Technology, 2022, 51(10): 79-84.
- [3] 黄舒, 刘牧熙, 胡晓奇, 等. 激光喷丸 IN718 镍基合金的高温晶粒演变规律及析出相分析[J]. 排灌机械工程学报, 2019, 37(8): 730-736.
HUANG Shu, LIU Mu-xi, HU Xiao-qi, et al. Analysis of Grain Evolution and Precipitated Phase in IN718 Alloy Subjected to Laser Peening at Elevated Temperature[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2019, 37(8): 730-736.
- [4] 陈飞, 任发才. Inconel 718 镍基高温合金热加工动态再结晶建模与计算[J]. 精密成形工程, 2021, 13(1): 61-65.
CHEN Fei, REN Fa-cai. Dynamic Recrystallization Modeling and Simulation of Inconel 718 Nickel-based Superalloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(1): 61-65.
- [5] 赵文超, 周杰, 彭文屹, 等. Si 改性等离子熔覆 IN718 涂层的高温氧化行为[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 103-109.
ZHAO Wen-chao, ZHOU Jie, PENG Wen-yi, et al. High Temperature Oxidation Behavior of Si Modified Plasma Cladding IN718 Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 103-109.
- [6] 宋闪光, 王伟, 谭世磊, 等. 稀土掺杂 Nd_2O_3 对 YSZ/(Ni, Al)复合涂层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 49-55.
SONG Shan-guang, WANG Wei, TAN Shi-lei, et al. Effect of Rare Earth Doped with Nd_2O_3 on Microstructure and Properties of YSZ/(Ni, Al) Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(10): 49-55.
- [7] YANG Y F, JIANG C Y, YAO H R, et al. Preparation and Enhanced Oxidation Performance of a Hf-Doped Single-Phase Pt-Modified Aluminide Coating[J]. Corrosion Science, 2016, 113: 17-25.
- [8] 王强, 李洋洋, 杨洪波, 等. 激光功率对 17-4PH 丝材激光熔覆组织及硬度的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 191-197.
- [9] 许启民, 张霄, 赵禹, 等. 退火对等离子熔覆 FeCoCrNiAl 高熵合金涂层组织与耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 86-94.
XU Qi-min, ZHANG Xiao, ZHAO Yu, et al. Effect of Annealing on Microstructure and Abrasive Resistance of a Plasma Cladded FeCoCrNiAl High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 86-94.
- [10] LI Mei-yan, HAN Bin, WANG Yong, et al. Investigation on Laser Cladding High-Hardness Nano-Ceramic Coating Assisted by Ultrasonic Vibration Processing[J]. Optik, 2016, 127(11): 4596-4600.
- [11] JIANG Fu-lin, LI Cheng, WANG Yu-ling, et al. Effect of Applied Angle on the Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Laser Clad 3540 Fe/CeO₂ Coating Assisted by *in-Situ* Ultrasonic Vibration[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 0865h6.
- [12] ZHANG M, ZHAO G L, WANG X H, et al. Microstructure Evolution and Properties of In-Situ Ceramic Particles Reinforced Fe-Based Composite Coating Produced by Ultrasonic Vibration Assisted Laser Cladding Processing [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126445.
- [13] 聂学武, 周建忠, 徐家乐, 等. 超声振幅对激光熔覆 WC/IN718 复合涂层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 206-214.
NIE Xue-wu, ZHOU Jian-zhong, XU Jia-le, et al. Effect of Ultrasound Amplitude on Microstructure and Properties of Laser Cladding WC/IN718 Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 206-214.
- [14] ROMANYUK A, OELHAFEN P, STEINER R, et al. Effect of *in Situ* Ultrasonic Treatment on Tungsten Surface Oxidation[J]. Surface Science, 2005, 595(1/2/3): 35-39.
- [15] TOLPYGO V K, MURPHY K S, CLARKE D R. Effect of Hf, Y and C in the Underlying Superalloy on the Rumpling of Diffusion Aluminide Coatings[J]. Acta Materialia, 2008, 56(3): 489-499.
- [16] ZHANG Zhen-lin, ZHAO Yue, SHAN Ji-guo, et al. Evolution Behavior of Liquid Film in the Heat-Affected Zone of Laser Cladding Non-Weldable Nickel-Based Superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158463.
- [17] HINDAM H, WHITTLE D P. Peg Formation by Short-Circuit Diffusion in Al_2O_3 Scales Containing Oxide Dispersions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1982, 129(5): 1147-1149.
- [18] MOHAMMED S, BALU P, AHMED A, et al. Improvement of Wear Resistance of the Nickel Based Alloy Mixed with Rare Earth Elements by High Power Direct Diode Laser Cladding[J]. Lasers in Manufacturing and Materials Processing, 2019, 6(2): 173-188.

- [19] 韦玉堂, 崔素华. Hf 添加对 GH586 合金激光熔覆 CoCrAlSi 涂层组织高温氧化的影响[J]. 材料保护, 2020, 53(3): 32-35.
WEI Yu-tang, CUI Su-hua. Effect of Hf Addition on High-Temperature Oxidation of CoCrAlSi Coating of GH586 Alloy by Laser Cladding[J]. Materials Protection, 2020, 53(3): 32-35.
- [20] XU Jia-le, ZHOU Jian-zhong, TAN Wen-sheng, et al. Study on Laser Surface Melting of AZ31B Magnesium Alloy with Different Ultrasonic Vibration Amplitude[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2018, 53(1): 73-79.
- [21] HUANG Lei, ZHOU Jian-zhong, XU Jia-le, et al. Microstructure and Wear Resistance of Electromagnetic Field Assisted Multi-Layer Laser Clad Fe901 Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125876.
- [22] TODARO C J, EASTON M A, QIU D, et al. Grain Refinement of Stainless Steel in Ultrasound-Assisted Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2021, 37: 101632.
- [23] MA Guang-yi, YAN Shuai, WU Dong-jiang, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Ultrasonic Assisted Laser Clad Ytria Stabilized Zirconia Coating[J]. Ceramics International, 2017, 43(13): 9622-9629.
- [24] LI Fu-dong, LIU Zhi-yi, WU Wen-ting, et al. Enhanced Fatigue Crack Propagation Resistance of Al-Cu-Mg Alloy by Intensifying Goss Texture and Refining Goss Grains[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 679: 204-214.
- [25] 宋衍, 喻凯, 林鑫, 等. 热处理态激光立体成形 Inconel 718 高温合金的组织及力学性能[J]. 金属学报, 2015, 51(8): 935-942.
SONG Kan, YU Kai, LIN Xin, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Heat Treatment Laser Solid Forming Superalloy Inconel 718[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(8): 935-942.
- [26] 刘奋成, 林鑫, 杨高林, 等. 不同气氛激光立体成形镍基高温合金 Inconel 718 的显微组织和力学性能[J]. 金属学报, 2010, 46(9): 1047-1054.
LIU Fen-cheng, LIN Xin, YANG Gao-lin, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Laser Solid Formed Nickel Base Superalloy Inconel 718 Prepared in Different Atmospheres[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(9): 1047-1054.
- [27] JING Yi, YUAN Hong-bing, LIAN Zi-sheng. Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂-HfC Ceramics Influenced by HfC Addition[J]. Materials, 2018, 11(10): 2046.
- [28] 王战, 孙文磊, 刘金朵, 等. 超声辅助对激光熔覆 Ni60 涂层质量的影响[J]. 热加工工艺, 2022, 51(14): 108-111.
WANG Zhan, SUN Wen-lei, LIU Jin-duo, et al. Effect of Ultrasonic Assistance on Quality of Laser Cladding Ni60 Coating[J]. Hot Working Technology, 2022, 51(14): 108-111.
- [29] LI Yan-hui, WANG Shu-zhong, SUN Pan-pan, et al. Early Oxidation Mechanism of Austenitic Stainless Steel TP347H in Supercritical Water[J]. Corrosion Science, 2017, 128: 241-252.
- [30] HU He-long, ZHOU Zhang-jian, LI Ming, et al. Study of the Corrosion Behavior of a 18Cr-Oxide Dispersion Strengthened Steel in Supercritical Water[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 209-213.
- [31] CHENG Xia-wei, JIANG Zheng-yi, WEI Dong-bin, et al. Characteristics of Oxide Scale Formed on Ferritic Stainless Steels in Simulated Reheating Atmosphere[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 257-267.
- [32] WANG Yong-qing. Synthesis of Hf-Modified Aluminide Coatings on Co-Base Superalloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1403-1409.
- [33] 严靖博, 高义民, 梁龙, 等. 稀土元素微合金化提高 HP40 合金高温抗氧化能力研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(12): 2096-2100.
YAN Jing-bo, GAO Yi-min, LIANG Long, et al. Study on High Temperature Oxidation Resistance of RE Modified HP40 Superalloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(12): 2096-2100.
- [34] ZHENG Zhi-bin, WANG Shuai, LONG Jun, et al. Effect of Rare Earth Elements on High Temperature Oxidation Behaviour of Austenitic Steel[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108359.
- [35] BOUSQUET R, FAYEULLE D, BRUYERE E, et al. Effects of Yttrium on the Oxidation Behavior of Low Sulfur Content Fe-Cr-Al Alloys for Heat Resistant Wires[J]. Oxidation of Metals, 2013, 80(1): 13-24.
- [36] HATAKEYAMA T, IDA S, SEKIDO N, et al. Significant Improvement of the Oxidation Resistance of MoSiB-TiC-Based Multiphase Alloys by Ti Enrichment[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 108937.
- [37] XU C, GAO W. Pilling-Bedworth Ratio for Oxidation of Alloys[J]. Material Research Innovations, 2000, 3(4): 231-235.
- [38] WANG Hai-tao, WANG Yu-qing, YU Hua-shun, et al. Effects of Composite Scale on High Temperature Oxidation Resistance of Fe-Cr-Ni Heat Resistant Alloy[J]. China Foundry, 2009, 6(2): 109-114.
- [39] JIN Zhong-zheng, ZHA Min, YU Zhi-yuan, et al. Exploring the Hall-Petch Relation and Strengthening Mechanism of Bimodal-Grained Mg-Al-Zn Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 833: 155004.
- [40] WEI Liang-liang, ZHENG Jia-hao, CHEN Li-qing, et al. High Temperature Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steel Containing W and Ce[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 79-92.
- [41] LIU Long-fei, WU Shu-sen, CHEN Yang, et al. Oxidation Behavior of RE-Modified Nickel-Based Superalloy between 950 °C and 1150 °C in Air[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 1163-1169.