激光温喷丸强化 Inconel718 镍基合金热腐蚀性能研究

郑 刚 孟宪凯* 陈松玲 穆 丹 杨祥伟 盛 杰 周建忠 江苏大学机械工程学院,江苏镇江 212013

摘要利用 SpitLight2000型纳秒激光器对 Inconel718 镍基合金进行激光温喷丸(WLSP)强化实验,将WLSP强化试样 置于 700 ℃混合熔盐(75%Na₂SO₄+25%NaCl,百分数指质量分数)中进行热腐蚀实验,对腐蚀前后的WLSP强化试样 进行质量损失检测、X 射线衍射(XRD)分析以及腐蚀形貌观察,探索了WLSP改善Inconel718 镍基合金耐热腐蚀性 的机理。结果表明,腐蚀 10 h与 25 h后 260 ℃-WLSP试样的质量损失分别为未处理试样的 18.9%与 17.9%。WLSP 热腐蚀 10 h后试样表面的 Cr₂O₃氧化膜未出现明显剥落,且没有 CrS、NiO产物生成,说明WLSP处理后的试样表面没 有受到 S 的侵蚀,故能有效抑制材料热腐蚀行为的发生,分析认为WLSP试样表面微观组织的晶粒细化及 γ"相析出 物能有效减缓 O、S 的侵入,进而有效提高 Inconel718 镍基合金的耐热腐蚀性能。 关键词 激光技术;激光温喷丸; Inconel718 镍基合金;热腐蚀; γ"相析出 **中图分类号** TN249 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CIL201643.0403005

Research on Hot-Corrosion of Inconel718 Nickel-Based Alloy Treated by Warm Laser Shock Peening

Zheng Gang Meng Xiankai Chen Songling Mu Dan Yang Xiangwei Sheng Jie Zhou Jianzhong

School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract A SpitLight2000 nanosecond laser is used to conduct warm laser shock peening (WLSP) experiment on Inconel718 nickel–based alloys. Thermal corrosion test is conducted on the WLSP–samples and untreated samples in mixed molten salt (75%Na₂SO₄+25% NaCl, percentage mentioned above denotes mass fraction) at 700 °C. Then the mechanism of WLSP to improve the corrosion resistance of Inconel718 nickel–based alloys is researched by quality detection, X–ray diffraction (XRD) diffraction analysis and corrosion morphology observation. The results show that quality losses in 260 °C–WLSP–samples after 10 h and 25 h are 18.9% and 17.9% of that in untreated samples. In addition, after thermal corrosion for 10 h, Cr₂O₃ oxidation doesn't peel obviously on the corrosion surface of WLSP–samples and thus CrS or NiO is not formed. It is indicated that WLSP–samples can prevent implantation of S and thus effectively suppresses thermal corrosion of materials. The reason is that WLSP can lead to grain refinement and γ'' –phase precipitates, which effectively prevents invasion of O and S, and thus improves thermal corrosion resistance of Inconel718 nickel–based alloys.

Key words laser technology; warm laser shock peening; Inconel718 nickel-based alloys; hot-corrosion; γ'' - phase precipitates

OCIS codes 160.3900; 120.6810; 140.3540; 220.4610

收稿日期: 2015-08-26; 收到修改稿日期: 2015-11-20

基金项目:国家自然科学基金(51175236,51405204)、国家科技型中小企业技术创新基金(13C26213202029)、江苏省科技 支撑项目(工业)(BE2013097)、江苏省自然科学基金(BK20141166)、中国博士后科学基金(2014T70477,2013M540417)、高等学校 博士学科点专向科研基金(20123227110022)、江苏大学高级人才启动基金(13JDG109)、江苏省研究生创新计划(KYLX15_ 1056)、镇江市工业支撑项目(GY2013017)

作者简介: 郑 刚(1974—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事先进制造技术及其装备方面的研究。E-mail: stoneujs@163.com * **通信联系人**。E-mail: mengdetiankong10@126.com

1 引 言

镍基高温合金,例如Inconel718,在高温条件下有良好的抗蠕变、抗疲劳、耐磨、耐蚀等性能,被广泛用于 制造航空发动机和工业燃气轮机的关键热端部件,如涡轮叶片、整体叶盘和转轴等,其服役温度通常在650~ 1100 ℃^[1-2]。为了保证工作的可靠性,必须考虑关键热端零部件材料的组织和性能在高温条件下的稳定性, 特别是工业燃气轮机使用含S和V较高的燃料,燃油产生的SO₃、H₂S和SO₂等强腐蚀性物质与空气中的氧和 海洋大气中的NaCl作用易生成硫酸盐,从而对相应热部件产生剧烈的腐蚀。在高温条件下涂覆在合金表面 的硫酸盐呈熔融状态,会加快合金的腐蚀速度。因此,研究硫酸盐对镍基合金的腐蚀机理,探索提高镍基合 金抗热腐蚀性能的工艺方法,具有重要的科学意义和工程应用价值^[3-5]。

研究表明,热力交变载荷作用下结构材料的失效行为大多是从表面开始,如疲劳失效、高温氧化、高温 腐蚀等⁽⁶⁾,表面涂层和形变强化技术是提高材料表面性能的有效方法。其中,激光温喷丸技术(WLSP)作为一 种新型的材料表面改性技术,结合了激光喷丸、动态应变时效及动态析出的综合作用,能在材料表层诱发位 错增殖、晶粒细化以及纳米级颗粒析出,因而有效提高了结构材料性能在高温条件下的稳定性,延缓了残余 压应力的高温释放速率,从而大幅改善结构零件的高温疲劳寿命¹⁷⁻⁹¹。目前,针对WLSP技术的研究主要集中 在微观组织演变及其对疲劳性能和其表面耐磨性能的影响等方面,而结合WLSP强化技术研究镍基合金耐 腐蚀性能方面的研究还鲜有报道。

本文以Inconel718镍基合金为研究对象,开展激光温喷丸实验及其相关测试,研究激光温喷丸工艺改善 镍基合金的耐热腐蚀性能,从腐蚀重量、腐蚀产物以及腐蚀形貌等多个角度分析激光温喷丸的耐热腐蚀行 为,探索激光温喷丸强化Inconel718镍基合金的耐热腐蚀机理。

2 实验方法

2.1 试样准备

实验材料选用 Inconel718 镍基高温合金板材,其在低温及中温下具有较好的综合机械性能,主要用于 制造 650 ℃以下的涡轮盘、转子轴及叶片等,其化学成分如表1所示。实验试样经线切割加工而成,尺寸 为 50 mm×15 mm×4 mm。所有试样待激光喷丸处理的表面均经过 240 #~1000 # 的水砂纸打磨,采用颗粒直 径为 0.5 nm 的抛光粉和抛光剂在金相试样磨抛机中进行抛光处理,抛光 2 h 至表面粗糙度为 0.05 μm。

Element	С	Si	Mn	S	Р	Ni	Cr	Al
Mass fraction /%	0.058	0.149	0.165	0.001	0.011	52.50	19.25	0.44
Element	Cu	Ti	Mo	Fe	Nb+Ta	Со	В	
Mass fraction /%	0.044	1.10	2.98	bal	4.93	0.135	0.003	

表 1 Inconel718 镍基合金的化学成分 Table 1 Chemical composition of Inconel718 nickel-based alloys

2.2 WLSP 实验方法

激光温喷丸的技术原理图如图 1(a)所示。与室温激光喷丸相比,激光温喷丸工艺对基体材料进行加热, 热力耦合作用诱导的动态应变时效及动态析出能有效改善金属或合金材料的微观组织,例如高位错密度及 位错缠结、析出强化相等,进而获得更为优良的机械力学性能^{□7}。激光喷丸实验采用德国 InnoLas 公司生产 的 SpitLight2000型脉冲 Nd: YAG 固体激光器,激光能量选择 1.8 J,光斑直径取 2 mm,搭接率为 50%。采用黑 胶带作为能量吸收层,硅油作为约束层,对试样中心 10 mm×8 mm 的矩形区域进行激光温喷丸处理,激光喷 丸路径(LP)如图 1(b)所示。激光喷丸温度选择 20 ℃与 260 ℃(260 ℃为 Inconel718 镍基高温合金的动态应变 时效温度)。260 ℃-WLSP 后的试样如图 1(c)所示,可以看到 WLSP 后黑胶带没有破损,烧蚀部分激光搭接明 显。去除黑胶带后,试样表面由于强烈的塑性变形产生了微凹坑,如图 1(d)所示。

2.3 热腐蚀实验方法

为了增加腐蚀前后的质量变化,采用线切割取喷丸区域10mm×8mm作为腐蚀试样,先用酒精将试样清洗干净,然后在丙酮中进行超声波清洗去油污,吹干后放进干燥器内,静置1h后称量各试样的原始质量。



图 1 激光温喷丸原理及试样。 (a) 技术原理; (b) 激光喷丸路径; (c) 黑胶带未去前试样表面形貌; (d) 黑胶带去除后试样表面形貌 Fig.1 Schematic diagram and morphology of WLSP-samples. (a) Schematic diagram; (b) LP path; (c) surface topography of WLSP-samples with black tape; (d) surface topography of WLSP-samples without black tape

热腐蚀实验盐类选择 Na₂SO₄(质量分数为75%)和 NaCl(质量分数为25%)的混合熔盐(熔点为620℃),腐蚀 温度设定为700℃。将试样分别放入坩埚中心位置,并将盐加入坩埚,淹没试样,将装有试样的坩埚置于箱 式电阻炉中灼烧,总腐蚀时间为30h。每腐蚀5h取出坩埚,在空气中冷却至室温,用蒸馏水煮沸0.5h,将试 样表面的混合硫酸盐清除,烘干后称量各试样腐蚀后的质量。对热腐蚀10h后试样表面的成分作 X 射线衍 射(XRD)分析,并用扫描式电子显微镜(SEM)对其表面形貌进行表征。

3 实验结果与分析

3.1 腐蚀质量

未处理试样及260℃-WLSP试样不同腐蚀时间后的质量损失如表2所示。热腐蚀5h后,260℃-WLSP 和未处理试样的单位面积质量损失远低于1mg/cm²,这主要是材料表面在腐蚀初期生成了Cr₂O₃氧化膜。腐 蚀10h与25h后,260℃-WLSP试样单位面积的质量损失分别为未处理试样的18.9%与17.9%,说明未处理 试样表面有腐蚀剥落行为,而WLSP试样未出现明显剥落。30h后,260℃-WLSP试样单位面积的质量损失 为未处理试样的30.5%,说明WLSP和未处理试样表层消耗了大量Cr元素,Cr₂O₃氧化膜受到破坏,因此均出 现腐蚀剥落现象,但未处理试样剥落现象更加突出。

	Mass loss of sample, M								
Sample	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h	30 h			
Untreated	-0.19103	6.64044	10.73033	18.39887	28.07303	51.11798			
WLSP	-0.19575	1.25280	2.35393	3.92452	5.02809	15.60377			
$\frac{M_{\rm WLSP}}{M_{\rm Untreated}} \times 100 /\%$	102	18.9	21.9	21.3	17.9	30.5			

表 2 不同腐蚀时间后试样单位面积的质量损失 Table 2 Mass losses of samples after different corrosion time

3.2 腐蚀表面形貌与成分分析

热腐蚀后未处理试样以及 260 ℃-WLSP 处理试样表面的 XRD 谱如图 2 所示。未处理试样热腐蚀 10 h 后的表面产物主要为γ-Ni、Ni₃Al、Cr₂O₃、NiO 和 CrS,且由于 S、O 的侵入,未处理试样中 NiO 和 CrS 的衍射峰强 度较高。260 ℃-WLSP 试样热腐蚀 10 h 后的表面产物和未处理试样基本一致,但是表面产物中的 NiO 和 CrS 的衍射峰强度明显低于未处理试样,且 Cr₂O₃的衍射峰强度高于未处理试样,这说明 WLSP 腐蚀表面的 Cr₂O₃ 氧化膜未出现明显剥落,阻碍了 S、O 的侵入,因此没有 CrS 生成,NiO 的含量也显著低于未喷丸试样。上述结 果表明,WLSP 工艺能有效抑制材料热腐蚀行为的发生。

未处理试样与260℃-WLSP试样热腐蚀10h后的表面形貌分别如图3和图4所示。由图可知,未处理 试样表层粗糙疏松,局部发生剥落,并且发现因S元素沿晶界侵入而产生许多白色沉淀物^[4-5](图中黄色标记 区域),这主要是氧化膜被破坏而剥落所形成的,与XRD结果一致。260℃-WLSP试样腐蚀后的表面是致密



图 2 腐蚀 10 h 后的 260 ℃-WLSP 和未处理试样 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of 260 °C-WLSP-and untreated samples after 10 h corrosion

平坦的 Cr₂O₃氧化层,由大量多边形颗粒组成。致密的 Cr₂O₃氧化膜能有效地阻止 O、S的浸入,进而提高了材料的表面抗热腐蚀性能。



图 3 未处理试样热腐蚀 10 h后的表面形貌 Fig.3 Surface morphology of untreated samples after 10 h hot corrosion



图 4 260 ℃-WLSP试样热腐蚀 10 h后表面形貌 Fig.4 Surface morphology of 260 ℃-WLSP-samples after 10 h hot corrosion

3.3 WLSP 提高材料抗热腐蚀的机理

Inconel718 镍基合金在热腐蚀期间,合金表面氧化和热腐蚀是同时发生的。Al元素跟氧的亲和力较强,易于被氧化,但是Inconel718 合金中 Al的质量分数只有 0.44%,且难溶元素 Mo、Ta 降低了 Al元素在合金中的 迁移速度。另外,Inconel718 合金中 Cr 的质量分数高达 19.25%,根据元素选择性氧化规律,热腐蚀初期表面 生成了以 Cr₂O₃为主的氧化膜。热腐蚀过程可以认为 Cr₂O₃氧化膜在硫酸盐热腐蚀中发生了碱性溶解:

$$2Na_{2}SO_{4}+5Ni+2Cr_{2}O_{3}+2O_{2}=4NaCrO_{4}+2NiO+Ni_{3}S_{2},$$
(1)

$$2Cr + Ni_3S_2 = 2CrS + 3Ni$$
, (2)

故在 XRD 成分分析中,未处理试样腐蚀后的产物中有 NiO 和 CrS,导致氧化膜疏松不再具有保护性,疏松的 氧化膜为O、S的侵入提供了通道,进而出现腐蚀剥落现象,腐蚀前后质量损失严重,且生成大量 CrS。

图 5 为未处理试样与 260 ℃-WLSP 试样的显微组织,可以看出未处理试样的平均晶粒尺寸在 75 μm 左 右,而 260 ℃-WLSP 处理后试样表面的平均晶粒尺寸约为 30 μm,说明晶粒在激光喷丸诱导的塑性变形作用 下明显细化。同时 260 ℃-WLSP 诱导的高密度位错以及 Nb 的非平衡偏聚,导致了 WLSP 喷丸区 γ″相的高 密度析出¹⁰⁰。



图 5 试样的显微组织。 (a) 未处理; (b) 260 ℃-WLSP Fig.5 Microstructure of the samples. (a) Untreated; (b) 260 ℃-WLSP

0403005-4

图 6 为 Inconel718 镍基合金的腐蚀机理。Inconel718 镍基合金的腐蚀过程主要依赖于 O、S的侵入,因此 其腐蚀速度主要是由 O、S 元素侵入的难易程度所决定的。未处理试样由于晶粒尺寸较大,使得 O、S 的侵入 通道较为平直,通道长度较短,很容易从表面向深度方向渗透,如图 6(a)所示,因此表面腐蚀速度较快。与未 处理试样相比,260 ℃-WLSP试样的晶粒尺寸明显减小,晶界错综复杂,这使得 O、S 的侵入通道较为曲折,通 道长度显著增加,如图 6(b)所示。且在 260 ℃-WLSP 试样的晶界处散布着许多 γ" 析出相,由于析出相较基 体材料更为致密,有效阻滞了 O、S 的侵入通道,因此不利于 O、S 的侵入,如图 6(b)中的 A 区域所示。综上所 述,260 ℃-WLSP 诱导的微观组织有效阻滞了 O、S 的侵入通道,降低了 Inconel718 镍基合金的腐蚀速度,抑 制了 Cr₂O₃氧化膜的碱性溶解,因此有利于提高 Inconel718 镍基合金的抗热腐蚀性能。



图 6 Inconel718 镍基合金的腐蚀机理。 (a) 未处理; (b) 260 ℃-WLSP Fig.6 Corrosion mechanism of Inconel718 nickel-based alloys. (a) Untreated; (b) 260 ℃-WLSP

4 结 论

对 Inconel718 镍基合金材料进行了激光温喷丸强化实验,对比研究了 260 ℃-WLSP 试样和未处理试样 在 700 ℃硫酸钠盐中的热腐蚀行为,分析了激光温喷丸改善 Inconel718 镍基合金热腐蚀的机理,得到的主要 结果如下:

1) 热腐蚀 10 h 与 25 h 后, 260 ℃-WLSP 试样的质量损失分别为未处理试样的 18.9% 与 17.9%, 表明 260 ℃-WLSP 显著提高了 Inconel718 镍基合金的耐热腐蚀性能。

2) 热腐蚀 10 h后,260 ℃-WLSP 产物中的 NiO 和 CrS 的衍射峰强度明显低于未处理试样,且 Cr₂O₃的衍射 峰强度高于未处理试样,说明 260 ℃-WLSP 试样表面的 Cr₂O₃氧化膜未明显剥落,进而有效阻止了 CrS 与 NiO 生成。

3) 260 ℃-WLSP通过高应变率塑性变形使材料表面晶粒明显细化,平均晶粒尺寸比未处理试样降低了 60%,错综复杂的晶界显著增加了热腐蚀过程中O、S元素侵入通道的长度。同时晶界处的 γ"相析出物阻止 了O、S元素的侵入,抑制了Cr₂O₃氧化膜的碱性溶解,有效提高了Inconel718镍基合金的抗热腐蚀性能。

参考文献

1 Shi Changxu, Zhong Zengyong. China superalloy fifty years[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.

师昌绪,仲增墉.中国高温合金五十年[M].北京:冶金工业出版社,2006.

2 Guo Jianting. The current situation of application and development of superalloy in the field of energy industry[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(5): 513-527.

郭建亭.高温合金在能源工业领域中的应用现状与发展[J].金属学报,2010,46(5):513-527.

3 Fu Hengzhi. Challenge and development trends to future aero-engine materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1998, 18(4): 52-61.

傅恒志.未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向[J].航空材料学报,1998,18(4):52-61.

4 Long Xiaoqing. Mechanism of hot corrosion in high temperature parts of aeroengine[J]. Total Corrosion Control, 2003, 17(2): 9-13. 隆小庆. 航空发动机高温部件热腐蚀机理的探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(2): 9-13.

5 Li Meishuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 李美栓.金属的高温腐蚀[M].北京:冶金工业出版社, 2001.

6 Luo Sihai, He Weifeng, Zhou Liucheng, et al.. Effects of laser shock processing on high temperature fatigue properties and fracture

morphologies of K403 nickel-based alloy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(9): 0903001.

罗思海,何卫峰,周留成,等.激光冲击对K403镍基合金高温疲劳性能和断口形貌的影响[J].中国激光,2014,41(9):0903001.

- 7 C Ye, J C Gary. Fatigue performance improvement in AISI 4140 steel by dynamic strain aging and dynamic precipitation during warm laser shock peening[J]. Acta Materialia, 2011, 59(3): 1014-1025.
- 8 Meng Xiankai, Zhou Jianzhong, Huang Shu, *et al.*. Molecular dynamics simulation of dislocation development in monocrystalline copper induced by warm laser peening[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0702003.

孟宪凯,周建忠,黄 舒,等.激光温喷丸诱发单晶铜位错扩展的分子动力学模拟[J].中国激光,2015,42(7):0702003.

- 9 Zhou Jianzhong, Han Yuhang, Huang Shu, *et al.*. Effect of different process temperature on residual stress and nano-hardness of warm laser peened IN718 superalloy[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0703001. 周建忠, 韩煜航, 黄 舒, 等. 不同工艺温度对 IN718 合金激光温喷丸后残余应力和纳米硬度的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0703001.
- 10 Cai Dayong, Nie Pulin, Shan Jiaping. Precipitation of phase and residual stress relaxation in shot peened Inconel718[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(3): 19-22.

蔡大勇, 聂璞林, 单佳萍. Inconel 718 合金喷丸层 γ"相的析出及应力松弛[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 19-22.

11 Lou Xueming, Sun Wenru, Guo Shouren. Hot corrosion behavior of In718 alloy and its effects on mechanical properties[J]. Metal Materials and Engineering, 2008, 37(2): 259-263.

娄学明,孙文儒,郭守仁. IN718 高温合金热腐蚀行为及其对力学性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2008,37(2):259-263. 栏目编辑: 宋梅梅