

超声振动辅助激光熔覆钴基合金涂层的 抗高温氧化性能

徐家乐^{1**}, 周建忠^{1*}, 谭文胜², 孟宪凯¹, 黄舒¹, 何文渊¹

¹江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013;

²常州信息职业技术学院机电工程学院, 江苏 常州 213164

摘要 采用超声振动辅助激光熔覆工艺,在 GCr15 轴承钢表面制备了钴基合金涂层,在 750 °C/100 h 条件下分析了试样的微观结构和高温氧化行为。结果表明:超声振动并未改变熔覆层的相组成,只是在近表层形成了更加均匀细小的等轴晶组织。涂层经 100 h 高温氧化后遵循抛物线氧化规律。相比于传统的激光熔覆涂层,超声振动辅助激光熔覆涂层表面形成的氧化膜更加细小致密,且无明显的氧化破裂和剥落缺陷,同时伴随大量高温稳定性好的 CoCr₂O₄ 尖晶石相生成,氧化增重与氧化速率常数分别减小了 19.2% 和 50.8%,涂层的抗高温氧化性能进一步提升。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 超声振动; 钴基涂层; 微观结构; 高温氧化

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0102006

High-Temperature Oxidation Resistance of Co-Based Alloy Coatings by Ultrasonic Vibration Assisted Laser Cladding

Xu Jiale^{1**}, Zhou Jianzhong^{1*}, Tan Wensheng², Meng Xiankai¹, Huang Shu¹, He Wenyan¹

¹School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;

²School of Mechanical and Electrical Engineering, Changzhou College of Information Technology,
Changzhou, Jiangsu 213164, China

Abstract The Co-based alloy coatings are prepared on the GCr15 bearing steel surfaces by the ultrasonic vibration assisted laser cladding technique. The microstructure and the high-temperature oxidation behaviors are analyzed in detail under the condition of 750 °C/100 h. The results show that the ultrasonic vibration does not change the phase compositions of cladding layers and only more uniform and fine equiaxed structures are formed in the near surface layers. After high-temperature oxidation for 100 h, the coating follows the parabolic oxidation rule. Compared with those of traditional laser cladded coatings, the oxidation films on the surfaces of coatings by ultrasonic vibration assisted laser cladding are finer and denser, and there are no obvious oxidative cracks and spalling defects. Meanwhile a large number of high-temperature CoCr₂O₄ spinel phases with good stability are generated. The oxidation weight gain and oxidation index are reduced by 19.2% and 50.8%, respectively. The high-temperature oxidation resistance is enhanced.

Key words laser technique; laser cladding; ultrasonic vibration; Co-based coating; microstructure; high-temperature oxidation

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390; 350.3850

收稿日期: 2018-07-26; 修回日期: 2018-08-22; 录用日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(51875265)、国家重点研发计划(2017YFB1103603)、江苏省六大人才高峰资助项目(GDZB-075)、常州信息职业技术学院科研平台项目(cxpt201702s)、江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划(KYZZ16_0330)

* E-mail: Zhoujz@ujs.edu.cn; ** E-mail: xujiale1989@sina.com

1 引 言

在航空航天、石化能源及冶金煤电等工业领域,一些装备的关键零部件通常在高温条件下服役,其大多数金属材料暴露在高温氧化环境中,若表面不能形成一层生长缓慢、连续致密、黏附力强且完整性好的保护性氧化膜,则易发生高温氧化而失效^[1]。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 具有良好的高温稳定性,是理想的保护性氧化膜原材料,故在金属材料中提高 Al 和 Cr 含量可提高抗高温氧化性能。但 Cr 和 Al 含量的增加易使材料的蠕变性能和高温强度降低^[2],故多数金属结构材料的 Al 和 Cr 含量受到限制,从而导致在服役环境中不能形成连续致密的保护性氧化膜。已有的研究表明,由于高温氧化主要发生在材料表面,因此在零件表面制备高温防护涂层是一种行之有效的抗高温氧化的方法^[3]。

Co 基合金以其良好的高温耐磨性、耐蚀性及抗高温氧化性能,被广泛用于高温工作条件下零部件的表面防护层^[4]。在众多以提高材料抗高温氧化性能为目标的涂层制备方法中,镀层法、渗层法、冷/热喷涂和物理/化学气相沉积等技术均存在涂层与基体界面结合力不高、涂层厚度较薄与制备效率低等不足。激光熔覆工艺因具有冷却速度快、熔覆层质量高、可与基体呈冶金结合等优点,在提高材料表面性能方面展现出了广阔的应用前景,已成为材料表面改性领域的研究热点之一^[5]。但是,由于激光熔覆急热骤冷,因此存在粗大柱状枝晶、组织分布不均匀等问题^[6-7]。对于能够形成连续致密 Cr_2O_3 氧化膜的钴基涂层,其晶粒尺寸的细化与均化有利于抗高温氧化性能的进一步提高^[8],在不增加 Al 和 Cr 元素含量的基础上,通过细化与均化激光熔覆层组织,最终获得连续致密黏附性强的氧化膜是此类研究的关键^[9]。为了改善熔覆涂层质量,可以在熔覆粉末中添加某些特殊合金元素与稀土或纳米氧化物等,这种方法虽可使涂层的显微组织细化,但易于团聚,造成成分偏析,反而破坏氧化膜的完整性。此外,国内外一些学者借鉴铸造和焊接等领域的研究成果,将外加物理场如超声波引入激光熔覆工艺中,在减少内部缺陷、降低残余应力、细化与均化显微组织等方面已取得一定的进展^[10-12]。超声振动技术利用在熔池中产生的超声空化和声流搅拌作用,能够改善激光熔池的温度梯度,同时可破碎柱状枝晶,有助于形成尺寸更加细小、分布更加均匀的组织^[13-14]。通过施加超声振动,钛合金熔覆层中的晶粒得到细

化,硬质相弥散均匀,试件的残余应力降低^[15];引入超声振动还可改变涂层截面形貌,细化组织,使基体与粉末完全混合,从而实现对稀释率的控制^[16]。目前,关于超声振动辅助激光熔覆后涂层微观组织和抗高温氧化性能的研究鲜有报道。本文利用超声振动辅助激光熔覆工艺,在 GCr15 轴承钢表面制备 Co 基合金涂层,探讨了超声振动对熔覆层显微组织演变及抗高温氧化性能的影响。

2 试验材料与方法

熔覆基体选择尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 GCr15 轴承钢,其化学成分(质量分数)为: C(1.02%), Si(0.25%), Mn(0.35%), Cr(1.47%), Mo(0.02%), S(0.006%), P(0.013%), Fe(Bal.)。熔覆前用 400#、600#、800# 金相砂纸对其表面进行打磨,并用无水乙醇超声波清洗 10 min,以去除表面油污和氧化皮。熔覆粉末为 Co 基合金粉末,粉末粒径为 $45 \sim 75\ \mu\text{m}$,其化学成分(质量分数)为: C(1.58%), Cr(30.35%), B(0.1%), Si(1.1%), Ni(3.0%), Co(55.5%), Mo(2.0%), W(6%), Fe(2.1%)。粉末的扫描电镜(SEM)形貌图如图 1 所示,熔覆粉末近似于球形,流动性较好。

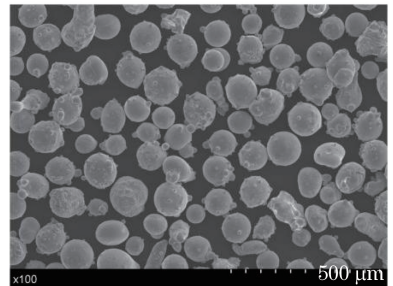


图 1 Co 基粉末 SEM 图

Fig. 1 SEM image of Co-based powder

采用输出功率为 2 kW 的美国 IPG 公司生产的 YLS-2000-TR 型光纤激光器进行激光熔覆试验,采用自行设计的自动螺旋侧向送粉装置进行同步送粉激光熔覆,熔覆前将粉末在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥保温 2 h。优化的各项工艺参数分别为:激光功率 1800 W,扫描速率 $450\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,光斑直径 3 mm,送粉率 $10\text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$,搭接率 35%,氩气保护气体,流量 $15\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试验选用弛豫超声设备有限公司生产的全功能可调数字超声波控制器 CYCS-300TJ,装置实物图如图 2 所示,其最大输出功率为 300 W,振动频率为 20~80 kHz(连续可调),最大输出振幅为 $30\ \mu\text{m}$ 。熔覆时同步打开超声振动设备,熔覆结

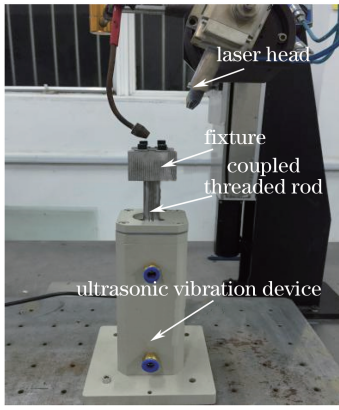


图 2 超声振动试验装置

Fig. 2 Experimental apparatus of ultrasonic vibration

束后延迟 5 s 关闭超声振动设备。超声振动工艺参数: 振动频率为 25.98 kHz, 振动幅度为 25 μm 。

添加超声振动前后各熔覆工艺参数相同。激光熔覆试验后, 沿垂直于激光扫描方向的横截面切取试样进行金相试样制备, 试样经过打磨、抛光, 并用 $V_{\text{HCl}}:V_{\text{HNO}_3}=3:1$ (体积比) 的王水腐蚀待观察面, 腐蚀时间为 60 s。采用 S-3400N 型扫描电镜 (Hitachi, 日本) 及配备的能谱仪分析熔覆层的显微组织及元素分布。将多道搭接试样切割成 10 mm \times 10 mm \times 6 mm 规格的长方体, 并对其 6 个表面进行打磨、抛光, 用千分尺测定抛光后的试样尺寸, 计算出熔覆层表面积和整块试样的表面积。将试样连同烧至恒重的氧化铝坩埚置于 SX2-12-12A 型箱式电阻炉 (上海索域试验设备有限公司) 中进行高温氧化试验。试验介质为静止空气, 静态常压下 750 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化 100 h。为确保试验数据的准确性, 每组氧化试验用 3 个试样; 为便于分析对比, 对 GCr15 轴承钢原始无涂层试样进行相同条件的高温氧化性能试验。

采用氧化增重法, 每隔 10 h 将坩埚取出, 将试样连同坩埚称重一次。所用电子天平为感量 0.01 mg 的德国 Sartorius BT125D 型电子分析天平。根据氧化增重称量结果及涂层与基体表面积, 计算单位面积上的氧化增重, 基体和涂层的质量增益 Δm 计算公式^[17]为

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{s}, \quad (1)$$

式中: Δw 表示基体和涂层的增重 (mg); s 表示基体和涂层的表面积 (cm^2)。

分别以氧化时间和试样的单位面积平均增重为横、纵坐标, 绘制出试样的氧化动力学曲线, 并根据氧化动力学理论对氧化动力学曲线进行分析。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Bruker, 德国) 对

基体和涂层表面氧化层进行物相表征, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 连续扫描模式, 扫描速率为 5 ($^{\circ}$)/min, 衍射角为 20 $^{\circ}$ ~100 $^{\circ}$ 。采用 S-3400N 型扫描电镜及配备的能谱仪观察基体、涂层氧化表面和截面的形貌。

3 结果与讨论

3.1 显微组织的演变

图 3 所示为有、无超声振动辅助的熔覆层截面形貌图。可以清晰地看出, 有、无超声振动的熔覆层均呈现出良好整体形貌, 与基体实现了良好冶金结合, 没有明显的气孔、裂纹等缺陷。经计算得知, 未施加超声振动的涂层稀释率为 11.9%, 施加超声振动的稀释率降至 5.5%。这是因为激光熔覆制备涂层的有效能量主要由熔化合金粉末、熔化基体所需能量和基体热传导散失能量三部分组成^[18], 基体的高频振动会使粉末与基体之间发生剧烈的弹性碰撞, 对激光的折射作用使激光束产生散焦, 使得熔化合金粉末需要的能量增加, 因此到达基体表面的能量密度大大降低; 同时, 在超声振动作用下熔池内对流加剧, 使得原本呈高斯分布的激光束能量分布更均匀, 并伴随着热量向试样和夹具快速传导, 因而降低了基体的熔化深度, 致使涂层对基体的稀释率降低^[19-20]。虽然超声振动辅助熔覆层的稀释率下降了 53.78%, 但由截面的线能谱分析可知, 涂层与基体依然能够保证良好的冶金结合, 且较低的稀释率有利于熔覆层保持原有高性能钴基合金材料的化学成分与性能。

图 4 所示为施加超声振动前后 Co 基熔覆层的截面微观组织。可知施加超声振动所得到的熔覆层组织与未施加超声振动的熔覆层组织有所不同, 这是因为在超声空化作用下, 熔池底部与中部原本粗大、方向性强的柱状枝晶被空化泡闭合时产生的高温高压冲击波和微射流击碎, 在声流搅拌作用下破碎的小晶核被分散到熔池中的各个部位, 重新形核, 增加了形核率, 晶粒得到细化^[21]。图 4(a3)、(b3) 所示为熔覆层的近表层显微组织, 可以看出施加超声振动的显微组织得到一定细化与均化, 并且均以细小等轴晶形式存在。用 Image-Pro Plus 软件通过截点法计算得知施加超声振动后近表层的平均晶粒尺寸从 6.62 μm 细化至 4.28 μm 。对于能够形成连续致密氧化膜的材料, 其晶粒的细化会带来晶界的正效应^[9], 这可为后续高温氧化过程中 Cr 原子通过这些晶界向外表层迅速扩散提供扩散通道, 一旦

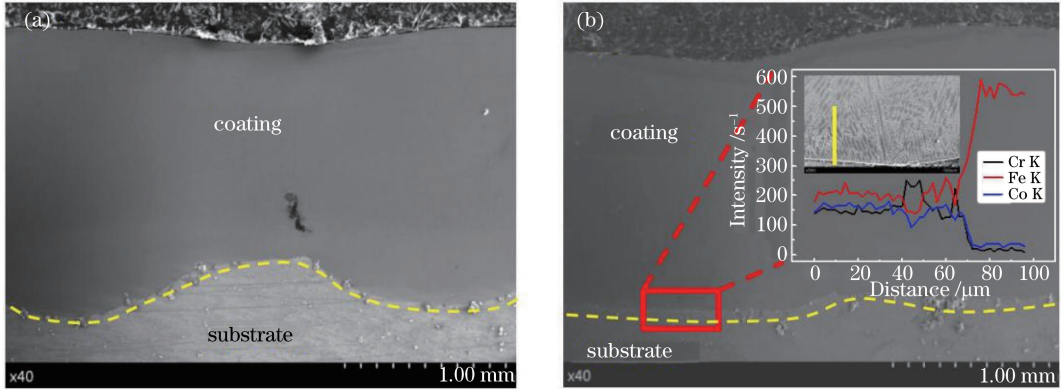


图 3 不同条件下的激光熔覆涂层截面形貌图。(a)无超声场辅助;(b)超声场辅助

Fig. 3 Cross-sectional appearances of laser cladding layers under different conditions.

(a) Without assistance of ultrasonic vibration; (b) with assistance of ultrasonic vibration

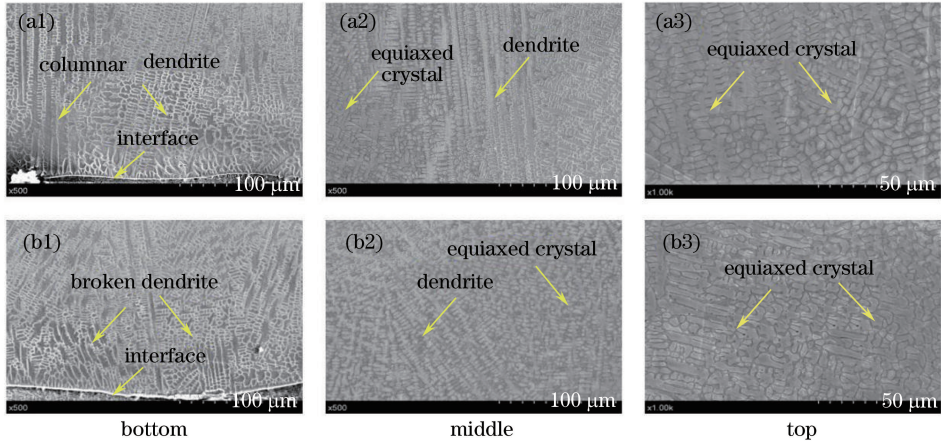


图 4 不同条件下的激光熔覆层截面显微组织。(a1)(a2)(a3)无超声场辅助;(b1)(b2)(b3)超声场辅助

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of laser cladding layers under different conditions.

(a1)(a2)(a3) Without assistance of ultrasonic vibration; (b1)(b2)(b3) with assistance of ultrasonic vibration

具有优异抗氧化性能的 Cr_2O_3 膜形成,则可显著提高材料的抗高温氧化性能。

3.2 氧化动力学曲线

图 5(a)所示为 GCr15 基体和有/无超声振动辅助的熔覆层在 $750\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ h}$ 条件下测得的氧化动力学曲线。可以看出,熔覆层试样的氧化增重随着氧化时间的延长而增大;在氧化试验的初始阶段(10 h前),随着氧化时间的推移,试样的氧化增重迅速增加;10 h后,熔覆层表面形成了稳定的氧化膜,阻碍了氧原子扩散到涂层内部,因此氧化速率降低,氧化增重趋于稳定,达到稳定氧化阶段。而基体表面形成的氧化膜不具有保护性,导致生成的氧化膜反复剥落与生长,故而氧化增重随时间推移持续增大。在相同的氧化时间内,基体的氧化增重明显高于有/无超声振动辅助的熔覆涂层, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下,基体的氧化增重为 $9.088\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,有/无超声振动辅助

熔覆涂层的增重分别为 $1.612\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.995\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,比基体分别降低了 82.3%和 78%。其中,有超声振动的氧化增重较无超声振动时减小了 19.2%。这说明有/无超声振动的熔覆涂层在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下均具有良好的抗高温氧化性能,且施加超声振动的涂层性能更优。

由图 5(b)可知,有/无超声振动辅助的 Co 基熔覆层氧化动力学曲线基本符合抛物线规律。熔覆层具有良好的抗高温氧化性能^[9],根据 Wagner 氧化经验公式^[22],有

$$\Delta w^n = kt, \quad (2)$$

式中: n 为氧化指数, k 为氧化速率常数, t 为时间。对(2)式两边同时取对数,有

$$\ln t = n \ln \Delta w - \ln k, \quad (3)$$

以 $\ln t$ 为纵坐标、 $\ln \Delta w$ 为横坐标,进行曲线拟合,结果如图 5(c)所示。

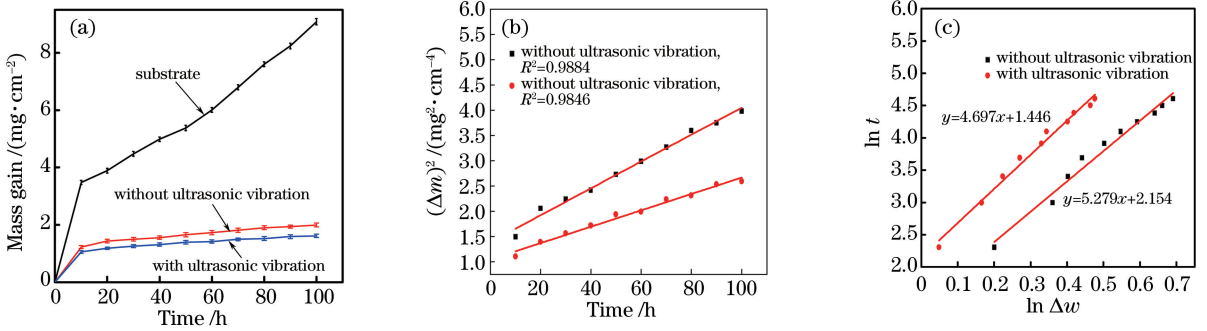


图 5 基体和有/无超声振动辅助激光熔覆层的氧化动力学。(a)氧化动力学曲线；(b) $(\Delta m)^2$ 与氧化时间的关系；(c) 双对数曲线

Fig. 5 Oxidation dynamics of substrate and cladding layers with and without assistance of ultrasonic vibration. (a) Oxidation dynamic curves; (b) $(\Delta m)^2$ versus oxidation time; (c) double logarithmic curves

用最小二乘法对数据进行拟合后可知,未施加超声场的 Co 基涂层氧化速率常数约为 $0.236 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,施加超声振动的钴基涂层氧化速率常数约为 $0.116 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,较未施加超声振动的涂层下降了 50.8%。氧化速率常数较小表明涂层具有更低的氧化速率^[23],说明施加超声振动的 Co 基涂层具有更好的抗高温氧化性能。

3.3 氧化膜 X 射线衍射分析

为了更好地分析熔覆层的抗高温氧化性能,采用 X 射线衍射仪对高温氧化试验后熔覆层的表面物相进行分析,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,超声振动辅助熔覆层的氧化产物组成未发生明显变化,但衍射峰强度明显增强,涂层中的主相依然是 $\gamma\text{-Co}$,表明涂层表面形成了一定厚度的氧化膜,但是仍然相对较薄,特别是超声振动辅

助的熔覆层 $\gamma\text{-Co}$ 衍射峰强度最高,这与氧化增重的变化趋势一致。这是因为在氧化的初始阶段,虽然一些 Si 和 Mn 元素的氧化反应吉布斯自由能变化小于本体金属 Co 和 Cr,因而易生成 SiO_2 和 MnO 等氧化物,但涂层中的 Cr 含量(质量分数)达到 30%以上,且 Cr 的氧化反应吉布斯自由能仅略大于 Si 和 Mn,因此会率先形核,生成稳定性高的 Cr_2O_3 保护膜;同时 Co 的氧化反应吉布斯自由能变化虽然大于其他组成元素,但是涂层中的 Co 含量远大于其他合金元素,导致部分 Co 发生氧化生成 CoO ;随着高温氧化的进行,部分 CoO 和 Cr_2O_3 会在彼此界面处为寻求自由能的降低而在高温下发生聚合反应,并生成 CoCr_2O_4 尖晶石相,且通过竞争生长在合金表面上,因此超声振动的施加并未改变氧化物的相组成,只是改变了熔覆层的组织形态。

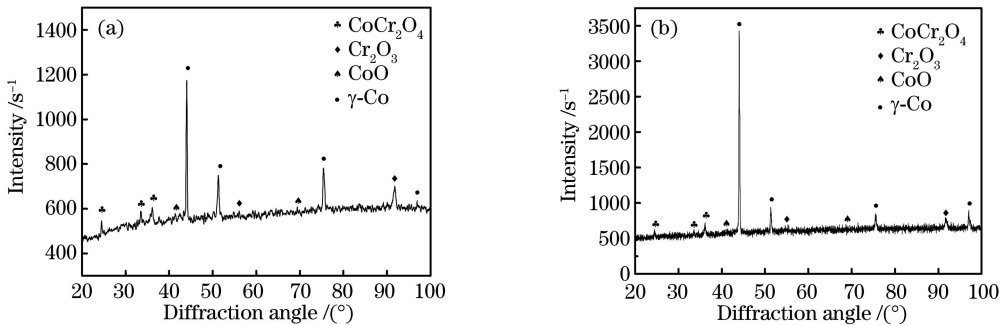


图 6 不同条件下的激光熔覆 Co 基涂层 X 射线衍射(XRD)图。(a)无超声场辅助；(b)超声场辅助
Fig. 6 XRD patterns of Co-based laser cladding layers under different conditions. (a) Without assistance of ultrasonic vibration; (b) with assistance of ultrasonic vibration

3.4 氧化膜表面及截面 SEM 图像

为进一步揭示超声振动提高钴基涂层抗高温氧化性能的机制,对熔覆层表面氧化膜的形貌进行分析,图 7 所示为有/无超声振动辅助激光熔覆层在

750 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 100 h 后的表面形貌。可以看出,熔覆层表面均被一层连续致密的氧化膜所覆盖。不同的是,未施加超声振动辅助的熔覆层表面氧化物颗粒之间存在团簇现象,产生裂纹且氧化物颗粒尺寸

略大;但是随着超声振动的加入,多面体氧化物颗粒分布更加致密紧实,且尺寸有所减小。对熔覆层表面多面体结构进行能谱(EDS)分析,发现主要含有O、Cr、Co等元素,结合X射线衍射分析结果,可知多面体结构由CoO、Cr₂O₃、CoCr₂O₄尖晶石组成,致密氧化膜的形成主要是因为Co能有效促进CoO·Cr₂O₃和CoCr₂O₄尖晶石形成,其中CoO与Cr₂O₃间较强的键合力增强了这些氧化膜的致密稳定性^[24]。与未施加超声振动辅助的熔覆层相比,施加超声振动的熔覆层表面氧化膜更加致密,且无明

显的孔洞裂纹,可更有效地防止氧往内部扩散。这是因为超声振动使得熔覆层近表面的显微组织进一步细化且分布更加均匀,涂层表面的晶界密度增大,细小晶粒所形成的大量晶界可以促进氧化膜形成,元素Cr向氧化前沿扩散,有利于热力学稳定的Cr₂O₃膜的快速形成和致密化;同时,氧化物在晶界处易于形核,因此晶粒的细化增加了表面氧化物的形核中心,致使在超声振动下获得的钴基涂层因Cr₂O₃形核而密度较高,故氧化膜的晶粒尺寸减小。

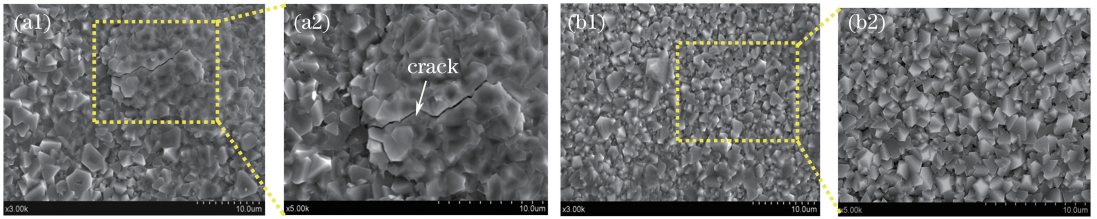


图7 不同条件下激光熔覆涂层高温氧化后表面的SEM形貌。(a1)(a2)无超声场辅助;(b1)(b2)超声场辅助
Fig. 7 SEM images at surfaces of laser cladding layers after high-temperature oxidation under different conditions.
(a1)(a2) Without assistance of ultrasonic vibration; (b1)(b2) with assistance of ultrasonic vibration

图8所示为有/无超声振动辅助钴基涂层氧化膜经750℃/100h高温氧化后的截面形貌。如图8(a1)所示,未施加超声振动的熔覆层表层氧化膜出现剥落现象,这主要是由于高温下氧化膜发生体积膨胀,与熔覆层之间热应力增大,在热循环下,

热应力大于氧化膜与熔覆层之间界面结合强度而使氧化膜碎裂剥落;同时其形成的氧化膜存在局部疏松多孔和裂纹等缺陷,这样的结构使得氧离子更容易在裂纹、剥落处通过孔隙输送到氧化膜的下表层,并直接与裸露新鲜的熔覆层表面发生反应,加快了

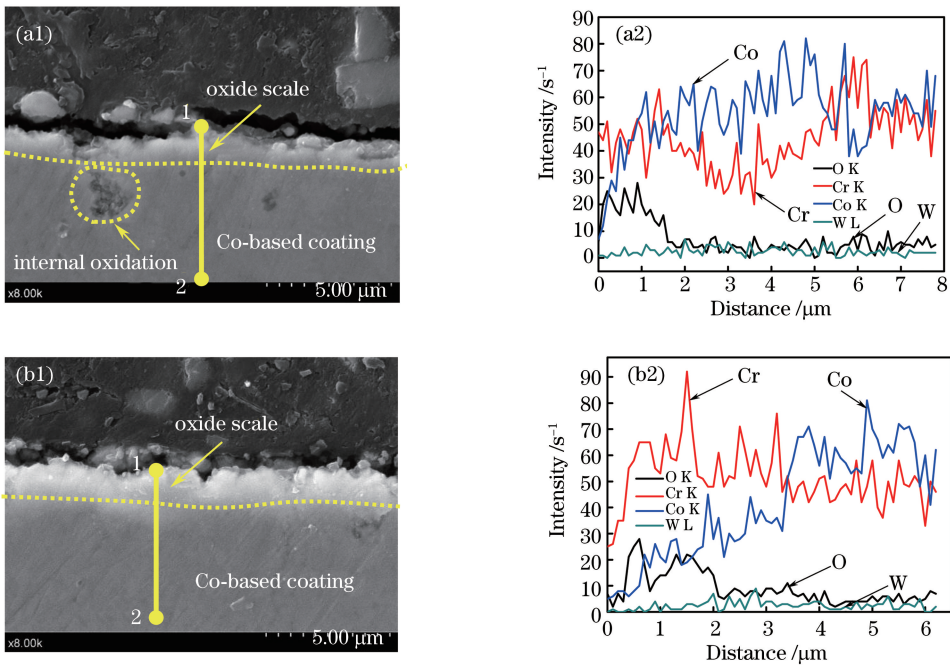


图8 不同条件下的激光熔覆涂层氧化膜截面形貌。(a1)(a2)无超声场辅助;(b1)(b2)超声场辅助
Fig. 8 Cross-sectional appearances of oxidation films of laser cladding layers under different conditions.
(a1)(a2) Without assistance of ultrasonic vibration; (b1)(b2) with assistance of ultrasonic vibration

氧化膜的生长速度,导致所生成的氧化膜不断增厚,致使生长应力过大,氧化膜开裂剥落。当处于稳定氧化阶段时,如图 8(a2)所示,进一步氧化需依靠元素的不断扩散,由于表面氧化膜破裂,氧化膜对离子的扩散阻滞作用被削弱,界面处的氧化反应剧烈,Cr 的消耗量急剧增加,导致氧化物主要形成元素 Cr 的严重贫化,进而促使更多的元素 Co 参与到氧化反应中,而 Co 的氧化速率比 Cr 的氧化速率大得多,因此界面严重氧化,热应力增大。

如图 8(b1)所示,超声振动辅助作用下的熔覆层在整个氧化过程中,氧化层均匀致密,未因循环氧化而出现分层现象,且氧化层紧密黏附在涂层表面,没有出现破裂、剥落的痕迹。这可能与氧化膜的生长应力和热应力的有效释放有关,同时由于表面形

成了连续致密的氧化膜,而氧化膜对离子的扩散具有很强的阻滞作用,故 Cr^{3+} 离子在氧化膜内的扩散速度很慢,表面 Cr 元素的消耗比较少,Cr 的贫化深度和表面浓度降幅均较小,同时也有效阻止了 Co 元素向外扩散,如图 8(b2)所示。

3.5 抗高温氧化机理

由上述试验结果可知,超声振动辅助明显改善了激光熔覆钴基涂层表面的抗高温氧化性能,这显然与合金的显微组织演变有关。如图 9(b)所示,超声振动后的熔覆层晶粒尺寸更加细小,分布更加均匀,这为 Cr 元素快速扩散至涂层表面提供了短程通道,且在超声空化和声流搅拌作用下,Cr 元素的分布也逐渐均匀,这为形成连续均匀的氧化膜提供了条件。

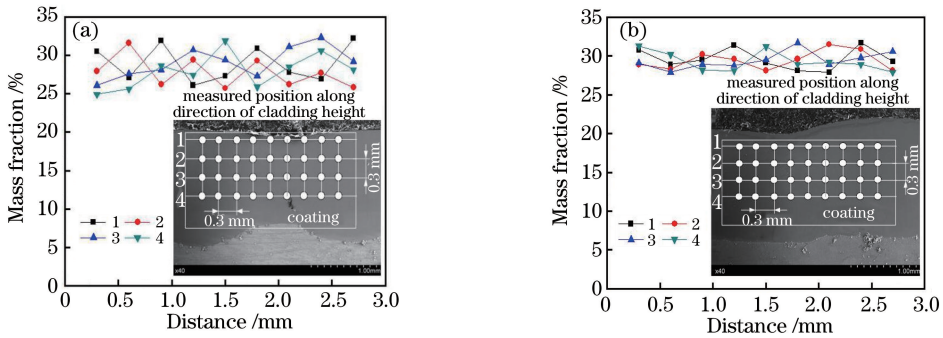


图 9 铬元素在熔覆层近表面的分布。(a)无超声场辅助;(b)超声场辅助

Fig. 9 Distribution of Cr in near surface of cladding layer. (a) Without assistance of ultrasonic vibration; (b) with assistance of ultrasonic vibration

熔覆层晶粒尺寸愈细小,则晶界体积分数愈大,由于晶界扩散系数比体扩散系数大数十倍,因此超声振动辅助的熔覆层中有益成膜元素 Cr 的扩散比同成分无超声场中快数十倍,即加速了稳态氧化膜的快速形成,因此会在很短时间内沿熔覆层晶界表面处形成稳定、连续致密且尺寸小的 Cr_2O_3 保护性氧化膜,从而有效阻止氧化膜的进一步生长。而未施加超声振动的熔覆层显微组织粗大且分布不均匀,导致相同时间内氧化膜的连续性受阻,为了形成保护性氧化膜,大量的 Cr 离子向氧化物/合金界面快速扩散,Cr 元素分布不均匀会造成界面下方 Cr 的贫化以及大尺寸氧化物颗粒的形成。

氧化膜的扩散系数反映了合金元素和氧通过氧化膜的难易程度,扩散系数越小,氧化膜对元素扩散的屏障作用越大,保护性越好。Cr 原子在 Cr_2O_3 氧化膜中的扩散系数为 $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,在 CoCr_2O_4 尖晶石中的扩散系数为 $1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [25],因此形成的 Cr_2O_3 氧化膜能够很

好地阻隔涂层内部元素向外扩散和外部氧向内扩散,使得熔覆层具有很好的抗高温氧化性能。

Cr_2O_3 和 Co 基体之间的金属与其氧化物体积之比 (PBR) 及热膨胀系数之比分别为 2.25 和 0.52[26],故在氧化膜内会产生较大的热应力,增加了氧化膜开裂的可能。然而,超声振动辅助的钴基涂层表面氧化膜并未发现裂纹。氧化膜热应力的计算公式为[26]

$$\sigma_{\text{ox}} = E_{\text{ox}} \Delta T (\alpha_{\text{ox}} - \alpha_{\text{m}}) \frac{1}{1 - V_{\text{ox}}}, \quad (4)$$

式中: σ_{ox} 表示氧化膜中的热应力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$); E 表示弹性系数 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$); α 表示膨胀系数 (K^{-1}); ΔT 表示温差 ($^{\circ}\text{C}$); V_{ox} 表示氧化物泊松比; ox 代表氧化物; m 代表金属基体。

由(4)式可知,热应力不仅与温差和热膨胀系数之差成正比,还与氧化物自身的弹性模量有关。从氧化膜的力学性能角度分析,连续致密、晶粒细小的氧化膜其自身结合强度也会得到很大提高,从而可

以有效抵消产生的热应力。由于氧化物属晶体颗粒,因此引入 Hall-Petch 细晶强化原理:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{D}}, \quad (5)$$

式中: σ_s 表示氧化膜屈服强度(MPa); σ_0 表示氧化膜自身摩擦力(N); K 表示系数; D 表示氧化物颗粒直径(mm)。

由(4)式和(5)式可知,氧化膜晶粒尺寸越小,则自身屈服强度越高。当屈服强度超越热应力时,则氧化膜可保持完整,不会开裂剥落,其抗氧化性能大幅提高,并且细小的氧化物可使塑性变形分散在更多的晶粒、晶界上,使得氧化膜的塑性和韧性同时得到提高,氧化膜内部的生长应力和热应力得以释放,降低了氧化膜开裂和剥落的可能,提高了氧化膜的黏附性。与此同时,氧化膜中大量的晶界可以有效阻止氧化膜内部裂纹源的扩展。因此,超声振动对熔覆层显微组织的细化与均化作用,不仅促使 Cr 元素的分布更加均匀,同时也促进了更加致密、细小、完整性好的氧化膜的形成,有助于提高涂层的抗高温氧化性能。

4 结 论

在激光熔覆制备钴基涂层过程中同步施加超声振动,比较了有/无超声场辅助熔覆层的微观结构和高温抗氧化行为,探讨了超声场提高熔覆层抗高温氧化性能的机理,得出如下结论。

1) 在激光熔覆钴基合金涂层过程中引入超声振动后,晶粒尺寸更加细小,分布愈加均匀,在满足良好冶金结合要求下,涂层稀释率较未施加超声振动时降低了 53.78%。

2) 有/无超声振动辅助的钴基熔覆层在 750 °C/100 h 条件下的氧化动力学曲线均呈抛物线规律变化。但施加超声振动辅助的熔覆层氧化增重和氧化速率常数分别为 1.612 mg·cm⁻² 和 0.116 mg²·cm⁻⁴·h⁻¹, 约为未施加超声振动熔覆层的 4/5 与 1/2, 表现出更加优异的抗高温氧化性能。

3) 经过高温循环氧化后,有/无超声振动辅助熔覆层表面均生成以 Cr₂O₃、CoCr₂O₄ 为主的保护性氧化膜,其中施加超声振动的熔覆层表面生成的氧化膜晶粒细小致密,而未施加超声振动的氧化膜则出现裂纹甚至剥落现象。

参 考 文 献

[1] Yang Z, Lu J T, Zhao X B, *et al.* Effect of rare

earth elements on high temperature oxidation of metals[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2014, 32(6): 641-649.

杨珍, 鲁金涛, 赵新宝, 等. 稀土元素对合金高温氧化的影响[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(6): 641-649.

[2] Sidhu T S, Prakash S, Agrawal R D. A comparative study of hot corrosion resistance of HVOF sprayed NiCrBSi and Stellite-6 coated Ni-based superalloy at 900 °C [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 445/446: 210-218.

[3] Shao W, Zhou C G. Oxidation behavior of the B-modified silicide coating on Nb-Si based alloy at intermediate temperatures [J]. Corrosion Science, 2018, 132: 107-115.

[4] Wu G L, Ren F C, Yao J H, *et al.* Abrasion resistance mechanism of new Co-based alloy by diode laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(6): 0602006.

吴国龙, 任方成, 姚建华, 等. 半导体激光熔覆新型 Co 基合金耐擦伤性机制 [J]. 中国激光, 2017, 44(6): 0602006.

[5] Liu H X, Dong T, Zhang X W, *et al.* Microstructure and cutting performance of WC/Co₅₀/Al cemented carbide coated tools fabricated by laser cladding process [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(8): 0802002.

刘洪喜, 董涛, 张晓伟, 等. 激光熔覆制备 WC/Co₅₀/Al 硬质合金涂层刀具的微观结构及切削性能 [J]. 中国激光, 2017, 44(8): 0802002.

[6] Li M X, He Y Z, Sun G X. Microstructure of wide/narrow band beam laser cladding Co-based alloy on Ni base superalloy/45 # steel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2003, 30(11): 1044-1048.

李明喜, 何宜柱, 孙国雄. Ni 基合金/45 # 钢宽、窄带熔覆 Co 基合金的组织 [J]. 中国激光, 2003, 30(11): 1044-1048.

[7] Ocelik V, de Oliveira U, de Boer M, *et al.* Thick Co-based coating on cast iron by side laser cladding: Analysis of processing conditions and coating properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(12): 5875-5883.

[8] Xiao G, Huang B Y, Qu X H, *et al.* Influence of grain size on the high temperature oxidation-resistance of Ti-33Al-3Cr-0.5Mo alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(2): 50-53.

肖刚, 黄伯云, 曲选辉, 等. Ti-33Al-3Cr-0.5Mo 合金全层片组织晶粒尺寸对其高温抗氧化性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(2): 50-53.

[9] Peng X, Wang F H. High temperature corrosion of

- nano-crystalline metallic materials [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(2): 202-211.
- 彭晓, 王福会. 纳米晶金属材料的高温腐蚀行为[J]. 金属学报, 2014, 50(2): 202-211.
- [10] Liu F C, Cheng H M, Yu X B, *et al.* Control of microstructure and mechanical properties of laser solid formed Inconel 718 superalloy by electromagnetic stirring [J]. Optics and Laser Technology, 2018, 99: 342-350.
- [11] Wang T, Zhang A F, Liang S D, *et al.* Research on as-deposited microstructures and properties of IN718 parts by ultrasonic vibration-assisted laser metal forming[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(11): 1102005.
- 王潭, 张安峰, 梁少端, 等. 超声振动辅助激光金属成形 IN718 沉积态组织及性能的研究[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 1102005.
- [12] Ning F D, Cong W L. Microstructures and mechanical properties of Fe-Cr stainless steel parts fabricated by ultrasonic vibration-assisted laser engineered net shaping process [J]. Materials Letters, 2016, 179: 61-64.
- [13] Zhou J Z, Xu J L, Huang S, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Cr₁₂MoV by ultrasonic vibration-assisted laser surface melting[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(10): 1200-1207.
- [14] Wang W, Yue Y M, Yang G, *et al.* Influence of ultrasonic vibration on melt pool in laser melting process [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 1103007.
- 王维, 岳耀猛, 杨光, 等. 超声振动对激光熔凝熔池影响研究[J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1103007.
- [15] Qin L Y, Wang W, Yang G. Experimental study on laser metal deposition of FGMs with ultrasonic vibration [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 271/272: 131-135.
- [16] Wu D J, Guo M H, Ma G Y, *et al.* Dilution characteristics of ultrasonic assisted laser clad yttria-stabilized zirconia coating [J]. Materials Letters, 2015, 141: 207-209.
- [17] Maliutina I N, Si-Mohand H, Sijobert J, *et al.* Structure and oxidation behavior of γ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 319: 136-144.
- [18] Daze X L, Zhu Y Y, Li Z G. Effect of laser power on microstructure and properties of laser cladding Fe-Co-B-Si-Nb coatings [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(3): 52-56.
- 达则晓丽, 朱彦彦, 李铸国. 激光功率对激光熔覆 Fe-Co-B-Si-Nb 涂层组织和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 52-56.
- [19] Qin L Y, Wang W, Yang G. Experimental study on ultrasonic-assisted laser metal deposition of titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(1): 0103001.
- 钦兰云, 王维, 杨光. 超声辅助钛合金激光沉积成形试验研究[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0103001.
- [20] Zhang P, Ma L, Liang Z J. Experimental investigation of ultra-assisted electrode sparkles depositing process [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(3): 37-40.
- 张平, 马琳, 梁志杰. 超声振动对电火花表面强化的作用[J]. 焊接学报, 2011, 32(3): 37-40.
- [21] Xu J L, Zhou J Z, Tan W S, *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.
- [22] Liu H X, Li Z X, Zhang X W, *et al.* Effect of heat treatment on high-temperature oxidation resistance of high niobium Ti-Al intermetallic coating fabricated by laser *in situ* synthesis on titanium alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(2): 201-210.
- 刘洪喜, 李正学, 张晓伟, 等. 热处理对钛合金表面激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物涂层高温抗氧化行为的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(2): 201-210.
- [23] Zhang X D, Jie X H, Zhang L Y, *et al.* Improving the high-temperature oxidation resistance of H13 steel by laser cladding with a WC/Co-Cr alloy coating [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2016, 63(3): 171-176.
- [24] Zhang S, Zhang C H, Wen X Z, *et al.* Microstructure and performance of a laser clad Co-based alloy on 2Cr13 stainless steel[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(3): 220-223.
- 张松, 张春华, 文效忠, 等. 2Cr13 钢表面激光熔覆 Co 基合金组织及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(3): 220-223.
- [25] Li M S. High temperature oxidation of metals[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2001: 74.
- 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 74.
- [26] Lin P P. Research for high temperature oxidation properties of GH5188 alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 66.
- 林盼盼. GH5188 合金高温氧化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 66.