

激光熔覆 NiCrBSi 涂层/TP347HFG 基材互扩散对基材组织及硬度的影响

李勇, 常哲, 谢威威, 李青, 刘福广

(西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 激光熔覆技术已在电站锅炉高温腐蚀磨损防护领域获得一定规模的应用, 然而近年来频发激光熔覆后锅炉受热面管长期服役开裂爆管的问题, 为探究激光熔覆 NiCrBSi 涂层的长期服役安全性问题, 本研究在 TP347HFG 炉管表面采用激光熔覆系统制备了 NiCrBSi 涂层, 并置于 650、750、850 和 950 °C 进行高温 2000 h 时效。研究激光熔覆 NiCrBSi 涂层长期服役过程中元素互扩散对基材组织和硬度的影响规律, 为后续安全性评价提供理论依据。采用 SEM 和 EDS 表征了 TP347HFG 材料表面的组织及成分变化规律; 采用显微硬度计测试了 TP347HFG 基材硬度变化规律。结果表明: 长期服役过程中涂层中的 B、C 等元素向 TP347HFG 基材中发生了扩散, 靠近界面附近的基材中, 晶粒内部和晶界部位均产生了高 Cr 碳化物、硼化物析出相。随着服役温度的升高, 扩散深度越深, 析出相长大明显, TP347HFG 基材表面硬度增加。锅炉管靠近界面处 50 μm 的硬度随着服役温度的升高发生变化。650 °C 高温服役后, 最高硬度为 254 HV_{0.2}; 750 °C 高温服役后, 最高硬度为 299 HV_{0.2}; 经 850 °C 高温服役后, 最高硬度为 417 HV_{0.2}; 950 °C 高温服役后, 最高硬度降到 376 HV_{0.2}。

关键词: 锅炉受热面; 激光熔覆; 涂层界面; 组织; 硬度

中图法分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)10-2553-10

1 引言

激光熔覆涂层具有结合强度高、涂层致密和耐磨防腐性能优异等特点^[1-3], 逐步成为工业设备表面涂层的先进制造手段之一, 近年来在火力发电或生物质垃圾发电领域得到一定规模的推广应用^[4-6]。在电站锅炉受热面炉管表面的涂层要求具有较高防腐性能或耐磨性能, NiCrBSi 是较为常用的一种锅炉管抗磨防腐涂层材料。

当两种合金材料通过焊接或熔覆方式结合在一起时, 经热处理或在高温长期服役, 且加热温度和保温时间都达到一定条件, 便会发生溶质原子从高浓度区域扩散到低浓度区域。涂层与基材之间界面在长期高温服役过程中, 也会发生元素迁移或扩散^[7-8], 尤其是当涂层中含有一些原子半径较小的元素时, 其扩散更为显著。用于耐磨的涂层中通常有较高含量的 C、B 和 Si 等元素, 在长期服役过程中这种半径较小的原子将发生扩散影响基材材料的力学性能。某 330 MW 火电机组水冷壁吹灰器附近的锅炉管排焊接区域经过 5 年服役后, 焊接区域产生了开裂现象^[9], 经失效分析检测, 在裂纹附近晶界中发现了严重超标的 C、Si 元素, 这些 C、Si 元素主要来源于涂

层。这表明涂层中的 C、Si 等元素扩散到基材后会危害基材金属的组织 and 力学性能, 进而可能造成高温高压炉管的开裂和泄漏。Otsubo 等^[10]报道了等离子喷涂的镍基自熔合金在锅炉管的高温环境中服役 2 年, 在其金相样品检测中, 发现锅炉管金属基材中靠近界面附近发现了孔洞, 经分析, 这种孔洞中原来含有析出物, 这种析出物主要为 Fe₂B, 分析认为该析出物的形成不会降低涂层与基材结合强度。这一现象主要是因为尽管有析出物形成, 但析出物产生在基材中, 且涂层与基材之间良好的互扩散有助于提高涂层与基材结合强度。但作者并没有研究这种锅炉管中新形成的 Fe₂B 对锅炉管力学性能及锅炉管运行安全性的影响。

锅炉管运行环境温度通常达 900~1300 °C, 在炉管中水汽介质吸热作用下, 炉管表面温度为 600~700 °C, 根据文献^[11], 自熔合金中的部分元素在 500 °C 就可向基材金属发生明显的扩散。Bolelli 等^[12]喷涂的自熔合金在 600 °C 就实现了涂层的扩散。日本 Fujikikosan 公司^[13]对 Co 基自熔合金涂层在高温服役后的界面成分进行了分析, 分析结果表明 B、Si 等元素确实向基材发生了扩散。即便是超音速火焰喷涂的涂层, 尽管界面没有形成冶金结合, 但 Ramesh

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 陕西省重点研发计划—一般工业项目(2023-YBGY-360)

作者简介: 李勇, 男, 1982 年生, 博士, 研究员, 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710016, 电话: 029-2002762, E-mail: liyong@tpri.com.cn

等^[14]仍然发现经过 900 °C 下维持 50 h, 涂层界面发生了 Ni、Fe 和 Mo 等原子的扩散。Matthews 等^[15]报道了 Ni 基 625 合金表面采用超音速火焰喷涂的 Cr₃C₂-NiCr 涂层在 500~700 °C 服役, 发生了涂层中 C 向基体的扩散引起基体晶界 Cr₂₃C₆ 等的析出和基体中的 Cr 向涂层中扩散现象。整体来说, 温度越高, 扩散深度越显著。张平等^[16]在铌合金表面通过等离子烧结方法制备的 MoSi₂-B₄C 复合涂层在 1450 °C 烧结过程中发现涂层中的 Si 和 B 向铌基体内扩散。

尽管有大量文献^[9-16]报道了涂层与基材之间的扩散现象, 然而这些扩散对于基体安全性的影响尚无相关研究。用于超超临界锅炉的炉管, 在深度调峰运行时, 服役温度、压力波动频繁, 幅度较大^[17-18], 因此对于含有异质涂层的锅炉管, 尤其是采用堆焊、激光熔覆等冶金结合机制的涂层, 其长期服役的安全可靠性研究的需求更为迫切。锅炉管的实际服役周期很长, 通常火电机组大修期的服役时间将超过 24000 h, 因此, 长期服役过程中的涂层元素扩散对于炉管的服役安全影响不可忽视。本实验重点研究锅炉管高温过热器材料 TP347HFG 表面采用激光熔覆 NiCrBSi 涂层后在长期服役后组织结构及硬度演变规律, 以为后期性能演变及安全性评价提供研究基础。

2 实验

采用电站锅炉过热器常用奥氏体组织炉管 TP347HFG(08Cr18Ni11NbFG) 作为基材, 基材样管规格为 $\Phi 51 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。根据 GB/T 11170-2008《不锈钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法》, 对试验用基材样管进行了化学成分检测, 结果如表 1 所示。基材样管化学成分符合 GB/T5310-2017《高压锅炉用无缝钢管标

准》中关于 TP347HFG 的成分规定。

采用 NiCrBSi 作为熔覆涂层材料, 化学成分见表 1 所示。粉末形貌为球形粉末, 如图 1 所示, 通过激光粒度仪对粉末粒度进行检测, NiCrBSi 粉末粒度范围为 67~152 μm , d_{50} 为 109 μm 。

本试验采用的激光熔覆系统为 LAMM-4000, 其中激光器为 IPG 公司生产的 4000 W 激光器, 激光器的输出波长为 960~1060 nm。激光头为圆形光斑, 光斑直径为 $\Phi 3 \text{ mm}$, 焦距为 250 mm, 送粉嘴为同轴三束送粉嘴。图 2 所示为样品激光熔覆制备过程。

基于前期工艺试验, 激光熔覆参数如下: 激光熔覆前管状基材样品预热温度为 100 °C 左右。激光熔覆功率为 1500 W, 扫描速度为 13 mm/s, 送粉量为 10.45 g/min, 多道熔覆的搭接率为 55%。激光熔覆完成后试样放置于 200 °C 热处理炉中缓冷至室温。待所有样品制作完成后, 将上述制作的管状样品分别置于 KSW-1200 型电阻加热炉中, 在 650、750、850 和 950 °C 进时效热处理, 处理时间为 2000 h。

热处理实验完成后, 采用线切割将炉管沿垂直激光扫描方向的截面切成金相试样。利用蔡司场发射扫描电镜(ZEISS-Merlin Compact) 观察涂层、基材、界面的微观组织, 利用 OXFORD-2000 能谱仪以及 EBSD 测量涂层微结构元素及物相组成。采用 MTS-G200 型高分辨率纳米压痕仪进行析出物的纳米压痕硬度测试, 测试载荷为 2 g, 保载时间为 10 s。采用 TUKON1202 显微硬度计对基体不同温度服役后的显微维氏硬度进行检测, 测试载荷为 200 g, 保载时间为 15 s。

表 1 TP347HFG 及 NiCrBSi 粉末成分

Table 1 Composition of TP347HFG and NiCrBSi powder (wt%)

Element	C	Si	Mn	P	B	S	Cr	Ni	Nb	Fe
TP347HFG	0.094	0.48	0.84	0.029	-	<0.005	17.80	10.84	0.79	Bal.
NiCrBSi	0.28	3.36	-	-	1.95	-	8.57	Bal	-	2.14

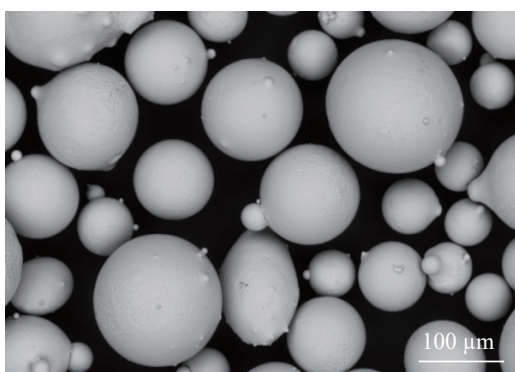
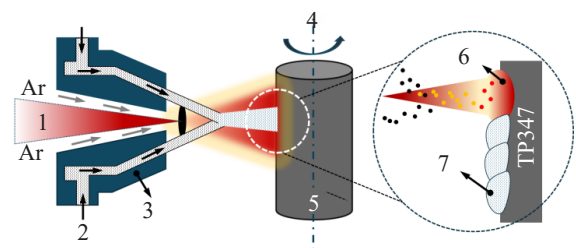


图 1 NiCrBSi 粉末形貌

Fig.1 Morphology of NiCrBSi powder



1-Laser beam, 2-Powder feeding direction, 3-Laser cladding head, 4-Direction of rotation, 5-TP347 tube, 6-Molten pool, 7-NiCrBSi cladding layer

图 2 激光熔覆样品制备过程

Fig.2 Preparation process of laser cladding samples

3 结果与讨论

3.1 熔覆态组织结构

图 3 所示为未经热处理的熔覆态样品,涂层与基材结合良好,基材靠近界面附近约 10 μm 区域内是基材受激光作用发生熔凝的稀释区域,该区域在激光作用下发生了再结晶,晶粒形态与基材深处相比更为细小,呈等轴晶形态。在熔凝区域下部 10~20 μm 范围内 TP347HFG 受激光热作用产生了脆性析出相,在制样过程中发生了脱落,形成如图 3 所示的孔洞。在 TP347HFG 基材深处,保持了基材的固有组织,由奥氏体基体相、孪晶界、第二相析出物等组成。晶内和晶界都出现第二相,奥氏体中析出的第二相细小,呈点状,晶界处析出的第二相相对粗大。结合 EDS 检测和相关文献^[9],图中 TP347HFG 高温时效后晶内析出相主要为富 Nb 碳化物,即 MX 相,晶界析出相主要为 Cr₂₃C₆。

3.2 涂层/基材互扩散后的组织分析

3.2.1 650 °C 服役后界面组织

图 4 所示为 650 °C 服役 2000 h 后涂层/基材界面附近基材中的组织。TP347HFG 基材中靠近涂层/基材界面部分产生了明显的深色网状组织,而基材深处并无明显的深色网状组织。事实上,这种网状组织对应了基材中的晶界,并含有析出物。析出物因化学成分与晶粒内部

差异较大,在扫描电镜二次电子模式下表现出了较深的颜色。产生了晶界析出物的部位可分成两部分,其中晶粒细小的区域对应了熔覆态的熔凝再结晶区域,这一层区域宽度约为 10 μm;晶界明显且晶粒较为粗大的区域对应了基材表层受激光热影响的区域,这一层区域宽度约 15 μm。基材表面的上述两个区域显然是由于元素扩散和相析出所引起的,总宽度约为 25 μm。然而,基材深处远离界面部位,很难观察到明显的晶界,但是可以观察到部分白色组织的析出,根据 TP347HFG 材料的特点^[9],并结合对应的 EDS 检测结果,这种白色析出物主要为富 Nb 碳化物。综上所述,650 °C 下服役 2000 h,TP347HFG 基材受涂层影响的深度约为 25 μm,说明在基材深处尚未受到涂层扩散的影响;基材在高温服役过程中产生了富 Nb 碳化物。

采用 EDS 和 EBSD 对界面物相分布进行了分析,以确认成分扩散引起的相变化。从图 4a 可以发现在界面附近,发生了明显的元素互扩散现象。Fe、Ni、Cr 等元素均在界面有相对平缓的变化。在界面附近基材扩散层中,局部位置出现了 Cr 含量增加,Fe 含量减少的现象,该区域对应明显的晶界。基材中远离界面的区域元素分布较为平稳。对晶界部位元素与晶粒内部进行 EDS 点测试,结果如表 2 所示。在熔凝区域晶界 S2 测点位置,没有检测到明显的 B 元素,但检测到了 C 元素存在,同时该晶界部位 Cr 含量明显高于基材原始 Cr 含量。在熔凝区域下面的扩散区域中,晶界部位 S1、S2 检测到了 B、C 同时存在,该区域 Cr 含量明显高于基材原始 Cr 含量,同时在 S1 测点位置检测到了 Nb。尽管 C、B 等元素的含量结果并不一定准确,但仍能说明是否存在。然而在晶粒内部 S3 测点位置,并没有检测到明显的 B,这说明在 650 °C 经过 2000 h 后,晶粒内部并没有因为涂层中元素扩散产生成分上的变化。图 4c 所示的 EBSD 物相分布图可以发现在基体中的晶界部位产生了富 Nb 的初生相,同时还析出了 Cr₂B 和 σ-CrFe 相,尽管 EBSD 中并未检测到 C 的存在,但结合图 4b 的 EDS 检测分析,可以明确 C、B 等元素

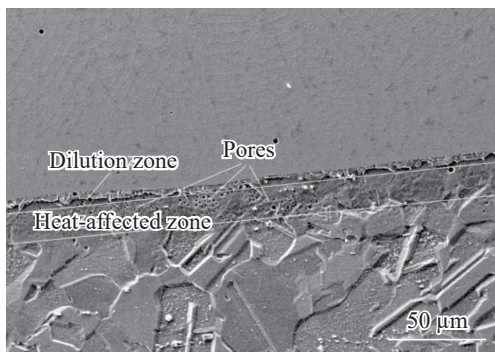


图 3 熔覆态基材 SEM 组织

Fig.3 SEM image of as-cladded material

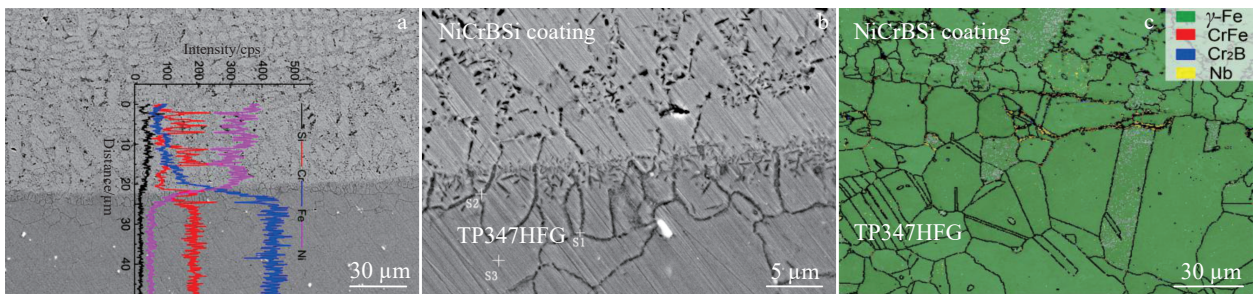


图 4 650 °C 服役 2000 h 的基材扩散区组织

Fig.4 Microstructure in diffusion zone of substrates served at 650 °C for 2000 h: (a) microstructure and EDS line scanning result, (b) enlarged view and EDS points, and (c) EBSD phases distribution

表2 图4b中EDS检测结果

Table 2 EDS results of points marked in Fig.4b (wt%)

Point	B	C	Si	Cr	Ni	Fe	Nb
S1	10.00	7.77	0.39	22.29	8.94	50.61	-
S2	1.35	6.86	0.43	23.86	21.02	44.99	1.49
S3	-	6.97	0.46	17.46	10.22	64.89	-

在晶界发生了扩散。根据晶界成分检测结果,可推断扩散层中的晶界产生了B、C的化合物,主要为 $(Cr, Fe)_{23}(C, B)_6$ 复合碳化物、 Cr_2B 、 σ -CrFe相以及富Nb碳化物(即MX相)。

3.2.2 750 °C服役后界面组织

图5所示为含激光熔覆NiCrBSi涂层的炉管在750 °C高温服役2000 h后的组织结构及能谱检测结果。经过750 °C环境中2000 h服役后,扩散深度变得更深,达到74 μm。在扩散区域内靠近表层区域晶界的可识别度并不明显。主要是因为不仅晶界产生了深色的析出相,同时晶内也产生了析出物,如图5a的基材扩散区+界面扩散区(BD+ID)区域,这就使得靠近界面的基材表面难以明确识别晶粒,这种晶粒内部也产生析出现象的深度约为35 μm。而在该区域以下,由于扩散距离较远,晶界仍然产生了明显的析出,但晶内析出物相对较少,如图5a所示BD区域,仍能分辨明显的晶粒。另一方面基材中无论是在扩散区域(图5b)还是远离扩散区域的基材内部(图5c),都可检测到大量的白色第二相析出。这些白色析出物经EDS检测主要为富Nb含量的碳化物,即MX相。

从图5a线扫描结果可以发现,温度升高后,扩散现象更为明显。基材中的Fe向涂层中发生了扩散,涂层中的Ni由于具有较高的含量,向基材中发生了扩散。尽管TP347HFG中的Cr含量比涂层中的Cr含量高,但TP347HFG中的Cr似乎并未向涂层中发生扩散,图5d所示的EBSD物相图也证明了这一点。尤其值得注意的是TP347HFG中的Cr分布曲线的峰值往往对应了晶界部位,且其分布与Fe元素的分布呈现明显的“此消彼长”态势,说明晶界部位析出物主要是Cr的化合物。由于Cr易于与C、B结合产生Cr的碳化物和硼化物,如图5d,因此在基材中尽管其Cr含量较高,但由于C、B元素对Cr的“吸引”从而引起Cr主要消耗于基材中。不仅仅是晶界,晶粒内部也产生了Cr的硼化物,如图5d说明B也在晶粒内部产生,尽管通过EBSD没有检测到C,但通过EDS对晶粒内析出物的检测也发现了C的存在。同时,受到高温的影响,晶内的富Nb碳化物MX相比650 °C变得更为粗大。

3.2.3 850 °C服役后界面组织

图6所示为含激光熔覆NiCrBSi涂层的炉管在850 °C高温服役2000 h后的组织结构及EDS能谱检测结果。经过850 °C环境中2000 h服役后,扩散深度达到198 μm。在图6a所示EDS线扫描结果可以发现,最明显的扩散仍然是基材中的Fe向涂层中扩散和涂层中的Ni向基材中扩散。同时基材中Cr与Fe“此消彼长”的分布态势,更为明显。在晶粒内部,在晶内弥散析出细小颗粒外,还会在存在孪晶的部位析出,如图6b所示。在靠近

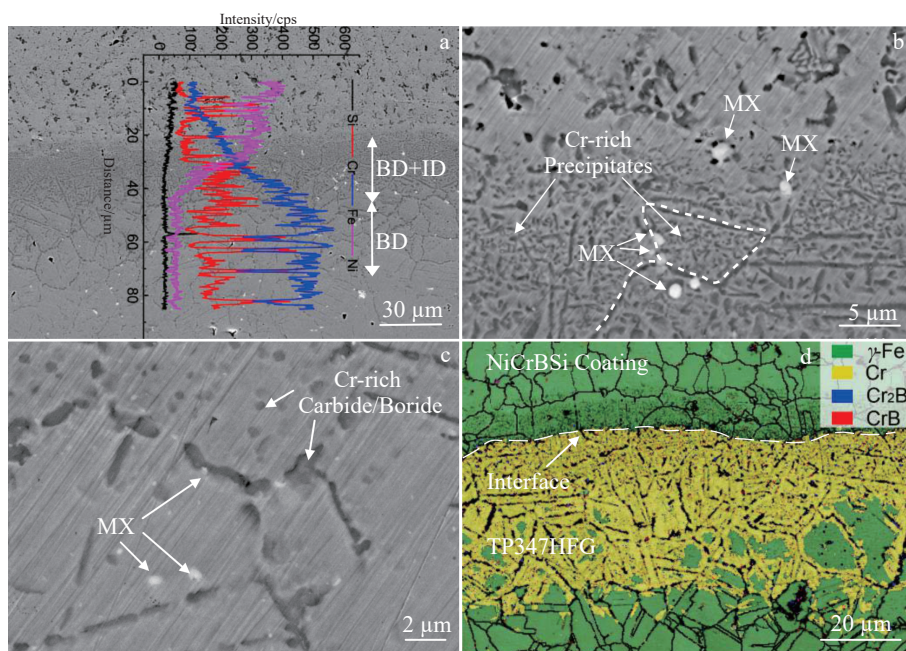


图5 750 °C服役2000 h的基材组织

Fig.5 Microstructure of substrates served at 750 °C for 2000 h: (a) microstructure and EDS line scanning result, (b) enlarged view, (c) substrate away from the interface, and (d) EBSD phases distribution

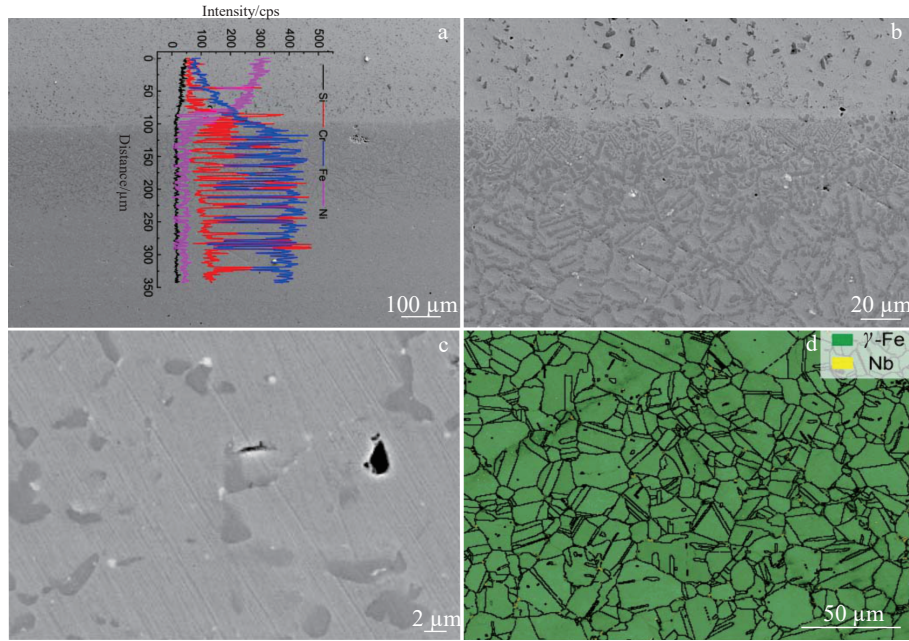


图6 850 °C服役2000 h的基材组织

Fig.6 Microstructure of substrates served at 850 °C for 2000 h: (a) microstructure and EDS line scanning result, (b) enlarged view; (c) microstructure and (d) EBSD phases distribution in substrate away from the interface

界面约 40 μm 区域中,由于晶内大量析出物的产生及长大,晶界变得不明显。该区域下部,可观察到明显的晶粒晶界形态,但晶界富 Cr 析出物的长大使得晶界变得更宽。白色的富 Nb 相长大明显,如图 6b 所示。在远离扩散层区域的基材中,在晶界和晶内的富 Nb 化合物进一步长大。在晶界部位还析出了富 Cr 化合物,尽管有进一步长大趋势,但尚未在晶界形成如扩散区域中那样的连续性分布,如图 6c 和图 6d 所示,这种组织符合无涂层 TP347HFG 长期服役过程中的组织变化规律。

3.2.4 950 °C 服役后界面组织

图 7 所示为含激光熔覆 NiCrBSi 涂层的炉管在 950 °C 高温服役 2000 h 后的组织结构及 EDS 能谱检测结果。经过 950 °C 高温长期服役后,扩散层区域深度达到 1120 μm,扩散程度更为明显,如图 7a。从图 7b 的线扫描结果可以发现,涂层中 Ni 向基材、基材中的 Fe 向涂层中的扩散距离更远。TP347HFG 靠近界面的区域组织结构与 650~850 °C 服役 2000 h 后的组织结构完全不同。低温下在晶界析出的链式析出物,在 950 °C 高温下呈现“岛”状析出物,这些岛状析出物主要是富 Cr 的化合物。组织中也观察到白色富 Nb 析出相,析出相明显长大,孪晶消失。

对经过 950 °C 服役 2000 h 的样品基材中的析出物进行 EDS 面扫描,如图 8 所示。可以发现,其中亮色部分为富 Nb、富 B 的化合物;暗色析出物主要富含 Cr、Mn、Fe 等,为 $(Cr, Mn)_{23}(C, B)_6$, 以及 σ -CrFe 等物相。其中 B、C 元素还与 Nb 形成硼碳复杂化合物。

3.3 涂层/基材互扩散行为分析

3.3.1 扩散深度

尽管远离界面的 TP347HFG 基材在高温服役过程中也发生了析出现象,产生了富 Nb、富 Cr 的化合物。但更为明显的析出现象主要集中于靠近涂层/基材界面的基材表层区域,如图 4~图 7 所示。这说明熔覆了 NiCrBSi 涂层的 TP347HFG 炉管,在高温服役过程中涂层与基体发生了扩散,并对基材组织产生了影响。图 9 展示了通过 SEM 组织检测获得的不同温度服役 2000 h 后涂层元素引起基体组织发生变化的深度。随着温度的升高,元素扩散程度越明显。尤其当温度高于 950 °C 时,扩散层深度达到 1120 μm。根据扩散原理,温度对扩散系数影响较大,温度越高,元素的扩散越快。

3.3.2 析出物相变化

基于不同温度服役后的 EDS 能谱分析及 EBSD 物相分布图,如图 4~图 8,可以发现引起基体组织发生变化的主要原因是涂层中的 B、C 两种元素的扩散。为了进一步确认 B、C 元素的扩散,选取 850 °C 热处理 2000 h 后样品进行了析出物的纳米压痕确认试验,文献[20~21]报道了不同工艺制备的 NbB_2 的纳米压痕硬度分布为 20.25~29.9 GPa;文献[22]报道了 $Cr_{23}C_6$ 的纳米压痕硬度为 8 GPa,文献[23]报道了 Nb_2C 的纳米压痕硬度为 14 GPa。图 10 展示了不同析出物的纳米压痕硬度,根据硬度推测,母材中析出相包含了 $Cr_{23}C_6$ 、 Nb_2C 、 NbB_2 等,再次证明 C、B 发生了扩散。

涂层中的 B、C 含量分别为 1.95wt% 和 0.28wt% ,

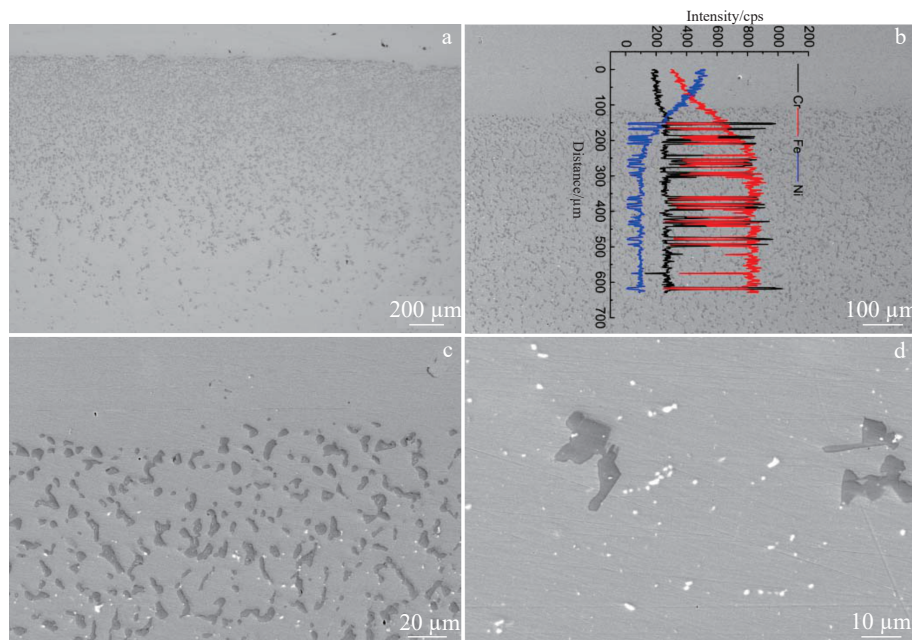


图7 950 °C服役2000 h的基材组织结构及EDS线扫描

Fig.7 Microstructure of substrates served at 950 °C for 2000 h: (a) microstructure in diffusion zone, (b) EDS line scanning result, (c) enlarged view, and (d) substrate away from the interface

TP347HFG中不含有B,C含量仅为0.094wt%,因此对于不锈钢基材而言,涂层实际上是基材的B、C“溶池”,高温服役过程中会向基材中提供大量的B、C元素。而且与机械结合机制的热喷涂涂层不同,激光熔覆的涂层通常与基材为冶金结合,这就为涂层元素跨越界面向基体中快速扩散提供了便利。根据曹建春^[24]报道的合金元素与铁原子尺寸差异造成的晶格畸变能 ΔG_I ,当铌、硼等溶质元素固溶于钢基体中时,产生的晶格畸变能很大(20~95 kJ/mol),晶格畸变加剧,使得间隙原子的扩散更加容易。另一方面,在奥氏体中,C的扩散系数随着其浓度的增加而增加。因此在铌引起的严重晶格畸变以及C高浓度的作用下,奥氏体基材中,B、C元素扩散都较快,同时,B的扩散会进一步加剧奥氏体中的晶格畸变,促进元素的扩散。

在TP347HFG材料的研发过程中,为了抑制晶界 $Cr_{23}C_6$ 的形成,通过加入强碳化物形成元素Nb,在高温时效过程中,晶内析出细小的 Nb_2C ,即MX相,固定了C,降低形成 $Cr_{23}C_6$ 的条件^[25-28]。这种析出相还可降低高温服役过程中TP347HFG晶粒粗化速率,并使TP347HFG钢材保持高温强度和良好的抗蠕变性能^[27-28]。TP347HFG表面没有涂层的情况下,这种强化机制发挥了重要作用,晶粒内部的C被Nb优先固定,从而减少了晶界 $Cr_{23}C_6$ 的形成。然而,当在TP347HFG钢材表面熔覆NiCrBSi涂层后,由于涂层中的B、C元素快速扩散,使得靠近界面附近的基材中,晶粒内部和晶界部位B、C元素含量增加。晶粒内部的Nb被大量的C、B元素消耗,同时晶粒内部Cr的硼碳化物也会析出。在晶界Cr作为

硼碳化物形成元素,也因为充足的C、B元素含量,具备了产生 $M_{23}(C,B)_6$ 的形成条件。因此在晶界位置析出大量的富Cr的碳化物。由于晶内也析出了硼碳化物,这也解释了750 °C(图5b)、850 °C(图6b)服役后扩散层靠近界面的部位很难识别出晶界的原因。这种现象越靠近界面越明显。

然而,随着服役温度升高至950 °C,扩散层中的析出物表现出“岛状”形态,这可能与高温下晶粒长大和 $M_{23}(C,B)_6$ ($M=Cr, Fe, Mn$)的部分溶解有关,根据石崇哲^[29]的研究,当温度高于900 °C, $Fe_{23}(C,B)_6$ 和 $Fe_3(C,B)$ 在奥氏体中会发生溶解。另当温度高于700 °C后, $M_{23}C_6$ 也会发生部分溶解,原连续的 $M_{23}C_6$ 析出物,会变成断续结构^[30-32]。

涂层中尽管存在较高的Si元素含量,且远大于TP347HFG基材中的Si含量,但在各种温度下服役2000 h后,并未在基材中并未发现明显的Si扩散现象。一方面可能与Si的原子半径较大,扩散速率慢有关。另一方面,根据文献^[33]报道,温度超过1100 °C,才能实现硅的自发扩散。本研究中试验温度低于文献报道的Si元素扩散温度,因此涂层中的Si未发生明显扩散现象。

综上所述,在TP347HFG钢材表面通过激光熔覆NiCrBSi涂层后,在高温服役过程中,由于涂层与基体之间冶金结合,以至于发生了元素互扩散,其中涂层中的B、C等元素增强了TP347HFG的析出以及加快了析出物的长大,降低了Nb的固碳效应。当温度达到950 °C后,析出的部分硼碳化物发生部分溶解。

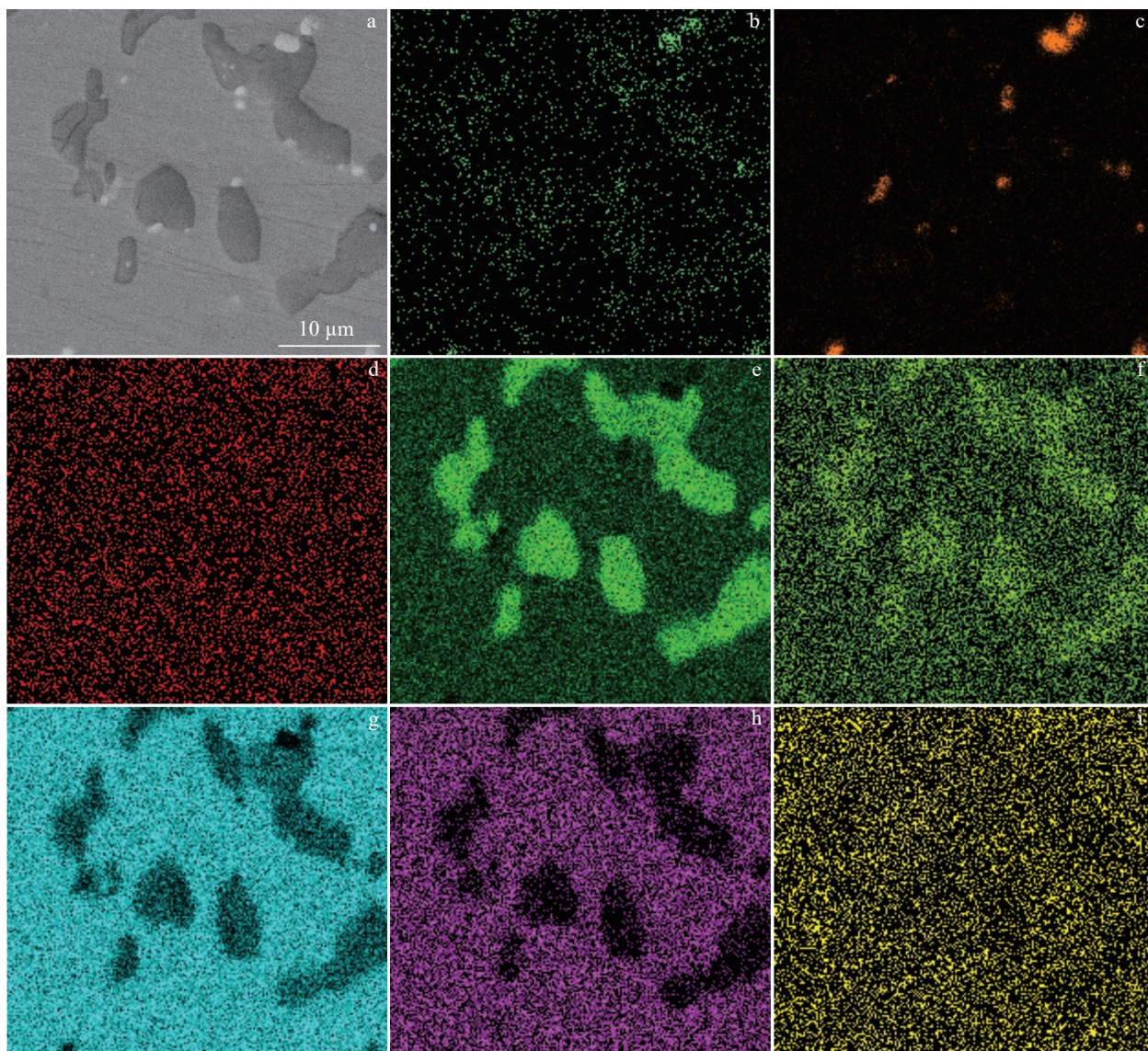


图 8 950 °C 服役 2000 h 析出物的 SEM 照片和 EDS 面扫描

Fig.8 SEM image (a) and EDS element mapping (b–i) of precipitates served at 950 °C after 2000 h: (b) B, (c) Nb, (d) C, (e) Cr, (f) Mn, (g) Fe, (h) Ni, and (i) Si

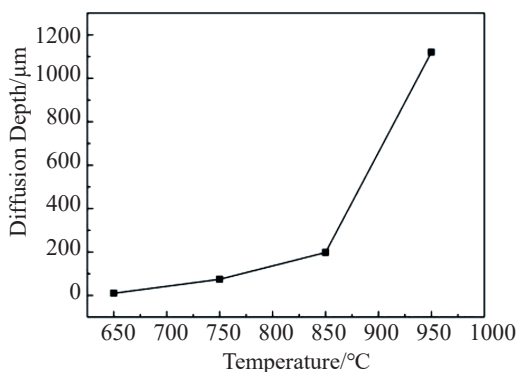


图 9 不同温度下服役 2000 h 的扩散深度

Fig.9 Diffusion depth after serving for 2000 h at different temperatures

3.3.3 析出物形态变化

为了进一步分析析出物的演变过程,通过长时间重度腐蚀进行制样,图 11 所示为重度腐蚀制样后的界面附近基材组织形貌对比。由于碳化物、硼化物等析出相均为陶瓷相,不易被腐蚀,因此在扫描电镜下更能清晰展现析出物微观形态变化。由于激光的作用,界面附近基材发生再结晶,形成细小晶粒,650 °C 高温服役过程中,由于晶内析出不明显,细小的晶粒内部被腐蚀,导致界面附近基材被严重腐蚀,产生了孔洞,如图 11a 所示。但这种现象在更高温度服役过程中并未出现,主要是因为高温服役过程中,陶瓷析出相更多,密度更大,因此界面无法观察到孔洞现象。这种孔洞现象并非高温服役过程中产生而是制样过程腐蚀产生的。但不影响本研究关于析出

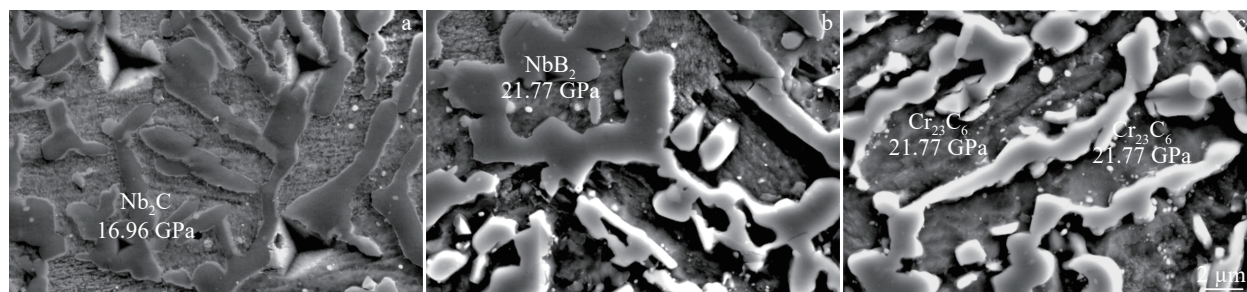


图 10 纳米压痕硬度

Fig.10 Nano-hardness of Nb₂C (a), NbB₂ (b), and Cr₂₃C₆ (c)

物的分析。

随着温度升高,晶界处析出物明显长大。在 650 °C 时,晶界表现为连续的线状,晶界析出物厚度约为 0.6 μm。随着温度提高,750 °C 时,晶界析出物呈现片状结构,相比 650 °C 时,晶界析出物有了一定厚度,为 0.8~2.0 μm。850 °C 时,晶界的这种片状结构不断长大变粗,其厚度达到 2~4 μm。950 °C 时,析出物由连续片状,变为短而粗的结构,最大厚度可达 8 μm。

如前所述,C、B 等元素在晶内也发生扩散,并引起晶内析出。晶内受到扩散影响的析出深度不断增加;且越靠近界面,晶粒内部析出物越密集,如图 11 所示。在 650 °C 时,仅有表层扩散区域内部会产生析出;温度升高到 750 °C 时,扩散引起晶内析出的深度约 35 μm;温度升高到 850 °C 时,扩散引起晶内析出的深度为 132 μm。当温度进一步升高到 950 °C 时,扩散引起晶内析出的深度达到约 310 μm,此时晶内析出物长大比较明显,尽管不

再连续,但宽度尺寸上相比低温时,明显增加。晶内析出的深度都小于图 9 所示的扩散深度,这主要是由于扩散引起的晶内析出相对于晶界扩散速度较慢。

3.4 高温服役后的界面硬度

图 12 所示为 650~950 °C 高温服役 2000 h 后,基材中的硬度变化。在高温服役过程中,随着温度的升高,基材界面附近的硬度发生明显变化。经检测,未高温服役的 TP347HFG 炉管硬度为 175~186 HV_{0.2}。

随着温度的升高,基材的硬度逐步提高,发生硬化,经过 650 °C、2000 h 高温服役后,锅炉管靠近界面处约 -50 μm (界面以下) 位置,硬度最高为 254 HV_{0.2}; 经过 750 °C、2000 h 高温服役后,该位置硬度最高为 299 HV_{0.2}。经过 850 °C、2000 h 高温服役后,该位置硬度最高为 417 HV_{0.2},相比未经过高温长期服役的炉管,硬度增加 131%; 经过 950 °C、2000 h 该位置最高硬度降到 376 HV_{0.2},相比未经过高温长期服役的炉管,硬度增加

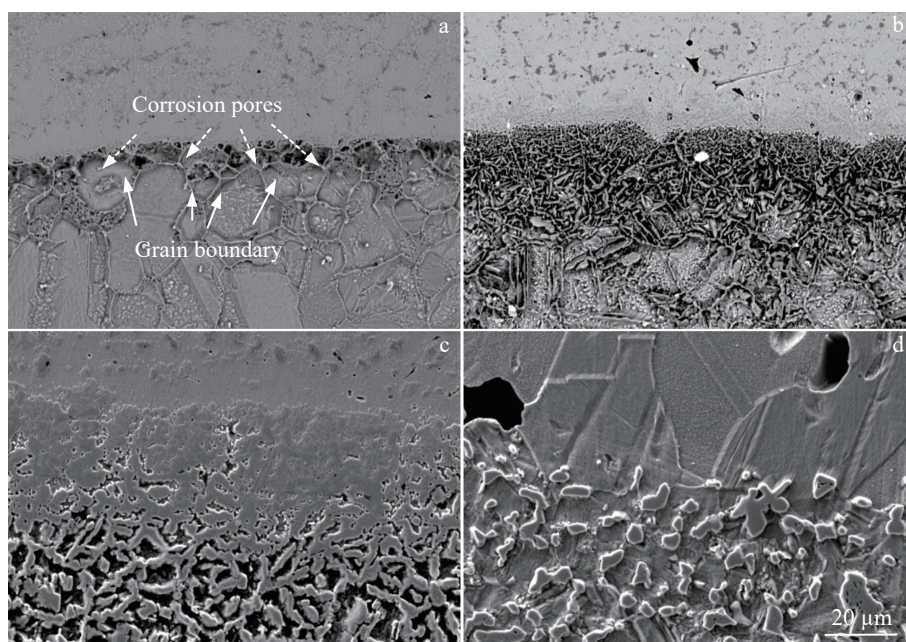


图 11 不同温度热处理 2000 h 后的析出物变化

Fig.11 Evolution of precipitations after 2000 h thermal exposure at 650 °C (a), 750 °C (b), 850 °C (c), and 950 °C (d)

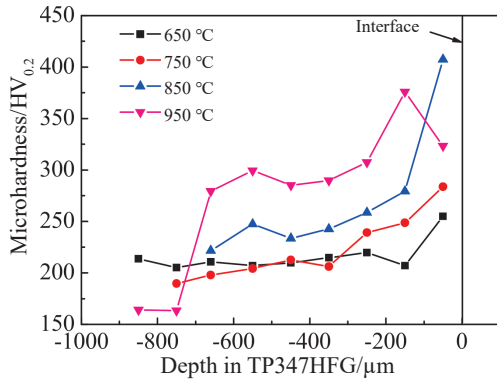


图12 高温服役后界面附近硬度变化

Fig.12 Microhardness distribution of substrate near the interface after high temperature service

109%。在-150~-700 μm 范围内,基本随着温度的升高而升高,当温度达到950 °C服役2000 h后,该区域硬度为280~300 HV_{0.2}。

基材附近硬度的变化与组织变化密切相关,根据3.3的研究,B、C等元素在长期服役过程发生扩散,引起界面附近基材组织发生变化。一方面,在650~850 °C,随着高温服役温度的增加,基材本身会产生晶界析出,但靠近界面附近的基材受涂层扩散的影响,晶界析出程度加剧,产生了碳化物和硼化物以及σ-CrFe金属间化合物,晶粒内部也析出了碳化物和硼化物。温度越高,晶内析出程度更加明显,晶界长大趋势更加明显,如图11所示。引起即靠近界面附近(-50 μm)的基材硬度增加。因此在图12所示结果中,随着温度升高界面附近基材硬度增加。当温度达到950 °C时,基材中部分析出物发生溶解,产生了孤立“岛”状析出物,引起局部硬度略微降低。另一方面,扩散引起的析出深度随温度的升高而增加,引起涂层在越高温服役时,界面下基材中硬化层厚度就越高。锅炉管基材靠近涂层区域由于硬度升高可能会引起表层区域韧性降低。一旦原始涂层加工过程中存在裂纹,在长期服役过程中,随着负荷的变化可能引起锅炉管爆管事故发生。

4 结 论

1)通过能谱检测、EBSD、纳米压痕检测等相互确证,激光熔覆 NiCrBSi 涂层与 TP347HFG 炉管高温服役过程中发生互扩散,其中涂层中的 B、C 等元素促进了 TP347HFG 晶界以及晶内的物相析出,随着服役温度的升高,析出物发生的长大,析出物主要为富 Cr 的硼碳化物、σ-CrFe,以及富 Nb 的硼碳化物。当温度高达到 950 °C 后,析出的部分硼碳化物发生部分溶解,扩散区域产生“岛”状不连续析出物。

2)随着温度升高,扩散深度增加,当温度达到950 °C时,扩散影响深度可达1120 μm。

3)涂层与基体的互扩散,引起基体表层区域硬度增加,随着温度的升高,硬度增加幅度越大,850 °C时,界面附近最高硬度达到417 HV_{0.2},在950 °C服役后,由于部分硼碳化物溶解,该区域硬度降低为376 HV_{0.2},并在较深的基材中保持较高的硬度。

参考文献 References

- [1] Shan Bo, Chen Jialu, Chen Suiyuan *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 433: 128117
- [2] Liu Hao(刘昊), Gao Qiang(高强), Hao Jingbin(郝敬宾) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料及工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [3] Chen Suiyuan, Ni Lele, Zhang Youcai *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 478: 130468
- [4] Yuuzou K. *Coatings*[J], 2016, 6(3): 34
- [5] Wu Duoli, Yuan Ziyi, Liu Su *et al.* *Coatings*[J], 2020, 10(10): 1001
- [6] Liu Shunv, Liu Zongde, Wang Yongtian *et al.* *Corrosion Science* [J], 2014, 83: 396
- [7] Bolelli G, Berger L M, Börner T *et al.* *Wear*[J], 2016, 358-359: 32
- [8] Zhang Juanjuan(张娟娟). *Analysis of Interfacial Diffusion between Nickel Based Fluxing Alloy Coating and Steel Substrate*(镍基自熔合金涂层与钢基体间界面扩散研究)[D]. Shandong: Qingdao University of Technology, 2017
- [9] Yang Xiaofeng(杨晓峰). *Inner Mongolia Electric Power Technology* (内蒙古电力技术)[J], 2013, 1(4):115
- [10] Otsubo F, Era H, Kishitake K. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2000, 9(2): 259
- [11] Jiang Shan(江山), Kang Guangsheng(康广生). *China New Technology and New Products Magazine*(中国新技术新产品)[J], 2013(9): 1
- [12] Bolelli G, Lusvarghi L. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2006, 15(4): 802
- [13] Sakata K, Nakano K, Miyahara H *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2007, 16: 991
- [14] Ramesh M R, Prakash S, Nath S K *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20: 992
- [15] Matthews S, Berger L M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 770: 1078
- [16] Zhang Ping(张平), Ke Kaixuan(柯凯旋), Chen Chenglong(陈成龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 997
- [17] Yin Junjie, Liu Ming, Yan Junjie. *Applied Thermal Engineering*[J], 2022, 206: 118041
- [18] Chen C, Zhou Z Q, Bollas M G. *Energy Conversion and Management*[J], 2017, 145: 324
- [19] Zou Jie(邹杰), Sun Lan(孙兰), Zhang Hong(张弘) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(12): 116
- [20] Sairam K, Sonber J K, Murthy T S R C *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 259

- [21] Cui Xianru, Wang Jia, Wen Mao *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(7): 9854
- [22] Lenda O B, Saad E, Tara A *et al.* *Advances in Materials and Processing Technologies*[J], 2022, 8(4): 3859
- [23] Wu Lailei, Wang Yachun, Yan Zhigang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 561: 220
- [24] Cao Jianchun(曹建春), Liu Chenglin(刘铨霖), Gao Peng(高鹏) *et al.* *Iron and Steel*(钢铁)[J], 2019, 54(6): 11
- [25] Che C, Yan K, Ma S H *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2022, 39(6): 572
- [26] Ma Hong(马红), He Xipeng(贺锡鹏), Zheng Fangping(郑坊平) *et al.* *Thermal Power Generation*(热力发电)[J], 2012, 41(301): 46
- [27] Wang W, Wang Z W, Li W S *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2017, 34(3): 149
- [28] Hong C W, Heo Y U, Heo N H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2016, 115: 71
- [29] Shi Chongzhe(石崇哲). *Journal of Iron and Steel Research International*(钢铁研究学报)[J], 1998(1): 47
- [30] Guo Zhihong, Xiao Furen, Lu Suling *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2016(1): 9807685
- [31] Yu Ting, Chen Jie, Wen Yimeng *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 547: 149171
- [32] Fu Hanguang, Li Zhenhua, Lei Yongping *et al.* *Materials & Design*[J], 2009, 30(3): 885
- [33] Tian Guangke, Bi Xiaofang. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(8): 1295

Effect of Laser Cladding NiCrBSi Coating/TP347HFG Substrate Interdiffusion on Substrate Microstructure and Microhardness

Li Yong, Chang Zhe, Xie Weiwei, Li Qing, Liu Fuguang
(Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd, Xi'an 710054, China)

Abstract: Laser cladding technique has been applied on power station boiler tube against high-temperature corrosion and wear. However, in recent years, tube burst and cracking occurred frequently during long-term service after laser cladding. To explore the long-term service safety of laser cladding NiCrBSi coating, TP347HFG tube with NiCrBSi coating was prepared with a laser cladding system. These tubes were heat treated at 650, 750, 850, and 950 °C for 2000 h, separately. The influence of interdiffusion of elements between laser cladding NiCrBSi coating and TP347HFG tube on substrate microstructure and microhardness was studied, which could provide a theoretical basis for subsequent safety evaluation. The evolution of microstructure and composition on the surface of TP347HFG were characterized by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy. The microhardness changes of TP347HFG substrates were tested by a microhardness tester. The results show that during the long-term service, the elements B and C in the coating diffuse into the TP347HFG substrate. In the substrate near the interface, carbides and boride phases with high Cr contents are precipitated in the interior and boundary of grains. With the increase in service temperature, the deeper the diffusion depth, the greater the size of the precipitation phases. The surface microhardness of the TP347HFG substrate increases with the increase in service temperature. The microhardness of the boiler tube at 50 μm near the interface changes with the increase in service temperature. The maximum hardness is 254, 299 and 417 HV_{0.2} after high-temperature service at 650, 750 and 850 °C, respectively. The microhardness of this position drops to 376 HV_{0.2} after high-temperature service at 950 °C.

Key words: heated surface of boiler; laser cladding; coating interface; microstructure; microhardness

Corresponding author: Li Yong, Ph. D., Researcher, Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd, Xi'an 710054, P. R. China, E-mail: liyong@tpri.com.cn