

# 线光斑激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物 工艺及组织研究\*

李林森, 王轲岩, 余超峰, 殷咸青

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 为了提高 P92 钢的耐高温氧化性能, 采用线光斑在 P92 钢基体表面激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物, 对熔覆工艺参数进行了筛选, 并对试样的组织形貌和成份进行了分析。结果表明, 在筛选后的熔覆工艺下试样熔覆层未发现裂纹, 无开裂倾向; P92 钢基体熔化较少, 基体中 Fe 元素扩散至顶部含量不到 5%, 熔覆层中主要物相为  $\text{Ni}_3\text{Al}$  和  $\text{NiAl}$ , 熔覆层顶部至基体部分的显微组织由等轴晶向树枝晶、柱状晶和平面晶转变。当激光功率 1 800 W、扫描速度 2 m/min、送粉速度为 17 r/min、送粉气流量为 8 L/min 时, 可以减少基体熔化和 Fe 元素扩散, 从而对解决激光熔覆时 Ni-Al 金属间化合物熔覆层开裂、钢基体中 Fe 元素扩散问题提供了思路。

**关键词:** 线光斑; 激光熔覆; 裂纹; Fe 元素扩散

中图分类号: TG113.263

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2024.02.007

## Study on Process and Microstructure of Ni-Al Intermetallic Compound by Line Spot Laser Cladding

LI Linsen, WANG Keyan, YU Chaofeng, YIN Xianqing

(Xi'an Jiaotong University, State Key Laboratory of Mechanical Behavior for Materials, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** In order to improve the high-temperature oxidation resistance of P92 steel, laser cladding of Ni-Al intermetallic compounds on the surface of P92 steel substrate was carried out using a line beam spot. The cladding process parameters were screened, and the microstructure and composition of the samples were analyzed. The results showed that under the selected cladding process, no cracks were found at the microstructure of the cladding layer, and there was no tendency for cracking. At the same time, the melting of P92 steel matrix is less, and the Fe element in the matrix diffuses to the top less than 5%.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and  $\text{NiAl}$  are the main phases in the cladding layer. The microstructure from the top of the cladding layer to the matrix part changes from equiaxed crystal to dendrite, columnar crystal and plane crystal. When the laser power is 1 800 W, the scanning speed is 2 m/min, the powder feeding speed is 17 r/min, and the powder feeding gas flow rate is 8 L/min, the matrix melting and Fe element diffusion can be reduced. It provides a way to solve the problem of cracking of Ni-Al intermetallic compound cladding layer and Fe element diffusion in steel matrix during laser cladding.

**Key words:** line spot; laser cladding; crack; Fe element diffusion

## 0 前 言

目前国内外的火力发电厂大多采用超临界火

力发电机组, 该机组具有成本低、能耗小、绿色环保等优点<sup>[1]</sup>。P92 钢作为超临界机组的锅炉主蒸汽管道等高温部件的主要使用钢种, 具有优异

\* 基金项目: 国家重点研发计划项目 2.4 “替代电镀铬的绿色表面处理技术”(项目编号 2018YFB2002000); 国家重点研发计划项目 3.6 “海洋装备水下原位高效增材修复技术与装备”(项目编号 2022YFB4601803)。

的高温强度和高温抗蠕变性能<sup>[2-4]</sup>。但P92作为铁素体钢具有明显的缺点,它的高温抗氧化性能差,在高温环境下容易被锅炉蒸汽腐蚀,从而缩短服役寿命<sup>[5]</sup>,这将会导致锅炉管道的使用寿命降低。超超临界技术比超临界技术对于钢的性能要求更加严苛,P92钢很难继续满足超超临界机组更高的温度以及服役压力的要求,因此在P92钢上熔覆耐高温氧化性的涂层是十分必要的。

Ni-Al金属间化合物具有良好的抗氧化性,同时兼具密度低、熔点高、导热性好等优点,在航空航天领域应用广泛,被认为是新一代的高温结构材料<sup>[6-7]</sup>。但是Ni-Al金属间化合物也有缺点,尽管其耐高温氧化性能优异,但是它的原子排布结构导致了它的室温脆性<sup>[8]</sup>。当采用传统热喷涂工艺制备Ni-Al金属间化合物涂层时,涂层内存在贯通孔隙缺陷,严重降低Ni-Al涂层的抗高温氧化性能<sup>[9]</sup>。激光熔覆过程是一个比较复杂的物理和化学过程,作为近年来迅速发展的表面改性技术,其成型原理是用高能激光束作为加热源,将已处理的合金粉末在基体表面熔化,成为熔覆层的主要组成成分,与此同时基体本身受到激光照射熔化,从而使基体和熔覆材料形成冶金结合<sup>[10-11]</sup>。

采用激光熔覆制备Ni-Al金属间化合物涂层时,由于激光熔覆的热输入大,冷却速度极快,在融化-凝固过程中形成了熔覆层之后,由于基体和熔覆粉末之间的热物理性能不同,导热率相差较大,会产生较大的残余应力,这将会导致Ni-Al金属间化合物由于受到残余应力的作用而形成表面裂纹,从而显著降低熔覆层的耐高温腐

蚀性能<sup>[12]</sup>。为解决激光熔覆过程中Ni-Al金属间化合物熔覆层开裂的问题,程广萍等<sup>[13]</sup>采用激光熔覆技术利用基体Fe熔入合金化制备了无裂纹的NiAl-Fe金属间化合物涂层。但过高的Fe元素含量会降低Ni-Al金属间化合物良好的高温抗氧化性能。曾潮流等<sup>[14]</sup>发现当Fe元素的原子比小于30%时,Ni-Al金属间化合物的高温抗氧化性虽有降低但并不明显,但当Fe元素在Ni-Al金属间化合物中的原子百分比达30%时,Ni-Al金属间化合物的高温抗氧化性严重下降。

本研究采用线光斑激光熔覆技术,研究在P92钢上采用线光斑激光熔覆无裂纹的Ni-Al金属间化合物熔覆层,通过调节激光熔覆过程中的各项工艺参数,包括激光功率、送粉速度、送粉气流量,来降低Ni-Al金属间化合物的开裂倾向,减少P92钢基体的熔化和Fe元素的扩散,降低Fe元素对于熔覆层高温抗氧化性能的影响。

## 1 试验材料与工艺参数

### 1.1 试验材料

采用试样尺寸100 mm×15 mm×8 mm的P92钢为基体材料,基体材料化学成分见表1。选用纯度为99%的Ni粉与纯度为99%的Al粉为熔覆材料,粉末粒度为15~40 μm。熔覆试验前,使用800目砂纸对P92表面试板进行打磨,将Ni粉和Al粉装入混粉罐在混粉器中混粉24 h,使粉末混合均匀。试验前,使用酒精对试板表面擦拭,除去试板上的表面污渍。试验时,考虑到试板表面对激光有反射作用,为保护激光头,将激光头倾斜5°。

表1 基体材料化学成分

项目	化学成分/%						
	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Mo})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{P})$	$w(\text{S})$	$w(\text{W})$
实测值	余量	8.57	0.42	0.38	0.012	0.001	1.73
标准值	余量	8.5~9.5	0.30~0.60	0.30~0.60	≤0.02	≤0.01	1.5~2.0

项目	化学成分/%						
	$w(\text{V})$	$w(\text{Nb})$	$w(\text{N})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{C})$	$w(\text{Ni})$	$w(\text{Al})$
实测值	0.20	0.08	0.038	0.25	0.09	0.05	0.01
标准值	0.15~0.20	0.04~0.09	0.03~0.07	≤0.50	0.07~0.13	≤0.40	≤0.40

## 1.2 试验方法

本试验的激光熔覆系统由实验室自主搭建，包含最大功率为 2 500 W 的激光器、配套专用激光熔覆头、可遥控机械手臂、冷却水循环系统、送粉器等。将试样放置于工作平台上，工作过程中需通入 Ar 气以保证激光熔覆系统的正常运行，载气流量为 1 m<sup>3</sup>/h，工作距离为 20 mm，激光焦点距工件表面 3 mm，通过遥控机械手臂来控制激光熔覆头的运动。利用激光熔覆试验平台进行了 7 组激光熔覆试验，熔覆粉末质量比 Ni : Al=80 : 20，线光斑尺寸为 1 mm×5 mm，工艺参数见表 2。

表 2 激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物的工艺参数

序号	激光功率/W	扫描速度/(m·min <sup>-1</sup> )	送粉速度/(r·min <sup>-1</sup> )	送粉气流量/(L·min <sup>-1</sup> )
1	2 000	2	8	8
2	1 600	2	8	8
3	1 600	2	10	6
4	1 800	2	10	6
5	1 800	2	14	6
6	1 800	2	14	8
7	1 800	2	17	8

激光熔覆完成后，使用线切割沿着激光扫描方向垂直切割获得样品。使用不同粒度的砂纸打磨至 2000 目后，采用王水 ( $V_{\text{浓硝酸}} : V_{\text{浓盐酸}} = 3 : 1$ ) 进行腐蚀，腐蚀时长控制在 4~5 min。使用 SU6600 热场发射扫描电子显微镜观察熔覆层的微观形貌以及熔覆层各部位腐蚀后的组织。使用 XRD-7000S SHIMADZU 型仪器，对样品进行 X 射线检测，X 射线的扫描范围为 20°~90°。

## 2 测试结果与讨论

### 2.1 涂层宏观形貌

图 1 是不同工艺参数下激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物的熔覆层（图中的样品 1~7 对应表 2 的序号 1~7）。样品的厚度与熔覆层中 Fe 含量和送粉速度、激光功率、送粉气流量关系密切，样品 1~4 的熔覆层厚度偏低，无法达到抗氧化涂层的厚度要求。熔覆层的厚度与单位时间内熔化的粉末量有关，相较于样品 2~3 的工艺参数，样品 4~6 提高了激光功率以及送粉速度，得到的熔覆层虽然满足了厚度要求，但熔覆层中的 Fe 含量过

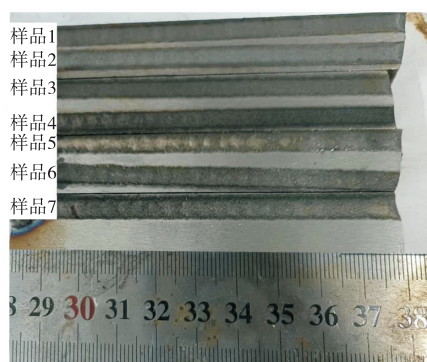


图 1 不同工艺参数下激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物涂层宏观形貌

高，表明激光对基体的熔化程度仍然较高。提高送粉速度至 17 r/min，使粉末吸收更多的激光能量，可以降低激光对基体的熔化效果，此方式减少了熔覆层中 Fe 元素的含量，表明此时激光对基体的影响较小。以此工艺制备得到的样品 7 熔覆层厚度适中、连续平整、熔覆层中 Fe 元素含量低。表明在此工艺参数下制备出的 Ni-Al 金属间化合物涂层作为高温抗氧化涂层是较为理想的。

### 2.2 熔覆层成分分析

图 2 为样品 7 的熔覆层 X 射线衍射图，从图 2 可以看到，在调节激光熔覆的各项工艺参数后，基体熔化较少，熔覆层由 NiAl 和 Ni<sub>3</sub>Al 两相组成，由于有极少部分 Fe 元素由基体在熔池流动的条件下到达上部，Ni<sub>3</sub>Al 和 NiAl 均可以固溶一定数量的合金化元素，Fe 在 Ni<sub>3</sub>Al 中既可以占据 Al 位，又可以占据 Ni 位，而在 NiAl 中拥有较大的溶解度，由于 Fe 元素的掺入会导致晶格畸变，从而改变样品中的分子晶面间距，这将会导致 NiAl 峰和 Ni<sub>3</sub>Al 峰发生略微的偏移。从衍射峰的高度上可以粗略估计 Ni-Al 和 Ni<sub>3</sub>Al 在熔覆层表层的相对含量，由于 Ni-Al 的衍射峰高度较高，可以判断出熔覆层的相组成以 NiAl 为主，Ni<sub>3</sub>Al 为辅。

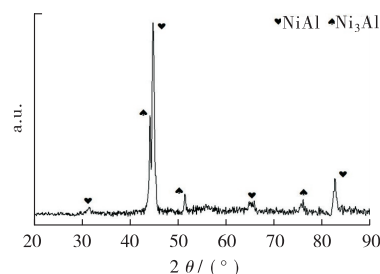


图 2 样品 7 激光熔覆涂层 X 射线衍射图



### 2.3 显微裂纹观察及显微组织

图3为样品7的横截面微观形貌，熔覆层的熔深为250  $\mu\text{m}$ 左右，熔覆层的熔宽为3 974  $\mu\text{m}$ ，因为线光斑激光熔覆的热源为平顶热源，所以熔覆层的高度变化平缓，呈现出两边低中间高的趋势。熔覆层与基体之间结合良好，在基体与熔覆层的结合处并未发现裂纹，同时熔覆层的上部至下部也并没有贯穿裂纹以及微裂纹。在该工艺参数下采用线光斑激光熔覆 Ni-Al 金

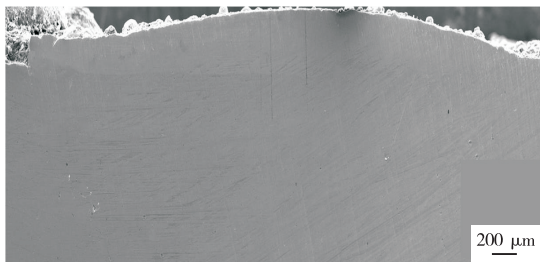
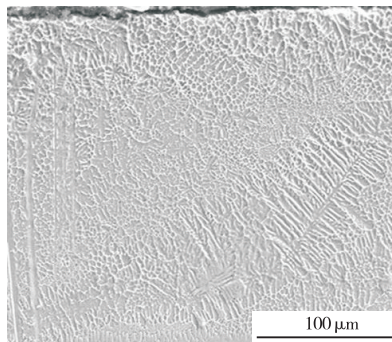


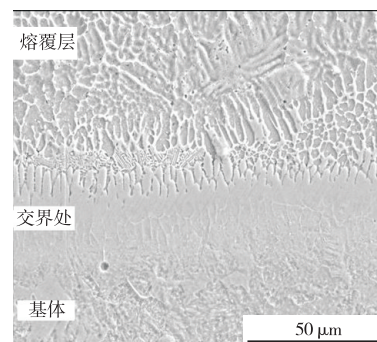
图3 样品7的横截面微观形貌



(a) 熔覆层整体

属间化合物的开裂倾向小，并无裂纹产生。

图4(a)为熔覆层整体显微组织图，可以发现熔覆层的组织由上到下从等轴晶向树枝晶、柱状晶和平面晶不断变化。图4(b)为熔覆层与基体的交界处，该区域为明亮的带状区域，主要以平面晶和柱状晶为主，由此可以判断出熔覆层与基体之间存在一定的冶金结合。熔覆层的组织形貌和熔覆层在凝固过程时的凝固速率 $R$ 和温度梯度 $G$ 有关， $G/R$ 反映了凝固组织的微观结构。熔覆层上部与空气接触，散热速率快，因此其温度梯度 $G$ 小、凝固速率 $R$ 大、 $G/R$ 偏小，因此凝固的组织主要由等轴晶为主。而在下部熔覆层和基体接触，在激光熔覆熔池凝固过程中，交界处散热速率低导致交界处的温度梯度 $G$ 大、凝固速率低、 $G/R$ 偏大，因此凝固组织以平面晶和柱状晶为主。而熔覆层的中部散热速率介于二者之间，因此熔覆层的中部以树枝晶为主。



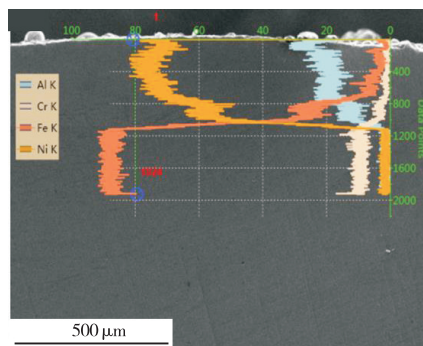
(b) 熔覆层与基体交界处

图4 样品7熔覆层显微组织

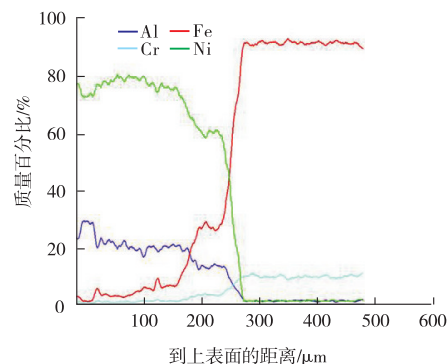
### 2.4 元素分布与能谱分析

图5为样品7的能谱扫描结果，图5(a)为能谱扫描的元素峰，图5(b)为根据元素

峰强弱计算出的元素随熔深增加的质量百分比分布曲线。从图5(b)可以观察到在熔覆层的上部Al含量较高，在0~50  $\mu\text{m}$ 左右Al的含



(a) 能谱扫描元素峰



(b) 熔覆层各元素质量分布曲线图

图5 样品7的能谱扫描图

量超过原粉末的配比 Al 含量, 最高达到 28%。随着深度不断增加, 在 50~200  $\mu\text{m}$  左右, Al 含量保持在 20%。由元素质量分布曲线可以看出, 熔覆层的各元素在熔覆层中分布均匀, 由于上部 Al 含量较高, 因此上部作为高温抗氧化涂层拥有良好的抗氧化性。熔覆层的 Fe 含量随着离熔覆层顶端的距离增加而增加, 这是由于基体 Fe 的熔化导致的, 但在熔覆层的上部 Fe 含量只有不到 5%, 该工艺对于解决激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物熔覆层开裂、钢基体中 Fe 元素扩散的问题提供了思路与方法。

### 3 结 论

(1) 在 P2 钢上使用线光斑激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物, 熔覆粉末质量比为 Ni:Al=80:20, 激光熔覆工艺参数为: 激光功率 1 800 W、送粉速度 17 r/min、送粉气流量 8 L/min、扫描速度 2 m/min。熔覆层的熔深为 250  $\mu\text{m}$  左右, 熔宽为 3 974  $\mu\text{m}$ 。该工艺下熔覆层的开裂倾向较小, 微观观察后并未发现熔覆层存在开裂现象。

(2) 熔覆层主要组成物相为 NiAl 和  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 同时有部分 NiAl 和  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的晶格被 Fe 原子替代。熔覆层各部位的散热速率不同, 导致 G/R 出现差异, 熔覆层顶部至与基体接触部分的显微组织形貌从等轴晶向树枝晶、柱状晶和平面晶转变。

(3) 熔覆层的顶部 0~50  $\mu\text{m}$  处 Al 含量达 28%, Fe 含量不足 5%, 随着离熔覆层顶部距离的增加, 在深度 50~200  $\mu\text{m}$  处, Al 含量保持在 20% 左右, Fe 含量不断增加, 熔覆层中的各元素分布均匀。

### 参考文献:

[1] 姜亚君. 国产 P92 钢管高温热变形行为的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.

蒙古科技大学, 2021.

- [2] 陈俊豪, 宁保群. P92 钢高温蠕变过程中显微组织演变研究现状及强化途径[J]. 材料导报, 2014, 28(17): 53-59.
- [3] 杨露, 黄安国, 杨格, 等. 超超临界机组用 T/P92 钢焊接性能研究现状[J]. 电焊机, 2014, 44(5): 154-160.
- [4] 聂铭, 张健, 黄丰, 等. T/P92 耐热钢研究进展[J]. 金属热处理, 2013, 38(11): 40-44.
- [5] 郑益斌. 蒸汽及外载荷条件下 P92 钢的表面氧化行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [6] YANG L B, YU Y J, ZHAO J R, et al. The properties of NiAl intermetallic compound coating synthesized by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2010(5): 36-40.
- [7] YU Y J, ZHOU J S, CHEN J M, et al. Phase transition, microstructure evolution and tribological behaviour of a laser clad NiAl intermetallic compound coating at elevated temperatures[J]. Lasers in Engineering, 2013, 24(3/4): 115-125.
- [8] CZEPE T, WIERZBINSKI S. Structure and mechanical properties of NiAl and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -based alloys[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2000(8): 1499-1518.
- [9] PAUL S. Performance of thermally sprayed corrosion resistant alloy (CRA) coatings in 50 MPa supercritical  $\text{CO}_2$  [C]//NACE Corrosion, New Orleans, Louisiana, USA: [s.n.], 2017.
- [10] 雷临苹, 叶宏, 宋坤, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  对铝合金表面激光熔覆 NiAl 涂层组织性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47: 145-150.
- [11] 程广萍, 何宜柱. 激光熔覆镍基合金与铝反应合成 Ni-Al 金属间化合物覆层的研究[J]. 材料工程, 2010(3): 29-33, 37.
- [12] 姚标. 合金元素对激光熔覆 NiAl 合金组织与性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [13] 程广萍. 钢基表面激光合金化制备 Ni-Al-Fe 金属间化合物涂层[J]. 应用激光, 2011, 31(2): 102-106.
- [14] 曾潮流, RIZZO F C, 吴维, 等. 两相 NiAl-Fe 金属间化合物的高温氧化行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999(1): 39-44.

作者简介: 李林森 (1999—), 男, 安徽铜陵人, 硕士, 主要从事激光熔覆方面的研究。

通讯作者: 殷咸青 (1967—), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事材料连接技术、电弧物理、嵌入式计算机控制技术、通信技术研究。

收稿日期: 2023-11-05

编辑: 罗 刚