

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0179- 06

激光表面重熔对热喷涂铝涂层微观结构及其阻氢性能的影响^①

宋仁国¹, 何望昭¹, 黄卫东², 潘清跃², 周尧和²

(1. 北京航空航天大学 理学院 材料物理与化学研究中心, 北京 100083; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜及热充氢等方法, 研究了激光重熔对不锈钢表面热喷涂铝涂层的微观结构及其阻氢性能的影响。结果表明: 激光重熔后涂层组织均匀、致密, 主要由 AlFe(Ni, Cr) 固溶体、CrFeNi 奥氏体等相组成, 而且涂层与基体形成了良好的冶金结合。此外, 激光表面重熔后涂层的阻氢性能亦得到改善。

关键词: 激光表面重熔; 微观结构; 阻氢性能

中图分类号: TG156.9

文献标识码: A

激光表面重熔(LSM)技术是近十几年来迅速发展起来并已成为材料表面工程领域的前沿课题^[1~8], 其目的是提高材料表面耐磨、耐腐蚀和抗氧化等性能。与传统表面技术及其它新兴的表面技术相比具有许多独特的优点, 因而深受人们的普遍重视^[9~12]。然而, 到目前为止对激光表面重熔后涂层的阻氢性能研究尚不深入。为此, 本文对奥氏体不锈钢表面热喷涂加激光重熔铝涂层的显微组织、相结构及其阻氢性能等进行了深入系统的研究, 以期对激光表面重熔技术的进一步发展奠定坚实的理论基础。

1 材料与试验过程

基体材料为 Fe-31Ni-15Cr 奥氏体不锈钢, 涂层材料选用工业纯铝丝, 其化学成分为(质量分数, %): Al ≥99.7, Fe0.13, Si0.13, Cu0.01, 其它杂质含量 ≤0.03。采用国产 QX-I 火焰线材喷枪将纯铝预先喷涂在直径 5 mm, 长 50 mm 的 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢基材表面上, 喷涂层厚度 0.2 mm。激光表面重熔采用 RS850 型 5 kW CO₂ 激光器, 激光重熔工艺参数见表 1。

对激光重熔前后涂层的组织形貌进行了详细的扫描电镜观察。观察是在美国产 AMARY-1000B 型扫描电镜上进行的。用日本产理学 D/MAX-3C 自动 X 射线衍射仪对基体、激光重熔前后涂层的物

表 1 激光表面重熔工艺

Table 1 Technologies of laser surface remelting

Specimens	Laser power / W	Scanning velocity / (mm·s ⁻¹)	Overlap between each pass/mm
Laser 1	520	15.7	0.10
Laser 2	540	15.7	0.10
Laser 3	560	15.7	0.25
Laser 4	630	15.7	0.10

相结构进行测定。试验条件为: Cu 靶 K_α 线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

热充氢试验在自制的化学床和高压釜中进行, 条件为: 压力 24 MPa, 温度 200 °C, 时间 14 d。定氢分析在 QCY-2 型定氢分析仪上进行, 测试精度为 ±10⁻⁷, 氢含量取三个数据的平均值。

2 结果与分析

2.1 X 射线物相测试与分析

图 1 是基体的 X 射线衍射图谱(0[#])。由图 1 可见基体中只存在一种相结构, 即面心立方 CrFeNi 固溶体相(奥氏体)。

图 2 是 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢经热喷涂工业纯铝后涂层表面的 X 射线衍射图谱(1[#])。可见涂层中也只存在一种相结构, 即属面心立方的纯 Al 相。

图 3 为 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢热喷涂工业纯铝并经激光重熔处理后(工艺为 Laser 2, 下同)涂层

① 基金项目: 北京航空航天大学理学院科研基金资助项目
作者简介: 宋仁国(1965-), 男, 博士, 副教授

收稿日期: 1998-01-19; 修订日期: 1998-03-22

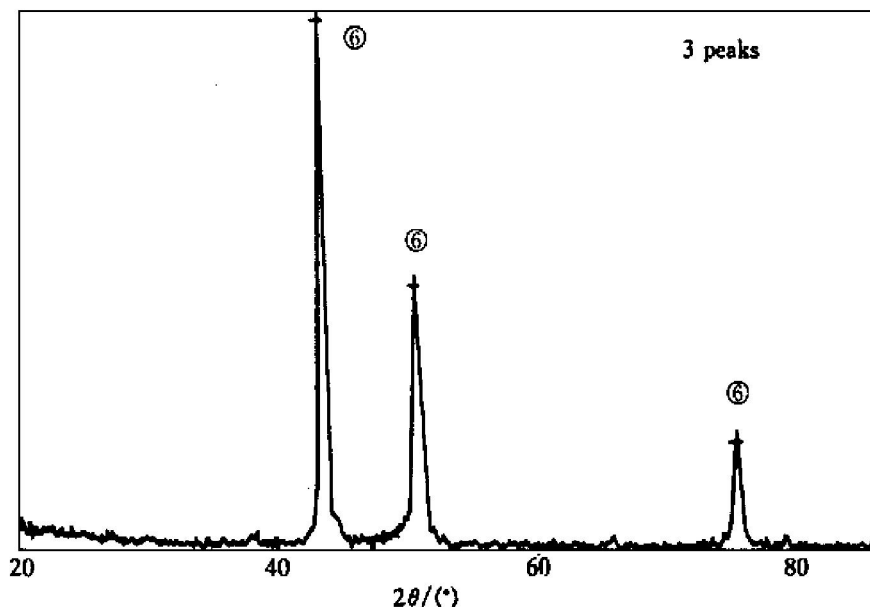


图 1 基体(Fe-31Ni-15Cr 不锈钢) X 射线衍射图样

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Fe-31Ni-15Cr stainless steel

⑥—CrFeNi

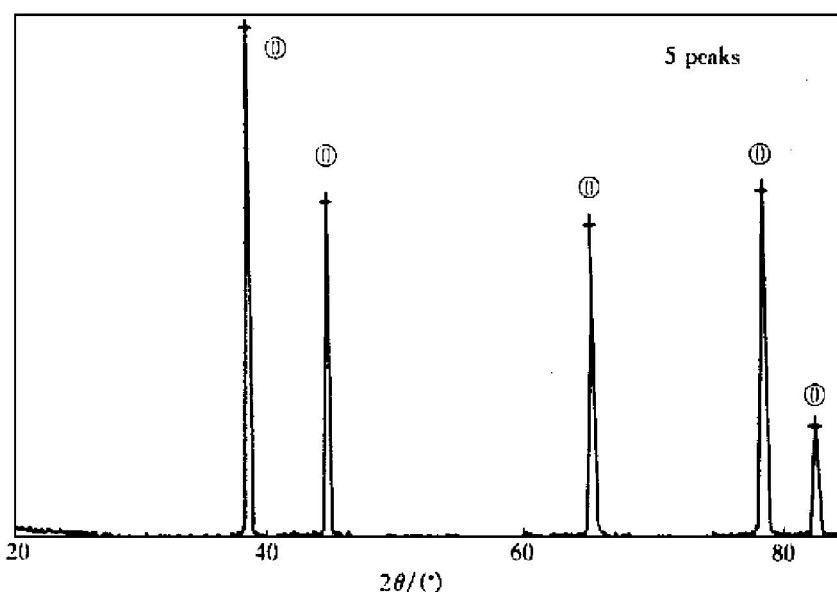


图 2 热喷涂纯铝后涂层表面的 X 射线衍射图样

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of thermally sprayed Al coatings

⑪—Al

表面的 X 射线衍射图谱(2[#])。由图 3 可知, 涂层中主要存在三种相结构, 即体心立方 AlFe(Ni, Cr) 固溶体相、面心立方 CrFeNi 固溶体相及少量三方晶系 α -Al₂O₃ 相。这表明在激光重熔过程中基体熔化较多, 有较多的 Fe, Ni, Cr 基体元素进入熔池中, 一部分与 Al 元素形成固溶体 AlFe(Ni, Cr) 相; 另一部分则仍保留为 CrFeNi 基体相。此外, 由于熔池温度较高, 因此在表面有少量 Al 元素发生氧化而形成 α -Al₂O₃ 相。

图 4 为 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢热喷涂工业纯铝并经激光重熔处理后, 涂层内部(从涂层表面磨去大

约 0.05mm) 的 X 射线衍射图谱(3[#])。由图 4 可见, 涂层内部中主要存在二种相, 即体心立方 AlFe 相和面心立方 FeNi 相。

图 5 是 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢基体、热喷涂工业纯铝及热喷涂加激光表面重熔后涂层表面、内部的 X 射线衍射对比图样。由图 5 不难看出如下规律。

1) 激光表面重熔处理后, 在涂层表面由原来的单相 Al 变成 AlFe(Ni, Cr), CrFeNi 及少量 α -Al₂O₃ 三个相; 而在涂层内部则变成 AlFe 和 FeNi 二个相。这充分说明 Fe-31Ni-15Cr 不锈钢表面热喷涂的工业纯铝涂层经激光重熔处理后发生了合金

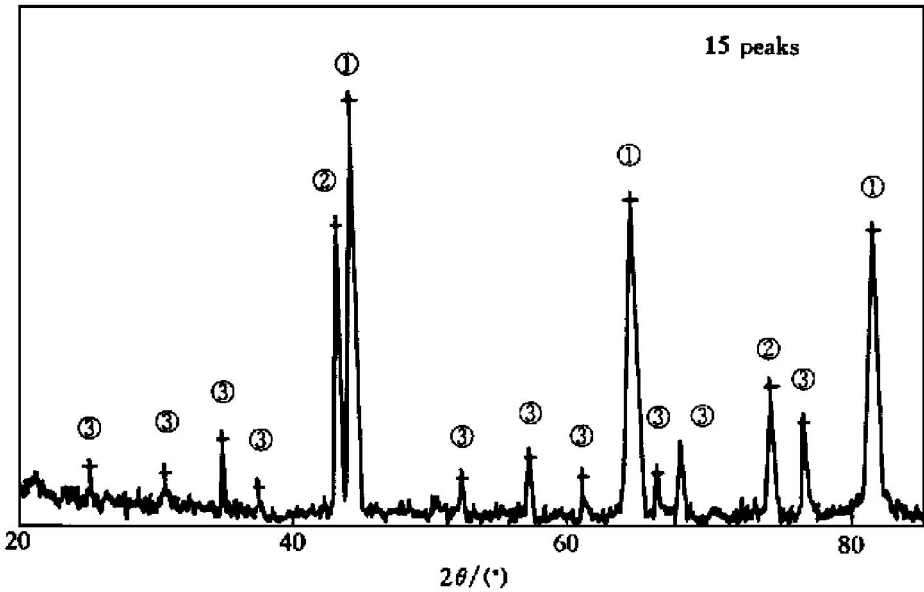


图 3 激光重熔后涂层表面 X 射线衍射图样

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of surface of laser remelted coatings
①—AlFe(Ni, Cr); ②—CrFeNi; ③— α -Al₂O₃

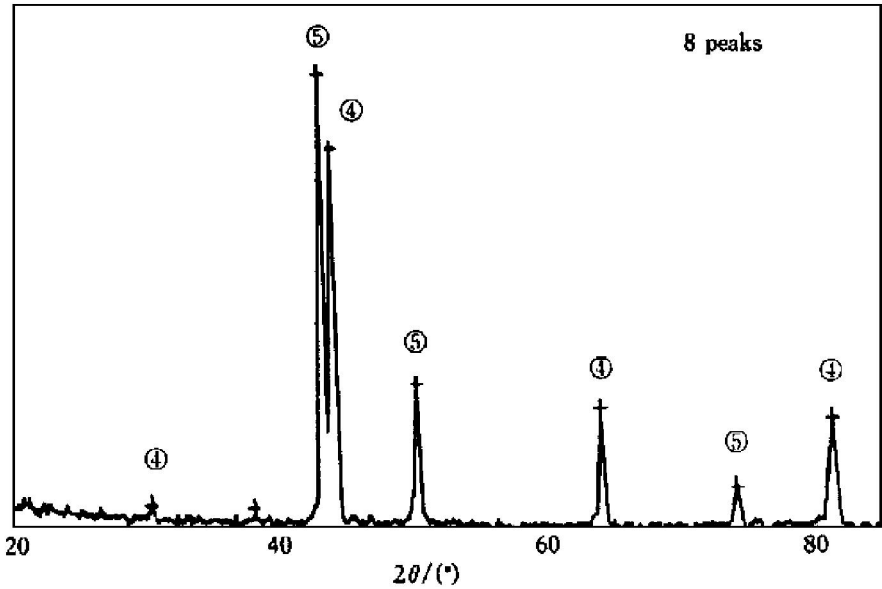


图 4 激光重熔后涂层内部 X 射线衍射图样

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of inner region of laser remelted coatings
④—AlFe; ⑤—FeNi

化, 因此涂层与基体之间也由重熔前的机械结合变成重熔后的冶金结合。

2) 在涂层表面, 体心立方相含量较面心立方相(奥氏体相) 含量大; 而在涂层内部, 面心立方相含量则较体心立方相大。这表明奥氏体相即基体相含量从涂层表面至基体逐渐增加, 直至基体中变为单相奥氏体为止。

2.2 显微组织观察与分析

图 6 为激光表面重熔前后涂层形貌的低倍扫描电镜照片。由图 6 可以看出, 激光重熔前涂层中存在着大量的气孔, 组织疏松; 而激光重熔后的涂层

组织致密, 气孔极少。此外, 仔细观察还可发现, 激光重熔后的涂层厚度较激光重熔前涂层厚度减小, 这是由于重熔后涂层中气孔大量减少, 组织均匀、致密的缘故。

图 7 是图 6(a) 的进一步放大照片。从照片中可以看到, 热喷涂铝涂层是由无数变形粒子相互交错、堆叠在一起的层状结构。整个喷涂层由变形的粒子和气孔组成。

图 8 为激光重熔后涂层形貌(图 6(b)) 的高倍扫描电镜照片。由图可见, 激光重熔层明显存在二个区域, 即从左到右分别为熔化区和结合区。熔化

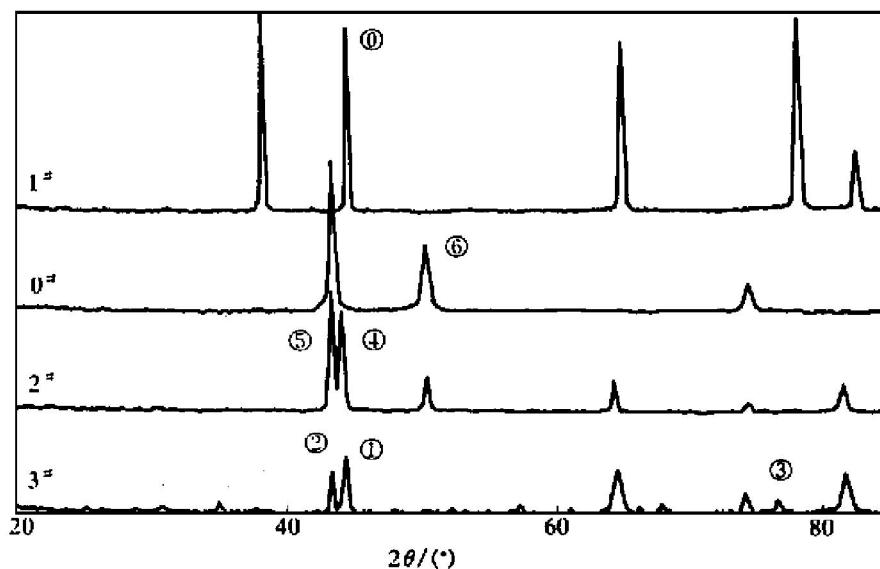


图 5 X 射线衍射对比图样

Fig. 5 Comparison of X-ray diffraction pattern

⊙—Al; ①—AlFe(Ni, Cr); ②—CrFeNi; ③— α -Al₂O₃; ④—AlFe; ⑤—FeNi; ⑥—CrFeNi

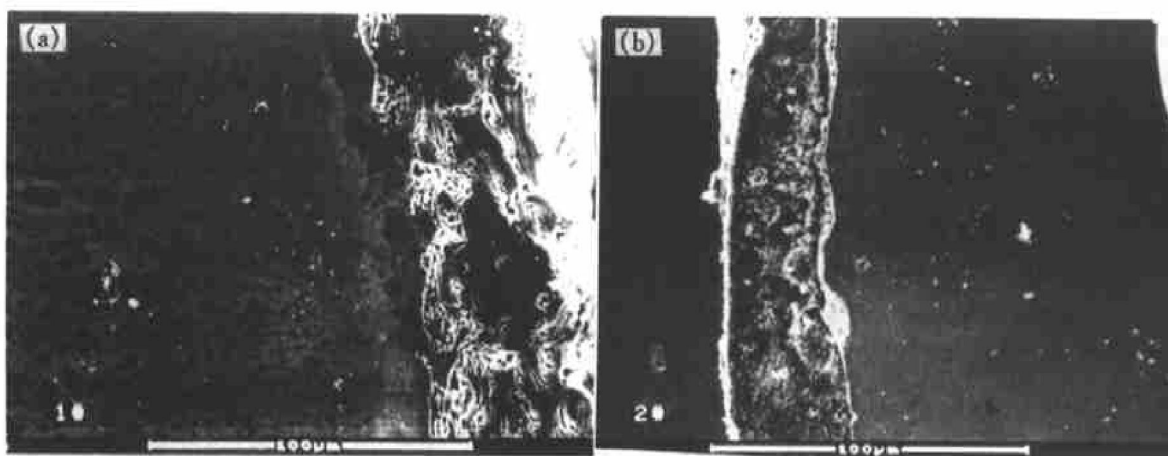


图 6 激光表面重熔前后涂层形貌的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM micrographs of coatings

(a) —Before laser remelting; (b) —After laser remelting

区彻底消除了激光重熔前的层状组织特征而表现为较致密和较均匀。结合区表现为一条白亮层，位于熔化区和基体之间，它是激光快速加热形成的熔池底部冷却后形成的组织。一般认为，涂层熔化的同时，基材也有一薄层熔化，形成激光熔池。当激光束移去后，熔池底部的液相合金迅速冷却发生凝固。在刚凝固时，液-固界面液相一侧存在很大的正温度梯度，因此液-固界面向前推进速度缓慢，界面稳定因子 G/R (G 为温度梯度， R 为晶体长大速度) 很大，几乎不存在成分过冷，故呈平界面方式凝固，形成一定宽度的薄带，即白亮层，它的存在，标志着涂覆层与基体达到了良好的冶金结合。

2.3 激光表面重熔对热喷涂铝涂层阻氢性能的影响

定义阻氢效率为：

$$\eta = (c_0 - c_H) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 c_0 为无涂层试样热充氢后的氢含量， c_H 为有涂层试样热充氢后的氢含量。

表 2 为不同激光表面重熔处理工艺参数下试样的阻氢性能。由表 2 可见，激光表面重熔对热喷涂铝涂层试样的阻氢性能有明显的改善，且各种激光表面重熔工艺处理试样的阻氢效率均有不同程度的提高。

2.4 热喷涂铝涂层加激光重熔改善不锈钢阻氢性能的机理

上述结果表明，热喷涂铝涂层加激光表面重熔处理的确能够改善 Fe-31Ni-15Cr 奥氏体不锈钢表面的阻氢性能。关于其机理，作者认为：首先，氢

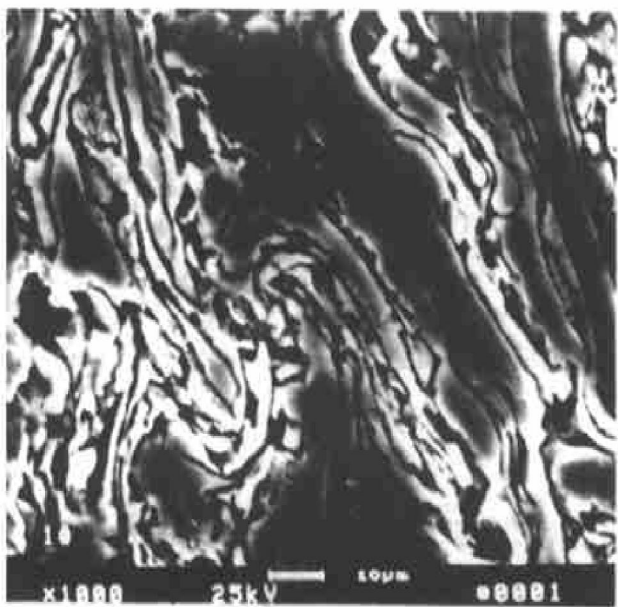


图 7 热喷涂铝涂层形貌的高倍扫描电镜照片

Fig. 7 SEM micrograph of thermally sprayed Al coatings

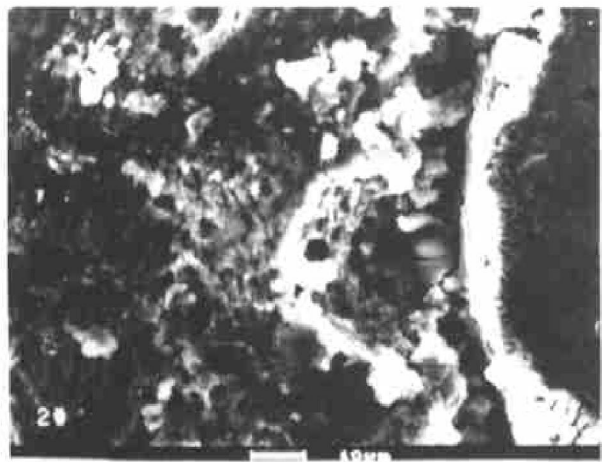


图 8 激光重熔后涂层形貌的高倍扫描电镜照片

Fig. 8 SEM micrograph of laser remelted coatings

表 2 不同激光表面重熔处理工艺参数下试样的阻氢性能

Table 2 Hydrogen permeation resistance under different laser remelting conditions

Specimen	Hydrogen content / 10 ⁻⁶	Efficiency of hydrogen permeation resistance/ %
Uncoated	39.5	-
Thermal spraying Al coating	37.7	4.6
Laser 1	35.4	10.4
Laser 2	34.5	12.6
Laser 3	37.2	5.8
Laser 4	36.7	7.1

在铝中的溶解度大大低于氢在铁中的溶解度, 因此不锈钢表面热喷涂铝涂层后其阻氢性能得到提高; 其次, 激光表面重熔后消除了铝涂层中热喷涂时形成的大量气孔等缺陷而较为致密, 从而其阻氢性能

进一步改善。然而, 不同的激光重熔工艺具有不同的阻氢效率, 这表明存在着最佳工艺的优化问题。有关这一点, 尚有待进一步的研究。

3 结论

- 1) 激光表面重熔后涂层中的主要相组成有 AlFe(Ni, Cr) 固溶体、CrFeNi 奥氏体、AlFe 和 FeNi 及 α -Al₂O₃ 相。
- 2) 激光表面重熔消除了热喷涂涂层中大量的气孔。
- 3) 在熔化区与基体之间存在一结合区(白亮层), 充分说明激光重熔后涂层与基体实现了良好的冶金结合。
- 4) 激光表面重熔对改善 Fe-31Ni-15Cr 奥氏体不锈钢表面热喷涂铝涂层的阻氢性能有明显的作

REFERENCES

[1] PAN Qing-yue(潘清跃), HUANG Wei-dong(黄卫东), SONG Ren-guo(宋仁国), et al. The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 102: 245~ 255.

[2] Khor K A, Vreeling A, Dong Z L, et al. Laser treatment of plasma sprayed HA coatings [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A266: 1~ 7.

[3] Lim Y S, Suh J H, Kuk I H, et al. Microscopic investigation of sensitized Ni-base alloy 600 after laser surface melting [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1997, 28A: 1223~ 1231.

[4] Tjong S C and Tsang H C. Laser surface melting of an austenitic Fe-26Mn-7Al-0.9C alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 57: 139~ 144.

[5] PAN Qing-yue(潘清跃), HUANG Wei-dong(黄卫东), LI Yan-min(李延民), et al. 不锈钢激光表面熔凝处理的组织特征 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1996, 32(7): 718~ 722.

[6] LI Qiang(李强), LEI Ting-quan(雷廷权), WANG Fu-chi(王富耻), et al. 激光熔覆 TiC 颗粒增强 Ni-Cr-B-Si-C 合金复合涂层的微观组织 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 420~ 426.

[7] LIANG Gong-ying(梁工英), LI Cheng-lao(李成劳), SU Jun-yi(苏俊义), et al. 铝合金激光熔覆处理等离子涂层的显微组织 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 28~

- 32.
- [8] LI Qiang(李强), WANG Fuchi(王富耻), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金的组织及其摩擦磨损特性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8 (2): 201~ 205.
- [9] Ramous E. A note on rapid surface melting by laser [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 57: 1 ~ 3.
- [10] Rao D R K, Venkataraman B, Asundi M K, et al. The effect of laser surface melting on the erosion behavior of a low alloy steel [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 58: 85~ 92.
- [11] Escudero M L and Bello J M. Laser surface treatment and corrosion behavior of martensitic stainless AISI 420 steel [J]. Materials Science and Engineering, 1992, A158: 227~ 233.
- [12] ZHU Jing-pu(朱荆璞). Surface Strengthening Technique of Metals(金属表面强化技术) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989: 175.

Effects of laser surface remelting on microstructure and hydrogen permeation resistance of thermal spraying aluminum coatings

SONG Ren-guo¹, HE Wang-zhao¹, HUANG Wei-dong², PAN Qing-yue², ZHOU Yao-he²

1. Center of Materials Physics and Chemistry, College of Science,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern
Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China

Abstract: The effects of laser surface remelting on the microstructure and hydrogen permeation resistance of thermal spraying aluminum coatings on the surface of austenitic stainless steel was studied by using XRD, SEM and thermal hydrogen-charging. The results indicate that the microstructure of laser remelted coating is both homogeneous and dense, the main phases of laser remelted coating are AlFe(Ni, Cr), CrFeNi and so on. Also metallurgical bond between coating and base metal has been formed. Moreover, the hydrogen permeation resistance of aluminum coatings was improved to a certain extent after laser remelting.

Key words: laser surface remelting; microstructure; hydrogen permeation resistance

(编辑 何学锋)