激光熔覆改性铁基合金涂层的硬度和耐磨性能研究

夏春阳,王旭,章德铭

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160; 2. 北矿新材科技有限公司, 北京 102206)

摘要:为提高石油钻井行业中工件表面涂层的硬度和耐磨性,提升工件使用寿命,本文设计开发了含Cr、V元素的三种铁基激光粉末,通过激光熔覆加工工艺进行涂层制备,对铁基激光涂层的物相、硬度和摩擦磨损性能检测,成功开发了硬度高达 60 HRC,摩擦系数为 0.6094,15 分钟 50N 载荷条件下磨损量仅为 0.0007 g 的高耐磨铁基激光熔覆涂层,满足石油钻井行业对于高硬度、高耐磨、长寿命的涂层需求。

关键词:激光熔覆;铁基合金涂层;硬度;耐磨

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)06-0011-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.011

Research on Hardness and Wear Resistance of Laser Cladding Modified Fe-based Alloy Coating

Chunyang Xia, Xu Wang, Deming Zhang

(1.BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;

2.BGRIMM Advanced Materials Science & Technology Co.Ltd., Beijing 102206)

Abstract: In order to improve the hardness and wear resistance of the surface of components in the oil-drilling industry and increase the service life of the components, three iron-based laser powders containing Cr and V elements are designed and developed. The coating is prepared by laser cladding processing technology. The phase, hardness and friction and wear properties of the iron-based laser coating are tested, and the hardness is up to 60 HRC, a friction coefficient of 0.6094, and a wear volume of 0.0007 g under a load of 50N in 15 minutes. A high wear-resistant iron-based laser coating was developed that could meet the demands of the oil drilling industry for coatings with high hardness, high wear resistance and long life.

Key words: Laser cladding; Iron-based alloy coating; Hardness; Wear-resistant

0引言

近年来,随着人类科技水平的逐步发展,工业化加工手段也逐年增多完善。随着国家的大力扶持和积极号召,"修复再制造"理念已经赋予表面工程科学新的科学含义。激光熔覆技术作为

表面工程学中的重要组成部分,也展现出不俗的 发展潜能。

激光熔覆技术,是利用高能激光束为热源将原料粉末快速熔化、在基材上进行铺展凝固并形成冶金结合涂层的一种材料表面改性工艺。激光熔覆技术可以有效增强材料表面的诸多性能,包

括硬度、抗氧化、耐磨减摩、耐高温、耐酸蚀等[1]。 与传统的热喷涂表面加工技术相比,激光熔覆技 术的优势更加突出[2-3]。首先,激光熔覆的涂层材 料选择范围广泛,包括铁基、钴基、镍基等合金粉, 以及部分含碳化钨类金属陶瓷,涂层材料的设计 体系灵活;其次,激光熔覆涂层与基底材料之间 的结合力属于冶金结合,结合强度远远优于热喷 涂涂层与基底间的机械结合力;最后,激光熔覆 加工过程的升温和冷却速率快,基体材料受热时 间短,有利于减少涂层产生内应力,防止涂层开裂, 进一步提升涂层的性能。

因此,激光熔覆技术一问世便受到了研究人 员的重视。近年来,除了激光熔覆工艺自身的开 发改进[47],激光熔覆材料体系的选择也是另一个 影响激光熔覆层性能的重要因素。在众多行业应 用需求的材料体系中,铁基材料以其低廉的成本, 优异的力学性能广受关注。经历了几十年的发展, 石油钻井行业对于铁基合金涂层硬度和耐磨性提 出了更高的要求。利用添加合金元素的方法,可 以调整原料粉的成分,通过原位法在涂层中直接 生成硬质相,是提高涂层硬度和耐磨性的一种高 效便捷的方法。而近些年,基于添加合金元素法 对涂层硬度和耐磨性优化的研究进展缓慢。硬度 性能方面, Wang 等 [8] 研究了 Cr₃C₂ 对 316L 奥氏 体铁基涂层的影响,通过逐步增加Cr₃C₂的含量, 熔覆层的显微硬度由 $390HV_{0.3}$ 提高至 $488HV_{0.3}$ (等价于 48HRC)。朱红梅^[9] 等人研究发现, 在合适激光熔覆工艺条件下,元素 V 的含量设计 在 5% 可以有效提升涂层的耐磨性,同时保证涂 层硬度的可靠性。Zhang 等 [10] 探索了添加不同 VC 含量对激光熔覆 420MSS 涂层组织性能的影 响,发现10wt.%VC比例的加入,熔覆层的显微 硬度可从 535.2 HV₀, 提升至 626.5 HV₀, (等价于 57HRC)。耐磨性能方面,发现元素 Cr 的过量加 入反而不利于涂层耐磨性能的提升。

基于这种实际需求,为了综合涂层的硬度和 耐磨性能,本文开发了三种不同含量 Cr、V 成 分的改良铁基激光粉,通过合适的激光熔覆工艺 进行加工,以满足石油钻井行业实际工况的高硬 度和耐磨性要求,最终成功制备了涂层硬度可达 60HRC,摩擦系数为 0.6094, 15 分钟 50N 载荷条 件下磨损量仅为0.0007g的高耐磨铁基激光涂层。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本实验选用 45 号钢作为基体材料,基体尺寸 为 φ60 mm × 10 mm , 并对基体上下表面进行磨加 工,备用。

根据前人的研究经验[9,10],本实验通过改变 原料中 Cr、V 元素的含量,研究其对涂层硬度和 耐磨性能的影响。因此,本实验设计开发研制出 三种不同 Cr、V 成分的铁基激光粉 1、2、3。铁 基激光粉末 1 中 Cr 的含量为 18%, 不添加 V;铁 基激光粉末 2 在 Cr 的含量为 18% ,添加 $6\%V^{[9]}$, 铁基激光粉末3添加6%V,Cr的含量降低到 $5\%^{[10]}$, 以提高涂层的硬度和耐磨性。通过三种不同 Cr、 V 元素的成分设计,比较适量 Cr 和 V 元素的添 加对铁基涂层硬度与耐磨性的综合影响。通过 Mastersizer 2000E 型激光粒度仪和 ICP-OES 5100 等离子体发射光谱仪分别进行粒度和成分检测, 结果见表 1 和表 2。

表 1 三种铁基激光粉的粒度检测 (µm) Table 1 Particle size detection of three iron-based laser powders (µm)

67.1h		粒度				
名称	D 10%	D 50%	D 90%	D [4,3]		
粉末 1	71.7	104	148	107		
粉末 2	72.5	99.4	140	102.9		
粉末 3	77.4	116	172	121		

表 2 三种铁基激光粉的成分实测 (wt.%)

Table 2 Composition of three iron-based laser powders (wt.%)

名称	化学成分					
	Fe	Cr	Ni	V	Mo	Others
粉末 1	78.50	17.30	1.70	0	1.26	1.24
粉末 2	73.26	17.53	1.87	6.09	1.24	0.01
粉末3	85.31	4.65	1.82	5.92	1.13	1.17

1.2 实验方法及检测手段

准备阶段,三种原料粉在80 下烘干2h,并通过球磨机分别混合2h,确保原料粉的均匀性。 并对基底材料进行喷砂、脱脂和清洁处理。

本实验采用 GTV MF-LC 2000 型激光熔覆系

统进行涂层制备。激光光斑直径为 3 mm ,在惰性 气体 N_2 保护气氛下,三根送粉管平行送粉,六道 搭接方法来进行三种铁基激光粉的熔覆实验。利用表 3 中的激光工艺参数进行涂层加工。

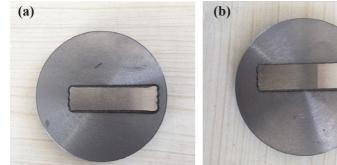
表 3 激光熔覆工艺参数选择 Table 3 Selection of laser cladding process parameters

型号	激光功率 (W)	送粉量 (g/min)	线速度 (mm/s)	扫描间距 (mm)	搭接率 (%)
GTV MF-LC 2000	1550	20	600	2	67%

对激光熔覆后的铁基合金涂层分别进行表面磨加工,并将抛光后的表面制成了金相样,利用日立 SU5000 扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层表面进行观察,利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相检测,并利用 HLM-100 型里氏硬度计检测涂层硬度,利用 Bruker 高温摩擦磨损测试仪检测涂层的耐磨性能。

2 实验结果和分析

2.1 表面形貌和物相检测



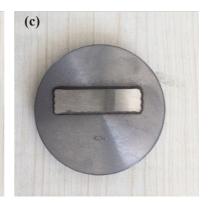


图 1 三种铁基合金涂层平面磨后的实物图:(a)涂层 1;(b)涂层 2;(c)涂层 3

Fig. 1 Real figure of three iron-based alloy coatings after surface grinding: (a) coating 1; (b) coating 2; (c) coating 3

如图 1 所示,激光熔覆后的三种铁基合金涂层经平面磨后的实拍图。可以看出,平磨后的涂层表面光滑且无明显微裂纹出现,表明开发的铁基激光粉与激光熔覆工艺匹配度良好,也表明铁基激光熔覆粉末的开发过程具备可靠性和合理性。

利用 SEM 对三种铁基合金涂层的表面微观形 貌进行观察,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,三种铁基涂层表面整体平整,相分布较为均匀,无裂纹出现。三种涂层中均匀分布硬质相,其中涂层 3 中的硬质相含量明显要多于前两种涂

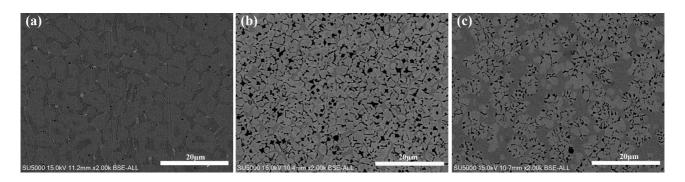


图 2 扫描电镜下三种铁基合金涂层的表面微观形貌:(a) 涂层 1; (b) 涂层 2; (c) 涂层 3 Fig. 2 SEM of three iron-based alloy surface coatings microstructure: (a) coating 1; (b) coating 2; (c) coating 3

层中的硬质相。从 SEM 图中看,涂层 1 存在极少量的孔隙,熔覆效果较好。涂层 2 和涂层 3 均存在明显的均匀分布的孔隙,且涂层 2 中的孔隙明显多于涂层 3,表明涂层 2 的熔覆效果不如涂层 3的熔覆效果。

同时,对三种涂层的物相进行了 XRD 分析, 并采用 MDI jade 6.5 对检测结果进行分析,分析 结果见图 3。根据 XRD 的结果分析,涂层 1、涂层 2 和涂层 3 的主要相均为 α -Fe,随着元素 V 的加入,导致 α -Fe 的峰位产生偏移。硬质相部分,涂层 2 和涂层 3 均以 V_xC_y 类硬质相为主。因粉末中 Cr,V 的含量差异,导致二者涂层成分含量的差异。

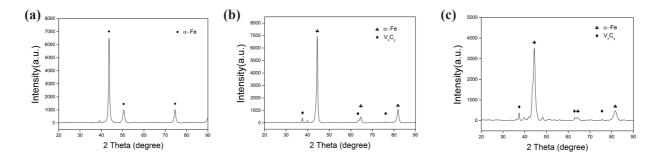


图 3 XRD 图谱分析三种铁基合金涂层的物相:(a) 涂层 1;(b) 涂层 2;(c) 涂层 3 Fig. 3 XRD pattern analysis of the phases of three iron-based alloy coatings: (a) coating 1; (b) coating 2; (c) coating 3

2.2 硬度

采用 HLM-100 型里氏硬度计对三种涂层表面进行硬度检测,等距随机选取 5 点进行检测,通过均值法,对三种涂层的硬度进行测试并取均值,结果见表 4。可以看出,涂层 1 和 2 的洛氏硬度均在 40~50 之间,而涂层 3 的洛氏硬度在达到了60 以上。硬度测量结果表明,涂层 3 的硬度远远优于前两种涂层,达到了高硬度涂层的指标要求。

结合检测分析,涂层 1 的硬度在 47 左右。其次,涂层 2 和涂层 3 均有 V 元素的加入,但涂层 2 硬度不升反降,涂层 3 的硬度却得到提高,可能原因为涂层 2 中存在大量的孔隙,虽然有硬质相产生,但涂层硬度依然下降。涂层 3 中低 Cr 含量,低空隙以及硬质相 V_xC_y 的存在,进一步提高了涂层的硬度。

表 4 三种激光熔覆涂层的洛氏硬度
Table 4 Rockwell hardness of three kinds of laser cladding coatings

名称 名称	涂层硬度 (HRC)					
	1	2	3	4	5	平均值
涂层 1	45.8	45.7	50.3	44.7	47.0	46.9
涂层 2	43.0	39.2	39.2	39.8	40.8	40.4
涂层 3	60.9	62.7	63.7	60.5	61.5	61.9

2.3 耐磨性

采用 Bruker 高温摩擦磨损测试仪,对三种涂层的耐磨性能和磨损量进行测试。线性摩擦磨损方式,对滑动摩擦系数进行检测。具体检测条件为,采用直径 7.8~8.2mm 的对磨钢球,z 轴方向载荷 50N,时间为 15 分钟。测试结果见图 4 和图 5。图 4 中可以看出,涂层与对磨钢球的对磨期开始阶段,3 种涂层均呈现相同的规律性。随着对磨

钢球与涂层的接触面积增加,摩擦系数也线性增加,很快达到稳定期。图 5 中可以看出,3 种涂层的摩擦系数分别为 0.5292、0.5541、0.6094。磨损量测试显示,3 种涂层在线性摩擦磨损测试后,磨损损失质量分别为 0.0013g、0.0011g、0.0007g。结果表明,对于摩擦系数和磨损量,开发的三种涂层呈现出线性规律变化。摩擦系数方面,涂层1、涂层 2 和涂层 3 的摩擦系数逐渐提高,而对于

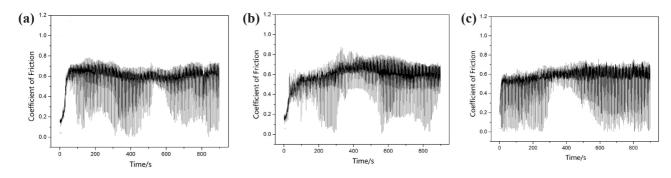


图 4 三种涂层摩擦系数与时间关系曲线: (a) 涂层 1; (b) 涂层 2; (c) 涂层 3 Fig. 4 Curves of friction coefficient and time of four coatings: (a) coating 1; (b) coating 2; (c) coating 3

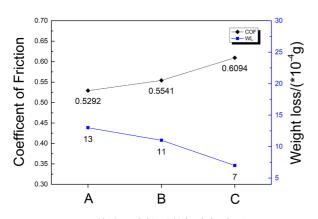


图 5 三种涂层摩擦系数与磨损失重: (A:涂层1,B:涂层2,C:涂层3)

Fig. 5 Friction coefficient and weight loss of the three coatings: (A: coating 1, B: coating 2, C: coating 3)

磨损量,三者的磨损量变化正好呈相反趋势,逐渐降低。分析可能原因,是涂层中生成的高硬度的陶瓷颗粒起到了部分支撑作用,为涂层整体耐磨性的带来了提升,综合测试结果表明涂层3具有最佳的耐磨性能。

3 结论

通过添加合金元素的方法,本文开发三种改良铁基激光粉末,并结合激光熔覆手段进行铁基涂层制备,并进行相关的性能检测,得到以下结论:

(下转46页)

3 结论

- (1) 化学包覆前对石墨原料进行热处理表面改性可以改善镍包石墨粉末的包覆效果。热处理工艺为 500 保温 2h 时,镍包石墨粉末包覆效果最好,具有最佳的物理性能,流动性为 71.13s/50g,松装密度为 1.33 g/cm³。
- (2) 将石墨原料在 500 保温 2h 热处理后, 并在化学包覆反应溶液中加入醇类表面活性剂, 可大大改善石墨的表面活性,显著提高镍包石墨 粉末的包覆率。

参考文献

- [1] 易茂中,何家文.可磨耗封严涂层粉料、喷涂工艺及基本性能的研究[J].粉末冶金技术,1999,17(1):29-35.
- [2] 邓世勋 . 高性能陶瓷涂层 [M]. 北京 : 化学工业出版社 , 2004: 208-209.

- [3] 杨晓剑, 田烨, 黄新春, 等. 火焰喷涂镍/石墨可磨耗封严涂层的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008 年增刊, 92-94.
- [4] 梁焕珍, 毛铭华, 张荣源. 水热加压氢还原制取镍包石墨 [J]. 化工冶金, 1996,(2): 111-116.
- [5] 李锐星, 梁焕珍, 喻克宁, 等. 制备细镍包石墨粉末的 动力学 [J]. 2002(5):37-39,42.
- [6] 孙忠武,白凤海,张彦飞.火焰喷涂镍石墨封严涂层技术研究[J].黑龙江科技信息,2016,(1):73.
- [7] 陈烨, 刘伟, 杜令忠,等.镍包石墨(Ni/C)微颗粒镍镀层的均匀性[J].过程工程学报,2009,9(2):293-299.
- [8] 张青潜,崔云涛,王敏,等.水热氢还原制备高包覆率 镍包石墨、1,有色金属工程,2014,4(2):22-25.
- [9] 徐露露, 甘雪萍, 袁铁锤, 等. 化学镀法制备镍包石墨复合粉末[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(5): 710-715.
- [10] 罗虞霞, 彭浩然, 鲍君峰. 机械化处理对镍包石墨包覆效果的影响[J]. 热喷涂技术, 2018, 10(1): 48-54.

(上接70页)

- (1) SEM 和 XRD 检测表明,制备的三种改良 铁基激光涂层表面整体平整,相分布较为均匀,与基底的相容性较好,无裂纹出现,形成的硬质相主体为 V_xC_v 。
- (2) 涂层硬度和耐磨性能检测结果表明,本文成功制备了涂层硬度超过 60 HRC,摩擦系数为 0.6094、15 分钟 50N 载荷下磨损量仅为 0.0007 g 的高耐磨铁基激光涂层。

添加合金元素改良的铁基激光粉与传统铁基 激光粉对比,实现了在不牺牲磨损失重的前提下, 大幅度提升了涂层的硬度,满足石油钻井行业对 于高硬、耐磨涂层的需求,并为今后该方向的粉 末成分设计和涂层制备提供部分参考依据。

参考文献

- [1] 张艺, 马志凯, 孙铂, 等. 激光熔覆材料的研究现状及发展 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(14): 40-44.
- [2] 关振中 .激光加工工艺手册[M] .北京:中国计量出版社 , 2007.
- [3] Afzal M, Khan A Nusair, Ben Mahmud T. Effect of laser

- melting on plasma sprayed WC-12wt%Co coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 22-30.
- [4] 张跃楠, 汤文博, 黎文强, 等. 液压支架立柱激光熔覆 铁基合金涂层的研究 [J]. 煤炭技术, 2020, 39(1): 174-176.
- [5] Shayanfar P , Daneshmanesh H , Janghorban K. Parameters Optimization for Laser Cladding of Inconel 625 on ASTM A592 Steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4):8258-8265.
- [6] 于天彪, 韩继标, 乔若真, 等. 工艺参数对铁基和镍基粉末涂层性能的影响 [J]. 激光与红外, 2019, 049(007):801-807.
- [7] 邓居军, 刘政, 朱涛. 激光熔覆铁基涂层工艺参数的研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(3): 51-55, 60.
- [8] Wang S, Zhang S, Zhang C H, et al. Effect of Cr3C2 Content on 316L Stainless Steel Fabricated by Laser Melting Deposition[J]. Vacuum, 2018, 147: 92-98.
- [9] 朱红梅, 胡际鹏, 李柏春, 等. 铁基材料表面激光熔覆不锈钢涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 3: 74-84.
- [10] Zhang Z, Yu T, Kovacevic R. Erosion and Corrosion Resistance of Laser Cladded AISI 420 Stainless Steel Reinforced with VC[J]. Applied Surface Science, 2017, 410: 225-240.