



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112368100 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 201980044538.3

(22) 申请日 2019.06.25

(30) 优先权数据

18181115.9 2018.07.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/066834 2019.06.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/007652 EN 2020.01.09

(71) 申请人 霍加纳斯股份有限公司

地址 瑞典霍加纳斯

(72) 发明人 B·马若里 R·弗吕克霍尔姆

S·本特松 K·弗里斯克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51) Int.Cl.

B23K 9/04 (2006.01)

B23K 10/02 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/08 (2006.01)

C22C 38/12 (2006.01)

B23K 26/342 (2006.01)

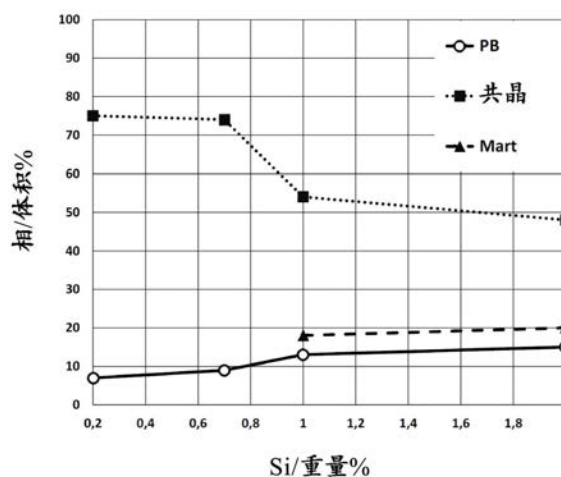
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

包含镍的耐磨铁基合金组合物

(57) 摘要

本发明在一个方面中涉及一种铁基合金组合物,其包含:硼(B):1.6-2.4重量%;碳(C):1.7-3.0重量%;钼(Mo):16.0-19.5重量%;镍(Ni):3.5-6.5重量%;锰(Mn):低于0.8重量%;硅(Si):0.2-3.0重量%;钒(V):10.8-13.2重量%;和余量铁(Fe)。在另一个方面中,本发明涉及包含基体部分和结合到基体部分上的硬面涂层的物品,其中使用所述铁基合金组合物通过堆焊法制造硬面涂层。



1. 一种铁基合金组合物,其包含

硼(B): 1.6-2.4 重量%;

碳(C): 1.7-3.0 重量%;

钼(Mo): 16.0-19.5 重量%;

镍(Ni): 3.5-6.5 重量%;

锰(Mn): 低于 0.8 重量%;

硅(Si): 0.2-3.0 重量%;

钒(V): 10.8-13.2 重量%;

和余量铁(Fe)。

2. 根据权利要求1的铁基合金组合物,其中硅的量为0.3-2.0重量%。

3. 根据权利要求1或2的铁基合金组合物,其中硼的量为1.8-2.3重量%。

4. 根据权利要求1至3任一项的铁基合金组合物,其中镍的量为4.2-6.1重量%。

5. 根据权利要求1至4任一项的铁基合金组合物,其中所述铁基合金组合物中的杂质总量低于1重量%。

6. 根据权利要求1至5任一项的铁基合金组合物,其中所述合金组合物是粉末组合物。

7. 根据权利要求6的铁基合金组合物,其中所述粉末组合物的至少95重量%具有最多300 μm 、或最多250 μm 、或最多200 μm 、或最多150 μm 的粒度,和/或其中所述粉末组合物的至少95重量%具有至少5 μm 、或至少10 μm 、或至少20 μm 、或至少30 μm 、或至少40 μm 、或至少50 μm 的粒度。

8. 一种物品,其包含基体部分和结合到基体部分上的涂层,其中使用根据权利要求1至7任一项的铁基合金组合物作为涂层材料制造所述涂层。

9. 根据权利要求8的物品,其中通过堆焊法,如等离子转移弧(PTA)焊接法或激光熔覆法施加所述涂层。

10. 根据权利要求8至9任一项的物品,其中基体材料稀释低于20%或低于15%、低于10%或低于5%或低于1%。

11. 根据权利要求8至10任一项的物品,其中所述涂层具有至少60、至少63或至少65的Rockwell硬度HRC。

12. 根据权利要求8至11任一项的物品,其中所述涂层具有低于15 mm^3 、低于12 mm^3 或低于10 mm^3 的如根据ASTM G65程序A测定的耐磨料磨损性。

13. 根据权利要求8至12任一项的物品,其中所述涂层具有在25J的每击冲击能量下大于1击、在20J的每击冲击能量下大于5击、在10J的每击冲击能量下大于15击的如根据球冲击磨损测试方法测定的冲击磨损。

14. 根据权利要求8至13任一项的物品,其中所述涂层具有包含一次硼化物和共晶基质材料的微结构,其中按体积计的一次硼化物的量与按体积计的共晶基质的量的比率低于0.3,或低于0.25。

15. 对基体进行硬面处理的方法,所述方法包含步骤:

-提供基体;

-使用根据权利要求1至7任一项的铁基合金组合物作为涂层材料在基体上施加涂层。

16. 根据权利要求15的方法,其中通过堆焊法,如等离子转移弧焊接法或激光熔覆法施加所述涂层。

包含镍的耐磨铁基合金组合物

[0001] 本发明在一个方面中涉及用于硬面 (hardfacing) 应用的铁基合金组合物。在另一个方面中,本发明涉及由铁基合金组合物制成的硬面涂层。在再一个方面中,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料对物品进行硬面处理的方法。此外,在一个方面中,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料通过堆焊进行硬面处理。在一个特定方面中,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料通过激光熔覆进行硬面处理。在另一特定方面中,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料通过等离子弧转移 (PTA) 焊接进行硬面处理。

[0002] 发明背景

[0003] 硬面技术是一种通过为物品的最暴露部分提供耐磨涂层而延长意图在非常苛刻的操作条件下使用的工具和其它部件的寿命的冶金技术。例如,该涂层可在新部件的生产中作为保护层施加到所选表面区域,或可在修补过程中施加以修复磨损表面。通常,硬面涂层作为冶金结合到物品的基体部分上的堆焊层施加。

[0004] 硬面材料是通常为特定应用设计以对劣化机制,如磨料磨损、冲击磨损和侵蚀提供防护的多元合金。典型应用可包括,但不限于,油气钻探、采矿、水泥生产、农业和土方机械、模制工具和用于例如航空航天和发电的涡轮组件。但是,许多表现最好的已知硬面材料具有几个缺点,包括高成本、环境影响和在联合磨损情形下非常有限的耐受性,在联合磨损情形中,不同类型的磨损机制在现实操作条件下联合促成物品的劣化。

[0005] 存在用于将硬面涂层施加到基体上的不同技术。这方面的挑战之一在于各技术具有工艺类型特有的特征,其影响所得涂层的性质和因此实际实现的耐磨性。例如,激光熔覆法与其它类型的堆焊技术相比具有快速施加且热影响区相对较小和基体稀释度低的优点。但是,这些特征与焊接熔池 (welding melt pool) 的相对快速冷却速率相关联,并导致在涂层中形成裂纹和/或孔隙的倾向提高。与例如使用较慢的等离子转移弧 (PTA) 焊接技术的方法相比,形成裂纹和孔隙的倾向提高可能导致过度磨损。另一方面,PTA技术可能导致较大的热影响区、提高的来自基体的稀释和涂布部件的变形风险。因此,需要容易适应特定的硬面技术或甚至为其优化的合金组合物以实现具有显著降低的孔隙和裂纹形成倾向的涂层,最优选产生对磨料磨损和冲击磨损具有联合耐受性的无孔隙和裂纹的涂层。

[0006] 在发明人先前发表的研究中已经解决了上文提到的一些问题,参见例如:Maroli等人,“Effect of Type and Amount of Tungsten Carbides on the Abrasive Wear of Laser Cladded Nickel Based Coatings”,Int.Thermal Spray Conf.-ITSC 2015,Long Beach,CA,USA;Bengtsson等人,“New Hardfacing Material with High Impact Wear Resistance”,Int.Thermal Spray Conf.-ITSC 2016,Shanghai;Maroli等人,“Iron Based Hardfacing Alloys for Abrasive and Impact Wear”,Int.Thermal Spray Conf.-ITSC2017,Düsseldorf,Germany;和Maroli等人,“Cost Effective Iron Based Alloys for Abrasive Wear”Int.Thermal Spray Conf.-ITSC 2018,Orlando,USA。这些研究尤其提出量化某些铁基合金的性质的测量和它们在成本有效的硬面应用中的效用。另一些研究专注于完全避免铬作为硬面合金中的组分;参见例如Eibl,WO 2017/040775,其涉及

“Chromium Free and Low-Chromium Wear Resistant Alloys”。但是,甚至这些改进的合金组合物仍可能面对一些上文提到的限制。在一些应用中,例如一些类型的剪力筋、钢辊和成型模具的涂布,裂纹和孔隙是不可接受的。因此,仍然需要找到克服或改进至少一些上文提到的问题的替代方案,优选改进的硬面合金。

[0007] 还已经发现,在已知的硬面合金中表现最好的那些对焊接技术的选择和用于将硬面合金作为涂层施加到基体部分上的工艺参数相当敏感。同时,可得的硬面处理设备可决定加工类型,并且加工参数可能受到由具体的硬面处理任务的复杂度决定的外部限制。对变化的加工参数缺乏容忍度可能就在涂层的品质和耐磨性方面达到期望的结果而言对硬面处理法的设计提出另一个挑战。因此也希望提供能够应对这些因素并特别在联合磨损情形中仍提供高耐磨性的硬面合金和方法。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的第一个方面涉及一种铁基合金组合物,其包含:硼(B):1.6-2.4重量%;碳(C):1.7-3.0重量%;钼(Mo):16.0-19.5重量%;镍(Ni):3.5-6.5重量%;锰(Mn):低于0.8重量%;硅(Si):0.2-3.0重量%;钒(V):10.8-13.2重量%;和余量铁(Fe)。

[0010] 该铁基合金组合物用于借助已知的硬面技术对基体进行硬面处理,如使用例如等离子转移弧(PTA)焊接或激光熔覆技术的堆焊。该合金可以适合进给到所用硬面处理装置中并通过所用硬面处理装置加工成硬面涂层的任何形式提供。典型的基体是低合金钢材材料,如在任何上述应用领域中常用于工具的那些材料。

[0011] 该铁基合金组合物被设计为(a)容易焊接而几乎没有裂纹和没有有害孔隙,(b)提供高硬度,如高于60HRC,高耐磨料磨损性,如在ASTM G65程序A中低于15mm³和良好的耐冲击性,以及(c)用于稳定的微结构控制。

[0012] 借助在如本文中规定的范围内的Ni添加,该合金在熔覆操作中变得更容易施加。在太低的Ni含量下,该材料容易开裂,在太高的含量下,硬度降低。在建议的范围内,获得硬度和抗裂性的良好组合。为硬质相和共晶结构之间的平衡优化Si。实际上,本发明的一个特定优点在于认识到Si可以惊人高效和可靠的方式用于控制硼化物的形成。设定上限以确保充分形成共晶结构,这对足够的硬度和耐磨性而言是必要的。

[0013] 在为镍和硅含量选择的特定范围内联合添加镍和硅的优点包括如在对使用根据本发明的实施方案的铁基合金组合物制成的硬面涂层样品的硬度、耐磨料磨损性、耐冲击磨损性、孔隙形成、开裂倾向等的分析中所见,由于在不同类型的磨损机制以及涂层质量发挥作用时惊人有效的联合耐磨性,与已知的硬面合金相比涂层体系的通用性改进。显然,Si的添加协同增强Ni添加的作用,并尤其提供与已知组合物相比增强的磨损相关的涂层性质的可调整性(tunability)。在根据如本文中公开的本发明的实施方案的Ni和Si含量范围内观察到惊人简单的调整机制,由此提供惊人有效的涂层性质控制。例如,这种调整机制能使涂层合金体系良好受控地适应在给定应用中使用的特定涂布方法的具体要求,而不损害这样的涂层在联合磨损机制情形中的总体耐磨性能。这允许本领域技术人员使用所公开的涂层合金体系根据所需耐磨性设计涂层合金组成,例如通过在给定范围内设定所需Ni含量并在给定的Ni含量下仅改变Si含量以针对给定应用的联合磨损情形优化Si含量。例如,可在较低Si含量下为最大硬度和耐磨料磨损性优化该涂层。或者,为具体应用设计涂层的本领域技术人员可在加工过程中具有高熔池冷却速率(如与典型激光熔覆法中遇到的那些相当

的冷却速率)的某些涂布法中提高Si含量以显著降低裂纹形成倾向。与已知组合物相比,在通过激光熔覆制备硬面涂层时形成孔隙和裂纹的倾向的显著降低确实是联合添加Ni和Si的显著效果。这在如下文进一步详述的为镍含量和硅含量仔细选择的子范围组合内实现。

[0014] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,硅的量为0.3-2.0重量%。Si含量的这一范围以在宽范围内调整由该铁基合金组合物制成的硬面涂层的耐磨性和涂层质量性质的可能性支持良好的联合耐磨性(combined wear resistance)。

[0015] 大约0.2重量%、或至少0.3重量%、或至少0.4重量%或至少0.5重量%的最低Si含量有益于改进该合金材料在粉末生产中(特别是当使用雾化技术,如气体雾化或水雾化时)和在堆焊过程中的行为。

[0016] 有利地根据铁基合金组合物的一些实施方案,硅的量为1.8重量%或更低,优选1.5重量%或更低,或1重量%或更低。由此,实现对变化的Si含量的增强的调整响应,这能够良好地控制一方面极端硬度/磨料磨损性能和另一方面在良好硬度/磨料磨损性能下的裂纹形成倾向之间的折衷。例如,在某些方法中可通过降低Si含量到接近该范围的下端来提高硬度和/或磨料磨损性能,这以提高的裂纹形成倾向为代价。如果需要极端硬度和磨料磨损性能但裂纹形成倾向不是大问题,例如在PTA焊接(其传统上具有比例如典型的激光熔覆法大的加工点和通常较低的用于固化施加在基体上的熔融涂层材料的相关冷却速率)之类的硬面处理法中,这可能有用。

[0017] 如下文更详细论述,作为本发明的基础的重要概念依赖于对加工合金的微结构的分析。微结构分析揭示了本领域技术人员可利用本发明通过设定铁基合金组合物的镍含量并在仔细选择的范围内进一步加入硅而设计为特定应用优化的合金组成,其允许调整加工材料的微结构中的不同相的分布,从而实现联合耐磨性的所需性质,包括硬度、磨料磨损、冲击磨损和/或涂层质量(例如无裂纹/低孔隙率)的组合。尤其发现硅影响在添加了Ni的铁基合金中形成的一次硬质相粒子的量,更特别是一次硼化物粒子的量。发现用于调整合金性质的硅含量的特别有利的范围低于1.5重量%或低于1.4重量%或低于1.3重量%或低于1.2重量%或低于1.1重量%或低于1重量%,和高于0.2重量%或高于0.3重量%或高于0.4重量%或高于0.5重量%或高于0.6重量%。

[0018] 有利地根据铁基合金组合物的一些实施方案,硅的量为至少0.7重量%,优选至少1重量%、或至少1.2重量%、或至少1.5重量%或至少1.8重量%。较高Si含量的优点在于其与Ni的添加协同降低由铁基合金组合物制成的涂层中的裂纹和孔隙形成倾向,但仍产生对大多数硬面应用而言令人满意的耐磨值,包括磨料磨损、冲击磨损和/或硬度。这对快速堆焊法特别有用,其具有如传统上在激光熔覆应用中遇到的在加工点的高熔池冷却速率,特别是与快速扫描速率结合。

[0019] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,硼的量为1.8-2.3重量%。有利地根据一些实施方案,硼的量为1.8-2.2重量%。

[0020] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,镍的量为4.2-6.1重量%。有利地根据铁基合金组合物的一些实施方案,镍的量为至少4重量%、至少4.5重量%或至少5重量%。进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,镍的量为最多5.5重量%、最多6重量%或最多6.5重量%。此外,根据一些实施方案,镍的量在最低镍量和最高镍量的任何组合内,其中最低镍量为4重量%、4.5重量%和5重量%之一,且最高镍量为5.5重量%、6重量%和

6.5重量%之一。

[0021] 由此显著降低由铁基合金组合物制成的硬面涂层中的孔隙形成和/或开裂倾向而不过度损害其它耐磨性能参数,因此使得该合金通用于许多硬面应用,和用于比已知的硬面合金组合物更大量的不同硬面处理法。这实现了可靠的硬面处理法,具有稳定的加工结果,其也更耐受加工参数的有意或无意变化。当Ni含量的所选范围与符合上文提到的有利量,如至少0.7重量%,优选至少1重量%、至少1.3重量%或至少1.5重量%的Si的添加结合时,实现所有这些方面的协同改进。

[0022] 有利地根据铁基合金组合物的一些实施方案,碳的量为1.8-2.4重量%。减少碳量到所选范围降低了在室温下使加工合金的基质中的过量残留奥氏体稳定化的风险,同时确保对充分形成一次碳化物而言足够的最低碳量。由此更可靠地实现所需硬度和/或联合耐磨性。

[0023] 进一步根据一些实施方案,该铁基合金组合物包含杂质,其中铁基合金组合物中的杂质总量低于1重量%。当在工业规模下大批量生产合金时,杂质残留物通常不可避免,但铁基合金组合物中的杂质总量通常可保持在1重量%以下或甚至在0.5重量%以下。通常,杂质是除作为构成合金组合物的合金元素规定的那些外的其它组分。在本情况下,除合金元素B、C、Mo、Ni、Mn、Si、V和Fe外的任何元素被视为铁基合金组合物中的杂质。典型杂质包括N、O、S、Cu、Co的一种或多种。杂质的另一实例是Cr,其在如本文中公开的铁基合金组合物中可以最多0.3重量%的量存在于合金组合物中。杂质可以是不可避免的或有意添加的附加组分。杂质总量通常不超过上文提到的范围。

[0024] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,该合金组合物是粉末组合物。由此,该铁基合金组合物适用于粉末基硬面涂层技术。这包括例如与用于将硬面涂层施加到基体上的装置,如用于粉末基PTA堆焊或用于粉末基激光熔覆的装置的相容性。该粉末可以例如通过任何合适的已知技术,如通过气体雾化制备。可以使用本领域中已知的标准技术,如使用任何已知的合适筛分技术,根据与硬面处理设备的粉末进料系统相容的粒度的预定规格,制备指定粒度级分。

[0025] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,粉末组合物的至少95重量%具有最多300 μm 、或最多250 μm 、或最多200 μm 、或最多150 μm 的粒度,和/或其中粉末组合物的至少95重量%具有至少5 μm 、或至少10 μm 、或至少20 μm 、或至少30 μm 、或至少40 μm 、或至少50 μm 的粒度,即:根据一些实施方案,粉末组合物的至少95重量%具有最多300 μm 、或最多250 μm 、或最多200 μm 、或最多150 μm 的粒度;此外,根据一些实施方案,粉末组合物的至少95重量%具有至少5 μm 、或至少10 μm 、或至少20 μm 、或至少30 μm 、或至少40 μm 、或至少50 μm 的粒度;此外,根据一些实施方案,粉末组合物的至少95重量%具有在指定的最小粒度和指定的最大粒度的任何组合内的粒度,其中最小粒度为5 μm 、10 μm 、20 μm 、30 μm 、40 μm 和50 μm 之一,且其中最大粒度为150 μm 、200 μm 、250 μm 和300 μm 之一。如本文中规定的所有粒度通过根据如European Committee for Standardization (CEN) 在1993年4月2日批准的European Standard EN 24 497:1993的干筛法测定,其中EN 24 497:1993认同ISO 4497:1983。

[0026] 如上文提到,有利地使粒度级分与用于施加硬面涂层的涂布装置的粉末进料装置相容的规格相适应。

[0027] 用于粉末基硬面处理装置的适用性可进一步暗含不应超过的可能在指定粒度范

围的上限以上的总最大粒度,但若非如此至少95重量%落在指定粒度范围内。有利地根据铁基合金组合物的一些实施方案,所有粒子的至少97重量%或至少98重量%或至少99重量%或至少99.9重量%落在指定粒度范围内。不应超过的总最大粒度取决于所用的粉末进料装置/机构的实际规格,并可例如为最多350 μm 、最多300 μm 、最多250 μm 或最多大约200 μm 。可通过粉末制备领域中已知的任何合适的方法,如通过使用具有不同筛目大小的筛布筛分来制备粒度级分。如上文已经提到,如本申请中规定的所有粒度通过根据如European Committee for Standardization (CEN) 在1993年4月2日批准的European Standard EN 24 497:1993的干筛法测定,其中EN 24 497:1993认同ISO 4497:1983。

[0028] 本发明的另一个方面涉及使用本文中公开的任何合金组合物通过硬面技术,如堆焊制成的涂层。本发明的另一个方面涉及涂布物品,所述物品包含结合到其基体部分上的涂层,其中使用本文中公开的任何合金组合物通过硬面技术,如堆焊制成所述涂层。

[0029] 根据一些实施方案,物品包含基体部分和结合到基体部分上的涂层,其中使用根据本文中公开的任一实施方案的铁基合金组合物制造所述涂层。该涂层用于基体部分的硬面处理。优选通过堆焊法制造所述涂层。

[0030] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,通过堆焊法,如等离子转移弧 (PTA) 焊接法或激光熔覆法施加涂层。如上文提到,不同的硬面技术可能具有工艺类型特有的特征,其影响所得涂层的耐磨性质。根据本发明的实施方案的铁基合金组合物的一个特定优点在于适应特定的硬面技术或甚至为其优化。PTA焊接和激光熔覆技术都已证实特别适用于使用本发明的铁基合金组合物的实施方案形成硬面涂层,其中上文已论述了与PTA焊接结合使用或与激光熔覆结合使用的特别有利的各自范围。

[0031] 此外,上文提到的简单调整机制可有效地用于使涂层合金体系良好受控地适应所用的特定涂布方法的具体要求,而不必着手大量研究该合金中所含的许多附加组分的影响。例如,可在较低Si含量下为最大硬度和耐磨料磨损性优化该涂层,但在高冷却速率下可能具有形成孔隙或裂纹的倾向。这样的组合物与PTA焊接结合时最有用,其中上文论述了Ni含量和Si含量的相关有利范围。在上文也论述的另一实例中,为具体应用设计涂层的本领域技术人员可在涉及高冷却速率(如与典型激光熔覆法中遇到的那些相当的冷却速率)的某些涂布法中与Ni含量结合地提高Si含量以显著降低孔隙和裂纹形成倾向。这样的组合物在以激光熔覆为优选的工艺中最有用,其中上文也论述了Ni含量和Si含量的相关有利范围。

[0032] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,来自基体材料的稀释低于20%或低于15%、低于10%或低于5%或低于1%。

[0033] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,该涂层具有至少60、至少63或至少65的Rockwell硬度HRC。

[0034] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,该涂层具有低于15mm³、低于12mm³或低于10mm³的如根据ASTM G65程序A测定的耐磨料磨损性。

[0035] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,该涂层具有在25J的每击冲击能量下大于1击、在20J的每击冲击能量下大于5击、在10J的每击冲击能量下大于15击的如根据球冲击磨损测试方法测定的冲击磨损。

[0036] 进一步根据涂布物品的一些实施方案,该涂层具有包含一次硼化物和共晶基质材

料的微结构,其中按体积计的一次硼化物的量与按体积计的共晶基质材料的量的比率低于0.3,或低于0.25。进一步根据涂布物品的一些实施方案,该涂层具有包含一次硼化物和共晶基质材料的微结构,其中按体积计的一次硼化物的量与按体积计的共晶基质材料的量的比率为至少0.01或至少0.03。

[0037] 如上文提到,硬面材料通常作为涂层施加到物品的基体部分上。典型的基体是钢材料,如用于上文提到的任何应用中的工具,例如低合金钢。铁基硬面材料是具有由嵌在另一硬质相的基质中的所谓硬质相粒子组成的微结构的复合材料。硬面材料在首先熔融铁基合金组合物,如根据本发明的实施方案的铁基合金组合物,然后使其冷却以凝固成所需形式(例如作为硬面涂层)的方法中形成。在冷却过程中,在基质材料前形成硬质相粒子,即硬质相粒子在比基质高的温度下凝固形成。硬质相粒子因此也被称为“一次(primary)”硬质相。当分析不同硬质相和基质材料的相对量时,使用标准冶金技术基于图像分析以体积百分比测定这些量。

[0038] 在使用根据本发明的实施方案的铁基合金组合物形成的硬面材料中,硬质相粒子是一次碳化物和一次硼化物,其中如本发明人进行的元素映射(elemental mapping)表明一方面主要形成富钒的碳化物粒子,另一方面主要形成富钼的硼化物粒子。本发明人进行的映射进一步表明随后形成的基质材料凝固为夹杂马氏体的富钼硼化物的共晶结构。但是,与元素映射数据一起进行的显微照片的冶金图像分析也揭示了基质材料进一步倾向于包含贫钼的岛(molybdenum depleted islands),它们与硼耗尽(boron depletion)的区域重合。这些岛因此可通过借助能量色散能谱法(EDS)对涂层材料进行元素映射分析而区别于共晶结构区域。岛区域呈现为具有钼和硼的极低信号的区域。通常在代表涂层的区域中,如通常在涂层的主体区域(bulk region)内,使用标准冶金图像分析技术进行EDS分析。

[0039] 不受制于理论,但这些岛可能归因于马氏体的形成(可能含有少量的残留奥氏体),这似乎是由于在基质材料凝固前通过一次硼化物粒子的形成耗尽钼和硼。此外,本发明人提供的概念表明,硅的添加直接影响在由根据本发明的实施方案的铁基合金组合物加工而得的硬面材料中形成的一次硼化物的量,因此控制Si含量对决定硬面材料的最终微结构至关重要。因此,控制Si含量对决定涂层的最终性质至关重要。作为本发明的基础的重要概念因此在于,在仔细选择的范围内改变硅含量直接影响形成的一次硼化物的量——以共晶基质材料的量为代价,这提供了用于调节由根据本发明的实施方案的合金组合物形成的涂层的性质(例如在磨料磨损方面)的直接手段。例如,提供具有硼化物的量/共晶结构的量的第一比率的第一涂层和具有与第一比率不同的硼化物的量/共晶结构的量的第二比率的第二涂层将具有不同的磨料磨损性质。根据本发明的实施方案,因此可通过改变硅含量控制硼化物的量/共晶结构的量的比率和因此涂层性质,其中提高(降低)硅含量轻微但可再现地降低(提高)耐磨料磨损性。如果例如第一比率大于第二比率,第一涂层的耐磨料磨损性低于第二涂层(当使用ASTM G65程序A试验测量时较高的磨料磨损值),反之亦然。

[0040] 本发明的另一个方面涉及一种对基体进行硬面处理的方法,所述方法包含步骤:提供基体;和使用根据本文中公开的任一实施方案的铁基合金组合物作为涂层材料在基体上施加涂层。有利地,通过堆焊法施加涂层。由此,以类似方式实现如本文关于铁基合金组合物和关于使用根据本文中公开的任一实施方案的铁基合金组合物制成的硬面涂层和涂布物品论述的相同优点。典型的基体是钢材料,如用于上文提到的任何应用中的工具,例如

低合金钢。

[0041] 进一步根据该方法的一些实施方案,堆焊法是等离子转移弧 (PTA) 焊接法或激光熔覆法。由此,以类似方式实现如上文论述的相同优点,其中特定优点源于如上所述为Ni含量和Si含量仔细选择的范围的组合,其分别适应PTA焊接和激光熔覆的具体应用。

[0042] 附图简述

[0043] 下面参考实施例和附图更详细描述本发明,其中附图显示了

[0044] 图1通过激光熔覆作为硬面涂层施加到基体上的不同合金组合物的模具渗透 (die penetration) 试验结果的概览;

[0045] 图2通过在更高速度下的激光熔覆作为硬面涂层施加到基体上的合金组合物“ALLOY 6”的模具渗透 (die penetration) 试验结果;

[0046] 图3a-d SEM显微照片,其显示了加工成锭料样品的四种不同合金的显微结构;

[0047] 图4显示Si的添加对加工合金的显微结构的影响的图;

[0048] 图5能量色散SEM显微照片,其显示了合金的一个实例的B、C、Si、V、Mn、Fe、Ni和Mo的元素映射;

[0049] 图6a-c使用三种不同合金通过激光熔覆制成的堆焊层的横截面SEM显微照片;

[0050] 图7示意性显示了根据落球法测试耐冲击磨损性的布置;和

[0051] 图8绘制合金组合物Alloy 3、Alloy 6和参比合金REF的冲击能量vs实现初裂纹的冲击数的图。

[0052] 详述

[0053] 如上文提到,使用已知铁基合金组合物制成的激光熔覆涂层的一个缺点是在涂层中存在大孔隙和裂纹。孔隙和裂纹对涂层性质有害。这是例如在需要耐磨料磨损性的应用中以及在需要耐受不同磨损机制的組合的许多其它情形中担忧的问题。通过优化含有所选镍量的铁基合金组合物中的硅量,可以抑制或至少减轻在硬面涂层中形成孔隙和裂纹的问题。

[0054] 下面以具有系统性变化的镍 (Ni) 和硅 (Si) 含量的合金组合物为例描述本发明。在“材料”部分中给出合金组合物的细节。在“方法”部分中给出通过离子转移弧 (PTA) 焊接和激光熔覆进行的堆焊程序的细节。在“评估”部分中描述用于表征加工合金的性质的分析技术。在“结果”部分中呈现分析结果,包括将Ni和Si添加到根据本发明的实施方案的铁基合金组合物中的影响的论述。

实施例

[0055] 材料

[0056] 研究具有表1中报道的化学组成的合金粉末REF、1-8、M9和M10。将合金进行气体雾化并在53-150 μ m之间筛分以与堆焊设备的粉末进料设备相容。

[0057]

ALLOY		C	B	Mo	V	Mn	Ni	Si	Fe
		重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
REF	< 2%Ni	2.6	2.0	17.5	12.0	0.5	1.5	0.7	Bal
1	3%Ni	2.4	2.0	17.5	11.8	0.6	3.0	0.2	Bal
2	4%Ni	2.4	2.0	17.5	11.9	0.5	4.3	0.2	Bal
3		2.4	2.0	17.8	11.9	0.7	4.3	0.7	Bal
4		2.5	2.0	17.8	11.9	0.6	3.9	1.0	Bal
5		2.6	2.0	17.5	12.0	0.5	4.0	1.5	Bal
6	5%Ni	2.0	2.1	18.3	12.6	0.6	5.0	1.6	Bal
7	6%Ni	2.5	1.9	18.2	11.9	0.8	6.1	1.5	Bal
8	5%Ni	2.8	2.0	16.5	11.2	0.6	4.8	0.6	Bal
M9	5%Ni	2.4	2.0	17.9	11.9	0.7	5.2	0.9	Bal
M10	4%Ni	2.3	2.0	17.9	12.3	0.5	4.2	1.4	Bal
16	镍料	2.4	1.8	16.9	12.2	0.43	3.8	0.2	Bal
17		2.6	1.9	18.5	11.8	0.40	4.2	0.8	Bal
18		2.5	1.9	18.1	12.6	0.43	4.0	1.1	Bal
19		2.3	2.0	17.2	12.5	0.48	4.1	2.1	Bal

[0058] 表1:研究的合金的化学组成

[0059] 方法

[0060] a) PTA焊接

[0061] 使用商业PTA装置(Commersald 300I)在EN S235JR软结构钢板(mild structural steel plate)上沉积表1中的ALLOY 1-8、M9和M10。使用表2中的焊接参数在尺寸为125x40x20[mm]的基体上沉积单层单道熔覆层(one layer single track clads)。使用流量为16.5l/min的氩气和5%H₂的混合物作为保护气体以保护熔池免受氧化。使用流量为2.0l/min的氩气将粉末从料斗传送到熔池。引火气(pilot gas)为2.0l/min。用表2中的参数涂布的样品用于涂层硬度、稀释度和微结构的测量。

[0062]

基体 T(°C)	进料速率 g/min	速度 cm/min	功率 A	振荡 (mm/min)	冷却
RT	25	8	125	10	Air

[0063] 表2:用于涂布125x40x20 mm基体的PTA焊接参数,单层单道

[0064] 在尺寸为220x60x30[mm]的基体上沉积由两道重叠轨迹组成的熔覆层(Clads)。两个相邻熔覆层之间的重叠为3mm且PTA炬(PTA torch)的振荡为10mm。使用表3中的焊接参数在室温基体上沉积熔覆层。涂布的样品以蠕虫状冷却(cooled in vermiculate)。使用流量为16.5l/min的氩气和5%H₂的混合物作为保护气体。使用流量为2.0l/min的氩气作为传送气体。引火气为2.0l/min。从这些样品上切割具有ASTM G65要求的尺寸的坯料,平面研磨并测试耐磨料磨损性。

[0065]	ALLOY	基体 T(°C)	进料速率 g/min	速度 cm/min	功率 A	冷却
	3、5、6	RT	25	8	120	空气

[0066] 表3:用于涂布220x60x30mm基体的PTA焊接参数,单层,两道重叠轨迹

[0067] b) 激光熔覆

[0068] 使用具有Coax 8粉末进料喷嘴和5mm圆点(round spot)的IPG 6kW光纤耦合二极管激光器进行激光熔覆。通常使用两个激光行进速度,16和8mm/s测定工艺窗口。设计粉末进料速率以产生大约1mm厚的涂层。激光功率在1000至2500W之间变化。使用15l/min的氩气作为保护气体。使用6l/min的氩气作为粉末传送气体。在200℃下预热的尺寸为100x35x10mm的EN S235JR软钢基体上沉积粉末。以50%重叠沉积六道轨迹。研究的焊接参数概括在表4中。通过使用光学显微术,对熔覆样品的横截面检查与基体的结合度、界面孔隙率和来自基体的稀释度。选择具有与基体的良好结合和<10%的稀释度的样品评估涂层性质。

[0069]	试验	激光器 功率 [W]	机器人 速度 [mm/s]	粉末流量 [g/min]	注释
	A	1500	16	20	与基体结合不良
	B	2000	16	20	良好结合, 稀释度<5%
	C	2500	16	20	良好结合, 稀释度大约 5-10%
	D	1000	8	13	与基体结合不良
	E	1500	8	13	良好结合, 稀释度<5%
	F	2000	8	13	良好结合, 稀释度大约 5-10%

[0070] 表4.用于涂布100x35x10mm EN S235JR基体的激光熔覆参数,6道重叠轨迹

[0071] 根据ASTM G65,程序A涂布在200℃下预热的尺寸为80x80x30 mm的圆片以生产磨料磨损试验样品。从各圆片上切割两个尺寸为58x25x30mm的样品。然后平面研磨样品以满足磨料磨损试验的要求。

[0072]	ALLOY	功率[W]	速度[mm/s]	粉末流量[g/min]
	6	1750	8	13
	3	1750	8	13
	4	1750	8	13
	5	1750	8	13

[0073] 表5.用于涂布80x80x30mm EN S235JR基体的激光熔覆参数

[0074] 此外,进行行进速度翻倍的激光熔覆试验以使用如表6中概括的用于将Alloy 6涂布到尺寸为80x80x30 mm的EN S235JR基体上的加工参数评估合金组合物“Alloy 6”的裂纹敏感性。

[0075]	ALLOY	功率[W]	速度[mm/s]	粉末流量[g/min]
	6	2000	16	20

[0076] 表6.用于在EN S235JR基体上熔覆Alloy 6的激光熔覆参数,行进速度16mm/s

[0077] 评估

[0078] 研究熔覆层的裂纹和其它表面缺陷的存在。将它们清洁 (CRC Crick 110), 然后用红色染料 (CRC Crick 120) 涂布, 染料经毛细力渗透到表面缺陷或裂纹中。在10分钟后, 从表面上除去过量染料并施加白色显影剂 (CRC Crick 130)。显影剂将渗透液从与表面相连的裂隙、裂纹或其它空心缺陷中吸出并将它们染红。

[0079] 使用Wolpert万能硬度试验机测量Rockwell硬度HRC。将涂层研磨。在平面上作出7个硬度压痕并计算平均值。

[0080] 为了测量来自基体的稀释度, 垂直于涂布方向剖开涂布样品, 然后在SiC纸上研磨。使用立体显微镜检查横截面并几何测定稀释度。在测量前, 样品在Nital 1%中蚀刻以侵蚀基体材料并由此利于涂层的检测。使用Leica立体显微镜拍摄研磨后的涂层横截面。通过图像分析测量总涂层面积 ($A_{\text{涂层}} + A_{\text{基体}}$) 和在堆焊前曾经是基体的涂层面积 ($A_{\text{基体}}$)。通过横截面面积确定的来自基体材料的稀释度因此如下列方程中规定的那样计算:

[0081] 以 % 计的稀释度 = $((A_{\text{基体}}) / (A_{\text{涂层}} + A_{\text{基体}})) \times 100$

[0082] 为了分析涂层质量、微结构和在一些情况下测量来自基体的几何稀释度, 随后使用金相样品制备的标准程序将样品模制在酚醛树脂中、研磨并抛光。使用借助胶体SiO₂的氧化物抛光作为金相样品制备的最终步骤。使用光学显微镜 (Leica DM 6000) 和配有用于EDS分析的硅漂移检测器 (silicon drift detector, SDD) (Quantax 800Bruker) 的FEGSEM (Hitachi FU6600) 检查涂层横截面。使用Mo和V的EDS映射图 (maps) 通过图像分析评估涂层中存在的相的体积分数。

[0083] 根据ASTM G65标准 (ASTM G65: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus, 2010), 程序A, 通过使用商业多重砂/轮磨损摩擦计 (multiplex sand/wheel abrasion tribometer) (Phoenix tribology TE 65) 进行低应力磨料磨损测试。测试每种材料的5个样品复制品。

[0084] 使用内部构建的试验台 (in-house build test rig) 进行冲击磨损测试。该布置的示意图显示在图7中。质量为m的标准钢轴承滚珠从预定高度落到涂布试样上。各球的势能 (E_p) 为 $E_p = m \cdot h \cdot g$, 其中m是球的质量, h是落差高度, 且g是重力常数。通过改变钢球的质量和它们的下落高度, 模拟不同的势能, 即冲击能量。数据点相当于在预定的高度即冲击能量下, 直至冲击凹痕周围出现第一个圆形裂纹时的球击总数。这种类型的模型冲击磨损测试适用于将暴露于在相对较低冲击速度下的冲击过载的材料的耐冲击磨损性评级。与这一试验中的模拟 (modelling) 最接近的工作条件的实例是: 挖掘机铲斗齿最初接触地面; 挖掘机斗被挖掘材料填充; 将挖掘材料运送到车厢等。不同于联合磨料-冲击磨损测试, 在这一测试中移除磨料磨损 (abrasive wear)。

[0085] 结果

[0086] 通过PTA焊接和激光熔覆加工成硬面涂层的ALLOY 1-8的稀释度、耐磨料磨损性 (AW) 和硬度HRC概括在表7中。

	ALLOY	PTA 焊接			激光熔覆		
		稀释 %	HRC	AW (mm ³)	稀释 %	HRC	AW (mm ³)
[0087]	REF	<10	67	8.0	<5	67	9.0
	1	7	67		<5	68	
	2	7	67		<5	66	
	3	6	66	8.9	<5	67	8.6
	4	12	65		<5	66	7.8
	5	<10	67	11.0	<5	66	9.3
	6	10	62	13.0	<5	64	11.3
	7	7	63		<5	62	
	8	4	64		<5	61	

[0088] 表7.PTA焊接和激光熔覆的ALLOY 1-8的稀释度、耐磨料磨损性和HRC

[0089] 在具有3.5重量%至6重量%的镍含量的ALLOY 1-8中,耐磨料磨损值低于15mm³并低至8mm³,而硬度HRC为61至68HRC。这种耐磨料磨损水平和与碳化钨混合的NiSiB相当,后者是在暴露于严重磨料磨损的应用中的现有技术状况合金。这种耐磨料磨损水平也与参比合金(REF)相当。但是,基于含碳化物的NiSiB基质的涂层和基于参比合金REF的涂层已知对裂纹形成敏感。

[0090] 通过根据本发明的实施方案充分加入镍和硅,实现铁基合金组合物在加工成硬面涂层时的韧性和抗开裂性的惊人改进,但对硬度或耐磨料磨损性没有负面影响。这例如通过表7中的合金的硬度和耐磨料磨损性的数据显示。具有3重量%至6重量%的镍含量和高于0.2重量%的硅含量的合金表现出硬度和磨料磨损的良好组合以及如图1中所示显著改进的抗开裂性。具有低镍含量(REF)和低硅含量(ALLOY 2)的样品表现出明显的裂纹形成倾向,而镍和硅的联合增加显著减少观察到的裂纹数(ALLOY 3、4、8、M9、M10)。高于4重量%的镍含量与高于1重量%的硅含量的组合(ALLOY 6)实现几乎无裂纹的硬面涂层,这在快速熔池冷却速率下可再现地具有惊人的鲁棒性。通过如图2中所示在翻倍的行进速度下进行的硬面涂层试验进一步证实耐受加工相关的参数变化的这种惊人的鲁棒性。图2显示使用16mm/s(1m/min)的行进速度和表6中给出的涂布参数制备的样品。尽管行进速度从8mm/s提高到16mm/s,仍实现几乎无裂纹的涂层。

[0091] 通过使用如图6中所示的合金制成的激光熔覆涂层的横截面的分析进一步证实硬面涂层的质量的惊人改进。图6显示通过激光熔覆施加到基体材料(灰色材料)上的涂层(明亮材料)的横截面LOM显微照片。图6中所示的涂层由ALLOY 2(图6a)、ALLOY 4(图6b)和ALLOY 6(图6c)制成。裂纹和孔隙呈现为明亮涂层材料中的黑色缺陷。与由上述模具渗透试验得出的涂层质量的结果一致地,随着镍含量和硅含量增加,观察到孔隙缺陷减少以及裂纹形成倾向降低的显著效果。图6中所示的涂层都用16mm/s的行进速度、对于ALLOY 2和4为2.5kW和对于ALLOY 6为2.0kW的激光功率设置和20g/min的进料速率制备。

[0092] 耐冲击性的数据显示在图8中。图8显示作为实现涂层中的初裂纹所需的冲击数的函数的每击的冲击能量。该图显示铁基合金组合物Alloy 3、Alloy 6和参比合金REF的数据。各绘制的线是在各自合金的至少两个样品上获得的测量的线性回归,其中已收集在

30J、25J、20J、15J和10J的每击能量下的测量点。在下表10中给出相应的回归数据。表现最好的样品可能表现出所谓的run-out行为,其中在最低的每击冲击能量下在最多100击的大量冲击数内,没有观察到裂纹形成,或至少没有以可再现的方式观察到。表现出这样的run-out行为的数据点没有包括在线性回归中。该图表明在相同的冲击能量下,使用合金组合物Alloy 3和Alloy 6制成的涂层在形成初裂纹之前可经受的冲击能量几乎为镍含量低于2重量%的参比合金(REF)的两倍。Alloy 3在10J的冲击能量以下开始表现出run-out行为,而Alloy 6在15J的冲击能量以下开始表现出run-out行为。对于参比合金(REF),当冲击能量为10J时,小于20击足以形成初裂纹。

[0093] 如下面进一步举例解释,作为本发明的基础的一个重要概念依赖于对通过熔融和随后冷却加工以形成(再)凝固样品的合金的微结构的分析。微结构分析揭示了本领域技术人员可利用本发明通过设定铁基合金组合物的镍含量并在仔细选择的范围内进一步加入硅而设计为特定应用优化的合金组成,其允许调整加工材料的微结构中的不同相的分布,从而实现联合耐磨性的所需性质,包括硬度、磨料磨损、冲击磨损和/或涂层质量(例如无裂纹/低孔隙率)的组合。尤其发现硅影响在添加了Ni的铁基合金中形成的一次硬质相粒子的量,更特别是一次硼化物粒子的量。发现用于调整合金性质的硅含量的特别有利的范围低于1.5重量%或低于1.4重量%或低于1.3重量%或低于1.2重量%或低于1.1重量%或低于1重量%,和高于0.2重量%或高于0.3重量%或高于0.4重量%或高于0.5重量%或高于0.6重量%。

[0094] 为了系统地实施,根据所需耐磨性质设计合金组合物的本领域技术人员可通过制造加工合金的样品和就其相组成和有利地就加工合金材料中的一次硼化物粒子和共晶基质材料的分数分析样品的微结构,来开发关于合金组合物的相形成性质的信息。为了在本发明的系统实施中分析不同的合金组合物,本领域技术人员可例如通过熔融相应的铁基组合物和将它们铸造成锭料来制备样品,将锭料抛光以根据已知的冶金分析技术进行微结构分析。

[0095] 下面给出这种微结构分析的一个实例。具有4重量%的标称镍含量和在0.2重量%至2重量%之间变化的Si含量的合金在感应炉中熔融,然后浇注在铜模具中。分析制成的锭料的化学组成,结果作为ALLOY 16、17、18和19报道在表1中。使用配有用于能量色散X-射线光谱学的EDS检测器的SEM研究微结构。

[0096] 图3显示如SEM BSE(反向散射)显微照片中所见的ALLOY 16-19的微结构,其中ALLOY 16具有0.2重量%Si(图3a);ALLOY 17具有0.7重量%Si(图3b);ALLOY 18具有1重量%Si(图3c);和ALLOY 19具有2重量%Si(图3d)。图3(图3a-d)中所示的锭料的微结构由一次树枝状碳化物(PC,深灰色)、一次硼化物(PB,白色粒子)、共晶结构(由富钼的硼化物和马氏体组成)以及含有可能少量的残留奥氏体的马氏体岛组成。对于含2重量%Si的ALLOY 19,使用EDS的B、C、Si、V、Mn、Fe、Ni和Mo的元素映射的一个实例显示在图5中。

[0097] 随着Si含量增加,一次硼化物(PB)、共晶结构(共晶)和马氏体(Mart)的量的变化显示在图4中。所有四种合金的一次碳化物的体积分数类似并且为大约17体积%。该图表明,通过增加Si的量,一次硼化物(PB)和马氏体(Mart)的体积分数增加,而共晶结构的量减少。最显著地,发现硅在2重量%Si以下的范围内变化时影响在添加了Ni的铁基合金组合物中形成的一次硬质相粒子的量,有利的范围如上文给出。在1重量%Si附近和以下的范围内

看出特别显著的响应。与共晶基质材料的量相比的一次硼化物的量影响熔覆层的耐磨料磨损性。控制Si含量因此对决定合金的最终微结构和因此熔覆层的最终性质是最有用的工具。对于通过添加Ni和Si改性的参比合金REF类型的铁基粉末组合物,如表8和9中所示,在PTA焊接和激光熔覆合金上获得类似结果。

[0098]	ALLOY	Ni 重量%	Si 重量%	PC 体积%	PB 体积%	Mart 体积%	共晶 体积%	AW (mm ³)
	3	4	0.7	18	9	13	60	8.9
	5	4	1.5	18	11	16	55	11.0

[0099] 表8:具有不同Si含量的PTA焊接合金中存在的相的体积分数和耐磨料磨损(AW)性

[0100]	ALLOY	Ni 重量%	Si 重量%	PC 体积%	PB 体积%	Mart 体积%	共晶 体积%	AW (mm ³)
	4	4	1.0	19	10	14	58	7.8
	6	5	1.5	18	13	13	55	11.3

[0101] 表9:具有不同Si含量的激光熔覆合金中存在的相的体积分数和耐磨料磨损(AW)性

[0102]	ALLOY	斜率 [J/击]	截距 [J/击]	R ²
	3	-0.79	31.2	0.95
	6	-0.85	32.8	0.76
	REF	-1.0	26.9	0.77

[0103] 表10:使用落球法的冲击磨损测量的线性回归数据

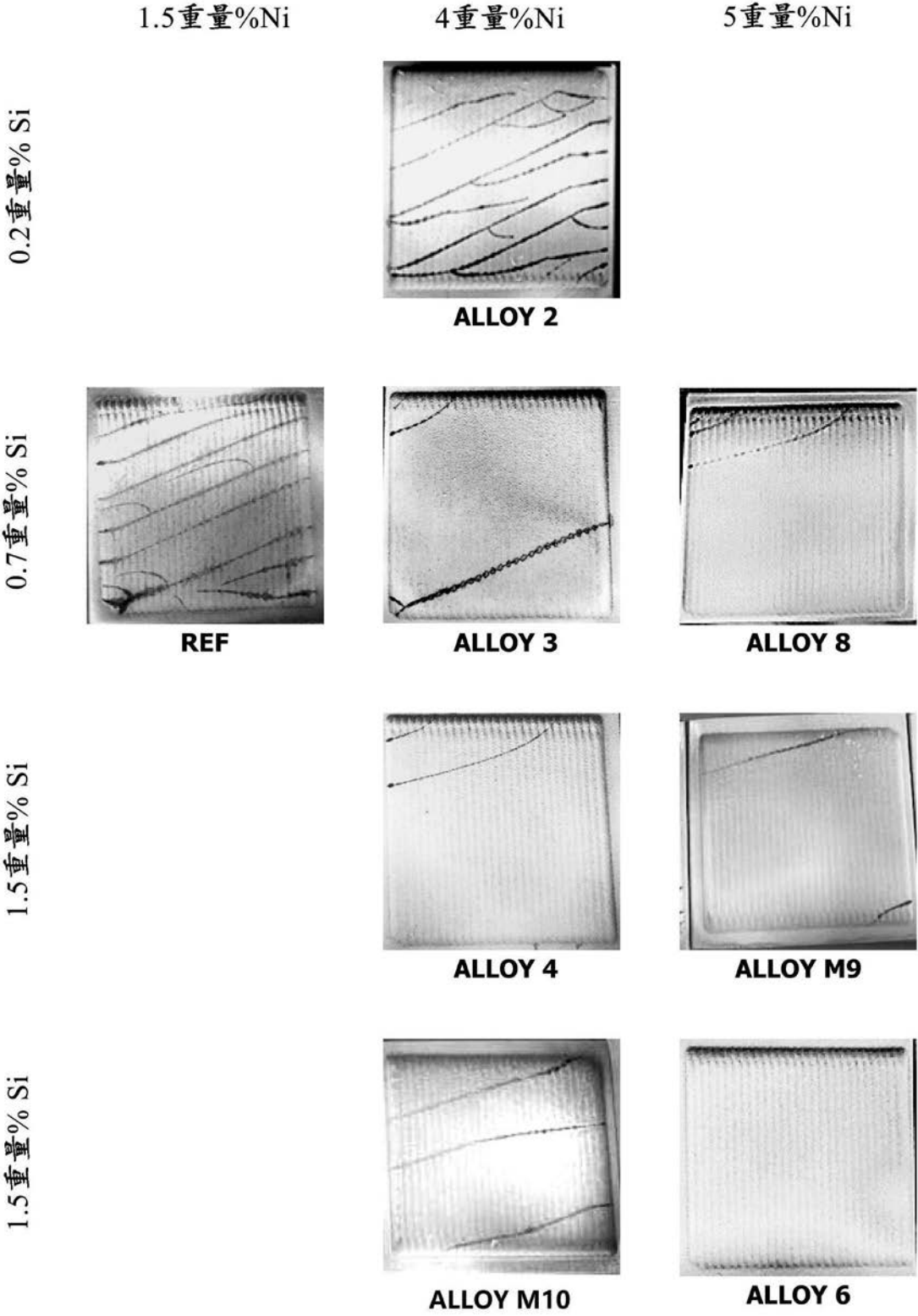


图1

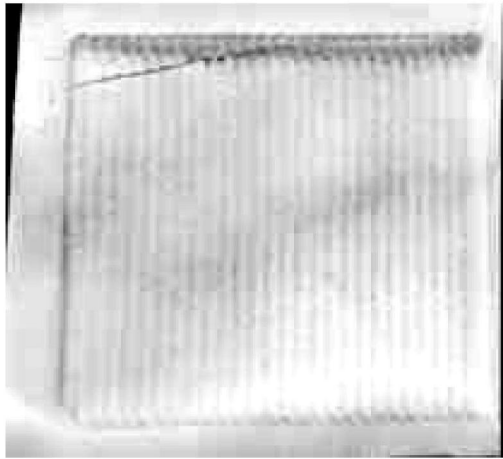
ALLOY 6

图2

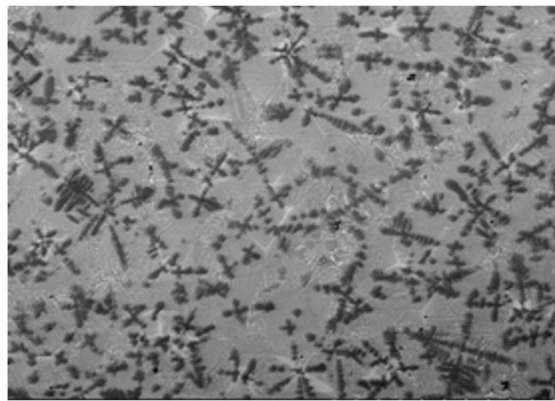
**ALLOY 16, 0.2重量% Si** 100μm

图3a

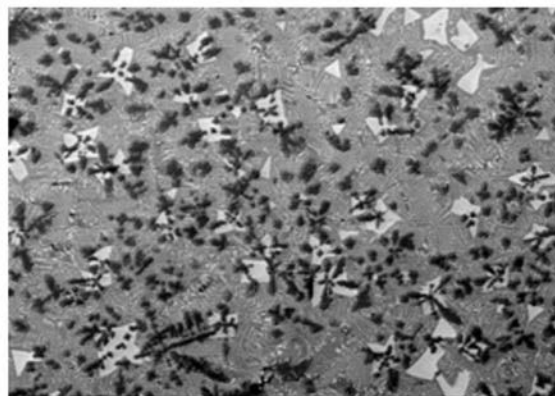
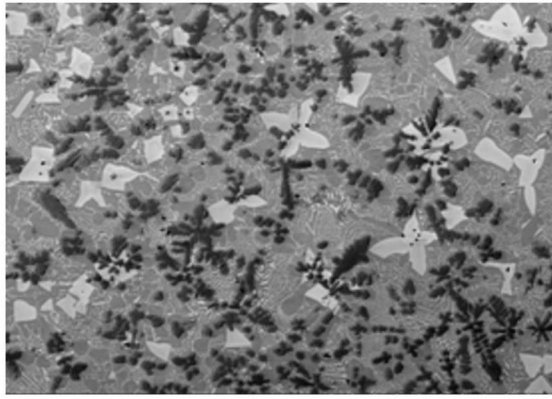
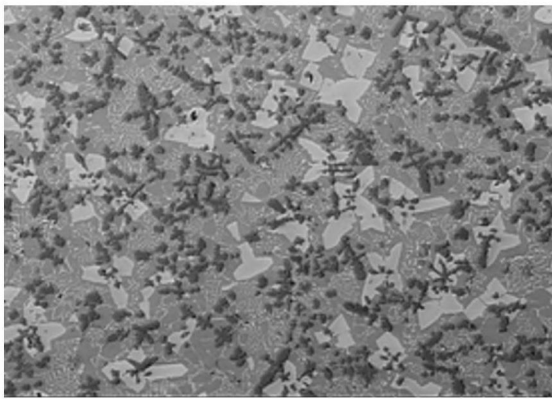
**ALLOY 17, 0.7重量% Si** 100μm

图3b



ALLOY 18, 1重量% Si 100 μ m

图3c



ALLOY 19, 2重量% Si 100 μ m

图3d

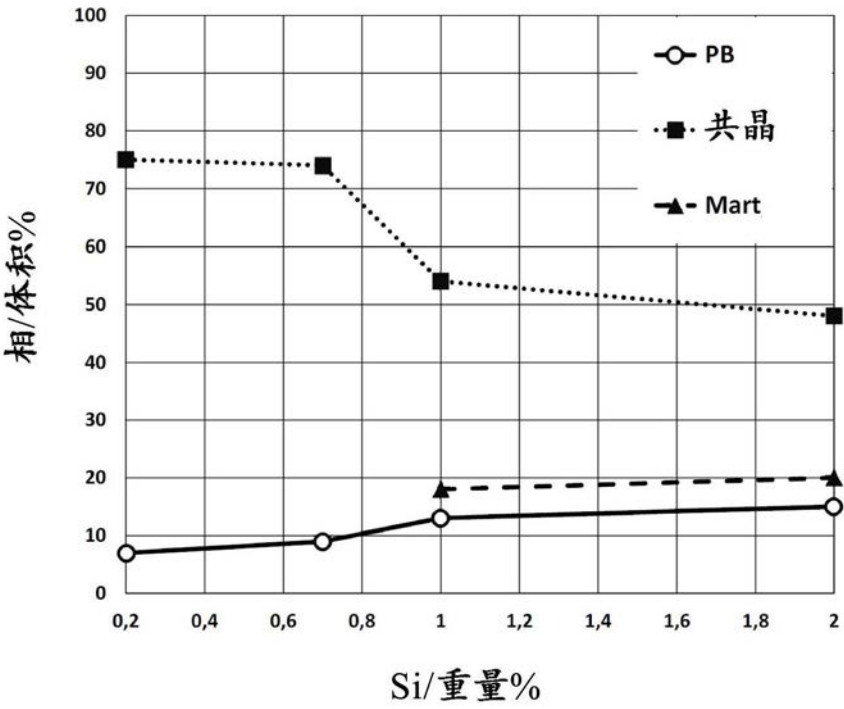
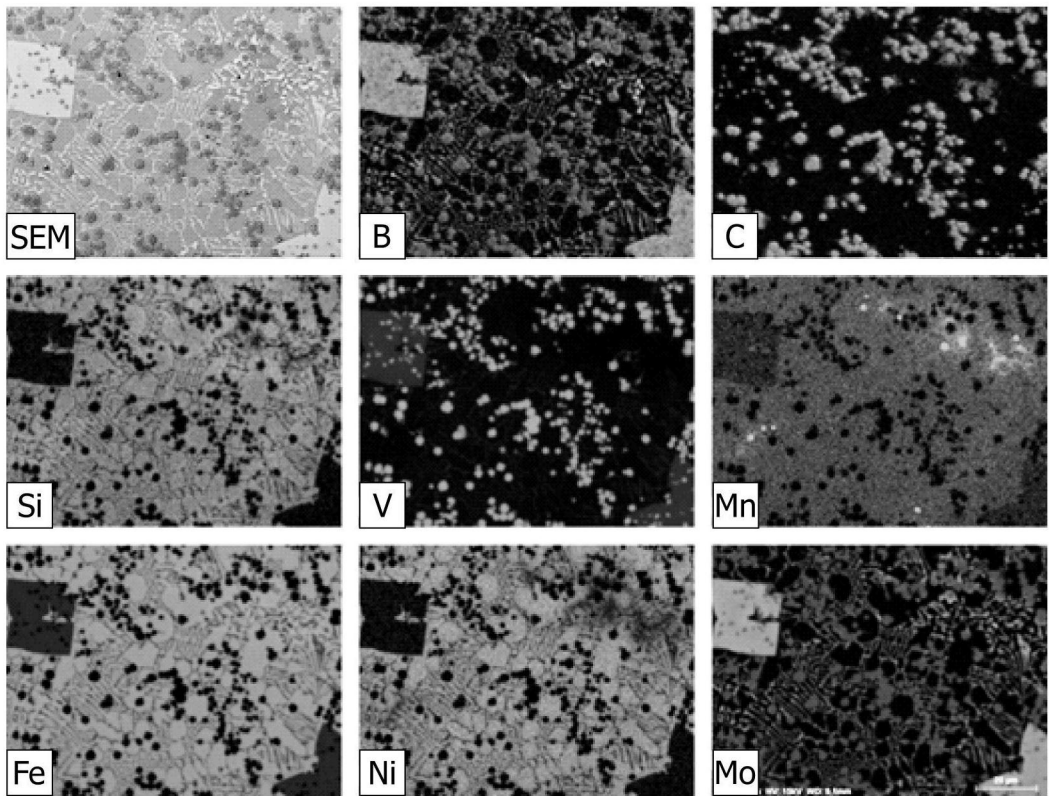
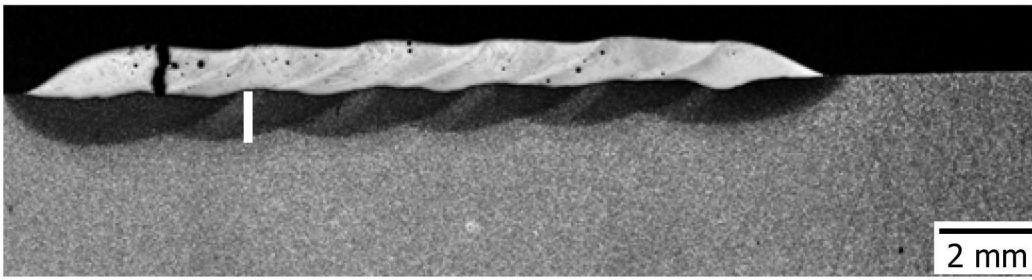


图4



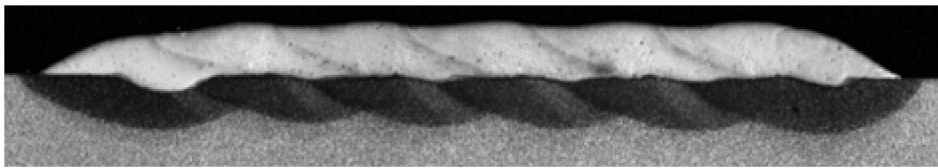
ALLOY 19, 2重量% Si

图5



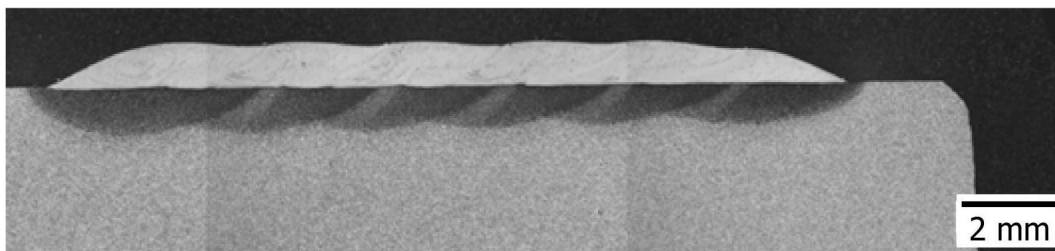
Alloy 2

图6a



Alloy 4

图6b



Alloy 6

图6c

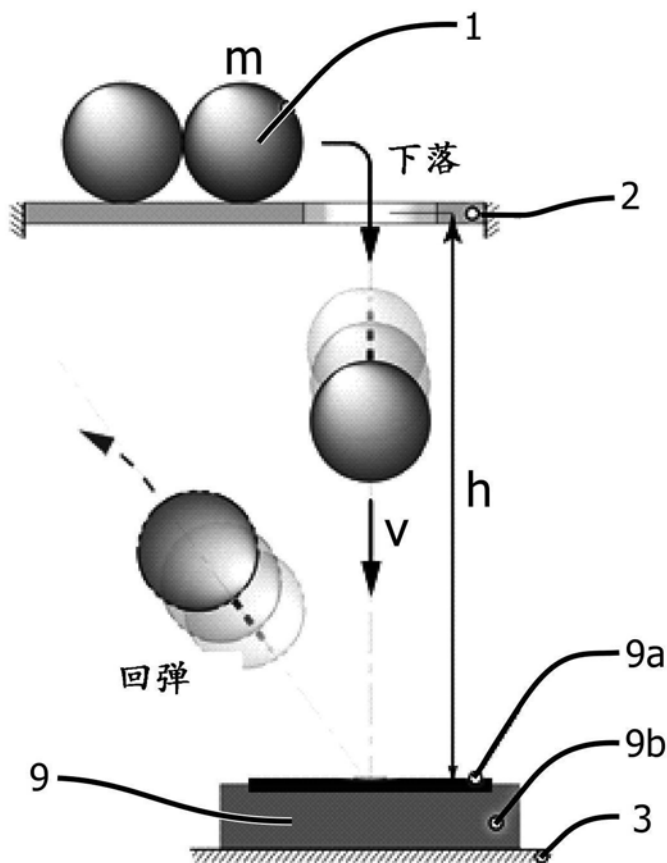


图7

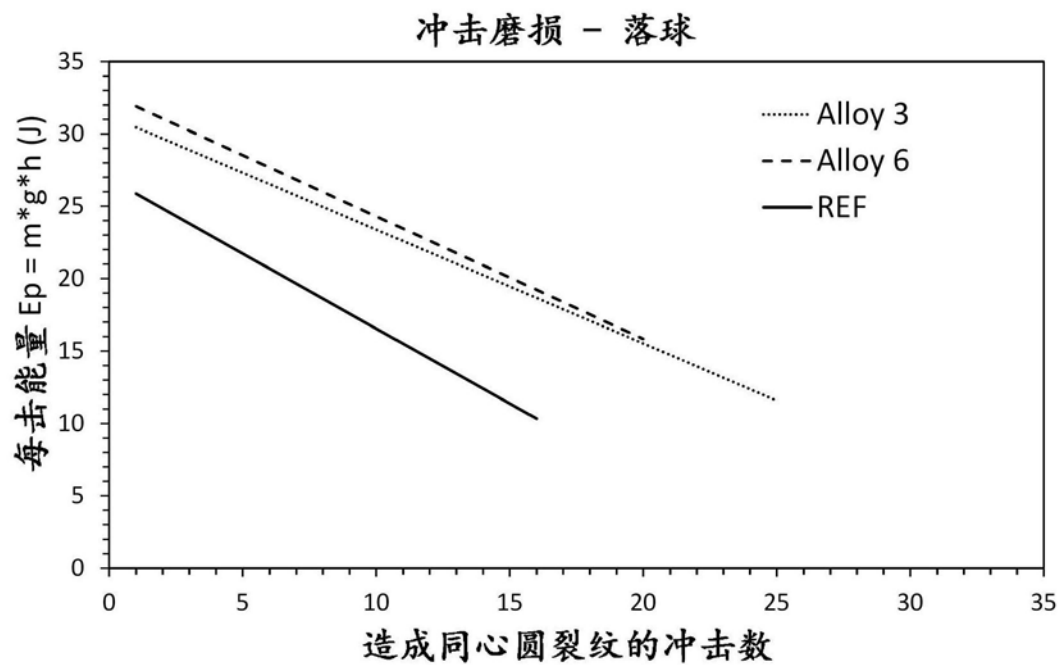


图8