



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112334260 B

(45) 授权公告日 2022.03.04

(21) 申请号 201980042958.8
 (22) 申请日 2019.06.25
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112334260 A
 (43) 申请公布日 2021.02.05
 (30) 优先权数据
 18181105.0 2018.07.02 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.12.24
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2019/066838 2019.06.25
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/007654 EN 2020.01.09
 (73) 专利权人 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 唐秀玲 林柏楠

(51) Int.Cl.
 B23K 9/04 (2006.01)
 B23K 10/02 (2006.01)
 C22C 38/02 (2006.01)
 C22C 38/22 (2006.01)
 C22C 38/24 (2006.01)
 C22C 38/32 (2006.01)
 C22C 38/34 (2006.01)
 C22C 38/36 (2006.01)
 C22C 38/44 (2006.01)
 C22C 38/46 (2006.01)
 C22C 38/54 (2006.01)
 C22C 38/56 (2006.01)
 B23K 26/342 (2006.01)

(56) 对比文件
 WO 2017040775 A1, 2017.03.09
 CN 107109593 A, 2017.08.29
 CN 86107901 A, 1987.05.20
 CN 106238709 A, 2016.12.21
 CN 105813800 A, 2016.07.27
 CN 101505910 A, 2009.08.12

审查员 杨鹏

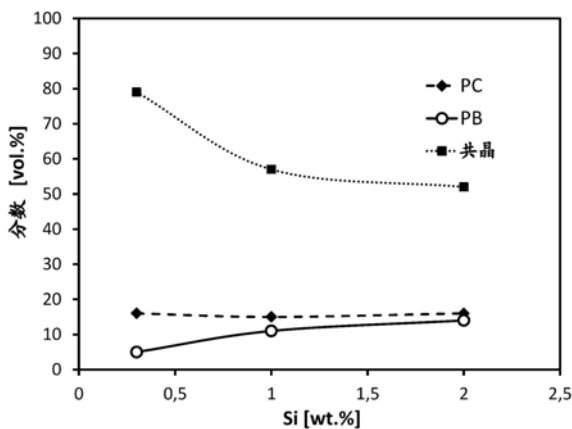
权利要求书2页 说明书12页 附图8页

(54) 发明名称

包含铬的耐磨铁基合金组合物

(57) 摘要

一方面,本发明涉及一种铁基合金组合物,其包含:硼(B):1.6-2.4重量%;碳(C):2.2-3.0重量%;铬(Cr):3.5-5.0重量%;锰(Mn):0.8重量%以下;钼(Mo):16.0-19.5重量%;镍(Ni):1.0-2.0重量%;硅(Si):0.2-2.0重量%;钒(V):10.8-13.2重量%;余量铁(Fe)。另一方面,本发明涉及一种制品,该制品包括基底部分和结合至该基底部分的表面硬化涂层,其中表面硬化涂层是使用铁基合金组合物通过堆焊工艺制成的。



1. 铁基合金组合物,其包含
硼(B):1.6-2.4重量%;
碳(C):2.2-3.0重量%;
铬(Cr):3.5-5.0重量%;
锰(Mn):0.8重量%以下;
钼(Mo):16.0-19.5重量%;
镍(Ni):1.0-2.0重量%;
硅(Si):0.2-2.0重量%;
钒(V):10.8-13.2重量%;
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0.2-1.5重量%。
3. 根据权利要求2的铁基合金组合物,其中硅的量为0.5-1重量%。
4. 根据权利要求1的铁基合金组合物,其中硼的量为1.8-2.3重量%。
5. 根据权利要求2的铁基合金组合物,其中硼的量为1.8-2.3重量%。
6. 根据权利要求3的铁基合金组合物,其中硼的量为1.8-2.3重量%。
7. 根据权利要求1-6中任一项的铁基合金组合物,其中铬的量为3.5-4.5重量%。
8. 根据权利要求1-6中任一项的铁基合金组合物,其中铁基合金组合物中杂质的总量在1重量%以下。
9. 根据权利要求7的铁基合金组合物,其中铁基合金组合物中杂质的总量在1重量%以下。
10. 根据权利要求1-6和9中任一项的铁基合金组合物,其中合金组合物是粉末组合物。
11. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至多300 μm 的粒度,和/或其中至少95重量%的粉末组合物具有至少5 μm 的粒度。
12. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至多250 μm 的粒度,和/或其中至少95重量%的粉末组合物具有至少10 μm 的粒度。
13. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至多200 μm 的粒度,和/或其中至少95重量%的粉末组合物具有至少20 μm 的粒度。
14. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至多150 μm 的粒度,和/或其中至少95重量%的粉末组合物具有至少30 μm 的粒度。
15. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至少40 μm 的粒度。
16. 根据权利要求10的铁基合金组合物,其中至少95重量%的粉末组合物具有至少50 μm 的粒度。
17. 一种制品,其包括基底部分和结合至基底部分的涂层,其中涂层是使用根据权利要求1-16中任一项的铁基合金组合物作为涂层材料制成的。
18. 根据权利要求17的制品,其中涂层是通过堆焊工艺施加的。
19. 根据权利要求17的制品,其中涂层是通过等离子体转移弧(PTA)焊接工艺施加的。
20. 根据权利要求17的制品,其中涂层是通过激光熔覆工艺施加的。
21. 根据权利要求17-20中任一项的制品,其中来自基底材料的稀释度为20%以下。

22. 根据权利要求21的制品,其中来自基底材料的稀释度为15%以下。
23. 根据权利要求22的制品,其中来自基底材料的稀释度为10%以下。
24. 根据权利要求23的制品,其中来自基底材料的稀释度为5%以下。
25. 根据权利要求24的制品,其中来自基底材料的稀释度为1%以下。
26. 根据权利要求17-20和22-25中任一项的制品,其中涂层的洛氏硬度HRC为至少60。
27. 根据权利要求26的制品,其中涂层的洛氏硬度HRC为至少63。
28. 根据权利要求27的制品,其中涂层的洛氏硬度HRC为至少65。
29. 根据权利要求17-20、22-25和27-28中任一项的制品,其中涂层具有根据ASTM G65,程序A确定的15mm³以下的耐磨料磨损性。
30. 根据权利要求29的制品,其中涂层具有根据ASTM G65,程序A确定的12mm³以下的耐磨料磨损性。
31. 根据权利要求30的制品,其中涂层具有根据ASTM G65,程序A确定的10mm³以下的耐磨料磨损性。
32. 根据权利要求17-20、22-25、27-28和30-31中任一项的制品,其中涂层根据球冲击磨损测试方法确定的冲击磨损为对于15J的冲击能每撞击,大于5次撞击,对于10J的冲击能每撞击,大于15次撞击。
33. 根据权利要求17-20、22-25、27-28和30-31中任一项的制品,其中涂层具有包含初级硼化物和共晶基体的微结构,其中初级硼化物的体积量与共晶基体的体积量的比率为0.3以下。
34. 根据权利要求33的制品,其中初级硼化物的体积量与共晶基体的体积量的比率为0.25以下。
35. 对基底进行表面硬化的方法,所述方法包括以下步骤:
 - 提供基底;
 - 使用根据权利要求1-16中任一项的铁基合金组合物作为涂层材料将涂层施加到基底上。
36. 根据权利要求35的方法,其中涂层是通过堆焊工艺施加的。
37. 根据权利要求36的方法,其中涂层是通过等离子体转移弧焊接工艺施加的。
38. 根据权利要求36的方法,其中涂层是通过激光熔覆工艺施加的。

包含铬的耐磨铁基合金组合物

[0001] 一方面,本发明涉及用于表面硬化应用的铁基合金组合物。另一方面,本发明涉及由铁基合金组合物制成的表面硬化涂层。又一方面,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料对制品进行表面硬化的方法。此外,一方面,本发明涉及使用铁基合金组合物作为涂层材料通过堆焊而表面硬化。在一个特定方面,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而表面硬化。在另一个特定方面,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体弧转移(PTA)焊接而表面硬化。

[0002] 发明背景

[0003] 表面硬化是一种冶金技术,可通过在此类制品的大部分裸露部分提供耐磨涂层来延长在非常苛刻的操作条件下使用的工具和其他部件的寿命。例如,可以在新部件的生产中将涂层施加到选定的表面区域作为保护层,或者可以在修复工艺中施加涂层以恢复磨损的表面。通常,表面硬化涂层作为冶金结合到制品基底部分的堆焊层而施加。

[0004] 表面硬化材料是复杂的合金,通常为特定应用而设计,以提供保护以防止劣化机制如磨料磨损、冲击磨损和磨蚀。典型的应用可包括但不限于石油和天然气钻探、采矿、水泥生产、农业和土方机械、成型工具以及用于例如航空航天和发电的涡轮机组件。但是,许多性能最好的已知表面硬化材料具有多个缺点,包括高成本、对环境的影响以及在组合磨损情况下的耐力非常有限,其中不同类型的磨损机制共同导致制品在现实操作条件下的劣化。

[0005] 存在将表面硬化涂层施加到基底上的不同技术。在这种情况下挑战之一是,每种技术都具有特定工艺类型的特性,这些特性会影响所得涂层的性能,从而影响实际获得的耐磨性。例如,激光熔覆工艺与其他类型的堆焊技术相比具有快速应用,具有相对较小的热影响区和较低的基底稀释度的优点。但是,这些特征与焊接熔池的相对快的冷却速率有关,并导致在涂层中形成裂纹和/或孔隙率的趋势增加。与例如使用较慢的等离子体转移弧(PTA)焊接技术的工艺相比,裂纹形成和孔隙率的增加趋势可能导致过度磨损。另一方面,PTA技术可能会导致较大的热影响区,增加的来自基底的稀释度和待涂部件变形的风险。因此,需要一种合金组合物,该合金组合物可以容易地适应特定的表面硬化技术甚至针对特定的表面硬化技术优化以实现具有兼具耐磨料和冲击磨损性、良好的可焊性(意味着降低了形成孔和裂纹的趋势)和较低成本的涂层。

[0006] 上面提到的一些问题已经在发明人发表的先前研究中得到了解决,例如参见: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.-ITSC 2017,Düsseldorf,Germany;和Maroli等人,“Cost Effective Iron Based Alloys for Abrasive Wear”Int.Thermal Spray Conf.-ITSC2018,Orlando,USA。这些研究提出了一些测量方法,这些测量方法量化了某些铁基合金的性能及其在具有成本

效益的表面硬化应用中的实用性。其他研究集中在完全避免铬作为表面硬化合金成分的研究上。参见例如Eibl, WO 2017/040775, 涉及“无铬和低铬耐磨合金”。然而, 即使这些改进的合金组合物仍可能面临一些上述限制。因此, 持续需要寻找替代品, 优选地, 用于表面硬化的在至少一些上述问题上克服或改进的改进合金。

[0007] 此外, 发现在已知的表面硬化合金中, 性能最好的合金可能对焊接技术的选择和用于将表面硬化合金作为涂层施加到基底部分上的工艺参数相当敏感。同时, 可用的表面硬化设备可以确定加工类型, 加工参数可能会受到特定表面硬化任务的复杂性所决定的外部约束。关于改变加工参数的耐受性不足可能会给设计表面硬化工艺以在涂层的质量和耐磨性方面实现所需结果带来挑战。因此, 还期望提供一种能够应对这些因素, 仍提供高耐磨性的表面硬化合金和方法, 特别是在组合磨损类型的情况下。

发明内容

[0008] 本发明第一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) : 2.2-3.0重量%; 铬 (Cr) : 3.5-5.0重量%; 锰 (Mn) : 0.8重量%以下; 钼 (Mo) : 16.0-19.5重量%; 镍 (Ni) : 1.0-2.0重量%; 硅 (Si) : 0.2-2.0重量%; 钒 (V) : 10.8-13.2重量%; 余量为铁 (Fe)。

[0009] 所述铁基合金组合物用于通过已知的表面硬化技术, 例如使用例如等离子体转移弧 (PTA) 焊接或激光熔覆技术的堆焊来对基底进行表面硬化。合金可以以适合被送入所使用的表面硬化设备并通过表面硬化设备加工成表面硬化涂层的任何形式提供。典型的基底是低合金化钢材料, 例如上述任何应用领域中通常用于工具的那些。

[0010] 铁基合金组合物被设计为易于焊接, 几乎没有至没有裂纹, 没有有害的孔隙率, 至少对于某些焊接技术 (例如典型的等离子体转移弧焊接或具有相当熔池冷却时间依赖性的类似堆焊技术)。铁基合金组合物进一步被设计为提供高硬度 (例如远高于60HRC)、高耐磨料磨损性 (例如 15mm^3 以下, 在ASTM G65程序A中)、良好的耐冲击性以及稳定的微结构控制。

[0011] 在本文指定的范围内添加Cr时, 使用该合金组合物制备的涂层表现出令人惊讶的高硬度、耐磨料磨损性和耐冲击磨损性的组合。特别是在铬含量太低的情况下, 使用这种合金生产的涂层所观察到的耐冲击磨损性下降, 尤其是在15J以下的低冲击能下。Cr含量太高时, 硬度和耐磨料磨损性都会下降。在建议的窗口内, 可获得硬度、耐磨料磨损性和耐冲击磨损性的良好组合。该合金组合物还易于以无裂纹的方式施加, 例如, 使用PTA焊接工艺或具有可与PTA焊接工艺中通常遇到的相当的熔池冷却时间依赖性的其他堆焊技术。

[0012] 优化Si含量以在硬相和共晶结构之间平衡。实际上, 本发明的特别优点在于可以以令人惊讶的有效和可靠的方式使用Si来控制硼化物的形成。设定上限以确保充分形成共晶结构, 这对于足够的硬度和耐磨性是必需的。

[0013] 铬和硅的组合添加以及为铬和硅含量选择的特定范围的优点包括, 与已知的表面硬化合金相比, 涂层体系的通用性得到了提高, 这是由于令人惊讶的在不同类型磨损机制下的有效组合耐磨性以及涂层质量发挥作用, 例如在分析使用根据本发明实施方案的铁基合金组合物生产的表面硬化涂层样品的硬度、耐磨料磨损性、耐冲击磨损性等时所见。显然, 与已知的组合物相比, Si的添加协同增效地提高了Cr添加的效果, 尤其提供了与磨损有关的涂层性能的增强的可调性。根据本文公开的本发明实施方案, 在Cr和Si含量的范围内

观察到令人惊讶的简单调节机制,从而提供了对涂层性能的令人惊讶的有效控制。例如,这种调节机制可以使涂层合金体系很好地适应给定应用中要使用的特定涂层工艺的特定要求,而不会损害这种涂层在组合磨损机制的情况下的整体耐磨性能。这允许技术人员使用所公开的涂层合金体系根据期望的耐磨性来设计涂层合金组合物,例如对于给定应用的组合磨损情况,通过设置所需的Cr含量在给定范围内,仅对于给定Cr含量改变Si含量来优化Si含量。例如,可以在较低的Si含量下使涂层达到最大硬度和耐磨料磨损性来优化涂层。

[0014] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,硅的量为0.2-1.5重量%,优选0.5-1重量%。Si含量的该范围,特别是0.5-1重量%的Si含量优选范围,支持了出乎意料的良好组合耐磨性与高硬度和非常好的耐磨料磨损性,同时至少保持了良好的耐冲击磨损性。

[0015] 最少约0.2重量%,或至少0.3重量%的Si含量有利于在粉末生产中合金材料的改进性能,特别是当使用雾化技术如气体雾化或水雾化时以及在堆焊期间。

[0016] 有利地,根据铁基合金组合物的一些实施方案,硅的量为1.5重量%或更低,或优选为1重量%或更低。由此,实现了响应于Si含量变化的增强的调节,这使得当加工成表面硬化涂层时可以很好地控制合金组合物的微结构。如上所述,与上述选定的Cr含量范围协同作用,以选定的量添加Si显然提供了具有令人惊讶的高硬度值、耐磨料磨损性和/或耐冲击磨损性的组合的用于表面硬化涂层的合金组合物,其可以稳定的方式生产,由于在加工合金中具有良好的微结构控制。

[0017] 如下面更详细地讨论的,本发明的重要见解依赖于对加工合金的微结构的分析。微结构分析表明,本领域技术人员可以针对特定应用优化设计合金组合物,通过设置铁基合金组合物的铬含量,并进一步在精心选择的范围内添加硅,以调节不同相在加工材料的微结构中的分布,以获得所需性能的组合耐磨性,包括硬度、磨料磨损和/或冲击磨损的组合。值得注意的是,发现硅会影响添加铬的铁基合金中形成的初级硬相颗粒的量,更特别地初级硼化物颗粒的量。发现用于调节合金性能的硅含量的特别有利的范围出现在1.5重量%以下,或1.4重量%以下,或1.3重量%以下,或1.2重量%以下,或1.1重量%以下,或1重量%以下,且0.2重量%以上,或0.3重量%以上,或0.4重量%以上,或0.5重量%以上。

[0018] 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%。在一些实施方案中,硼的量为1.7-2.3%。有利地,根据一些实施方案,硼的量为1.8-2.2重量%。

[0019] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,铬的量为3.5-4.5重量%。

[0020] 有利地,根据铁基合金组合物的一些实施方案,铬的量为至少3.3重量%,至少3.4重量%或至少3.5重量%。进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,铬的量为至多4.8重量%,至多4.6重量%,至多4.4重量%或至多4.2重量%。此外,根据一些实施方案,铬的量在铬的最小量和铬的最大量的任意组合内,其中铬的最小量为3.3重量%,3.4重量%和3.5重量%中的一种,其中铬的最大量为4.2重量%,4.4重量%,4.6重量%和4.8重量%中的一种。

[0021] 因此,在不对其他耐磨性能参数(例如耐冲击磨损性)作出承诺的情况下,实现了由铁基合金组合物生产的表面硬化涂层的非常高的硬度和耐磨料磨损性。这允许具有稳定加工结果的可靠的堆焊加工,其对于加工参数的有意或无意变化也更加可靠。所选择的Cr含量范围与至多1.5重量%,至多1.4重量%,至多1.3重量%,至多1.2重量%,至多1.1重量%,或优选至多1重量%的符合上述有利量的Si添加结合,实现了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2.4-2.9重量%。因此,仍确保足以充分形成初级碳化物和马氏体的最小量的碳。

[0023] 进一步根据一些实施方案,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为1重量%以下。当以工业规模大批量生产合金时,杂质的残留通常是不可避免的,但是铁基合金组合物中的杂质总量通常可以保持在1重量%以下,或甚至0.5重量%以下。通常,杂质是除指定为构成合金组合物的成合金元素的那些以外的其他组分。在当前情况下,除了成合金元素B,C,Cr,Mn,Mo,Ni,Si,V和Fe以外的任何元素都被认为是铁基合金组合物中的杂质。典型的杂质包括N,O,S,Cu,Co中的一种或多种。杂质是不可避免的或者有意添加的其他组分。杂质的总量通常将不超过上述范围。

[0024] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,合金组合物是粉末组合物。因此,铁基合金组合物适用于基于粉末的表面硬化涂层技术。这包括与例如用于将表面硬化涂层施加到基底上的设备(例如用于基于粉末的PTA堆焊或用于基于粉末的激光熔覆的设备)的相容性。粉末可以例如通过任何合适的已知技术制备;例如通过气体雾化或水雾化。可以使用本领域已知的标准技术,例如使用任何已知的合适的筛分技术,根据与所选择的表面硬化设备的粉末进料系统相容的颗粒尺寸的预定规范来制备指定的颗粒尺寸级分。

[0025] 进一步根据铁基合金组合物的一些实施方案,至少95重量%的粉末组合物具有至多300 μm ,或至多250 μm ,或至多200 μm ,或至多150 μm 的粒度,和/或其中至少95重量%的粉末组合物具有至少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:根据一些实施方案中,至少95重量%的粉末组合物具有至多300 μm ,或至多250 μm ,或至多200 μm ,或至多150 μm 的粒度;此外,根据一些实施方案,至少95重量%的粉末组合物具有至少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,至少95重量%的粉末组合物具有指定最小粒度和指定最大粒度的任意组合内的粒度,其中最小粒度为5 μm ,10 μm ,20 μm ,30 μm ,40 μm 和50 μm 之一,其中最大粒度为150 μm ,200 μm ,250 μm 和300 μm 之一。本文规定的所有粒度均根据欧洲标准化委员会(CEN)在1993年4月2日批准的欧洲标准EN 24 497:1993通过干筛确定,其中EN 24 497:1993认可ISO 4497:1983。

[0026] 如上所述,有利地根据与用于施加表面硬化涂层的涂覆设备的粉末进料装置的相容性规格来调整粒度级分。

[0027] 对于基于粉末的表面硬化设备的适用性可能还意味着不超过总体最大粒度,该粒度可能会超出指定粒度范围的上限,但否则至少有95重量%落入指定的粒度范围。有利地,根据铁基合金组合物的一些实施方案,所有颗粒的至少97重量%,或至少98重量%,或至少99重量%或至少99.9重量%落入指定的粒度范围内。不超过总最大粒度取决于所使用的粉末进料装置/机构的实际规格,例如可以为至多350 μm ,至多300 μm ,至多250 μm 或至多约200 μm 。可以通过粉末制备领域中已知的任何合适的方法,例如通过使用具有不同筛目尺寸的筛布进行筛分,来制备粒度级分。如上所述,本申请中规定的所有粒度均根据欧洲标准化委员会(CEN)在1993年4月2日批准的欧洲标准EN 24 497:1993通过干筛确定,其中EN 24 497:1993认可ISO 4497:1983。

[0028] 本发明的另一方面涉及使用本文公开的任何合金组合物通过表面硬化技术如堆

焊生产的涂层。本发明的另一个方面涉及一种涂覆的制品,该制品包括结合至其基底部分的涂层,其中涂层是使用本文公开的任何合金组合物通过表面硬化技术如堆焊而产生的。

[0029] 根据一些实施方案,制品包括基底部分和结合至该基底部分的涂层,其中涂层是使用根据本文公开的任一实施方案的铁基合金组合物制成的。涂层用于基底部分的表面硬化。优选地,涂层通过堆焊工艺制成。

[0030] 进一步地,根据涂覆制品的一些实施方案,通过堆焊工艺,如等离子体转移弧(PTA)焊接工艺或激光熔覆工艺来施加涂层。如上所述,不同的表面硬化技术可能具有影响所获得涂层的耐磨性的特定工艺类型特征。当本发明铁基合金组合物适于特定堆焊技术或甚至针对特定堆焊技术进行了优化时,其特别的优点出现。PTA焊接和激光熔覆技术均被证明对使用本发明铁基合金组合物的实施方案形成表面硬化涂层特别有效,其中PTA焊接以及具有与典型的PTA焊接工艺相当的熔池形成和/或冷却的时间依赖性的其他堆焊技术,特别有利于形成无裂纹涂层。

[0031] 此外,上述简单的调节机制可有效地用于使涂层合金体系很好地适应于所使用的特定涂层工艺的特定要求,而不必着手进行大量的研究合金中包含的许多其他组分的影响。

[0032] 进一步根据涂覆制品的一些实施方案,来自基底材料的稀释在20%以下,或15%以下,10%以下,或5%以下,或1%以下。

[0033] 进一步根据涂覆制品的一些实施方案,涂层具有至少60,至少63或至少65的洛氏硬度HRC。进一步根据涂覆制品的一些实施方案,涂层可以具有约67的洛氏硬度HRC。

[0034] 进一步根据涂覆制品的一些实施方案,涂层具有根据ASTM G65,程序A确定的 15mm^3 以下, 12mm^3 以下或 10mm^3 以下的耐磨料磨损性。此外,根据涂覆制品的一些实施方案,涂层可以具有根据ASTM G65,程序A确定的约 8mm^3 的耐磨料磨损性。这种耐磨料磨损性与含50-60重量%碳化钨的NiSiB涂层相当。

[0035] 进一步地,根据涂覆制品的一些实施方案,涂层根据球冲击磨损测试方法确定的冲击磨损为,对于15J冲击能每撞击,约5次撞击或大于5次撞击,对于10J冲击能每撞击,大于15次撞击。

[0036] 进一步地,根据涂覆制品的一些实施方案,涂层具有包含初级硼化物和共晶基体材料的微结构,其中初级硼化物的体积量与共晶基体材料的体积量之比在0.3以下,或者0.25以下。进一步根据涂覆制品的一些实施方案,涂层具有包含初级硼化物和共晶基体材料的微结构,其中初级硼化物的体积量与共晶基体材料的体积量之比为至少0.01,或为至少0.03。

[0037] 如上所述,表面硬化材料通常作为涂层施加到制品的基底部分。典型的基底是钢材,例如用于上述任何应用中的工具,例如低合金钢。铁基表面硬化材料是一种复合材料,其微结构由嵌入另一种硬相基体中的所谓硬相颗粒组成。

[0038] 在首先熔化铁基合金组合物(例如根据本发明实施方案的铁基合金组合物)的过程中形成表面硬化材料,然后将其冷却以固化成所需的形式,例如作为表面硬化涂层。在冷却过程中,硬相颗粒在基体材料之前形成,即,硬相颗粒是通过在比基体材料更高的温度下固化而形成的。因此,硬相颗粒也被称为“初级”硬相。当分析不同硬相和基体材料的相对量时,使用基于图像分析的标准冶金技术以体积百分比确定该量。

[0039] 在使用根据本发明的实施方案的铁基合金组合物形成的表面硬化材料中,硬相颗粒是初级碳化物和初级硼化物,其中发明人进行的元素分布像表明,主要形成一方面富钒碳化物颗粒,另一方面富钼硼化物颗粒。发明人进行的元素分布像进一步表明,随后形成的基体材料固化为嵌入马氏体的富钼硼化物的共晶结构。但是,对显微照片进行的冶金图像分析以及元素分布像数据也表明,基体材料还倾向于包含贫钼岛,这与硼耗减区一致。因此,这些岛可以通过能量色散谱(EDS)通过涂层材料的元素分布像分析与共晶结构区分开。岛区显示为钼和硼信号极低的区域。EDS分析通常使用标准的冶金图像分析技术在代表涂层的区域如通常在涂层的大部分区域内进行。

[0040] 不受理论的束缚,这些岛可归因于马氏体的形成,这似乎是由于在基体材料固化之前钼和硼被初级硼化物颗粒的形成而消耗导致的。此外,发明人提供的见解暗示,硅的添加直接影响根据本发明实施方案的铁基合金组合物的加工中在表面硬化材料中形成的初级硼化物的量,因此控制Si含量对于确定表面硬化材料的最终微结构至关重要。因此,控制Si含量对于确定涂层的最终性能至关重要。因此,本发明的重要见解是,在精心选择的范围内改变硅含量会直接影响所形成的初级硼化物的量,而以共晶基体材料的量为代价,这为适应由根据本发明实施方案的合金组合物形成的涂层的性能如磨料磨损提供了直接的方法。例如,提供第一涂层,其具有硼化物的量与共晶结构的量的第一比率,和第二涂层,其具有硼化物的量与共晶结构的量的与第一比率不同的第二比率,具有不同的磨料磨损性能。根据本发明的实施方案,因此可以通过改变硅含量来控制硼化物的量与共晶结构的量之比,从而控制涂层性能,其中增加(降低)硅含量轻微地降低(增加)耐磨料磨损性,还可重复。如果例如第一比率大于第二比率,则与第二涂层相比,第一涂层的耐磨料磨损性更低(当使用ASTM G65程序A测试进行测量时具有更高的磨料磨损值),反之亦然。

[0041] 本发明的另一方面涉及对基底进行表面硬化的方法,该方法包括以下步骤:提供基底;使用根据本文公开的任一实施方案的铁基合金组合物作为涂层材料,将涂层施加到基底上。有利地,通过堆焊工艺施加涂层。从而,以类似的方式实现了相同的优点,如本文中针对铁基合金组合物以及针对使用根据本文公开的任一实施方案的铁基合金组合物生产的表面硬化涂层和涂覆制品所讨论的。典型的基底是钢材,例如用于上述任何应用中的工具,例如低合金钢。

[0042] 进一步根据该方法的一些实施方案,堆焊工艺是等离子体转移弧(PTA)焊接工艺或激光熔覆工艺。因此,如上所述,以类似的方式实现了相同的优点。

[0043] 附图的简要说明

[0044] 下面将通过实施例和附图更详细地描述本发明,其中附图如下所示

[0045] 图1显示使用不同合金组合物通过PTA和激光熔覆生产的涂层的硬度的图;

[0046] 图2对于合金组合物合金11和参比合金REF,冲击能与实现第一裂纹的撞击次数的关系图;

[0047] 图3a-c显示加工成锭样品的三种不同合金的微结构的SEM显微照片;

[0048] 图4a-b显示加工成锭样品的两种不同合金的微结构的SEM显微照片;

[0049] 图5显示Si添加对加工合金微结构的影响的图;

[0050] 图6显示通过PTA焊接加工成涂层的两种不同合金的微结构的显微照片。

[0051] 图7显示合金的一个实例的V、Mo、Cr、Fe、Si、C和B的元素分布像的能量色散SEM显

微照片;和

[0052] 图8示意性地示出了根据落球法测试耐冲击磨损性的装置。

[0053] 详细说明

[0054] 如上所述,使用已知铁基合金组合物或与碳化钨混合的NiSiB制成的PTA焊接和激光熔覆涂层的一个缺点是,在不同磨损机制组合的情况下,其耐磨性能不令人满意。这是由于微结构和差的可焊性的综合作用,导致在铁基涂层的情况下形成孔和裂纹,和裂纹,在具有碳化钨的NiSiB涂层的情况下碳化钨的下沉和溶解。通过优化含有选定量的铬的铁基合金组合物中硅的量,可以实现出乎意料的高硬度以及对磨料磨损和冲击磨损的耐受性。

[0055] 在下文中,通过举例说明具有体系变化的铬(Cr)和硅(Si)含量的合金组合物来描述本发明。材料部分给出了合金组合物的详细信息。工艺部分详细介绍了通过等离子体转移弧(PTA)焊接和激光熔覆进行的堆焊程序。评价部分介绍了用于表征加工合金性能的分析技术。结果部分显示了分析结果,包括向根据本发明实施方案的铁基合金组合物中添加Cr和Si的影响的讨论。

实施例

[0056] 材料

[0057] 研究了具有表1中所列化学组成的合金粉末REF和11-15。将合金气体雾化并在53-150 μ m之间过筛,以与堆焊设备的粉末进料装置相容。

[0058]

合金		C	B	Mo	V	Mn	Ni	Si	Cr	Fe
		wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
REF	粉末	2.6	2.0	17.5	12.0	0.5	1.5	0.7		余量
11		2.7	2.0	17.6	11.7	0.6	1.8	0.7	3.7	余量
12		2.6	2.0	18.0	11.8	0.6	1.7	1.1	3.8	余量
13		2.6	2.0	18.3	11.9	0.5	1.6	1.4	3.9	余量
14		2.5	1.9	17.7	11.9	0.5	1.5	0.9	4.8	余量
15		2.4	1.9	17.6	11.9	0.5	1.5	0.9	5.6	余量
26	锭	2.6	1.7	17.2	11.7	0.4	1.2	0.3	4.0	余量
27		2.7	1.8	17.7	12.1	0.3	1.2	1.0	4.1	余量
28		2.6	1.8	17.3	12.0	0.3	1.2	2.0	4.0	余量
29		2.6	1.7	17.2	11.8	0.3	1.1	0.5	1.9	余量
30		2.2	1.7	17.5	12.1	0.2	1.1	0.7	5.7	余量

[0059] 表1:被研究合金的化学组成

[0060] 工艺

[0061] a) PTA焊接

[0062] 使用商用PTA装置(Commerald 300I)将表1中的合金11-15沉积在EN S235JR低碳结构钢板上。使用表2中的焊接参数,在尺寸为125x40x20[mm]的基底上沉积一层单轨覆层。

使用流速为16.5l/min的氩气和5% H_2 的混合物作为保护气以防止熔池氧化。使用流量为2.0l/min的氩气将粉末从料斗输送到熔池中。导气(pilot gas)为2.0l/min。用表2中的参数涂覆的样品用于测量涂层的硬度、稀释度和微结构。

[0063]	基底 T(°C)	进料速率 g/min	速度 cm/min	功率 A	振动 (mm/min)	冷却
	室温	25	8	125	10	空气

[0064] 表2:用于125x40x20 mm基底涂层的PTA焊接参数,一层,单轨

[0065] 由两个重叠轨迹组成的覆层沉积在尺寸为220x60x30 [mm]的基底上。两个相邻覆层之间的重叠为3mm,PTA焊炬的振动为10mm。使用表3中的焊接参数将覆层沉积在室温基底上。将涂覆的样品冷却为虫状纹饰(vermiculate)。流量为16.5l/min的氩气和5% H_2 的混合物用作保护气。氩气,流量2.0l/min用作输送气体。导气为2.0l/min。从这些样品中切出尺寸符合ASTM G65要求的坯料,进行平面研磨,并测试其耐磨料磨损性。

[0066]	合金	基底 T(°C)	进料速率 g/min	速度 cm/min	功率 A	冷却
	11, 13, 15,	室温	25	8	120	空气

[0067] 表3:用于220x60x30 mm基底涂层的PTA焊接参数,一层,两个重叠轨迹

[0068] b) 激光熔覆

[0069] 使用具有Coax 8粉末进料喷嘴和5mm圆点的IPG 6kW光纤耦合二极管激光器进行激光熔覆。通常使用两个激光移动速度16和8mm/s确定加工窗口。粉末进料速率设计为可提供约1mm厚的涂层。激光功率在1000-2500W之间变化。使用15l/min的氩气作为保护气。使用6l/min的氩气作为粉末的输送气体。将粉末沉积在尺寸为100x35x10 mm的在200°C下预热的EN S235JR低碳钢基底上。六个轨迹以50%的重叠率沉积。表4中总结了所研究的焊接参数。通过使用光学显微镜检查覆层样品的横截面,以检查与基底的结合程度、界面孔隙率和来自基底的稀释度。选择与基底具有良好结合性且稀释度<10%的样品,以评价涂层性能。

[0070]	测试	激光 功率 [W]	遥控设备(Robot) 速度 [mm/sec]	粉末流速 [g/min]	评论
	A	1500	16	20	与基底的结合差
B	2000	16	20	良好结合, 稀释度<5%	
C	2500	16	20	良好结合, 稀释度约 5-10%	
D	1000	8	13	与基底的结合差	
E	1500	8	13	良好结合, 稀释度<5%	
F	2000	8	13	良好结合, 稀释度约 5-10%	

[0071] 表4.用于100x35x10mm EN S235JR基底的涂层的激光熔覆参数,6个重叠轨迹

[0072] 根据ASTM G65,程序A,对尺寸为80x80x30 mm的圆盘进行涂覆,以生产磨料磨损测试样品。从每个圆盘上切出两个尺寸为58x25x30mm的样品。然后对样品进行平面研磨以满足磨料磨损测试的要求。

[0073]	合金	功率[W]	速度[mm/sec]	粉末流速[g/min]
	11	2500	16	25
	13	2500	16	25
	15	2500	16	25

[0074] 表5.用于80x80x30mm EN S235JR基材的激光熔覆参数

[0075] 评价

[0076] 研究了覆层是否存在裂纹和其他表面缺陷。将它们清洗 (CRC Crick110), 然后涂上红色染料 (CRC Crick 120), 该染料通过毛细作用力渗透到表面缺陷或裂纹中。10分钟后, 从表面上除去多余染料, 并施加白色显影剂 (CRC Crick 130)。显影剂将渗透剂从与表面连通的裂隙、裂纹或其他空心缺陷中抽出, 然后将其染成红色。

[0077] 洛氏硬度HRC使用Wolpert Universal硬度计测量。涂层被研磨。在平坦表面上进行七个硬度压痕, 然后计算平均值。

[0078] 为了测量来自基材的稀释度, 按垂直于涂覆方向的方向对涂覆样品进行切片, 然后在SiC纸上研磨。使用立体显微镜检查横截面, 并以几何方法确定稀释度。在测量之前, 先用1%的Nital蚀刻样品, 以侵蚀基材材料, 并以这种方式促进涂层的检测。使用Leica立体显微镜拍摄研磨后的涂层横截面。通过图像分析来测量总涂层层面积 ($A_{\text{涂层}} + A_{\text{基材}}$) 和在堆焊之前用作基材的涂层层面积 ($A_{\text{基材}}$)。因此, 按以下公式定义的计算来自基材材料 (通过横截面积) 的稀释度:

[0079] 稀释度% = $((A_{\text{基材}}) / (A_{\text{涂层}} + A_{\text{基材}})) \times 100$

[0080] 为了分析涂层的质量和微结构, 在某些情况下测量来自基材的几何稀释度, 然后将样品在硬塑料 (Bakelite) 中模制成型, 使用用于金相学样品制备的标准程序进行研磨和抛光。使用胶体SiO₂进行氧化物抛光是金相学样品制备的最后步骤。使用光学显微镜 (Leica DM 6000) 和配备有硅漂移检测器 (SDD) 的FEGSEM (Hitachi FU6600) 检查涂层横截面, 以进行EDS分析 (Quantax 800Bruker)。使用Mo和V的EDS图通过图像分析来评估涂层中存在的相的体积分数。

[0081] 根据ASTM G65标准 (ASTM G65: 使用干砂/橡胶轮设备测量磨耗的标准测试方法, 2010), 程序A, 通过使用商用多路砂/轮磨耗摩擦计 (Phoenix tribology TE 65) 进行低应力磨料磨损测试。每个材料测试五个样品副本。

[0082] 冲击磨损测试通过使用内部构建测试台进行。装配示意图如图8所示。质量为m的标准钢轴承球从预定高度下落到涂覆试样上。每个球的势能 (E_p) 为 $E_p = mhg$, 其中m是球的质量, h是下落高度, g是重力常数。通过改变钢球的质量和下落的高度, 可以模拟不同的势能, 即冲击能。数据点对应于预定高度的球击总数, 即冲击能, 直到在冲击压痕周围出现第一圆形裂纹为止。这种类型的模型冲击磨损测试适于以相对低的冲击速度对承受冲击过载的材料的耐冲击磨损性进行排名。在该测试中, 最接近建模的操作条件可以通过挖掘机铲斗齿与地面首次接触; 用挖出的物料填充挖掘机铲斗; 将挖出的物料运送到车厢等来举例说明。从该测试中去除磨料磨损, 与组合的磨料-冲击磨损测试不同。

[0083] 结果

[0084] 表6总结了通过PTA焊接和激光熔覆加工成表面硬化涂层的合金11-15的稀释度、耐磨料磨损性 (AW) 和硬度HRC。

合金	PTA 焊接			激光熔覆		
	稀释度 %	HRC	AW (mm ³)	稀释度 %	HRC	AW (mm ³)
REF	<10	68	8.0	<5	67	9.0
11	8	68	9.0	<5	67	7.8
12	8	67		<5	67	
13	10	66	11.7	<5	63	10.9
14	5	65		<5	63	
15	8	64	12.0	<5	59	17.5

[0086] 表6.PTA焊接和激光熔覆的合金11-15的稀释度、耐磨料磨损性和HRC

[0087] 在具有3.5-5重量%铬的合金11-14中,耐磨料磨损性为12mm³以下,硬度HRC为65单位以上。这种耐磨料磨损的水平可与NiSiB与碳化钨的混合物(其是在遭受严重磨料磨损的应用中的现有合金)相当,但材料成本更低。这种耐磨料磨损的水平也与参比合金(REF)相当。当Cr的量增加到6%时,硬度和耐磨料磨损性都会下降。

[0088] 通过根据本发明的实施方案适当地添加铬和硅,当将铁基合金组合物加工成表面硬化涂层时,实现了高硬度、耐磨料磨损性和耐冲击磨损性的令人惊讶的组合。这例如由表6中合金的硬度和耐磨料磨损性数据和显示由具有不同铬含量的铁基合金组合物制成的PTA焊接涂层的硬度的图1的图显示。特别地,铬含量为3.5重量%-约5重量%且硅含量在0.2重量%以上,例如0.5重量%以上,例如0.6重量%以上的合金显示出硬度和磨料磨损的良好组合且耐冲击性显著提高,如图2所示。尽管不含铬或具有低铬含量和相应的Si含量的参比合金(REF)样品显示出较低的耐冲击磨损性,尤其是在15J以下的低冲击能下,但选择量的铬和硅的组合添加提供了上述令人惊讶的耐磨性能组合。

[0089] 耐冲击数据如图2所示。图2显示了冲击能每撞击与实现涂层中第一个裂纹所需的撞击次数的关系。该图显示了铁基合金组合物合金11和参比合金REF的数据。每条绘制的线是对在相应合金的至少两个样品上获得的测量值的线性回归,其中,已收集了30J,25J,20J,15J和10J冲击能每撞击的测量点。相应的回归数据在下表8中给出。表现最好的样品可能表现出所谓的冲出(run out)行为,其中在最低的冲击能每撞击下未观察到裂纹形成,或至少未以可再现的方式观察到,在高达100次撞击的大量撞击下。线性回归不包括显示出这种冲出行为的数据点。该图表明,对于较低的冲击能每撞击,使用合金组合物合金11制成的涂层与不含铬的参比合金(REF)相比可承受更多的累积冲击能(以形成第一个裂纹之前的撞击次数表示)。对于10J的冲击能,需要约15次撞击在参比合金(REF)中形成第一个裂纹,而合金组合物合金11则需要超过25次甚至30次撞击。

[0090] 本发明的一个重要见解依赖于在通过熔融和随后的冷却进行加工以形成(重新)固化的涂层时合金的微结构的分析,如下面通过示例进一步解释的。微结构分析表明,本领域技术人员可以使用本发明设计针对特定应用优化的合金组合物,通过设置铁基合金组合物的铬含量,并进一步在精心选择的范围内添加硅以调节不同相在所加工材料的微结构中的分布,以实现所需性能的组合的耐磨性,包括硬度、磨料磨损、冲击磨损的组合和/或涂层质量。值得注意的是,发现硅会影响添加铬的铁基合金组合物中形成的初级硬相颗粒的量,更特别地初级硼化物颗粒的量,尤其是如图5所示。发现用于调节合金性能的硅含量的特别

有利的范围出现在1.5重量%以下,或1.4重量%以下,或1.3重量%以下,或1.2重量%以下,或1.1重量%以下,或1重量%以下,且0.2重量%以上,或0.3重量%以上,或0.4重量%以上,或0.5重量%以上,或0.6重量%以上。

[0091] 为了系统地实施,根据期望的耐磨性能设计合金组合物的技术人员可以通过生产加工合金样品并分析样品在其相组成方面,有利的在加工合金材料中初级硼化物颗粒的分数和共晶基体材料的分数方面的微结构来开发有关合金组合物的相形成性能的信息。为了在本发明的系统实施中分析不同合金组合物的目的,本领域技术人员可以例如通过熔化相应的铁基组合物并将其铸造成锭来制备样品,然后对锭进行抛光以根据已知的冶金分析技术进行微结构分析。

[0092] 这种微结构分析的一个实例在下面给出。将Cr含量为4重量%且Si含量在0.2重量%-2重量%之间变化的合金在感应炉中熔化,然后倒入铜模中。此外,以相同的方式制备Cr含量分别为1.9重量%和5.7重量%,Si含量为0.5重量%和0.7重量%的锭。分析所生产的锭的化学组成,并将结果记录在表1中,为合金26、27、28、29和30。使用配备有用于能量色散X射线谱的EDS检测器的SEM研究微结构。SEM显微照片的实例分别见于图3a-c,对于合金组合物26、27和28,和图4a和b,对于合金组合物29和30。

[0093] 图3显示了具有4重量%Cr的合金组合物26-28的锭的显微结构,如在SEM BSE(反向散射)显微照片中所见,其中合金组合物26具有0.2重量%的Si(图3a);合金组合物27具有1重量%的Si(图3b);合金组合物28具有2重量%的Si(图3c)。图4显示了合金组合物29-30的锭的微结构,如在SEM BSE(反向散射)显微照片中所见,其中合金组合物29具有1.9重量%的Cr和0.5重量%的Si(图4a);合金组合物30具有5.7重量%的Cr和0.7重量%的Si(图4b)。

[0094] 图6显示了通过使用合金组合物合金11和合金13的PTA焊接制备的涂层的微结构,如在SEM BSE(反向散射)显微照片中所见,其中合金组合物11具有3.7重量%的Cr和0.7重量%的Si;合金组合物13具有3.9重量%的Cr和1.4重量%的Si。

[0095] 微结构包括初级碳化物(PC,深灰色),初级硼化物(PB,白色/浅灰色颗粒),由富钨硼化物和马氏体组成的共晶组织以及马氏体岛。对于合金组合物11,使用EDS对于V,Mo,Cr,Fe,Si,C和B的元素分布像的实例如图7所示。

[0096] 对于由合金组合物26-28制成的锭样品,随着硅含量的增加,初级硼化物(PB,空心圆),初级碳化物(PC,实心菱形)和共晶结构(共晶,实心方形)的量的变化如图5所示。所有四种合金的初级碳化物的体积分数均相似,为约17体积%。该图显示,通过增加Si的量,初级硼化物(PB)的体积分数增加,而共晶结构(Eutectic)的量减少。最显著地,发现当在2重量%Si以下的范围内变化时,如上面给出的有利范围,通过添加Cr,硅会影响在铁基合金组合物中形成的初级硬相颗粒的量。在约1重量%Si和1重量%Si以下的范围内看到特别明显的响应。与共晶结构(Eutectic)的量相比,初级硼化物(PB)的量会影响覆层的耐磨磨性能。因此,控制Si的含量是确定合金最终微结构,进而确定覆层最终性能的最有用工具。

[0097] 如表7所示,使用合金组合物11和13在PTA焊接涂层上获得了相似的结果。

合金	Cr 重量%	Si 重量%	PC 体积%	PB 体积%	马丁体 体积%	共晶 体积%	AW (mm ³)
11	4	0.7	17	4	5	74	9.0
13	4	1.4	17	10	11	65	11.7

[0099] 表7. 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性 (AW)

合金	斜率 [J/撞击]	截距 [J/撞击]	R ²
11	-0.55	26.6	0.66
REF	-1.0	26.9	0.77

[0101] 表8: 使用落球法测量冲击磨损的线性回归数据

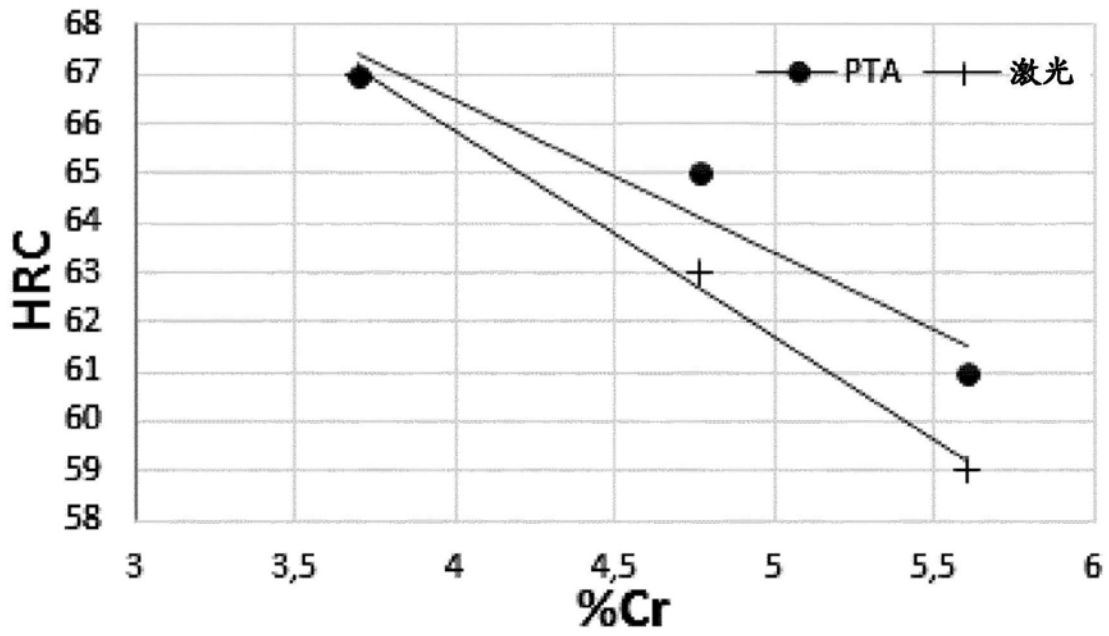


图1

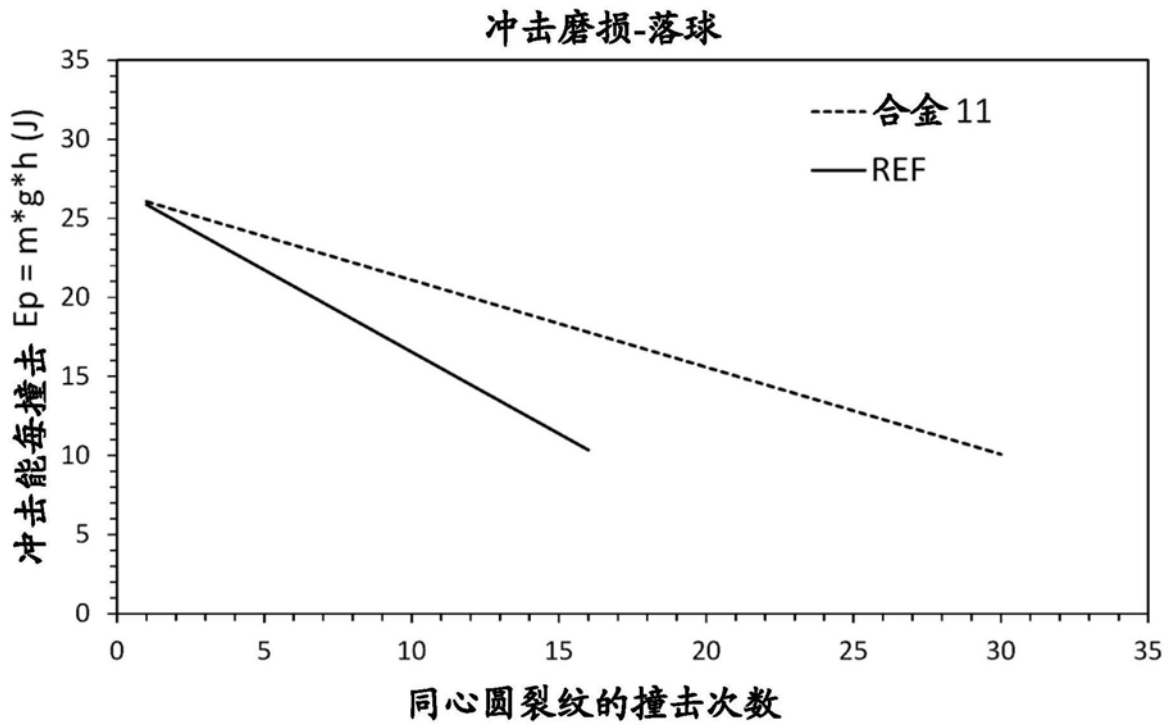
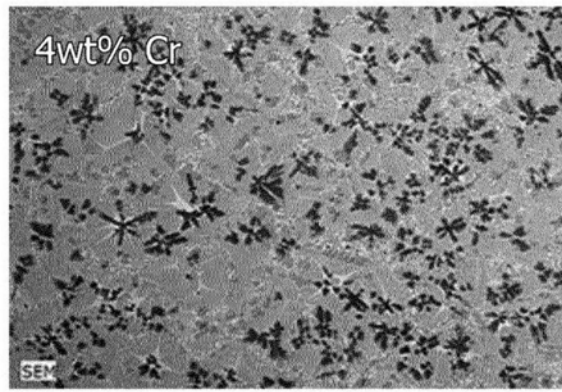
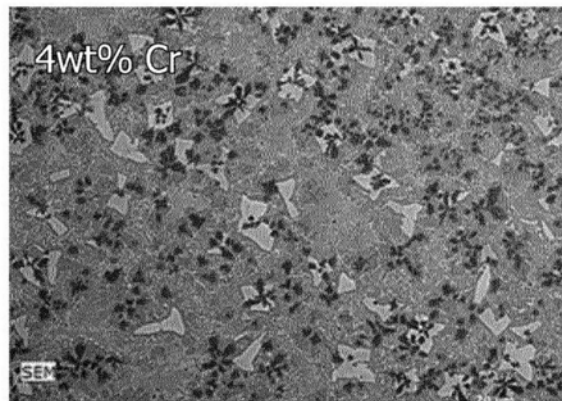


图2



合金 26, 0.2wt% Si 70µm

图3a



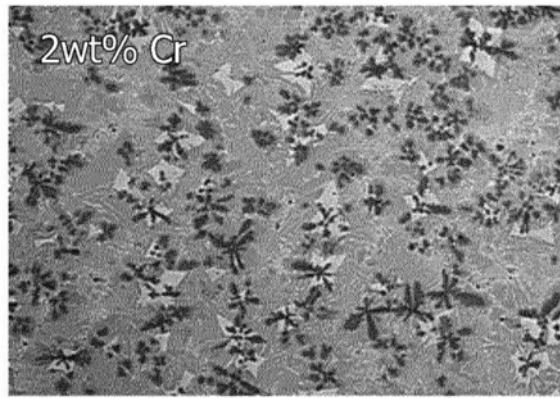
合金 27, 1wt% Si 70µm

图3b



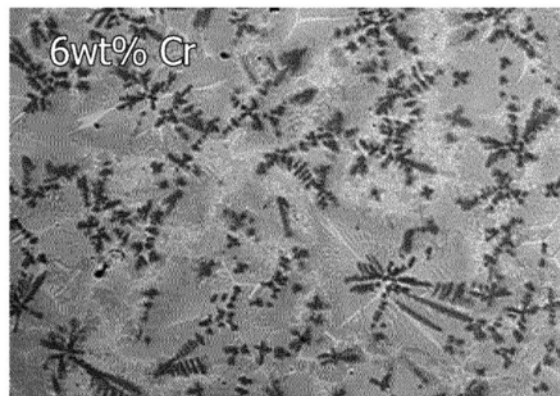
合金 28, 2wt% Si 70µm

图3c



合金 29, 0.5wt% Si 100μm

图4a



合金 30, 0.7wt% Si 100μm

图4b

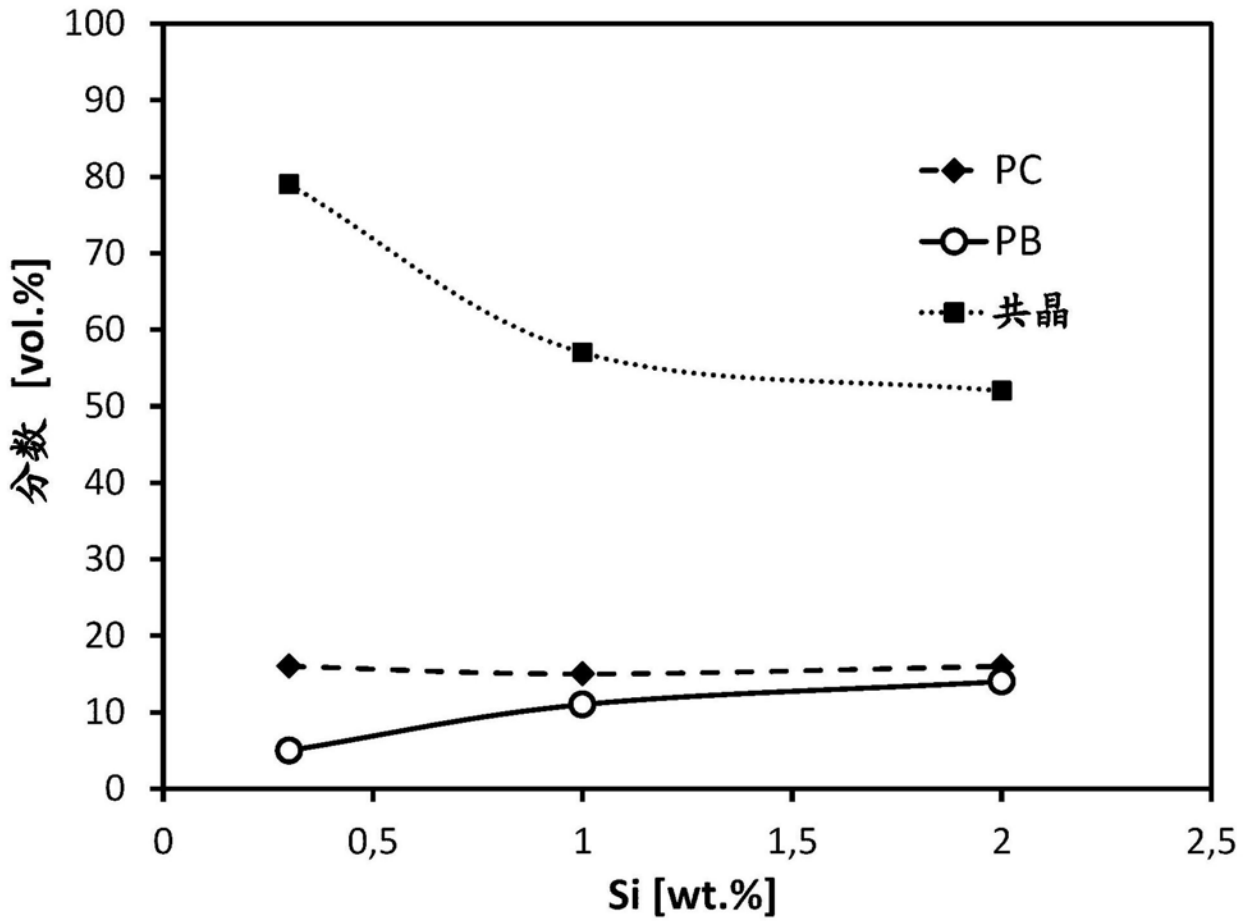


图5

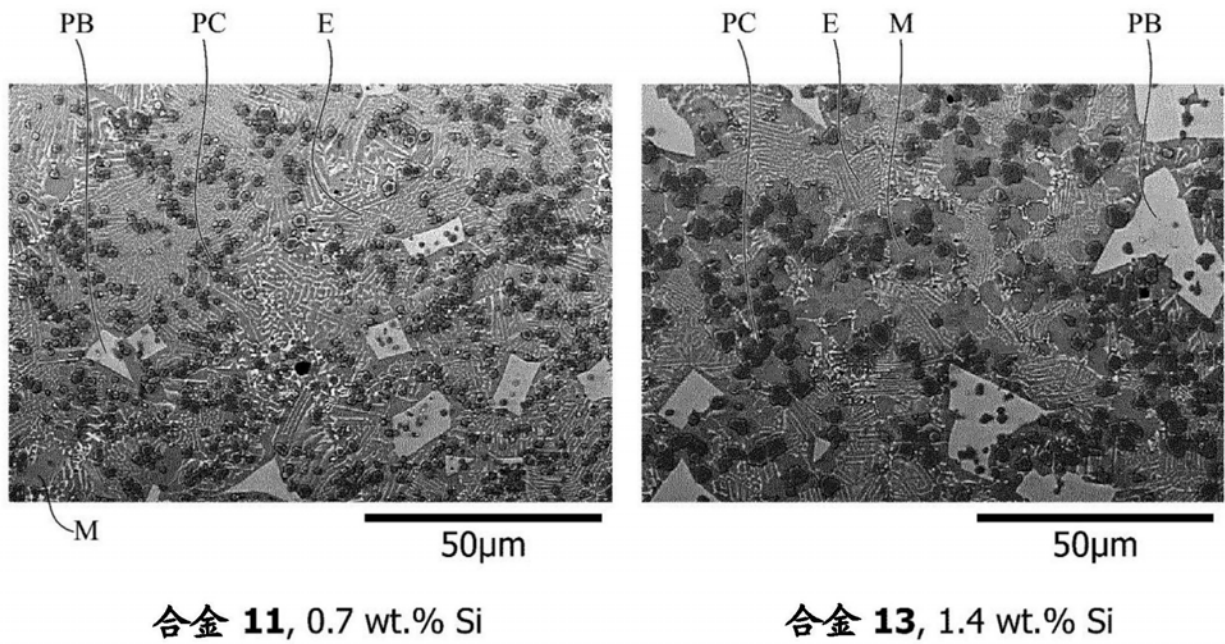


图6

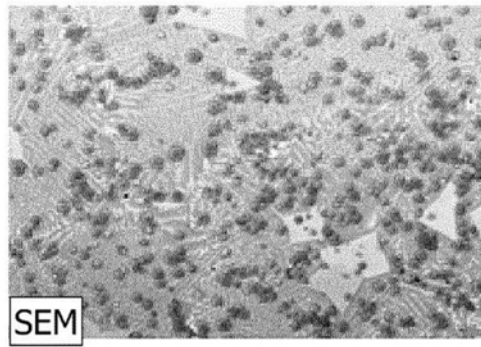


图7a

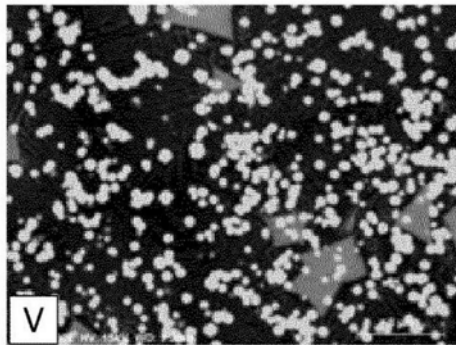


图7b

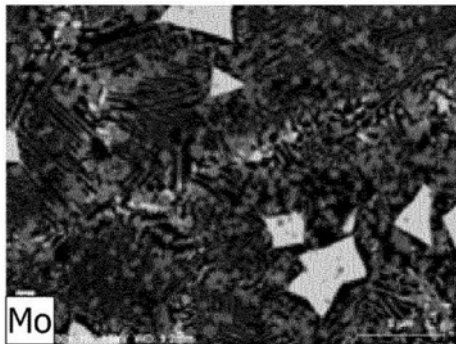


图7c

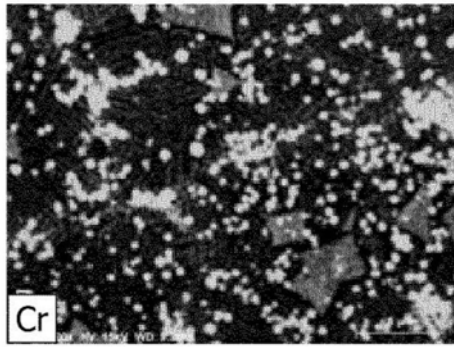


图7d

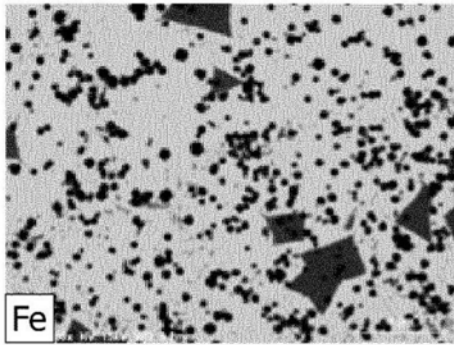


图7e

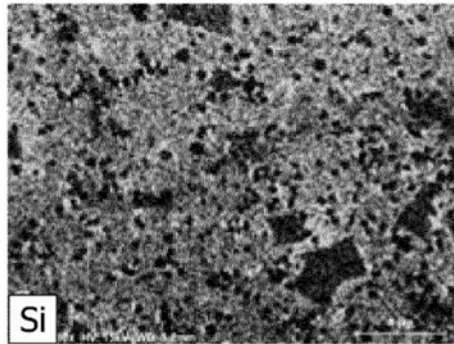


图7f

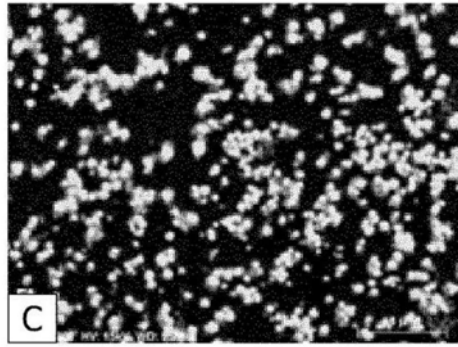


图7g

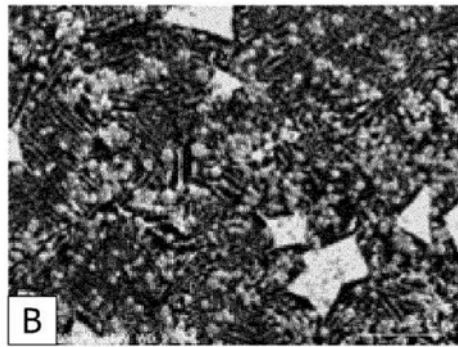


图7h

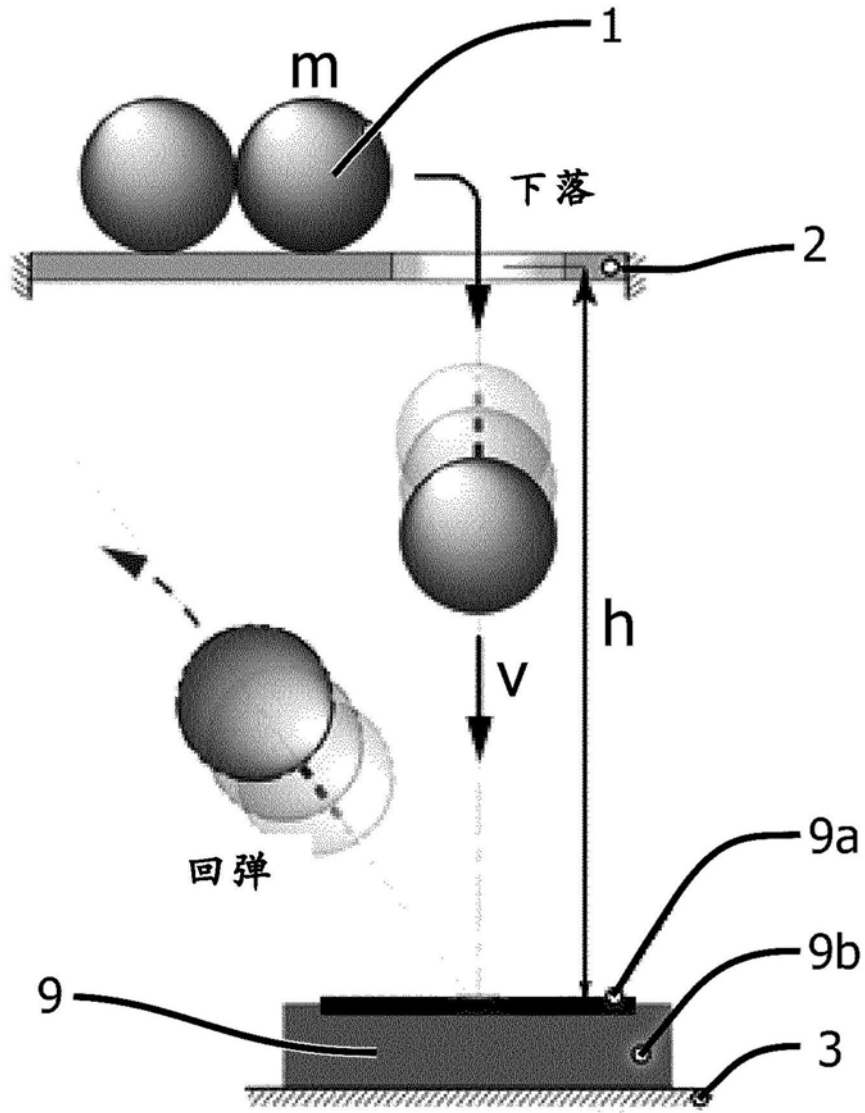


图8