

45 钢表面激光熔覆 Ni60-TiC 陶瓷涂层的耐磨耐蚀性能

曹金龙, 杨学锋, 王守仁, 张 辉, 杨丽颖, 乔 阳, 李陈晨

(济南大学, 山东 济南 250022)

摘 要: 柱塞抽油泵柱塞 (45 钢) 长期工作在高摩擦、高腐蚀环境下, 需要改善其工作表面的耐磨性及耐蚀性以提高其工作效率、延长使用寿命。采用激光熔覆技术在 45 钢表面熔覆 Ni60-TiC 混合粉末制备金属陶瓷涂层, 对熔覆不同 TiC 含量 (0%、10%、20%、30%, 质量分数, 下同) 的涂层进行显微硬度测试、摩擦磨损试验及耐腐蚀试验, 同时对涂层微观形貌进行表征。结果表明: 涂层中加入 TiC 能有效改善涂层的耐磨耐蚀性能, 提高涂层的硬度, 降低摩擦系数。综合考虑柱塞抽油泵柱塞实际工作环境, 涂层中 TiC 含量为 20%~30% 时涂层的耐磨耐蚀性最好。

关键词: 激光熔覆; 涂层; 摩擦磨损; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ174.75⁺8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0611-07

中国陆地上已开发油田主力油区大部分已进入了含水量较高的开采期^[1], 使用柱塞抽油泵采油是中国现阶段油田采油的主要方式。柱塞、泵筒等是柱塞抽油泵的主要部件, 柱塞与泵筒配合工作组成一对摩擦副^[2]。在柱塞抽油泵抽油过程中, 存在油井出砂严重或油水混合物含有大量腐蚀介质的情况, 柱塞外表面会出现磨损和腐蚀剥落现象; 在长时间、不间断运作中, 柱塞会产生严重的磨损和腐蚀, 轻则造成设备工作效率下降, 经济效益降低; 重则导致柱塞抽油泵的漏失, 对于油井的开采利用十分不利^[3,4]。因此, 提高柱塞抽油泵柱塞工作表面的耐磨、耐蚀性具有重要意义。

本实验以一般柱塞抽油泵柱塞使用的材质 45 钢为研究对象^[5], 通过激光熔覆 Ni60-TiC 粉末, 开发高硬度、耐磨、耐腐蚀涂层而进行 45 钢表面改性。激光熔覆是近年发展起来的材料表面改性技术, 以其加工工件热影响区小, 涂层稀释率低, 熔覆后组织结构细小致密、界面处能形成良好的冶金结合等优点, 而被广泛应用^[6,7]。Ni60 属镍铬硅硼合金, 具有熔点低、自熔性好、高温下具有较高的强度以及良好的耐磨、耐腐蚀性能, 并且价格适中, 因此工业应用较为广泛^[8-13]。TiC 陶瓷材料具有熔点高、硬度高, 高温抗氧化性好等优点, 常作为增强相制备金属基复合材料^[14,15]。本研究以传统 45 钢为基体, 激光熔覆 Ni60-TiC 混合粉末制备涂层, 分析不同配比下涂层的耐磨耐蚀性能, 为柱

塞抽油泵柱塞材料合理选用及表面改性提供一定的科学依据, 以降低石油开采生产成本、提高经济效益。

1 实 验

实验用 45 钢尺寸为 $\Phi 40$ mm \times 10 mm, 抛光后用无水乙醇超声清洗。熔覆材料为粒径小于 0.5 μ m 的 Ni60 与 TiC 混合粉末。45 钢、熔覆材料成分及熔点如表 1 所示。添加 0%、10%、20%、30% 不同质量分数的 TiC 粉末, 与 Ni60 粉末组成 4 组不同配比的混合粉末, 湿法球磨 12 h。取出真空干燥, 经 74 μ m (200 目) 筛网过筛后备用。

表 1 45 钢、熔覆材料成分及熔点
Table 1 Composition and melting point of 45 steel and cladding material

Materials	Element	Content, ω /%	Melting point/ $^{\circ}$ C
45 steel	Fe	97.51~98.09	1500
	C	0.42~0.50	
	Si	0.17~0.37	
	Mn	0.5~0.8	
P, S, Cr, Ni, Cu		≤ 0.82	
Ni60	Ni	70~72	1027
	Gr	12~16	
	B	2.8~3.2	
	Si	4~5	
	Fe	3.5~5	
TiC	C	0.75	3160
	TiC	100	

收稿日期: 2019-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51575234, 51872122); 中国博士后科学基金 (2017M620286); 山东省重点研发计划 (2018CXGC0809); 山东省农机装备研发创新计划 (2018YF012); 山东省泰山学者特聘专家

作者简介: 曹金龙, 男, 1995 年生, 硕士生, 济南大学, 山东 济南 250022, 电话: 0531-82765476, E-mail: 1691634056@qq.com

激光熔覆工艺参数设置：激光功率 3 kW、扫描速度 600 mm/min、光斑直径 5 mm、激光吸收率 0.3、初始温度 20 ℃。采用预置粉末法进行激光多道熔覆，如图 1 所示，搭接 2 mm、双向扫描。涂层试样表面经打磨、抛光、无水乙醇超声清洗、烘干，保存备用。

通过 HV-1000 数字显微硬度计表征不同配比涂层硬度，载荷 9.807 N 保持 15 s 卸载，测试 3 次取均值。通过 MMG-10 环-盘式摩擦磨损试验机评价涂层摩擦磨损性能，装置示意图如图 2 所示。试验环境：大气氛围、室温、油润滑（美孚 1 号 0W-40 润滑油）。对偶件外径 (D_1) 14.82 mm、内径 (D_2) 10.08 mm，材质为 HRC42 淬火 45 钢。实验参数：转速 100 r/min，法向均布载荷 200 N，试验预置时间 1800 s。试验结束后用扫描电镜 (SEM, 日立 S-2 500 型) 观测磨损形貌；依据磨损体积计算公式 (1) 及磨损率公式 (2) 计算磨损率 K ：

$$V = A \left[D_1 - \left(\frac{D_1 - D_2}{2} \right) \right] \quad (1)$$

$$K = \frac{V}{SF} \quad (2)$$

其中， V 为磨损体积 (mm^3)， A 为涂层磨损形貌截面积 (mm^2)，由 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪测得； D_1 为对偶件外径 (mm)， D_2 为内径 (mm)； S 为试验中摩擦副相对运动距离 (m)； F 为试验法向载荷 (N)。

涂层腐蚀试验采用静态腐蚀法进行，腐蚀液由 98% 的浓硝酸和 35% 浓盐酸按 1:1 比例混匀，加蒸馏水稀释成浓度为 15% 腐蚀液。4 组涂层试块用 RTV 硅胶四周灌封包覆，只露涂层面，分别放入腐蚀液中浸

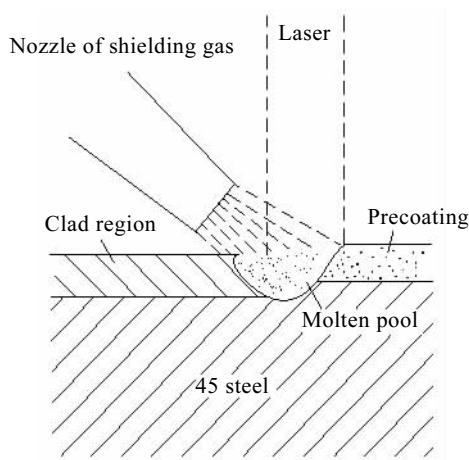


图 1 预置粉末法激光熔覆原理图

Fig.1 Schematic diagram of laser cladding by preset powder method

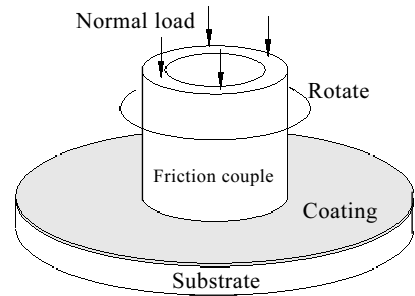


图 2 环形摩擦磨损试验机原理图

Fig.2 Schematic diagram of annular friction and wear tester

泡 24 h 后取出，无水乙醇超声清洗、鼓风机干燥，称量腐蚀前后涂层失重，由式 (3) 计算涂层腐蚀速率 v ：

$$v = \frac{m_0 - m_1}{st} \quad (3)$$

式中， m_0 是涂层腐蚀前的质量 (g)； m_1 是腐蚀后的质量 (g)； s 是试样的表面积 (cm^2)； t 是腐蚀时间 (h)。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层磨损形貌、腐蚀形貌，用能谱分析仪 (EDS) 对涂层试样磨痕及磨粒进行微区成分分析。

2 结果与分析

2.1 激光工艺仿真

由表 1 可见，TiC 熔点最高，为 3160 ℃。欲使熔覆材料及基体充分熔融形成良好的冶金结合及均匀金相组织，熔覆温度需超过 TiC 熔点，因此需合理设置熔覆工艺参数。对熔覆影响较大的参数有激光功率、扫描速度等^[16]。

改变激光功率，其余参数保持不变，运用 ANSYS 仿真软件对熔覆过程中温度场分布进行仿真，具体参数如表 2 设置 a 所示。

不同功率下 0.5 s 时，涂层试样温度场分布云图如图 3 所示。可知随功率增大熔池中心温度不断升高，3 kW 时为 3188 ℃，已超过熔覆材料 TiC 熔点。

选择功率为 3 kW，其他参数均保持不变，改变扫描速度。具体参数如表 2 设置 b 所示。不同扫描速度下 1 s 时，涂层试样温度场分布云图如图 4 所示。可知随扫描速度增大最高温度不断变小，当扫描速度为 300 mm/min 时，熔池中心温度达到 4102 ℃；当扫描速度为 600 mm/min 时，熔池中心温度为 3278 ℃，均高于 TiC 熔点。

温度过高、热输入量过大，易导致熔覆材料过烧，气化及基体变形开裂，影响熔敷效率及质量^[17]。综合

表 2 激光熔覆工艺参数设置
Table 2 Laser cladding process parameter setting

Setting	Laser power/kW	Scanning speed/mm·min ⁻¹	Spot diameter/mm	Laser absorptivity	Initial temperature/°C
a	2, 2.5, 3	600	5	0.3	20
b	3	300, 600, 900	5	0.3	20

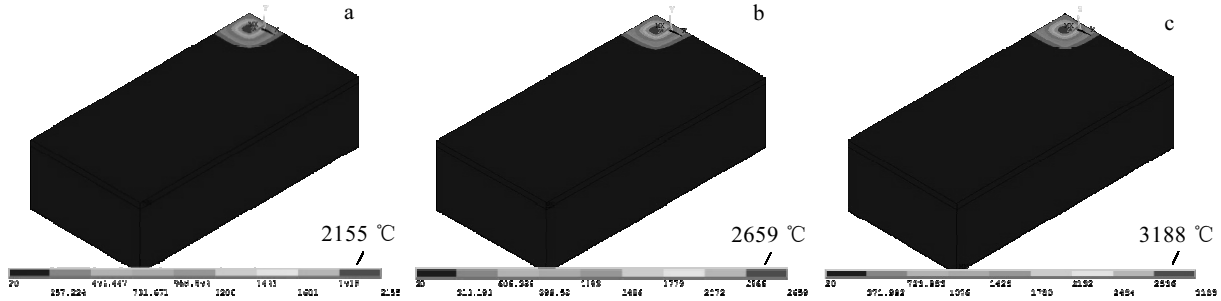


图 3 不同激光功率下温度场分布云图

Fig.3 Nephogram of temperature distribution under different laser powers: (a) 2 kW, (b) 2.5 kW, and (c) 3 kW

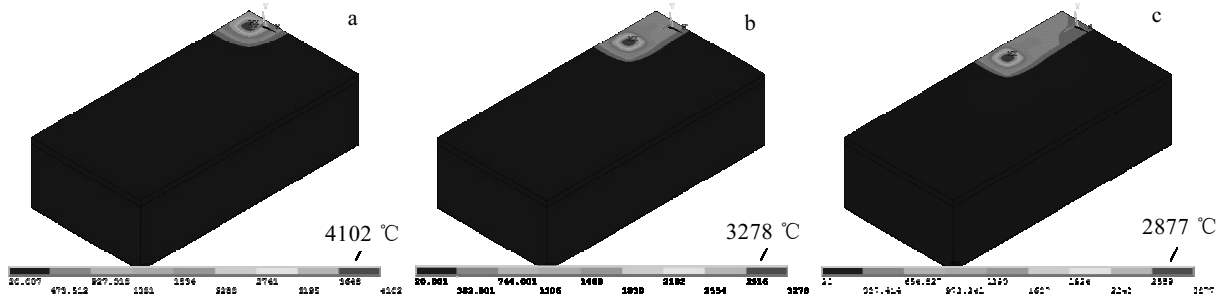


图 4 不同扫描速度下温度场分布云图

Fig.4 Nephogram of temperature distribution under different scanning speeds: (a) 300 mm/min, (b) 600 mm/min, and (c) 900 mm/min

激光熔覆功率和扫描速度模拟设置，结合对温度场仿真情况及熔覆材料、基体物理属性分析，确定合理工艺参数为：激光功率 3 kW、扫描速度 600 mm/min。

2.2 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层硬度分析

由图 5 涂层的平均显微硬度随 TiC 含量的变化趋势看出，试件硬度较 45 钢（2475 MPa）有很大提升。这是由于激光熔覆是急冷急热的过程，涂层中不均匀成核较多，因晶粒细化而达到细晶强化效果，见图 6a；Ni60 自熔合金中含有 Ni 基固溶体、Cr₇C₃（块状）、Ni₃B（枝状）、Ni₃Si（小球状）及 CrB（小块状）共晶等硬质相碳化物和硼化物产生弥散强化效果，见图 6b。随着 TiC 含量不断增加，涂层硬度逐渐提高。当 TiC 含量增加到 30%时，涂层硬度达到 6955 MPa。这是由于 Ni 基粉末中添加的 TiC 粉末熔覆时，形成 TiC 过程中自由能低、容易合成，并且图 6c Ni60+20%TiC 涂层

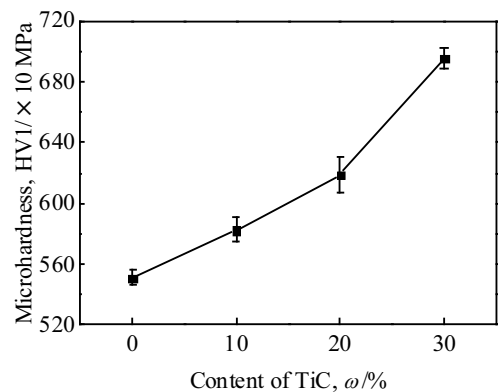


图 5 涂层的平均显微硬度随 TiC 含量的变化曲线

Fig.5 Change curve of the average microhardness of the coating with TiC content

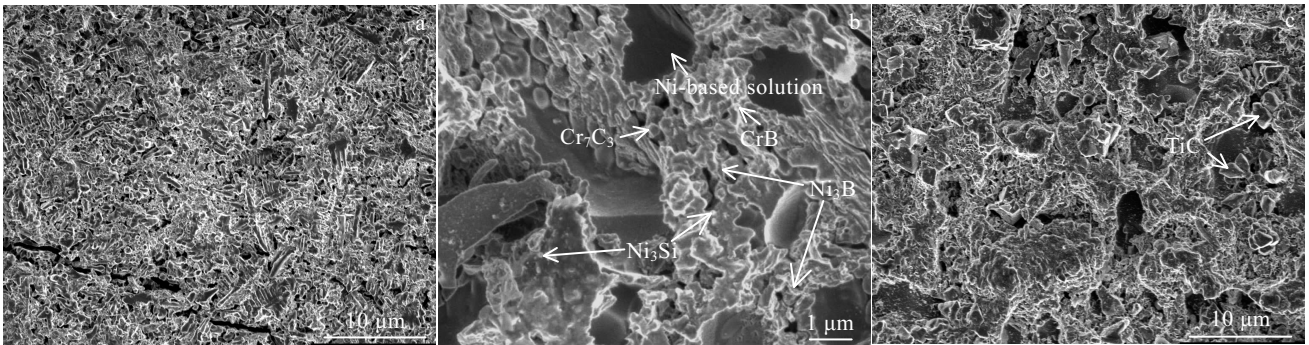


图 6 涂层显微组织

Fig.6 Coating microstructures: (a) laser cladding, (b) Ni60 coating, and (c) Ni60+20%TiC coating

中 TiC 组织在基体中多以弥散分布形式析出,同样在涂层中产生弥散强化效果^[11,12]。而部分熔融 TiC 融入 Ni60 固溶体中,由于急热急冷而获得过饱和固溶体进而析出,因而 TiC 在 Ni60 自熔合金中产生固溶强化^[18,19]。几种合金强化机理产生协同作用,因而添加 TiC 涂层可提高硬度,且硬度随 TiC 含量增加逐渐提高。

2.3 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层摩擦磨损试验分析

图 7 为不同配比涂层试样摩擦系数变化曲线。由图 7 看出,纯 Ni60 涂层试样摩擦初始阶段,摩擦系数有较大波动,600 s 后逐渐平稳至 0.12 左右。因涂层试样都经过前期跑合,可能是跑合不充分导致。Ni60+20%TiC 和 Ni60+30%TiC 摩擦系数相近且波动很小,都在 0.085~0.09 之间,较未添加 TiC 的 Ni60 涂层试样有所降低。这是由于适量的 TiC 可提高涂层表面硬度(见图 5),避免摩擦时对偶件挤压涂层表面产生塑性流动及犁沟效应而阻碍摩擦副相对运动,改善黏着拖

覆。由图 8 涂层磨损率可见,涂层试样磨损量随 TiC 含量升高而降低,TiC 含量达到 20%时涂层磨损量最低,Ni60+30%TiC 稍有提高,可能是较多 TiC 颗粒聚集形成磨粒,在试验中拔出表面造成。分析可知,Ni60+20%TiC 涂层的摩擦系数、磨损率等摩擦学性能更为优越。

图 9 为不同 TiC 含量涂层磨损形貌。纯 Ni60 涂层磨损形貌处可见有较浅犁沟分布,有轻微的塑性变形,属于典型粘着磨损,见图 9a;随着 TiC 含量增加,涂层磨损逐渐表现出磨粒磨损特征,当 TiC 含量为 30%时,表面有较多微凹坑,并有颗粒粘附涂层表面且有拖覆犁沟,见图 9d。对图 9d 所示的 Ni60+30%TiC 涂层表面 1 点和 2 点进行能谱分析,表明磨粒处含有 Ti、C、Ni 等元素,见图 10。可推测主要成分为 TiC 及 Ni60 包覆,Fe 元素也有较多分布,可能是磨粒划穿涂层所致。因此推测造成图 9d 磨损形貌的原因是由于在

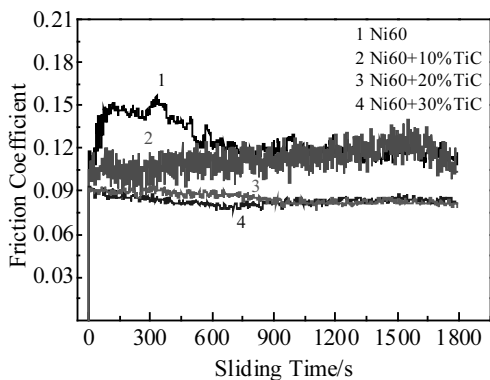


图 7 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层的摩擦系数

Fig.7 Friction coefficients of Ni60-TiC coatings with different TiC ratio

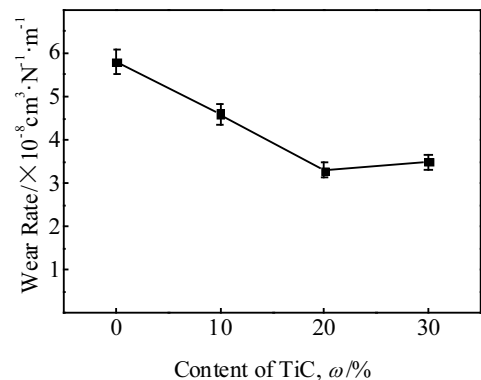


图 8 涂层的磨损率随 TiC 含量的变化曲线

Fig.8 Change curve of the wear rate of coatings with TiC contents

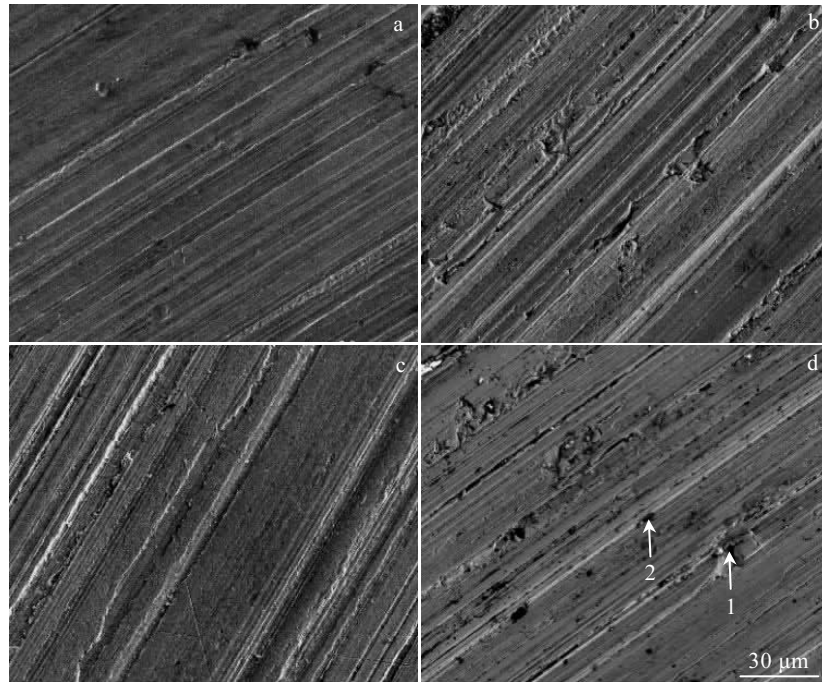


图 9 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层的磨损形貌

Fig.9 Wear morphologies of Ni60-TiC coatings with different TiC ratios: (a) Ni60, (b) Ni60+10%TiC, (c) Ni60+20%TiC, and (d) Ni60+30%TiC

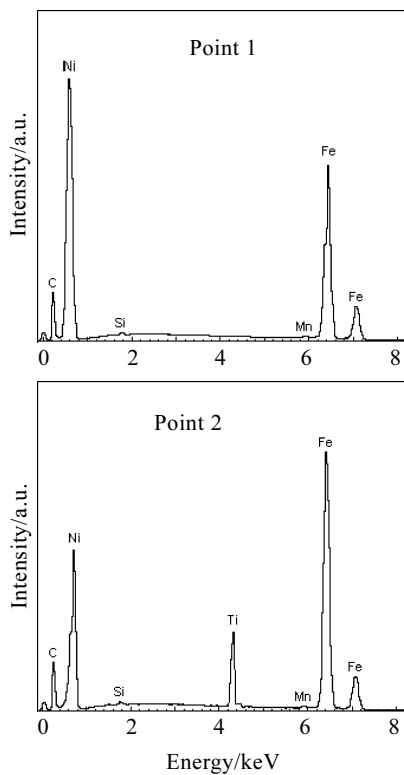


图 10 图 9d 中点 1 和点 2 的 EDS 能谱

Fig.10 EDS spectra of point 1 and 2 in Fig.9d

实验过程中硬质相 TiC 颗粒拔出涂层表面进入涂层与对偶件间隙，与摩擦副相对运动时，硬质相颗粒 TiC 在试样表面发生微切削，在磨粒作用下，涂层材料被挤压至磨粒运动路径的两侧，中间形成犁沟，两侧形成堆积隆起。从以上分析可见，随 TiC 含量增加，试样磨损机制由粘着磨损逐渐转向磨粒磨损。

2.4 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层耐腐蚀性能分析

从图 11a Ni60 涂层腐蚀 SEM 形貌可见，结构疏松且存在大量孔洞，并有片状涂层脱落而裸露基体。这是由于 Ni60 涂层属于阴极保护涂层，有阻止腐蚀液与受保护基体反应的作用，当涂层有破损时会加速基体腐蚀，而这种因腐蚀导致的疏松结构也会进一步加剧涂层的腐蚀^[20,21]，在图 12 所示腐蚀速率曲线上，Ni60 涂层表现为最大值。随 TiC 含量增加，涂层腐蚀速率逐渐下降，耐腐蚀性能逐渐增强。当 TiC 含量为 30%时，涂层表面结构依然致密，只有轻微腐蚀痕迹（图 11d）。由此可见，适量 TiC 的加入可以提升涂层耐腐蚀性能。这是因为，首先 TiC 耐腐蚀性能优于 Ni 基合金，添加 TiC 成分的 Ni60 涂层耐腐蚀性能更为优越；其次熔覆粉末快速熔凝以及高温熔池内强烈对流，使得涂层具备均匀分布的 TiC 增强相以及细致均匀的 Ni60 组织结构，这些熔覆层的内部典型特征对于涂层

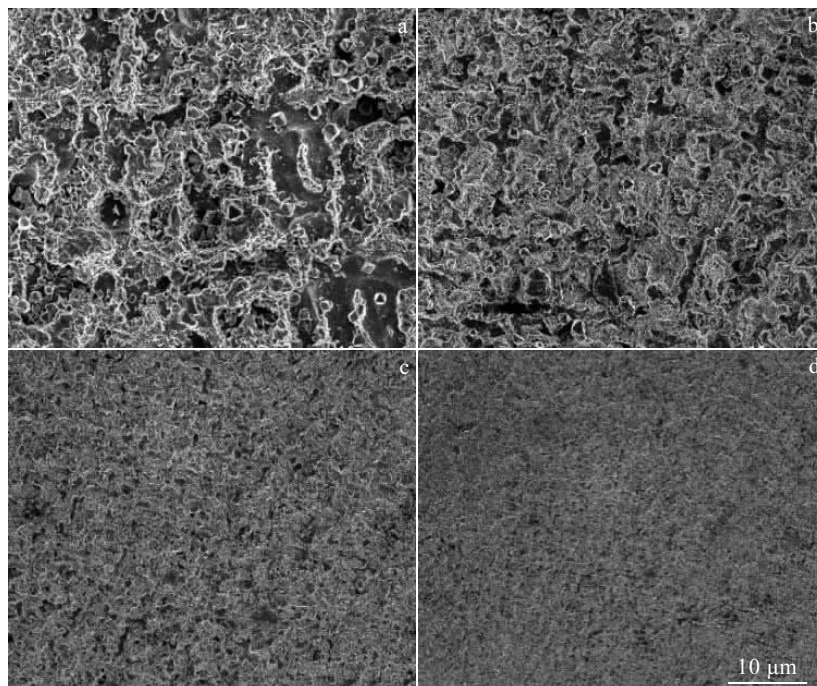


图 11 不同 TiC 配比 Ni60-TiC 涂层表面的腐蚀形貌

Fig.11 Corrosion morphologies of Ni60-TiC coatings with different TiC ratios: (a) Ni60, (b) Ni60+10%TiC, (c) Ni60+20%TiC, and (d) Ni60+30%TiC

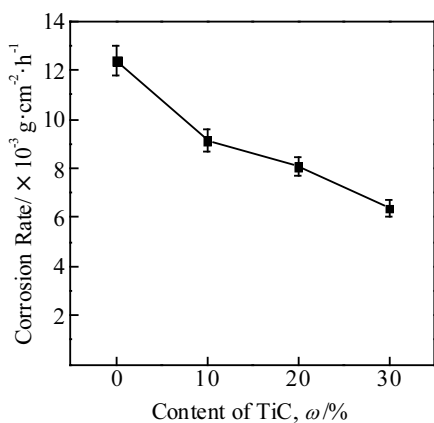


图 12 涂层的腐蚀速率随 TiC 含量的变化曲线

Fig.12 Change curve of coating corrosion rate with TiC content

耐腐蚀性能的改善具有显著作用。

3 结 论

1) 添加 TiC 的激光熔覆 Ni60 涂层硬度有较大提升, 且涂层硬度随 TiC 含量增加而升高, 当 TiC 含量达到 30%时涂层硬度可达到 6955 MPa。

2) 当 TiC 添加量为 20%时, 摩擦系数在 0.085~

0.09 之间, 磨损量也保持在较低水平; 磨损机制上, Ni60 涂层主要为黏着磨损, 随 TiC 含量的增加, 磨损机制逐渐转向磨粒磨损, TiC 含量为 20%时综合摩擦学性能更为优越。

3) 随着 TiC 含量增加, 涂层腐蚀速率逐渐降低, TiC 含量为 30%时耐腐蚀性能达到最佳。

4) 综合分析涂层硬度、摩擦学性能、耐腐蚀性能, TiC 含量在 20%~30%之间涂层的综合性能最为优越。

参考文献 References

[1] Wang Yupu(王玉普), Liu Yikun(刘义坤), Deng Qingjun(邓庆军). *Journal of Northeast Petroleum University*(东北石油大学学报)[J], 2014, 38(1): 1

[2] Zheng Long(郑 龙). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2018

[3] Han Bin(韩 彬), Qi Conghua(齐从华), Wang Yong(王 勇) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2014, 27(4): 70

[4] Zu Shiqiang(祖世强), Wei Yazhen(韦雅珍), Xia Jian(夏 健) et al. *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 1998, 26(2): 37

[5] Qian Hui(钱 晖), Ding Xijun(丁希军), Ma Jianzhong(马建忠)

- et al. China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2000, 28(12): 17
- [6] Xu Guojing(许国敬). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017
- [7] Li Shen(李深). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2016
- [8] Anoop N Samant, Du Baoshuai, Narendra B Dahotre. *Phys Status Solidi*[J], 2009, 206(7): 1433
- [9] Zhu Runsheng(朱润生). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2002, 12(26): 7
- [10] Yang Lijing(杨理京), Li Zhihong(李祉宏), Li Bo(李波) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2015, 42(3): 1
- [11] Fernandez E, Cadenas M, Gonzalez R *et al. Wear*[J], 2005, 259(7): 870
- [12] Garcia A, Fernandez M R, Cuetos J M *et al. Tribology Letters*[J], 2016, 63(3): 41
- [13] Guo Zhicheng(郭志成), Li Changsheng(李长生), Tang Hua(唐华) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2013, 33(2): 253
- [14] Li Yangliang(李养良), Yi Dengliang(仪登亮), Pan Dong(潘东) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(6): 145
- [15] Ma Shibang(马世榜), Xia Zhenwei(夏振伟), Xu Yang(徐杨) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(6): 24
- [16] Yang Dan(杨丹), Ning Yuheng(宁玉恒), Zhao Yuguang(赵宇光) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2017, 31(24): 133
- [17] Wang Hongyu(王宏宇), Zuo Dunwen(左敦稳), Ma Hao(马浩) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009, 80(9): 83
- [18] Gu Jie(顾杰), Yang Xuefeng(杨学锋), Wang Ziran(王子然) *et al. Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2016, 45(6): 1711
- [19] Zhao Xueyang(赵雪阳), Liu Ying(刘英), Xia Yilong(夏一龙) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2016, 37(4): 190
- [20] Chang Gengrong(畅庚榕), Liu Liyan(刘立炎), Fu Fuxing(付福兴) *et al. Journal of Xi'an University, Natural Science Edition*(西安文理学院学报, 自然科学版)[J], 2017, 20(5): 91
- [21] Li Zhengqiu(李正秋). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017

Wear and Corrosion Resistance of Laser Cladding Ni60-TiC Ceramic Coating on 45 Steel Surface

Cao Jinlong, Yang Xuefeng, Wang Shouren, Zhang Hui, Yang Liying, Qiao Yang, Li Chenchen
(University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The plunger pump plunger (45 steel) works in a high friction and strong corrosion environment for a long time, and it is necessary to improve the wear resistance and corrosion resistance of its working surface to increase its working efficiency and prolong its service life. The cermet coating was prepared by cladding the Ni60-TiC mixed powder on the surface of 45 steel by laser cladding technology, and the coatings with different TiC contents (0wt%, 10wt%, 20wt%, 30wt%) were subjected to micro hardness test and friction and wear test, corrosion resistance test, and the surface morphology of the coating was also characterized. The results show that the addition of TiC to the coating can effectively improve the wear resistance and corrosion resistance of the coating, increase the hardness of the coating and reduce the friction coefficient. Considering the actual working environment of the plunger pump plunger, the wear resistance and corrosion resistance of the coating are the best when the TiC content in the coating is 20wt%~30wt%.

Key words: laser cladding; coating; friction and wear; corrosion resistance

Corresponding author: Yang Xuefeng, Ph. D., Professor, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China, Tel: 0086-531-82765476, E-mail: me_yangxf@ujn.edu.cn