

А.Г. Григорьянц, А.И. Мисюров,
И.Н. Шиганов, Р.С. Третьяков,
А.Я. Ставертий

СРАВНЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОБАЛЬТОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, НАПЛАВЛЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Лазерная наплавка применяется в целях создания покрытий с повышенными свойствами для большого числа изделий. Одними из наиболее перспективных покрытий, созданных с использованием этой технологии, являются коррозионно-стойкие покрытия с дополнительным набором свойств, например износостойкости, жаропрочности и т. д. В связи с этим исследование стойкости покрытий на основе кобальтовых и никелевых сплавов представляет собой актуальную задачу.

E-mail: amisiurov@yahoo.com

Ключевые слова: лазерная наплавка, коррозионно-стойкие покрытия, кобальтовые сплавы, никелевые сплавы.

Введение. Коррозионно-стойкие покрытия — класс специальных металлических покрытий, применяемых в таких отраслях общего машиностроения, как судостроение, авиастроение, а также для создания ответственных конструкций. В целях обеспечения высокой коррозионной стойкости покрытий их материалы должны быть химически инертными к рабочей среде, иметь повышенную термодинамическую стабильность, способствовать торможению катодных и анодных процессов, а также отличаться стабильностью структуры.

Большая часть применяемых коррозионно-стойких металлических материалов — стали со специальной системой легирования. Однако их область применения ограничена как по степени агрессивности среды, так и по температуре рабочих условий. Кроме легированных сталей, типичными представителями коррозионно-стойких покрытий с повышенными свойствами являются покрытия на основе кобальта и никеля.

Технология нанесения коррозионно-стойкого покрытия должна обеспечить минимум остаточных механических напряжений в наплавленном слое, наименьшую открытую пористость и высокую прочность сцепления с основным материалом, что реализуемо при процессе лазерно-порошковой наплавки [1].

Оборудование и материалы. Наносимые материалы — металлические порошки на основе никеля и кобальта. Никелевый сплав представляет собой коррозионно-стойкий материал с повышенной износостойкостью, кобальтовый сплав — сплав типа «Stellite 6» с измененным химическим составом порошка. Легирование позволяет значительно увеличить коррозионную стойкость сплавов на основе никеля и кобальта [2]. В связи со сложной системой легирования и высокой стоимостью основного металла эти сплавы являются доро-

гостящими и их применение должно быть обосновано повышенными требованиями к качеству получаемых покрытий.

Покрытия наносились с помощью многокоординатного манипулятора. В качестве источника излучения был использован непрерывный многомодовый волоконный лазер. Для проведения испытаний на коррозионную стойкость применяли следующее оборудование:

— отрезной станок MICROMET M3/200-SAS с плавной регулировкой скорости вращения $0...3\ 000\ \text{мин}^{-1}$, микрометрической системой позиционирования образца (с точностью не менее $0,01\ \text{мм}$) с поперечным перемещением держателя (с ходом не менее $25\ \text{мм}$) и рециркуляционной системой охлаждения;

— шлифовально-полировальный станок APOL LS2/LSA6-40-SAS с регулируемой скоростью вращения $0...300\ \text{мин}^{-1}$, системой автоматической подачи охлаждающей жидкости и пневматической системой приложения нагрузки прижима образцов в диапазоне значений $2...4\ \text{бар}$;

— инвертированный металлографический микроскоп NIKON MA200, оснащенный цифровой камерой и обеспечивающий проведение исследований в отраженном свете по методу светлого и темного поля, поляризации, дифференциально-интерференционного контраста с возможностью работы в $(50...1\ 000)$ -кратном диапазоне увеличений для наблюдений по методу светлого и темного поля, с классом коррекции аберраций не ниже планполуапохроматической, парфокальное расстояние не менее $60\ \text{мм}$.

Методика проведения исследований. Объектом исследования являлись образцы углеродистой стали (Ст 3) с металлическим защитным покрытием, полученным лазерной наплавкой непрерывным излучением. В качестве испытательных рабочих сред использованы растворы, приготовленные на дистиллированной воде (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав рабочих сред

Номер измерения	pH	Состав электролита
1	3,10	30 г/л NaCl, подкисление добавлением CH_3COOH
2	5,63	30 г/л NaCl, естественное подкисление CO_2 воздуха
3	9,00	30 г/л NaCl, подщелачивание добавлением NaOH

База испытаний 170 ч, температура испытаний $+25\ ^\circ\text{C}$. Объем раствора в ячейке — не менее $25\ \text{мл}$ на $1\ \text{см}^2$ поверхности образцов.

Поскольку покрытия отличались пористостью, то в целях оценки возможности образования электрохимических пар основной металл — покрытие перед началом испытаний в растворах электролитов на всех образцах были определены электродные потенциалы поверхности всех покрытий и основного металла под каплей электролита (насыщенный раствор KCl).

Перед испытанием в растворе электролита фиксировался внешний вид образцов, образцы промывали ацетоном, затем петролейным эфи-

ром и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу. Далее образцы взвешивали с точностью до 0,0001 г, помещали в ячейки с испытательной средой, обеспечивающие равномерное омывание всей поверхности образца испытательной средой на период, соответствовавший базе испытания. Для ужесточения условий испытания ячейки продували воздухом по следующей схеме в течение всей базы испытаний: 18 ч без продувки → 6 ч продувка → 18 ч без продувки → 6 ч продувка и т. д. Через 17 ч после начала исследований и далее каждые 24 ч из каждой ячейки выбирали пробы для качественного анализа на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в объеме 2 мл. Качественный анализ выполняли добавлением в адеквату по две капли 0,5N раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (на ионы Fe^{2+}) и $K_2[Fe(CN)_6]$ — на ионы Fe^{3+} . О наличии ионов железа свидетельствовало появление синей окраски и ее интенсивность. После взятия пробы раствор ячейки пополняли до первоначального объема. Интенсивность протекания анодного процесса оценивали качественно в баллах: 1 — отсутствие ионов железа в среде (нет окрашивания индикатора); 2 — появление ионов железа (слабое окрашивание индикатора); 3 — существенное накопление ионов железа (выраженное окрашивание индикатора); 4 — активное растворение железа (интенсивное окрашивание индикатора). Дополнительно интенсивность развития поражения оценивали в кислой среде по увеличению значения рН среды в результате испытания. Значение рН испытательной среды определяли до начала испытаний и после их завершения. После окончания испытаний образцы извлекали из ячеек, высушивали до постоянной массы, взвешивали. Фиксировали внешний вид образцов и проводили оценку состояния поверхности в соответствии с требованиями ГОСТ 9.311—87 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений». Затем изготовляли поперечные шлифы из образцов и рассматривали состояние поверхности и слоя.

Результаты исследований. На *первом этапе* исследовалась коррозионная стойкость покрытий по указанной методике. Результаты показали, что скорость коррозии покрытий на основе никеля и кобальта достаточно низкая (табл. 2).

Таблица 2

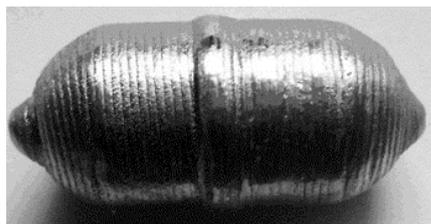
Значения потери массы в единицу времени при корродировании никелевым (числитель) и кобальтовым (знаменатель) сплавами, тип коррозионного поражения покрытия К (коррозия основного металла)

Значение рН	Средняя потеря массы в единицу времени, г/ч	ΔрН	Интенсивность протекания анодного процесса, балл
3,10	0,0003838/0,00007294	0,976/0,52	2
5,63	0,0001715/0,00007029	1,26/1,42	2...3
9,00	0,00009324/0,00009441	—	—

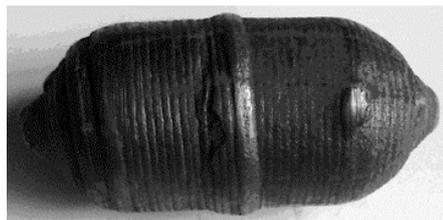
Сплавы на основе никеля создают на поверхности сталей типичные катодные покрытия [3]. Высокий электродный потенциал и

аустенитная структура делают эти сплавы весьма устойчивыми к коррозии. Однако при нанесении покрытия коррозионная стойкость его материала может сильно измениться вследствие появления значительных остаточных напряжений [4]. В табл. 3 приведены данные по оценке интенсивности появления ионов железа при испытаниях никелевого и кобальтового покрытий соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость общей коррозии образцов — невысокая. Внешний вид образцов с покрытием на основе никеля представлен на рис. 1, *а—г*, на основе кобальта — на рис. 1, *д—з*.



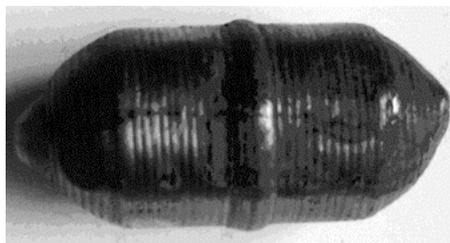
а



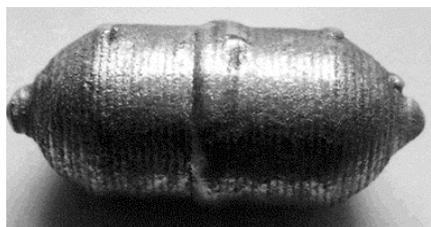
б



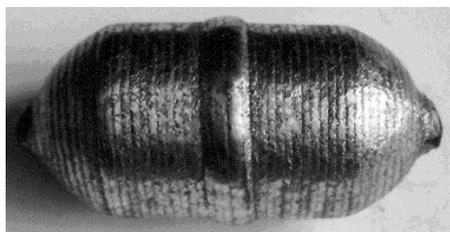
в



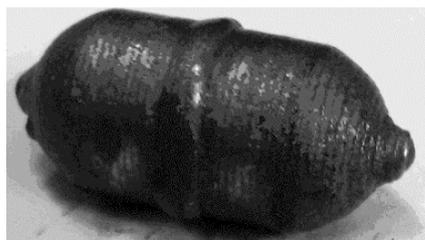
г



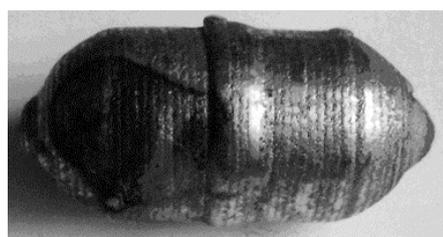
д



е



ж

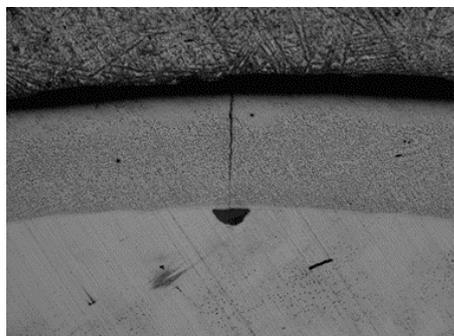


з

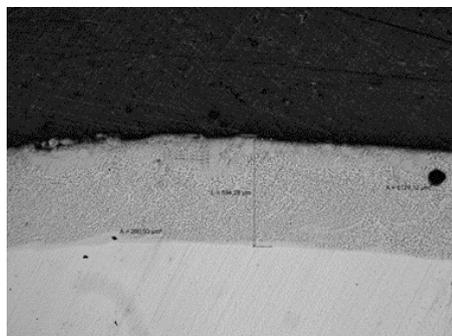
Рис. 1. Внешний вид образцов с покрытиями из никелевого (*а—г*) и кобальтового (*д—з*) сплавов:

а, д — до испытания; *б, е* — в среде с $\text{pH} = 3,1$; *в, ж* — в среде с $\text{pH} = 5,63$; *г, з* — в среде с $\text{pH} = 9,1$

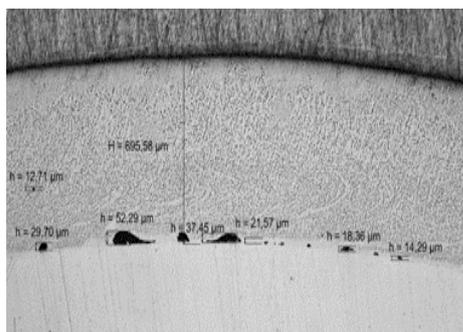
После полного цикла испытаний образцы покрыты продуктами коррозии, которые внешне похожи на оксиды железа. Это обусловлено тем, что основной материал прокорродировал, а покрытие, возможно, не «сработало» должным образом. На образце покрытия из никелевого сплава видна темная поперечная полоса (рис. 1, б), которая возникла в результате сквозной трещины в покрытии. Об этом свидетельствуют и испытания металлографическим методом (рис. 2, а).



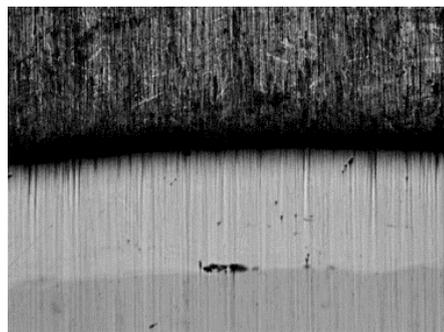
а



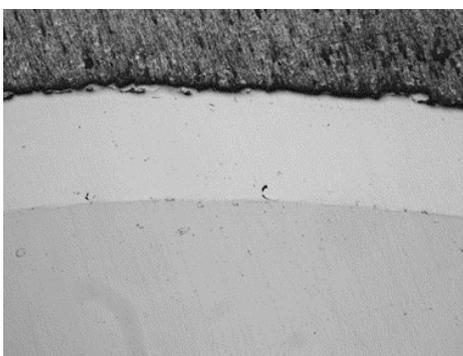
б



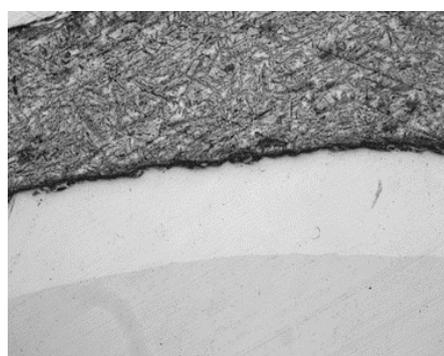
в



г



д



е

Рис. 2. Поперечные шлифы ($\times 100$) образцов с покрытиями из никелевого (а—в) и кобальтового (г—е) сплавов при рН = 3,1 (а, г), 5,63 (б, д) и 9,1 (в, е)

На *втором этапе* работы проводились металлографические испытания. Образцы покрытий указанных составов были подвергнуты испытаниям в коррозионной среде и разрезаны для изготовления поперечных шлифов.

Таблица 3

Характер коррозионного поражения покрытия на основе никелевого (числитель) и кобальтового (знаменатель) сплавов

Значение рН	Распределение коррозионного поражения	Характеристика распределения коррозионного поражения	Глубина проникания коррозионного поражения, мкм
3,10	Неравномерно распределенное / Равномерно распределенное	Подповерхностная коррозия / Сплошная равномерная коррозия	До 80 / 0...10
5,63	Неравномерно распределенное	Местная коррозия / Коррозия пятнами + подповерхностная коррозия	0...20 / 0...10
9,00		Подповерхностная коррозия / Коррозия пятнами + подповерхностная коррозия	10...60 / 0...10

Металлографические образцы покрытия из кобальтового сплава являются плотными и равномерными, без следов коррозии основного материала и материала покрытия. Коррозия никелевого сплава имеет место в участках разрушения покрытия. Очевидно, что покрытия на основе кобальтового сплава более стабильны и однородны при воздействии коррозионной среды: глубина проникания коррозионного поражения везде невысокая (не превышает 10 мкм), ярко выраженные трещины отсутствуют (рис. 2, *г—е*, табл. 3). Никелевое покрытие, несмотря на то, что является более стойким к агрессивной среде по результатам первого этапа, имеет явные дефекты, которые приводят к локальному глубокому разрушению основного материала (рис. 2, *а—в*, см. табл. 3).

На поперечных шлифах никелевого покрытия независимо от условий испытаний продукты коррозии на поверхности покрытия обнаружены не были. Однако на образцах с уровнем кислотности рН = 3,1 в материале никелевого покрытия фиксировались сквозные трещины с продуктами коррозии. В материале кобальтового покрытия появились поры с продуктами коррозии, что свидетельствует о дефектности покрытия, в результате которого произошло поражение основного материала.

Выводы. В статье была исследована коррозионная стойкость покрытий из никелевого и кобальтового сплавов в различных агрессив-

ных средах, имитирующих рабочие условия. Стойкость покрытий к коррозионному воздействию по четырехбалльной шкале одинакова (см. табл. 2), однако по средней потере массы в единицу времени кобальтовый сплав слабее никелевого более чем в 2 раза. Это связано со сравнительно высокой пористостью кобальтового покрытия относительно никелевого. При оценке глубины проникания коррозионного поражения металлографическим методом, было установлено, что глубина проникания коррозионного поражения в кобальтовых сплавах меньше глубины проникания в никелевых сплавах.

Коррозионные поражения образцов с нанесенными никелевым и кобальтовым сплавами следует отнести к типу К (коррозия основного металла) по ГОСТ 9.311—87. Причина такого разрушения — несплошность покрытия, вследствие которой агрессивная среда достигла поверхности основного металла. У никелевого покрытия несплошность стала результатом трещин, а у кобальтового покрытия — несплошным заплавлением поверхности образца сложной геометрии. Покрытие минимально подверглось коррозии.

Неоднозначность результатов свидетельствует о необходимости тщательного выбора параметров процесса нанесения покрытий в целях снижения поро- и трещинообразования, так как результаты показали, что покрытия проявляют высокую коррозионную стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. — 360 с.
2. Конструкционные материалы: Справочник / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. — М.: Машиностроение, 1990. — 688 с.
3. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. — М.: Машиностроение, 1986. — 384 с.
4. Сидоров А.И. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. — М.: Машиностроение, 1987. — 192 с.

Статья поступила в редакцию 11.09.2012