

УДК 621.375.826

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

Анастасия Руслановна Нигай ⁽¹⁾, Алеся Константиновна Шелестова ⁽²⁾

*студентка 3 курса ⁽¹⁾, магистр 1 года ⁽²⁾,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

*Научный руководитель: Р.С. Третьяков,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии в
машиностроении»*

Введение

Развитие технологий нанесения покрытий происходит одновременно с развитием многих отраслей машиностроения. Предъявление высоких требований к деталям, работающим в агрессивных условиях, приводит технологов к все более трудным задачам восстановления деталей и создания функциональных покрытий. Одним из мало изученных направлений в технологиях наплавки и напыления является нанесение покрытий из кобальтовых сплавов и изучение их свойств.

Интерес к сплавам на основе кобальта возник в начале XX века. Сплавы системы Co-Cr и Co-Cr-W, созданные Элвудом Хэйном в 1910 году (Elwood Haynes, США), получили название Стеллиты (Stellite) и нашли широкое применение при изготовлении высокоскоростного режущего инструмента [1,2]. Позже были созданы литейные сплавы системы Co-Cr-Mo (Vitallium) и Co-Ni-Cr-W (X-40) и деформируемый сплав системы Co-Ni-Cr (S-816). Современные сплавы на кобальтовой основе, в том числе используемые для создания покрытий, базируются на вышеперечисленных системах. Существует множество кобальтовых сплавов с различным содержанием легирующих элементов: Ni, Fe, Al, B, C, Cr, Mn, Mo, P, S, Si, Ti, W, Zr, Nb, Ta. Влияние основных легирующих элементов на свойства кобальтовых сплавов приведено в таблице 1.

Кобальтовые сплавы выделяют по разным критериям: по химическому составу, по наличию конкретных упрочняющих фаз (карбидные и интерметаллидные), по содержанию какого-либо конкретного элемента (например, углерода) [3,4]. Наиболее удобной является классификация кобальтовых сплавов по химическому составу, поэтому разделим их на следующие функциональные группы (Таблица 2) [3]:

1. Износостойкие,
2. Жаропрочные,
3. Коррозионностойкие,
4. С интерметаллидным упрочнением.

Эта классификация является условной, и многие сплавы на кобальтовой основе могут быть включены сразу в несколько групп. Это и является их главным преимуществом, позволяющим использовать лишь один сплав для создания покрытия с требуемыми свойствами.

Таблица 1. Действие легирующих элементов в кобальтовых сплавах [1]

Элемент, %	Ni	Cr	W	Ti, Zr, Nb, Ta	Mo	C
Основное действие	Стабилизация аустенита	Стабилизация поверхности и карбидообразование	Твердо-растворное упрочнение	Образование монокарбидов WC	Повышение пластичности	Образование карбидов
Проблема*	Снижение коррозионной стойкости	Образование т.п.у.** - фаз	Образование т.п.у.** - фаз	Ухудшение стойкости поверхности	Уменьшение температур ликвидуса и солидуса	Снижение пластичности
Примеры сплавов						
X-40	10	25	7,5	-	-	0,45
Mar-M509	10	24	7	3,5 Ta	-	0,6
				0,5 Zr		
				0,2 Ti		
L-605	10	20	15	-	-	0,1
HS-188	22	22	14	-	-	0,08
Stellite 6	<2	28,5	4,6	-	<1	1,2
Stellite F	22	26	12,5	-	<1	1,8
Tribaloy T-400	<1,5	8,5	-	-	29	<0,08

*если введен в чрезмерном виде

** т.п.у. – топологически плотно упакованные фазы

Таблица 2. Содержание легирующих элементов в кобальтовых сплавах различных функциональных групп

Элемент, %	Co	Cr	W	C	Ni	Mo	Fe	Si	Mn	N
Износостойкие	Основа	25-30	2-15	0,25-3,3	0-3	0-1	0-3	0-2	0-1	-
Жаропрочные	Основа	20-23	7-15	0,1-0,6	10-22	-	0-3	-	-	-
Коррозионностойкие	Основа	20-25	2	0-0,8	9-35	5-10	0-3	-	-	0-0,1
С интерметаллидным упрочнением	Основа	8-18	-	0-0,2	0-16	22-30	0-1,5	1-4	-	-

1. Виды кобальтовых сплавов и их свойства

1.1. Износостойкие кобальтовые сплавы

Износостойкие кобальтовые сплавы относятся к системе Co-Cr-W, причем содержание Cr в сплавах этой группы является наибольшим по сравнению с другими, так как он имеет ключевое значение в образовании карбидов с различным соотношением Cr/C.

Кобальтовые сплавы обладают превосходной сопротивляемостью к таким видам износа, как: абразивный, износ при трении скольжения и эрозийный износ. Почти все сплавы Stellite в большей или меньшей степени обладают такими свойствами в

коррозионных средах и при повышенных температурах работы деталей. Низкоуглеродистые сплавы рекомендуют для использования в условиях кавитации, износа от трения скольжения или умеренного истирания. Сплавы с более высоким содержанием углерода, как правило, выбирают для использования в условиях абразивного износа, сильного истирания или эрозии. Содержание углерода в таких сплавах может достигать 3,3%. Для использования высокоуглеродистого сплава необходимо тщательно подбирать режимы обработки, так как в некоторых случаях могут образовываться вторичные карбиды, понижающие пластичность сплава при высоких температурах (>650 °С). Собственно, поэтому диапазон рабочих температур сплавов этой группы ограничен производителем Kennametal Stellite™ (315-600 °С) [3, 5].

Сплав Stellite 6 (российский аналог ПР-К60Х30ВС или ВЗК) сочетает в себе все вышеперечисленные свойства, поэтому он довольно популярен в промышленных применениях [5]. Существуют различные модификации сплава Stellite 6: LC, HC, PM [6]. Они отличаются содержанием углерода и других элементов, присутствующих в сплаве Stellite 6 в небольшом количестве, но имеющих важное значение, а также добавлением других элементов. Например, сплав Stellite 6PM отличается от базового сплава добавлением бора, который придает сплаву дополнительную прочность, а также добавляет ему пластичность [1], тем самым нейтрализуя отрицательное действие углерода.

Применение износостойких сплавов Stellite весьма разнообразное: от аэрокосмических подшипников до зубьев промышленных пил [4]. Сплав Stellite 6 хорошо изучен и успешно применяется для наплавки деталей запорной арматуры [7], в частности на уплотнительные поверхности клапанов [8].

1.2. Жаропрочные кобальтовые сплавы

Кобальтовые сплавы имеют более высокую температуру плавления, чем сплавы на основе никеля и железа. Температура, при которой жаропрочные кобальтовые сплавы могут сохранять свои свойства достигает 1100 °С, при этом предел длительной прочности равен 70 МПа [7]. Такие сплавы обладают превосходной стойкостью к сульфидации.

Стойкость к высоким температурам кобальтовым сплавам добавляет высокое содержание вольфрама и никеля. Вольфрам – единственный элемент из всех легирующих добавок, который повышает температуру плавления кобальтовых сплавов, а присутствие большого содержания никеля позволяет сохранять стабильную аустенитную структуру гранцентрированной кубической решетки (г.ц.к.) кобальтовой матрицы при повышенных температурах и исключает ее превращение в структуру гексагональной плотноупакованной решетки (г.п.) при низких температурах. Что предоставляет возможность применение таких сплавов в циклических условиях знакопеременных температур.

Также жаропрочность кобальтовых сплавов обусловлена гомогенностью микроструктуры и низким содержанием углерода, который намного снижает их температуру плавления [1,3].

Примерами жаропрочных кобальтовых сплавов являются Stellite 25, Haynes 25, Haynes 188, Mar-M 509.

Сплав Haynes 25 обладает лучшей стойкостью к окислению по сравнению с широко применяемым сплавом на никелевой основе HastelloyX [9]. Ресурс работы таких сплавов ограничен ввиду их относительно невысоких показателей жаростойкости при температурах выше 1150 °С [10].

1.3. Коррозионностойкие кобальтовые сплавы

Коррозионностойкие кобальтовые сплавы так же, как и износостойкие можно разделить на две категории: низкоуглеродистые (0,025 — 0,15% углерода) и высокоуглеродистые (1 - >3% углерода). Сплавы с малым содержанием углерода (ULTIMET и Stellite 21) применимы в условиях работы деталей с высокими температурами или в тех условиях, где роль пластичности материала весьма существенна. Сплавы, принадлежащие ко второй категории (были рассмотрены в п.1.1), обеспечивают износостойкость при небольших нагрузках, но они не обладают хорошей пластичностью по сравнению с низкоуглеродистыми сплавами. Покрытия из низкоуглеродистых кобальтовых сплавов мало изучены по сравнению с высокоуглеродистыми.

По химическому составу коррозионностойкие кобальтовые сплавы отличаются от предыдущих групп малым содержанием вольфрама, а в некоторых сплавах и вовсе его отсутствием. Вместо вольфрама в эти сплавы добавляют молибден, который повышает характеристики пластичности при повышенных температурах, сохраняя при этом прочность. В значительном количестве добавляют никель (до 35 %), который защищает от действия минеральных кислот и от коррозионного растрескивания деталей [4]. Ключевую роль в коррозионной стойкости играет большое содержание Cr в большинстве кобальтовых сплавов.

1.4. Сплавы с интерметаллидным упрочнением

В особую группу следует выделить сплавы Tribaloy на кобальтовой основе. Также их еще называют сплавами с фазами Лавеса [4]. Эти сплавы характеризуются полным отсутствием вольфрама и большим содержанием молибдена (22 — 29%), отличающим эти сплавы от других групп кобальтовых сплавов. Их используют в особо тяжелых условиях работы (коррозионная среда и высокие температуры). Рабочая температура может находиться в диапазоне 800 — 1000 °C[5].

Фазы Лавеса - прочные интерметаллидные фазы, которые выделяются в кобальтовых сплавах вследствие добавления в них молибдена и кремния. Содержание углерода в сплавах серии Tribaloy минимально возможное, поскольку большое количество карбидных выделений в сочетании с наличием фаз Лавеса может привести к охрупчиванию материала.

2. Типы кобальтовых присадочных материалов

Для нанесения покрытий из кобальтовых сплавов используют различные виды присадочных материалов: прутки, электроды, порошковые проволоки и порошки. Использование прутков (аргонодуговая наплавка и наплавка ацетиленкислородным способом) и электродов (ручная дуговая наплавка) позволяет наносить широкий наплавленный слой за один проход (диаметр прутков может быть до 8 мм, а электродов до 6,4 мм). Наплавка с использованием порошковой проволоки (в среде защитного газа и под флюсом) достаточно производительна, но доля основного материала в наплавленном слое составляет 30-60%, что может значительно снизить эксплуатационные свойства наплавленного сплава [7]. Применение порошка в качестве присадочного материала расширяет возможности технологий наплавки и напыления. Во-первых, существует огромный ассортимент порошковых кобальтовых сплавов, во-вторых, использование порошкового материала расширяет диапазон размеров наносимого покрытия, позволяет создавать покрытия на деталях любой конфигурации и управлять конечными эксплуатационными свойствами.

В настоящее время передовыми технологиями, используемыми для нанесения покрытий из кобальтовых сплавов, являются плазменно-порошковая наплавка и

лазерная порошковая наплавка. Обе технологии обеспечивают малое перемешивание основного металла с наплавляемым. Плазменно-порошковая наплавка зарекомендовала себя как технология, позволяющая создавать качественные покрытия из сплавов на кобальтовой основе, и широко применяется в арматуростроении. В то же время, использование лазера в качестве источника позволяет увеличить скорость наплавки до 12 раз по сравнению с плазменной наплавкой [11, 12, 13]. Увеличение скорости наплавки приводит к минимальному термическому влиянию на наплавляемый объект, что обеспечивает максимальное сохранение свойств исходного наплавляемого сплава. Например, некоторых случаях, увеличение скорости наплавки влияет на полученную структуру положительно: происходит измельчение микроструктуры и повышение показателей микротвердости. В работе [14] показано, что для износостойких кобальтовых сплавов (Stellite 6 и 12) при постоянных значениях комбинированного параметра погонной энергии ($P/V=0,12$) увеличение скорости ведет к увеличению микроструктуры, а при постоянных значениях комбинированного параметра погонного расхода порошка ($F/V=0,05$) – к уменьшению.

3. Исследование покрытий, полученных многослойной лазерной газопорошковой наплавкой кобальтовыми сплавами

Из вышесказанного можно сказать, что существует необходимость отработки технологии лазерной газопорошковой наплавки с использованием различных кобальтовых сплавов.

Для проведения эксперимента было использовано следующее оборудование: иттербиевый волоконный лазер ЛС-4, порошковый питатель GTV, наплавочная головка Precitec UC-50, совмещающая в себе функцию фокусировки лазерного излучения на поверхности детали с коаксиальной подачей порошка в зону обработки, и смеситель порошков «Вибротехник».

Образцы подготавливались на металлографическом оборудовании фирмы Struers. На отрезном станке Discotom-5 образцы были отрезаны в поперечном сечении валков, запрессованы в термоактивную смолу в автоматическом прессе Citopress-20 и отполированы на шлифовально-полировальном станке Tegramin-20.

Порошковые материалы Stellite 6 и Stellite 12 (таблица 3) наносились тремя слоями на подложки из стали Ст3 толщиной 10 мм.

Таблица 3. Химические составы присадочных материалов (процент по массе)

Марка порошка	C	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
Stellite 6	1,31	1,1	29,1	0,2	1,5	BAL	1,6	0,6	4,2
Stellite 12	1,3	1,2	28,1	-	0,4	BAL	0,9	-	7,8

Качественные покрытия без трещин и пор, с наименьшим перемешиванием с подложкой и с оптимальными геометрическими размерами были получены на режимах, показанных в таблице 4. Внешний вид покрытия из сплава Stellite 6 показан на рисунке 1 и покрытия из сплава Stellite 12 – на рисунке 2.

Таблица 4. Режимы наплавки

Сплав	P, кВт	V, м/мин	F, об/мин	P/V	F/V	Шаг, мм
Stellite 6	1.0	10	0,50	-	0,05	1,5
Stellite 12	0.9	7,6	0,2	0.12	-	1,5

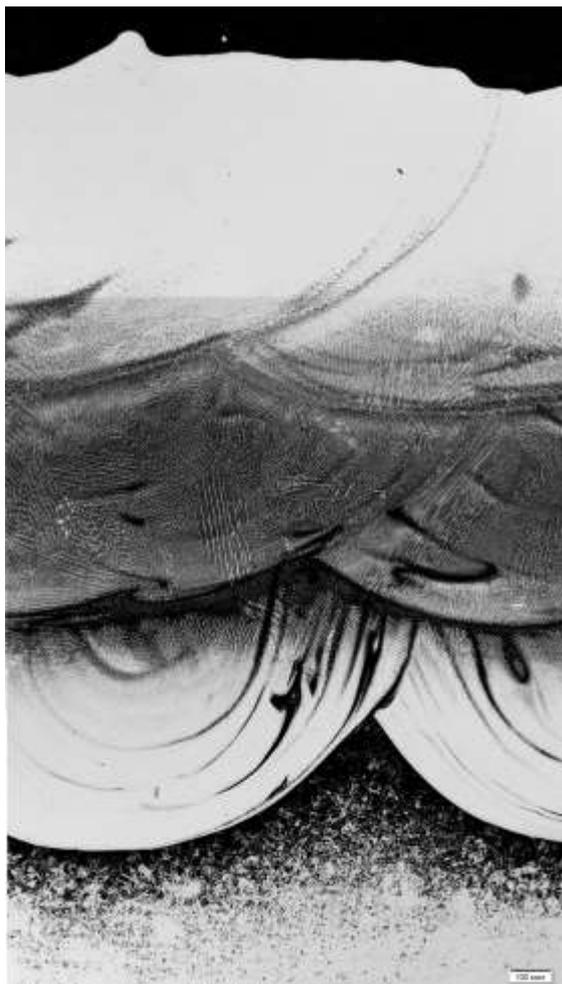


Рисунок 1. Внешний вид покрытия из сплава Stellite 6, состоящего из трех слоев

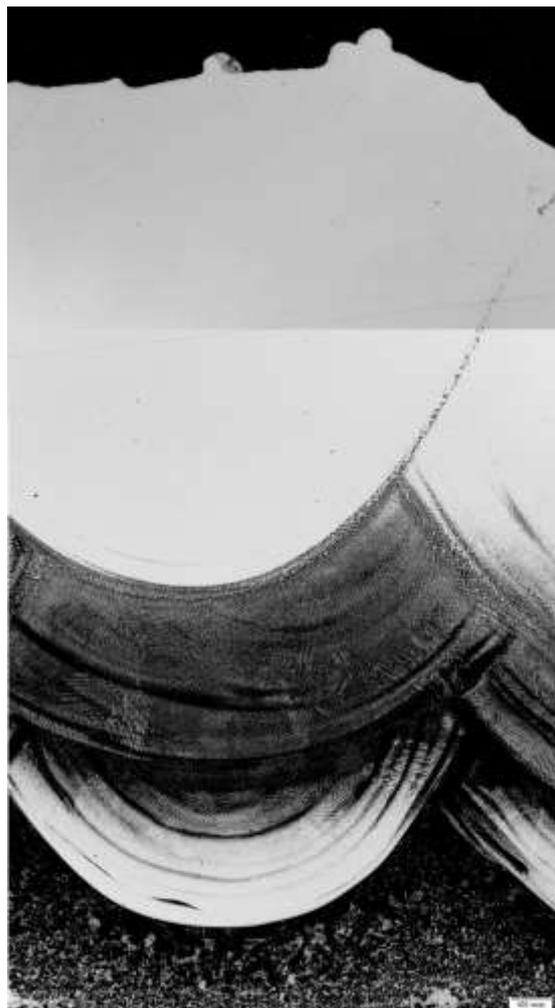


Рисунок 2. Внешний вид покрытия из сплава Stellite 12, состоящего из трех слоев

4. Выводы

Литературный анализ показал, что существует большое разнообразие кобальтовых сплавов, в том числе и порошковых. Они отличаются по своему функциональному назначению (износостойкие, жаропрочные, коррозионностойкие, интерметаллидным упрочнением) и по типу упрочнения (карбидное и интерметаллидное).

Использование порошковых материалов в качестве присадочных является наиболее перспективным для создания покрытий из кобальтовых сплавов, а применение метода лазерной газопорошковой наплавки позволяет создавать качественные многослойные покрытия из износостойких кобальтовых сплавов.

Литература

1. Суперсплавы. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля: пер. с англ. в 2-х книгах. кн. 1, 2 / под ред. Р.Е. Шалина. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
2. URL:http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/tehnologiya_i_promyshlennost/HENS_ELHUD.html
3. URL: <http://www.aerodynealloys.com/products/cobalt/about.php>
4. Nickel, cobalt and their alloys: ASM specialty handbook/ edited by J.R.Davis. - USA: ASM International, 2000. - 422 p.

5. URL: <http://www.stellite.com/Portals/0/HARDFACING%20ALLOYS%20-%20RUSSIAN.pdf>
6. URL: <http://www.matweb.com>
7. Е.Ф. Переплетчиков, И.А. Рябцев, “Плазменно-порошковая наплавка деталей запорной арматуры различного назначения”, Технология производства, 2007. №49. с. 57 – 61
8. URL: http://www.researchgate.net/publication/233236274_Impact_Wear_Resistance_of_Stellite_6_Hardfaced_Valve_Seats_with_Laser_Cladding
9. URL: <http://www.hpalloy.com/alloys/descriptions/HAYNES25.html>
10. Пат. 2164959 РФ, МПК С22С19/05. Жаропрочный сплав на основе кобальта и изделие, выполненное из этого сплава / Латышев В.Б.; Моисеев С.А.; Каблов Е.Н.; Государственное предприятие "Всероссийский научно- исследовательский институт авиационных материалов". - № 99117973/02; заявл. 09.08.1999; опубл. 10.04.2001.
11. W.C. Lin, C. Chen, “Characteristics of thin surface layers of cobalt-based alloys deposited by laser cladding”, Surface & Coatings Technology, 2004. №200. P. 4557 – 4563
12. E. Díaz , J.M. Amado, J. Montero, M.J. Tobar, A. Yáñez, “Comparative study of Co-based alloys in repairing low Cr-Mo steel components by laser cladding”, Physics Procedia, 2012. №39. P. 368 – 375
13. Adriano Scheid, Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, “Analysis of PTA hardfacing with CoCrWC and CoCrMoSi alloys”, Soldag. Insp. Sro Paulo, 2013. №14. P. 322 – 328
14. Третьяков Р.С. Технологические особенности процесса лазерной модификации поверхностей с коаксиальной подачей порошковых материалов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 158 с.