

Исследование коррозионного поведения покрытий, полученных на стали при электроискровом легировании ручным вибратором повышенной частоты

А. В. Коваль

*Институт прикладной физики,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, e-mail: sasha.covali@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.06.2020

После доработки 28.09.2020

Принята к публикации 03.11.2020

Исследована сравнительная коррозионная стойкость в кислых, щелочных и нейтральных средах чистых металлов (сталь, никель, титан) и электроискровых покрытий из никеля и титана, полученных на стали при электроискровом легировании ручным высокочастотным вибратором. Установлено, что от материала электрода и режимов нанесения зависят фазовый состав, шероховатость и пористость получаемых покрытий, что влияет на их коррозионное поведение. Показано положительное влияние высокочастотного легирования никелем и титаном на увеличение коррозионной стойкости стальной поверхности.

Ключевые слова: электроискровое легирование, высокочастотный вибратор, коррозионное поведение, сталь, титан, никель

УДК 621.755

DOI: 10.5281/zenodo.4455859

ВВЕДЕНИЕ

Метод электроискрового легирования (ЭИЛ) получил широкое применение в промышленности благодаря таким достоинствам, как: локальность обработки и малый разогрев обрабатываемой поверхности; высокая прочность соединения с основой за счет диффузии материала электрода в подложку; возможность нанесения любых токопроводящих материалов; невысокая удельная стоимость обработки. Процесс ЭИЛ позволяет не только восстанавливать изношенные поверхности деталей машин и инструмента, но и значительно улучшать их физико-механические и химические свойства (твердость, износо- и коррозионную стойкость).

Первые опыты по ЭИЛ были проведены Б.Р. и Н.И. Лазаренко еще в 1943 г. По результатам исследований авторами и их последователями был опубликован ряд работ [1–9], в которых были сформулированы основные особенности процесса.

Но у ЭИЛ есть и свои недостатки: ограниченная толщина электроискровых покрытий (ЭИП); неравномерность фазового состава по поверхности и глубине, малая производительность (до 10–20 см²/мин на механизированных установках и почти на порядок меньше при нанесении вручную); высокая шероховатость, пористость и недостаточная сплошность (особенно с увеличением энергии электрических импульсов и длительности обработки). Кроме того, в покрытиях (прежде всего при легировании тугоплавкими металлами и сплавами) присутствуют многочисленные микротрещины,

вредные растягивающие остаточные напряжения, неоднородность слоя по толщине и механическим свойствам, что приводит к снижению характеристик усталостной прочности и ограниченной долговечности обработанных деталей. При легировании на воздухе возможно образование азотированных слоев и оксидных включений, которые ухудшают эксплуатационные качества наносимого покрытия. Для ликвидации этого недостатка процесс ЭИЛ ведут в вакууме или в атмосфере инертных газов. Кроме того, для уменьшения содержания кислорода и азота в ЭИП используют импульсы меньшей энергии при меньшей удельной продолжительности легирования, хотя проигрывают при этом в производительности процесса.

Анализ литературы [10–16] показывает интерес исследователей к созданию ЭИП с высокой коррозионной стойкостью. При этом процесс, использующийся только для обработки сплавов на основе железа, распространился на многие другие металлы и сплавы, в том числе цветные.

Первые результаты по коррозионной стойкости ЭИП были опубликованы Н.И. Лазаренко в работе [2]. Автор считает, что коррозионная стойкость повышается за счет формирования «белого слоя». Н.И. Лазаренко высказала мнение о том, что, поскольку покрытия имеют некоторое количество пор, они не могут обеспечить полную защиту поверхности от коррозии, но могут способствовать некоторому повышению коррозионной стойкости деталей [3].

Работы [13, 14] посвящены изучению электрохимических и коррозионных свойств стали Ст.3, легированной прежде всего алюминием. Считают, что повышение коррозионной стойкости покрытий в 3% NaCl, 1% H₃PO₄ или в атмосферных условиях связано с образованием в них интерметаллидов железо-алюминий (от FeAl₃ до Fe₃Al) с глубиной проникновения их в подложку до 10 мкм. Однако не найдено литературных данных с изучением коррозионных и электрохимических свойств самих интерметаллидов. Как было показано в [15], перспективным направлением являются исследования в области повышения частоты обработки. Использование тиристорного генератора и увеличение частоты легирования до 300 Гц повысило не только производительность, но и качество наносимых покрытий.

Н.В. Хабибуллиной и др. [16, 17] удалось, не ухудшая коррозионной стойкости медицинских инструментов (иглодержателей хирургических игл и стоматологических элеваторов), изготовленных из стали 30X13, значительно повысить твердость и износостойкость поверхности, легируя на частотах до 1000 Гц твердыми сплавами КБХ и СНГН, содержащими хром. Повышенная шероховатость поверхности в данном случае являлась положительным фактором, обеспечивая надежный контакт поверхностей при работе. Легированный инструмент обладает удовлетворительными противокоррозионными свойствами при эксплуатации в условиях коррозионно- и поверхностно-активных сред, вызывающих обычно большую коррозию, разрушение и износ рабочих частей.

Для ЭИЛ используют различные типы вибраторов: ручные вибрационные или вращающиеся, механизированные вращающиеся или многоэлектродные [18]. Как показывает наша большая практика, зачастую отсутствует тесное сотрудничество между исследователями и производственным процессом, в результате чего новые вибрационные системы, например с вращающимся электродом (пускай и обладающие рядом достоинств), невозможно использовать на производстве (обработка единичных деталей или имеющих сложный профиль, обработка в труднодоступных местах и др.), резко возрастает стоимость обработки, требуется дорогое оборудование (особенно при легировании в среде защитных газов), использование специальных электродов (полых внутри для подвода газов) и др. На практике старые и добрые ручные вибраторы более востребованы в силу своей простоты, малых габаритов, веса и др. Но главное – для получения однородных и мелкопористых покрытий нужен так называемый «наклеп»,

который получается при работе с обычным вибратором и отсутствует при обработке с вращающимся электродом. Существующие вибраторы работают на частоте 100 Гц и технически не могут подниматься по частоте выше 300 Гц из-за конструктивных ограничений.

В настоящее время разработка новых источников искровых импульсов и электромагнитных вибраторов позволила подняться по частоте до 2000 Гц [18–22]. Необходимо отметить, что частота искровых импульсов совпадает с частотой вибрации электрода, для чего у вибраторов уменьшены амплитуда вибрации и вес колеблющихся элементов. Работа на высокой частоте позволяет не только качественно восстанавливать и упрочнять режущий инструмент [20], но и наносить покрытия, повышающие коррозионную стойкость обрабатываемой поверхности [21].

Цель данной работы – исследование коррозионного поведения покрытий, полученных на стали методом ЭИЛ при использовании ручного вибратора повышенной частоты. В качестве материалов ЭИП мы выбрали хорошо зарекомендовавшие в ряде случаев покрытия системы Ti-Ni. Необходимо было выяснить, к каким фазовым превращениям на поверхности стали приводит ее легирование титаном и никелем и насколько полученное модифицированное покрытие способствует повышению коррозионной стойкости материала подложки в кислых, нейтральных и щелочных средах в зависимости от физико-химических свойств материала катода и условий легирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложки были использованы образцы из стали Ст.3 с рабочей поверхностью около 1 см². Материалами для обрабатываемых электродов и образцов для испытаний служили: йодидный титан чистотой 99,95%; электролитический никель НЭ чистотой 99,9%, переплавленный в электронно-лучевой печи в атмосфере очищенного гелия, а затем прокатанный до толщины 10 мм.

На подложку из стали Ст.3 наносили различные покрытия: титан, никель, титан-никель, никель-титан. Обработку проводили на установке для высокочастотного электроискрового легирования ПЭЛ-2000 с вибратором повышенной частоты. Покрытия наносили толщиной до 100 мкм в двух режимах: низкочастотном (НЧ) – энергия в импульсе 0,3 Дж при частоте 100 Гц; высокочастотном (ВЧ) – энергия в импульсе 0,08 Дж при частоте 1000 Гц. Удельное время легирования составляло для НЧ режима 2–3 мин/см², а для ВЧ – 1,5–2 мин/см².

Скорость коррозии определяли гравиметрически. Коррозионные испытания металлов проводили при комнатной температуре путем полного погружения образцов в различные агрессивные среды при доступе воздуха. Для испытаний наряду с кислотами, растворами щелочи и хлористого натрия использовали воду, характеризующуюся следующими показателями химического состава (мг/л): CO_3^{2-} – 6; HCO_3^- – 98,0; SO_4^{2-} – 204,0; Cl^- – 57,0; Ca^{2+} – 72,5; Mg^{2+} – 19,5; K^+ – 9,8; Na^+ – 48,9; Fe < 0,1. Величина pH изменялась в пределах 7,2–7,6. Снятие продуктов коррозии осуществляли известными способами. После коррозионных испытаний с образцов были удалены продукты коррозии.

Коррозионные испытания (анодное растворение) покрытий и чистых металлов проводили и в модельной среде, г/л: NaCl 7 и Na_2SO_4 7 при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 1, 3 и 5 часов, а также определяли зависимость потенциала коррозии от времени на основе измерения потенциала обесточенного электрода. Использовали потенциостат ПИ-50-1,1 и стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода. Необходимо отметить, что потенциодинамические кривые с каждого образца ЭИП снимали только один раз, поскольку из-за их недостаточной сплошности каждая последующая съемка приводила к все большему вскрытию пор и растравливанию материала подложки, что существенно влияло на ход кривой.

Рентгенофазовый анализ проводили на универсальном дифрактометре ДРОН-3М с использованием обычной рентгеновской дифракции по схеме $\theta/2\theta$, а также с применением методики со скользящей геометрией падения рентгеновского луча. Шероховатость поверхности определяли на профилометре-профилографе модели Surtronic 25 Taylor-Hobson GB. Морфологию поверхности изучали на оптическом микроскопе модели ХП-101.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для защиты стальной поверхности от коррозии наносимое покрытие должно быть сплошным, беспористым и не иметь в своем составе материала подложки. Зачастую на практике ЭИЛ этих условий обеспечить не может, и повышение коррозионной стойкости достигается комбинированной обработкой, например, электроискровое легирование стальной детали сплавом ВК8, химико-термическая обработка,

пассивирование в ортофосфорной кислоте с последующим электро-литическим заполнением пор [21].

Н.И. Лазаренко были установлены два существенных момента: первый – для получения ровного слоя необходимо перемещать электрод не более чем на 0,25 диаметра лунки; второе – рабочий зазор между электродом и обрабатываемой поверхностью играет важную роль. При достаточно большом зазоре наблюдается значительное снижение переноса материала из-за того, что при прохождении большого расстояния электрод приобретает большую скорость и вследствие резкого удара сокращается время его нахождения в зонах, оптимальных для нанесения. Кроме того, выброшенный материал может значительно охладиться, что не позволит ему соединиться с обрабатываемой поверхностью [4].

Практически все выпускаемые вибраторы имеют амплитуду вибрации 1–2 мм и значительную массу колеблющихся частей, что не позволяет им устойчиво работать на частотах выше 400–500 Гц.

Вибраторы, предназначенные для работы на повышенной частоте (до 2000 Гц), конструктивно отличаются от обычных не только облегченной подвижной частью, но и значительно уменьшенной амплитудой вибрации (0,1–0,2 мм). Следует ожидать, что это повлияет на свойства получаемых покрытий, поскольку вследствие высокой скорости поступления энергии может наблюдаться интегральный эффект и свойства наносимых покрытий могут быть несколько иными, чем при обычном легировании.

Исследование показало, что от теплофизических свойств материала подложки и электродов, состава окружающей среды, а также режима легирования зависят фазовый состав и шероховатость поверхности (табл. 1, слева направо идет уменьшение количества фазы).

При ВЧ режиме обработанная поверхность имеет значительно меньшую шероховатость и пористость, чем при НЧ ЭИЛ. Легирование стали титаном на НЧ режиме формирует поверхность с достаточно высокой шероховатостью ($13,2 \pm 0,3 \text{ мкм}$), содержащую $\alpha\text{-Fe}$, TiN , Fe_5TiO_8 . Если покрывать сталь титаном последовательно: вначале на НЧ режиме, потом на ВЧ, тогда получаем поверхность с шероховатостью почти в 2 раза меньшей, основные фазы покрытия остаются теми же, но вместо двойного оксида Fe_5TiO_8 появляется оксид Ti_2O_3 .

При ЭИЛ стали никелем на ВЧ режиме получаем поверхность с наименьшей шероховатостью ($4,7 \pm 0,2 \text{ мкм}$), содержащую $\alpha\text{-Fe}$ и

Таблица 1. Фазовый состав и шероховатость поверхности покрытий после электроискровой обработки (уменьшение интенсивности линий слева направо)

| № п/п | Материал и режим нанесения | Фазовый состав покрытия | Шероховатость поверхности R_a , мкм |
|-------|----------------------------|---|---------------------------------------|
| 1 | Ст.3-Ti (НЧ) | α -Fe, TiN, Fe_5TiO_8 , | $13,2 \pm 0,3$ |
| 2 | Ст.3-Ti (НЧ+ВЧ) | α -Fe, TiN, Ti_2O_3 | $7,5 \pm 0,2$ |
| 3 | Ст.3-Ni (ВЧ) | α -Fe, (FeNi) | $4,7 \pm 0,2$ |
| 4 | Ст.3-Ti-Ni (НЧ) | (FeNi), TiN, α -Fe, Fe_3O_4 | $11,9 \pm 0,4$ |
| 5 | Ст.3-Ni-Ti (НЧ+ВЧ) | (FeNi), α -Fe, Fe_5TiO_8 , Fe_2N | $7,8 \pm 0,2$ |

Таблица 2. Влияние состава среды на скорость коррозии металлов и ЭИП ($г/м^2 \cdot ч$) при комнатной температуре

| Металл | H_2SO_4 (48%) | Концентрированная кислота | | | 3 об. HCl + 1 об. HNO_3 | Вода | 20% NaCl | 20% NaOH | Модельная среда 7 г/л NaCl + 7 г/л Na_2SO_4 |
|-----------------|-----------------|---------------------------|--------------|------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---|
| | | H_3PO_4 (85%) | HCl (38%) | HNO_3 (68%) | | | | | |
| Ni | 0 | 0 | 9,45 | 424,5 | 100,5 | $1,2 \times 10^{-3}$ | $5,9 \times 10^{-3}$ | $1,2 \times 10^{-3}$ | $3,7 \times 10^{-3}$ |
| Ti | 23,6 | 8,2 | 16,1 | 0,2 | 0,61 | $0,15 \times 10^{-3}$ | $1,5 \times 10^{-3}$ | $4,2 \times 10^{-3}$ | $1,1 \times 10^{-3}$ |
| Ст.3 | 36,6 | 1,05 | 150,5 | 62,8 | 139,8 | 168×10^{-3} | 756×10^{-3} | $5,6 \times 10^{-3}$ | 610×10^{-3} |
| Ст.3-Ti (НЧ+ВЧ) | 30,1 | 3,2 | 40,3 | 14,4 | 74,3 | $2,45 \times 10^{-3}$ | $4,7 \times 10^{-3}$ | $3,4 \times 10^{-3}$ | $4,1 \times 10^{-3}$ |
| Ст.3-Ni (ВЧ) | 5,5 | 0,9 | 47,2 | 120,7 | 113,4 | $4,4 \times 10^{-3}$ | $12,8 \times 10^{-3}$ | $3,1 \times 10^{-3}$ | $9,2 \times 10^{-3}$ |
| Ст.3-Ti-Ni (НЧ) | 16,7 | 3,3 | 48,5 | 66,4 | 87,6 | $0,8 \times 10^{-3}$ | $6,4 \times 10^{-3}$ | $4,7 \times 10^{-3}$ | $5,1 \times 10^{-3}$ |

твердый раствор (FeNi). Последовательное легирование стали титаном, потом никелем (НЧ режим) формирует поверхность шероховатостью $11,9 \pm 0,4$ мкм, в которой превалирует твердый раствор (FeNi), TiN, α -Fe, но есть и оксид Fe_3O_4 . При легировании стали никелем (НЧ), потом титаном (ВЧ) мы получаем покрытие со значительно меньшей шероховатостью ($7,8 \pm 0,2$ мкм), в котором превалирует тот же твердый раствор (FeNi), исчезает оксид Fe_3O_4 , но появляются двойной оксид Fe_5TiO_8 и нитрид железа Fe_2N .

При формировании покрытий Ст.3-Ti-Ni и Ст.3-Ni-Ti не было обнаружено присутствия интерметаллида Ti_2Ni , который некоторые исследователи считают определяющим в коррозионной стойкости электроискрового покрытия. Это, вероятно, определяется теплофизическими свойствами контактирующих металлов и энергетическими параметрами высокочастотного ЭИЛ.

Результаты коррозионных испытаний чистых металлов и ряда электроискровых покрытий в кислых, щелочных и нейтральных средах приведены в табл. 2. Длительности испытаний в кислотах составляли 15–60 мин, в воде, соли и щелочи – до 15 суток. В табл. 2 представлены результаты для максимального времени испытаний.

Исследования показали, что в 48% растворе серной кислоты никель практически не корродирует, поскольку на поверхности металла образуется пассивная пленка, состоящая в основном из оксида NiO. При этом в разбавленной серной кислоте, имеющей восстанови-

тельные свойства, никель энергично корродирует (из-за растворения оксидной пассивирующей пленки) с образованием сульфата никеля. В отличие от никеля титан корродирует заметно – $23,6$ $г/м^2 \cdot ч$. Скорость коррозии стали Ст.3 достигает $36,6$ $г/м^2 \cdot ч$ и является самой высокой среди всех испытанных образцов для данной среды. Легирование стали титаном приводит к некоторому снижению скорости коррозии в серной кислоте. Это происходит, должно быть, за счет формирования на поверхности нитрида титана и оксида Ti_2O_3 (табл. 1). Легирование стали никелем приводит к формированию на поверхности, кроме α -Fe, твердого раствора (FeNi), что способствует значительному снижению коррозионных потерь – до $5,5$ $г/м^2 \cdot ч$. Благодаря последовательному легированию стали вначале титаном, а потом никелем на поверхности появляются новые фазы – твердый раствор (FeNi), TiN, оксид Fe_3O_4 (табл. 1), что в ≈ 2 раза снижает коррозию в серной кислоте.

В концентрированной фосфорной кислоте никель не корродирует по той же причине, что и в серной. Но в разбавленной фосфорной кислоте его коррозия протекает очень активно (из-за растворения оксидной пассивирующей пленки) с образованием ортофосфата никеля. Коррозия титана заметна и составляет $8,2$ $г/м^2 \cdot ч$, хотя она значительно меньше, чем в 48% серной кислоте. Скорость коррозии стали достигает величины $1,05$ $г/м^2 \cdot ч$, что значительно меньше, чем в серной кислоте. Фосфорная кислота реагирует со сталью, в результате чего на ее поверхности

образуется пассивирующая пленка фосфатов, препятствующая дальнейшей коррозии металла, особенно если сталь предварительно прокорродировала. Легирование стали титаном приводит к увеличению скорости коррозии в 3 раза, а легирование никелем, наоборот, снижает скорость коррозии. Нанесение на сталь титан-никелевого покрытия почти в ≈ 3 раза ускоряет коррозию в фосфорной кислоте по сравнению с необработанной сталью.

В концентрированной соляной кислоте никель начинает заметно корродировать. Скорость коррозии титана больше, чем никеля, и достигает $16,1 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. У стальных образцов в соляной кислоте самая большая скорость коррозии – $150,5 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Легирование стали титаном позволяет почти в 4 раза замедлить скорость коррозии, возможно, благодаря фазовому составу покрытия (табл. 1). Покрытие стальных образцов никелем и титан-никелем также значительно снижает коррозию стали (в 3–4 раза).

В концентрированной азотной кислоте, по сравнению с соляной кислотой, скорость коррозии никеля возрастает более чем в 40 раз – до $424,5 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. У титана отличная коррозионная стойкость во многих средах (в том числе и агрессивных). По своей стойкости титан превосходит нержавеющую сталь и другие коррозионно-стойкие металлы. В концентрированной азотной кислоте скорость коррозии мала и составляет только $0,2 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, что более чем на 3 порядка меньше, чем у никеля в этой среде, или более чем на два порядка меньше, чем у стали (табл. 2). Скорость коррозии стали достигает значения $62,8 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, что в 2 раза меньше, чем в соляной кислоте. Легирование стали титаном замедляет скорость коррозии более чем в 4 раза – до $14,4 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, чему способствует образование в покрытии нитрида титана и оксида Ti_2O_3 . Однако легирование никелем приводит к увеличению скорости коррозии в ≈ 2 раза по сравнению с необработанной сталью. Покрытие из титана и никеля практически не влияет на коррозию стали в азотной кислоте.

В царской водке скорость коррозии никеля резко возрастает по сравнению с коррозией в соляной кислоте, но в 4 раза меньше, чем в азотной кислоте. При этом коррозия титана незначительна, хоть и в ≈ 3 раза выше, чем в азотной кислоте, но более чем на порядок меньше, чем в соляной кислоте. Коррозионные потери стали выше, чем в азотной кислоте, но меньше, чем в соляной. Легирование стали титаном приводит к уменьшению коррозионных потерь вдвое – с $139,8$ до $74,3 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ по тем же причинам, что и в азотной кислоте. Легирование

стали никелем или титаном-никелем также снижает скорость коррозии, но менее значительно – до $113,4$ и $87,6 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ соответственно.

В кишиневской воде скорость коррозии никеля очень мала – $1,2 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Еще почти на порядок она ниже у титана – $0,15 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Сталь сильно корродирует в природных и технологических водах. Соли щелочных и щелочно-земельных металлов усиливают коррозию стали, потому что они повышают электропроводность раствора. Причем хлор-ионы могут вызвать язвенную коррозию. При испытании стали в воде после 15 суток скорость коррозии составляет $168 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ ($\approx 4 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$), что более чем на два порядка превышает скорость коррозии никеля. Легирование титаном снижает коррозионные потери почти в 70 раз. Легирование никелем увеличивает скорость коррозии в 2 раза по сравнению с легированием титаном. Наиболее значительно снизить коррозионные потери (в 210 раз) позволяет покрытие стали титаном и никелем.

В 20% растворе хлорида натрия скорости коррозии у всех испытанных чистых металлов и ЭИП резко возрастают по сравнению с водой: у чистых металлов – в 4–10 раз, у покрытий – в 2–8 раз. Скорость коррозии стали достигает $756 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ – максимальная для всех образцов в неокислительных средах. На корродируемой поверхности стали нарастает пленка продуктов коррозии, приводящая к уменьшению коррозионных потерь с увеличением времени экспонирования образца. Легирование стали титаном приводит к резкому снижению коррозионных потерь – до $4,7 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ (в 160 раз), а легирование стали никелем и титаном-никелем – в 59 и 118 раз соответственно.

Но в 20% растворе гидроксида натрия ситуация кардинально меняется. Скорость коррозии никеля падает в 5 раз и оказывается на том же уровне, что и в воде. Формирование твердого раствора (FeNi) на поверхности значительно снижает коррозию в щелочных растворах. Коррозионные потери титана увеличиваются в 3 раза по сравнению с 20% NaCl и в 30 по сравнению с чистой водой. При обычных температурах в разбавленных растворах едких щелочей железо, как сталь и чугун, корродирует незначительно. В нашем случае в 20% растворе едкого натра сталь корродирует со скоростью $5,6 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, а это в 135 раз меньше, чем в 20% NaCl. По сравнению с 20% NaCl в 20% NaOH нанесенные покрытия притормаживают коррозионный процесс, причем наиболее сильно (в 4 раза) это происходит у стали, покрытой никелем. Кроме того, в щелочной среде скорость

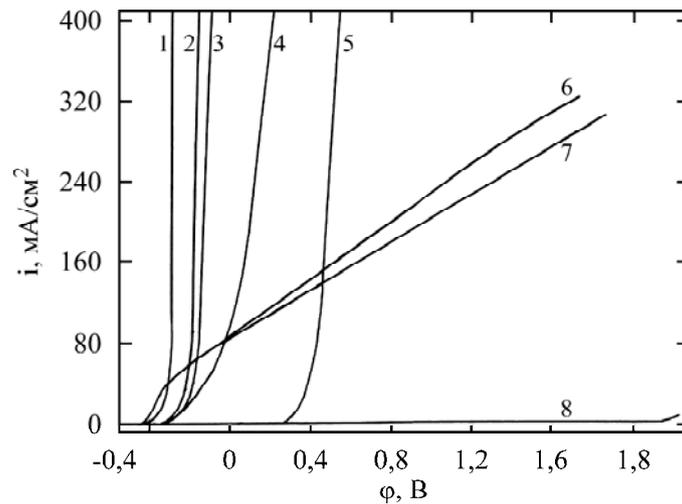


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения в модельной среде (г/л: NaCl 7 + Na₂SO₄ 7) образцов из: 1 – Ст.3; 2 – Ст.3-Ni-Ti (НЧ+ВЧ); 3 – Ст.3-Ti-Ni (НЧ); 4 – Ст.3-Ni (ВЧ); 5 – Ni; 6 – Ст.3-Ti (НЧ); 7 – Ст.3-Ti (НЧ+ВЧ); 8 – Ti.

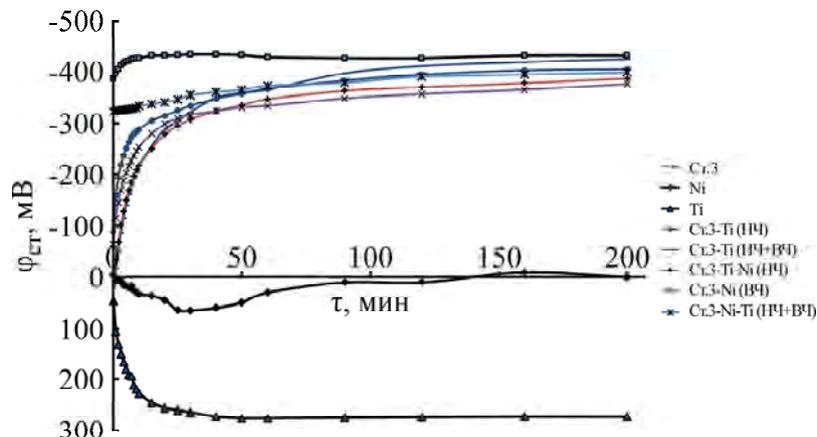


Рис. 2. Изменение значений потенциала коррозии металлов и покрытий в модельной среде (г/л: NaCl 7 + Na₂SO₄ 7) в зависимости от времени испытаний.

коррозии стали с покрытиями ниже, чем у чистой стали.

В модельной среде наблюдаемые скорости коррозии для чистых металлов и ЭИП имеют ту же тенденцию, что и в 20% NaCl, но их значения на 15–30% меньше.

В модельной среде (г/л: NaCl 7 + Na₂SO₄ 7) активное растворение стали Ст.3 наблюдается при самых отрицательных потенциалах – около –400 мВ (рис. 1). Никель растворяется при более положительных потенциалах. Титан в этой среде при данных потенциалах пассивирован, только после 2,0 В наблюдается некоторое увеличение тока.

При легировании стали Ст.3 никелем, кроме α-Fe, в покрытие формируется твердый раствор (FeNi) (табл. 1), и его активное растворение идет при потенциалах более положительных, чем у стали, но более отрицательных, чем у никеля (рис. 1). Нанесение на сталь последовательно никеля, а потом титана или титана, а потом никеля, казалось бы, приводит к формированию в покрытии различных фаз, однако, судя по поляризационным измерениям, скорости растворения покрытий близки.

При легировании стали Ст.3 титаном на различных режимах в покрытие появляются фазы α-Fe, TiN и оксиды, состав которых зависит от режима нанесения (табл. 1). Более грубый режим способствует формированию поверхности с большей шероховатостью и более активному растворению покрытия (рис. 1, кривые 6 и 7).

На рис. 2 приведены результаты измерения потенциала обесточенного электрода от времени испытаний в модельной среде. Наиболее отрицательные его значения наблюдаются у стали Ст.3. Стационарные потенциалы чистых металлов лежат в анодной области, притом наиболее положительные его значения соответствуют титану. Легирование стали Ст.3 любым из использованных нами металлов приводит к сдвигу значений стационарного потенциала в момент погружения образца в электролит в анодную область, при этом степень их изменения определяется природой металла и режимом нанесения покрытия. Однако с ростом времени испытаний потенциалы сдвигаются в отрицательную область, их значения приближаются к величинам, наблюдаемым у подложки, что объясняется включением материала подложки в состав ЭИП.

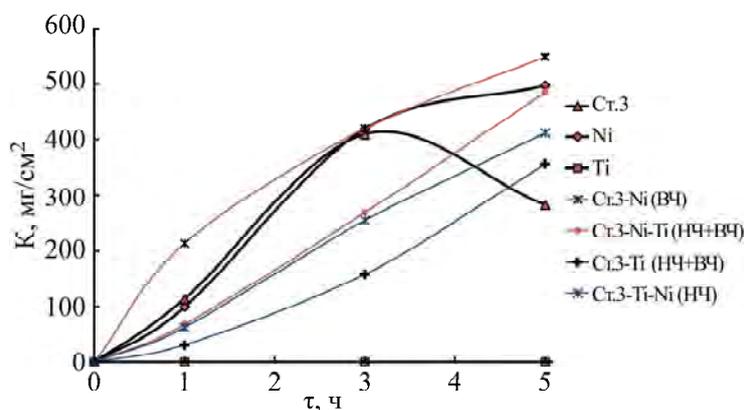


Рис. 3. Влияние времени испытаний на скорость травления металлов и покрытий в модельной среде.

Коррозионные испытания в модельной среде показали (рис. 3), что активнее всего растворяются Ст.3-Ni и чистый никель. Это обусловлено тем, что в среде, содержащей хлор-ионы, при травлении появляются питтинги, число и размеры которых увеличиваются с ростом времени испытаний. Никель переходит в раствор в виде Ni^{2+} (установлено диметилглиоксимом), в электролите появляется зеленоватый осадок солей никеля. В случае травления титана в первые минуты на образце формируется пленка золотисто-бронзового цвета, скорее всего – TiO . При дальнейшем травлении пленка утолщается и приобретает фиолетовый цвет, свидетельствующий об образовании Ti_2O_3 , и растворение титана практически не идет (линия значений титана совпадает с осью времени). Сталь Ст.3 до 3 часов испытаний травится практически с той же скоростью, что и никель, но с увеличением времени выдержки на поверхности формируется плотная пленка из оксидов и гидроксидов, и скорость травления падает. Железо ионизируется в виде Fe^{2+} , который со временем окисляется до Fe^{3+} .

При легировании стали никелем уже после часа испытаний наблюдается максимальная скорость коррозии из всех изученных металлов и покрытий. После трех часов испытаний она сравнивается со скоростью растворения чистого никеля, а при пяти часах опять превышает ее. В первую очередь, местами вытравливается никель, электролит проникает к подложке и начинает растравливаться сталь, что приводит к подтравливанию подложки и частичному осыпанию покрытия. В электролите накапливаются ионы Ni^{2+} и Fe^{2+} . На поверхности формируется темная пленка, легко снимаемая тампоном. Под ней травленая поверхность с отдельными питтингами, голубыми и розовыми включениями. При легировании стали титаном скорость травления значительно меньше, чем у стали. Но уже через 5 часов испытаний поверхность изъязвлена порами, через которые идет подтравливание подложки, в электролите накапливается $Fe(OH)_2$, но присутствует и титан Ti^{3+} .

Последовательное легирование стали никелем, а потом титаном (или наоборот)

приводит к формированию на поверхности образца покрытия несколько отличного фазового состава (табл. 1), однако характер травления образцов близок. До трех часов испытаний их потери практически одинаковы, и лишь к 5 часам скорость травления образца Ст.3 – Ti-Ni становится несколько меньше, чем у образца Ст.3 – Ni-Ti. После часа испытаний начинает интенсивно растравливаться подложка, и в электролите все больше накапливается бурозеленый осадок, преимущественно $Fe(OH)_2$. Под микроскопом видны трещины в покрытии, отдельные питтинги, а также постепенное зарастание поверхности образца продуктами травления отдельных фаз. Близкие результаты для данных покрытий можно объяснить тем, что при последовательном нанесении разных металлов покрытие не получается однородным и представляет собой как бы мозаику, например, из: Ст.3, Ст.3 – Ni, Ст.3 – Ni-Ti, Ст.3 – Ti-Ni, Ст.3 – Ti. Возможно, чтобы получить качественное и коррозионностойкое покрытие из никеля и титана необходимо проводить легирование электродами, содержащими оба этих элемента (например, из нитинола). Кроме того, необходимо, чтобы наносимые слои были толщиной не менее 100–150 мкм каждый.

В целом результаты анодного растворения показали, что до 4 часов испытаний покрытия из никель-титана, титан-никеля и титана значительно замедляют процесс анодного растворения стали.

ВЫВОДЫ

Исследованы особенности электрохимического и коррозионного поведения как чистых металлов (сталь, никель, титан), так и электроискровых покрытий из никеля и титана на стали в кислых, нейтральных и щелочных средах.

Установлено, что материал электрода, подложки и режимы нанесения оказывают значительное влияние на электрохимическое поведение и коррозионную стойкость ЭИП.

Установлено, что в большинстве кислот легирование стали Ст.3 использованными металлами

приводит к уменьшению скорости коррозии до 6,7 раза, в воде – до 210 раз, в 20% растворе хлорида натрия – до 160 раз, а в 20% растворе едкого натра – до 1,8 раза.

Нанесение на сталь двойных покрытий (титан-никель или никель-титан) приводит к резкому снижению скорости коррозии стали в воде и 20% хлориде натрия.

Повышение частоты легирования значительно снижает шероховатость получаемых покрытий и улучшает сплошность, но не позволяет избежать включения материала подложки в покрытие, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости. Необходимо проведение дополнительных исследований процесса ЭИЛ при частоте 1500–2000 Гц для оценки влияния частоты на коррозионное поведение получаемых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- Лазаренко, Б.Р., Лазаренко, Н.И., *Электроискровая эрозия металлов*, вып. 1. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1944.
- Лазаренко, Н.И., Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде, В кн.: *Электроискровая обработка металлов*, вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с. 70–94.
- Лазаренко, Н.И., Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами. *Электроискровая обработка металлов*. Вып. 2. 1960, с. 36–66.
- Лазаренко, Н.И., О механизме образования покрытий при электроискровом легировании металлических поверхностей, *ЭОМ*, 1965, № 1, с. 49.
- Бакуто, И.А., Мицкевич, М.К., О факторах, влияющих на образование покрытий при электроискровом способе обработки, *ЭОМ*, 1977, № 3, с. 17.
- Верхогуров, А.Д., *Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании*, Владивосток: Дальнаука, 1995. 332 с.
- Черноиванов, В.И., Состояние и перспективы применения электроискровых технологий в ремонтном производстве, *Труды ГОСНИТИ*, 2010, т. 106, с. 19.
- Бурумкулов, Ф.А., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., и др., *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструмента*. Саранск: Красный Октябрь, 2003.
- Парамонов, А.М., Паршутин, В.В., Коваль, А.В., Иванов, В.И., Новое практическое применение результатов исследования электроискрового легирования, *Труды ГОСНИТИ*, 2008, т. 102, с. 112.
- Томашов, Н.Д., Чернова, Г.П., *Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы*, М.: Металлургия, 1993.
- Тодт, Ф., *Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии*, М.-Л.: Химия, 1966.
- Чернова, Г.П., Томашов, Н.Д., Федосеева, Т.А., Герман, А.Н., и др., Повышение коррозионной стойкости сплавов нанесением на них покрытий методом электроискрового легирования, *ЭОМ*, 1977, № 4, с. 42.
- Решетников, С.М., Вдовин, С.Ф., Применение метода электроискровой металлизации для повышения коррозионной стойкости нелегированной стали, *ЭОМ*, 1977, № 3, с. 33.
- Вдовин, С.Ф., Махнев, Е.С., Минеева, Н.Л., Тарасов, В.В., и др., Защита от атмосферной коррозии методом электроискрового легирования, *ЭОМ*, 1988, № 6, с. 15.
- Любчик, М.Я., Фурсов, С.П., Испытания тиристорного генератора при электроискровой обработке металлов в воздушной среде, *ЭОМ*, 1970, № 4, с. 77.
- Хабибуллина, Н.В., Плешкова, Е.П., Электроискровое легирование медицинских инструментов, *ЭОМ*, 1977, № 3, с. 37.
- Хабибуллина Н.В., Фурсов С.П., Заппарова З.А., Парамонов А.М. и др., Применение установок чистового легирования для повышения качества медицинского инструмента, *ЭОМ*, 1982, № 1, с. 89.
- Фурсов, С.П., Парамонов, А.М., Добында, И.В., Семенчук, А.В., *Источники питания для электроискрового легирования*, Кишинев: Штиинца, 1983.
- Парамонов, А.М., Сафронов, И.И., Семенчук, А.В., Цуркан, И.В. Исследование перспективы использования безвибрационного электроискрового легирования, *ЭОМ*, 1997, № 5–6, с. 28.
- Парамонов, А.М., Коваль, А.В., Новые возможности метода электроискрового легирования для продления срока службы режущего инструмента, *ЭОМ*, 2008, № 2, с. 11.
- Парамонов, А.М., Парамонов, Д.А., Коваль, А.В., Агафий, В.И., *Способ антикоррозийной обработки стали*, Патент РМ № 561. 2012.11.30, ВОПИ № 11/2012.
- Парамонов, А.М., Коваль, А.В., Разработка источников питания для электроискрового легирования с ручным вибрирующим электродом, *ЭОМ*, 2020, № 1, с. 67.

Summary

The comparative corrosion resistance in acidic, alkaline, and neutral environments of pure metals (steel, nickel, titanium), and of electrospark-alloyed coverings from nickel and titanium received on steel at high-frequency electrospark alloying is investigated. It is established that the phase structure, roughness, and porosity of the received coverings depend on the material of an electrode and on the modes of coatings deposition affect the corrosion behavior. A positive influence of high-frequency alloying with nickel and titanium on an increase in the corrosion resistance of a steel surface is shown.

Keywords: electrospark alloying, high-frequency alloying, corrosion behavior, steel, titanium, nickel