

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОБЪЕКТАХ RP-ТЕХНОЛОГИЙ

* *Национальный технический институт «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина, grinko@kpi.kharkov.ua*

** *ГП «Завод им. Малышева»,
ул. Плехановская, 126, Харьков, 61001, Украина*

Введение

При использовании в качестве функциональных моделей изделий, сформированных одним из методов быстрого прототипирования – Rapid Prototyping, к их поверхности предъявляются особые требования, определяемые назначением.

В частности, в настоящее время методом SLS (селективного лазерного спекания – Selective Laser Sintering) из металлических порошков изготавливают формы и инструментальные оснастки для литья полимеров [1]. Их рабочая поверхность должна соответствовать повышенным требованиям по износостойкости, твердости, антифрикционным свойствам и коррозионной стойкости.

Ограничения, существующие при выборе конструкционных материалов в RP-технологиях, особенности их структуры, обусловленные тем или иным методом послойного синтеза, не всегда обеспечивают достижение оптимальных функционально-эксплуатационных характеристик конечного изделия.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость в проведении мероприятий, направленных на улучшение свойств функционального слоя, в том числе с помощью покрытий. К перспективным для использования на RP-объектах в первую очередь относятся химические и гальванические покрытия, отличающиеся широким спектром механических и физико-химических свойств и относительно простой технологией нанесения. Последнее обстоятельство особенно актуально для изделий RP-технологий, для которых применимость других способов осаждения покрытия зачастую ограничена или температурным фактором, или сложностью геометрической формы самого изделия.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионно-защитного эффекта гальванических и химических покрытий применительно к металлическим изделиям, сформированным одним из методов RP-технологий, в частности SLS.

Методика исследований

Материал SLS-образцов представлял собой композит из частиц нержавеющей стали (Fe – 85,3%; Cr – 14,3%; Mn – 0,3%; Ni – 0,1%) и оловянистой бронзы (Cu – 86,6; Sn – 10,7; Pb – 0,6; Zn – 05), которой пропитывается (инфильтруется) предварительно спеченный образец на 2-м этапе изготовления.

Поверхность образцов перед нанесением покрытий полировали абразивной шкуркой P800 (~ 12 мкм). Исследовали покрытия химического никеля (из кислого электролита) в исходном и термообработанном состояниях, а также гальванического хрома, осажденного в режиме молочных и твердых осадков. Толщина покрытий составляла ~ 20 мкм.

Коррозионно-защитный эффект покрытий оценивали электрохимическим методом и по результатам коррозионных испытаний.

Электрохимические исследования проводили с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. О защитной способности покрытий судили по значениям стационарных потенциалов коррозии $E_{кор}$ и характеристикам поляризации зависимостей, j - E , снятым по трехэлектродной схеме.

В качестве коррозионной среды выбран 3%-ный раствор NaCl – один из наиболее агрессивных и часто применяемых в аналогичных исследованиях образцов на стальной основе.

В коррозионных испытаниях учтен температурный фактор – при использовании RP-изделий в качестве оснастки для литья и прессования полимерных материалов температура последних может находиться в пределах 100–150°C. Поэтому образцы после нанесения на их поверхность капли

($V = 100$ мкл) 3%-го раствора NaCl помещали в эксикатор (на дно которого был налит раствор соли) и выдерживали в сухожаровом шкафу при температуре 100°C в течение 20 часов. После испытаний оценку коррозионных поражений поверхности проводили путем визуального осмотра с последующим фотографированием и сравнением площади коррозионных повреждений.

Кроме общепринятых критериев коррозионной стойкости для оценки покрытий в настоящей работе использовали еще один показатель – угол смачивания поверхности Q . Согласно [2] существует корреляция между углом смачивания и энергетическими характеристиками поверхности σ . В свою очередь именно поверхностная энергия, определяемая количеством некомпенсированных связей поверхностных атомов, обуславливает комплекс свойств (адсорбционные, адгезионные, каталитические, трибологические и т.д.), влияющих на химико-физическую активность, в том числе и коррозионную.

Углы смачивания измеряли по ранее разработанной методике [3]. Смачивающим раствором служила дистиллированная вода.

Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, наиболее отрицательное значение потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ зафиксировано для исходного образца (см. табл.), что дает основание для предварительного вывода о его минимальной коррозионной стойкости в 3% растворе NaCl.

Все исследуемые покрытия оказывают защитный эффект, сдвигая $E_{\text{кор}}$ в область положительных значений. Сравнивая их величины, можно предположить, что лучшими защитными свойствами характеризуются покрытия исходного (без термообработки) химического никеля и 3-х слойного гальванического покрытия с общей толщиной ~ 20 мкм.

Значения потенциалов коррозии $E_{\text{кор}}$ образцов с покрытиями

Образец потенциал	Исходный без покрытия	С покрытием				
		Ni _{хим}	Ni _{хим, т/о}	Cr _{тв}	Cr _{мол}	Cu+Ni+Cr _{бл}
$E_{\text{кор}}$ В	-0,37	-0,11	-0,19	-0,27	-0,16	-0,14

Характер анодных поляризационных зависимостей (см. рис. 1) практически полностью подтверждает высказанное заключение. В частности, очевидно, что в условиях ускоренных электрохимических исследований коррозионно-электрохимическая активность покрытий растет в ряду

$$\text{Ni}_{\text{хим}} \leq \text{Cu} + \text{Ni} + \text{Cr}_{\text{бл}} < \text{Ni}_{\text{хим, т/о}} < \text{Cr}_{\text{мол}} < \text{Cr}_{\text{тв}}.$$

Поляризуемость анодных процессов на образцах с покрытиями отличается от аналогичного показателя исходного материала – SLS-композиата (кривая 1, рис. 1). Это свидетельствует о различных электрохимических реакциях, происходящих на поверхности. Скорее всего в пределах рассмотренных потенциалов они связаны с активным растворением металлов подложки (кривая 1) или покрытий соответственно в активном или активно-пассивном состоянии.

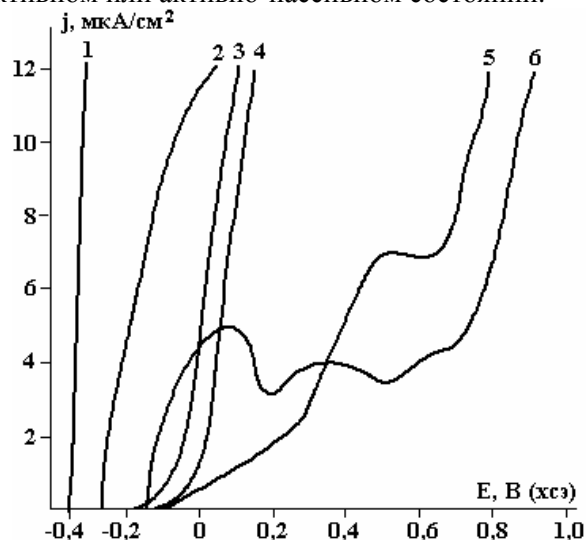


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые металлического композиата SLS с различными покрытиями в 3%-ном растворе NaCl: 1 – без покрытия; 2 – Cr_{тв}; 3 – Ni_{хим, т/о}; 4 – Ni_{хим}; 5 – Cu+Ni+Cr_{бл}; 6 – Cr_{мол}

Оба металла, составляющие основу исследуемых покрытий, склонны к пассивации, которая – никель и хром в свою очередь – зависит от структуры, шероховатости, напряженности и других характеристик гальванических осадков [4]. В частности, из наших исследований следует, что, несмотря на более отрицательные значения потенциалов коррозии, гальванические хромовые покрытия легче пассивируются в растворе хлорида натрия. У молочного хрома (кривая б) эта склонность выражена в наибольшей степени, у твердого (кривая 2) – в наименьшей. На никелевых осадках, в том числе исходных и термообработанных, область пассивности не наблюдалась.

Результаты коррозионных испытаний (рис. 2) позволяют более полно оценить защитные свойства покрытий, обусловленные их пористостью или дефектностью. В частности, можно отметить, что исходный композитный SLS-материал интенсивно корродирует с образованием характерной для железа ржавчины. Максимальное поражение наблюдается под каплями коррозионного раствора, периметры которых имеют неправильную форму, отражающую химическую неоднородность поверхности. Повреждения на остальной площади носят локальный характер.

Одиночные следы ржавчины после первичного осмотра были обнаружены также на трех покрытиях – термообработанном химникеле, молочном и твердом хrome (2, 3, 4). На хромовых покрытиях продукты коррозии железа легко удалялись протиркой.

«Абсолютную» защиту в условиях испытаний проявили 3-слойные гальванические и исходные химникелевые покрытия. На них не наблюдалось ни следов коррозии основы, ни продуктов окисления материалов покрытия.

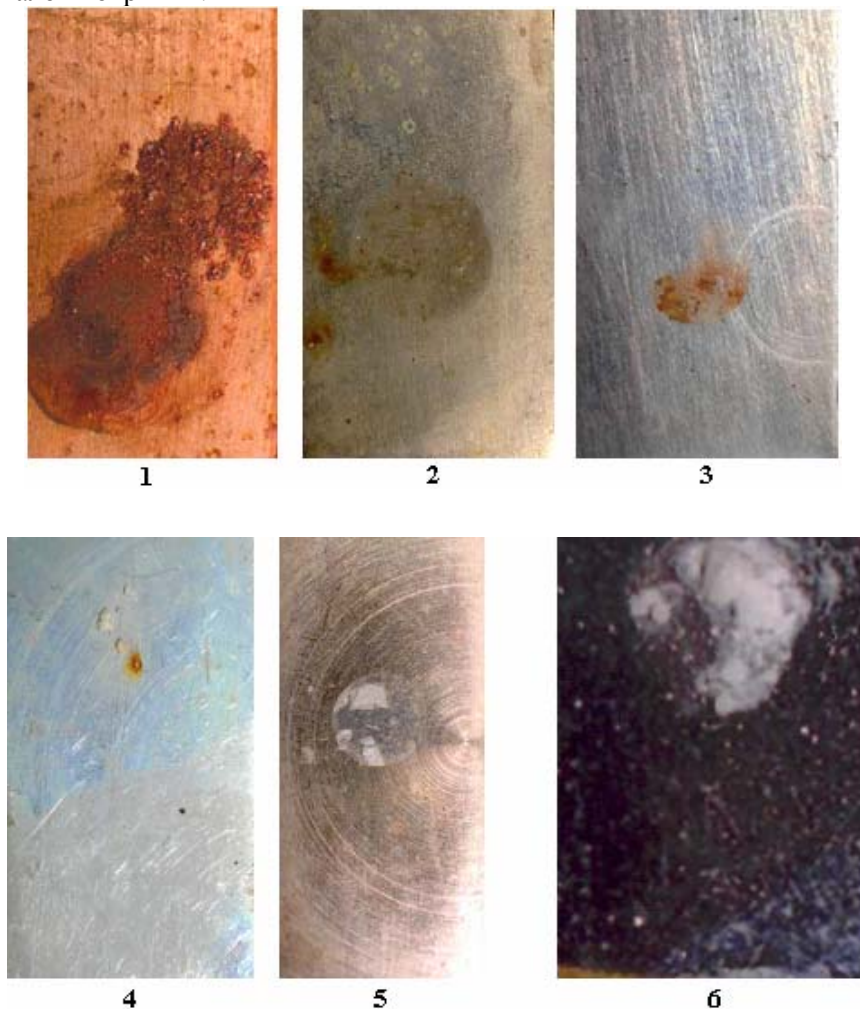


Рис. 2. Поверхность SLS-образцов с покрытиями после коррозионных испытаний в 3 %-ном растворе NaCl: 1 – исходный композит, 2 – Ni_{хим, т/о}; 3 – Cr_{тв}; 4 – Cr_{мол}; 5 – Ni_{хим}; 6 – Cu+Ni+Cr_{ол}

Результаты измерения углов смачивания в дистиллированной воде (рис. 3) коррелируют в первую очередь с коррозионно-электрохимическим поведением исследуемых материалов. Так, исходному SLS-композиту, характеризующемуся наибольшей активностью, соответствуют минимальное значение θ и соответственно максимальная поверхностная энергия. Для относительно «благополучных» в коррозионном плане покрытий химического никеля и молочного хрома отмечены макси-

мальные углы смачивания, для твердого хрома – минимальные. Наблюдаемая корреляция позволяет использовать величину θ как дополнительный критерий при сравнительной оценке коррозионной активности нескольких материалов.

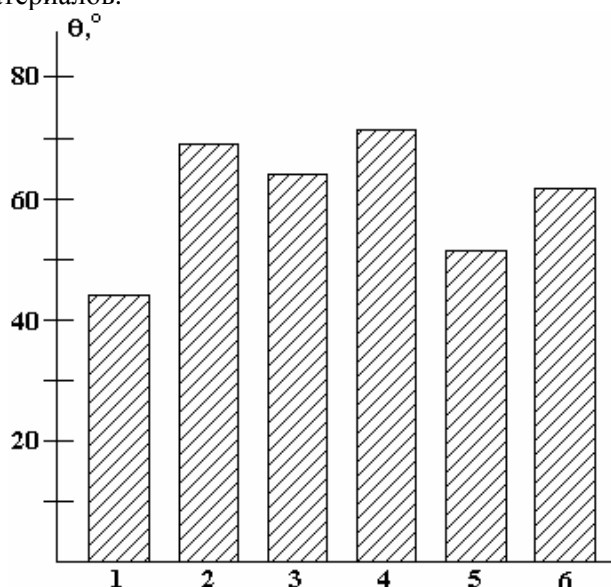


Рис. 3. Смачиваемость покрытий дистиллированной водой: 1 – исходный композит без покрытия; 2 – $Ni_{хим}$; 3 – $Ni_{хим, m/o}$; 4 – $Cr_{мол}$; 5 – $Cr_{тв}$; 6 – $Cu+Ni+Cr_{ол}$

Заключение

Коррозионную стойкость изделий из металлических композитов, сформированных методами селективного лазерного спекания (SLS), можно эффективно повышать гальваническими или химическими покрытиями. При одинаковой толщине (~ 20 мкм) лучшими коррозионно-защитными свойствами характеризуются покрытия химического Ni, 3-слойного Cu-Ni-Cr_{ол} и молочного Cr. Установленная корреляция между коррозионно-электрохимической активностью материалов покрытия в 3%-ном растворе NaCl и величиной угла смачивания поверхности полярной жидкостью позволяет использовать его в качестве дополнительного критерия при прогнозировании коррозионной активности исследуемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mueller Tom*. Der Weg zum funktionstichtigen Prototyp // *Kunststoffe*. 2005. N 11. P. 130–131.
2. *Перевертайло В.М., Шмекра С.В., Островская Л.Ю.* Оценка поверхностной энергии углеродистых материалов на основе измерения углов смачивания // *Сверхтвердые материалы*. 2005. № 3. С. 19–30.
3. *Севидова Е.К., Кононенко В.И.* Оценка керамических покрытий биоинженерного назначения методом смачивания // *Сверхтвердые материалы*. 2007. № 2. С. 26–30.
4. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

Поступила 03.12.08

Summary

It was shown that metal composite materials on the base of corrosion – resistant steel and bronze used in the layering synthesis of products by the method of selective laser sintering (SLS) can be reliably protected from corrosion by galvanic coatings. Correlation between corrosion – electrochemical activity of the coating materials and the value of wetting angle of their surface by polar liquid has been established.