



ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ НАПЛАВКИ

Дж. Б. С. ВУ (ООО «Делоро Стеллит Групп», г. Сент-Луис, США),
А. В. ПАВЛЕНКО (ООО «Делоро Стеллит Групп», г. Кобленц, Германия)

Описаны особенности структуры свойств износостойких и коррозионностойких наплавочных сплавов на основе кобальта с различным типом упрочнения. Кратко отмечены способы их нанесения на изделия. Даны примеры промышленного применения сплавов.

Ключевые слова: кобальтовые сплавы, стеллит, износ, коррозия, плазменная дуга прямого действия, высокоскоростное газопламенное термическое напыление, клапаны, бурение при добыче нефти, гальванизация, нефтеперерабатывающий завод, резка древесины

Кобальтовые сплавы разработаны около 100 лет назад для использования в производстве пищевых продуктов, а также изготовления стоматологических инструментов, металлообрабатывающих изделий, станков и деталей двигателей. В этих сплавах кобальт, являющийся основой, хорошо растворяет в себе хром, молибден и вольфрам. Кроме того, карбиды легко осаждаются в матрице. Оказалось, что сплавы Co-Cr-W отличаются не только высокой твердостью и вязкостью, но также яркостью и блеском. Поэтому была придумана торговая марка «Stellite» (похожий на звезды). Позже из этих сплавов начали изготавливать присадочные материалы. Они оказались пригодными для наплавки поверхности. Отсюда возник термин «твердая наплавка». В работах [1, 2] подробно описаны сплавы для твердой наплавки и способы их применения. За последнее время разработаны новые сплавы, отвечающие требованиям многих ответственных промышленных применений. С появлением современных технологий наплавки кобальтовые сплавы все чаще используют для изготовления ответственных изделий в различных отраслях промышленности.

Свойства кобальтовых сплавов зависят от их микроструктуры, в связи с чем их можно разделить на три типа (карбиды, интерметаллиды и твердые растворы). Производившиеся первоначально кобальтовые сплавы относятся к I типу. В сплавах II типа используется осаждение интерметаллидных соединений для упрочнения. Сплавы III типа сходны со сплавами I типа, но отличаются минимальным осаждением карбидов. Упрочнение твердого раствора усиливает прочность сплавов. Кроме того, они обладают хорошими свойствами деформационного упрочнения и коррозионной стойкостью.

Карбидные сплавы (I тип). Как показано в табл. 1, хром и углерод неизбежно присутствуют в сплавах этого типа, поскольку они образуют необходимые для износостойкости карбиды хрома M_7C_3 и $M_{23}C_6$ [3]. Карбид M_7C_3 , присутствующий главным образом в заэвтектических сплавах, имеет

более высокую температуру плавления и осаждаются еще в процессе затвердевания. Карбид $M_{23}C_6$ имеет тенденцию осаждаться в эвтектической зоне доэвтектических сплавов после образования дендритов кобальт-хромового твердого раствора. Эти микроструктуры показаны на рис. 1. Такие элементы, как, например, вольфрам и молибден, добавляются к этим сплавам для улучшения их физико-механических свойств. Известно, что вольфрам распределяется в карбидах в небольшой степени из-за его низкой скорости диффузии. Молибден, с другой стороны, имеет атомы меньшего размера и обладает сильным сродством с углеродом. Карбиды, сформированные вольфрамом и молибденом, обычно имеют вид M_6C [3]. Использование растворного электронного микроскопа позволяет увидеть, что карбиды, насыщенные хромом, и карбиды, насыщенные молибденом, располагаются отдельно (рис. 2).

Помимо улучшения физико-механических свойств сплавов I типа и вольфрам, и молибден также повышают коррозионную стойкость (особенно в восстановительных или неокислительных средах), однако у последнего она ослабляется в чистых окислительных средах. В комплексной среде, способной вызывать питтинговую коррозию, молибден оказывает сильный положительный эффект, как это видно из общепринятой формулы PREN (эквивалентное число стойкости к питтинговой коррозии) для сплавов никеля и железа.

Таблица 1. Характеристика кобальтовых сплавов I типа

Сплав	Тип легирования	Твердость, HRC
Stellite® 6	29Cr-4,5W-1,2C	42
Stellite 12	29Cr-8,5W-1,5C	45
Stellite 1	29Cr-12W-2,4C	48
Stellite F	27Cr-22Ni-27Cr-1,8C	42
Stellite 190	27Cr-14W-3,2C	55
Stellite 694	28Cr-20W-5Ni-1V-0,9C	51
Stellite 706	29Cr-4,5Mo-1,2C	42
Stellite 712	29Cr-8,5Mo-1,5C	46
Stellite 703	32Cr-12Mo-2,4C	54
Stellite 720	33Cr-18Mo-2,5C-0,3B	60

Примечание: Stellite® – зарегистрированная торговая марка компании «Deloro Stellite Holdings Inc.».

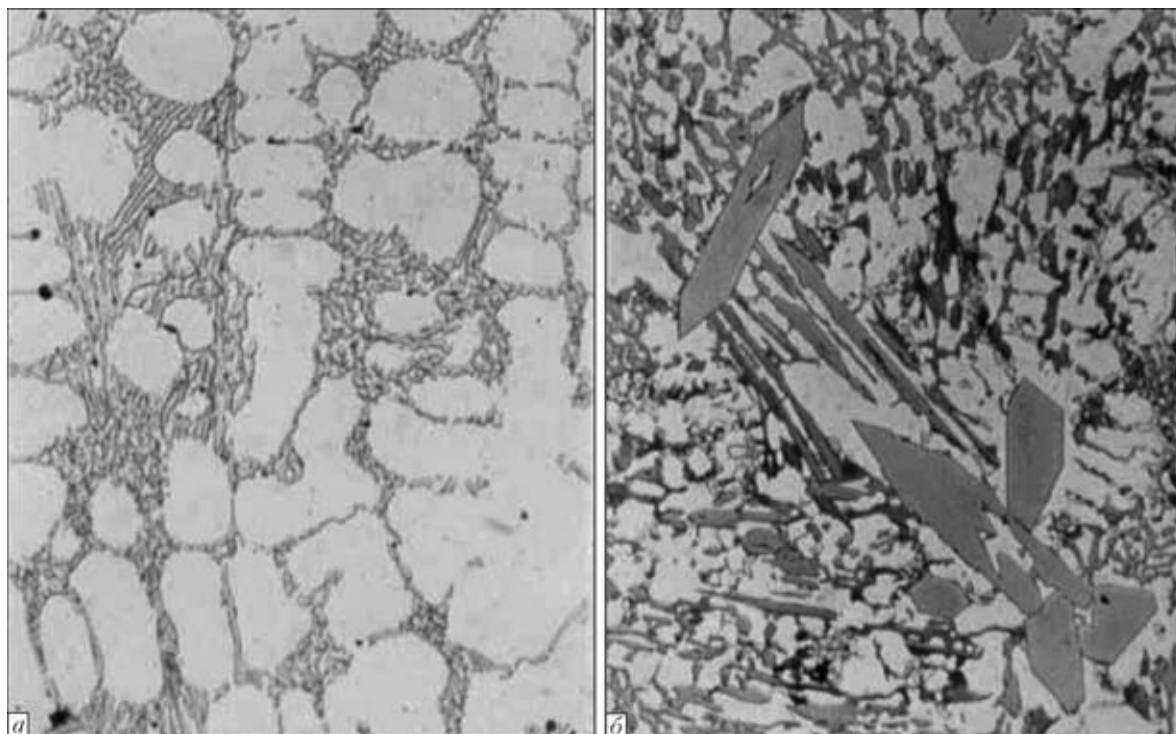


Рис. 1. Микроструктура кобальтовых сплавов: *а* — доэвтектического (с дендритами твердого раствора Co–Cr белого цвета); *б* — заэвтектического (с удлиненными крупными карбидными частицами M_7C_3)

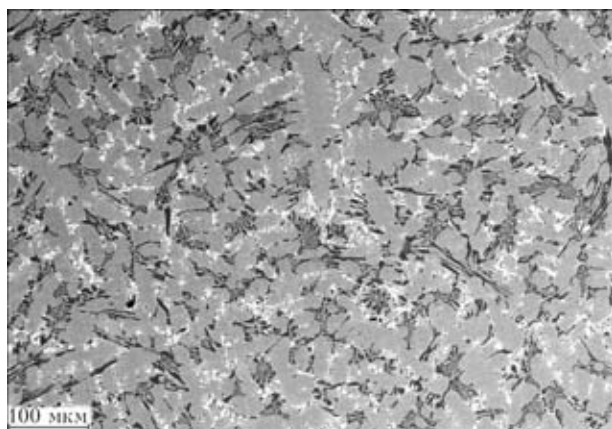


Рис. 2. Микроструктура сплава Stellite 712 (темные участки — карбидные частицы, насыщенные хромом, белые — молибденом)

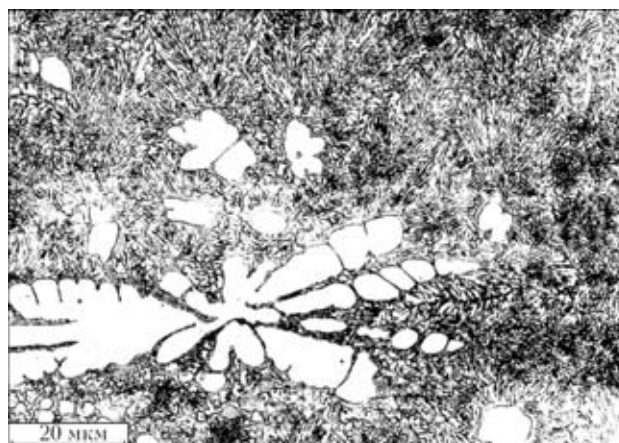


Рис. 3. Микроструктура кобальтового сплава II типа (Triballoy T-900)

В табл. 2 показана коррозионная стойкость сплавов, содержащих вольфрам или молибден, в различных кислотах. Видно, что молибденсодержащие сплавы обладают лучшей стойкостью к коррозии, чем вольфрамсодержащие сплавы в восстановительных кислотах.

Таблица 2. Коррозионная стойкость сплавов I типа в кислотах

Тип легированного сплава	Раствор кислоты		
	5%-й HCl, 20 °C	10%-й HCl, 20 °C	10%-й H ₂ SO ₄ , 66 °C
29Cr–4,5W–1,2C	2,40	3,00	43,0
29Cr–4,5Mo–1,2C	1,00	0,33	9,7
32Cr–12W–2,4C	0,78	1,20	25,0
32Cr–12Mo–2,4C	0	0,23	0

Интерметаллидные сплавы (II тип). В 1970-х годах были разработаны сплавы, отличающиеся не только сопротивлением износу, но и стойкостью к химической коррозии. Эти сплавы содержат большое количество молибдена и кремния. Последние способствуют образованию интерметаллидной фазы, называемой фазой Лавеса, которая находится в пределах стехиометрических границ Co_3Mo_2Si и $CoMoSi$ [4], имеющих кристаллическую структуру A_2B . На рис. 3 показана типичная микроструктура сплава II типа. Фаза Лавеса проявляется здесь в виде цветка. Ее наличие обеспечивает сплавам II типа высокие значения твердости и стойкость к высоким температурам. Как показано на рис. 4, при повышении температуры твердость сплавов II типа остается на более высоком уровне, чем сплавов I типа. В условиях высоких температур в промышленности это свойство используется для решения

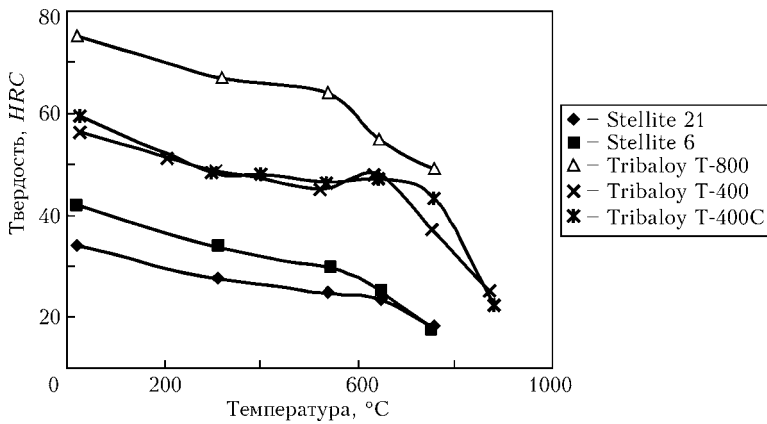


Рис. 4. Зависимость твердости кобальтовых сплавов I и II типов от температуры

Таблица 3. Кобальтовые сплавы II типа

Сплав	Тип легирования	Твердость, HRC
Tribaloy® T-400	28Mo-9Cr-2,6Si-0,04C	55
Tribaloy T-400C	27Mo-14Cr-2,6Si-0,08C	55
Tribaloy T-800	28Mo-17Cr-3,4Si-0,04C	58
Tribaloy T-900	23Mo-17Cr-16Ni-2,7Si-0,04C	54

Примечание: Tribaloy® – зарегистрированная торговая марка компании «Deloro Stellite Holdings Inc.».

Таблица 4. Кобальтовые сплавы III типа

Сплав	Тип легирования	Твердость, HRC
Stellite 21	28Cr-5Mo-0,25C	28
Ultimet®	25Cr-9Ni-5Mo-2W-0,05C	27

Примечание. Зарегистрированная торговая марка международной компании «Научес».

проблем, связанных с износом. В табл. 3 представлены предлагаемые для использования в промышленности сплавы II типа. Известно, что фаза Лавеса отличается хрупкостью, поэтому при использовании сплавов II типа следует проявлять осторожность. Например, необходим существенный нагрев перед наплавкой швов. Недавно разработан и запатентован сплав Tribaloy T-401 с доэвтектической микроструктурой фаз Лавеса, рекомендуемый для сварки на больших поверхностях без образования трещин.

Сплавы со структурой твердого раствора (III тип). Эти сплавы в основном являются вариантом сплавов I типа с низким содержанием углерода. Поскольку осаждение частиц карбида минимально, их свойства в большей степени зависят от матрицы, чем свойства сплавов I типа. В процессе затвер-

девания в кобальте, как известно, происходит фазовое превращение γ -фазы с гранецентрированной кубической структурой в ϵ -фазу с гексагональной плотноупакованной структурой. Однако кинетические процессы этого преобразования протекают медленно. При комнатной температуре это приводит к образованию в кобальтовых сплавах преимущественно фаз с гранецентрированной кубической структурой, особенно в наплавленных слоях. При наличии напряжения фазы с гранецентрированной кубической структурой имеют тенденцию преобразовываться в фазы с гексагональной плотноупакованной структурой [5]. Такое

преобразование поглощает энергию напряжений и повышает износостойкость. Известно, что в сплавах III типа происходит значительное деформационное упрочнение. Например, твердость Stellite 21 при деформации можно повысить от HRC 28 до HRC 45. Это свойство приобретает особое значение в случаях, когда возможно возникновение кавитационной эрозии.

Благодаря низкому содержанию карбидных выделений коррозионная стойкость сплава III типа в целом хорошая (образование карбидов приводит к уменьшению в матрице количества хрома и молибдена).

Известны два промышленных сплава III типа (табл. 4). На стадии разработки находятся сплавы специального применения.

Наплавочные материалы и способы наплавки.

Существует много способов нанесения кобальтовых сплавов на металлическую поверхность для защиты от износа и коррозии. В табл. 5 перечислены наплавочные материалы и способы наплавки. Для нанесения кобальтовых сплавов могут использоваться многие традиционные, а также более современные способы сварки. В настоящее время при производстве промышленных клапанов и ножей, клапанов двигателей, шнеков для пластичной формовки и защитных плит широко применяют твердую наплавку плазменной дугой прямого действия стеллитным порошком. Последними тенденциями применения этого способа наплавки являются ручная и роботизированная твердая наплавка стеклянных изложниц и лопастей газовых турбин порошками стеллита I типа малого размера.

Необходимо отметить, что микроструктура и, следовательно, свойства металла наплавленных слоев часто зависят от способов их нанесения [6]. При этом растворение в подложке наплавленных

Таблица 5. Наплавочные материалы и способы их применения

Наплавочные материалы	Способы применения
Проволока (сплошная или порошковая)	МИГ, ТИГ, под флюсом, открытой дугой
Порошок	Плазменная дуга прямого действия, лазерное плакирование, сварка с применением порошкового присадочного материала, плакирование горячим изостатическим прессованием, высокоскоростное газопламенное термическое напыление, плазменное напыление, газопламенное напыление
Литой пруток	ТИГ, газовая сварка, контактная сварка
Покрытый электрод	Ручная сварка МИГ

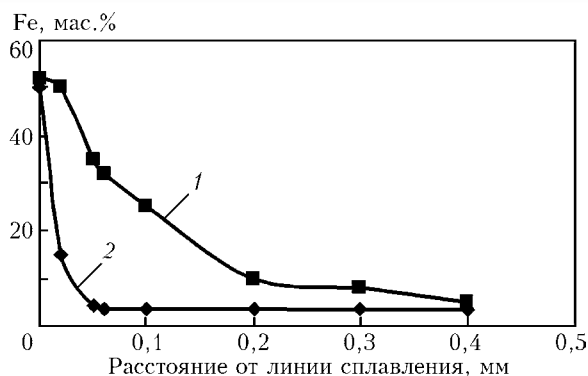


Рис. 5. Распределение железа в металле наплавленных слоев в зависимости от расстояния от линии сплавления при сварке ТИГ (1) и плазменной сварке (2)

слоев также оказывает значительное влияние на их свойства. В результате применения различных способов сварки наблюдается существенная разница в доле растворения металла наплавленных слоев в металле подложки. Например, на рис. 5 показано, что в слоях Stellite 12, наплавленных плазменной дугой прямого действия, растворение железа ограничивается до 0,06 мм от линии сплавления, тогда как в слоях, наплавленных сваркой ТИГ прутком диаметром 3,2 мм, происходило растворение железа даже на расстоянии 0,4 мм от линии сплавления.

Увеличение углерода в наплавленном металле при наплавке науглероживающим пламенем ацетилено-кислородной горелки может вызвать изменение его первоначального химического состава. В результате высоких скоростей охлаждения при лазерном плакировании кобальтовые сплавы могут приобретать различные дополнительные свойства [7].

Микроструктура кобальтовых сплавов, нанесенных высокоскоростным газопламенным термическим напылением, отличается от микроструктуры наплавленных слоев (рис. 6). Покрытия состоят из резкоохлажденных брызг и оксидных включений, которые могут влиять на свойства покрытий.

Промышленное применение кобальтовых сплавов. Традиционные сплавы I типа широко используются в случаях, когда не применяют смазку. Например, широко распространена твердая наплавка

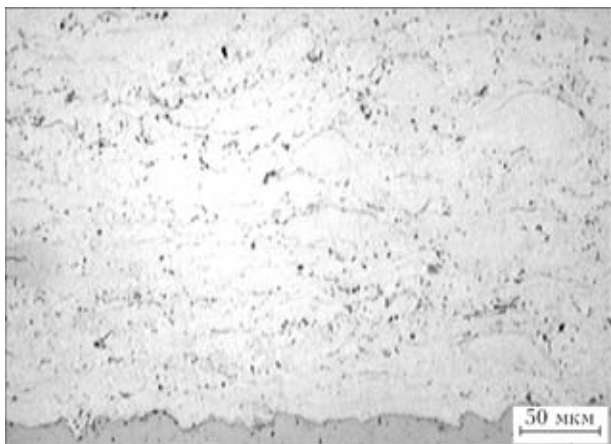


Рис. 6. Микроструктура покрытия из сплава Stellite 6, напыленного высокоскоростным газопламенным термическим напылением (система Jet Kote® — зарегистрированная торговая марка компании «Deloro Stellite Holdings Inc.»)



Рис. 7. Клапан дизельного двигателя с твердым слоем сплава I типа, наплавленного плазменной дугой прямого действия

на кромку клапанов дизельных двигателей из Stellite 6, F или 12 (рис. 7).

При химической обработке широко используют наплавку сплава I типа на кромки или седло клапана с целью продления срока службы (рис. 8). На опорную поверхность трехшарошечного бурового долота, используемого для бурения нефтяных скважин, обычно наплавляют слой сплава Stellite 190 (заэвтектический сплав I типа). Другие детали для бурения часто изготавливают с наплавленным твердым слоем сплава I типа, например поршень (рис. 9). Сплавы стеллит уже давно нашли широкое применение на нефтеперерабатывающих заводах [8].

При резке древесины различные сплавы I типа могут использоваться для нанесения на край полотна пилы, чтобы сохранить сопротивление зубьев износу, а также их стойкость к коррозии, вызываемой древесными соками. На рис. 10 показана наплавленная на полотно пилы режущая кромка из сплава Stellite 12. В последние годы разработаны новые сплавы стеллит с целью дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик наплавленных изделий [9].

В газовых турбинах для авиакосмической промышленности или энергетики обычно используют проволоку из сплава Stellite 694 для наплавки твердого слоя на Z-образные прорези в верхней части лопатки турбины с целью ее защиты от коррозии при трении. Поскольку расчетная тем-

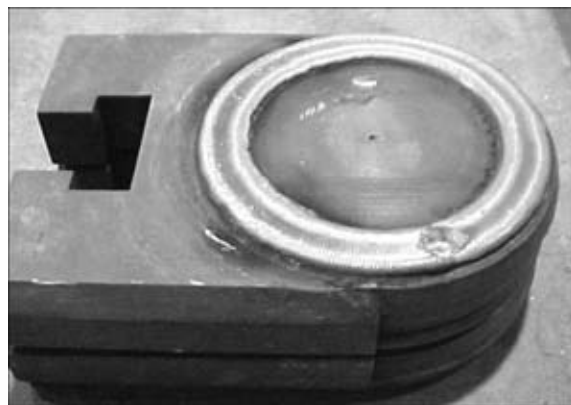


Рис. 8. Седло клапана, наплавленного плазменной дугой прямого действия сплавом стеллит



Рис. 9. Поршень для бурения нефтяных скважин, наплавленный плазменной дугой прямого действия сплавом Stellite 712

пература для наземных турбин увеличивается, при выборе сплава предпочтение отдается сплавам II типа. Последние часто используются в случае, если рабочая температура слишком высока для сплавов I типа (например, клапаны дизельных двигателей и выхлопные клапаны в автомобилях). Некоторые нефтехимические процессы также требуют использования изделий с наплавленным металлом, соответствующим сплавам II типа. Обнаружено, что такие сплавы отличаются стойкостью к условиям работы ванн горячего цинкования (непрерывное погружение стальных листов в горячий расплав цинка с небольшим количеством алюминия). Это свойство оказывается полезным для наплавки твердого слоя на подшипники направляющих и стабилизирующих валков при непрерывном цинковании. Еще одной областью, где возможно использование сплава II типа, является горячая обработка металлов.

Сплавы III типа применяются для наплавки твердого сплава на лопатки гидротурбин, чтобы свести к минимуму кавитационную эрозию. Они могут также использоваться для наплавки на клапаны, где относительное движение пары трения представляет собой преимущественно сжатие, а не скольжение. Превосходная стойкость к коррозии в соленой воде делает эти сплавы наиболее подходящими для условий работы в морской среде. Один из сплавов III типа (Stellite 21) уже много лет используется для наплавки твердого слоя на штампы для горячейковки благодаря его хорошим эксплуатационным свойствам.

В заключение отметим, что кобальтовые сплавы для наплавки могут быть разделены на три типа в зависимости от их микроструктуры: сплавы I типа имеют микроструктуру осажденных карбидных частиц, насыщенных хромом, которые способствуют сопротивлению износу. Вольфрам и молибден

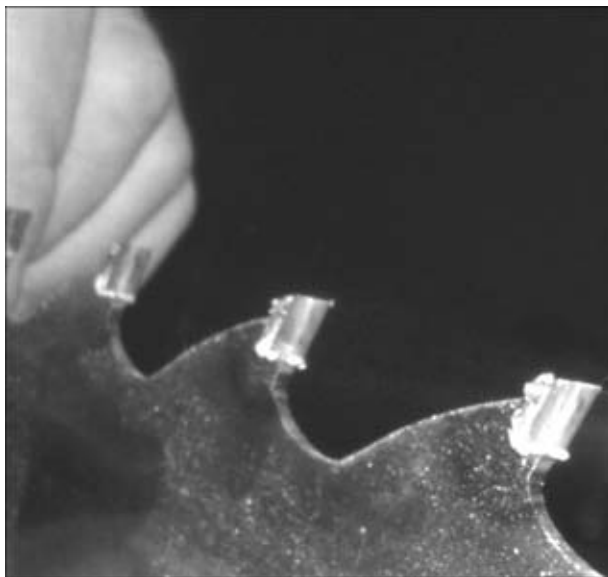


Рис. 10. Зубцы полотна пилы, наплавленные сплавом стеллит I типа

обычно образуют карбиды иного типа. Сплавы II типа содержат интерметаллидные фазы, которые отличаются стойкостью к высоким температурам. Сплавы III типа отличаются высоким деформационным упрочнением и превосходной коррозионной стойкостью.

1. *Riddihough M.* The role of cobalt in industrial hardfacing // J. Internationales des Applications du Cobalt. — Bruxelles, 1964.
2. *Wu J. B. C., Redman J. E.* Hardfacing with Cobalt and Nickel Alloys // Welding J. — 1994. — № 9. — P. 63–68.
3. *Klarstrom D., Crook P., Wu J.* Metallography and microstructures of cobalt and cobalt alloys // ASM Metals Handbook. — 2004. — Vol. 9.
4. *Halstead A., Rawlings R. D.* Structure and hardness of Co–Mo–Cr–Si wear resistant alloys (Triballoys) // Metal Science. — 1984. — 18, № 10. — P. 491–500.
5. *Antony K. C., Silence W. L.* The effect of composition and microstructure on cavitation and erosion resistance / 5th Intern. conf. on erosion and solid and liquid impact // Cambridge, England, Sept. 1979. — P. 67.
6. *Cassina J. C., Machado I. G.* Low-stress sliding abrasion resistance of cobalt-based surfacing deposits welded with different processes // Welding J. — 1992. — № 4. — P. 133s–137s.
7. *De Mol Van Otterloo J. L., De Hosson J. Th. M.* Microstructural features and mechanical properties of a cobalt-based laser coating // Acta Mater. — 45, № 3. — P. 1225–1236.
8. *Locke J. J.* Cobalt alloy overlays in a petro-chemical refinery // Cobalt. — 1974. — P. 25–31.
9. *Pat. 6479014 US.* Saw blade tips and alloys therefor / J. B. C. Wu, D. Raghu, B. McKee. — Оpubл. 01.12.2002.

Peculiarities of structure and properties of wear- and corrosion-resistant hard-facing cobalt-base alloys with a different type of strengthening are considered. Methods for application of these alloys to parts are briefly described. Examples of commercial application of the alloys are given.

Поступила в редакцию 01.09.2004