

ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Электрохимической размерной обработке металлов (ЭХРО) уделяется все большее внимание на производстве как современной и прогрессивной обрабатывающей технологии [1, 2]. ЭХРО наиболее эффективно применяют при изготовлении сложнопрофильных деталей из труднообрабатываемых конструкционных металлов и токопроводящих сплавов, для обработки рабочих элементов штампов и пресс-форм, формообразования профильной части турбинных лопаток и т.д.

В качестве электролитов в большинстве случаев применяются растворы на основе хлористого и азотнокислого натрия. Однако они обладают высокой коррозионной активностью, что приводит к поражениям как изготавливаемых деталей, так и используемого оборудования [3]. Оптимальный вариант противокоррозионной защиты – введение ингибиторов, замедляющих или полностью предотвращающих коррозию металлов в процессе обработки и при последующем хранении, непосредственно в электролит для ЭХРО. При выборе противокоррозионных добавок в этом случае необходимо учитывать следующее условие: защищая поверхность металлической детали или оборудования, ингибитор не должен существенно снижать производительность электрохимического формообразования и качество обработанной поверхности.

Методика

Проводили оптимизацию состава ингибирующей композиции. После предварительных экспериментов (как и в случае защиты внутренних поверхностей паровых котлов в воде [4]) в качестве компонентов композиции выступили нитрит натрия и уротропин (гексаметилентетрамин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Они выбраны по следующим причинам. Нитрит натрия часто используется при подавлении коррозии железа и сталей в нейтральных водных растворах. Однако следует иметь в виду, что неверно выбранная концентрация NaNO_2 может привести к локальной коррозии и быстрому выходу из строя оборудования [5]. Уротропин, являясь поверхностно-активным веществом, значительно улучшает смачиваемость металлической поверхности. Он хорошо растворим в воде [6], используется в составе ингибирующих композиций, подавляющих кислотную коррозию сталей [7].

Исследования проводили по методике, близкой к [3]. Коррозионные испытания проводили при полном погружении образцов в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Образцы размером 50x25x3 мм изготавливали из сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Исходная шероховатость поверхности соответствовала обработке шлифованием. Потери от коррозии регистрировались гравиметрически. Время испытаний составило 120 часов. Температура поддерживалась равной $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Эффект действия ингибитора количественно оценивался по критерию степени защиты, определяемому по формуле $Z = (k - k_1)/k$, где k_1 и k – скорости коррозии металла с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали и коэффициент торможения $\gamma = k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате воздействия ингибитора. Оценку результатов коррозионных испытаний проводили по площади поражений (%). Воздействие ингибитора на токи анодного растворения в активной области при постоянном потенциале и величину потенциала коррозии определяли потенциостатом П-5827М, а электрохимическое поведение сталей – по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с). Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем их значения пересчитывали согласно водородному электроду.

Перед опытом образцы тщательно обезжировали венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний их вынимали, высушивали

вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl_2 . Боковую поверхность образца изолировали лаком. Удаление продуктов коррозии со стальных образцов проводили в 0,5 М растворе HCl с добавлением 0,5% уротропина.

Таблица 1. Химический состав обрабатываемых сталей

Сталь	Содержание элементов, вес. %							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Fe
Ст. 10	0,07 – 0,14	0,25 – 0,5	< 0,07	≤ 0,15	≤ 0,20	–	–	Основа
Ст. 45Х	0,41 – 0,49	0,5 – 0,8	0,17 – 0,37	0,8 – 1,1	≤ 0,3	–	–	- // -
ОХНЗМФА	0,23 – 0,4	0,25 – 0,5	0,17 – 0,37	1,2 – 1,5	3,0 – 3,5	0,35 – 0,45	0,1 – 0,18	- // -
ЗОХН2МФА	0,27 – 0,4	0,3 – 0,6	0,17 – 0,37	0,6 – 0,9	2,0 – 3,4	0,2 – 0,6	0,1 – 0,18	- // -

Энергетические параметры процесса ЭХРО определяли на специально сконструированной настольной установке, имитирующей прошивочные операции. Применялся цилиндрический электрод-инструмент с наружным диаметром рабочего торца 10 мм и внутренним (для подачи электролита) – 5 мм. Межэлектродный зазор устанавливался равным 0,2 мм, расход электролита – до 10 л/мин. Боковая поверхность была изолирована лаком.

Фазовый состав продуктов коррозии исследовали методом рентгенофазового анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М при кобальтовом излучении. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме $\Theta-2\Theta$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние концентрации компонентов электролита, условий испытаний на площадь коррозионных поражений, скорость коррозии, коэффициент торможения, степень коррозионной защиты, плотности токов анодного растворения в активной области при различных значениях потенциалов, потенциал коррозии и параметры ЭХРО приведены в табл. 2–7 и на рис. 1–4.

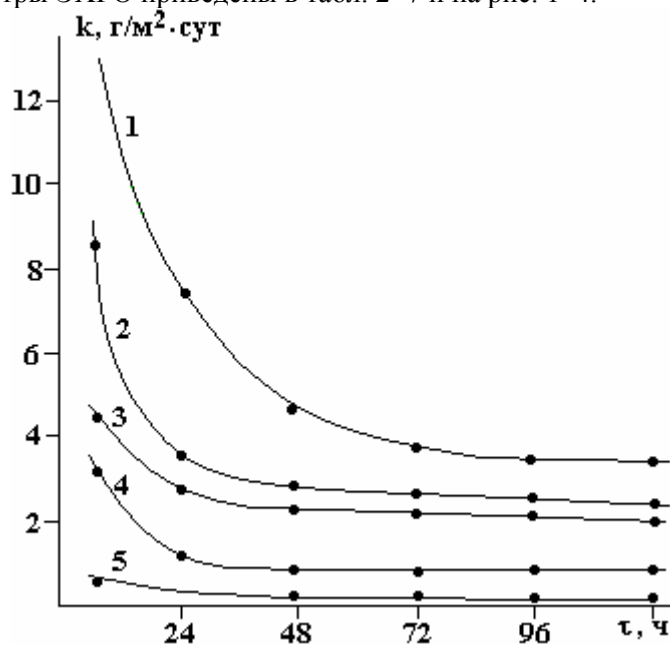


Рис. 1. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали 30ХН2МФА в растворе 150 г/л NaCl (1) с добавками (г/л): 30 уротропина (2); 20 NaNO_2 (4); 2,5 уротропина + 2,5 NaNO_2 (5) и стали ОХНЗМФА + 30 уротропина (3)

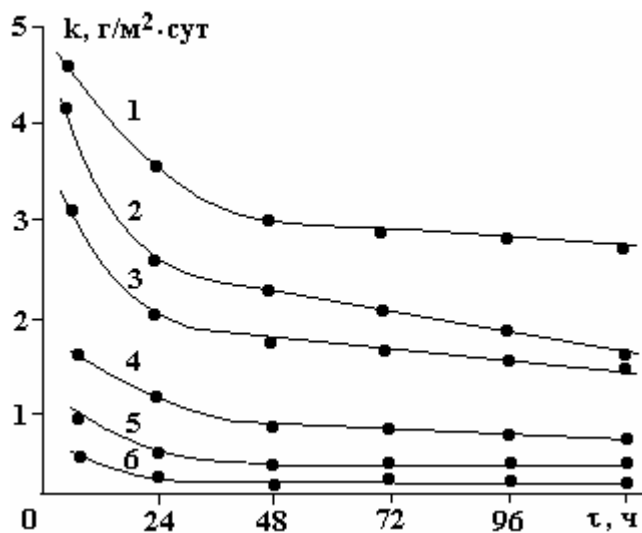


Рис. 2. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали Ст. 45X в растворе 150 г/л NaNO_3 (1) с добавками (г/л): 5 уротропина (2); 20 уротропина (3); 5 NaNO_2 (4); 20 NaNO_2 (5); 5 уротропина + 5 NaNO_2 (6)

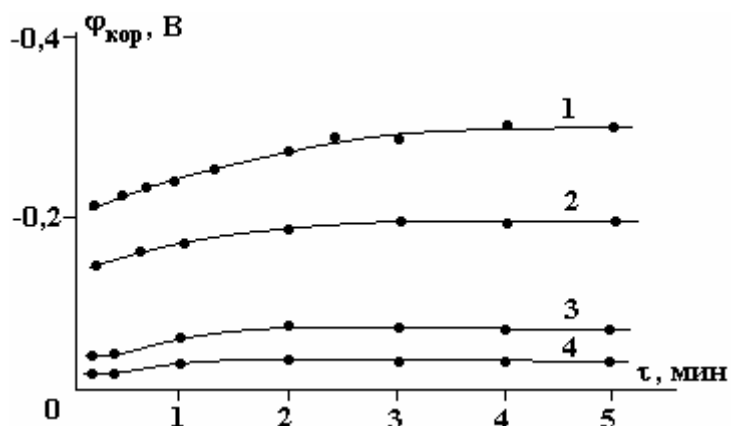


Рис. 3. Влияние времени на значения потенциала коррозии стали 30ХН2МФА в растворе 150 г/л NaNO_3 (1) с добавками (г/л): 30 уротропина (2); 20 NaNO_2 (3); 20 NaNO_2 + 20 уротропина (4)

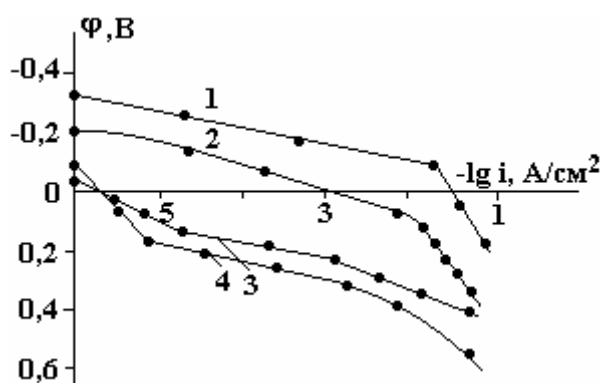


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые для стали 30ХН2МФА в растворе 150 г/л (1) с добавками (г/л): 30 уротропина (2); 20 NaNO_2 (3); 20 NaNO_2 + 20 уротропина (4)

Видно, что коррозионные поражения металлов прежде всего определяются природой аниона: Cl^- или NO_3^- . Хлор-ион более агрессивен и даже на нержавеющей стали наблюдается значительная коррозия. Так, при 8-часовом испытании скорость коррозии стали 30ХН2МФА достигает значения 42 г/(м²·сут) (рис. 1), тогда как в растворе 150 г/л NaNO_3 менее легированная сталь Ст.45X корродирует со скоростью всего лишь ~ 4,5 г/(м²·сут) (рис. 2). Для всех сталей максимальная скорость коррозии наблюдается в первые часы испытаний. Стальной образец после коррозии в растворе 150 г/л NaCl

при 8-часовой экспозиции корродирует в наиболее активных местах (в местах включений или на бороздках от шлифовального камня), остальная часть поверхности остается неповрежденной. С ростом длительности испытаний до 120 часов площадь коррозионных поражений стали 30ХН2МФА достигает 88%, а стали ОХНЗМФА – 85% (табл.2). Если при 24-часовом испытании на прокорродированной поверхности стали видны отдельные питтинги и язвы, то к 120 часам экспозиции прокорродированная поверхность уже покрыта сплошным равномерным слоем продуктов коррозии темно-коричневого и коричневого цвета. Рентгенофазовый анализ фиксирует в этом случае на образце из стали 30ХН2МФА рефлексы лепидокрокита γ -FeOOH, магнетита Fe_3O_4 и следы гидратированных хлоридов железа.

Если до 72 часов экспозиции наблюдается монотонное уменьшение скорости коррозии, то с дальнейшим увеличением времени испытаний из-за формирования пленки продуктов устанавливается динамическое равновесие и скорость становится практически неизменной, достигая при 120-часовой экспозиции значения $3,77 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, уменьшаясь более чем в 11 раз по сравнению с 8-часовым испытанием.

Таблица 2. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений сталей в растворе 150 г/л NaCl ($\tau=120$ часов)

Состав коррозионных сред, г/л	Площадь коррозионных поражений, %	
	Ст.30ХН2МФА	Ст. ОХНЗМФА
Исходный раствор	88	85
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 +керосин осветительный 15 [8]	14	15
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50+ триэтаноламин 6 + железосинеродистый калий 25 [9]	6	8
NaCl 150 + уротропин	1	80
	2	75
	5	72
	10	62
	20	45
	30	35
	40	34
NaCl 150 + NaNO ₂	1	42,3
	2	38
	5	24
	10	13
	20	11
	30	5
	40	1,5
50	отс.	
NaCl 150 + NaNO ₂ 2,5 + уротропин 2,5	5	10
	5	3,5
	10	отс.
	20	Отс.
	30	Отс.

Таблица 3. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaCl ($\tau=120$ часов)

Числитель ст.30Х2НМФА

Знаменатель ст.ОХНЗМФА

Состав коррозионных сред, г/л	Скорость коррозии k , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z , %
Исходный раствор	3,77/2,97	-	-
NaNO ₃ 150 +NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15 [8]	1,45/0,84	2,6/3,54	61,5/71,7
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + триэтаноламин 6 + железосинеродистый калий 25 [9]	0,1/0,06	37,7/49,5	91,3/91,9

				продолжение табл. 3		
1		2	3	4		
NaCl 150 + уротропин 1		3,65/2,8	1,03/1,06	3,2/5,1		
2		3,56/2,65	1,06/1,12	5,4/10,1		
5		3,49/2,38	1,08/1,15	7,4/19,8		
10		3,44/2,26	1,1/1,31	8,2/23,9		
20		3,38/2,17	1,12/1,37	10,3/26,9		
30		2,6/1,92	1,45/1,55	31,0/35,3		
40		1,9/1,6	1,99/1,86	49,6/46,1		
NaCl 150 + NaNO ₂ 1		2,96/2,2	1,27/1,35	21,5/25,9		
5		1,7/1,5	2,22/1,98	54,9/49,5		
10		1,4/0,81	2,69/3,67	62,8/72,1		
20		0,44/0,37	8,57/8,03	88,3/87,0		
30		0,14/0,1	26,9/29,7	96,2/97,0		
40		0,1/0,05	37,7/59,4	97,0/98,3		
50		0/0	-	100/100		
NaCl 150 + NaNO ₂ 2,5 + уротропин 2,5		0,53/0,42	7,11/7,97	85,9/85,6		
5 5		0,11/0,04	34,3/74,05	97,1/98,7		
10 10		0/0	-	100/100		
20 20		0/0	-	100/100		
30 30		0/0	-	100/100		

Таблица 4. Влияние ингибиторов на плотность токов анодного растворения и потенциал коррозии стали 30ХН2МФА в растворе 150 г/л NaCl

Концентрация ингибитора, г/л		$\varphi_{кор}$, В	Плотность токов анодного растворения (мА/см ²) при φ , В	
			0,1	0,15
Исходный раствор		- 0,300	133,0	163,0
уротропин	5	- 0,290	106,0	152,0
	10	- 0,290	72,1	115,0
	15	- 0,250	44,1	71,9
	30	- 0,200	34,4	35,7
	40	- 0,180	30,1	31,4
NaNO ₂	5	- 0,220	74,4	140,0
	10	- 0,130	24,0	36,0
	20	- 0,110	15,0	17,0
	30	- 0,100	7,2	9,4
	40	- 0,085	0,5	0,7
50	- 0,070	0,009	0,07	
NaNO ₂ 2,5 + уротропин 2,5		- 0,150	26,0	66,0
5 5		- 0,125	1,66	15,9
10 10		- 0,100	0,1	0,22
20 20		- 0,050	0,003	0,006
30 30		- 0,040	0,003	0,006

Таблица 5. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений сталей в растворе 150 г/л NaNO₃ ($\tau = 120$ часов)

Состав коррозионной среды, г/л	Площадь коррозионных поражений, %	
	ст.10	ст.45X
Исходный раствор	100	85
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15 [8]	20	16
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + триэтаноламин 6 + железосинеродистый калий 25 [9]	18	15
NaNO ₃ 150 + уротропин 1	80	75

2		35	32
5		22	20
10		11,5	10
20		8	7
30		5	4
40		2	1
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 1		60	55
	2	42	38
	5	29	25
	10	18	15
	15	15	11
	20	10	8
	30	5	4
	40	2	2
	50	отс.	отс.
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 2,5 + уротропин 2,5		10	8
	5	1,5	1,0
	10	отс.	отс.
	20	отс.	отс.
	30	отс.	отс.

Таблица 6. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaNO₃ ($\tau=120$ часов) Числитель ст.10
Знаменатель ст.45X

Состав коррозионной среды, г/л	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)	Коэффициент торможения γ	Степень защиты Z , %
Исходный раствор	2,6/2,48	-	-
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15 [8]	0,42/0,45	6,19/5,51	83,8/81,8
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25 [9]	0,33/0,35	7,88/7,09	87,3/85,9
NaNO ₃ 150 + уротропин 1	1,82/1,74	1,43/1,43	30,0/28,8
	2	1,7/1,66	34,6/33,1
	5	1,61/1,58	31,2/36,3
	10	1,48/1,4	42,1/43,5
	20	1,34/1,27	48,4/48,1
	30	1,1/1,05	51,7/51,2
	40	0,92/0,86	64,6/65,3
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 1	0,88/0,82	2,95/3,02	66,1/66,9
	2	0,76/0,74	70,1/70,2
	5	0,53/0,5	79,6/79,8
	10	0,30/0,32	88,4/87,0
	15	0,26/0,27	90,0/89,1
	20	0,21/0,24	91,9/90,3
	30	0,15/0,20	94,2/92,0
	50	0,05/0,1	98,0/96,0
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 2,5 + уротропин 2,5	0,38/0,34	6,04/7,29	85,4/86,3
	5	0,2/0,25	92,3/90,1
	10	0/0	100/100
	20	0/0	100/100
	30	0/0	100/100

Химический состав сталей 30ХН2МФА и ОХН3МФА отличается незначительно, поэтому их реакция схожа. Однако различное содержание в них марганца, хрома, никеля и молибдена приводит к некоторым отличиям, что видно из табл. 2 и 3, а также рис. 1.

Таблица 7. Влияние условий ЭХРО на скорость съема стали Ст.45Х

Состав электролита, г/л	Плотность тока, А/см ²	Напряжение между электродами, В	Скорость съема, г/мин
NaNO ₃ 150	30	6,4	0,195
	40	10,0	0,231
	50	15,1	0,324
	60	18,0	0,335
	80	20,2	0,462
NaCl 150	30	5,1	0,202
	40	8,7	0,238
	50	13,2	0,334
	60	17,4	0,350
	80	18,5	0,475
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15 [8]	30	11,6	0,160
	40	20,4	0,199
	50	29,2	0,250
	60	35,6	0,289
	80	40,0	0,361
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + триэтаноламин 6 + железосинеродистый калий 25 [9]	30	10,2	0,171
	40	17,1	0,200
	50	20,0	0,268
	60	27,5	0,298
	80	32,0	0,370
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 20 + уротропин 20	30	7,1	0,190
	40	11,2	0,215
	50	16,6	0,304
	60	19,1	0,320
	80	22,0	0,426
NaCl 150 + NaNO ₂ 20 + уротропин 20	30	6,0	0,196
	40	9,9	0,235
	50	14,6	0,330
	60	18,5	0,342
	80	20,4	0,465

Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали Ст.45Х в растворе 150 г/л NaNO₃ аналогично для сталей в растворе хлористого натрия. Однако из-за меньшей агрессивности нитрат-иона наблюдаемые скорости коррозии при 8-часовой экспозиции меньше приблизительно на порядок, уменьшаясь к 120 часам еще почти в два раза (рис. 2), то есть ее падение с увеличением времени испытаний значительно меньше, чем в растворе NaCl.

В растворе 150 г/л нитрата натрия вся поверхность стали Ст.10 покрыта оксидной пленкой с цветами побежалости, при этом ~ 70% поверхности принадлежит продуктам коррозии в виде сыпи из точек темно-коричневого или коричневого цвета (табл. 5). На образцах стали Ст.45Х почти на 80% поверхности сформирована оксидная пленка, покрытая такими же продуктами коррозии, как и на Ст.10. Рентгенофазовый анализ фиксирует на прокорродировавшей поверхности сталей рефлексы лепидокрокита γ -FeOОН и магнетита Fe₃O₄.

Известен электролит для ЭХРО преимущественно конструкционных сталей на основе водного раствора NaNO₃, NaNO₂ и керосина осветительного [8]. Однако, как показывают исследования, он недостаточно подавляет процесс коррозии (табл. 2, 3, 5, 6). Площадь коррозионных поражений сталей 30ХН2МФА и ОХН3МФА в этом электролите составляет 14–15% при коэффициенте торможения γ , равном всего лишь 2,6–3,54, и степени защиты Z, не превышающей 72%. Несколько выше эти показатели для более простых сталей в том же растворе. Так, хотя на образцах из стали Ст.10 площадь коррозионных поражений составляет 20%, но при этом скорость коррозии снижается уже в 6,19 раза с обеспечением степени защиты Z = 83,8%.

Таким образом, в этом электролите не наблюдается полной защиты деталей и рабочих органов станка в процессе ЭХРО, но еще более – при межоперационном хранении. Более того, введение в электролит осветительного керосина повышает энергозатраты процесса ЭХРО (табл.7), а при выде-

лении в камере станка водорода в процессе обработки создает взрывоопасную газовую смесь, что ухудшает условия труда.

Использование другого известного электролита [9] на основе водного раствора азотно-кислого натрия, NaNO_2 , триэтанолamina и железосинеродистого калия позволяет у сталей 30ХН2МФА и ОХН3МФА снизить площадь коррозионных поражений до 6–8%, обеспечив уменьшение скорости коррозии в 37,7–49,5 раза при степени защиты $Z \approx 92\%$ (табл. 2, 3). Для сталей Ст.10 и Ст.45Х в том же электролите показатели более скромные: площадь коррозионных поражений 15–18% при коэффициенте торможения $\gamma = 7,09\text{--}7,88$ и степени защиты Z чуть выше 84% (табл. 5, 6).

Таким образом, и этот электролит не обеспечивает полной защиты рабочих частей и деталей станка как в процессе ЭХРО, так и при межоперационном хранении. Более того, высокое содержание токсичного компонента – азотистокислого натрия – затрудняет эксплуатацию оборудования и ухудшает условия труда.

Введение в раствор 150 г/л NaCl добавки уротропина не меняет зависимости скорости коррозии сталей от длительности испытаний, но приводит к уменьшению коррозионных потерь, снижающихся с увеличением концентрации компонента (табл. 2, 3, рис. 1, кривые 2, 3). При этом сталь 30ХН2МФА корродирует сильнее, чем ОХН3МФА, особенно в первые часы испытаний. Но, даже повышая концентрацию уротропина до 40 г/л, удается снизить площадь коррозионных поражений стали в растворе хлористого натрия только до 31–34%, при этом коэффициент торможения γ не превышает величины 2, а степень защиты Z – значения 49,6%, что явно недостаточно.

Уротропин – органический ингибитор смешанного действия, адсорбирующийся на поверхности металла в виде полупрозрачной пленки. Однако, как замечено, она не оказывает значительного эффекта при воздействии на металл хлор-ионов. Толщина защитной пленки не везде одинакова, что приводит к опасности возникновения интенсивной местной коррозии, хотя площадь коррозионных поражений в присутствии высоких концентраций уротропина уменьшается более чем наполовину по сравнению с раствором хлористого натрия. На образцах обеих сталей коррозионные разрушения были неравномерными в форме каверн, точек и пятен, особенно в первые часы испытаний. В местах поражений формируется пленка продуктов коррозии, в которой рентгенофазовым анализом установлено наличие магнетита Fe_3O_4 , гидроксидов железа α -, β - и γ - FeOOH , а также гидратированных оксидов железа.

Положительное действие добавки уротропина более заметно в менее агрессивном растворе 150 г/л азотнокислого натрия. Не меняя характера зависимости скорости коррозии от времени испытаний (рис. 2, кривые 2, 3), уротропин позволяет снизить площадь коррозионных поражений сталей Ст.10 и Ст.45Х всего до 1–2%, уменьшить коррозионные потери почти в три раза и достичь степени защиты Z , равной $\sim 65\%$ (табл. 5, 6). На пораженной поверхности наблюдаются продукты коррозии в виде точек желто-коричневого и коричневого цвета.

Добавка уротропина сдвигает потенциал коррозии стали 30ХН2МФА в положительную сторону по сравнению с раствором 150 г/л хлористого натрия на $\sim 0,100$ В (табл. 4, рис. 3, кривая 2), что свидетельствует об уменьшении скорости анодной реакции. Это особенно заметно при снятии потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 4, кривая 2). При введении уротропина плотности токов анодного растворения в активной области при потенциале 0,1 В снижаются почти в 4,5 раза, а при 0,15 В – более чем в 5 раз.

Нитрит натрия, являясь пассиватором, способствует образованию защитной оксидной пленки, по результатам рентгенофазового анализа содержащей магнетит Fe_3O_4 и кубический оксид железа γ - Fe_2O_3 , и резко замедляет коррозионный процесс (рис. 1–4 и табл. 2–6). При концентрации 50 г/л нитрита натрия коррозия сталей полностью подавляется в растворах хлористого и азотнокислого натрия. Однако надо отметить, что уменьшение концентрации нитрита натрия до определенного предела ведет к возникновению интенсивной местной коррозии. Это показывает, что все же необходимо в каждом конкретном случае устанавливать оптимальную концентрацию нитрита натрия, хотя принято считать, что при совместном присутствии нитрит- и хлор-ионов в растворе на поверхности металла преимущественно адсорбируются нитрит-ионы [10].

Введение NaNO_2 в раствор 150 г/л хлористого натрия сдвигает потенциал коррозии стали 30ХН2МФА в положительную сторону, чем при добавке уротропина, – почти на 0,230 В (рис. 3, табл. 4). При этом плотности токов анодного растворения в активной области при потенциале 0,1 В уменьшаются от 133 до 0,009 mA/cm^2 , а при 0,15 В – от 163 до 0,07 mA/cm^2 . Потенциодинамические поляризационные кривые с введением нитрита натрия сдвигаются больше в положительную сторону, чем при добавлении уротропина (рис. 4), что свидетельствует об уменьшении скорости анодной реакции.

Совместное действие уротропина и нитрита натрия более эффективно, чем каждого компонента отдельно. Так, при добавлении в раствор 150 г/л хлористого натрия по 5 г/л уротропина и NaNO_2 площадь коррозионных поражений сталей 30ХН2МФА и ОХН3МФА снижается до 3,1–3,5%, коррозионные потери уменьшаются в 34,3–74,05 раза и обеспечивается степень защиты Z чуть меньше 99%, тогда как при отдельном использовании компонентов их площадь составляет 20–72%, коэффициент торможения $\gamma = 1,25\text{--}2,77$, а степень защиты Z обеспечивается в пределах 19,8–54,9% (рис. 1, 2, табл. 2, 3). На корродирующей поверхности сталей рентгенофазовым анализом зафиксированы рефлексы магнетита Fe_3O_4 , кубического оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и следы гидроксидов железа $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$.

При совместном введении уротропина и нитрита натрия не менее существенное влияние наблюдается в растворе 150 г/л азотнокислого натрия (табл. 5, 6). При добавлении по 5 г/л каждого площадь коррозионных поражений сталей Ст.10 и Ст. 45Х падает до 1–1,5%, коэффициент торможения γ составляет 9,92–13, а степень защиты Z достигает значений 90,1–92,3%.

На образцах всех сталей как в растворе 150 г/л хлористого натрия, так и 150 г/л азотнокислого натрия при добавлении уротропина и нитрита натрия по 10 г/л каждого коррозия полностью отсутствует. Снижение концентрации смеси компонентов менее 2,5 г/л каждого, как и повышение более 20 г/л, нежелательно, так как не дает положительного эффекта в первом случае и снижает скорость растворения во втором (табл. 7), тем более что введение в электролит более 20 г/л нитрита натрия резко ухудшает условия труда.

Введение в электролит 150 г/л хлористого натрия обоих компонентов одновременно еще больше сдвигает потенциал коррозии в положительную сторону (более чем на 0,260 В), затрудняя анодную реакцию (табл. 4, рис. 3). Об этом же свидетельствует и ход потенциодинамической поляризационной кривой (рис. 4). Плотности токов анодного растворения в активной области при потенциале 0,1 В уменьшаются от 133 до 0,003 mA/cm^2 , а при 0,15 В – от 163 до 0,006 mA/cm^2 .

Образующаяся при действии этих ингибиторов поверхность металла наиболее очищена от продуктов растворения и не корродирует при последующей выдержке на воздухе в условиях химической лаборатории.

Совместное введение уротропина и нитрита натрия позволяет полностью подавить коррозию обрабатываемых деталей (как в процессе ЭХРО, так и при межоперационном хранении) и оборудования. При этом производительность процесса анодной обработки снижается незначительно (3–8%).

Электропроводность растворов хлористого и азотнокислого натрия существенно отличается [11], что сказывается на энергозатратах процесса ЭХРО. Из табл. 7 видно, что одни и те же плотности тока в растворе 150 г/л хлористого натрия в сравнении с раствором 150 г/л азотнокислого натрия достигаются при меньших напряжениях между электродами. При этом скорость съема в растворе NaCl выше, чем NaNO_3 . Введение в рабочие электролиты для ЭХРО ингибиторов несколько повышает энергозатраты и уменьшает скорость съема. Но это вполне окупается существенным повышением коррозионной стойкости деталей и оборудования и необходимостью проведения дополнительных операций защиты и промывки.

Воздействие предлагаемых ингибиторов на коррозионный процесс в растворах хлористого и азотнокислого натрия можно объяснить следующим образом.

Как известно [5], для обеспечения эффективной защиты металла нитритом натрия необходимо поддерживать pH раствора в определенных пределах, так как при значении pH ниже 5 может происходить разложение NaNO_2 . При сдвиге pH в положительную сторону возрастает эффективность защитного действия нитрита натрия согласно реакции

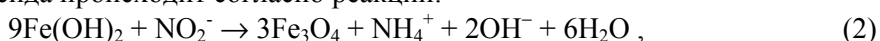


Так, уже при pH, равном 6,2–6,4, происходит эффективное образование защитной пленки на поверхности стали.

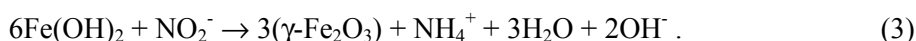
В конкретном случае величина pH используемых электролитов на основе хлористого и азотнокислого натрия находится примерно в одних и тех же пределах (pH раствора $\text{NaCl} \sim 7$, а $\text{NaNO}_3 \sim 6,5$), что обеспечивает примерно одинаковую степень защиты металла пассивной пленкой.

При дальнейшем подщелачивании раствора за счет образования иона OH^- при ЭХРО пассивное состояние сталей наступает значительно быстрее за счет эффекта осаждения на поверхности металла гидратов оксида железа, которые в дальнейшем при участии нитрит-иона превращаются в оксид железа [5].

Образование низшего оксида происходит согласно реакции:



высшего оксида:

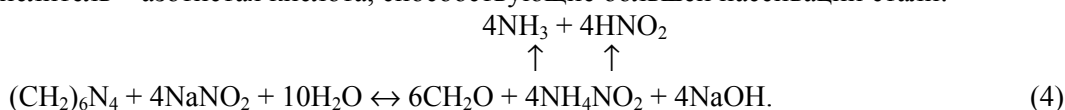


Однако полная защита металлической поверхности возможна только при довольно высоких концентрациях нитрита натрия и образовании плотной пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Уротропин, улучшая смачиваемость металлической поверхности, создает условия для получения на ней ровного однородного рельефа. Кроме того, уротропин, выборочно адсорбируясь на поверхности анодно обрабатываемого металла, способствует залечиванию дефектов пленки, из-за чего наступает более полная пассивация металла. Однако использование одного уротропина, как было показано выше, не позволяет достичь высокой степени защиты металлической поверхности.

Высокая эффективность защитного действия в случае обеих основ электролитов достигается за счет использования композиции нитрита натрия и уротропина, характеризующейся значительным синергическим действием, в результате чего создается возможность использования меньших концентраций ингибиторов.

Положительный эффект при использовании композиции из уротропина и нитрита натрия получается усилением пассивирующего действия последнего за счет синергического взаимодействия его с уротропином [5, 12, 13]. В результате появляются обладающий противокоррозионными свойствами аммиак и окислитель – азотистая кислота, способствующие большей пассивации стали:



Таким образом, был разработан электролит [14], позволяющий практически без снижения производительности процесса ЭХРО полностью подавить коррозию деталей и рабочих частей станка как во время электрохимического формообразования, так и при длительном межоперационном их хранении без проведения дополнительной промывки или противокоррозионной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. М., 1990.
2. Артамонов Б.А., Волков Ю.С., Дрожалова В.И. и др. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. Т.1. М., 1983.
3. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С. Ингибирование коррозии сталей в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. 1. Простые и низколегированные стали. Выбор промывочных растворов // Электронная обработка материалов. 2000. № 1. С. 40–54.
4. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шолтоян Н.С. Ингибирующая композиция для противокоррозионной защиты внутренних поверхностей паровых котлов во время останова // Там же, 2005. № 1. С. 78–84.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977.
6. Гексаметилентетрамин // Химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 507.
7. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., 1968.
8. А.С. СССР, кл. В 23 Н 3/08, № 1215902. Оpubл. в Б.И., 1986, № 9.
9. А.С. СССР, кл. В 23 р 1/16, № 933357. Оpubл. в Б.И., 1982. № 21.
10. Joseph C. 3-rd European. Symposium on Corrosion Inhibitors. Univers. Degli Study Di Ferrara, 1971. P. 791–795.
11. Справочник химика. Т. 3. М., 1963.
12. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М., 1985.
13. Singh D.D., Banerjee M.K. Vapour phase corrosion inhibitors. A review // Anti-Corros. Meth. and Mater. 1984. V. 31, № 6. P. 4 – 8, 22.
14. Патент Молдовы, кл. В 23 Н 3/08, № 4588 от 28.04.2006.

Поступила 20.03.06

Summary

For maintenance of corrosion resistance of processable details and the used equipment in process the electrochemical shaping and at interoperational storage, and also improvements of working conditions the electrolyte is developed. It is the purpose it is reached by that in composition of the electrolyte containing chloride or nitrate sodium, nitrite of sodium and urotropin in addition enter. In result practically without reduction of productivity absolute protection of the used equipment and made details is provided both during electrochemical processing, and at long interoperational storage of details without carrying out of additional washing or anticorrosive processing.