

ИНГИБИРОВАНИЕ БОРОГЛЮКОНАТОМ КАЛЬЦИЯ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Работ, рассматривающих повышение коррозионной стойкости деталей и оборудования при электрохимическом формообразовании с использованием в качестве электролита агрессивных растворов хлористого или азотнокислого натрия, немного [1–5]. В ряде случаев ингибирующим компонентом электролита служит йодистый калий или сегнетова соль [1]. Комбинированная добавка 100 г/л NaNO_2 и 1 г/л бензоата натрия уменьшает скорость коррозии низкоуглеродистой стали в водном растворе хлористого натрия примерно в 80 раз [2]. Однако при этом концентрация экологически опасного компонента NaNO_2 очень высока. Добавка в 10% раствор хлористого натрия KNO_2 и NaNO_2 снижает скорость коррозии углеродистых и аустенитных сталей при электрохимической размерной обработке (ЭХРО), в то время как NaOH , уменьшая коррозию, заметно ухудшает качественные показатели при ЭХРО этих сталей [3]. Глюконат натрия или калия, щавелевая кислота или оксалат натрия препятствуют образованию при ЭХРО в NaCl на обрабатываемой поверхности или инструменте нерастворимого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, уменьшая тем самым возможность возникновения локальной коррозии [4].

Известен также электролит, содержащий натрий азотнокислый, натрий азотисто-кислый и керосин осветительный [5]. Его недостатком являются сравнительно малое повышение коррозионной стойкости металла обрабатываемых деталей и оборудования при повышенных энергозатратах из-за введения в электролит керосина осветительного, а также наличие значительного количества токсичного NaNO_2 . Более того, наличие в электролите керосина и выделение водорода в процессе обработки создают в камере электрохимического станка взрывоопасную газовую смесь, что ухудшает условия труда.

Для электрохимического маркирования нержавеющей сталей используют электролит на основе водного раствора NaNO_2 , NaNO_3 , триэтанолamina, железосинеродистого калия [6]. Недостатком его является высокое содержание токсичного компонента – NaNO_2 , что затрудняет эксплуатацию оборудования и ухудшает условия труда. При этом электролит не обеспечивает полной защиты обрабатываемой поверхности и оборудования. Более того, и электролит [5], и электролит [6] не дают возможности защитить обрабатываемые детали при межоперационном хранении.

За счет введения в электролит на основе NaCl или NaNO_3 комбинированной добавки, состоящей из азотисто-кислого натрия и уротропина, в результате синергического взаимодействия компонентов ингибитора удается полностью подавить коррозию обрабатываемых деталей (как в процессе ЭХРО, так и при межоперационном хранении) и оборудования [7]. При этом производительность процесса анодной обработки снижается незначительно. Однако недостатком этой композиции является наличие в ней достаточно токсичного нитрита натрия.

Цель работы – нахождение экологически безопасного ингибитора, снижающего коррозионные потери при ЭХРО и практически не меняющего скорость анодного растворения сталей.

Методика

После предварительных экспериментов (как и в случае защиты углеродистых сталей в природных водах [8, 9]) в качестве добавки в электролит был выбран бороглюконат кальция. Это экологически безопасное вещество, а растворимость его в водных электролитах значительно больше, чем у глюконата кальция. В воде различного солесодержания он даже при небольших концентрациях достаточно хорошо защищает сталь как при естественной, так и принудительной конвекции раствора. Далее проводили оптимизацию состава ингибирующей композиции.

Таблица 1. Химический состав обрабатываемых сталей

Сталь	Содержание элементов, вес. %									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Zr	Nb	Fe
Ст.10	0,07-0,14	0,35-0,65	0,17-0,37	≤0,15	≤0,25	-	-	-	-	основа
Ст.45X	0,41-0,49	0,50-0,80	0,17-0,37	0,8-1,1	≤0,30	-	-	-	-	- “ –
30ХН2М ФА	0,27-0,34	0,30-0,60	0,17-0,37	0,60-0,90	2,00-2,40	0,20-0,30	0,10-0,18	-	-	- “ –
3Х3М3Ф БЦА	0,27-0,34	0,30-0,60	0,17-0,37	~3,0	-	~3,0	~1,0	~1,0	~1,0	- “ –

Исследования проводили по методике, близкой к [7]. Коррозионные испытания осуществляли при полном погружении образцов в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Образцы размером 50x25x3 мм изготовляли из сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Боковую поверхность образцов изолировали лаком. Исходная шероховатость поверхности соответствовала обработке шлифованием. 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 CaCl₂. Удаление продуктов коррозии со стальных образцов проводили в 0,5 М растворе соляной кислоты с добавлением 0,5% уротропина. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Время испытаний составило 120 часов. Температура поддерживалась равной 20±0,5°С. Эффект действия ингибитора оценивали 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 полностью подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали и коэффициент торможения $\gamma = k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии при действии ингибитора. Оценку результатов коррозионных испытаний проводили по площади поражения (%).

Энергетические параметры процесса ЭХРО, как и в [7], определяли на специально сконструированной настольной установке, имитирующей прошивочные операции. Применялся цилиндрический электрод-инструмент с наружным диаметром рабочего торца 10 и диаметром отверстия (для подачи электролита) 5 мм. Межэлектродный зазор устанавливали равным 0,2 мм, расход электролита – до 10 л/мин. Боковая поверхность изолирована лаком.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние концентрации компонентов электролита, условий испытаний на площадь коррозионных поражений, скорость коррозии, коэффициент торможения, степень коррозионной защиты и параметры ЭХРО приведены в табл. 2–6.

Из приведенных в таблицах данных виден положительный эффект введения бороглюконата кальция в электролит для электрохимического формообразования. Уже при концентрации добавки 1,0 г/л в самый агрессивный электролит, содержащий 150 г/л хлористого натрия, площадь коррозионных поражений для стали 30ХН2МФА снижается с 88 до 10%, а для стали 3Х3М3ФБЦА – с 77 до 8% (табл. 2). При этом коэффициент торможения γ соответственно равен 7,54 и 7,7, а степень защиты достигает значений 85 и 86,2% соответственно (табл. 3), что немного ниже, чем при использовании оптимального состава многокомпонентных электролитов [5, 6]. Снижение концентрации бороглюконата кальция менее 1,0 г/л нежелательно, так как практически не дает положительного эффекта, хотя в водопроводной воде уже при концентрации ингибитора, равной 0,3 г/л, коррозионные потери уменьшаются почти в 5 раз [8].

Хотя электролит, содержащий 150 г/л азотнокислого натрия, менее агрессивен, чем электролит на основе хлористого натрия, площадь коррозионных поражений малоуглеродистой конструкционной стали Ст.10 составляет 100% при скорости коррозии 2,6 г/(м²·сут) (табл. 4 и 5). Легирование хромом (сталь 45X) приводит к снижению площади коррозионных поражений до 85%, а скорости коррозии – до 2,48 г/(м²·сут).

Таблица 2. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений ($S, \%$) в растворе 150 г/л NaCl ($\tau = 120$ час)

Состав коррозионных сред, г/л	Сталь 30ХН2МФА	Сталь 3Х3М3ФБЦА
NaCl 150	88	77
NaNO ₃ 150 + керосин осветительный 15 + NaNO ₂ 10	14	13
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + три-этанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	6	6
NaCl 150 + бороглюконат кальция:		
1	10	8
2	7	6
5	5	3,5
10	1,5	1,0
15	к.о.*	к.о.
20	к.о.	к.о.
30	к.о.	к.о.
40	к.о.	к.о.
50	к.о.	к.о.

* к.о. – коррозия отсутствует.

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

Состав коррозионных сред, г/л	Скорость коррозии к,г/(м ² ·сут)	Степень защиты Z, %	Коэффициент торможения γ
NaCl 150	3,77/3,5	-	-
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15	1,45/1,2	61,5/66,4	2,6/2,92
NaNO ₃ 10 + NaNO ₂ 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	0,1/0,08	91,3/92,5	37,7/43,75
NaCl 150 + бороглюконат кальция:			
1	0,5/0,45	85,0/86,2	7,54/7,77
2	0,4/0,36	88,1/89,3	9,43/9,72
5	0,15/0,12	91,5/93,0	25,13/29,17
10	0,03/0,01 0/0	98,0/99,0	125,7/350,0
15	0/0	100/100	-
20	0/0	100/100	-
30	0/0	100/100	-
40	0/0	100/100	-
50		100/100	

* В числителе показаны значения для стали 30ХН2МФА, а в знаменателе – для стали 3Х3М3ФБЦА.

С добавлением в электролит на основе хлористого натрия ингибитора до концентрации 2–5 г/л процесс подавления коррозии усиливается и площадь коррозионных поражений у легированных сталей снижается до 3,5–5,0%. При этом коэффициент торможения увеличивается до 25–29, а степень защиты повышается до 91,5–93,0% (табл.2 и 3). А при концентрации бороглюконата кальция, равной 10 г/л, коррозионные потери снижаются в 126–350 раз и степень защиты достигает значений 98–99%. Наконец, при концентрации добавки 15–50 г/л коррозионный процесс на легированных сталях полностью прекращается. Выше 50 г/л повысить концентрацию добавки не представляется возможным из-за ее недостаточной растворимости.

Таблица 4. Влияние ингибиторов на площадь коррозионных поражений (S , %) сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 120$ час)

Состав коррозионной среды, г/л	Ст.10	Ст.45X
NaNO_3 150	100	85
NaNO_3 150 + NaNO_2 10 + керосин осветительный 15	20	16
NaNO_3 10 + NaNO_2 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	18	15
NaNO_3 150 + бороглюконат кальция:		
1	16	15
2	12	10
5	8	6
10	4	3
15	2	0,5
20	отс.	отс.
30	отс.	отс.
40	отс.	отс.
50	отс.	отс.

Таблица 5. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 120$ час)*

Состав коррозионной среды, г/л	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)	Степень защиты Z , %	Коэффициент торможения γ
NaNO_3 150	2,6/2,48	-	-
NaNO_3 150 + NaNO_2 10 + керосин осветительный 15	0,42/0,45	83,8/81,8	6,19/5,51
NaNO_3 10 + NaNO_2 50 + триэтанолламин 6 + железосинеродистый калий 25	0,33/0,35	87,3/85,9	7,88/7,09
NaNO_3 150 + бороглюконат кальция:			
1	0,47/0,43	80,1/79,7	5,53/5,77
2	0,35/0,32	86,2/87,0	7,43/7,75
5	0,20/0,18	90,0/91,2	13,0/13,78
10	0,12/0,10	95,1/96,0	21,67/24,8
15	0,06/0,04	98,2/99,0	43,33/62,0
20	0/0	100/100	-
30	0/0	100/100	-
40	0/0	100/100	-
50	0/0	100/100	-

* В числителе показаны значения для стали 10, в знаменателе – для стали 45X.

Введение в электролит только 1,0 г/л бороглюконата кальция снижает площадь коррозионных поражений сталей до значений, вполне сопоставимых с результатом использования многокомпонентных ингибиторов [5, 6]. При этом коррозионные потери уменьшаются почти в шесть раз, а степень защиты достигает 80%. С увеличением концентрации добавки бороглюконата кальция до 2–15 г/л коррозионные потери уменьшаются в 43–62 раза, а степень защиты сталей повышается до 86–99%. При концентрации ингибитора 20–50 г/л коррозия сталей полностью прекращается.

Результаты экспериментов показывают, что оптимальная концентрация бороглюконата кальция зависит как от природы анионов (Cl^- и NO_3^-), так и от степени легирования использованных сталей.

Введение ингибитора в электролиты для электрохимического формообразования сдвигает стационарный потенциал сталей в положительную сторону тем больше, чем больше концентрация добавки. При этом потенциал изменяется очень быстро, что, скорее всего, свидетельствует об адсорбции органического ингибитора на активной поверхности, что вызывает торможение коррозионного

процесса. Как и при коррозии в водопроводной воде [9], происходит комплексообразование с участием ингибитора и ионов железа. При наличии нескольких гидроксильных групп и переменной валентности ионов железа возможно образование различных промежуточных комплексов на поверхности корродируемого металла, отличающихся составом, растворимостью и характером влияния на процесс перехода металла в раствор. При этом формируемая на поверхности пленка с их участием эффективнее предохраняет металл от коррозии и стабилизирует процесс ионизации металла на более низкой скорости. Именно наличием этой пленки объясняются наблюдаемое снижение скорости анодного растворения и повышение энергозатрат при добавлении в электролит ингибитора (табл. 6).

Таблица 6. Влияние условий ЭХРО на скорость съема стали 45Х

Состав электролита, г/л	Плотность тока i , А/см ²	Напряжение между электродами, В	Скорость съема, г/мин
NaCl 150	30	5,8	0,201
	40	9,3	0,240
	50	14,5	0,342
	60	17,1	0,361
	80	19,2	0,480
NaNO ₃ 150	30	6,4	0,195
	40	10,0	0,231
	50	15,1	0,324
	60	18,0	0,385
	80	20,2	0,462
NaNO ₃ 150 + NaNO ₂ 10 + керосин осветительный 15	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	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 + бороглюконат кальция 30	30	6,8	0,192
	40	10,3	0,221
	50	15,5	0,315
	60	18,4	0,322
	80	20,7	0,450
NaCl 150 + бороглюконат кальция 30	30	6,2	0,196
	40	9,7	0,230
	50	14,9	0,338
	60	17,4	0,350
	80	19,8	0,467
NaCl 50	30	6,1	0,201
	40	9,6	0,239
	50	14,65	0,341
	60	17,20	0,362
	80	19,5	0,480
NaCl 50 + бороглюконат кальция 1	30	6,15	0,200
	40	9,60	0,237
	50	14,7	0,339
	60	17,2	0,361
	80	19,6	0,478
NaCl 50 + бороглюконат кальция 50	30	6,65	0,198
	40	9,8	0,237
	50	14,8	0,339
	60	17,5	0,359
	80	19,8	0,476

NaCl 150 + боро- глюконат кальция 1	30	5,9	0,199
	40	9,4	0,235
	50	14,65	0,340
	60	17,2	0,356
	80	19,3	0,475
NaCl 150 + боро- глюконат кальция 50	30	6,4	0,194
	40	9,8	0,228
	50	15,0	0,335
	60	17,5	0,346
	80	19,9	0,463
NaCl 200	30	5,5	0,200
	40	9,0	0,241
	50	14,1	0,340
	60	16,7	0,361
	80	18,9	0,482
NaCl 200 + боро- глюконат кальция 1	30	5,6	0,195
	40	9,1	0,236
	50	14,2	0,336
	60	16,9	0,357
	80	19,1	0,473
NaNO ₃ 50	30	6,85	0,194
	40	10,3	0,232
	50	15,4	0,320
	60	18,3	0,336
	80	20,5	0,460
NaNO ₃ 50 + боро- глюконат кальция 1	30	6,95	0,193
	40	10,4	0,230
	50	15,5	0,317
	60	18,45	0,331
	80	20,6	0,458
NaNO ₃ 50 + боро- глюконат кальция 50	30	7,3	0,189
	40	10,6	0,226
	50	15,7	0,312
	60	18,6	0,324
	80	20,8	0,451
NaNO ₃ 150	30	6,45	0,195
	40	10,1	0,230
	50	15,2	0,323
	60	18,1	0,333
	80	20,3	0,460
NaNO ₃ 150 + бо- роглюконат кальция 50	30	6,85	0,190
	40	10,4	0,219
	50	15,6	0,313
	60	18,5	0,320
	80	20,8	0,447
NaNO ₃ 300	30	5,8	0,192
	40	9,1	0,230
	50	14,1	0,320
	60	16,8	0,332
	80	19,1	0,460
NaNO ₃ 300 + бо- роглюконат кальция 1	30	5,9	0,191
	50	14,2	0,316
	80	19,2	0,456
NaNO ₃ 300 + бо- роглюконат кальция 50	30	6,1	0,187
	50	14,3	0,310
	80	19,4	0,448

Процесс ингибирования бороглюконатом кальция ослабляется конкурирующим участием в комплексообразовании солей, растворенных в среде. Поэтому в электролиты для ЭХРО необходимо вводить большее количество ингибитора для получения той же степени подавления коррозионного процесса, которое наблюдается в воде.

На основе проведенных исследований разработан электролит [10], позволяющий полностью прекратить коррозию обрабатываемых деталей (как в процессе электрохимического формообразования, так и при межоперационном хранении деталей) и оборудования. При этом производительность процесса снижается незначительно, а энергозатраты возрастают на 2–7% (табл. 6), что вполне окупается сохранностью деталей и оборудования.

Нужно отметить, что бороглюконат кальция нетоксичен, а его использование позволяет полностью исключить из электролита для ЭХРО такой токсичный компонент, как нитрит натрия при той же или даже большей степени защиты сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР, кл. С 23 С 1/04, №233820. Способ повышения антикоррозионных свойств электролитов для электрохимической обработки материалов. Погодин-Алексеев Г.И., Гаврилов В.М., Данилина Г.А. Оpubл. в Б.И., 1969, № 3.
2. Ito Sukemitsu, Yamamoto Hideo. Study on electrolytic machining process. XII. Corrosion of mild steels in sodium chloride solution // J. Mech. Lab. Japan. 1967. V.13. №1. P. 15–24.
3. Ito Sukemitsu, Shikta Nobue. Effect of inhibitors on machining characteristics of sodium chloride solution in electrochemical machining // Bull. Jap. Soc. Precis. Engng. 1968. V.2. № 4. P. 311–317.
4. Ямамото Хидео и др. Исследование коррозии при электрохимической размерной обработке. III. Поведение ингибиторов осаждения в растворах хлористого натрия // J. Mech. Lab. 1970. V.24. № 5. P. 224–230.
5. А.с. СССР, кл. В 23 Н 3/08, № 1215902. Электролит для размерной электрохимической обработки. Мирошникова Е.В., Телевной А.В. Оpubл. в Б.И., 1986, №9.
6. А.с. СССР, кл. В 23 Р 1/16, № 933357. Электролит для электрохимического маркирования. Ковалева А.Д., Ковалев Л.М. Оpubл. в Б.И., 1982, № 21.
7. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шолтоян Н.С. Подавление коррозии сталей при электрохимической размерной обработке // Электронная обработка материалов. 2006. № 3. С. 138–147.
8. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции // Там же. 1999. № 5. С. 42–56.
9. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. II. Динамика изменения состава коррозионной среды, анодное поведение стали // Там же. 1999. № 6. С.40–47.
10. Патент Молдовы, кл. В 23 Н 3/08, № 3122. Электролит для размерной электрохимической обработки стали. Паршутин В.В., Шолтоян Н.С. Оpubл. в Б.И., 2006, № 8.

Поступила 07.12.06

Summary

For maintenance of corrosion resistance of processable work-pieces and the equipment employed in process the electrochemical shaping and at interoperational storage, and also for improvements of working conditions the new electrolyte is developed. For this purpose the boron-gluconate additive is introduced in the chloride or nitrate sodium containing electrolyte. As the result full protection of the employed equipment and manufactured pieces is achieved during electrochemical processing without reduction of productivity as well as during long interoperational washing or anticorrosive treatment.