

Журавлєва Л. А.

Савченко Р. Т.

Колодяжний П. В.

Восточноукраїнський
національний
університет імені
Владимира Даля

УДК 621.923.752

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ФОСФАТНЫХ ПЛЁНОК В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛЕЙ

Приведены результаты исследований по изучению влияния химического воздействия на величину потенциала сталей: 3X13, X18H9 и 12X18H10T и характер пассивных плёнок, образующихся в динамических условиях виброобработки. Исследован механизм формирования оксидно-фосфатных плёнок на поверхности нержавеющей сталей.

The results of researches are resulted on the study of influence of the chemical affecting size of potential of steels: 3X13, X18H9 and 12X18H10T and character of passive tapes, appearing in the dynamic terms of vibrotreatment. The mechanism of forming of oxide-phosphate tapes is investigational on-the-spot non-rusting steels.

Исследования по формированию защитных плёнок на зачищенной поверхности при механохимической вибрационной обработке имеет практическое значение, так как позволяет совершенствовать комбинированные методы обработки. В этих методах удаление металла с обрабатываемой поверхности осуществляется частично за счёт механической обработки свободными абразивными телами и частично за счёт анодного растворения зачищенного металла. В зависимости от содержания и состава электролита, а так же режима вибрационной обработки можно формировать тонкие защитные плёнки [1]. Знание электрохимических свойств зачищенной поверхности позволяет выбрать оптимальный состав электролита и скорость механического и химического процессов обновления поверхности. Поэтому тематика данной работы является важной и актуальной.

Известно [2], что фосфаты замедляют в основном анодный процесс, протекающий на металлах в нейтральных растворах. В работе [3] изучены пассивные плёнки на железе, которые формируются в раствора неорганических фосфатов. В состав плёнок кроме оксидов входят и включения фосфатов железа. Установлено в [4], что с разрушением

оксидов на железе содержание фосфатов в плёнке увеличивается. Сложный состав защитной плёнки делает её менее чувствительной к присутствию агрессивных анионов.

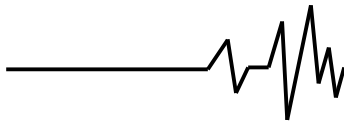
Цель работы - исследовать особенности формирования поверхностной защитной пленки на нержавеющей сталях при вибрационной механохимической обработке.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить такие **задачи**:

1. Установить механизм протекания процессов при механохимической обработке. Провести исследования по определению потенциалов поверхности сталей в растворах фосфатной кислоты.

2. Определить закономерности формирования защитного покрытия. Выполнить анализ основных параметров процесса.

Практическое значение работы состоит в том, что авторами разработана методика по выбору оптимального состава раствора для пассивации, позволяющего надежно защищать поверхность обрабатываемых деталей в межоперационном временном интервале. В данной работе доказана принципиальная возможность получения защитных оксидно-фосфатных



пленок механохимическим способом при минимальном расходе химических реагентов с целью получения защитных пленок. Технология получения защитных пленок является энергоемкой, экологически чистой, так как не требует утилизации концентрированных растворов после пассивации при традиционной технологии.

Известно, что структура и химический состав сплава определяет характер образующейся защитной пленки. В связи с этим представляет интерес исследование влияния структуры сплава на удельный съем металла сплавов при виброобработке.

Исследования проводились при следующих режимах обработки: амплитуда колебаний 1,2 мм, частота – 47 Гц. В качестве абразивного материала использовался карбид кремния черный КЧ6К ВТ1-ЧТ грануляцией 25-30 мм. Исследовалось электрохимическое поведение образцов нержавеющей стали 3Х13, Х18Н9 и 12Х18Н10Т в растворах фосфатной кислоты различной концентрации. Начальная шероховатость образцов соответствовала параметру $R_a=0,42-0,47$ мкм. Оценка влияния раствора кислоты осуществлялась по двум параметрам: величине потенциала зачищенного металла, величине виброабразивного съема металла.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5848 на образцах толщиной 2,0 мм, прямоугольной формы, размером 10х10 мм.

Анодные поляризационные кривые снимались со скоростью 0,017 В/мин. в присутствии фосфатной кислоты. Измерения проводили в 0,5%, 1% и 1,5% растворах фосфатной кислоты. Анодные кривые снимались со значений потенциала, установившегося в течение 30 мин.

Образование защитной пленки в растворах фосфатной кислоты сопровождается торможением электродных реакций [2]. Смещение потенциала в отрицательную область свидетельствует о нестабильности процесса формирования защитной пленки. Происходит частичное растворение пленки и переход ионов в приэлектродный слой. Увеличение концентрации ионов металлов приводит к увеличению скорости формирования защитной пленки [2].

Различный ход анодных кривых растворения нержавеющей стали при увеличении концентрации фосфатной кислоты от 0,5 до 1,5% свидетельствует как о различной скорости растворения защитных оксидных пленок, так и формируемых защитных фосфатно-оксидных.

На графике (рис. 1) приведены анодные кривые растворения стали 12Х18Н10Т в растворе H_3PO_4 различной концентрации. Анализ кривых показал, что плотность тока растворения стали 12Х18Н10Т уменьшается при увеличении концентрации фосфатной кислоты от 0,5 до 1,5%, а скорость формирования защитных пленок увеличивается. При этом происходит уменьшение рН раствора от 2,86 до 2,59 за счет увеличения концентрации ионов водорода, которые и растворяют оксидные пленки.

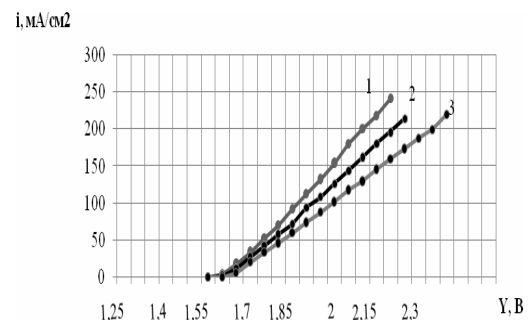


Рис. 1. Анодные кривые растворения стали 12Х18Н10Т в растворе H_3PO_4 : 1- 0,5%; 2- 1,0%; 3- 1,5%

Растворение сталей 12Х18Н9 и 3Х13 в 0,5 и 1,5% растворах фосфатной кислоты происходит при более низкой плотности тока, чем стали 12Х18Н10Т (рис. 2 и 3).

Снижение плотности тока растворения сталей 12Х18Н9 и 3Х13 (рис. 2 и 3) в 0,5 и 1,5% растворах фосфатной кислоты можно объяснить большей скоростью формирования оксидно-фосфатной пленки на их поверхности по сравнению со сталью 12Х18Н10Т.

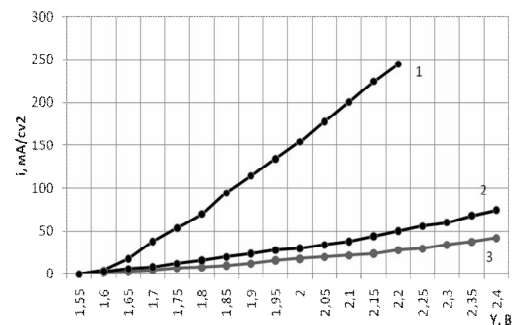


Рис. 2. Анодные кривые растворения нержавеющей сталей в 0,5% растворе H_3PO_4 : 1- 12Х18Н10Т; 2- 12Х18Н9; 3- 3Х13

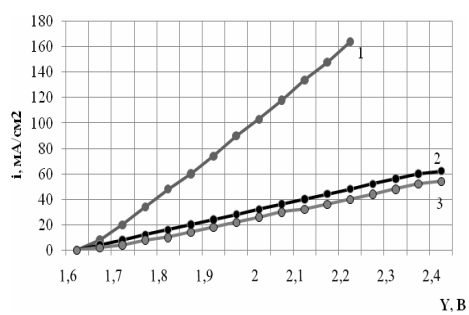


Рис. 3. Анодные кривые растворения нержавеющей стали в 1, 5% растворе H_3PO_4 : 1 - 12X18H10T; 2 - 12X18H9; 3 - 3X13

Наиболее легко формируются оксидно-фосфатные плёнки на поверхности стали 3X13 по сравнению с нержавеющей стали 12X18H10T и 12X18H9. При увеличении концентрации фосфатной кислоты от 0,5 до 1,5% происходит уменьшение тока растворения с 42 до 38 mA/cm^2 , что свидетельствует об увеличении скорости формирования защитной плёнки (рис.4).

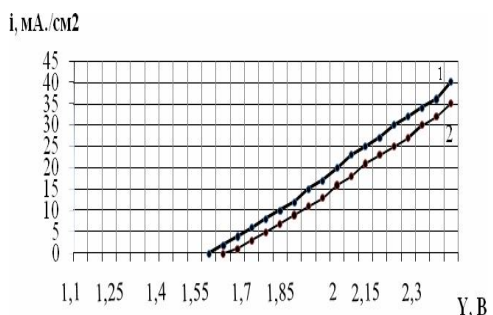


Рис. 4. Анодные кривые растворения стали 3X13 в растворе H_3PO_4 : 1 - 0, 5 % ; 2 - 1,5 %

Смещение потенциала стали 12X18H9 (рис. 5) от 1,55 до 1,6 В, а так же уменьшение тока растворения с 78 до 62 mA/cm^2 свидетельствует как об увеличении скорости формирования плёнки, так и увеличении ее защитных свойств.

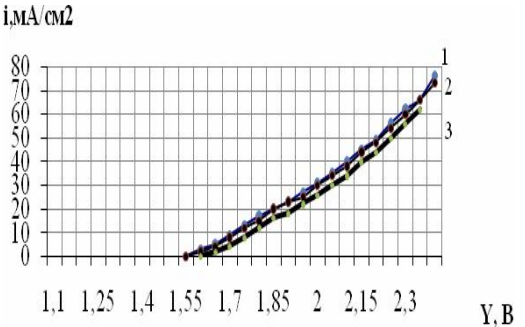


Рис. 5. Анодные кривые растворения стали 12X18H9 в растворе H_3PO_4 : 1 - 0, 5 % ; 2 - 1,0 % ; 3 - 1,5 %

Исследования по изучению прочностных свойств оксидно-фосфатных плёнок проводились двумя методами: методом снятия поляризационных кривых и весовым методом.

Прочность оксидно-фосфатной плёнки на исследуемых сталях определялась по величине смещения потенциала при добавлении в раствор фосфатной кислоты активатора – хлорид-ионов различной концентрации.

На графиках (рис. 6) представлены анодные кривые растворения стали 12X18H9 при различных соотношениях активатора – хлорид-ионов по отношению к фосфатной кислоте.

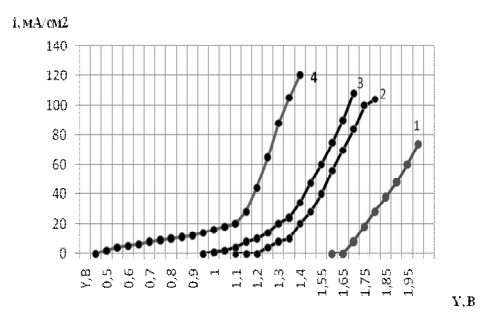


Рис. 6. Анодные кривые растворения стали 12X18H9 в растворах H_3PO_4 с различным содержанием активатора: 1- 1,5% H_3PO_4 ; 2 – $HCl : H_3PO_4=1:10$; 3 – $HCl : H_3PO_4=1:2$; 4 - $HCl : H_3PO_4=1:1$;

Увеличение содержания хлоридной кислоты в 5 раз в 1,5% растворе фосфатной кислоты приводит к смещению потенциала от 1,2 до 0,95 В, что свидетельствует о растворении оксидно-фосфатной пленки, а увеличение анодного тока растворения с 74 до 108 mA/cm^2 об уменьшении скорости ее формирования. При равенстве соотношения активатора – хлорид-ионов и пассиватора - фосфат-ионов происходит как рост тока растворения, так смещение потенциала до значения 0,45 В.

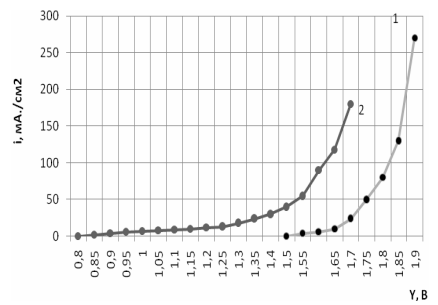
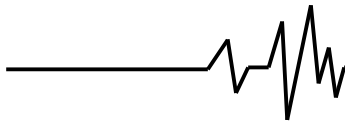


Рис. 7. Анодные кривые растворения стали 12X18H10T в растворах H_3PO_4 : 1 - 0,5% H_3PO_4 ; 2 - $HCl : H_3PO_4=1:5$



На графиках (рис. 7) представлены анодные кривые растворения стали 12X18H10T в 0,5% растворе фосфатной кислоты и при добавлении к ее раствору 1% хлорид-ионов.

Добавление хлорид-ионов приводит к увеличению скорости растворения оксидной плёнки и увеличению скорости формирования оксидно-фосфатной плёнки, что подтверждается как смещением потенциала от 1,5 до 0,8 В, так и снижением тока растворения с 274 до 180 мА/см².

Смещение потенциала в отрицательную область с 1,6 В (рис. 4, кривая 1) до 1,25 В (рис. 8 кривая 1), а также увеличение тока растворения стали 3X13 при добавлении к 0,5% раствору фосфатной кислоты 0,2% хлорид-ионов свидетельствуют о растворении оксидной пленки и уменьшении скорости формирования защитной фосфатной плёнки. Дальнейшее увеличение концентрации хлорид ионов до 0,5% приводит к смещению потенциала до величины 0,75 В и росту анодного тока растворения стали 3X13 (рис. 8, кривая 2).

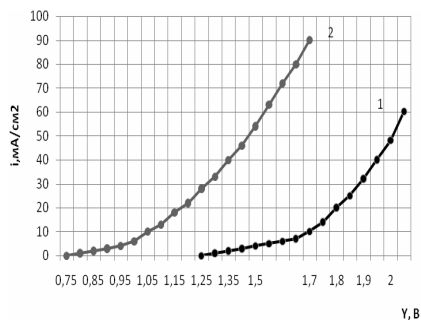


Рис. 8. Анодные кривые растворения стали 3X13 в растворах H₃PO₄:

- 1- 0,5% H₃PO₄+ 0,2% HCl;
2- 0,5% H₃PO₄+ 0,5% HCl

Уменьшение удельного съема металла в 1,5 раза при виброобработке стали 3X13 достигается при увеличении концентрации фосфатной кислоты в 3 раза. Уменьшение удельного съема металла связано с увеличением площади пассивной защитной пленки. Скорость образования защитной пленки зависит от структуры сплава. Наличие в структуре стали 3X13 феррита и цементита приводит к неоднородному составу защитной пленки, что и обуславливает ее частичное разрушение.

О защитных свойствах пленок можно судить по величине удельного съема металлов. Результаты определений удельного съема нержавеющей сталей при виброобработке

(A=1,2 мм; w=47 Гц) в растворах фосфатной кислоты приведены на графиках (рис. 9).

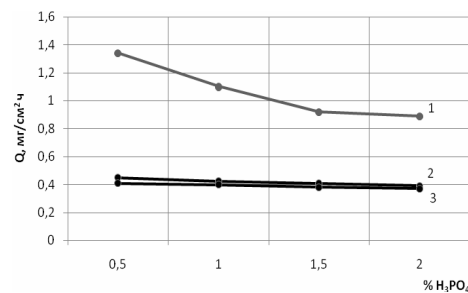


Рис. 9. Зависимость удельного съема нержавеющей сталей при виброобработке в растворах фосфатной кислоты: 1 – сталь 3X13; 2 – сталь X18H9; 3 – сталь 12X18H10T

Выводы

1. Установлен механизм формирования защитной оксидно-фосфатной плёнки на поверхности нержавеющей сталей. На основе метода поляризационных анодных кривых доказано, что с увеличением концентрации фосфатной кислоты происходит растворение оксидной плёнки и формирование оксидно-фосфатной защитной плёнки.

2. Формирование оксидно-фосфатной плёнки на поверхности сталей 3X13 и 12X18H9 в растворах фосфатной кислоты характеризуется одновременным изменением, как скорости растворения оксидной плёнки, так и изменением скорости формирования оксидно-фосфатной защитной плёнки.

3. Защитные свойства оксидно-фосфатной пленки, формируемой в условиях механохимической вибрационной обработки, зависят от режима обработки, концентрации фосфатной кислоты, величины площади зачищаемой поверхности, скоростей растворения оксидных и формирования оксидно-фосфатных плёнок.

Литература

1. Шаинский М.Е., Кислица Е.С., Карташов И.Н. Влияние различных кислых сред на вибрационное шлифование нержавеющей хромоникельтитановой стали X18H9T // Теория и практика алмазной и абразивной обработки деталей приборов и машин. М., МВТУ им. Баумана, 1973. – С. 160-165.
2. Коррозия и защита от коррозии, 1978.- Т.7.- С.176-180.
3. Moyne J. E. O., Menter J.W. // J.Chem. Soc., 1954.- P.103-107.
4. Pryor M.J.,Cohen M., Brown F. // J.Chem. Soc., 1952.-V.99.- P.103-107.