

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ.

1. ПРОСТЫЕ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ.

ВЫБОР ПРОМЫВОЧНЫХ РАСТВОРОВ

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

В настоящее время, когда около одной трети эксплуатируемых изделий из металла выбывают из строя из-за коррозии, важное значение приобретает их защита от коррозии еще на стадии изготовления. Это особенно важно при некоторых электрохимических процессах, когда коррозии активно подвергается свежесформованная незащищенная металлическая поверхность, например, при электрохимической размерной обработке (ЭХРО) стальных деталей. Настоящая работа посвящена исследованию возможности повышения их коррозионной стойкости электрохимическим путем или же при использовании дополнительной противокоррозионной обработки.

При ЭХРО в растворах хлоридов или нитратов натрия происходит интенсивное анодное растворение стали, в результате чего создается активная поверхность металла. По окончании процесса ЭХРО изделие, вынутое из электролита, оказывается под тонким слоем раствора, содержащего различное количество ионов Cl^- или NO_3^- . Усиленный доступ кислорода воздуха, присутствие активаторов – ионов Cl^- и NO_3^- вызывает интенсивную коррозию свежесформованной поверхности как в виде общей коррозии, так и местной, способствуя возникновению питтингов, язв и раковин. Кроме того, усиленная коррозия обуславливается образованием дополнительного окислителя – ионов Fe^{3+} , концентрация которых может превышать концентрацию растворенного кислорода [1, 2]. Наличие легирующих компонентов несколько увеличивает стойкость сталей, снижая скорость общей коррозии и повышая стойкость к питтинговой коррозии [3–5].

При увеличении продолжительности межоперационного хранения возрастают площадь и глубина коррозионных поражений. Это приводит к потере товарного вида и преждевременному выходу изделия из строя. Кратковременная защита металлических изделий (на срок до нескольких недель) может быть достигнута пассивацией их поверхности при помощи ингибиторов. Оптимальным вариантом противокоррозионной защиты было бы введение ингибиторов, замедляющих или полностью предотвращающих процесс коррозии металла как в процессе обработки, так и при последующем хранении, непосредственно в электролит для ЭХРО. Менее экономично применение ингибиторов в составе растворов для промывки деталей после ЭХРО, поскольку это связано с необходимостью введения дополнительной операции, что повышает общую трудоемкость процесса ЭХРО. При выборе противокоррозионных добавок в электролит для ЭХРО необходимо учитывать условие: защищая поверхность металлической детали, ингибитор не должен снижать производительность электрохимического формообразования и качество получаемой поверхности.

Методика

Исследования проводились по методике, близкой к изложенной в [6]. Коррозионные испытания вели при полном погружении образцов в раствор на одинаковую глубину при доступе воздуха. Принудительное движение раствора задавали с помощью магнитной мешалки с интенсивностью, соответствующей скорости массопереноса, наблюдаемой на дисковом вращающемся электроде со скоростью вращения до 200 об/мин. Образцы размером 50×25×3 мм изготавливали из сталей, химический состав которых приведен в табл. 1. Исходная шероховатость поверхности

образцов соответствовала обработке шлифованием. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Количественный эффект действия ингибитора оценивался степенью защиты, определяемой по формуле $Z = \frac{k - k_1}{k} \cdot 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металла с применением ингибитора и без

него. Использовали и понятие коэффициента торможения, определяемого соотношением $\gamma = \frac{k}{k_1}$ и

показывающего, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора. Перед опытом образцы тщательно обезжировали этиловым спиртом или венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний образцы вынимали, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl_2 . Боковую поверхность образца изолировали лаком. Снятие продуктов коррозии осуществляли в 0,5 н растворе HCl с добавлением 0,5% уротропина. Фазовый состав продуктов коррозии изучали методом рентгенофазового анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4В и ДРОН-3М на кобальтовом излучении. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме θ - 2θ , а также методику со скользящей геометрией падения рентгеновского луча.

В качестве коррозионных сред были использованы растворы хлоридов и нитратов натрия различной концентрации и температуры. Оценку коррозионной стойкости по характеру коррозионных разрушений проводили согласно ГОСТ 9.076-77. При подборе промывочных растворов образцы из стали 10 в течение 30 минут выдерживали в растворах NaCl и NaNO_3 концентрацией 150 г/л, а после этого в течение 10–15 минут при температуре 18–20⁰С промывали в различных водных растворах, содержащих ингибиторы. Затем промытые образцы в течение трех месяцев подвергали коррозионным испытаниям в условиях атмосферы химической лаборатории. Критерием для выбраковки служило появление на поверхности испытуемого образца точек и пятен коррозии.

Таблица 1. Химический состав обрабатываемых сталей

Сталь	Содержание элементов, вес. %						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Fe
Ст.3	0,14-0,22	0,3-0,65	0,12-0,30	≤0,3	0,30	–	основа
Ст.10	0,07-0,14	0,25-0,50	≤0,07	≤0,15	≤0,20	–	–
Ст.45Х	0,41-0,49	0,5-0,8	0,17-0,37	0,8-1,1	≤0,30	–	–
Ст.12Х21Н5Т	0,09-0,14	0,8-1,2	0,5	20-22	4,8-5,8	0,25-0,5	–

Воздействие ингибитора на электрохимическое поведение сталей оценивали по потенциодинамическим поляризационным кривым (40 мВ/с), снятым на потенциостате П-5827М на вращающемся дисковом электроде диаметром 3 мм.

Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем их значения пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Растворы хлористого натрия. Такие растворы обладают высокой коррозионной активностью благодаря наличию Cl^- -ионов. Скорость коррозии углеродистой стали в них зависит от длительности испытаний, состава и концентрации растворов (рис. 1 и 2). Максимальные коррозионные потери наблюдаются при 8 часах экспонирования, например, 36 г/м²·сут при концентрации соли 150 г/л и 40 г/м²·сут – при концентрации 60 г/л. Это в 1,7–1,9 раза больше, чем в чистой воде. С ростом времени испытаний благодаря формированию на корродирующей поверхности металла пленки продуктов коррозии скорость процесса уменьшается, притом тем больше, чем выше концентрация соли в растворе. Коррозия становится равномерной. В этом случае время установления динамического равновесия также зависит от концентрации соли в растворе: чем она выше, тем быстрее наступает равновесие (рис. 1). Так, динамическое равновесие при концентрации хлористого натрия 60 г/л наступает после 120 часов экспонирования, а при 150 г/л – уже после 48 часов.

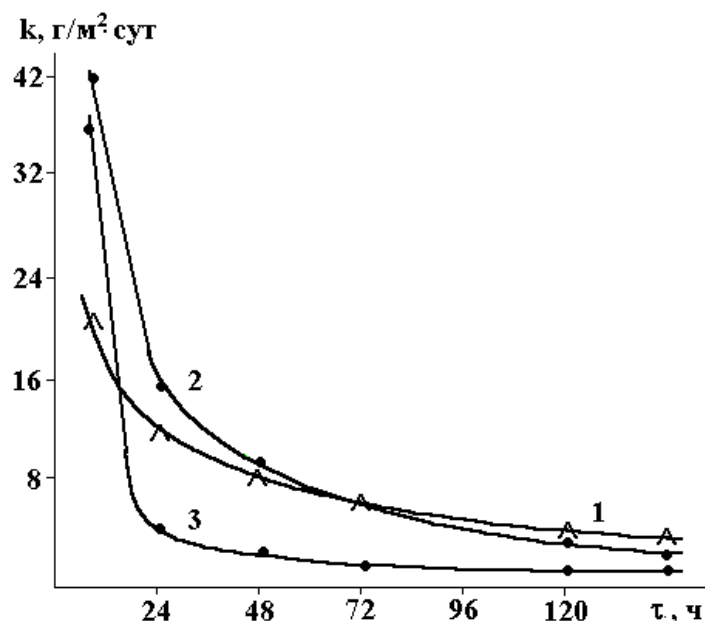


Рис. 1. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали Ст.3 в воде (1) и растворах NaCl с концентрацией, г/л: 2 – 60; 3 – 150.

Рентгенофазовый анализ показывает наличие в продуктах коррозии лепидокрокита γ -FeOOH, маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа. Коррозионные потери в растворах хлорида после установления динамического равновесия меньше, чем в чистой воде, содержащей значительно меньшее количество активирующих ионов Cl⁻, что, вероятно, происходит благодаря совместному влиянию маггемита и магнетита (последний в чистой воде не образуется на корродирующей поверхности металла при этих временах экспонирования).

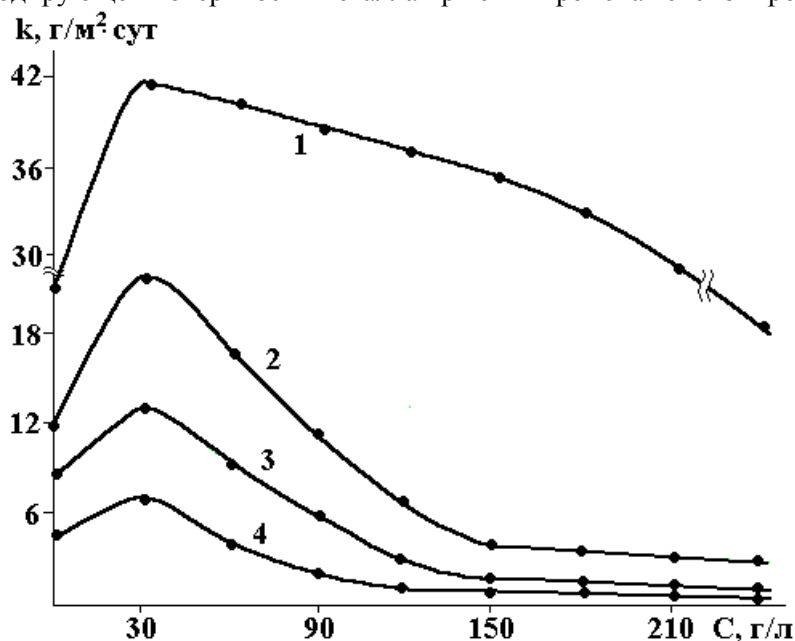


Рис. 2. Влияние концентрации растворов NaCl на скорость коррозии стали Ст.3 при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 120.

На кривых зависимости скорости коррозии углеродистых сталей от концентрации хлоридов наблюдается максимум. Для стали Ст.3 при использованных временах экспонирования он наблюдается при содержании хлористого натрия 30 г/л (рис. 2). Это обусловлено, вероятно, взаимодействием двух факторов: с одной стороны, увеличением содержания активирующих Cl⁻-ионов в растворе, а с другой, – уменьшением растворимости кислорода в среде с ростом концентрации соли ([7, 8] и рис. 3). Например, содержание кислорода в растворе, содержащем 150 г/л NaCl, уменьшается

более, чем в два раза, а при 240 г/л – почти в 4 раза по сравнению с чистой водой. Таким образом, с ростом концентрации соли, с одной стороны, повышается содержание Cl^- -ионов, активирующих и облегчающих анодный процесс, а с другой, – уменьшается растворимость деполаризатора кислорода, что затрудняет катодный процесс. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, при других концентрациях преобладает другой.

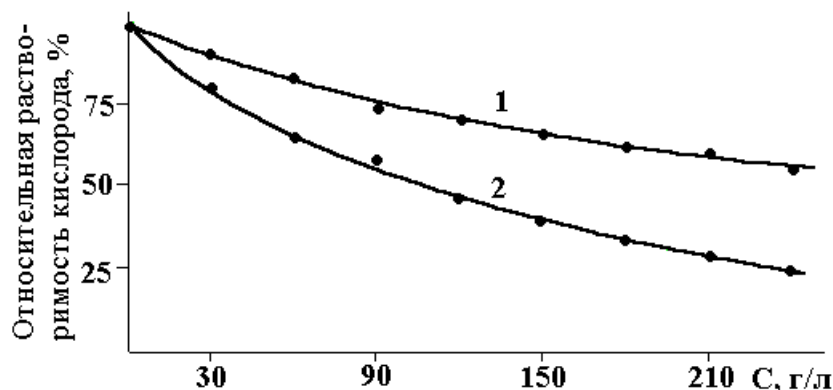


Рис. 3. Влияние концентрации соли на относительную растворимость кислорода в растворе: 1 – NaNO_3 ; 2 – NaCl [7].

Основное торможение диффузии кислорода, находящегося в растворе, имеет место не в жидкостном диффузионном слое, а в защитной пленке [9]. При этом надо иметь в виду, что в нашем случае пленка продуктов коррозии на поверхности корродирующего образца двухслойная: на границе раздела среда-пленка она относительно толстая, рыхлая и пористая и состоит из гидратированных оксидов, тогда как под ней, на самой поверхности металла формируется более тонкая, плотная пленка из оксидов. Вероятно, она нарастает с увеличением времени экспонирования, пока не достигнет постоянной толщины, и процесс проникновения оставшегося в растворе кислорода к поверхности металла стабилизируется. Именно этот тонкий, плотный, прилегающий к поверхности слой является основным препятствием к проникновению к корродирующей поверхности металла как кислорода, так и активирующих Cl^- -ионов, и, тем самым, регулирует процесс ионизации металла. При 8 часах экспонирования, когда пленка только начинает образовываться, покрывая меньшую часть поверхности образца, влияние Cl^- -ионов является преобладающим, да и кислород поступает к поверхности практически без помех, поэтому и скорость коррозии максимальна при всех концентрациях соли, уменьшаясь с падением содержания в растворе кислорода (рис. 1, кривые 2 и 3, рис. 2, кривая 1). Скорость коррозии с увеличением концентрации соли в пределах от 30 до 150 г/л падает тем больше, чем продолжительнее время экспонирования образцов: в 1,7 раза при 8 часах, более пяти раз при 24 часах, в 6,5 раза при 48 часах и в 7 раз при 120 часах. Это обусловлено как уменьшением концентрации кислорода в среде, так и замедленностью подвода Cl^- -ионов к анодным участкам из-за формирования пленки, а кислорода – к катодным участкам корродирующей поверхности. Поэтому концентрированные растворы хлористого натрия менее коррозионноактивны, чем разбавленные.

Коррозия оборудования открытых систем значительно интенсивнее, чем закрытых из-за насыщения раствора кислородом воздуха. При этом в зоне границы раздела раствор-воздух наблюдается усиление коррозии стали в несколько раз. Надо иметь в виду и тот факт, что наиболее сильные коррозионные разрушения наблюдаются в местах периодического смачивания металла коррозионно-активным раствором.

Легирование стали как небольшим количеством хрома (например, сталь 45X), так и более существенное – при совместном введении хрома и никеля и небольшого количества титана (Ст.12Х21Н5Т) приводит к снижению коррозионных потерь (табл. 2), особенно при больших длительностях экспонирования, вероятно, из-за включения в состав экранирующей пленки продуктов коррозии хрома, никеля и титана, более стойких в этой среде.

Значительное влияние на скорость коррозии оказывает температура раствора (табл. 3). Так, при повышении температуры среды от 20 до 70⁰С коррозионные потери стали 10 в растворе хлористого натрия с содержанием соли 30 г/л вырастают в 2,2 раза, а при концентрации 150 г/л – более чем

в 3,5 раза. При температуре раствора 70⁰С так же, как и при 20⁰С (см. рис. 2) наблюдается уменьшение скорости коррозии с ростом содержания соли в растворе.

Таблица 2. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии сталей 45Х и 12Х21Н5Т в растворе 150 г/л NaCl при 20⁰С

Время испытаний, τ, час	Скорость коррозии	
	мм/год	г/м ² ·сут
45Х		
8	0,20	4,27
24	0,09	1,92
48	0,07	1,50
72	0,05	1,07
12Х21Н5Т		
8	0,06	1,28
24	0,03	0,64
48	0,01	0,21
72	0,005	0,11

Таблица 3. Влияние концентрации раствора NaCl на коррозию стали 10 при температуре 20⁰С (числитель) и 70⁰С (знаменатель) (τ = 24 часа)

Концентрация соли, г/л	Скорость коррозии	
	мм/год	г/м ² ·сут
30	1,08/2,37	23,0/50,6
60	0,84/1,93	17,9/41,2
90	0,585/1,46	12,5/31,3
120	0,374/1,13	8,0/24,1
150	0,243/0,866	5,2/18,5
180	0,234/0,781	5,0/16,7
210	0,220/0,693	4,7/14,8
240	0,211/0,608	4,5/13,0

Как следует из [8], влияние температуры на коррозионные потери углеродистой стали более заметно проявляется в растворе хлористого кальция: при его концентрации 100 г/л скорость коррозии в том же температурном интервале увеличивается в 2,8 раза, а при 200 г/л – более, чем в 5 раз.

Значительное влияние на скорость коррозии могут оказать и другие факторы – скорость потока, наличие соединений серы, присутствие анионов-окислителей, растворимость продуктов коррозии и др. При этом надо понимать, что нельзя слепо переносить результаты лабораторных испытаний на производственные процессы, в которых при сохранении общей тенденции влияния параметров процесса на коррозионные потери они могут быть в несколько раз больше из-за того, что в лабораторных испытаниях чаще всего не воспроизводятся такие технологические факторы, как движение раствора, различие в составе сырья, образование осадков, колебания температуры [8, 10].

Введение в раствор хлористого натрия хроматов и бихроматов ингибирует процесс коррозии сталей (рис. 4 и табл. 4). При добавлении в среду хромата калия в концентрации 0,1–5 г/л максимальный коэффициент торможения наблюдается при содержании ингибитора, равном 1,0 г/л. В этом случае обеспечивается уменьшение коррозионных потерь в 2,9 раза при степени защиты более 65%. Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не влияет на процесс коррозии стали: при этом коэффициент торможения остается равным 2,0, а степень защиты – почти 50%. При добавке бихромата калия максимальная защита от коррозии обеспечивается при самой малой из использованных концентраций ингибитора – 0,5 г/л (рис. 4, кривая 4). В этом случае коррозионные потери уменьшаются в 3,5 раза при степени защиты z более 71%. Однако дальнейшее увеличение содержания ингибитора в среде приводит к уменьшению коррозионной стойкости стали и уже при концентрации 2,0 г/л бихромат калия является стимулятором коррозии, вызывая язвенные поражения.

При использовании в качестве ингибитора бихромата натрия зависимость скорости коррозии от его концентрации имеет экстремальный характер, то есть существует критическая концентрация, в

нашем случае 2,0 г/л, выше которой интенсивность коррозии непрерывно увеличивается с концентрацией ингибитора (табл. 4). Так, если при содержании $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в количестве 2,0 г/л обеспечивается уменьшение коррозионных потерь в 4 раза при степени защиты $\sim 75\%$, то с повышением концентрации бихромата до 5,0 г/л коэффициент торможения падает до 2,5 ($z = 60\%$). Этот отрицательный эффект в определенной степени сглаживается при повышении pH раствора дополнительным введением в него едкого натра. Так, при pH раствора, равном 9, добавка в 2,0 г/л бихромата натрия уменьшает коррозию стали уже в 7,4 раза ($z > 86\%$), а при добавке в 3,0 г/л – почти в 9 раз ($z \approx 89\%$).

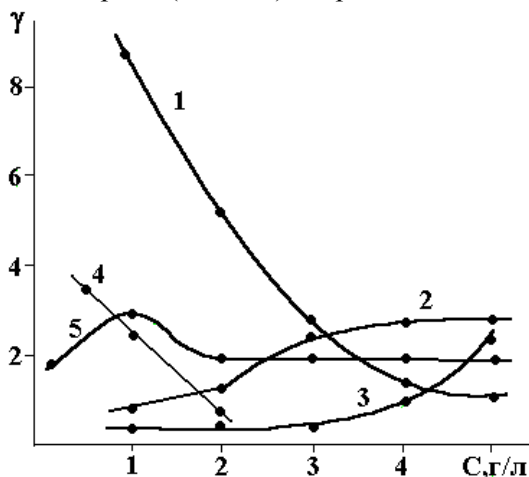


Рис. 4. Влияние концентрации NaNO_2 (1–3), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (4) и K_2CrO_4 (5) на коэффициент торможения коррозии стали Ст.3 в растворах: 150 г/л NaCl + 120 г/л CaCl_2 (1); 150 г/л NaCl (2, 4, 5); 210 г/л NaCl (3).

Таблица 4. Влияние добавки ингибиторов в раствор NaCl 150 г/л на коррозию стали Ст.3 при температуре 20°C ($\tau = 24$ часа)

Добавка	Концентрация, г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·сут	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты, z, %
1	2	3	4	5
Исходный раствор	0,0	3,77	–	–
K_2CrO_4	0,1	2,09	1,8	44,56
	1,0	1,30	2,9	65,52
	2,0	1,89	2,0	49,87
	3,0	1,89	2,0	49,87
	4,0	1,89	2,0	49,87
	5,0	1,89	2,0	49,87
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,5	1,08	3,5	71,35
	1,0	1,48	2,6	60,74
	2,0	5,05	0,66	–
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,0	1,72	2,2	54,38
	2,0	0,94	4,0	75,07
	3,0	1,36	2,8	63,93
	4,0	1,43	2,6	62,07
	5,0	1,51	2,5	59,95
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$ (до pH 9)	1,0	1,37	2,8	63,66
	2,0	0,51	7,4	86,41
	3,0	0,43	8,8	88,59
	4,0	0,69	5,5	81,70
	5,0	0,76	5,0	79,84
NaNO_2	1,0	4,10	0,8	–
	3,0	3,14	1,2	16,71
	3,0	1,51	2,5	59,95

	4,0	1,35	2,8	64,19
	5,0	1,32	2,9	64,99
NaOH	1,0	2,09	1,8	52,25
	2,0	1,40	2,7	62,86
	5,0	1,30	2,9	65,52
	7,0	1,11	3,4	70,56
	10,0	0,99	3,8	73,74
CaO	1,0	3,43	1,1	9,02
	3,0	2,51	1,5	33,42
	5,0	1,98	1,9	47,48
	7,0	1,57	2,4	58,36
	10,0	1,22	3,1	67,64
Na ₂ CO ₃	1,0	6,03	0,4	–
	2,0	5,66	0,5	–
	4,0	4,90	0,7	–
	5,0	4,52	0,8	–
	7,0	3,77	1,0	–
	10,0	2,51	1,5	35,42

Необходимо иметь в виду, что со временем активность хроматов и бихроматов в результате выработки падает и их следует периодически добавлять в коррозионную среду. Кроме того, с увеличением температуры раствора их эффективность как ингибиторов уменьшается.

Ингибирующее действие хромосодержащих добавок, относящихся к группе пассиваторов, связывают либо с их способностью “залечивать” образующуюся на стали в электролите оксидную пленку, либо с повышенной адсорбцией иона хромата на корродирующей поверхности, которая приводит к образованию поверхностных комплексов, тормозящих анодную реакцию ионизации металла [11–13]. Поскольку при этом, хотя и в меньшей степени, замедляется катодная реакция восстановления кислорода [8, 14], то хроматы по электрохимической классификации относят к ингибиторам смешанного типа.

Однако, при всей эффективности хромосодержащих ингибиторов к их недостаткам надо отнести токсичность, стимулирование коррозии при неправильно выбранной концентрации, необходимость поддержания заданного pH (оптимальная щелочность соответствует pH 8,5–10), чувствительность к органическим загрязнениям [8, 15].

Введение нитрита натрия в раствор 150 г/л NaCl также снижает интенсивность коррозии стали (рис. 4 и табл. 4). Однако при этом важно правильно выбрать концентрацию добавки. Например, введение нитрита в количестве всего 1,0 г/л стимулирует коррозию, скорость которой возрастает на 20%. И только добавка в количестве 2,0–5,0 г/л снижает коррозионные потери в 1,2–2,85 раза, обеспечивая степень защиты до ~65%. Это меньше, чем при использовании хромосодержащих ингибиторов. Надо иметь в виду, что эффективность нитритов, как ингибиторов, снижается с ростом содержания в среде хлор-ионов. Так, введение NaNO₂ в количестве 1–3 г/л в раствор 210 г/л NaCl повышает интенсивность коррозии стали на 60–70% и только при концентрации нитрита в 5 г/л коррозионные потери снижаются в 2,6 раза и обеспечивается степень защиты менее 65% (рис. 4, кривая 3). В случае же смеси хлоридов натрия и кальция с высокой концентрацией компонентов максимальная защита наблюдается при малом содержании нитрита натрия – 1,0 г/л, коэффициент торможения при этом равен 8,7, а степень защиты составляет почти 89% (рис. 4, кривая 1). Однако с ростом концентрации добавки эффективность ингибитора резко снижается и появляется точечная коррозия. Надо иметь в виду, что нитриты обеспечивают снижение интенсивности коррозии только при pH среды выше 6, подкисление раствора может стимулировать коррозию стали [14].

Принудительная циркуляция раствора ослабляет эффект ингибирования особенно при концентрации нитрита от 1 до 3 г/л (до 50%). С дальнейшим увеличением содержания ингибитора это влияние становится менее заметным.

На поверхности стали Ст.3, прокорродировавшей в растворе хлористого натрия 150 г/л с добавкой 5 г/л нитрита натрия, в продуктах коррозии рентгенофазовым анализом зафиксировано наличие маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа. Вероятно, совместное формирование на поверхности маггемита и магнетита обеспечивает определенную

защиту стали от коррозии. При добавлении в среду нитрита в количестве 20 г/л на поверхности обнаружен только магнетит. Возможно включение в пленку и различных комплексов. Так, методом ИК-спектроскопии и элементным анализом вещества пленок установлено формирование на поверхности стали, корродирующей в растворах нитрита натрия концентрации 0,05–10 г/л, комплексных соединений типа $\text{Fe}(\text{NH}_3)_x \cdot (\text{NO}_3)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [16]. Появление этих комплексов связывают с прохождением реакций, в ходе которых нитрит-ионы частично восстанавливаются поверхностью стали до аммиака и аммонийных соединений, частично же окисляются содержащимся в растворе кислородом до нитратов. Кроме того, в этом случае зафиксировано и образование гидроксида железа (III).

Нитриты являются ингибиторами анодного типа. Потенциодинамические поляризационные кривые показывают, что введение нитрита натрия в раствор NaCl приводит к сдвигу области активного анодного растворения в положительную сторону по сравнению с процессом в растворе без ингибитора, притом тем больше, чем выше содержание NaNO_2 в среде (рис. 5). Эта разница при концентрации 2 г/л составляет 95 мВ, а при 5 г/л – 245 мВ. Одновременно уменьшаются токи пассивации.

В определенной степени ингибиторами коррозии сталей в растворах хлоридов могут служить и ацетаты натрия и кальция. При этом ацетат кальция, введенный в количестве 10 г/л, обеспечивает снижение коррозионных потерь при испытаниях длительностью 240 часов в 1,7 раза (степень защиты чуть больше 41%), тогда как ацетат натрия при той же концентрации – только в 1,3 раза (степень защиты всего лишь 21%). На корродирующей поверхности, наряду с оксидами и гидроксидами, присутствует некоторое количество ацетата железа.

В растворах хлоридов наблюдается ингибирующее действие NaOH, CaO и Na_2CO_3 (табл. 4). Однако использование этих веществ осложнено необходимостью постоянного контроля за составом раствора и поддержанием исходного значения pH. Вместе с тем их защитный эффект невелик. Так, при концентрации едкого натра 10 г/л происходит снижение коррозионных потерь в 3,6 раза, а CaO той же концентрации – в 3 раза при степени защиты почти 74 и 68% соответственно. Введение же Na_2CO_3 в концентрации 1–6 г/л в раствор хлористого натрия усиливает коррозию стали, а положительный эффект наступает только при содержании ингибитора более 7 г/л. Например, при вводе в среду 10 г/л двууглекислого натрия коррозионные потери уменьшаются в 1,5 раза, а степень защиты не превышает 36%. Однако значительное повышение значений pH среды (до 12–12,2 при использовании CaO и NaOH) может затруднить процесс ЭХРО.

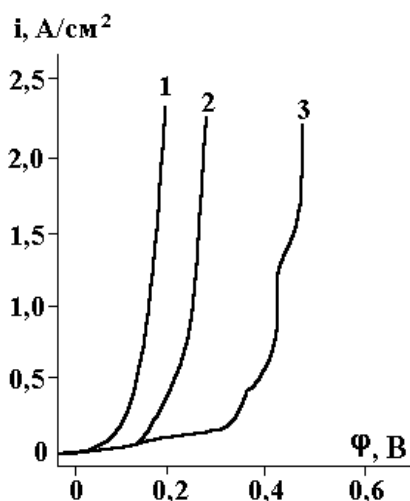


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения стали Ст.3 в растворе 150 г/л NaCl при концентрации NaNO_2 , г/л: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5 ($n = 1000$ об/мин).

Молибдат натрия наиболее эффективен в растворах хлоридов в области значений pH 12,5–13,5, что значительно выше величин, оптимальных для ЭХРО сталей. Более того, малые концентрации молибдата способны увеличить скорость коррозии. Однако действенность молибдата повышается при наличии в растворе ионов кальция.

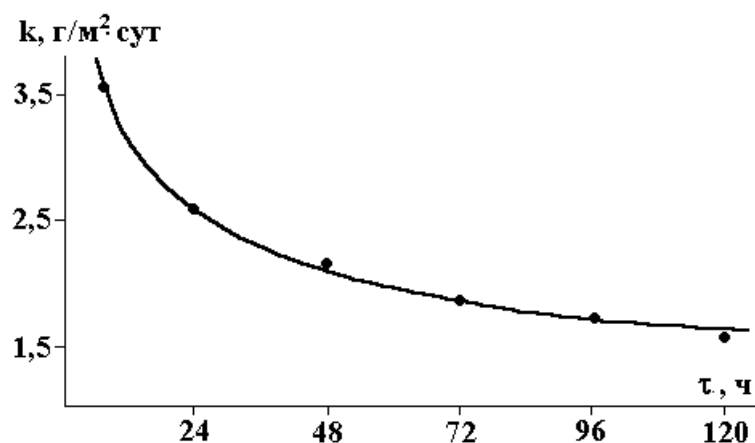


Рис. 6. Влияние длительности испытаний на скорость коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 .

Растворы нитрата натрия. Растворы нитратов менее коррозионноактивны, чем растворы хлористого натрия и даже чистая вода (ср. рис. 1 и 6). Это особенно заметно при малых временах экспонирования. Так, при 8 часах испытаний скорость коррозии в растворе NaNO_3 в 10 раз меньше, чем в растворе NaCl той же концентрации, и почти в 6 раз меньше, чем в чистой воде. По мере формирования пленки на корродирующей поверхности, которая уже после 24 часов экспонирования полностью покрыта продуктами коррозии (табл. 5) скорость коррозии монотонно убывает и после 96 часов испытаний устанавливается динамическое равновесие и скорость ионизации металла стабилизируется. Наряду с лепидокрокитом $\gamma\text{-FeOOH}$, маггемитом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности образуется значительное количество магнетита Fe_3O_4 , который, прежде всего, и приводит к снижению коррозионных потерь. Легирование стали даже небольшим количеством хрома – 45X уменьшает скорость коррозии (табл. 5 и 6). И в растворах нитрата натрия, как и в растворах хлоридов, наблюдается уменьшение коррозионных потерь с ростом концентрации соли, связанное со снижением концентрации кислорода в среде (рис. 3, кривая 1).

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 с различными противокоррозионными добавками ($\tau = 24$ часа)

Добавка	Концентрация, г/л	Характер коррозионных поражений	Площадь коррозионных поражений, %
1	2	3	4
Сталь 10			
Исходный раствор	–	Потемнение всей поверхности, окисная пленка с цветами побежалости. Коррозия в виде сыпи из точек темно-коричневого и коричневого цвета.	100,0
NaNO_2	20	Поверхность образца без изменений, блестящая, одна точка коричневого цвета $\varnothing 1$ мм.	0,01
уротропин	20	Поверхность частично покрыта темной окисной пленкой. На обратной стороне коррозия в виде точек желто-коричневого цвета.	45,0
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	Отсутствует	0,0
мочевина	20	Окисная пленка черного цвета. Продукты коррозии в виде точек коричневого цвета.	72,0 2,5
тиомочевина	20	Окисная пленка темносерого, почти черного цвета. Коррозия в виде сыпи из точек и пятен. Следы коррозии глубокие.	76,0 50,0
тетраметиламмоний хлористый	20	Темная окисная пленка. Продукты коррозии в виде точек темно-	90,0 11,3

		коричневого и коричневого цвета; отдельные питтинги.	
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20	Коррозия в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета.	25,0
Na_2HPO_4	20	Общий налет продуктов коррозии серокоричневого цвета.	50,0
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	Окисная пленка с цветами побежалости. Коррозия в виде точек темно-коричневого и коричневого цвета.	100,0 3,5
мочевина + NaNO_2	2 10	Коррозия в виде точек коричневого цвета.	0,01
уротропин + NaNO_2	10 10	Отсутствует	0,0
NaNO_2 + тиомочевина	10 5	Продукты коррозии в виде точек темно-коричневого цвета.	51,5
Сталь 45X			
Исходный раствор	–	Темная окисная пленка. Коррозия в виде сыпи из точек коричневого и темно-коричневого цвета.	100,0 85,0
NaNO_2	20	Коррозия в виде коричневого налета	0,08
уротропин	20	Продукты коррозии в виде точек желто-коричневого и коричневого цвета.	46,0
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	Отсутствует	0,0
мочевина	20	Продукты коррозии в виде сыпи из точек желто-коричневого и коричневого цвета.	41,0
тиомочевина	20	Коррозия в виде точек темно-коричневого цвета.	73,0
тетраметиламмоний хлористый	20	Коррозия в виде точек коричневого цвета.	76,0
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20	Коррозия в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета.	21,0
Na_2HPO_4	20	Сыпь в виде точек коричневого и темно-коричневого цвета.	86,0
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	Продукты коррозии в виде сыпи из точек коричневого и темно-коричневого цвета.	27,0

Таблица 6. Влияние ингибиторов на процесс коррозии сталей в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 24$ часа)

Добавка	Концентрация, г/л	Скорость коррозии, г/м ² ·сут	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты, z, %
Сталь 10				
Исходный раствор	–	2,60	–	–
NaNO_2	20	0,07	37,1	97,3
уротропин	20	1,34	1,94	48,0
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	0,0	–	100,0
мочевина	20	2,94	–1,13	–
тиомочевина	20	5,20	–2,0	–
тетраметиламмоний хлористый	20	3,14	–1,2	–
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	20	1,22	2,13	53,0
Na_2HPO_4	20	1,50	1,73	42,3
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	0,72	3,62	72,0
уротропин + NaNO_2	10 10	0,0	–	100,0
Мочевина	2	0,14	18,57	94,0

+ NaNO ₂	10			
NaNO ₂	10	1,08	2,41	59,0
+ тиомочевина	5			
Сталь 45X				
Исходный раствор	–	2,48	–	–
NaNO ₂	20	0,07	37,1	97,3
уротропин	20	1,67	1,49	33,0
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	20	0,0	–	100,0
мочевина	20	9,30	–3,75	–
тиомочевина	20	5,04	–2,03	–
тетраметилам- моний хлористый	20	6,5	–2,62	–
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	20	0,96	2,60	61,3
Na ₂ HPO ₄	20	1,3	1,90	47,6
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	20	0,85	2,92	65,7

Результаты влияния различных добавок на процесс коррозии стали в нитратном растворе приведены в табл. 5–9 и рис. 7. Видно, что мочевина, тиомочевина и тетраметиламмоний хлористый только стимулируют коррозию, увеличивая потери в несколько раз. Добавка уротропина в рабочий раствор снижает скорость коррозии, например, при его концентрации в 30 г/л коэффициент торможения составляет 2,2 при степени защиты, равной 55%. С увеличением длительности экспонирования образцов характер изменения скорости коррозии не меняется, но динамическое равновесие устанавливается тем раньше, чем выше концентрация ингибитора в среде. Будучи поверхностно-активным веществом [14], уротропин в нейтральных средах значительно улучшает смачиваемость металлической поверхности, а выборочно адсорбируясь на ней [17], способствует залечиванию дефектов оксидной пленки, чем обеспечивает более полную пассивацию корродирующей стали.

Использование фосфатов в качестве ингибиторов тоже приводит к положительному эффекту. Защитные свойства фосфатов определяются величиной pH, которую они создают. Поэтому триагрийфосфат Na₃PO₄, имеющий наиболее щелочную реакцию, лучше защищает сталь от коррозии, чем двухзамещенный фосфат Na₂HPO₄. Например, при концентрации 20 г/л первый обеспечивает снижение коррозионных потерь стали 10 более чем в 2 раза при степени защиты 53%, а второй – только в 1,7 раза при степени защиты 42%. При их использовании на корродирующей поверхности стали формируется защитная пленка, состоящая из магнетита Fe₃O₄, лепидокрокита γ-FeOОН и гидратированных фосфатов железа состава FePO₄·nH₂O.

Слабые же защитные свойства однозамещенного фосфата NaH₂PO₄ в этом случае обусловлены подкислением среды в результате его гидролиза. Надо иметь в виду, что при больших концентрациях он превращается в стимулятора коррозии [8], а при концентрациях Na₃PO₄ и Na₂HPO₄, не обеспечивающих достаточную защиту, может наблюдаться точечная коррозия [14]. Поскольку в растворах, содержащих фосфаты, возможны процессы осадкообразования, при эксплуатации требуется непрерывный контроль за постоянством состава раствора и величины pH [8].

Молибдат натрия в растворах нитратов подавляет коррозию стали в большей степени, чем уротропин и фосфаты. Так, при его концентрации 30 г/л обеспечивается снижение коррозионных потерь более, чем в 4 раза при α около 78%. На корродирующей поверхности стали при использовании молибдата, как показывает рентгенофазовый анализ, формируется защитная пленка, содержащая магнетит Fe₃O₄ и лепидокрокит γ-FeOОН. Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [18] в слабощелочных растворах (pH равно 8,5) на поверхности малоуглеродистой стали обнаружено образование мономолекулярной защитной пленки.

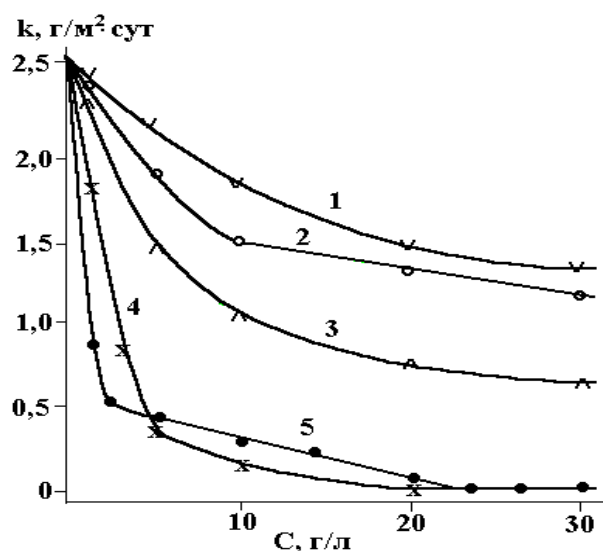


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 от концентрации ингибиторов: 1 – Na_2HPO_4 ; 2 – уротропин; 3 – $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 5 – NaNO_2 .

Таблица 7. Влияние концентрации ингибиторов на процесс коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO_3 ($\tau = 24$ часа)

Ингибитор, г/л	Концентрация, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, z, %	Коэффициент торможения, γ
Исходный раствор	–	0,122	–	–
Na_2HPO_4	1	0,117	3,85	1,04
	5	0,103	15,38	1,18
	10	0,086	29,62	1,42
	20	0,070	42,31	1,73
	30	0,062	48,85	1,95
уротропин	1	0,115	5,77	1,06
	5	0,093	23,85	1,31
	10	0,070	42,31	1,73
	20	0,063	48,00	1,94
	30	0,055	55,00	2,22
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	0,109	10,38	1,12
	5	0,068	44,23	1,79
	10	0,049	59,62	2,48
	20	0,034	72,30	3,62
	30	0,029	75,77	4,13
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1	0,086	29,62	1,42
	3	0,040	67,30	3,06
	5	0,015	87,31	7,88
	10	0,007	94,62	18,57
	20	0,0	100,00	–
	30	0,0	100,0	–
NaNO_2	1	0,034	71,92	3,56
	2	0,024	80,00	5,00
	5	0,020	83,46	6,05
	10	0,013	89,23	9,29
	13	0,011	91,15	11,30
	20	0,003	97,31	37,14
	23	0,0	100,00	–
	30	0,0	100,00	–

Таблица 8. Влияние добавки уротропина на скорость коррозии стали 10 в растворе 150 г/л NaNO₃

Концентрация, г/л	τ, ч	Скорость коррозии, г/м ² ·сут	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты, z, %
5	8	2,7	1,31	23,73
	24	1,98	1,31	23,85
	48	1,67	1,32	24,65
	72	1,43	1,33	24,74
	96	1,27	1,34	25,29
	120	1,15	1,39	28,13
20	8	1,85	1,91	47,74
	24	1,34	1,94	48,00
	48	1,13	1,95	48,64
	72	0,96	1,98	49,47
	96	0,83	2,05	51,18
	120	0,75	2,13	53,13

Таблица 9. Влияние концентрации нитрита натрия на площадь коррозионных поражений сталей в растворе 150 г/л NaNO₃ (τ=24 часа)

Марка стали	Площадь поражения (%) при концентрации NaNO ₂ , г/л					
	1	2	5	10	15	20
Сталь 10	6	3,0	2,0	1,5	0,21	0,01
Сталь 45X	1,0	0,2	0,15	0,15	0,11	0,01

Однако недостатки использования молибдатов те же, что и наблюдаемые в растворах хлоридов: они наиболее эффективны в области значений pH 12,5–13,5, а их малые концентрации способны даже увеличить скорость коррозии. Последнее очень опасно в процессе выработки ингибитора при коррозии.

Наиболее эффективно подавляет коррозию сталей в растворах нитратов нитрит натрия, являющийся ингибитором анодного действия. Уже при концентрации 1–2 г/л он обеспечивает снижение коррозионных потерь в 3,5–5 раз ($z = 72–80\%$). В этом случае и до концентрации 10 г/л на корродирующей поверхности наблюдаются отдельные поражения, покрытые пленкой, в состав которой входит в основном магнетит Fe₃O₄. С дальнейшим увеличением содержания ингибитора в среде площадь коррозионных поражений резко уменьшается и после концентрации нитрита в растворе 20 г/л коррозии стали практически нет и поверхность металла остается блестящей (рис. 7 и табл. 9).

Нитрит натрия (10 г/л) в смеси с мочевиной (2 г/л) или уротропином (10 г/л) благодаря синергическому эффекту в большей степени снижает потери от коррозии, обеспечивая степень защиты соответственно в 94 и 100%. При этом уменьшаются концентрации токсичного компонента.

Близким по эффективности оказался силикат натрия, являющийся ингибитором смешанного действия, уменьшающий скорость как анодной, так и катодной реакций [8, 14]. Однако его наиболее эффективное действие наблюдается при несколько больших концентрациях, чем нитритов (более 5 г/л). Коррозия стали полностью подавляется при содержании ингибитора 20 г/л. В этом случае на поверхности металла продуктов коррозии нет. Защита стали, как и в воде, обеспечивается, вероятно, формированием тонкой, толщиной до 0,002 мм пленки, не имеющей постоянного состава и по структуре напоминающей гель кремниевой кислоты [14]. При использовании силикатов надо иметь в виду, что их защитные свойства в значительной степени зависят от pH среды, температуры и содержания в растворах солей, способствующих осаждению коллоидных частиц. Щелочные растворы, как правило, способствуют стабильной защите сталей от коррозии.

Выбор составов промывочных растворов. Цель проведенных исследований состояла в выборе составов моечных растворов, одновременно обеспечивающих эффективную промывку изделий от концентрированных растворов хлористого или азотнокислого натрия, в которых проводили ЭХРО, и временную противокоррозионную защиту деталей при межоперационном хранении.

Результаты исследований представлены в табл. 10. Видно, что после промывки образцов в воде без ингибиторов они довольно интенсивно корродируют в лабораторной атмосфере. При этом, хотя площадь коррозионных поражений образцов, которые выдерживали предварительно в растворе хлористого натрия, примерно в три раза меньше, чем образцов, выдержанных в растворе азотнокислого натрия, но пленка продуктов коррозии толще и коррозионные потери значительно больше. Эксперименты показывают, что если после выдержки образцов в растворах нитратов практически все исследованные составы ингибиторов предотвращают коррозию стали, то концентрация ингибиторов, обеспечивающих полную защиту от коррозии после выдержки стали в растворах хлорида, должна быть выше.

Следует обратить внимание на факт более эффективного подавления коррозии смесью ингибиторов, позволяющих уменьшить концентрацию в среде токсичных компонентов.

Таблица 10. Зависимость площади коррозионных поражений стали 10 от концентрации ингибиторов в водных промывочных растворах ($\tau = 24$ часа)

Добавка	Концентрация ингибиторов, г/л	Площадь коррозионных поражений, %, после выдержки в растворах	
		150 г/л NaCl	150 г/л NaNO ₃
Вода		25,0	72,0
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	10	1,0	1,0
	15	0,2	0,0
	20	0,0	0,0
NaNO ₂	10	1,1	0,0
	15	0,4	0,0
	20	1 точка Ø 0,5 мм	0,0
	50	0,0	0,0
NaNO ₂ + уротропии	2,5+2,5	0,5	0,0
	5,0+5,0	0,2	0,0
	10,0+10,0	0,0	0,0
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	2	0,3	0,0
	5	2 точки Ø 0,3 мм	0,0
	10	0,0	0,0
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+ Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	2,5+2,5	0,5	0,0
	5,0+5,0	0,2	0,0
	10,0+10,0	0,0	0,0
NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	5,0+2,5	0,7	0,0
	10,0+5,0	0,2	0,0
	20,0+10,0	0,0	0,0
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	5,0+5,0 +2,0	1 точка Ø 0,5 мм	0,0
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+NaNO ₂ + Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	10,0+10,0+5,0	0,0	0,0

Таким образом, установлены ингибиторы, с достаточной точки зрения практики эффективно подавляющие коррозию сталей в средах, используемых в качестве рабочих растворов при ЭХРО. Одновременно показано, что при использовании нетоксичных или малотоксичных промывочных растворов рекомендованного состава обеспечивается временная противокоррозионная защита деталей, подвергнутых ЭХРО в концентрированных растворах хлорида и нитрита натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корж Е.Н., Сухотин А.М., Борщевский А.М. Коррозия стали под тонкими пленками в хлоридных растворах // Защита металлов. 1982. Т.18. № 5. С. 741–744.

2. Румянцев Е.М., Макарова О.В., Невский О.И, Мочалова Е.Л. Изучение процесса анодного растворения Ст.45 в хлоридном и нитратном растворах // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1984. № 27(4). С. 431–434.
3. Чигиринская Л.А., Чернова Г.П., Томашов Н.Д. Коррозионное поведение хромо-никель-молибденовой стали с азотом // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 2. С. 404–407.
4. Черных Л.П., Ермилов В.А., Левин В.А. Коррозионная стойкость хромомолибденовых сталей в хлоридных растворах // Там же. 1983. Т. 19. № 2. С. 261–264.
5. Пласкеев А.В., Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Кожевников В.В. О кристаллохимическом механизме влияния малых легирующих добавок на процесс растворения коррозионностойких сталей в активном состоянии // Там же. 1981. Т. 17. № 6. С. 661–669.
6. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Андреева Л.Н. и др. Ингибирование глюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде // Электронная обработка материалов. 1999. № 1. С. 43–55.
7. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., 1976.
8. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Л., 1988.
9. Городничий А.П., Горохов Р.А., Суарова О.М. и др. Влияние кислорода на коррозию углеродистой стали в хлоридном растворе // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 430–431.
10. Сухотин А.М., Борщевский А.М., Корж Е.Н. и др. Ингибирование стали в растворах хлористого кальция // Там же. 1982. Т. 18. № 2. С. 268–270.
11. Ларькин Б.М., Розенфельд И.Л. Исследование хемосорбированных ингибиторов типа MoO_4^{2-} // Там же. 1979. Т. 15. № 5. С. 552–556.
12. Флорианович Г.М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 6. С. 136–179.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Касперович А.И. Использование кислорода для защиты конструкционных металлических материалов от коррозии в водных средах // Там же. 1981. Т. 8. С. 3–50.
14. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов. М., 1977.
15. Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Агаларова Т.А. Комбинированная защита стали в морской воде хроматсодержащими ингибиторами и катодной поляризацией // Защита металлов. 1982. Т. 18. № 4. С. 562–566.
16. Коваленко С.Г., Харитонов Ю.Я., Акользин А.П. Состав защитных пленок на углеродистой стали в растворах нитрата натрия // Там же. 1985. Т. 21. № 4. С. 594–596.
17. Hue Nguen Viet., Cepero Ana E., Bauta Carlos. Anwendung der Wechselstrombrücke für die Untersuchung der Adsorption von Urotropin auf der Eisenelektrode // Korrosion. 1987. V. 18. № 3. P. 147–153.
18. Sastoi V.S., Packwood R.H. Surface analysis in corrosion inhibition mechanisms // Werkst. und Korros. 1987. V. 38. № 2. P. 77–82.

Поступила 20.12.99

Summary

Corrosion behaviour of steels in sodium chloride and nitrate solutions in the dependence of salt concentration, test conditions as well as chemical composition and concentration of anticorrosive additives has been studied. The optimal compositions of inhibiting components in electrolytes for electrochemical machining and for in rinsing solutions that provide the anticorrosive protection of metal part surfaces during the anodic treatment as well as during their storage between operations have been determined.
