

Е. П. Гришина*, А. В. Жиров**, П. Н. Белкин**, А. И. Дикусар***

ВЛИЯНИЕ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 45

*Институт химии растворов РАН,

ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, epg@isc-ras.ru

**Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова,

ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, belkin@kmtn.ru

***Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, dikusar@phys.asm.md

Введение

Оксидирование стальных деталей в практике машиностроения применяют для нанесения защитно-декоративных покрытий, устойчивых в условиях атмосферной коррозии. В настоящее время широко используются анодный, химический и термический способы оксидирования, а получаемая толщина покрытия зависит от условий формирования оксидного слоя и колеблется в пределах от долей микрона до нескольких десятков микрон [1]. Каждый из приведенных способов характеризуется определенными преимуществами [2], но все они имеют общий недостаток: большое время обработки детали – от 30 минут до нескольких часов.

В последние годы был разработан и получил развитие новый перспективный способ скоростного электрохимико-термического оксидирования металлов – высокотемпературное оксидирование в условиях анодного электролитного нагрева [3]. При данном способе обрабатываемая деталь служит анодом, катодом являются стенки электролитической ячейки, площадь которых должна ~ на порядок превышать площадь анода. В вольтстатических условиях такое соотношение площадей электродов позволяет создать на аноде плотность тока до нескольких А·см⁻². При этом обрабатываемая деталь разогревается до нескольких сотен градусов, электролит в прианодном пространстве вскипает и образуется парогазовая оболочка (ПГО). В ПГО происходит локализация дальнейшего выделения тепловой энергии, которая расходуется на нагрев как электролита, так и детали. Изменяя напряжение на электролизере, можно регулировать температуру обрабатываемой детали (от 500 до 1000 °С), а изменяя состав водного раствора электролита, – регулировать тип воздействия (термический/химико-термический). Взаимодействие металла или сплава с парами воды в ПГО приводит к образованию оксидной пленки на анодно поляризованной детали.

Ранее были проведены исследования [4, 5] по высокоскоростной электрохимико-термической обработке металлов и сплавов с целью модификации поверхности азотом при 750 °С, в результате чего повысились не только твердость, усталостная прочность и другие физико-механические характеристики, но и коррозионная стойкость обработанных образцов. Возможности эффективного оксидирования в других химико-термических условиях пока не изучены.

Цель данной работы – изучение влияния температуры и концентрации электролита на коррозионную устойчивость оксидных покрытий, полученных на стали Ст 45 при высокотемпературном оксидировании в условиях анодного электролитного нагрева.

Методика эксперимента

Высокотемпературное оксидирование образцов в условиях анодного электролитного нагрева проводили в водных растворах $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (ацетат аммония) с концентрацией 100 и 150 г/л. Компоненты данной соли не внедряются в поверхностную оксидную пленку в процессе обработки, а удельная электропроводность растворов (не ниже 50 мСм·см⁻¹) достаточна для анодного нагрева в широком интервале температур (500–1000 °С) [3].

В работе использовали цилиндрические образцы из Ст 45 (12×12 мм) с отверстием Ø5 мм и глубиной 7 мм для термопары с одной из торцевых сторон. Анодный нагрев осуществляли в цилиндрической рабочей камере с переливом электролита через ее край (расход рабочего раствора 5 л·мин⁻¹, средняя температура 30 °С).

Оксидирование проводили при напряжении на ячейке $U_{я}$ 160–280 В в течение 1–5 минут. Образцы охлаждались на воздухе во избежание образования трещин и отслаивания покрытия. Кроме того, дополнительное окисление на воздухе положительно влияет на защитные свойства оксидного слоя [4, 5].

Рентгенофазовый анализ оксидного слоя проводили на установке ДРОН-УМ1 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$), толщина слоя измерялась с помощью микроскопа ПМТ-3М (объектив $F = 6,3$ см, $A = 0,6$).

Коррозионное поведение покрытий изучали потенциометрическим и импедансным методами в 0,5 М растворе серной кислоты при температуре 20°C [6, 7]. Потенциал исследуемого электрода во времени измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с помощью цифрового вольтметра Ц 300. Сопротивление и емкость электродов в процессе коррозии измеряли при помощи моста переменного тока Р 5021 и платинированного платинового электрода при частоте переменного тока 1 кГц и напряжении на ячейке 5 мВ. Поверхность исследуемого образца составляла 5,65 см².

Результаты и обсуждение

Обработка образцов, изготовленных из Ст 45, в водных растворах ацетата аммония по способу высокотемпературного оксидирования в условиях анодного электролитного нагрева приводит к образованию на поверхности образца темной глянцевой пленки. Согласно данным рентгенофазового анализа, пленка состоит из Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Зависимость толщины слоя от длительности обработки близка к линейной (рис. 1), а от напряжения – к экспоненциальной (рис. 2). Повышение концентрации ацетата аммония качественно не меняет данные зависимости, но вызывает к небольшому увеличению температуры обрабатываемого образца при одинаковом напряжении на ячейке (рис. 3).

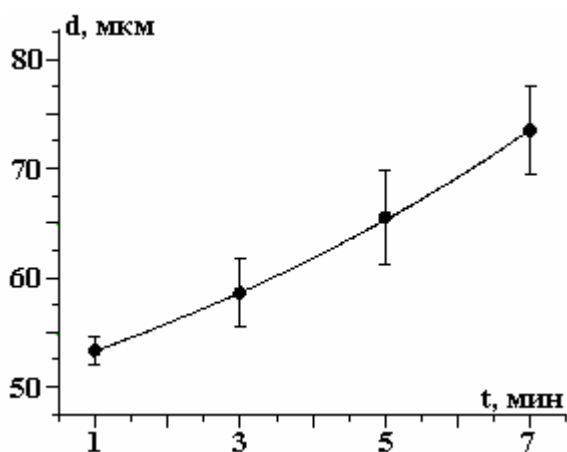


Рис. 1. Зависимость толщины оксидного слоя на образце из Ст45 от времени обработки при $U = 200$ В. Концентрация ацетата аммония 100 г/л

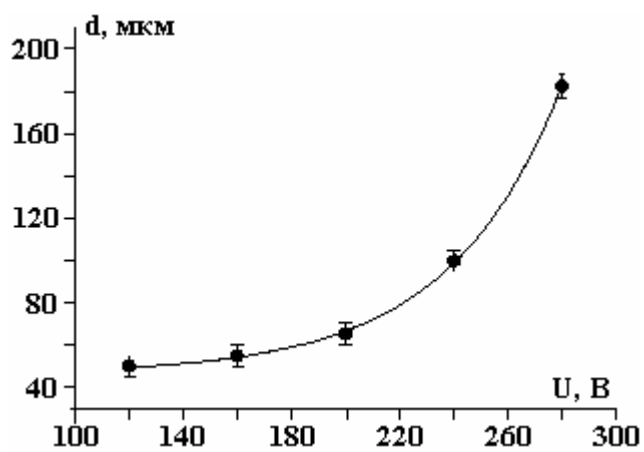


Рис. 2. Зависимость толщины оксидного слоя на поверхности образца из Ст45 от напряжения нагрева. Продолжительность обработки 5 мин, концентрация ацетата аммония 100 г/л

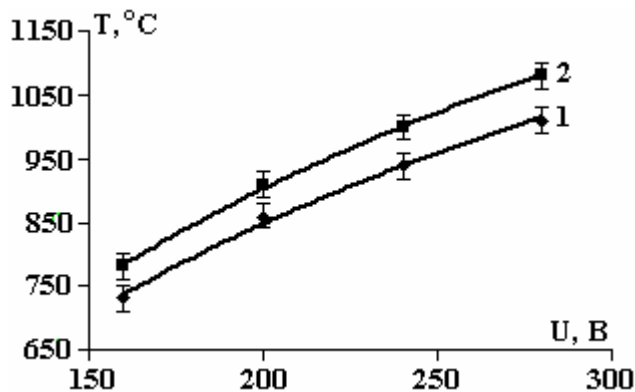


Рис. 3. Вольт-температурная характеристика нагрева образцов из Ст45 в водных растворах ацетата аммония с концентрациями, г/л: 1 – 100; 2 – 150

Максимальная толщина поверхностного оксидного слоя была получена при $U_{\text{окс}}=280$ В, но в этом случае наблюдались вздутия оксидного слоя и увеличение шероховатости поверхности по краям образцов.

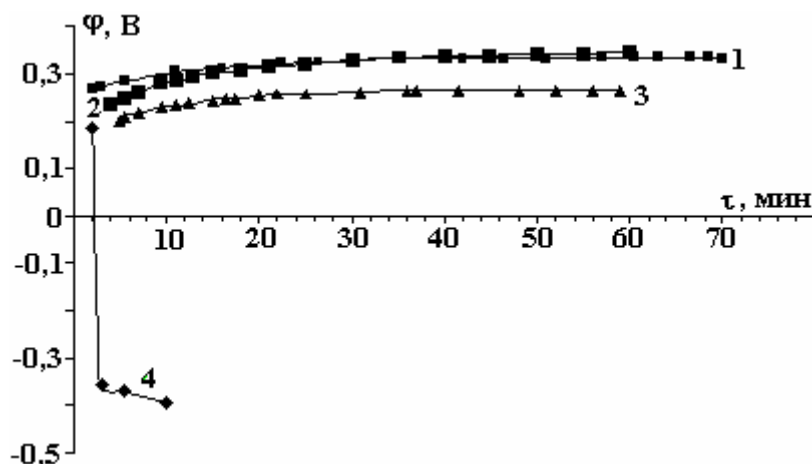


Рис. 4. Зависимость потенциала образца от времени испытаний в растворе серной кислоты (0,5 М) после оксидирования в течение 1 мин. Концентрация ацетата аммония 100 г/л. Напряжение оксидирования, В: 1 – 200; 2 – 280; 3 – 240; 4 – 160

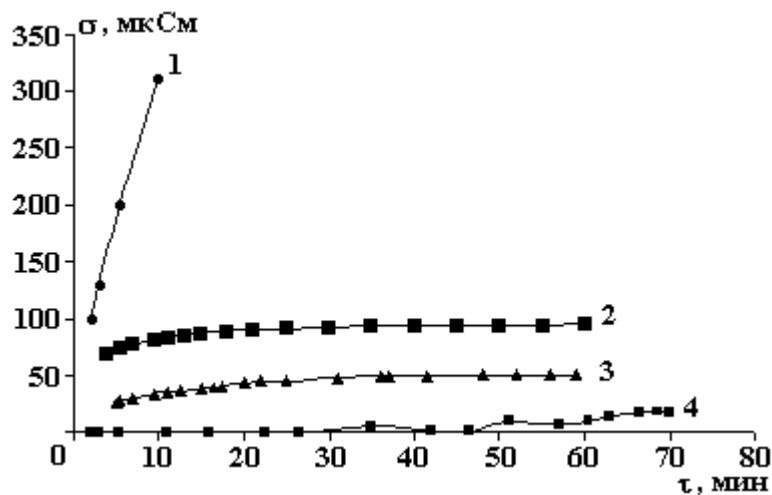


Рис. 5. Зависимость проводимости образца от времени испытаний в растворе серной кислоты (0,5 М) после оксидирования в течение 1 мин. Концентрация ацетата аммония 100 г/л. Напряжение оксидирования, В: 1 – 160; 2 – 280; 3 – 240; 4 – 200

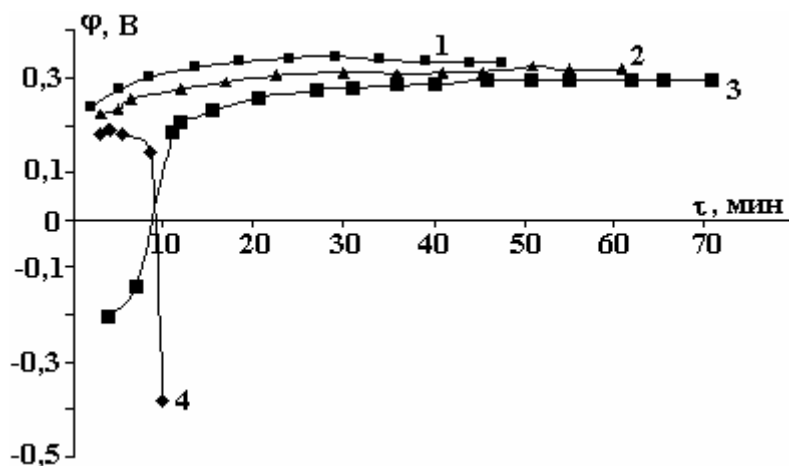


Рис.6. Зависимость потенциала образца от времени испытаний в растворе серной кислоты (0,5 М) после оксидирования в течение 1 мин. Концентрация ацетата аммония 150 г/л. Напряжение оксидирования, В: 1 – 200; 2 – 240; 3 – 280; 4 – 160

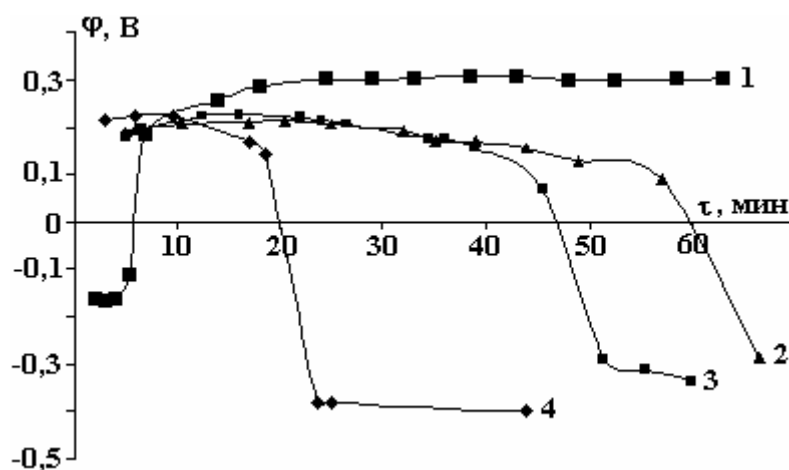


Рис. 7. Зависимость потенциала образца от времени испытаний в растворе серной кислоты (0,5 М) после оксидирования в течение 5 мин. Концентрация ацетата аммония 100 г/л. Напряжение оксидирования, В: 1 – 280; 2 – 240; 3 – 200; 4 – 160

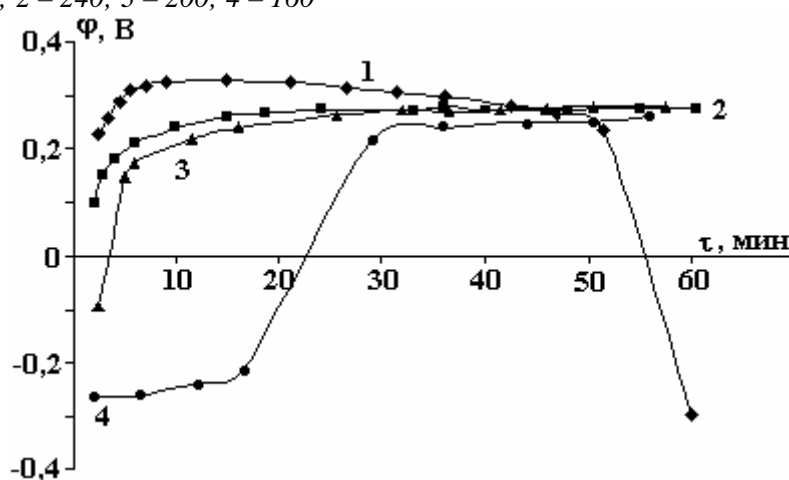


Рис. 8. Зависимость потенциала образца от времени испытаний в растворе серной кислоты (0,5 М) после оксидирования в течение 5 мин. Концентрация ацетата аммония 150 г/л. Напряжение оксидирования, В: 1 – 160; 2 – 200; 3 – 240; 4 – 280

Потенциометрические исследования показали, что потенциал коррозии E_k обработанных образцов существенно зависит от условий электрохимико-термической обработки. Если потенциал электрода, не подвергнутого оксидированию, составляет -0,43 В, то в результате формирования оксидного слоя происходит его облагораживание до значений 0,20–0,40 В.

На поведение E_k во времени наиболее существенно влияет напряжение оксидирования (рис. 4–7). Во всех рассмотренных случаях потенциал образцов, полученных при $U_{я}=160$ В, через несколько минут экспозиции в растворе H_2SO_4 резко снижался до значений, присущих неоксидированной стали 45. При этом происходило возрастание емкости со скоростью 10 и 2 мкФ·мин⁻¹ для образцов, обработанных в растворах CH_3COONH_4 с концентрацией 100 и 150 г·л⁻¹ соответственно, а также увеличение проводимости исследуемого образца (рис. 5). Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой скорости взаимодействия сравнительно тонкого оксидного слоя с раствором кислоты в этом случае и, следовательно, низких защитных свойствах пленки.

Поведение, обратное рассмотренному выше, показывают образцы, обработка которых велась при $U_{я}=280$ В. В этом случае, в отличие от предыдущего (хотя образцы также имели повышенную шероховатость), сформировалась оксидная пленка, имеющая, по-видимому, большое количество сквозных пор, так как при погружении в раствор кислоты потенциал электрода сразу принимал отрицательные значения. Но затем E_k начинал довольно быстро расти и по истечении 10–30 мин приближался по своему значению к потенциалам образцов, обработанных при $U_{я}=200$ и 240 В (рис. 6–8). Вероятно, это связано с тем, что в порах пленки «оголенная» сталь корродирует по электрохимическому механизму, и узко локализованный размерами основания поры анодный процесс протекает при высокой плотности тока, приводящей к пассивации этих участков поверхности.

О развитой поверхности образца, оксидированного при 280 В, свидетельствует также его, как правило, высокая емкость по сравнению с наблюдаемой после оксидирования при 200 и 240 В. В начале измерений емкость образцов, оксидированных при 280 В, составила 20 мкФ, а для образцов, оксидированных при 200–240 В, получены значения 2–4 мкФ (10% раствор ацетата аммония, время обработки 1 мин).

Увеличение времени оксидирования не приводит к улучшению коррозионных характеристик обработанных образцов. Во-первых, наблюдается снижение начальных значений потенциала при коррозионных испытаниях, в некоторых случаях до отрицательных значений. Во-вторых, для образцов, обработанных в 10% растворе ацетата аммония, характерна тенденция к снижению потенциала во времени, вплоть до отрицательных величин (кроме случая обработки при $U_z=280$ В) (рис. 7). Такое изменение потенциала при увеличении времени обработки образца, возможно, связано с ростом толщины оксидного слоя (увеличивается сопротивление), возникновением в нем внутренних напряжений, приводящих к нарушению сплошности пленки. Возможно также, что при увеличении времени процесса в парогазовой оболочке интенсифицируются микроразрядные процессы, приводящие к развитию большого количества пор в слое.

Из полученных данных также следует, что увеличение концентрации ацетата аммония не приводит к существенному повышению защитных свойств формирующегося оксидного слоя, хотя и наблюдаются ($U_z=160$ В) незначительно более высокие начальные значения потенциала образца и его более поздний сдвиг в отрицательную область при проведении коррозионных испытаний.

Из полученных данных следует, что оптимальными режимами оксидирования стали Ст 45 являются: интервал напряжений 200–240 В, соответствующий температуре анода 850–950 °С, время обработки 1–3 мин. Потенциал обработанных при данных напряжениях образцов составляет $\approx 0,3$ В, проводимость оксидного слоя – 10–50 и 30–100 мкСм соответственно для 10 и 15% раствора ацетата аммония, емкость – 10–40 мкФ.

Для подтверждения характеристик коррозионной стойкости стали 45 после обработки были проведены гравиметрические испытания оксидированных образцов методом погружения в 5% раствор хлорида натрия. По истечении 96 часов испытаний скорость коррозии стали 45, оксидированной при напряжении 200 В в 10% растворе ацетата аммония, составляла 0,7 г/(м²·сут), что на порядок ниже скорости коррозии контрольных необработанных образцов, равной 8,4 г/(м²·сут). Для образцов, обработанных при напряжениях 160 и 280 В, скорость коррозии составила соответственно 4,8 и 3,1 г/(м²·сут) [8].

Выводы

1. Электрохимико-термическая обработка (анодный электролитный нагрев) стали Ст 45 в водном растворе ацетата аммония приводит к формированию поверхностных оксидных слоев, обладающих хорошо выраженными защитными свойствами. Образование оксидного слоя сопровождается облагораживанием потенциала более чем на 0,6 В, увеличением сопротивления и снижением емкости электрода.

2. Изучение влияния напряжения на защитные свойства оксидных слоев показало, что наиболее плотные, химически стойкие покрытия могут быть получены при оксидировании образцов при напряжениях 200–240 В, что соответствует температурам обработки 850–950 °С.

3. Установлено, что в интервале концентраций 100–150 г/л ацетата аммония коррозионные характеристики обработанных образцов близки по своим значениям, а увеличение времени обработки (свыше 3 мин) приводит к развитию поверхности деталей, что отрицательно сказывается на коррозионных характеристиках.

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И.Н. Францевич, А.Н. Пиланкевич, В.А. Лавренко, А.И. Вольфсон. Киев: Наукова думка, 1985. 280 с.
2. Лаворко П.К. Оксидные покрытия металлов. М.: Машгиз, 1963. 186 с.
3. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Мир, 2005. 336 с.
4. Чернова Г. П., Богдашкина Н. Л., Паришутин В. В., Ревенко В. Г., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А., Факторович А. А. Электрохимическое и коррозионное поведение стали 40Х, азотированной в «электролитной плазме» // Защита металлов. 1984. № 3. С. 408–411.

5. Ревенко В. Г., Чернова Г. П., Паришутин В. В., Богдашкина Н. Л., Томашов Н. Д., Белкин П. Н., Пасинковский Е. А. Влияние параметров процесса азотирования в электролите на защитные свойства конверсионных покрытий // Защита металлов. 1988. № 2. С. 204–210.
6. Годовская К.И., Толстая Л.Т. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю качества электрохимических покрытий. М.: Машиностроение, 1984. 181 с.
7. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Под ред. Н.Д. Томашова, Н.П. Жук, В.А. Титова, М.А. Веденева. М.: Металлургия, 1971. 280 с.
8. Жиров А.В. Анодное окисление стали 45 в водных электролитах // Материалы V международного научно-практического семинара «Современные электрохимические технологии в машиностроении». Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2005. С. 83–85.

Поступила 01.04.08

После доработки 29.04.08

Summary

Possibilities of the anodic oxidation of the medium-carbon steel by electrothermochemical treatment in 10–15 % aqueous ammonium acetate solution is shown. Tests of oxidation specimens in the 0.5M H₂SO₄ solution is shown, that anodic potential of the oxidation specimens is shifted to positive values (0.3 V), their conductivity is lowered. Minimum corrosion rate [0.7 g/(m²·day)] in the 5 % NaCl solution was obtained for specimen that was oxidize at the voltage 200 V.
