ЕЛЕКТРОІСКРОВИЙ МЕХАНІЧНИЙ МЕТОД ПІДГОТОВКИ ОЦИНКОВАНИМИ ЩІТКАМИ СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

В. М. ЛЕДОВСЬКИХ, С. В. ЛЕВЧЕНКО

Національний авіаційний університет, Київ

Досліджено вплив електроіскрової механічної обробки сталі дисковими обертовими щітками у поєднанні з подачею мастильно-охолоджувальних рідин (МОР-НАУ) з поверхнево-активними та інгібувальними складниками синергічної дії на електрохімічну і корозійну поведінку сталі, енергетичні витрати процесу та захисні властивості лакофарбових покривів. Запропоновано застосування оцинкованих щіток, що дає змогу одночасно з обробкою сталі отримувати на її поверхні Zn-протекторні осередки, які підвищують корозійну тривкість металу, а також поліпшують адгезію та захисні властивості лакофарбових покривів.

Ключові слова: *електроіскровий механічний метод підготовки поверхні сталі, протекторний захист, лакофарбові покриви.*

Існуючі методи підготовки сталевих поверхонь (механічні, лазерні, плазмові електрохімічні тощо) не забезпечують задовільний протикорозійний захист металів у післяопераційний період [1–8].

До перспективних технологій підготовки металевих поверхонь належить електроіскровий механічний метод, де ефект досягається завдяки тепловій дії іскрового електричного струму та механічної ударної дії кінців дротиків щітки на поверхню, яку обробляють. Для досягнення високих показників обробки метод передбачає використання спеціально створених багатофункціональних мастильно-охолоджувальних рідин (МОР-НАУ). Вони містять поверхнево-активні (ПАР) й інгібувальні складники, висока ефективність яких досягається завдяки синергізму. Використання ПАР призводить до пластифікування поверхневих шарів металів, що супроводжується зниженням їх мікротвердості і полегшенням пластичного деформування (ефект Ребіндера). Внаслідок цього зменшуються енергетичні витрати обробки на 30…40% і підвищується клас шорсткості поверхонь на 3 та більше одиниць. Завдяки комбінованим інгібіторам синергічної дії у складі МОР-НАУ забезпечений протикорозійний захист сталі під час її обробки внаслідок переведення металу у стійкий пасивний стан [9–14].

Разом з цим зазначений процес не забезпечує тривалий захист сталі упродовж її міжопераційного зберігання. Ще більше це стосується промислових зразків МОР, наприклад СВК (ТУУ 24.6-20257936-024:2006) і ЕМ (ТУУ 24.6-30309233-014:2008), які застосовують для різання металів.

Відомо, що для захисту сталі від електрохімічної корозії у вологій атмосфері, морській та річковій воді, ґрунті та в інших водно-сольових середовищах успішно використовують протектори [15, 16].

Раніше показано, що захисні Zn-протекторні осередки можуть бути сформовані на сталевій поверхні безпосередньо під час їх електроіскрової механічної обробки внаслідок застосування обертових щіток з дротиками, вкритими шаром цинку [17].

Контактна особа: В. М. ЛЕДОВСЬКИХ, e-mail: uchneftexim@bigmir.net

Мета дослідження – вивчити вплив цинкових протекторів, нанесених на сталь під час її підготовки електроіскровим механічним методом оцинкованими щітками, на корозійну тривкість металів під час їх післяопераційного зберігання та характеристики лакофарбових покривів (ЛФП).

Методика. Для обробки сталевих поверхонь електроіскровим методом використовували електричну шліфувальну машину TSMI-150. Щоб нанести тонкі протекторні осередки цинку на поверхню сталі під час її обробки, використовували обертову дискову щітку зі сталі Х18Н9, на дротики якої заздалегідь осаджували шар цинку з середньою товщиною 200 μm. Між зразком сталі та інструментом накладали напругу 1,7 V за сили постійного струму 17 А, частота обертання щітки становила 25 s^{-1}. У зону обробки подавали МОР-НАУ з поверхнево-активними та інгібувальними складниками синергічної дії [13, 17]. Для осадження протекторного шару цинку на сталь поверхню металу піддавали лужному травленню 10%-им розчином NaOH. Цинк визначали за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії (прилад ЭТА-1, чутливість 2 μg). Середня маса цинку на сталі 0,22 g/m^2.

Поляризаційні вимірювання виконували потенціостатичним методом, електрод порівняння – хлорсрібний, потенціали робочих електродів перераховували на нормальну водневу шкалу.

Оцінювали ефективність Zn-протекторного захисту сталі у водно-сольових розчинах (3% NaCl та модель водопровідної води: по 0,3 g/l NaCl, $NaHCO_3$, Na_2SO_4) масометричним методом (час випробувань 312 h за кімнатної температури).

Швидкість корозії сталі характеризували масометричним і глибинним показниками. Ефективність захисту сталі від корозії відображали ступенем захисту (Z) і коефіцієнтом гальмування (γ).

Порівняльні дослідження післяопераційної тривкості сталі, підданій електроіскровій механічній обробці оцинкованими щітками за наявності мастильно-охолоджувальних рідин, виконували відповідно до ГОСТ 20.57.406-81. Прискорені випробування ефективності дії Zn-протектора здійснювали в камері вологи Г-4 у водяній парі за температури 40°С. Через кожні 10; 20; 40 та 60 h зразки виймали та кількісно оцінювали корозію показником корозійного ураження (K_n):

$$K_n = \frac{n}{S},$$

де n – кількість виявлених уражень; S – площа поверхні сталевого зразка, cm^2.

Для оцінювання впливу різних способів підготування сталевих поверхонь на якість ЛФП виконали такі порівняльні дослідження. На зразки сталі Ст.20, оброблені піскоструменевим методом зі щіткою із неіржавної сталі, а також оцинкованою щіткою, наносили чотиришаровий лакофарбовий покрив Ticurilla Termacout RM-40 завтовшки 200 μm (за ГОСТ 9.032-74 з урахуванням праць [18–20]), який контролювали товщиноміром Константа К-5. Адгезію покривів вимірювали адгезиметром Константа С5 (за ДСТУ 4219-2003). Порівнювали також адгезію покривів до поверхні сталевих зразків до і після прискорених випробувань у камері сольового туману (КСТ-1).

Глибину проникнення підшарової корозії визначали на зразках зі штучним пошкодженням ЛФП за їх експонування у КСТ-1 упродовж 168 h (ГОСТ 9.308-85). Перехідний опір лакофарбових покривів визначали приладом ТЕРАОММЕТР Е6-13А (ДСТУ 4219-2003 і ДСТУ Б.В.2.6-193: 2013), а розраховували за формулою

$$R_t = R_{\text{LPC}} \times r_{\text{cap}}, \ \Omega \cdot \text{m}^2,$$

де R_t – перехідний опір; R_{LPC} – опір ЛФП; r_{cap} – радіус прикріпленої до ЛФП ємності з електролітом 3% NaCl, в який занурюється давач приладу.

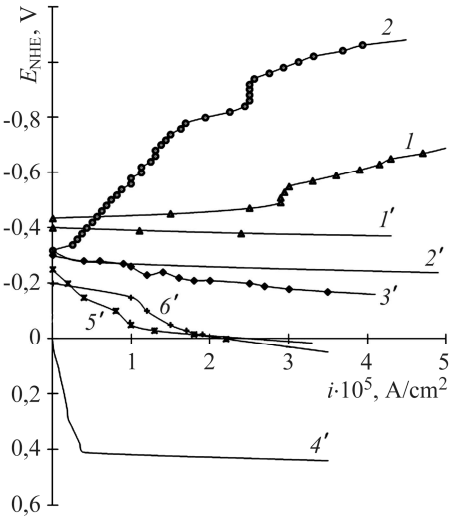
Результати та їх обговорення. Протикорозійна дія багатофункціональних МОР-НАУ за їх застосування під час електроіскрової механічної обробки сталі зу-

мовлена пасивацією металу у широкому діапазоні потенціалів (рис. 1, криві *1*, *1′* і *4′*) [9–13, 17]. За цим показником вони перевищують промислові зразки СВК і ЕВ, які суттєво не впливають на перебіг анодної реакції йонізації сталі (рис. 1, криві *5′*, *6′*).

Цинк у водно-сольовому розчині зазнає корозії з кисневою деполяризацією, його анодне розчинення відбувається в активній області (рис. 1, криві *2*, *2′*). У присутності МОР-НАУ спостерігаємо деяке уповільнення анодного процесу і зміщення потенціалу у позитивну сторону, але перебіг корозії залишається в активній області (рис. 1, крива *3′*).

Рис. 1. Потенціостатичні поляризаційні катодні та анодні (зі штрихом) криві металів: *1*, *1′* і *2*, *2′* – відповідно сталі 08кп і цинку у модельному розчині водопровідної води; *3′*, *4′* – відповідно цинку і сталі 08кп в присутності МОР-НАУ; *5′*, *6′* – сталі 08кп в присутності промислових зразків мастильно-охолоджувальних рідин СВК і ЕМ.

Fig. 1. Potentiostatic polarization cathode and anode (with bar) curves for metals: *1*, *1′* and *2*, *2′* – 08кп steel and zinc, respectively, in model tap water solutions; *3′*, *4′* – zinc and 08кп steel, respectively, in the presence of cooling-lubricant fluid CLF-NAU; *5′*, *6′* – 08кп steel in the presence of industrial type cooling-lubricant fluids СВК and ЕМ.



Цинк більш електронегативний метал порівняно зі сталлю і область його розчинення у водно-сольових розчинах лежить за менших анодних потенціалів. Зазначене вказує на можливість застосування цинку як протектора для захисту сталі від корозійного руйнування як під час електроіскрової обробки за наявності МОР-НАУ, так і у післяопераційний період.

Таблиця 1. Масометричні вимірювання швидкості корозії сталі Ст.20 у чистих (фонових) водно-сольових розчинах та з використанням захисних заходів

Додатки	Протектор	Δm, g	K_m^-, $\frac{g}{m^2 \cdot h}$	K_h, mm/year	γ	Z, %
Серія А						
–	–	0,0854	0,058	0,064	–	–
МОР-НАУ	–	0,0329	0,022	0,025	2,63	62,0
СВК	–	0,0521	0,035	0,039	1,67	40,0
–	Zn	0,0394	0,027	0,030	2,17	54,0
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	333	99,7
Серія Б						
–	–	0,0710	0,048	0,053	–	–
МОР-НАУ	–	0,0231	0,0160	0,017	3,06	67,3
ЕМ	–	0,0550	0,0370	0,025	1,29	22,3
–	Zn	0	0	0	200	99,5
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	500	99,8

Примітка: серія А – у 3%-ому NaCl; серія Б – у моделі водопровідної води (площа зразків сталі S = 47,26 cm^2, час випробувань 312 h); Δm – різниця мас металу до і після корозії; K_m^- і K_h – масометричний і глибинний показники швидкості корозії, відповідно.

Дослідження показали, що застосування оцинкованої щітки під час електроіскрової механічної обробки сталі дає змогу одночасно з підготовкою поверхні металу отримувати на ній тонкі осередки Zn-протекторного покриву. Результати (табл. 1) свідчать про синергічне зростання корозійної тривкості сталі у сильно агресивному 3%-ому розчині NaCl (за переходу від окремих засобів (МОР-НАУ і протектора) до їх сумісного використання), де досягається повний захист металу. За менш агресивного середовища – водопровідної води – повний захист сталі забезпечується тільки Zn-протектором.

Прискорені випробування (в камері вологи Г-4) корозійної тривкості сталі після її електроіскрової механічної обробки оцинкованими обертовими щітками за присутності мастильно-охолоджувальних рідин показали її суттєво меншу пошкодженість корозією у післяопераційний період, порівняно з обробкою щіткою з неіржавної сталі за однакових умов, особливо зі застосуванням МОР-НАУ (табл. 2).

Таблиця 2. Показник корозійних уражень сталі Ст.20 в камері вологи Г-4 (40°С) після електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою і щіткою з неіржавної сталі (частота обертання 25 s^{-1}) з подачею різних МОР

Час випробувань в камері Г-4, h	Кількість корозійних уражень сталі на 1 cm^2		
	Оцинкована щітка + + МОР-НАУ	Щітка з неіржавної сталі + МОР-НАУ	Щітка з неіржавної сталі + промислові зразки СВК і ЕМ
10	0,16	0,36	0,88
20	0,24	0,42	1,32
30	0,58	0,79	1,96
40	0,86	1,12	2,52

Застосування оцинкованих щіток сприяє поліпшенню адгезії ЛФП в умовах їх експонування в агресивному середовищі та підвищує їх захисні властивості. Так, після витримки зразків у КСТ-1 упродовж 720 h адгезія ЛФП знизилася з 12 до 11,2 МРа. За використання піскоструменевого методу вона зменшилась з 12,2 до 9,7 МРа. За результатами вимірювання глибини проникнення корозії під шар покриву за штучного механічного пошкодження і витримки упродовж 168 h у КСТ-1, цей показник для зразків, підготовлених піскоструменевим методом, становив 1,95 mm, електроіскровим методом зі щіткою з неіржавної сталі – 1,45 mm, а з оцинкованою щіткою – 1,25 mm (рис. 2).

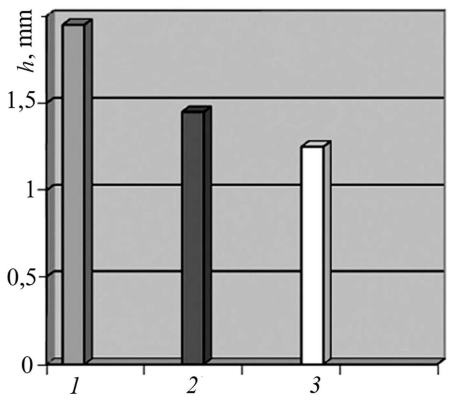


Рис. 2. Глибина проникнення корозії під шар ЛФП у камері КСТ-1 після 168 h витримки залежно від методу підготовки поверхні сталі Ст.20: *1* – піскоструменева обробка; *2*, *3* – електроіскрова обробка з використанням щіток з неіржавної сталі та оцинкованої, відповідно.

Fig. 2. Depth of corrosion penetration under the lacquer paint coating (LPC) layer after 168 h of exposure in КСТ-1 salt-spray camera depending on the method of Ст.20 steel surface preparation: *1* – sand blasting; *2*, *3* – electrical discharge machining by stainless steel and galvanized brushes, respectively.

Лакофарбові покриви є проникними для води і молекулярного кисню, тому вони практично не спроможні перешкоджати корозії сталі через уповільнення катодного відновлення кисню:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- .$$

Гальмування корозії стає можливим внаслідок уповільнення анодної реакції йонізації металу шляхом протекторного захисту або переведенням його у пасивний стан (анодна пасивація).

Виявлений ефект взаємного посилення захисної дії поверхневих цинкових осередків, утворених під час електроіскрової механічної обробки сталі оцинкованою щіткою, і лакофарбового покриву можна пояснити низкою чинників. Важливим з них є взаємопосилювальний ефект пасивації сталі упродовж підготовки її поверхні за участю складників МОР-НАУ і протекторного шару цинку. Разом з цим можна вважати, що дія цинкових плівок не зводиться тільки до їх функції як протекторів. Певну роль у підвищенні щільності ЛФП тут повинен відігравати гідроксид цинку, який утворюється під час зв'язування OH^- − йонів катодної реакції на сталі і йонів Zn^{2+} анодного процесу на протекторі. Дійсно, під час дослідження ЛФП, пігментованих цинковою пудрою, утворений нерозчинний гідроксид цинку здатний закривати пори у плівці покриву і поліпшувати її непроникність та адгезію, що сприяє підвищенню захисного ефекту, який зберігається навіть за втрати контакту порошкоподібного цинку зі сталлю [18]. Спостерігали суттєво більше зростання у часі перехідного опору покривів на зразках сталі, підготовлених з використанням оцинкованих щіток порівняно зі зразками після піскоструменевої обробки (рис. 3).

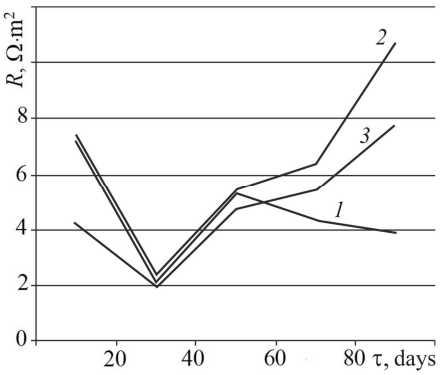


Рис. 3. Залежність перехідного опору ЛФП від методу обробки металевих поверхонь: *1, 2* – щітки з неіржавної сталі та оцинкована, відповідно; *3* – піскоструменева обробка.

Fig. 3. Dependence LPC transition resistance on the method of metal surfaces treatment: *1, 2* – stainless steel and galvanized brushes, respectively; *3* – sand blasting.

На графіку можна побачити, що на початкових стадіях випробувань перехідний опір ЛФП знижується внаслідок просочування розчину електроліту (3% NaCl) у їх пори, після чого з часом опір зростає, що можна пояснити закупорюванням пор гідроксидами цинку і феруму (утворених у результаті хімічних стадій корозійних процесів), причому ефективніший гідроксид цинку.

ВИСНОВКИ

Електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь із застосуванням дискових оцинкованих обертових щіток і комбінованих МОР-НАУ з синергічною дією поверхнево-активних та інгібувальних компонентів дає змогу виконувати якісну обробку металів з одночасним формуванням на їх поверхні Zn-протекторних осередків, які сприяють підвищенню їх корозійної тривкості під час міжопераційного зберігання, а також поліпшенню адгезії та захисних властивостей лакофарбових покривів. Метод може бути корисним під час підготовки поверхонь металів та цілеспрямованого модифікування їх властивостей для врахування конкретних вимог застосування.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние электроискровой механической обработки стали дисковыми вращающимися щетками в сочетании с подачей смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ-НАУ) с поверхностно-активными и ингибирующими составляющими синергического воздействия на электрохимическое и коррозийное поведение стали, энергетические затраты процесса и защитные свойства лакокрасочных покрытий. Предложено применение оцинкованных щеток, что позволяет одновременно с обработкой стали, получать на ее поверхности Zn-протекторные островки, которые повышают коррозионную стойкость металла, а также улучшают адгезию и защитные свойства лакокрасочных покрытий.

SUMMARY. The influence of steel surfaces electrical discharge by disc rotating brushes machining using cooling-lubricating fluid (CLF-NAU) with surfactants and inhibiting components of synergistic action on electrochemical and corrosion behavior of the steel, energy costs of the process, and protective properties of painting coatings is investigated. Machining by galvanized brushes simultaneously with steel processing to obtain Zn-protective sites on its surface is suggested. Such protective sites increase corrosion resistance of metal during its storage between operating, and improve adhesion and protective properties of lacquer paint coatings.

1. *Гутман Е. М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1981. – 270 с.
2. *Ибрагимов М. Ш., Коробейников М. А., Шацкий А. С.* Вопросы очистки наружной поверхности трубопроводов от антикоррозийных покрытий // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. – С. 20–24.
3. *Колотыркин Я. М., Янов Л. А., Княжева В. М.* Высокоэнергетические способы обработки поверхности для защиты металлов от коррозии // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – 1986. – **12**. – С. 185–258.
4. *Похмурська Г., Каліна В., Гофман Я.* Вплив лазерного гартування на корозійну втому вуглецевої та нержавіючої сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – Спец. вип. № 1. – С 240–243.
5. *Технология* очистки катанки от окалины низкотемпературной плазмой / Л. Шевченко, Л. Жутинская, В. Зелинская, Б. Алымов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Спец. вип. № 3. – С. 582–584.
6. *Ляпунов М. А., Уента Е. Л., Юора Е. П.* Электроимпульсная обработка высокопрочных металлов и сплавов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – № 4. – С. 67–70.
7. *Попилов Л. Я.* Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1969. – 296 с.
8. *Дорошенко Я. В.* Спорудження магістральних трубопроводів. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2010. – 564 с.
9. *Левченко С. В., Поляков С. Г., Ледовських В. М.* Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхню трубної сталі при електроіскровій обробці // Вісник нац. техн. ун-ту "ХПІ". – 2005. – № 16. – С. 96–99.
10. *Ледовських В. М., Левченко С. В.* Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах // Вісник Нац. авіаційного ун-ту НАУ. – 2008. – № 4. – С. 126–131.
11. *Ледовських В. М., Левченко С. В., Тулаїнов С. М.* Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – **49**, № 6. – С. 107–111.

    (*Ledovs'kykh V. M., Levchenko S. V., and Tulainov S. M.* Synergistic extrema of the mixtures of corrosion inhibitors of metals in aqueous salt solutions // Materials Science. – 2014. – **49**, № 6. – P. 827–832.)
12. *Патент* України № 67694. Спосіб обробки поверхні сталі / В. М Ледовських, С. Г. Поляков, С. В. Левченко, М. Б. Степанов. – Опубл. 13.03.2013; Бюл. № 12.
13. *Inhibition* mechanism analytical prediction and purposeful design of highly efficient mixed-type corrosion inhibitors / V. Ledovskykh, V. Vyshnevska, S. Poznyak, I. Brazhnyk, S. Levchenko // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. № 10. – P. 416–420.
14. *Чмырь М. М., Васильев В. Г., Кузьмин Ю. Л.* Системы протекторной защиты // Нефть. Газ. Промышленность. – 2006. – **23**, № 3. – С. 13–16.
15. *Зиневич А. М., Глазков В. И., Котин В. Г.* Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. – М.: Недра, 2000. – 288 с.
16. *Патент* України № 94182. Спосіб протекторного захисту сталі від корозії / В. М. Ледовських, С. В. Левченко, В. І. Скоропад. – Опубл. 10.11.2014; Бюл. № 2.
17. *Коррозия*. Справочник / Под ред. Л. Л. Шрайдера. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
18. *Санжаровский А. Т.* Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1978. –184 с.
19. *Шампетье Г., Рабате Г.* Химия лаков, красок и пигментов. В 2-х т. / Под ред. А. А. Беловицкого. – М.: Госхимиздат, 1960. – **1**. – 584 с.
20. *Дринберг А. Я.* Технология пленкообразующих веществ: натуральные и синтетические смолы, олифы и краски. – Л.: Госхимиздат, 1955. – 652 с.

Одержано 08.12.2015