

Журавлёва Л. А.,
Колодяжный П. В.

**Восточноукраинский
национальный
университет имени
Владимира Даля**

УДК 621.923.752

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ВИБРАЦИОННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Наведено результати досліджень по вивченню впливу хімічної дії на величину потенціалу сталей: 40, 3X13, X18H9 і 12X18H10T й характер оксидних плівок, що утворюються в динамічних умовах вібраційної обробки. Досліджено механізм формування оксидних плівок на поверхні алюмінію і його сплавів.

The results of researches on exploration of chemical affecting size influence on the potential of steel: 40, 3X13, X18h9 and 12X18H10T are shown. Character of appearing sulls in the dynamic terms of oscillation treatment is resulted. The sulls forming process on the surface of aluminum and his alloys is investigated.

«... эффективность вибрационной обработки зависит от многих факторов, основными из которых являются: ... состав химических активирующих растворов в резервуаре».

Шаинский М. Е.

Технологические возможности процесса вибрационной обработки определяются особенностями взаимодействия частиц рабочей среды с поверхностью обрабатываемых деталей, видом рабочей среды и режимами работы вибрационной установки [1].

Изучение возможности разработки процесса вибрационной обработки и оксидирования деталей из сталей, алюминия и его сплавов показывает, что совмещение процессов позволяет улучшить качество поверхностного слоя, повысить декоративный вид и коррозионную стойкость деталей [2].

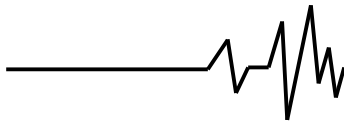
В процессе вибрационной обработки поверхностный слой металла под действием нормальной и тангенциальной сил в момент удара деформируется. Пластическая деформация вызывает накопление дислокаций и вакансий в поверхностном слое, увеличивая адсорбционную активность и реакционную способность поверхности и ионов раствора. Скользящий удар способствует разрушению оксидной пленки, взрывлению поверхностных слоев, образованию ювенильных участков, что также приводит к повышению активности и реакционной способности [3, 4].

Процессы, происходящие при вибрационной обработке (ВиО), позволяют управлять их интенсивностью позволяют создавать надлежащую структуру и чистоту поверхности, являющиеся основным требованием получения качественных покрытий и прочного сцепления их с основой.

Объем работ, выполненных в области комбинирования метода ВиО и оксидирования, позволил установить параметры, обеспечивающие нормальное течение процесса, включающего очистку поверхности, отделку и оксидирование [5].

Поверхность алюминия в атмосферных условиях покрыта естественной активной пленкой. Толщина этой пленки не превышает 0,2 мкм и зависит от состава сплава и продолжительности воздействия воздуха. Такая пленка вследствие малой толщины, большой пористости не в состоянии защитить металл от разрушения. Защитить алюминий от коррозионного воздействия можно за счет оксидирования.

Необходимым условием роста оксидной пленки химическим способом, независимо от состава раствора, является наличие пор в покрытии, обеспечивающих приток оксидирующего раствора к поверхности



металла. При совмещении процесса ВиО и оксидирования алюминия могут быть использованы растворы щелочно-хроматный, фосфатно-хроматный, оксидно-фосфатный, дающие покрытия с различными физико-химическими свойствами. Так, например, в первых из них формируются пленки, обладающие небольшой механической прочностью. Это ограничивает их применение. Они используются главным образом в качестве грунта под лакокрасочные покрытия. Пленки, полученные в растворах второй группы, отличаются лучшей защитной способностью и механической прочностью, что позволяет использовать их в качестве антикоррозионных покрытий. Отличительной особенностью пленок, сформированных в хроматно-фторидных растворах, является низкое электросопротивление.

В настоящее время в России [6] широкое распространение получили оксидные покрытия на алюминии и его сплавах, сформированные в слабощелочных, оксидно-фосфатных, оксидно-хроматных и фосфатно-хроматных растворах. Наилучшей защитной способностью характеризуются покрытия, полученные на основе хром триоксида и фторидов.

В растворе, содержащем хром триоксид (3-4 г/л), натрий кремнефтористый (3-4 г/л), формируются тонкие и плотные пленки в течение 10-20 минут.

О возможности повышения защитной способности анодных покрытий в процессе их формирования свидетельствует ряд работ по модификации электролитов анодирования редкоземельными элементами, диоксидом кремния, молибдатом натрия, оксидами титана, циркония.

Технологические возможности комбинирования метода виброобработки и оксидирования не ограничиваются только обработкой деталей из алюминия и его сплавов. Значительный интерес представляет совмещение процессов очистки, отделки и нанесения покрытия на детали из меди, алюминия и титана. Этот процесс может быть эффективно применен для обработки фурнитуры, прежде всего мебельной, медалей, значков и других изделий.

В процессе вибрационной обработки поверхность деталей, находящихся в рабочей среде, очищается от окислов и обладает повышенной активностью, что является основанием для оксидирования изделий из титана. Из всех конструкционных материалов титановые сплавы по прочностным характеристикам не уступают легированным сталям и имеют самую высокую удельную

прочность. Однако область их применения ограничена из-за присущих им недостатков, одним из которых является наволакивание и задираание металла, происходящее в процессе трения титановых деталей.

Для улучшения фрикционных свойств деталей, изготовленных из титана, достаточно нанести оксидную пленку толщиной до 1 мкм. Оксидная пленка на титане пориста, что дает возможность удерживать жиры и масла. Для осуществления совмещенного процесса необходима некоторая проработка, так как оксидирование титана проводят при напряжении 18 вольт.

Цель работы – исследовать особенности формирования поверхностной защитной оксидной пленки на сталях и цветных сплавах 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 окислителей.

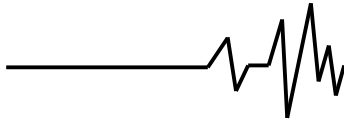
2. Определить закономерности формирования защитного покрытия. Выполнить анализ основных параметров процесса.

Практическое значение работы. В данной работе доказана принципиальная возможность получения защитных оксидных пленок механохимическим способом при минимальном расходе химических реагентов с целью получения защитных пленок.

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

Методика исследований. Скорость растворения сталей оценивалась по величине вибрационного абразивного съема металла, рассчитанного по результатам весового анализа.

Исследования проводились при таких режимах вибрации: амплитуда колебаний изменялась от 1 до 5 мм, частота – от 25 до 43 Гц. В качестве абразивного материала использовался карбид кремния черный КЧ6К ВТ1-ЧТ грануляцией 25-30 мм, стеклянные шары диаметром 2-4 мм. В качестве исследуемого материала использовались цилиндрические образцы из сталей 3, 40, 3Х13, 12Х18Н9, 12Х18Н10Т. Исследования



проводились в тождественных технологических условиях и при постоянных режимах вибрации. Время вибрационной обработки составляло 60 минут. Исследовалось электрохимическое поведение образцов углеродистых сталей 3 и 40, нержавеющей сталей 3X13, X18H9 и 12X18H10T в растворах нитратной кислоты различной концентрации с добавками окислителей. Начальная шероховатость образцов соответствовала параметру $R_a=0,42-0,47$ мкм. Оценка влияния окислителя осуществлялась по двум параметрам: величине потенциала зачищенного металла, величине вибрационного абразивного съема металла.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5848 на образцах толщиной 2,0 мм, прямоугольной формы, размером 10x10 мм. Анодные поляризационные кривые снимались со скоростью 0,017 В/мин. в присутствии нитратной кислоты с различным содержанием окислителя. Измерения проводили в 1% и 10% растворах нитратной кислоты. Анодные кривые снимались со значений потенциала, установившегося в течение 30 мин.

Исследование влияния амплитуды колебаний рабочей камеры на толщину оксидной пленки проводились на образцах из алюминия марки АД0 (НВ 28) и сплава АЛ9 (НВ 50), частота колебаний рабочей камеры 42 Гц, продолжительность обработки 30 мин.

Рабочая среда – стеклянные шары диаметром 3-4 мм и окисляющий раствор. Амплитуда колебаний изменялась от 1 до 5 мм. Толщину оксидной пленки определяли капельным методом.

Результаты исследований и их обсуждение. Образование защитной пленки в растворах нитратной кислоты сопровождается торможением электродных реакций [7]. Смещение потенциала в положительную область свидетельствует о процессе формирования защитной пленки [7].

Скорость растворения металла при вибрационной обработке зависит от окислительных свойств рабочего раствора, которые можно менять введением в него окислителей. Исходным рабочим раствором являлся раствор нитратной кислоты различной концентрации, а в качестве добавок использовались хром триоксид и пероксид водорода.

Анализ результатов эксперимента, приведенных на рис. 1, показывает, что с увеличением концентрации H_2O_2 в растворах

нитратной кислоты растет значение потенциала зачищенного металла в область положительных значений.

Съем металла стали 40 уменьшается в 2,5 раза в 1% нитратной кислоте при добавлении 0,1% окислителя (рис. 2).

Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 приводит к еще большему сдвигу потенциала в положительную область и практически к полному торможению растворения металла рис. 3. Для стали 12X18H10T во всей области концентраций H_2O_2 наблюдается состояние устойчивой пассивности.

Съем металла стали 40 уменьшается в 1,5 раза в 10% нитратной кислоте при изменении содержания окислителя в растворе от 0,1 до 0,5 % и практически отсутствует при содержании 1% окислителя рис. 4. Окисдирование стали 12X18H10T происходит при концентрации окислителя 0,5%. Уменьшение удельного съема и практически полное его прекращение свидетельствует о преобладании скорости формирования оксидной пленки над скоростью ее растворения, а также о прочности сформированной пленки при данных технологических режимах обработки: амплитуда 1мм, частота 43 Гц.

Полученные данные показали, что скорость образования оксидных пленок в рабочем растворе нитратной кислоты с добавкой H_2O_2 больше, чем скорость их механического удаления.

Пероксид водорода отличается нестойкостью, разрушается до воды и атомарного кислорода. Поэтому проведены исследования по влиянию на процесс растворения и формирование оксидной пленки окислителя хром триоксида. Результаты исследований приведены на рис. 5.

Результаты исследований (рис. 5) подтверждают формирование оксидных пленок в растворах нитратной кислоты с добавками окислителя.

Измерение удельного съема металла на сталях при добавлении в раствор нитратной кислоты окислителя позволило установить, что на всех сталях происходит формирование оксидных пленок. Однако на углеродистой стали 3 формируется пористая, непрочная оксидная пленка (рис. 6 кривая 1). Окисдирование нержавеющей сталей происходит при добавлении 1г/л окислителя (рис. 6 кривые 2, 3, 4).

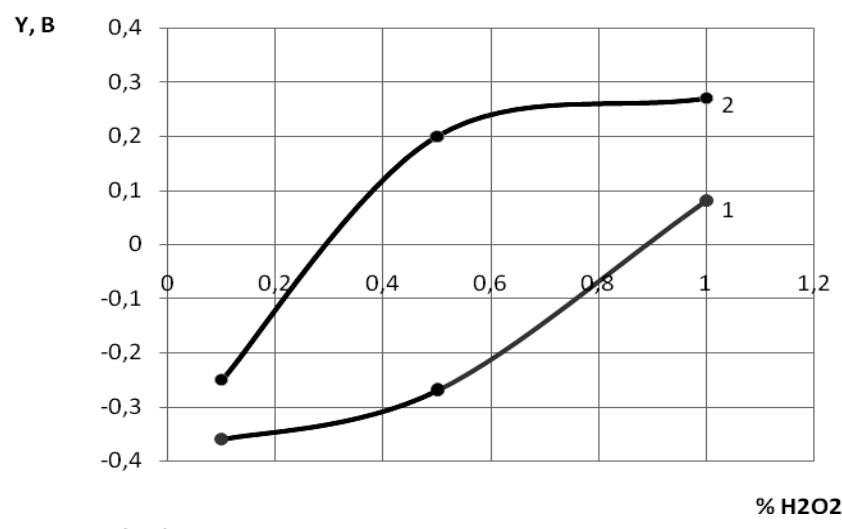
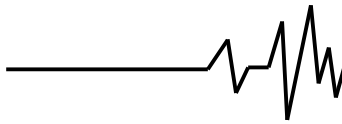


Рис. 1. Влияние добавок H_2O_2 (30%) в 1% растворе HNO_3 на величину потенциала при вибрационной обработке: 1 – сталь 40; 2 – сталь 12X18H10T

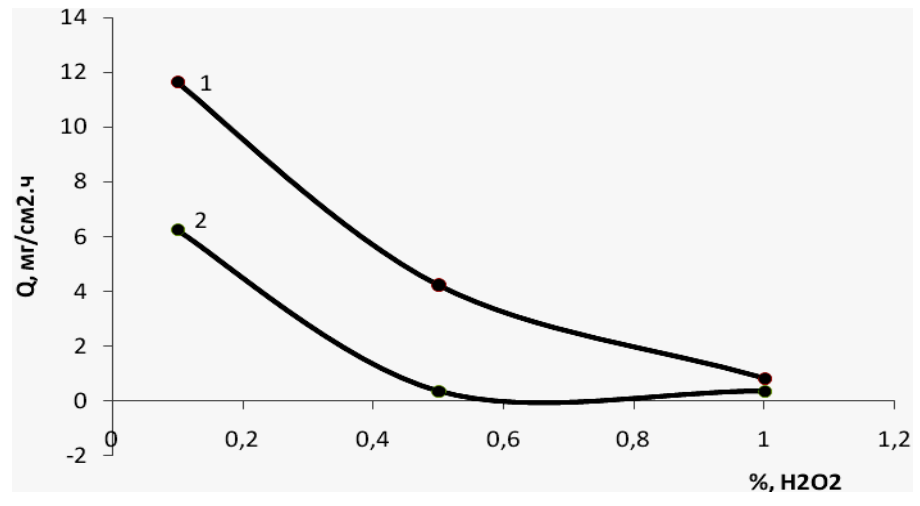


Рис. 2. Влияние добавок H_2O_2 (30%) в 1% растворе HNO_3 на величину удельного съема металла при вибрационной обработке: 1 – сталь 40; 2 – сталь 12X18H10T

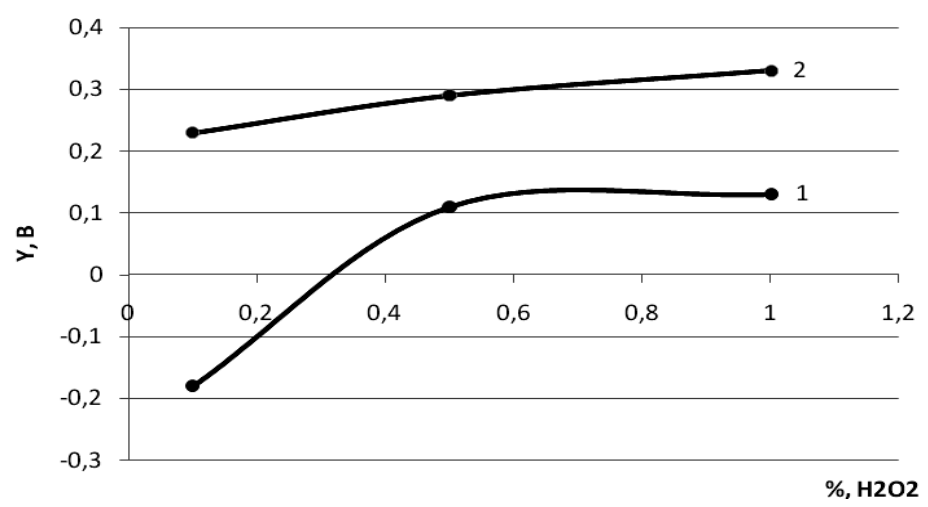


Рис. 3. Влияние добавок H_2O_2 (30%) в 10% растворе HNO_3 на величину потенциала при вибрационной обработке: 1 – сталь 40; 2 – сталь 12X18H10T

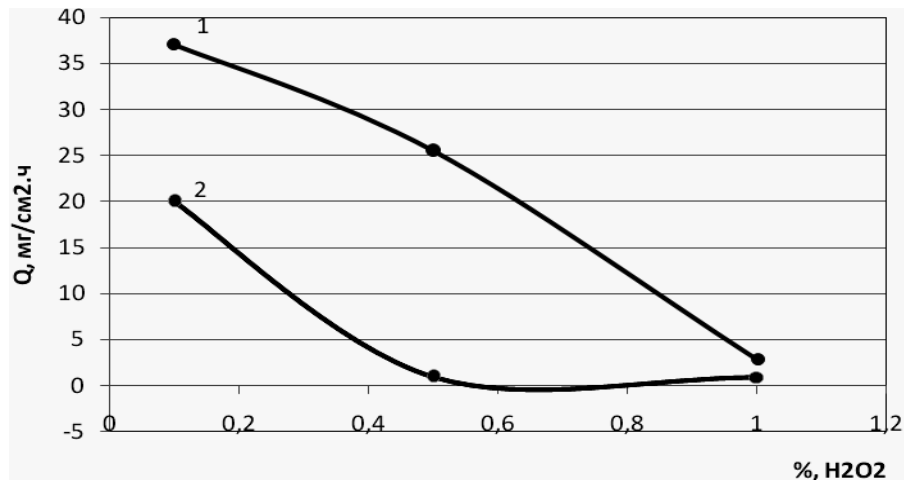
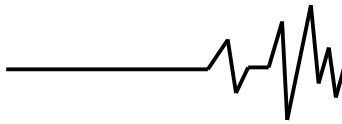


Рис. 4. Влияние добавок H₂O₂ (30%) в 10% растворе HNO₃ на величину удельного съема металла при вибрационной обработке: 1 – сталь 40; 2 – сталь 12X18H10T

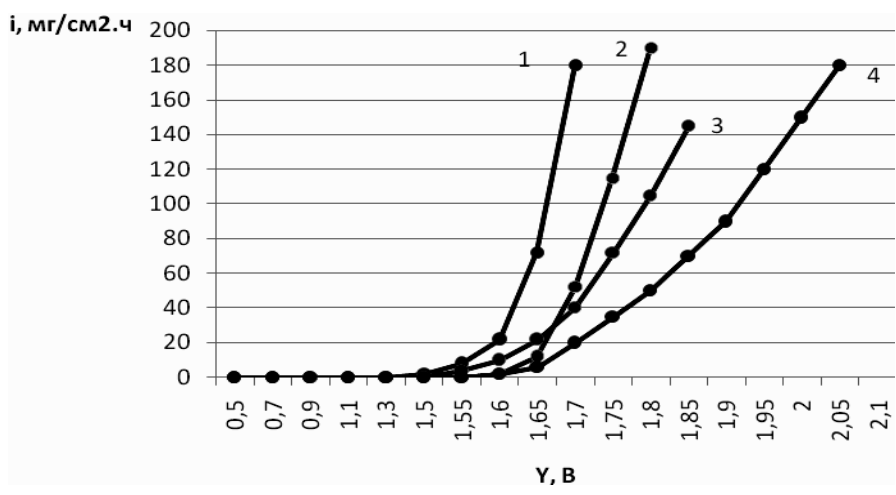


Рис. 5. Анодное растворение нержавеющей сталей в растворе HNO₃: 1 – сталь 12X18H10T без CrO₃; 2 – сталь 12X18H10T с добавкой CrO₃; 3 – сталь 3X13 без CrO₃; 4 – сталь 3X13 с добавкой CrO₃

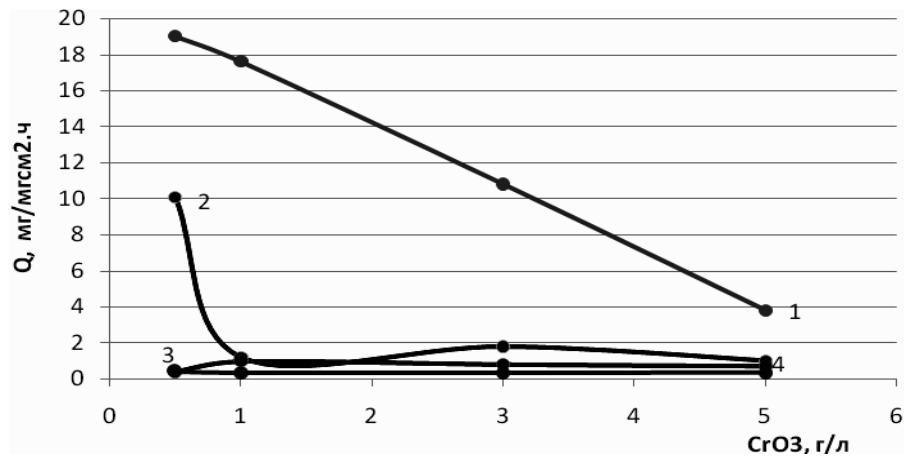
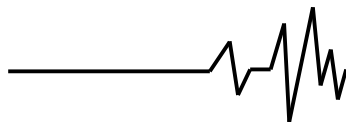


Рис. 6. Изменение удельного съема металлов сталей от содержания окислителя в растворе HNO₃: 1 – сталь 3; 2 – сталь 3X13; 3 – сталь 12X18H9; 4 – 12X18H10T



Влияние компонентов раствора на рост оксидной пленки на алюминии и его сплавах в условиях вибрационной обработки. Условия образования оксидной пленки при вибрационной обработке отличаются от стандартных. Необходимо

определить оптимальную концентрацию компонентов рабочего раствора. На рис. 7 приведена зависимость изменения толщины оксидной пленки от содержания окислителя – хром триоксида. Оптимальное содержание CrO_3 составляет 3,5-4 г/л.

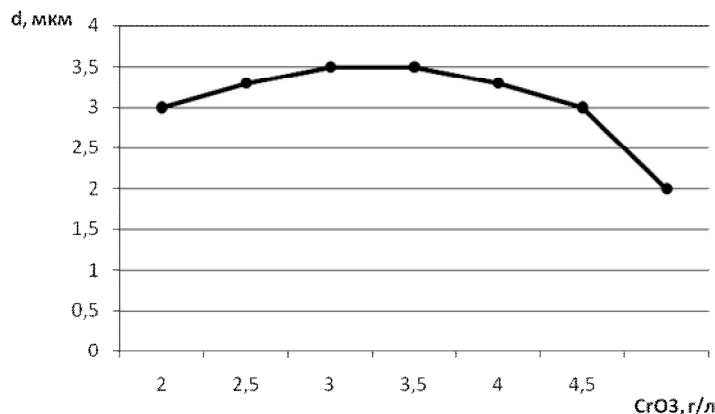


Рис. 7. Зависимость изменения толщины оксидной пленки от содержания CrO_3

При оксидировании сталей ставилась задача растворения естественных пленок и формирование тонких прочных оксидных пленок. Отличительной особенностью формирования оксидных пленок на алюминии и его сплавах является то, что наращивание оксидной пленки происходит на уже имеющейся. Поэтому задача механохимической обработки состояла в выборе технологических режимов, которые обеспечивают процесс ее формирования без разрушения. Основными технологическими параметрами вибрационной обработки являются амплитуда и частота колебаний рабочего контейнера. Результаты экспериментов по выбору оптимальной амплитуды на толщину оксидной пленки приведены в табл. 1.

оксидной пленки возможен в том случае, если скорость ее образования опережает скорость ее растворения. Исследования по влиянию частоты колебаний рабочего контейнера на толщину покрытия проводились при одной и той же амплитуде колебаний. Частота колебаний изменялась в пределах 25-43 Гц. Результаты экспериментов по влиянию частоты колебаний на толщину оксидной пленки приведены в табл. 2.

**Таблица 2
Влияние частоты колебаний на толщину покрытия**

Материал	Частота колебаний, Гц		
	25	35	43
АДО	5	5	5
АЛ9	4,5	4,5	4,5

**Таблица 1
Влияние амплитуды колебаний на толщину оксидной пленки**

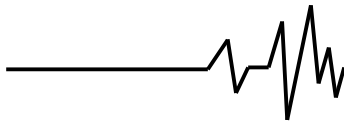
Материал	Амплитуда колебаний, мм				
	1	2	3	4	5
АДО	5	5	4,9	4,7	4,4
АЛ9	4,2	4,2	4,1	3,9	3,5
АМц	4,5	4,5	4,3	3,1	3,8

Увеличение амплитуды колебаний до 2,5 мм не приводит к изменению толщины оксидной пленки, дальнейшее увеличение частоты колебаний от 3 до 5 мм приводит к уменьшению толщины формирующейся оксидной пленки. Следовательно, рост

Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением частоты колебаний толщина оксидной пленки не изменяется.

Отсутствие изменений толщины оксидной пленки свидетельствует о том, что увеличение количества и усилий микроударов в единицу времени и скорости относительного скольжения в исследуемых частотах не превышает предел, при котором происходит разрушение поверхностного слоя, а на исследуемых частотах происходит только его разрыхление.

Качество сформированной оксидной пленки определяется ее коррозионной стойкостью. Проведены исследования



совместно с ДГТУ и Приазовским государственным техническим университетом [8] по изучению стойкости покрытия на сплаве АДО при использовании органических добавок в оксидирующий раствор. Установлено, что добавка танина в количестве 0,5 г/л приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия. На рис. 8 представлено оксидное покрытие, модифицированное танином, после коррозионных испытаний в 3 % растворе хлорида натрия. Материал образцов АДО.



Рис. 8. Оксидное покрытие, модифицированное танином, полученное вибрационным способом после 685 часов коррозионных испытаний в 3%-ном растворе хлорида натрия

Незначительные цветовые изменения оксидной пленки в виде пятен наблюдались после 685 часов испытаний. Коррозионные потери за это время составили 0,16 г/м², что в 1,5 раза меньше, чем без танина, – 462 часа.

Выводы:

1. Установлено, что с увеличением концентрации H₂O₂ в растворах нитратной кислоты растет значение потенциала зачищенного металла в область положительных значений. Увеличение концентрации H₂O₂ от 0,5 до 1% приводит к сдвигу потенциала углеродистой и нержавеющей сталей в положительную область и практически к полному торможению растворения металла, что свидетельствует о процессе формирования оксидной пленки.

2. Показано, что съем металла стали 40 уменьшается в 1,5 раза в 10% нитратной кислоте при изменении содержания окислителя в растворе от 0,1 до 0,5 % и практически отсутствует при содержании 1% окислителя,

что подтверждает прочность сформированной оксидной пленки при режиме обработки: амплитуда 1 мм, частота колебаний рабочей камеры 43 Гц.

3. Выявлено, что увеличение амплитуды колебаний рабочей камеры до 2,5 мм на частоте 43 Гц не приводит к изменению толщины оксидной пленки на алюминии. Увеличение частоты колебаний от 3 до 5 мм приводит к уменьшению толщины формирующейся оксидной пленки. Установлено, что добавка танина в количестве 0,5 г/л приводит к повышению коррозионной стойкости оксидной пленки.

Литература

1. Анкудимов Ю. П. Совмещённый процесс ВиО и оксидирования / Ю. П. Анкудимов, Ю. И. Андрущенко // Совершенствование и развитие отделочно-зачистной, финишной и поверхностно-пластической обработки деталей: тез. докл. Междунар. конф. – Винница, 1992.

2. Анкудимов Ю. П. Нанесение покрытий в процессе вибрационной обработки / Ю. П. Анкудимов, С. Н. Худoley, С. В. Миляева // Вопросы вибрационной технологии: межвуз. сб. науч. ст. / ДГТУ. – Ростов-на-Дону, 2001. – С. 12-17.

3. Бабичев А. П. Основы вибрационной технологии. Часть I, Ростов-на-Дону, 1993.

4. Бабичев А. П. Основы вибрационной технологии. Часть 2. Ростов-на-Дону, 1994.

5. Иванов В. В. Технология формирования декоративных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов в условиях вибрационной обработки / В. В. Иванов, В. А. Лебедев // Упрочняющие технологии и покрытия, 2005. – №10. – С. 25 – 30.

6. Анкудимов Ю. П. Пути создания комбинированных процессов вибрационной обработки деталей / Ю. П. Анкудимов // Высокие технологии в машиностроении: Современные тенденции развития: материалы IX междунар. науч. технолог. семинара, Алушта, 16-21 сент. – Харьков, 1999.

7. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М. Металлургия, 1973. – 232с.

8. Иванов В. В. Вибрационные механохимические методы нанесения покрытий: Науч. издание. – Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ, 2007.-119с.