

УДК 621.74.042

Др. В. Мюллер,
Гайгер+Со, Хэйлбронн,
Германия

Аннотация

The Summary

Коррозия при использовании в литье под давлением смазок на водной основе Corrosion when Using Water- based Lubricants in Die Casting

**Dr.-Chem. W. Muller, Geiger+Co GmbH, Heilbronn,
Deutschland**

Показано влияние смазки, наносимой на поверхность пресс-формы при литье под давлением, на процессы коррозии. Предложены современные водорастворимые смазки, позволяющие уменьшить это влияние.

Ключевые слова

Литье под давлением, разделительная смазка, пресс-форма, коррозия.

Impact of a lubricant applied to the diecasting die surface on corrosion processes is shown. Modern water-soluble lubricants allowing to reduce that impact are proposed.

Key words

Die casing, release lubricant, die, corrosion.

Из-за высокой стоимости пресс-форм для литья под давлением (ЛПД) их коррозия – всегда важный фактор. Многие предприятия, занимающиеся ЛПД, обратили пристальное внимание на проблему коррозии пресс-форм, в особенности, после перехода от смазок графитсодержащих и на основе масел на водорастворимые.

Смазки на масляной основе, на первый взгляд, серьезно не влияют на скорость коррозии материала пресс-форм. Однако при более углубленном изучении этого вопроса видно, что некоторые компоненты (скорее, даже продукты разложения этих компонентов) масляных и графитсодержащих смазок могут оказывать иногда существенное влияние на скорость коррозии. Продуктами их разложения, как правило, являются кислоты и гликоли.

Использование *смазок на водной основе* вызывает так называемую *контактную коррозию* в местах, где соприкасаются разные металлы, образующие электрохимическую

пару. Такой эффект часто наблюдается в месте контакта формообразующего вкладыша и пакета пресс-формы, где при попадании разделительного агента, а также его продуктов разложения – таких, как гликоли, которые являются источником как ионов кислорода при функционировании электрической пары, так и молекул атмосферного кислорода.

Химический и фазовый состав смазки, как и ее компонентов, изменяется в течение процесса заливки. В результате термического разложения компонентов смазки образуются разные органические соединения. Продукты разложения могут вступать в реакцию с кислородом, что, в свою очередь, может привести к созданию органических кислот, которые с течением времени вступают в реакцию с металлом пресс-формы.

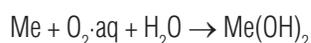
Для снижения коррозии, возникающей по указанным причинам, можно рекомендовать следующее. Так как ис-

точник коррозии – продукты разложения смазки, которые со временем накапливаются на поверхности пресс-формы, необходимо ее тщательно очищать после каждого снятия с машины. После очистки необходимо покрывать пресс-форму консервирующим составом для предотвращения контакта еще оставшихся продуктов разложения (так как в пресс-форме всегда есть места, которые механически очистить сложно по причине труднодоступности) с атмосферным воздухом.

Исследование химических аспектов

В химической коррозии того типа, который исследуется в этой статье, окислительно-восстановительный процесс протекает на атомарном уровне. Другими словами, в ходе химической реакции имеет место прямой постоянный обмен электронами между атомами. Это обычная реакция между металлами и газами, в нашем случае – между металлами, входящими в состав стали пресс-формы, с одной стороны, и кислородом, с другой.

Следующая химическая формула описывает реакции, например, между двухвалентными металлами (Me) и кислородом:



В ходе этого окислительного процесса происходит обмен электронами между партнерами, участвующими в реакции. На практике важные параметры этого процесса – не только химсостав окисляемого материала, но и свойства воды (наличие примесей и т. д.). Значительное изменение скорости окисления имеет место в местах контакта между разными металлами.

Один из ключевых факторов, который устанавливается в исследуемой системе, разница между потенциалами. Ее можно рассчитать из формулы:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}}$$

где E – электродвижущая сила, В; E_0 – нормальный потенциал, В; R – газовая константа; T – температура, К; z – степень окисления металла; F – константа Фарадея; c – концентрация.

Хотя эта формула и показывает, что разность потенциалов, которая устанавливается в системе в ходе окисления, зависит не только от веществ, участвующих в реакции, но и от температуры, значительного различия в результатах, полученных при комнатной температуре и при температурах $< 60^\circ\text{C}$, не было получено в ходе исследований.

С практической точки зрения, на процесс окисления пресс-формы также оказывает влияние качество ее поверхности, так как уже образовавшиеся оксиды препятствуют дальнейшему контакту металла с кислородом. Классический пример – окисление алюминия, которое практически прекращается после образования оксидной

пленки (эффект пассивации). Создание подобной пленки – одна из задач ингибиторов коррозии, содержащихся зачастую в смазках, в том числе используемых для пресс-форм ЛПД.

Описание исследования

В ходе исследований, которые проводили с помощью милливольтметра со встроенным генератором сигналов, на электрод, изготовленный из исследуемого металла, подавали напряжение. Электрод имеет определенную геометрию и заранее известные электрические параметры, а также химсостав. Напряжение (разность потенциалов), изменяющееся в процессе исследования, замеряется платиновым электродом, контактирующим с исследуемым образцом в определенной точке. В ходе эксперимента измеряемая разность потенциалов, по мере развития коррозии, изменяется, и мы можем измерить скорость коррозии всего образца. Для наглядного представления скорости коррозии мы приводим в мм в год.

В исследовании мы оценивали, в первую очередь, влияние качества воды и типа разделительного агента (смазки) на скорость коррозии. На практике существует еще множество дополнительных факторов, влияющих на скорость коррозии:

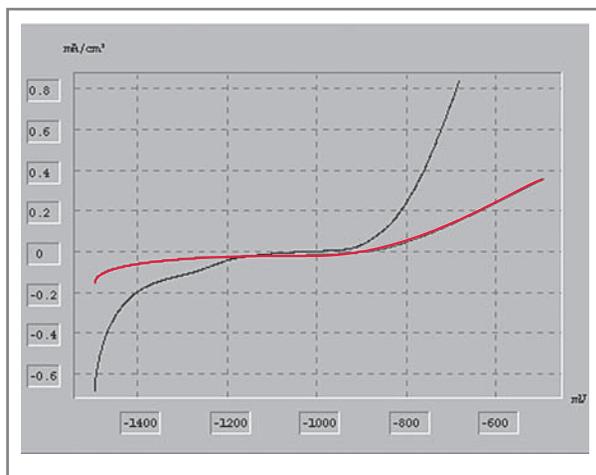
- температура;
- тип ингибитора коррозии, входящего в смазку;
- бактериальное заражение смазки и т. п.

Качество воды

Качество воды играет ключевую роль для развития коррозии. Высокие требования к качеству поверхности отливки, как правило, означают необходимость предварительной подготовки воды, используемой для приготовления рабочего раствора разделительной смазки. Как правило, основной фактор, ухудшающий поверхность отливки, отложение солей кальция на поверхности пресс-формы при использовании неподготовленной жесткой воды.

В основном, указанные трудности обеспечения качества поверхности отливки возникают у предприятий, использующих дешевую воду из скважин. Исследования скважинной воды показывают, как правило, очень высокое содержание солей, что видно из высокой величины параметра жесткости, но при этом в состав солей, обычно, входят хлорид натрия и сульфаты, отрицательно влияющие на коррозионную стойкость материала пресс-формы.

Использование установок для подготовки воды необходимо как для повышения качества отливок, так и для увеличения срока службы пресс-форм. В зависимости от состава предполагаемой к использованию воды, речь может идти как о простом смягчении, так и о полной деионизации.



Современные водорастворимые разделительные смазки могут смешиваться с водой разного качества. Стабильность готовой к применению эмульсии гарантируется при использовании как жесткой воды из скважины, так и полностью деионизированной.

В аспекте коррозии пресс-форм ситуация несколько иная. Постоянное использование декальцинированной или практически деионизированной воды (при фильтрации ионными и/или установками обратного осмоса) может привести к некоторым проблемам из-за того, что иногда полностью очищенная вода негативно влияет на коррозию сплавов, из которых традиционно изготавливают пресс-формы.

Из рисунка видно, что, при одинаковых параметрах, в случае полностью очищенной от солей/минералов воды, скорость коррозии выше, чем при использовании обычной воды (водопроводной воды г. Хейлбронн, Германия, pH: 7,1, 22°dH). В этом случае использование водопроводной воды снижает скорость коррозии. Однако в обоих случаях коррозия будет происходить, если не принять дополнительные защитные меры.

Результаты расчета коррозии при использовании обычной и высокоочищенной воды см. ниже.

	Напряжение, mV	Потери, мм/год
Обычная вода (водопроводная).....	-735,8	0,121
Полностью очищенная вода.....	-632,1	0,277

Использование воды с жесткостью 4...5°dH наиболее эффективно снижает риск возникновения коррозии. Воду с такой жесткостью, к примеру, можно получить, смешивая воду деионизированную и из скважины. При таких жесткости и качестве воды при нормальных условиях работы пресс-формы и приготовления рабочего раствора смазки на пресс-форме практически отсутствуют отложения каль-

ция. Однако состав воды может значительно изменяться с течением времени, оставаясь в пределах стандартов, принятых для питьевой воды. Тип и количество солей, содержащихся в воде, серьезно влияют на скорость коррозии пресс-формы. Вода, содержащая соли галогенидов (хлорид натрия) и/или сульфаты, значительно ускоряет процесс коррозии.

Сравнительные характеристики воды из озера Констанс, Германия (I) (8,9°dH, pH=7,4) и воды с добавлением хлорида натрия (II) в количестве 0,01 моль/л, относительно 0,58 г/л (колебание содержания хлорида натрия, характерное для питьевой воды) приведены ниже.

	Напряжение, mV	Потери, мм/год
I.....	-372,8	0,132
II.....	-433,3	0,385

Сравнение показывает значительное увеличение тенденции к коррозии и более высокой скорости ее протекания при использовании воды даже с небольшим повышением концентрации NaCl. В дополнение к упомянутым параметрам, другие свойства воды, такие, как pH, естественно также играют свою роль. Уровень pH ≤ 6, обычный для предприятий, использующих ионную очистку воды, обычно увеличивает скорость коррозии.

Сравнительные характеристики рабочих растворов, приготовленных в пропорции 1/50 из концентрата одной смазки, приведены ниже. Первый раствор (А) приготовлен на обычной водопроводной воде, второй (Б) — на воде, имеющей pH=5,5.

	Напряжение, mV	Потери, мм/год
А.....	-51,3	0,005
Б.....	-176,4	0,035

Анализ приведенных данных показывает, что обе смазки обеспечивают хорошую защиту от коррозии, но смазка, приготовленная на воде меньшей кислотности (то есть стандартная водопроводная вода), имеет тенденцию к уменьшению скорости коррозии.

Разделительные смазки

На коррозию пресс-формы большое влияние оказывает тип и состав разделительной смазки. Смазки на минеральных маслах минимально воздействуют на скорость коррозии. Однако и в этом случае может наблюдаться коррозия как результат воздействия остатков смазки или продуктов разложения поверхностных активных добавок, таких, как углекислота. Смазки на основе растительных

масел, соответственно, обладают большей способностью провоцировать коррозию, так как в продуктах их разложения кислот больше. *Добавление в неводорастворимые, готовые к применению смазки антиокислительных компонентов может предотвратить, либо значительно замедлить образование соединений, способствующих коррозии.*

Больше затруднений возникает при использовании водорастворимых продуктов. Вследствие большого пространства продуктов с высокой степенью разведения вопрос коррозии пресс-форм выходит на первое место. Если мы рассмотрим пропорцию эффективных веществ в рабочем растворе смазки при степени разведения 1/100, мы увидим, что содержание воды (> 99%) в такой смазке играет важнейшую роль в коррозии пресс-форм. Использование воды ненадлежащего качества делает невозможным в долгосрочной перспективе получение положительного эффекта от антикоррозионных присадок, входящих в состав современных разделительных смазок. В этом случае на первый план выходит подготовка воды в соответствии с требованиями, приведенными выше.

Сравнение воздействия на скорость коррозии между *традиционной смазкой* (ТС), присутствующей на рынке многие годы, и *новой смазкой* (НС), специально разработанной для повышенных степеней разбавления при стандартном использовании, приведено **ниже**.

	Напряжение, мV	Потери, мм/год
ТС.....	-234	0,054
НС.....	-102,3	0,007

Приведенные данные показывают, что скорость коррозии в случае смазки нового типа заметно ниже. Это означает, что *современные смазки более эффективны для подавления процесса коррозии даже при условии невысокого качества воды, по сравнению с традиционными.*

Окислители оказывают мощный эффект на процесс коррозии, в зависимости от их содержания в смазке. Многие компании – производители смазок для ЛПД перекись водорода используют как консервант и биоцид. Важнейший компонент разделительной водорастворимой смазки – перекись водорода, эффективная для уничтожения бактерий, разлагающих эмульгатор, – очень проста в применении и поэтому широко применяется как биоцидная добавка многими производителями эмульсий из-за ее цены, высокой эффективности и простоты в использовании. Это вещество также резко увеличивает скорость коррозии.

Сравнительные характеристики водорастворимой смазки (степень разведения 1/50), в одну из которых добавлена, в качестве биоцида, перекись водорода в количестве 0,5 г/л, приведены **ниже**.

	Напряжение, мV	Потери, мм/год
Смазка:		
с H ₂ O ₂	-102,3	0,007
без H ₂ O ₂	-105,1	0,173

Из приведенных данных следует, что смазка, содержащая перекись водорода, способствует увеличению скорости коррозии намного больше, чем смазка без перекиси водорода.

Выводы

Один из главных факторов, определяющих возникновение и протекание коррозии пресс-форм при использовании водорастворимых смазок, – *качество воды*. Исследования показали, что вода, прошедшая глубокую очистку (с минимальной кислотностью и жесткостью, что, как правило, получают ионными и/или осмотическими фильтрами) на практике способствует коррозии пресс-формы более, чем вода с жесткостью 4...5°dH.

Важный фактор – *кислотность воды*, а также биоцидные компоненты, присутствующие в смазке. Распространенное мнение о том, что смазки на основе масел не влияют на коррозию пресс-форм, не корректно, так как в большинстве случаев не учитывается образование в процессе их терморазложения продуктов, инициирующих процесс коррозии.

Современные водорастворимые смазки, при правильном их использовании, не оказывают существенного влияния на скорость коррозии, а при сравнении с традиционными смазками, уменьшают ее. Современные водорастворимые смазки обеспечивают технологический разделительный эффект, сравнимый с применением смазок на основе масел, обладая, при этом, рядом неоспоримых преимуществ. В первую очередь, это:

- эффективное охлаждение пресс-формы;
- повышенная производительность процесса литья;
- снижение затрат на профилактику и ремонт пресс-форм;
- стабильно высокое качество поверхности отливок.

При этом необходимо уделять повышенное внимание выбору поставщика смазок, так как присутствие некоторых компонентов (указанный пример перекиси водорода) в смазках отдельных производителей может негативно влиять на коррозионную стойкость формы.

Примечание. Автор приносит благодарность ведущему специалисту по литью под давлением компании «Политег-Мет» (Россия) Р.Ю. Егорову за консультации и замечания при подготовке статьи к печати.