

**О ПОСЛЕДСТВИЯХ ПОПАДАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА
МЕЛКИЕ ДЕТАЛИ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СПЛАВОВ**

АО «Плутон», 105120, Россия, г. Москва, ул. Нижняя Сыромятническая, д. 11.

П.А. Головкин, к.т.н. p.golovkin@pluton.msk.ru; тел.: (495) 730-36-19

**ON THE EFFECTS OF CERTAIN CONTAMINANTS ON SMALL PARTS MADE OF
CORROSION-RESISTANT ALLOYS**

P.A. Golovkin, Ph.D. in Engineering Science

Pluton JSC, 105120, Russia, Moscow, Nizhnyaya Syromyatnicheskaya st.

p.golovkin@pluton.msk.ru; phone: (495) 730-36-19

Аннотация

В работе раскрывается опасность попадания загрязнений в виде строительной пыли на поверхность мелких деталей из сплавов типа монель и коррозионностойких сталей. Показано, что мельчайшая цементная пыль при попадании на поверхность изготовленных даже из коррозионностойких сталей и сплавов деталей при определенных условиях может вызывать их коррозионное поражение.

С помощью растрового электронного микроскопа исследована микроструктура образцов до и после нанесения цементной пыли, проведено картирование распределения по поверхности образцов загрязнений с их разделением на химические элементы. Показано, что ввиду существенной сложности очистки мелких тонкостенных деталей электровакуумных приборов от загрязнений без опасности их повреждения, целесообразна организация проведения работ по изготовлению таких деталей, включая заготовительные и штамповочные операции, в чистых помещениях с требованиями к пылевому загрязнению по ГОСТ Р ИСО 14644-1, определяющего требования к чистым помещениям и связанным с ними средам.

Abstract

The paper reveals the danger of ingress of contaminants in the form of construction dust on the surface of small parts made of "monel" type alloys and corrosion-resistant steels. It is shown, that the smallest cement dust when getting on the surface of parts made even of corrosion-resistant steels and alloys under certain conditions can cause their corrosion damage. Using scanning electron microscope the microstructure of samples before and after application of cement dust is considered, mapping of distribution of contaminants on the surface of samples with their separation into chemical elements is carried out.

It is shown that in view of the considerable complexity of cleaning small thin-walled parts of electrovacuum devices from contaminants without danger of their damage, it is reasonable to organise works on manufacturing of such parts, including blanking and stamping operations, in clean rooms with requirements to dust contamination according to the state standard of the Russian Federation of the international standardisation system (ISO) number 14644-1, defining requirements to clean rooms and related environments.

Ключевые слова: мелкие тонкостенные детали, коррозионностойкие сплавы, пылевое загрязнение, ультразвуковая очистка, электродный потенциал, анодный процесс, коррозионное поражение.

Key words: small thin-walled parts, corrosion-resistant alloys, dust contamination, ultrasonic cleaning, electrode potential, anode process, corrosion damage.

Особенности изготовления и очистки тонкостенных мелких деталей

В настоящей статье рассмотрены особенности изготовления типовых тонкостенных деталей, наибольший габаритный размер которых не превышает 10 мм, а толщина – несколько десятых долей мм, получаемых из коррозионностойкого сплава вакуумной плавки НММЦ 38-2В типа монель [1], и коррозионностойкой стали 03X18H12 [2] типа «чашечка» и «тарелочка» соответственно. Такие детали из указанных материалов являются типовыми, входят в частности, в состав конструкций различных электровакуумных приборов (далее – ЭВП) [3]. Конструктивные особенности тонкостенных и мелких деталей в вакуумном приборостроении накладывает существенные ограничения на технологические решения, которые могут быть использованы при их изготовлении.

Так, номинальная толщина монелевой ленты, из которой изготавливается чашечка, составляет 0,5 мм, а толщина в самой детали в ходе штамповки и механической обработки становится ещё меньше. Это сильно затрудняет очистку заготовок и готовых деталей от технологических и случайных поверхностных загрязнений, особенно во внутренних их полостях, поскольку не позволяет использовать галтовку или травление. Что же касается детали типа тарелочка из стали 03X18H12, то номинальная толщина применяемой для её изготовления ленты составляет и вовсе 0,2 мм, делая механические способы очистки заготовок и деталей неприменимыми, и выводя травление как средство очистки также лишь в теоретически возможные способы. Поэтому едва ли не единственным пригодным способом снятия с поверхности таких деталей загрязнений является ультразвуковая очистка, далее – УЗО.

Применяемые при УЗО металлических деталей водные растворы или хлорорганические жидкости, такие как регенированный перхлорэтилен C_2Cl_4 или трихлорэтилен C_2HCl_3 , согласно определяющих их свойства и назначение ГОСТ Р 57835 и ГОСТ 9976 соответственно [4, 5], предназначены в основном для снятия с металлических заготовок и деталей загрязнений в виде жиров, смол и масел, попадающих на них обычно в виде отпечатков пальцев и технологических смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). В то же время, эти хлорорганические бесцветные прозрачные летучие жидкости [4, 5], не предназначены для удаления пылевых и иных загрязнений, кроме выше указанных. Эти обстоятельства предъявляют повышенные требования к чистоте производственных помещений, где производится их обработка, что в привычном представлении слабо связано с привычным образом штамповочных участков большинства предприятий, как правило, входящих в состав их заготовительного производства. Обычно такие участки не находятся в чистых помещениях, отвечающих требованиям ГОСТ Р ИСО 14644-1 [6], и уличный воздух может свободно попадать туда, привнося, например, пыль с дорог и соседних строок. Пример того, что может произойти при попадании некоторых видов загрязнений на поверхность описанных деталей, причины и ход развивающихся нежелательных явлений будут показаны ниже.

Природа образования коррозионных повреждений на поверхности деталей.

В каждой окислительно-восстановительной реакции участвуют две пары: окислитель и его восстановленная форма, а также восстановитель и его окисленная форма. Мерой окислительно-восстановительной способности такой пары является её окислительно-восстановительный потенциал, также называемый электродным [7]. Электродный потенциал возникает при погружении металла (Me) в водный, либо иной раствор его соли, содержащий гидратированные ионы по схеме $[Me(OH)]_{n+2m}$ [7]. Металл приобретает отрицательный заряд, а приповерхностный слой раствора, обогащенный ионами металла, – положительный, и на границе раздела металла и раствора, как в конденсаторе, создается двойной электрический слой. Стандартные электродные потенциалы некоторых веществ – основных составляющих сплавов НММц 38-2В и 03Х18Н12 при 298 К относительно стандартного водородного потенциала (H_2), принятого равным 0, приведены в таблице 1 [8].

Ультразвуковые колебания многократно повышают эффективность очистки, но при этом и ускоряют развитие коррозионных повреждений ввиду анодного эффекта,

усиливающегося катализаторами загрязнений с большим отличием электродного потенциала от такового показателя материала деталей. Образовавшиеся на поверхности деталей повреждения показаны на рисунках 1 и 2.

Таблица 1.

Количественное содержание и стандартные электродные потенциалы основных по массе компонентов сплавов НММц 38-2В и 03Х18Н12

Сплав	Основные по массе элементы сплава и их свойства			
	Ni	Cu	Mn	
НММц 38-2В	Основа	36...39	1,4...2,2	
Содержание элемента, % масс	Основа	36...39	1,4...2,2	
Стандартный электродный потенциал, $E^0_{\text{Мен+/Ме}}$, вольт	-0,234	+0,34	-1,192	
Усреднённый электродный потенциал, $E^0_{\text{Мен+/Ме}}$, вольт	-0,1048			
03Х18Н12	Fe	Cr	Ni	Mn
Содержание элемента, % масс	Основа	17...19	11,5...13,0	$\leq 0,4$
Стандартный электродный потенциал, $E^0_{\text{Мен+/Ме}}$, вольт	-0,441	-0,852	-0,234	-1,192
Усреднённый электродный потенциал, $E^0_{\text{Мен+/Ме}}$, вольт	-0,412			



Рисунок 1. Повреждения на деталях из сплава НММц 38-2В в местах попадания строительной пыли после УЗО, 16^х.

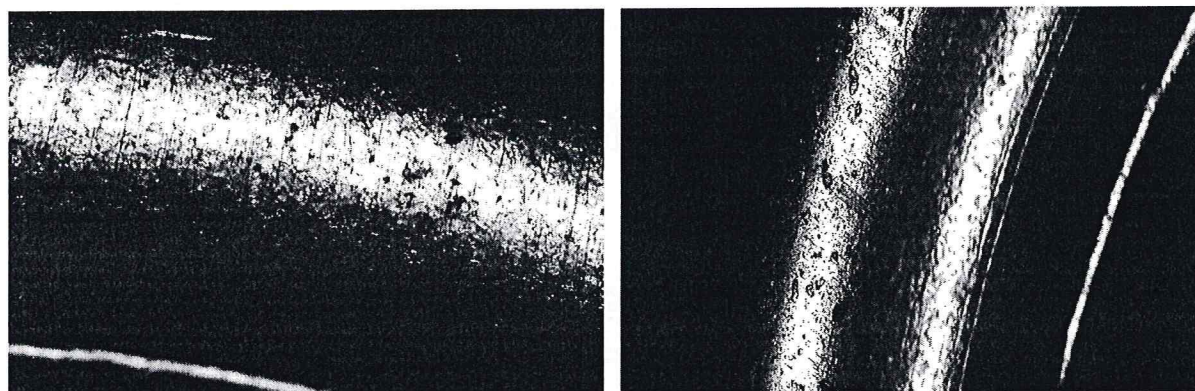


Рисунок 2. Повреждения на деталях из стали 03Х18Н12 в местах попадания строительной пыли после УЗО, 16^х.

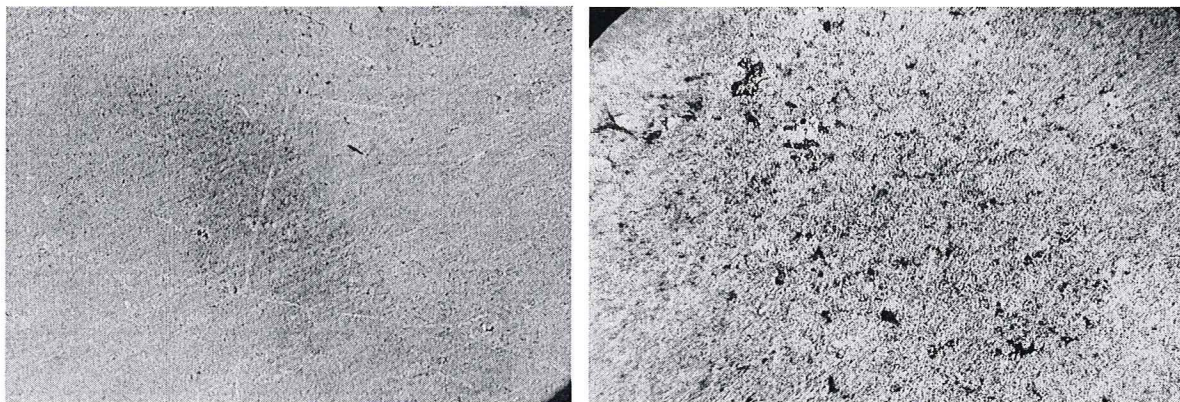


Рисунок 3. Поверхность исходной ленты из сплава НММЦ 38-2В (слева) и её повреждение после УЗО нанесённой на неё строительной пыли (справа), 16^х.

На рисунке 3 показан вид поверхности исходной ленты из сплава НММЦ 38-2В, и лента, поражённая дефектами, образовавшимися после попытки её ультразвуковой отмывки после нанесения на неё строительной пыли.

Далее, на рисунке 4 показаны питтинговые коррозионные повреждения, характерные для пассивирующихся металлах и сплавах, и рядом с электронной фотографией – полученные методом электрозондового микроанализа [9] распределения по поверхности привнесённых примесей на основе оксидов алюминия и магния. Сопоставление фотографий показывает наличие на поверхностях растратов частиц загрязнений, которые остались на ней уже после всех пройденных деталями операций.

Близкие по форме к полусферическим коррозионным поражениям с гладкой поверхностью, их можно причислить к так называемым полированным питтингам, образующимся по близкому к электрополировке механизму, слабо зависящему от структуры сплава [10]. Такие анодные процессы на поверхности погружённых в раствор деталей могут привести к развитию на их поверхностях коррозионных повреждений, которые, с учётом их малой толщины, могут привести к потере вакуумной плотности готового ЭВП, в состав которого они входят.

Приведённые данные позволяют предположить, что при УЗО находящиеся на поверхности деталей частички строительной пыли, как окислитель, сместили её электродный потенциал в положительную сторону. В данном случае активирующими ионами при очистке деталей их сплава НММЦ 38-2В, стали ионы Cl^- используемого для отмывки деталей перхлорэтилена C_2Cl_4 , а для деталей из стали 03X18H12 – такие же ионы Cl^- трихлорэтилена C_2HCl_3 .

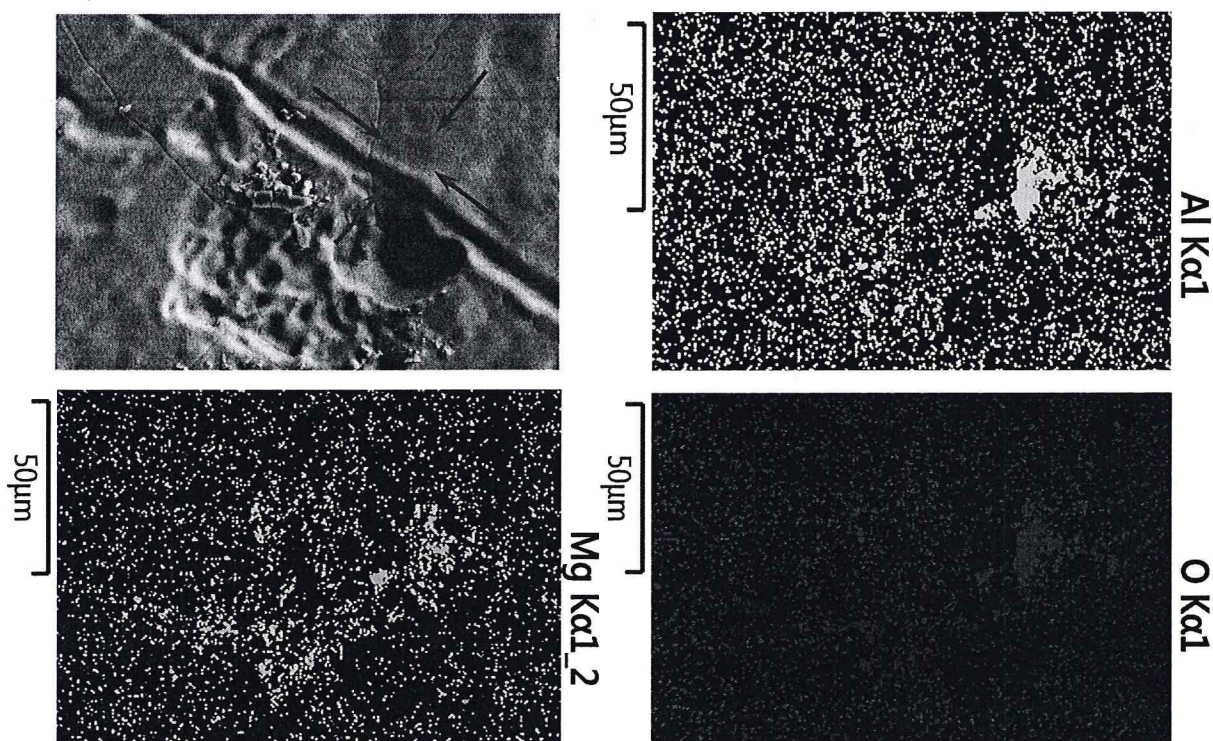


Рисунок 4. Повреждения в местах попадания пыли после УЗО, и химический состав этих частиц, 500[×]. Сохранившиеся частицы показаны стрелками.

В качестве анода выступил моющий хлорорганический раствор, а в качестве катода – заготовка, а катализатором ионного обмена стала строительная пыль, включающая в разных количествах оксиды кремния, магния, кальция, алюминия и железа, а также некоторых других химических элементов [11]. Более электроотрицательные относительно твёрдого раствора металлических сплавов, частицы пыли, образовали с ним разность потенциалов, которая и стала причиной коррозионных повреждений. По сути, произошло электрохимическое растворение металлического материала, как это бывает, например, при электрохимическом шлифовании [12], когда заготовка выступает в качестве анода. В данном случае УЗО облегчила удаление продуктов растворения и ускорила протекающий процесс. В то же время, большая разность потенциалов как одна из основных составляющих адгезии пыли и порошков [13] также обусловила прилипание микрочастиц к поверхности деталей и сложность их удаления при промывке, когда применяющиеся растворы не смогли удалить находящиеся на внутренних поверхностях частицы пыли.

После УЗО и извлечения деталей из ультразвуковой ванны, остатки использованных моющие вещества, удаляются с деталей 30 % водным раствором химически чистой (ХЧ) соляной кислоты HCl, поставляемой по ГОСТ 3118 [14].

Именно на этом шаге, видимо, вместе с остатками хлористой органики, и были удалены с поверхности деталей почти все пылевые загрязнения, ставшие катализатором анодного процесса. Сопоставление представленных на рисунке 4 распределений по поверхности детали из сплава НММц 38-2В остатков загрязнений и фактуры её поверхности показывают, что в показанных стрелками местах их нахождения, растратов от воздействия соляной кислоты нет.

Это означает, что поражения носят именно анодный характер, а не являются следствием чисто химического взаимодействия материала деталей с применяющейся для удаления с них остатков перхлорэтилена, водным раствором азотной кислоты. В то же время, преимущественное нахождение повреждений на внутренней поверхности деталей, указывает на то, что они не являются браком материала, а вызваны наличием загрязнений, ведь в местах вогнутых поверхностей последние удаляются труднее.

В части обеспечения сквозной проверки качества получаемых деталей и изготавливаемых ЭВП в целом, следует отметить, что в определяющем технические требования к металлическим деталям ЭВП, ОСТ 11 010.702 [15], не предусмотрена проверка деталей на отсутствие мелких поверхностных дефектов. Указано лишь, что детали «не должны иметь трещин, расслоения материала, коррозионных поражений, заусенцев и острых кромок, видимых невооружённым глазом», что не даёт формального основания для браковки деталей по наличию мелких повреждений.

Из изложенного следует, что угрозу коррозионного повреждения деталей ЭВП легче предупредить, чем не допустить её развития после того, как их поверхность оказалась загрязнена. А это значит, что штамповку и проведение другой обработки мелких тонкостенных деталей ЭВП следует проводить в чистых помещениях, соответствующих требованиям ГОСТ Р ИСО 14644-1.

Выводы.

1. Малая конструктивная прочность и фактор формы мелких тонкостенных деталей типа чашка и тарелочка ограничивает применение для их очистки от поверхностных загрязнений химических и механических способов.

2. Отрицательный электродный потенциал составляющих строительной пыли делает опасным их осаждение на околонулевой усреднённый потенциал таких сплавов, как НММц 38-2В и 03Х18Н12, поскольку их дальнейшая ультразвуковая очистка может вызвать анодный эффект с образованием на поверхности деталей коррозионных повреждений, которые по своей глубине могут быть сравнимы с толщиной последних.

3. При попадании на поверхность мелких тонкостенных деталей строительной пыли, глубина возникающих при их ультразвуковой очистке повреждений может оказаться сравнима с их толщиной, а потому такие повреждения несут прямую угрозу вакуумной плотности материала деталей, и работоспособности готовых ЭВП.

4. Ввиду выявленной существенной сложности очистки мелких тонкостенных деталей ЭВП от загрязнений без опасности для их вакуумной плотности, целесообразна организация проведения работ по изготовлению таких деталей, включая заготовительные и штамповочные операции, в чистых помещениях с требованиями в них к пылевым загрязнениям в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 14644-1.

5. До момента организации проведения работ по проведению заготовительных и штамповочных операций тонкостенных мелких деталей в соответствующих ГОСТ Р ИСО 14644-1 чистых помещениях, для обеспечения сквозной проверки качества получаемых деталей и изготавливаемых ЭВП в целом, следует проводить проверку таких деталей с применением увеличительных приборов с кратностью не менее 16, хотя действующий ОСТ 11 010.702, и предусматривает только визуальный их контроль.

Список источников

1. Яе0.021.070 ТУ Лента из сплава марки НММц 38-2В вакуумной плавки. Технические условия / –М.: п/я 4315, ОЗТМиТС, 1986. -10 с.; изм.

2. ГОСТ 5632-2014 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки / –М.: Стандартинформ, 2017, 54 с.

3. Технология производства электровакуумных приборов: термовакuumная обработка. Экспериментальное сопровождение технологического процесса / Учебное пособие под ред. И.П. Ли, Ю.В. Панфилова / –М.: издательство МГТУ им. М.Э. Баумана, 2022. -119 с.: ил.

4. ОСТ 11 010.702-82 Детали металлические приборов СВЧ. Технические требования / вступил в действие с 01.01.1983 г. / –М.: ГР № 8256007, 1982, 16 с.

5. ГОСТ Р 57835-2017 Перхлорэтилен регенерированный. Классификация и общие технические требования / –М.: Стандартинформ, 2019, 7 с.

6. ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017 Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 1 Классификация чистоты воздуха по концентрации частиц / –М.: Стандартинформ, 2017, 35 с.

7. М.Г. Иванов, А.В. Нечаев / Свойства металлов / Учебное издание / – Екатеринбург, информационный портал УРФУ, 168 с. <http://www.ustu.ru>
8. Химия / перевод с немецкого к.х.н. В.А. Молочко, С.В. Крынкиной / –М.: Химия, 1989, -648 с.
9. ГОСТ Р ИСО 22309-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше / –М.: Стандартиформ, 2015. -24 с.
10. Р. Ангал / Коррозия и защита от коррозии / - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2014. – 344 с.
11. В.С. Колокольников / Производство цемента / учебное пособие для рабочих / –М.: Высшая школа, 1967, 303 с.; илл.
12. Е.Н. Маслов / Теория шлифования материалов / –М.: Машиностроение, 1974, 332 с.
13. А.Д. Зимон / Адгезия пыли и порошков / изд. 2-е, пер. и доп. / –М.: Химия, 1976. -432 с.
14. ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия / –М.: ИПК Издательство стандартов, 2004, 15 с.
15. ГОСТ 9976-94 Трихлорэтилен технический. Технические условия / –М.: ИПК Издательство стандартов, 2004, 15 с.