

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский государственный профессионально-педагогический университет»

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНА
НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛА В АГРЕССИВНЫХ
СРЕДАХ**

Выпускная квалификационная работа
по направлению подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям)
профилю подготовки Металлургия
специализации Технология и менеджмент в металлургических производствах

Идентификационный код ВКР: 162

Екатеринбург 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
 «Российский государственный профессионально-педагогический
 университет»

Институт Инженерно-педагогического образования
 Кафедра Металлургии, сварочного производства и методики
профессионального обучения

К ЗАЩИТЕ ДОПУСКАЮ:

Зав. Кафедрой МСП

_____ Б.Н. Гузанов

« ____ » _____ 2017г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОТЛИВОК ИЗ ЧУГУНА
 НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛА В АГРЕССИВНЫХ
 СРЕДАХ**

Исполнитель:

студент группы МП-402

(подпись)

Шихалев И.А.

(Ф.И.О.)

Руководитель:

Ученое звание, степень, должность

(подпись)

Харина Г.В. к.х.н доцент

(Ф.И.О., ученая степень, звание)

Руководитель:

Ученое звание, степень, должность

(подпись)

Сапронов В.В ст. преподаватель

(Ф.И.О., ученая степень, звание)

Нормоконтролер:

Ученое звание, степень, должность

(подпись)

Категоренко Ю.И. к.т.н доцент

(Ф.И.О., ученая степень, звание)

Екатеринбург 2017
 44.03.04.162ПЗ

АННОТАЦИЯ

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата				
Разраб.		Шихалев И.А.			Влияние способа изготовления отливок из чугуна на химическую стойкость материала в агрессивных средах	Лит.	Лист	Листов
Провер.		Сапронов В.В					1	1
Реценз.						РГППУ		
Н. Контр.		Категоренко Ю.И						
Утверд.		Гузанов Б.Н.						

Выпускная квалификационная работа выполнена на 82 странице, содержит 30 рисунков, 13 таблиц, 29 источников литературы.

Ключевые слова ЧУГУН, СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ, МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА, ИНГИБИТОРЫ, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ.

Цель работы – Изучение кинетики и механизма коррозии сплавов СЧ20 и ЧХ28 в различных агрессивных средах.

Основные задачи:

1. Провести анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении серого и хромированного чугуна в различных средах;
2. Изготовить отливки серого и хромированного чугуна способом литья в песчаные формы в соответствии с технологическими условиями;
3. Изучить микроструктуру образцов полученных сплавов;
4. Построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов серого и хромированного чугуна и обосновать механизм коррозионного поведения;
5. Изучить влияние химического состава раствора на коррозионное поведение сплавов;
6. Проанализировать продукты коррозии серого и хромированного чугуна в различных средах методами спектрофотометрии;
7. Подобрать ингибиторы коррозии исследуемых сплавов; рассчитать коэффициенты защитного действия.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	8
1.1. Общая характеристика сплавов серого и хромистого чугуна	8
1.2. Процессы коррозии в чугуне	21
1.2.1. Коррозионная стойкость чугуна в водной среде.	26
1.2.2. Коррозионная стойкость чугуна в кислотах	27
1.2.3. Коррозионная стойкость чугуна в щелочах.	28
1.2.4. Влияние хрома на коррозионную стойкость чугуна.	29
1.2.5. Влияние химического состава электролита на коррозионную стойкость чугунов	29
1.3. Ингибиторы коррозии чугуна.....	32
1.3.1. Классификация ингибиторов коррозии.....	33
1.3.2. Ингибиторы коррозии, применяемые для чугуна	34
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	38
2.1. Технология получения чугуна	38
2.2. Методы исследований	42
2.2.1. Подготовка образцов чугуна	42
2.2.2. Гравиметрический метод	44
2.2.3. Приготовление растворов	45
2.2.4. Спектрофотометрический метод определения железа (III) в продуктах коррозии чугуна	46
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	48
3.1. Анализ микроструктуры образцов полученных сплавов	48
3.2. Анализ кинетических зависимостей коррозионного процесса	56

3.3. Ингибирующее влияние серосодержащих ингибиторов	70
3.4. Анализ продуктов коррозии серого и хромированного чугуна	71
4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	78
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	80

					44.03.04 162ПЗ	Лист
						5
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ВВЕДЕНИЕ

Чугун, представляющий собой сплав железа с углеродом и содержащий углерод от 2,14 до 6,67%, является дешевым и распространенным машиностроительным материалом; он обладает хорошими литейными качествами и служит сырьем для выплавки стали. Чугун, легированный хромом, отличается повышенной твердостью, прочностью, износостойкостью. Хромированный чугун применяют для изготовления деталей машин, работающих в различных агрессивных средах. Серый чугун благодаря разнообразию свойств до сих пор является преобладающим литейным сплавом, широко применяемым в различных отраслях промышленности. В химическом машиностроении отливки из чугуна получили также широкое применение.

Среди разнообразных сплавов на основе железа хромированный чугун занимает особое место в связи с его техническими характеристиками: высокой прочностью, износостойкостью, жаростойкостью, твердостью и коррозионной стойкостью в газовых средах, растворах органических и неорганических кислот, щелочей и солей. Однако, несмотря на преимущества хромированного чугуна как литейного материала, он не получил большого распространения, а его коррозионная стойкость изучена недостаточно.

В этой связи цель данной работы заключалась в изучении кинетики и механизма коррозии серого и хромированного чугуна в различных агрессивных средах. Актуальность работы продиктована необходимостью защиты указанных сплавов от коррозионного разрушения при эксплуатации их в различных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– провести анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении серого и хромированного чугуна в различных средах;

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		1

- изготовить отливки серого и хромированного чугуна способом литья в песчаные формы в соответствии с технологическими условиями;
- изучить микроструктуру образцов полученных сплавов;
- построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов серого и хромированного чугуна и обосновать механизм коррозионного поведения;
- изучить влияние химического состава раствора на коррозионное поведение сплавов;
- проанализировать продукты коррозии серого и хромированного чугуна в различных средах методами спектрофотометрии;
- подобрать ингибиторы коррозии исследуемых сплавов; рассчитать коэффициенты защитного действия.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Общая характеристика сплавов серого и хромистого чугуна

Современное машиностроение просто невозможно представить себе без чугуна. Это не металл, а сплав железа с графитом, визуально представляющий собой как бы пористую металлическую губку. Поры этого сплава заполнены графитом - веществом неметаллического происхождения. Чугун плохо работает на разрыв и в силу этого является довольно хрупким материалом. Достаточно ударить по чугунной болванке тяжелым предметом, и она разлетится на куски.

Сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14 % С называются чугунами. В отличие от стали чугуны имеют более высокое содержание углерода, заканчивают кристаллизацию с образованием эвтектики, обладают низкой способностью к пластической деформации и высокими литейными свойствами. Стоимость чугунов ниже стоимости стали.

Чугуны выплавляют в доменных печах, вагранках и электропечах. Выплавляемые в доменных печах чугуны бывают передельными, специальными (ферросплавы) и литейными. Передельные и специальные чугуны используют для последующей выплавки стали и чугуна. В вагранках и электропечах переплавляют литейные чугуны. Около 20 % всего выплавляемого чугуна используют для изготовления литья. В литейном чугуне обычно содержится не более 4,0 % С. Кроме углерода обязательно присутствуют в примеси S, P, Mn, Si, причем в значительно большем количестве, чем в углеродистой стали.

Углерод в чугуне может находиться в виде цементита или графита или одновременно в виде цементита и графита. Цементит придает излому специфический светлый блеск, поэтому чугун, в котором весь углерод находится в виде цемента, называют белым. Графит придает излому серый

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

цвет, поэтому его называют серым чугуном. В зависимости от формы графита и условий его образования различают следующие группы чугунов: *серый, высокопрочный с шаровидным графитом и ковкий чугун с хлопьевидным графитом* являются разновидностью серых, но из-за повышенных механических свойств их выделяют в особые группы.

Белыми называются чугуны, в которых весь углерод находится в связанном состоянии в виде цементита. Белые чугуны подразделяют на доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. Из-за большого количества цементита они твердые (450 - 550 НВ), хрупкие и для изготовления деталей машин не используются. Ограниченное применение имеют отбеленные чугуны - отливки из серого чугуна со слоем белого чугуна в виде твердой корки на поверхности. Из них изготавливают прокатные валки, лемехи плугов, тормозные колодки и другие детали, работающие в условиях износа.

В промышленности широко применяют *серые, высокопрочные и ковкие* чугуны, в которых весь углерод или часть его находится в виде графита. Графит обеспечивает пониженную твердость, хорошую обрабатываемость резанием, а также высокие антифрикционные свойства вследствие низкого коэффициента трения. Вместе с тем включения графита снижают прочность и пластичность, так как нарушают сплошность металлической основы сплава.

Серые, высокопрочные и ковкие чугуны различаются условиями образования графитных включений и их формой, что отражается на механических свойствах отливок.

Серый чугун

Самостоятельным видом этого материала является чугун серый, представляющий собой сплав железа с углеродом, в котором невооруженным глазом видны включения пластинчатого, волокнистого и крабовидного

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

характера. Свое название серый чугун получил благодаря серому цвету излома чугунов с аустенитно-графитовой эвтектикой [2, с. 123].

Серый чугун представлен целой группой марок, среди которых можно выделить высокопрочный чугун, в состав которого входит графит глобулярной формы. Данная разновидность серого чугуна создается с помощью модификации его магнием, церием и рядом других элементов.

Основа чугуна зависит от нескольких факторов и, в частности, от скорости охлаждения после окончания отвердевания, размера детали и пр. В зависимости от этого чугун принимает *перлитную металлическую, ферритно-перлитную* или чисто *ферритную основу*. Чем выше скорость охлаждения, тем большей оказывается процентное содержание перлита и тем выше прочность чугуна. Однако прочность в этом случае обратно пропорциональна пластичности. Серый чугун имеет широкую область применения, и в каждом конкретном случае выбирается именно та марка, которая оптимально соответствует поставленным задачам.

Металлическая основа серого чугуна является основополагающим фактором возникновения у него тех или иных механических характеристик. Перлитная основа так или иначе влияет на износостойкость и прочность чугуна. Во времена СССР марки серых чугунов определялись государственными стандартами, и данная маркировка действует по сей день. Согласно ГОСТ 1412-85 [24], применяется буквенно-числовое обозначение марок серого чугуна. СЧ - постоянное для всех *серых чугунов* сочетание букв; цифры же указывают на наименьший предел прочности при растяжении. Цифрами до 10 маркируются *ферритные чугуны*; от 10 до 18 – *ферритно-перлитные*; свыше 25 – *перлитные*. Следует отметить, что 4/5 всего производства чугуна занимает именно чугун серый с пластинчатым графитом. [3, с. 39-45]

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

Свойства серого чугуна

Свойства данного материала обеспечили ему широкое применение в машиностроении. Кристаллизуется он при довольно низких температурах, дает малую усадку, в жидком состоянии сохраняет высокую текучесть. Его литейные свойства оцениваются как высокие. Серый чугун служит основным материалом для цилиндров и поршней самых разных механизмов, станин станков и пр. Склонность данного вида чугуна к растрескиванию при сварке обуславливает необходимость проявления особой осторожности при работе с заготовками. Отбеливание чугуна, используемое во время сварки, делает его более твердым, но исключает всякую возможность его механической обработки.

Процесс образования графита, в частности в чугунах, получил название *графитизация*. Этот процесс имеет место в сплавах, в которых углерод содержится в виде нестойких карбидов (химических соединений углерода с металлами). *Графитизация* чугуна напрямую связана с наличием в нем следующих основных элементов – *Fe, C, Si* и постоянных примесей – *Mn, P* и *S*. Содержание этих элементов в серых чугунах колеблется в следующих пределах, %: 2,2-3,7 *C*; 1-3 *Si*, 0,2 - 1,1 *Mn*; 0,02 - 0,3 *P* и 0,02 - 0,15 *S*. В небольших количествах в обычных серых чугунах могут содержаться *Cr, Ni* и *Si*, которые попадают из руды. Почти все эти элементы влияют на условия графитизации, количество графитных включений, структуру металлической основы и, как следствие, свойства чугунов. [1, с. 40-43]

Чем выше процент содержания углерода в сером чугуне, тем он менее прочен, тверд и упруг. С другой стороны, углерод способствует повышению таких его свойств, как *циклическая вязкость* и *пластичность*. Иными словами, достижение определенных показателей прочности уменьшает его литейные свойства. Оптимальный процент вхождения углерода в состав серого чугуна составляет 2,4-4,2%.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

Кремний оказывает точно такое же влияние на процесс графитизации, как и углерод. Но при этом он способен кардинальным образом изменять механические свойства серого чугуна, т. к. образует твердое соединение с ферритом и повышает его твердость, уменьшает вязкость.

Совокупный эффект кремния позволяет варьировать механические характеристики серого чугуна, и увеличение его концентрации в сплаве приводит к росту графитовых включений и объема феррита. При этом уменьшаются показатели прочности чугуна и его пластичность (из-за образования *силикоферрита*). Что же касается твердости – по мере увеличения процента вхождения кремния она вначале понижается, затем снова возрастает благодаря образованию силикоферрита. Как правило, способность кремния и углерода изменять механические характеристики чугуна рассматривают совместно, и с этой целью принимают во внимание их суммарное содержание. В процессе более точных расчетов определяют так называемый углеродный эквивалент.

Марганец имеет обыкновение замедлять графитизацию, легировать феррит, размельчать перлит и способствовать появлению свободных карбидов. При взаимодействии с серой этот элемент нивелирует ее вредное воздействие. Именно по этой причине процентное содержание марганца в сером чугуне бывает продиктовано содержанием серы. Малосернистые чугуны, соответственно, содержат меньший процент марганца.

Роль *фосфора* заключается в том, чтобы легировать феррит, облегчать размельчение зерна и образовывать включения фосфидной эвтектики. Чем больше фосфора содержится в сером чугуне, тем более твердым и износостойким он оказывается.

Повышение содержания *хрома* в чугунных отливках приводит к росту их твердости и прочности, однако наиболее явно этот процесс прослеживается у модифицированного чугуна. Способность хрома замедлять графитизацию делает его карбидообразующим элементом. Тонкие сечения

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

при увеличении вхождения хрома демонстрируют более явное увеличение твердости, нежели толстые.

Никель способен нивелировать механические характеристики чугунных отливок различной толщины. В случаях, когда процентное содержание никеля в сером чугуне превышает 3%, отливки демонстрируют одинаковые показатели прочности при толщине стенок в диапазоне 22-88 мм. С увеличением вхождения никеля на 1% показатели твердости серого чугуна растут примерно на 10 НВ. Одновременно растет способность чугуна противостоять коррозии и агрессивным щелочным средам. Важно и то, что никель способствует улучшению обрабатываемости серого чугуна и его герметичности (благодаря ему графит обретает благоприятную форму с одновременным уменьшением величины зерен).

Молибден замедляет графитизацию и считается активным карбидообразующим веществом, приводит к увеличению твердости и прочности серого чугуна. Каждый дополнительный процент молибдена увеличивает прочность на 1 кГ/мм². Характерно, что при этом ударная вязкость не снижается, а наоборот, возрастает. При высоких температурах молибден укрепляет прочность чугуна, и наиболее эффективного результата можно достичь при вхождении 1,9% Мо. Более высокая его концентрация приводит к образованию ледебурита и снижению прочности. Молибден делает чугун более износостойким.

Двойное действие *меди*, оказываемое на чугун, заключается в ускорении графитизации и образовании перлита. Чем выше процент содержания меди в сплаве, тем меньше усадка и выше жидкотекучесть серого чугуна. С увеличением введения меди растут и его модуль упругости, твердость и прочность.

Медистый чугун лучше поддается обработке, нежели нелегированный. Если добавить медь к чугуну, легированному молибденом, ванадием, хромом, он станет менее твердым и не столь хрупким. Благодаря меди

происходит образование тонкопластинчатого перлита, а стойкость медистого чугуна к коррозии увеличивается. На показатели прочности на растяжение и твердости существенное влияние оказывает эвтектичность - показатель, определяющий количество графита в структуре чугуна с учетом содержания в нем С, Si, P, Mn и S.

Такой элемент как *олово* способен повышать прочность, твердость и модуль упругости чугуна при содержании его в сплаве до 0,1%. Одновременно с этим растет склонность серого чугуна к отбелу. Для того, чтобы избежать подобной ситуации, содержание олова устанавливают на уровне 0,05-0,08%. При выборе между двумя легирующими элементами - оловом и хромом - рекомендуется использовать олово, которое сообщает чугуну равномерные показатели твердости по различным сечениям и уменьшение образования окалины.

Сурьма, как и олово, противодействует образованию свободного феррита, но выполняет свою роль более эффективно при содержании Sb в количестве 0,015%. При этом меньшая концентрация элемента (0,03-0,08%) способствует хорошему легированию серого чугуна. Прочность чугуна увеличивается вплоть до достижения перлитной структуры, если сурьма содержится в чугуне в концентрации до 0,1%. Однако, дальнейшее повышение концентрации сурьмы приводит к снижению прочности, т.к. этот элемент оказывает влияние на процессы кристаллизации металлической основы, но не распределяет графитовые включения и не влияет на форму. При легировании сурьмой показатель ударной вязкости снижается. Также повышение процентного содержания сурьмы уменьшает чувствительность серого чугуна к толщине стенки.

Бор, в малых добавках к чугуну, оказывает на него графитизирующее воздействие, увеличивает ударную вязкость и стрелу прогиба. Более высокая концентрация этого элемента приводит к снижению вязко-пластичных свойств и увеличению прочности.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

Подобрав оптимальное соотношение бора и кремния, можно добиться равномерного распределения цементитной сетки на базе перлита, в широком диапазоне толщин стенок и эвтектичности серого чугуна. Возможно добиться твердости чугуна на уровне 260 НВ, регулируя концентрацию вводимого бора. Примерно такое же действие на характеристики серого чугуна оказывают добавки бора с алюминием. Промышленное значение легирования чугуна бором заключается в возможности сообщения ему высоких показателей износостойкости без потери обрабатываемости.

На практике обычно применяют комплексное легирование, когда в серый чугун вводится не один, а сразу несколько различных элементов. [4, с. 150-156]

Хромистый чугун

Хром является одним из основных легирующих элементов коррозионно-стойких сплавов. Химическая стойкость сплавов, легированных хромом, основана на их пассивировании, причем из легирующих элементов хром легче всего обуславливает возникновение стойкого пассивного состояния в нейтральных и кислых средах, т.е. сообщает сплаву *кислотостойкие* свойства.

Хромистые чугуны обладают высокой *прочностью* при высоких температурах. Такие чугуны целесообразно применять в тех случаях, когда нежелательна пластическая деформация при высоких температурах. Испытания хромистых чугунов при повышенных температурах показывают, что кратковременная и длительная прочность почти не изменяется до 500°C.

Хром способствует также появлению защитных пленок, которые приостанавливают диффузионные процессы при высоких температурах, т.е. может сообщать сплавам высокую *жаропрочность*. При постоянном содержании хрома твердость сплавов возрастает с повышением содержания углерода. Добавление азота увеличивает предел прочности при растяжении.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

Наступление пассивности у сплава характеризуется появлением положительного потенциала. Электрохимический потенциал может меняться в зависимости от характера агрессивной среды. Так как механизм защиты железохромистых сплавов от коррозии состоит в образовании оксидной пленки, то при сильно окисляющих реагентах пассивность наступает при меньшем содержании хрома и, наоборот, при слабо окисляющих химических реагентах пассивность наступает при большем содержании хрома.

Хром, находясь в железоуглеродистом сплаве, частично входит в *твердый раствор* и образует с углеродом *карбиды*. При высоком содержании в сплаве углерода, кроме сложных карбидов, возможно образование чисто хромистых карбидов, потенциал которых отличается от потенциала твердого раствора, что способствует возникновению микропар и разрушению чугуна. Следовательно, свойства хромистых сплавов во многом определяются не только количеством хрома, но и содержанием в них углерода. Согласно данным *К. П. Ващенко* и *К. Роеша* [1, с. 62], при увеличении содержания углерода кислотостойкость сплавов ухудшается (рис. 1). Для сохранения кислотостойкости необходимо повышать содержание хрома в сплаве.

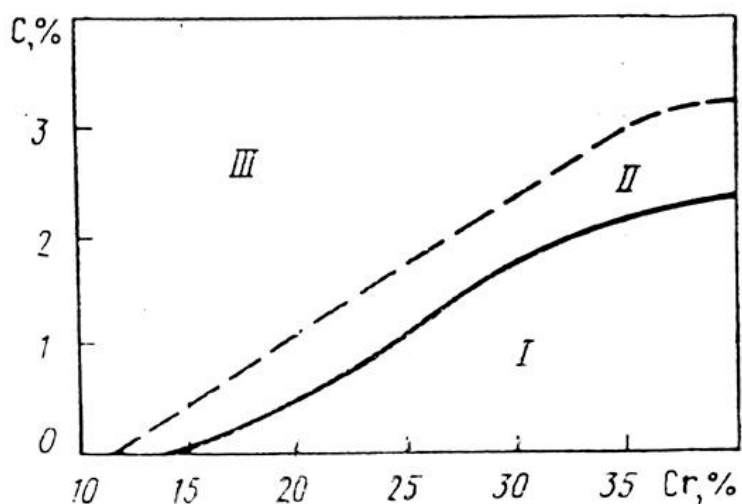


Рисунок 1 - Влияние хрома и углерода на химическую стойкость [1]

Помимо химической стойкости, увеличение содержания хрома и углерода в чугуне сказывается и на других свойствах. Повышенное содержание хрома увеличивает *твердость* сплава за счет большего

упрочнения твердого раствора хрома и ухудшает обрабатываемость резанием, особенно при содержании углерода более 1,5%, и, наоборот, снижение содержания углерода приводит к улучшению обрабатываемости. Повышение содержания углерода при одинаковой концентрации хрома вызывает ухудшение механических свойств чугуна вследствие увеличения количества карбидной фазы.

Таблица 1 - Химический состав хромистых чугунов [25]

Марка сплава	C	Cr	Si	Mn	P	S
					Не более	
ЧХ28	0,5 - 1,6	25 - 30	0,5 - 1,5	до 1	0,1	0,08

Как видно из таблицы 1, высокохромистый чугун марки, ЧХ28, имеют содержание хрома в пределах 26 – 30 %. При таком его количестве в чугуне наряду с карбидами хрома образуется хромистый феррит с содержанием не менее 13 % Cr. Электрохимический потенциал такого феррита близок к электрохимическому потенциалу карбидов хрома и является причиной высокой коррозионной стойкости в агрессивных средах. [1, с. 61-64]

Дополнительное легирование *кремнием* охрупчивает чугун, но в тот же момент повышает коррозионную стойкость в концентрированных азотной и фосфористой кислотах.

Высокохромистые чугуны имеют повышенную стойкость к коррозионному разрушению в кислородоокисляющих средах, в *азотной, фосфористой, серной кислотах*, в растворах *органических кислот, щелочей, солей*, в морской и родниковой воде. При взаимодействии с разбавленной серной кислотой (водородовыделяющая кислая среда) стойкость их значительно ниже.

Сплав ЧХ28 обладает высокой стойкостью в растворах кислот (*HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl*, уксусной, молочной), щелочей, солей (*азотнокислого алюминия, сульфата алюминия, хлорной извести, хлорного железа*,

селитры), в газах, содержащих серу или SO_2 ; жаростойкость до 1100-1150 °C; высокое сопротивление абразивному износу. Из такого материала изготавливают детали, работающие при небольших механических нагрузках в среде SO_2 , SO_3 , в щелочах высокой концентрации, азотной кислоте, растворах и сплавах солей до 10000 °C. Так же изготавливают детали центробежных насосов, печная арматура, роторы для цементации, сопла горелок; детали, подверженные абразивному износу; детали пищевой аппаратуры, проводковые детали мелкосортных станков.

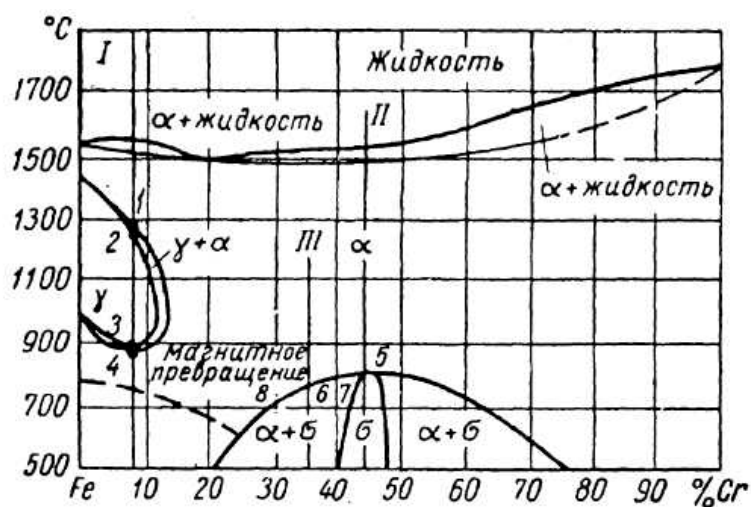


Рисунок 2 - Диаграмма состояния системы железо-хром (Fe-Cr) [1]

Хромистые чугуны по своей структуре относятся к классу *белых чугунов*. Характерной особенностью является наличие эвтектики *ледебурита*. Сплав чувствителен к перегреву в жидком состоянии.

Диаграмма состояния железо-хром приведена на рис.2. Железо с хромом образует непрерывный ряд твердых растворов и интерметаллические соединения FeCr. С углеродом хром образует ряд карбидов. Чем выше содержание углерода в чугуне, тем больше образуется карбидов хрома, но в результате ухудшается коррозионная стойкость металла. Меньшее содержание углерода обеспечивает лучшую структуру металла. Подбором соответствующей суммы хрома и углерода можно регулировать строение литого сплава и его обрабатываемость. При большом содержании углерода в сплаве появляются структурно *свободные карбиды*. Выделение хрупкой

структурной составляющей FeCr наблюдается в низкоуглеродистых сплавах при 30% Cr. При охлаждении аустенит распадается на феррит и карбид.

В структуре металла можно обнаружить несколько фаз. Иногда наблюдается неравномерное распределение карбида. Карбидные гнезда способствуют ухудшению обрабатываемости сплавов, а так же вызывают местные очаги коррозии. [1, с. 65-68].

Свойства хромированного чугуна

Температура плавления сплавов колеблется от 1350 до 1450⁰ С. Температура плавления зависит от содержания углерода в сплаве. Чем выше содержание углерода, тем ниже температура ликвидуса. С увеличением содержания углерода понижается температура плавления и увеличивается относительное количество легкоплавкой эвтектики (см. табл. 2)

Таблица 2 - Зависимость температуры плавления от содержания хрома и углерода в сплаве [1, с. 66]

Содержание хрома в %	26	33	35
Содержание углерода в %	0,77	1,5	2,0
Температура плавления в ⁰ С	1450	1400	1350

При выплавке металла на поверхности расплава образуется пленка оксида, которая отрицательно влияет на литейные свойства чугуна (образование спаев, неметаллических включений, течь в местах жеребеек и т.д.).

Таблица 3 - Некоторые механические свойства чугунов [1, с. 66]

Плотность сплавов γ в Г/см ³	7,3-7,4
Коэффициент линейного расширения α при температуре от 0 до 200 ⁰ С	(9,4-10,0) · 10 ⁶
Линейная усадка в %	1,6-1,9
Удельное электросопротивление в ом·мм ² /м	4,0

Теплопроводность в кал/(см·сек·град)	0,040-0,042
Модуль упругости E в кг/мм ²	17000-22000

Сплав обладает хорошей жидкотекучестью. Поэтому из чугуна могут отливаться и тонкостенные изделия для аппаратов, работающих под давлением.

Высокохромистые чугуны обладают относительно высокой прочностью и твердостью (табл. 4).

Таблица 4 - Механические свойства чугуна [1, с. 66]

Марка или химический состав сплава	Механические свойства			Твердость HB
	Временное сопротивление (σ_B) в кг/мм ² , не менее	Предел прочности при изгибе ($\sigma_{из}$) в кг/мм ² ($l=600$ мм), не менее	Действующая нагрузка (f) в мм, не менее	
X28Л	35	55	6	220-270
X34Л	40	60	5	250-320
32-35% Cr	30-40	50-70	5-7	280-340
28-30% Cr (до отжига)	До 40	-	-	-
28-30% Cr	40-60	-	-	-
34% Cr; 1% C	38-45	-	-	-

При постоянном содержании хрома твердость сплавов возрастает с повышением содержанием углерода. Поскольку увеличение твердости приводит к ухудшению обрабатываемости, необходимо придерживаться пределов по содержанию углерода и хрома.

Высокохромистые чугуны обладают достаточно высокой прочностью при высоких температурах. Хромистые чугуны целесообразно применять в тех случаях, когда нежелательна пластическая деформация при высоких температурах.

1.2. Процессы коррозии в чугуне

Причиной повышенной коррозии отливок из чугуна является образование гальванических пар из его структурных составляющих при контакте с агрессивной средой. При этом графит играет роль катода, а металлическая основа анода. Гальванической парой, но более слабой, является *цементит* и *металлическая основа*.

Аустенитная матрица имеет более низкий электрохимический потенциал в паре с графитом и цементитом, нежели перлитная или ферритная.

Легированные коррозионностойкие чугуны имеют повышенную коррозионную стойкость за счет: 1) предотвращения образования графита и легирования матрицы (высокохромистые чугуны), 2) легирования, обеспечивающего создание на поверхности отливки пассивирующих плёнок (высококремнистые чугуны), 3) создания стабильной аустенитной основы (высоконикелевые чугуны).

Различают два основных механизма коррозии – *химический* и *электрохимический*. При химической коррозии поверхностный слой металла взаимодействует с окружающей средой, вступая с ней в химические гетерогенные реакции. Этот процесс протекает в одну стадию без образования гальванических пар. *Электрохимическая коррозия* протекает в токопроводящих средах: водных растворах электролитов, влажных газах, расплавах солей и щелочей. Она связана с появлением множества коррозионных гальванопар, образованных структурными составляющими сплава. В результате работы таких короткозамкнутых гальванических элементов возникает электрический ток, обусловленный движением электронов от анодов к катодам. Катодные участки при этом поляризуются, о чем свидетельствует смещение электродного потенциала в отрицательную область. Затем частицы окислителей (кислород и др.), забирая избыточные электроны с катодов, восстанавливаются. Таким образом, одновременно

										44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата							21

протекают два процесса: окислительный (растворение металла на аноде) и восстановительный (на катоде).

Среди структурных составляющих серого чугуна (графита, феррита) наиболее высокий электродный потенциал имеет *графит* (+ 0,37 В), а наименьший – феррит (–0,44 В). Электродвижущая сила (разность потенциалов) гальванической пары *феррит – графит* достигает ~ 0,81 В, а пары *феррит – цементит* 0,1 В, т.е. значительно меньше. Поэтому интенсивность электрохимической коррозии железа зависит от того, в каком виде, связанном (*цементит*) или свободном (*графит*), присутствует углерод в чугуне.

Наибольшим сопротивлением коррозии в различных агрессивных средах обладают *белые чугуны*, в которых весь углерод связан в *карбиды*. При этом коррозионная стойкость нелегированного и низколегированного белого чугуна, в свою очередь, зависит от количества углерода в нём, и, следовательно, от количества цементита. Количество возникающих гальванических пар феррит – цементит сначала растёт по мере увеличения содержания углерода, достигает максимума при равном количестве в структуре феррита и цементита, а затем снижается вследствие уменьшения количества отрицательно заряженного феррита и возрастания положительно заряженного цементита, что снижает коррозию.

Разность потенциалов гальванических пар зависит от длины включений графита, его распределения, формы, типа металлической матрицы и агрессивности среды. Высокую коррозионную стойкость чугуну придает графит пластинчатый или округлой формы, небольших размеров и равномерно распределён в металлической основе чугуна.

Большое влияние на коррозионную стойкость чугуна оказывает легирование, которое изменяет электродный потенциал основы или приводит к образованию защитной коррозионной плёнки.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

В чистых железоуглеродистых сплавах при высоком содержании кремния коррозионная стойкость растёт вследствие образования однородного твёрдого раствора, богатого кремнием, с низким отрицательным электродным потенциалом, а также за счёт формирования на поверхности металла защитной плёнки. Малые же добавки кремния ухудшают коррозионную стойкость отливок из серого чугуна как в щелочах, так и в кислотах.

Неметаллические включения (оксиды, сульфиды, гидриды, шлаковые включения и др.) образуют с железом микрогальванопары с определенной разностью потенциалов, достаточной для развития процесса коррозии, и в связи с этим являются нежелательными.

Технологические мероприятия, направленные на увеличение плотности отливок, снижение содержания газов и вредных примесей (модифицирование, оптимальное охлаждение, рафинирование и др.) снижают скорость коррозии. Большое значение для обеспечения коррозионной стойкости имеет состояние поверхности отливки. Коррозионную стойкость повышает сплошная корка окалина, образовавшаяся при отжиге чугуна, литейная корка, если её сплошность не нарушена.

Коррозионная стойкость металлов и сплавов существенно зависит от их способности к пассивированию во время эксплуатации.

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла или сплава, вызванное торможением анодной реакции ионизации металла в определённой области потенциалов, за счёт образования на металлической поверхности фазовых или адсорбционных слоёв. К легко пассивирующимся металлам относится *Cr, Al, Ni, Ti, W, Mo, V, Nb, Zr* и др. Поэтому, легирование такими элементами чугунов, приводит к повышению их сопротивления коррозии, не только в случае образования сплавов типа твёрдых растворов, но и за счёт, например, связывания углерода в карбиды и образования защитной плёнки.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

Обычные низколегированные *серый, ковкий, высокопрочный* чугуны в отличие от хромистого, при нагреве в окислительной среде корродируют, а в результате графитизации увеличивают объем.

Специальные жаростойкие легированные чугуны значительно меньше подвержены окислению и росту при нагреве в окислительных газовых средах.

Согласно ГОСТ 7769 - 82 [25] жаростойкие чугуны должны увеличивать массу в результате окисления не более 0,5 г/(м²*ч) и иметь рост не более 0,2 % при температуре эксплуатации в течение 150 ч.

Легированные чугуны при определенном содержании в них *алюминия, кремния, хрома, никеля* имеют повышенную жаростойкость. Легирующие элементы, такие как *алюминий, кремний, хром*, обеспечивают образование на поверхности чугуна плотных *оксидов железа, шпинелей*, а также собственных оксидов, тем самым защищают ее от коррозии, а так же они обеспечивают стабильность структуры при нагреве, снижая рост чугуна.

Разрушение чугуна зачастую вызывается электрохимическими процессами. В процессе коррозии чугуна есть определённая доля и чисто химического процесса, но она не играет существенной роли. Поэтому химической коррозии чугуна обычно не придают заметного внимания, из-за её незначительности, по сравнению с электрохимической коррозией. Такая ситуация характерна для коррозии практически всех металлов обычного назначения. Кстати, сама по себе коррозия является процессом сложным и нелинейным, имеющим массу частных аспектов. Именно поэтому исследователи коррозионной стойкости чугуна выделяют варианты коррозии в несколько типов. Например, коррозия может быть *равномерной, местной, межкристаллитной* и *избирательной*. Этот вопрос связан с химическим составом конкретной марки чугуна и кристаллической структурой отливки.

Коррозионная стойкость чугуна разных марок оценивается обычно, как *скорость уменьшения массы образца*, а выражается эта скорость коррозии

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

чугуна в *граммах* за определённый период времени или в *мм*. Чаще всего скорость коррозии чугуна измеряется в *мм в год* — это удобнее всего для практических расчётов и оценки стойкости изделий из чугуна, деталей или элементов конструкций. В зависимости от потерь массы, существуют различные классы стойкости металла (чугуна) при коррозии в средах с различной агрессивностью. Наиболее важным являются исследования коррозионной стойкости чугуна в средне агрессивных средах и сильно агрессивных средах.

Сопротивление коррозии зависит от особенностей самого металла и *от внешних факторов*:

- 1) Химического состава среды;
- 2) Температуры;
- 3) Доступа кислорода;
- 4) Движения раствора или газа относительно поверхности металла.

Зачастую, повышение температуры и скорости движения среды всегда увеличивает скорость коррозии.

К факторам, связанным с *особенностями металла*, относятся:

- 1) Структура чугуна определённой марки;
- 2) Химический состав марки чугуна;
- 3) Шлаковые включения и их количество;
- 4) Форма, степень зернистости шлаковых включений;
- 5) Плотность расположения в чугуне и удалённость их от поверхности.

Не менее важную роль для коррозионной стойкости чугуна играют так же и газовые включения всегда имеющиеся в наличии после отливки чугуна. Иногда говорят о *пористости* чугуна и его *проницаемости* — это взаимосвязанные вещи. Так же, на коррозионную устойчивость чугуна влияют внутренние напряжения, связанные с режимом остывания отливки. Регулируя технологию отлива чугуна, мы можем влиять и на его коррозионную устойчивость. Нельзя игнорировать и состояние поверхности

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

чугуна. При определённых условиях, состояние поверхности чугуна может способствовать увеличению скорости коррозии металла, либо наоборот существенно замедлять её, или даже способствовать образованию естественных защитных плёнок.

По сопротивлению коррозии серые чугуны с *пластинчатым* и *шаровидным графитом* в различных средах могут быть отнесены к различным классам стойкости. В малоагрессивной и неагрессивной средах серый чугун оказывается весьма стойким металлом благодаря образовавшейся пассивирующей пленке (скорость коррозии чугуна в таких условиях приблизительно равна 0.025 мм/год). Скорость коррозии начинает возрастать при загрязнении атмосферы, главным образом сернистыми газами, характерными для промышленных и городских условий в мегаполисе. При этом состав и тип чугуна, в частности форма графита и характер кристаллической матрицы, оказывают сравнительно небольшое влияние. Можно повлиять на коррозионную стойкость чугуна при помощи некоторых добавок в сплаве, существенно полезным в этих условиях, является медь.

1.2.1. Коррозионная стойкость чугуна в водной среде.

Роль состава и структуры чугуна также не очень велика при коррозии металла в природных, промышленных, лечебных и морских водах, хотя чугун марок ВЧ (*высокопрочный чугун*), особенно такая его разновидность, как *перлитный чугун*, обладает более высокой коррозионной стойкостью в морской воде, чем серый чугун марок СЧ.

Главное влияние на коррозионную стойкость чугуна в таких условиях, как и при атмосферной коррозии, оказывают *состав среды* и *плотность отливок чугуна*. Чем выше плотность отливки чугуна, тем меньше его пористость, ниже проницаемость чугуна, и, следовательно, меньшее количество газовых включений, а значит, снижается площадь

взаимодействия с агрессивной средой, и естественно, меньше шлаковых включений, активно участвующих в процессах электрохимической коррозии чугуна.

Влияние солей на коррозионную стойкость чугуна нестабильно. Так, например, растворы солей, гидролизующихся с образованием *кислой* и более агрессивной среды, значительно ускоряют коррозию чугуна. Соли, дающие при гидролизе щелочную реакцию, эффективно замедляют коррозионный процесс.

В нейтральных средах окислителем, деполяризующим катодные участки, является кислород, концентрация которого невелика в растворах, поэтому коррозионный процесс будет лимитироваться процессом диффузии кислорода к микроэлектродам.

1.2.2. Коррозионная стойкость чугуна в кислотах

В кислых средах окислителем является ион водорода (H^+), образующийся при диссоциации молекул кислоты на ионы. Ионы водорода, имея высокую активность, достаточно легко осуществляют процесс деполяризации катода, стимулируя таким образом коррозионный процесс. Именно поэтому скорость коррозии большинства сплавов на основе железа в кислых средах довольно высока.

Устойчивость чугуна можно существенно «оптимизировать» применяя некоторые добавки в сплав при выплавке. Известно [5, с. 121], что химическая стойкость чугуна в кислотных средах резко увеличивается при содержании кремния около 1,5%. Некоторые сплавы чугуна, например марки ЧС15, ЧС17 оказываются стойкими в *азотной, фосфорной, уксусной кислотах*.

Для промышленности и практического применения деталей из чугуна, особенно важно, что бы они были устойчивы к коррозии в *серной кислоте*

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		27

при любых концентрациях и температуре, в смеси азотной и серной кислоты. *Ферросилициды* оказываются стойкими к корродированию также в растворах *солей*, но легко коррелируют под воздействием *соляной кислоты*, крепких щелочей и фтористых соединений. Для повышения стойкости в кислоте *соляной кислоты* сплавы легируют молибденом (*Mo*) до 4,0%.

Антихлор устойчив в соляной кислоте любой концентрации. Кроме того, полезно узнать, что антихлорустойчивые сплавы чугуна устойчивы к коррозии при всех температурах не только в *соляной кислоте*, но оказываются стойкими в *лимонной, пикриновой, серной, фосфатной кислотах*. Так же проявляют отличную стойкость в растворе *перекиси водорода*, четыреххлористом углероде и железном купоросе.

Недостатком является большая *хрупкость* чугуна, *плохая обрабатываемость* и низкие механические свойства, что существенно затрудняет изготовление изделий и деталей, осложняет применение чугуна в качестве элементов конструкций, поэтому применяют *ферросилициды*. На практике ферросилициды используют только в условиях, когда крайне необходима низкая скорость коррозии, не выше 0,25 мм/год.

1.2.3. Коррозионная стойкость чугуна в щелочах.

В условиях воздействия щелочей используют обычно чугуны, легированные *никелем* или *хромом*. Наилучшие результаты по устойчивости к коррозии в щелочной среде, достигаются при использовании высоколегированных чугунов, например, сплав чугуна марки ЧН15Д7Х2. Чугуны, легированные никелем и хромом, оказались стойкими также в холодных разбавленных растворах *серной кислоты*. В *соляной кислоте* чугун этого типа менее стоек, а в *азотной* — нестойк и быстро подвергается коррозии.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

1.2.4. Влияние хрома на коррозионную стойкость чугуна.

При большом содержании хрома, в пределах 12 – 35 %, легированный чугун оказывается химически стойким во многих агрессивных средах: *кислотах, щелочах, солях*. Особенно устойчив в азотной кислоте, благодаря образованию оксидной пассивирующей пленки, что способствует снижению скорости коррозии чугуна. В соляной кислоте оксидная пленка на этих сплавах чугуна разрушается от воздействия хлоридов.

1.2.5. Влияние химического состава электролита на коррозионную стойкость чугунов

Электрохимическая коррозия металлических изделий происходит в различных водных растворах, проводящих электрический ток. Это наиболее распространенный тип коррозии. Она совершается в атмосферных условиях, на море, в земле, в грунтовых водах, в растворах кислот и щелочей, в почве.

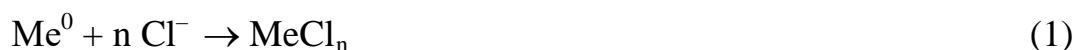
Сущность процесса электрохимической коррозии заключается в том, что атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки металла, при контакте с раствором электролита переходят в раствор в форме ионов, оставляя эквивалентное количество электронов в металле.

Чаще всего на скорость коррозионного процесса влияют анионы, но иногда влияют и катионы. Все ионы внешней среды принято делить на активаторы и ингибиторы.

Анионы-активаторы способны нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению (Cl^- , Br^- , I^-) – они, адсорбируясь на пленке оксида, вытесняют кислород и растворяют пленку, вызывая питтинговую коррозию. Питтинги – мелкие углубления, подобные язвочкам – являются анодами по отношению к пассивированной поверхности металла. Между питтингами и огромной пассивированной поверхностью металла в

										Лист
										29
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04 162ПЗ					

случае электрохимической коррозии возникают дополнительные гальванопары. Электроны, высвобождаемые на анодах (питтингах), восстанавливают частицы окислителя (кислорода) на катодной пассивированной части поверхности. Сообщается, что подобные гальванопары могут развивать ЭДС до 0,5 В [7, с. 117]. В результате отдачи электронов в питтингах скапливается положительный заряд. Хлорид-ионы, присутствующие в коррозионной среде, нейтрализуют избыточный заряд в питтинге. В итоге, в питтинге образуется и накапливается хлорид соответствующего металла:



Внутри питтингов хлориды гидролизуются с образованием кислой реакции среды:



Образующаяся соляная кислота еще сильнее растворяет металл, депассивируя поверхностную пленку.

Нитрат-ионы

Нитрат-ион (NO_3^-) - анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизует, обладает окислительными свойствами. Нитраты металлов хорошо растворяются в воде, являются достаточно сильными окислителями, но практически не обладают окислительными свойствами в растворе, в отличие от азотной кислоты. Однако в кислых средах нитрат-ионы способны оказывать стимулирующее действие на коррозионный процесс в силу своих окислительных свойств. Нитраты способны инициировать процесс питтингообразования сплавов на основе железа [14].

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		30

Установлено [15], что в растворах нитратов щелочных металлов железоуглеродистые сплавы разрушаются вследствие образования растворимых продуктов коррозии

В щелочной и нейтральной средах нитрат-ионы, в зависимости от состава среды, обладают слабыми ингибирующими свойствами. [16]

Сведений о влиянии нитрат-ионов на коррозионное поведение чугунов в литературе нет.

Ванадат-ионы

Ванадат-ион (VO_3^-) - анион метаванадиевой кислоты, не выделенной в свободном состоянии. Наиболее распространен ванадат натрия NaVO_3 .

Ванадаты встречаются в продуктах сгорания нефтяного топлива, а также в водах буровых скважин и сточных водах металлургических предприятий. Обладают сильными окислительными свойствами, особенно в щелочной и нейтральной средах.

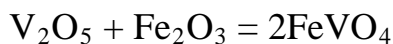
Ванадаты относятся к стимуляторам электрохимической коррозии, поскольку усиливают процесс деполяризации катодных участков в сплаве.

Установлено [17], что особенно большое ускоряющее влияние на коррозию сплавов на основе железа соединения ванадия в высшей степени окисления, например, V_2O_5 , если они содержатся в продуктах сгорания углеводородного топлива.

Оксид ванадия (V) содержится в золе, образующейся при сжигании мазута и других нефтепродуктов. При так называемой “ванадиевой коррозии” зола налипает на металл и увеличивает скорость его коррозии в десятки раз. Это обусловлено легкоплавкостью V_2O_5 и его способностью офлюсовывать вещества золы и окалины, т.е. переводить их в жидкое состояние. что снижает защитные свойства пленок окалины.

Кроме того, оксид ванадия (V) активно участвует в процессе окисления железа по схеме:

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		31



(5)

Обычно ванадиевая высокотемпературная коррозия наблюдается на трубках пароперегревателя котлов высокого и сверхвысокого давления и на поверхности стальных неохлаждаемых деталей, находящихся в области высоких температур газов.

Однако сведений о влиянии ванадатов на коррозию чугунов в литературе практически нет.

Анионы-ингибиторы оказывают различное действие на процессы коррозии: анионы-окислители переводят металл в пассивное состояние, тормозят протекание анодного процесса. К таким анионам относятся, NO_2^- , NO_3^- , VO_3^- и другие. Так же, анионы могут взаимодействовать с ионами металла, образуя нерастворимые пленки. [6, с. 48-50]

1.3. Ингибиторы коррозии чугуна

Ингибиторы коррозии – вещества, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации, сильно замедляют либо вообще прекращают коррозионное разрушение металла.

Эффективность действия ингибиторов коррозии можно оценить по двум показателям: степени защиты (Z , %) и коэффициенту торможения коррозии γ (защитный эффект ингибитора).

Формула для определения степени защиты Z :

$$Z = [(K1 - K2)/K1] \cdot 100 = [(i1 - i2)/i1] \cdot 100, \quad (6)$$

где $K1$, $K2$ – скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним [$\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$];

i_1, i_2 – плотность коррозионного тока в неингибируемой среде и ингибируемой, соответственно [А/см²].

Значение Z равно 100% тогда, когда металл полностью защищен, скорость коррозии сводится к нулю. Защитный эффект ингибитора рассчитывается по формуле:

$$\gamma = K_1/K_2 = i_1/i_2 \quad (7)$$

Коэффициент торможения показывает, во сколько раз под действием ингибитора уменьшается скорость коррозии.

Между коэффициентом торможения и степенью защиты существует связь, определяемая формулой:

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100 \quad (8)$$

1.3.1. Классификация ингибиторов коррозии

По типу среды ингибиторы коррозии различают:

- ингибиторы нейтральных коррозионных сред;
- атмосферной коррозии;
- ингибиторы кислых сред;
- сероводородной коррозии;
- ингибиторы нефтяных сред.

В разных коррозионных средах один и тот же ингибитор может вести себя совершенно по-разному.

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		33

- пассивирующие ингибиторы;
- адсорбционные ингибиторы.

По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные.

По химической природе ингибиторы делятся на: летучие, органические, неорганические. [18]

1.3.2. Ингибиторы коррозии, применяемые для чугуна

Для предотвращения коррозии деталей используют противокоррозионные добавки - ингибиторы коррозии. Защитное действие многих ингибиторов коррозии является образование на поверхности металла защитной пленки, представляющей собой продукт реакции между металлом, ингибитором и коррозионной средой. Адсорбированная пленка создает большое сопротивление в электрической цепи коррозионной пары, что замедляет коррозионный процесс.

В качестве ингибиторов коррозии чугунных деталей широкое применение получили силикаты, фосфаты, нитриты, хроматы и различные ингибиторы органического происхождения, а также их смеси.

Силикаты натрия

Являются эффективными ингибиторами коррозии в щелочных средах для черных (сталь, чугун) и цветных (алюминий, медь, цинк) металлов и сплавов. Коррозионная защита силикатами достигается за счет образования защитных пленок, содержащих кремнезем. Поэтому при защите металлов от коррозии рекомендуется применять высокомолекулярные силикаты, например жидкое стекло с модулем 2-4.

Хроматы и бихроматы

Наибольшее применение нашел двуххромовокислый калий $K_2Cr_2O_7$ (хромпик). Эффективность хроматов, как ингибиторов коррозии, зависит от

					44.03.04 162ПЗ	Лист
						34
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

содержания в воде растворенных природных солей. Однако недостаточная их концентрация приводит к образованию питтинговой коррозии, поэтому хроматы считаются «опасными» ингибиторами. Хроматы токсичны, поэтому при их использовании необходимо соблюдать осторожность. Работать с ними следует в резиновых перчатках и не допускать попадания в распыленном виде. Хроматы безвредны при малых концентрациях 2—3 г/л раствора.

Фосфаты

В водных и нейтральных средах в качестве ингибиторов коррозии применяют фосфаты — гексаметафосфат натрия (ГМФН — $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) и полифосфат натрия (ПФН — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). В отличие от хроматов полифосфаты нетоксичны и не стимулируют питтинговую коррозию при малых концентрациях. Ингибирование фосфатами связано со способностью фосфатов адсорбироваться на поверхности, образуя защитные пленки. Наиболее целесообразно применять фосфаты в циркулирующих водных средах.

Нитрит натрия

Самым эффективным ингибитором коррозии в нейтральных и щелочных растворах является нитрит натрия (NaNO_2). Нитрит натрия относится к пассивирующим и пленкообразующим ингибиторам коррозии. Ингибитор целесообразно применять в ополаскивающих растворах, например, после щелочной мойки или очистки деталей в расплаве солей в концентрации 3—5 г/л.

Органические соединения

Широкое распространение в качестве ингибиторов коррозии получили различные органические соединения, такие как дифениламин, моноэтаноламин (МЭА), триэтаноламин (ТЭА), уротропин, бензоат натрия, тиомочевина, катапин, гидразин, ингибиторы ПБ-5, ПБ-6, ПБ-8/2, ЧМ и др.

Моноэтаноламин (МЭА) — вязкая гигроскопичная жидкость, обладающая щелочной реакцией. МЭА смешивается с водой в любых

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		35

соотношениях. Водные растворы МЭА (10 г/л), в смеси с любыми поверхностно-активными веществами, например ОП-7, ОП-Ю, Синтаמיד-5, Синтанол ДС-10 в концентрации 1—2 г/л, могут применяться для очистки поверхности чугунных деталей перед окраской.

Ингибиторы кислых сред

Для предотвращения коррозии металлов в кислых средах применяют следующие ингибиторы: в соляной кислоте — ПБ, катапин; в азотной — уротропин, гидразин, тиомоневина; в серной — катапин, ЧМ. Используя смеси различных ингибиторов можно добиться лучшего ингибирующего эффекта.

Смеси хроматов с полифосфатами, хроматов с нитритами и неорганических ингибиторов с органическими обеспечивают более высокий ингибирующий эффект чем при использовании индивидуальных ингибиторов. Кроме того, достижение максимального ингибирующего эффекта возможно при меньших концентрация веществ, что значительно удешевляет процессы ингибирования.

Серосодержащие ингибиторы чугуна

К серосодержащим ингибиторам коррозии сплавов на основе железа и других переходных металлов относятся *цистеин, метионин, глутатион*.

Цистеин (2-амино-3-меркаптопропионовая кислота, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) легко окисляется на воздухе, образуя цистин, дает комплексы с ионами металлов. [9, с. 68]

Метионин (2-амино-4-метилтиобутановая кислота, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) по химическим свойствам метионин - алифатическая α -аминокислота. В обычных условиях метионин способен связываться с ионами тяжелых металлов, образуя тиолаты за счет связи Me-S. [9, с. 40]

Глутатион (трипептид γ -глутамилцистеинилглицин), представляющий собой продукт синтеза L-цистеина, L-глутаминовой кислоты и глицина,

										Лист
										36
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04 162ПЗ					

известен как сильнейший антиоксидант, который защищает клетки организма от свободных радикалов. Защитная функция глутатиона обеспечивается его сульфгидрильной группой. [12, с. 1185].

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		37

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Технология получения чугуна

Изготовление отливок осуществляется в литейной форме, которая представляет собой систему элементов, образующих рабочую полость, при заливке которой расплавленным металлом формируется отливка.

Для одноразового использования литейные формы изготавливают из неметаллических материалов (песчаные формы, формы изготавливаемые по выплавляемым моделям, оболочковые формы), а для многократного использования формы изготавливают из металлов (кокили, изложницы для центробежного литья).

Литье в песчаные формы является самым распространенным способом изготовления отливок. Таким способом изготавливают отливки из чугуна, стали, цветных металлов от нескольких грамм до сотен тонн, с толщиной стенки от 3...5 до 1000 мм и длиной до 10000 мм. [18]

Схема технологического процесса изготовления отливок в песчаных формах представлена на рис. 3.



Рисунок 3 - Схема технологического процесса изготовления отливок в песчаных формах

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

Сущность литья в песчаные формы заключается в формообразовании отливок, полученных при затвердевании расплавленного металла, который в свою очередь свободно заливается в разъемную разовую форму, полученную из уплотненной формовочной смеси.

Литейная форма для получения отливок в песчаных формах представлена на рис. 4.

Литейная форма состоит из верхней 1 и нижней 2 полуформ, образующих полость формы 3. Наружную поверхность полости отливки получают по литейной модели в процессе уплотнения смеси.

Для образования отверстий, полостей или иного контура в отливке применяют стержни 4.

В большинстве случаев песчаные формы изготавливают в парных опоках 5, которые служат для удержания формовочной смеси при уплотнении полуформ, при изготовлении, заливке и транспортировке форм.

Для подвода расплавленного металла в полость формы, ее заполнения и питания отливки при затвердевании используют литниковую систему.

Литниковая система – совокупность каналов и элементов литейной формы, по которым расплав поступает из разливочного ковша в полость формы и заполняет ее и с помощью которых обеспечивается питание отливки при затвердевании.

Литниковая система состоит из литниковой чаши 6, стояка 7, шлакоуловителя 8, питателя 9, выпора 10. Литниковая чаша предназначена для приема расплавленного металла и подачи его в стояк. Вертикальный канал стояка подает расплав в шлакоуловитель. В шлакоуловителе задерживаются шлаки и неметаллические примеси. Из шлакоуловителя расплав поступает в питатель, который необходим для подвода расплава в полость литейной формы [20].

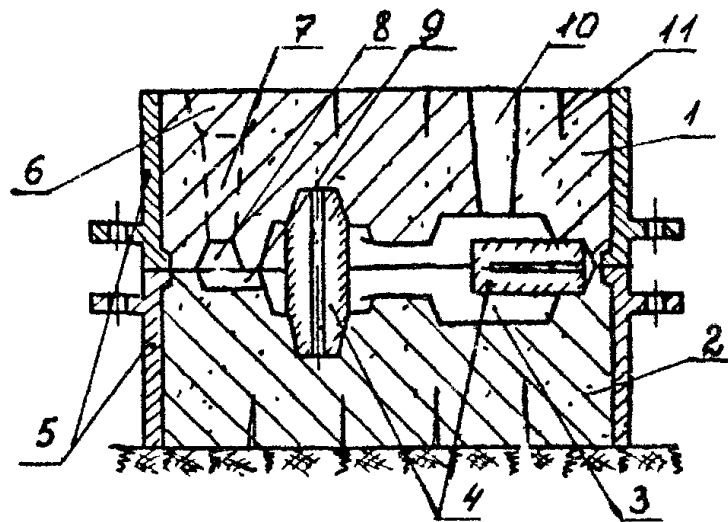


Рисунок 4 - Литейная форма

Часто, для облегчения выхода газов из формы, в форме делают вентиляционные наколы *11*.

Собранную из двух полуформ песчаную форму заливают расплавом. Струю расплавленного металла заливают непрерывно в литниковую чашу *1* так, чтобы она была до краев заполнена расплавом (см. рис. 5). Это необходимо для того, чтобы в полость формы не попадали шлаковые включения и воздух. Расплав поступает в стояк *2*, затем в шлакоуловитель *3*, питатель *4*, полость формы *6*. Заливка формы прекращается при появлении расплава в выпоре *5*.

После заполнения формы расплав охлаждается и затвердевает. Скорость затвердевания влияет на формирование механических свойств отливки. Так же скорость затвердевания зависит от теплофизических свойств расплава и литейной формы (теплоемкости, теплопроводности и т.д.), а также от геометрических параметров отливки (толщины стенок, габаритных размеров и т.д.).

После охлаждения отливки производят ее извлечение, выбивают стержень из отливки, затем отделяют литниковую систему, очищают поверхность отливок, обрубают и зачищают отливку от остатков питателей, заусенцев и заливок с помощью абразивных кругов или на обрешных прессах.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

44.03.04 162ПЗ

Лист

40

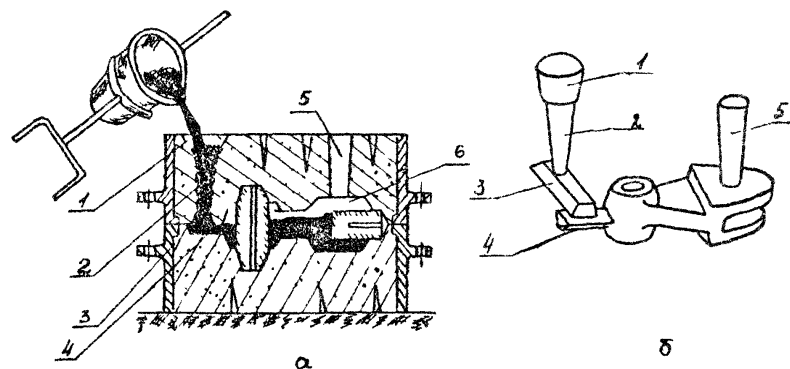


Рисунок 5 - Схема заливки формы

Для выплавки чугуна широкое распространение получили индукционные тигельные печи. Они обладают следующими *преимуществами*:

- достижение необходимого перегрева расплава (до 1600°C);
- получение гомогенного по составу и температуре металла вследствие эффективного электромагнитного перемешивания;
- минимальный угар элементов по сравнению с другими плавильными агрегатами;
- возможность оперативного регулирования состава расплава за счет введения необходимых ферросплавов и других добавок;
- возможность использования в шихте дешевых отходов производства и лома;
- существенное улучшение условий труда вследствие низкого уровня вредных выбросов пыли и газов и т.д.

Помимо достоинств, индукционные печи обладают и рядом *недостатков*:

- необходимость подготовки шихты по габаритам и удалению из нее влаги, масел и других загрязнений;
- низкая химическая активность шлаков (при использовании кварцевой (кислой) футеровки), что затрудняет удаление вредных примесей из расплава.

Плавка высокохромистых сплавов производится в высокочастотных и дуговых электропечах, а также в мартеновских печах. В вагранках производится плавка только жаростойких сплавов, имеющих повышенное содержание углерода. Несмотря на то, что в дуговых электропечах и мартеновских гораздо легче удаляются фосфор, сера и углерод, наилучший по качеству металл выплавляется в высокочастотных печах.

Шихта для плавки состоит из феррохрома, низших марок стального лома и отходов производства. Для тонкостенного литья рекомендуется увеличивать количество возврата в шихте. Феррохром загружается в печь после расплавления шихты. Намного эффективнее перед использованием подогреть феррохром.

Неметаллические включения в отливках из высокохромистого чугуна значительно снижают коррозионные и другие свойства чугуна. Поэтому принимаются меры для получения легкоплавких неметаллических включений для более легкого удаления их со шлаками. Высокие усадка и модуль упругости, а так же низкая теплопроводность сплавов способствует возникновению в отливках больших напряжений и трещин. Для предупреждения трещин необходимо получение мелкозернистой структуры. Поэтому при заливке чугуна необходимы низкие температуры, это как правило 1350-1380°C. Осуществить разливку при указанных температурах из-за большой вязкости почти не удастся, поэтому разливка металла проводится при температурах 1380-1460°C [20].

2.2. Методы исследований

2.2.1. Подготовка образцов чугуна

При выплавке расплавов для получения опытных образцов нами была использована индукционная тигельная печь с кислой футеровкой. Кислую футеровку изготавливают из кремнеземистых огнеупорных материалов

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		42

(состоящих в основном из окиси кремния), имеющих кислый характер. Основными шихтовыми материалами для выплавки серого чугуна марки СЧ20 по ГОСТ 1412-85 [24] являлись собственный возврат производства и чугунный лом, а для доводки химического состава по кремнию и марганцу использовали ферросилиций ФС45 (ГОСТ 1415-78) [26] и ферромарганец ФМн78А (ГОСТ 4755-80) [27] соответственно.

Для выплавки легированного чугуна марки ЧХ28 (ГОСТ 7769-82) [25] в качестве шихтовых материалов использовали возврат, передельный и литейный чугун, феррохром ФХ005А (ГОСТ 4757-91) [28] и отходы стали 15Х13Л (ГОСТ 977-88) [29].

Химический состав сплавов в соответствии с ГОСТ 1412-85 [24] и ГОСТ 7769-82 [25] приведен ниже:

Таблица 5 - Химический состав сплава СЧ20, % [24]

C	Si	Mn	P	S	Fe
3,2 – 3,4	1,4 – 2,2	0,7 – 1,0	<0,2	<0,15	остальное

Таблица 6 - Химический состав сплава ЧХ28, % [25]

C	Si	Mn	P	S	Fe	C
0,5-1,6	0,5 – 1,5	0,5 – 1,0	25,0 – 30,0	<0,18	<0,12	остальное

Химический состав сплавов, полученный экспериментальным путем приведен в таблице 7 и 8.

Таблица 7 - Химический состав сплава СЧ20, полученный экспериментальным путем, %

C	Si	Mn	P	S	Fe
3,3	2,1	0,19	<0,2	<0,15	остальное

Таблица 8 - Химический состав сплава ЧХ28, полученный экспериментальным путем, %

C	Si	Mn	Cr	P	S	Fe

<1,5	1,2	0,6	30,0	<0,18	<0,12	остальное
------	-----	-----	------	-------	-------	-----------

В качестве шихтовых материалов использовали стальной и чугунный лом. Для раскисления использовали ферросилиций ФС75 (ГОСТ 1415-78) [26] и алюминий.

Отливки из хромированного и серого чугуна были распилены с помощью ножовки по металлу на равные образцы, затем отшлифованы наждачной бумагой и отполированы с использованием специальной пасты на основе оксида хрома и шерстяной ткани. Вся обработка выполнялась вручную, для придания образцам ровных краев и правильной формы. Площадь обработанных образцов измеряли с помощью штангенциркуля.

Подготовленные образцы были взвешены на аналитических весах и помещены в химические стаканы, содержащие растворы разного состава объемом 100 см³.

2.2.2. Гравиметрический метод

Сущность метода сводится к определению массы металлического образца до и после выдержки его в коррозионной среде.

Подготовленные образцы были взвешены на аналитических весах марки СУ-124С и помещены в химические герметичные емкости, содержащие растворы разного состава объемом 100 см³.

Исследование заключалось в измерении массы образцов через определенные промежутки времени. Перед каждым замером массы аккуратно, пинцетом, доставали образцы, тщательно просушивали и только после этого проводили взвешивание.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

Значения скорости коррозии K ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$) были рассчитаны по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot s}, \text{ где} \quad (9)$$

Δm – изменение массы образца, г;

s – площадь образца, см^2 ;

τ – время, ч.

Затем, по полученным значениям были построены кинетические зависимости $K = f(\tau)$.

2.2.3. Приготовление растворов

Раствор H_2SO_4 концентрацией $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ был приготовлен десятикратным разбавлением 2 М раствора серной кислоты.

Для приготовления коррозионной среды состава $\text{H}_2\text{SO}_4 (0,1 \text{ М}) + \text{NaNO}_3 (3 \text{ мас. \%})$ нитрат натрия (х.ч.) массой 3 г . был растворен в 97 г . $0,1 \text{ М}$ раствора H_2SO_4 с последующим перемешиванием.

Раствор NaNO_3 концентрацией 5 мас. \% был приготовлен растворением $5,0 \text{ г}$. нитрата натрия (х.ч.) в $95,0 \text{ г}$. дистиллированной воды, взятой мерным цилиндром.

Коррозионная среда состава $\text{NaNO}_3 (5 \text{ мас. \%}) + \text{NaCl} (3 \text{ мас. \%})$ была приготовлена растворением $3,0 \text{ г}$. NaCl в 5 \% -ном растворе NaNO_3 с последующим перемешиванием раствора.

Реактив Грессбека для травления образцов (при получении шлифов) готовили последовательным растворением в 100 мл дистиллированной воды 4 г перманганата калия и 4 г гидроксида натрия, взвешенных на технохимических весах.

Глутатион, метионин, цистеин квалификации ч.д.а. взвешивались на технохимических весах (марки AND HL-200) и добавлялись в соответствующую коррозионную среду.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		45

Растворы HCl концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ был приготовлен разбавлением 2 М раствора серной кислоты.

Коррозионная среда состава $HCl (0,1 \text{ М}) + NaVO_3 (3 \text{ мас. \%})$ была приготовлена путем растворения 3,0 г. ванадата натрия (х.ч.) в 97,0 г. 0,1 М раствора соляной кислоты с последующим перемешиванием.

Раствор $NaCl$ концентрацией 3 мас. % был приготовлен растворением 3,0 г. хлорида натрия (х.ч.) в 97,0 г. дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром.

Для приготовления коррозионной среды состава $NaCl (3 \text{ мас. \%}) + NaVO_3 (3 \text{ мас. \%})$ ванадат натрия (х.ч.) массой 3 г. был растворен в 97 г. 3 %-ного раствора $NaCl$ с последующим перемешиванием.

2.2.4. Спектрофотометрический метод определения железа (III) в продуктах коррозии чугуна

Железо (III) с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой образует различные по составу комплексы в зависимости от кислотности раствора. В кислой среде в интервале $pH = 1,8 \div 2,5$ образуется комплекс моносульфосалицилата железа $FeSSal$ красно-фиолетового цвета ($\lambda = 510 \text{ нм}$); при $pH = 4,0 \div 8,0$ доминирует комплексный анион дисульфосалицилата железа $Fe(SSal)_2^{3-}$. Сульфосалицилатные комплексы железа используют для дифференцированного определения железа (III) и железа (II) при их совместном присутствии. Суммарное содержание железа (III) и железа (II) определяют в кислой среде в виде моносульфосалицилатного комплекса.

Реактивы

Сульфосалициловая кислота, 10 % раствор.

Аммиак, 10 % раствор.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

Стандартный раствор соли железа, содержащий 0,06 мг Fe в 1 мл. Навеску 0,5190 г х. ч. невыветренных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, подкисляют 10 мл серной кислоты (1:1) и доводят объем водой до 1 л.

Выполнение работы

К исследуемому раствору, содержащему от 0,1 до 0,6 мг железа, в мерной колбе на 100 мл добавляют 10 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и затем добавляют 10 мл 10 % раствора аммиака, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и через 5 мин фотометрируют на фотоколориметре или спектрофотометре при 416 нм относительно раствора холостой пробы, содержащей все добавляемые реактивы, кроме железа.

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 1, 2, 3, 4 и 5 мл основного стандартного раствора соли железа, увеличивая содержание железа в каждом стандартном растворе на 0,06 мг, добавляют по 10 мл раствора сульфосалициловой кислоты, по 10 мл раствора аммиака, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность приготовленных стандартных растворов измеряют при 416 нм (фиолетовый или синий светофильтр) относительно раствора холостой пробы. По полученным данным строят линейный градуировочный график и рассчитывают его параметры.

					44.03.04 162ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		47

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ микроструктуры образцов полученных сплавов

При рассмотрении в микроскоп марки МИМ-7, с увеличением объектива и окуляра равное в 140 раз (см. таблицу 9), микрошлифа серого чугуна (СЧ) хорошо видно, что структура представляет собой металлическую основу с графитом пластинчатой формы. Графитовые включения в чугуне не связаны с металлической основой. Поэтому при увеличении содержания углерода повышается объем графитовых включений, что снижает их прочность. *Графит* образуется в серых чугунах в результате распада хрупкого цементита. Пластинки включений графита играют роль концентраторов напряжений в отливке, как следствие низкие характеристики механических свойств.

Таблица 9 - Увеличение объективов и окуляров микроскопа МИМ-7 [19]

Объективы	Окуляры при визуальном наблюдении				Окуляры при фотографировании		
	×7	×10	×15	×20	×7	×10	×15
×8,6 ($F = 23,2; A = 0,17$)	60	90	130	170	70	120	160
×14,4 ($F = 13,89; A = 0,30$)	100	140	200	300	115	200	270
×24,5 ($F = 8,16; A = 0,37$)	170	240	360	500	200	340	450
×32,5 ($F = 6,16; A = 0,65$)	250	320	500	650	260	440	600
×24,5 ($F = 2,77; A = 1,25$)	500	720	1080	1440	575	1000	1350

На величину и расположение включений графита влияют температура расплава, время выдержки расплавленного чугуна перед отливкой, скорость охлаждения, химический состав чугуна, введение в чугун некоторых примесей (модификаторов). Такая структура образуется непосредственно при кристаллизации чугуна в отливке в соответствии с диаграммой состояния системы Fe - C (см. рис. 6). Причем, чем больше углерода и кремния в сплаве и чем ниже скорость его охлаждения, тем выше вероятность кристаллизации по этой диаграмме с образованием графитной эвтектики.

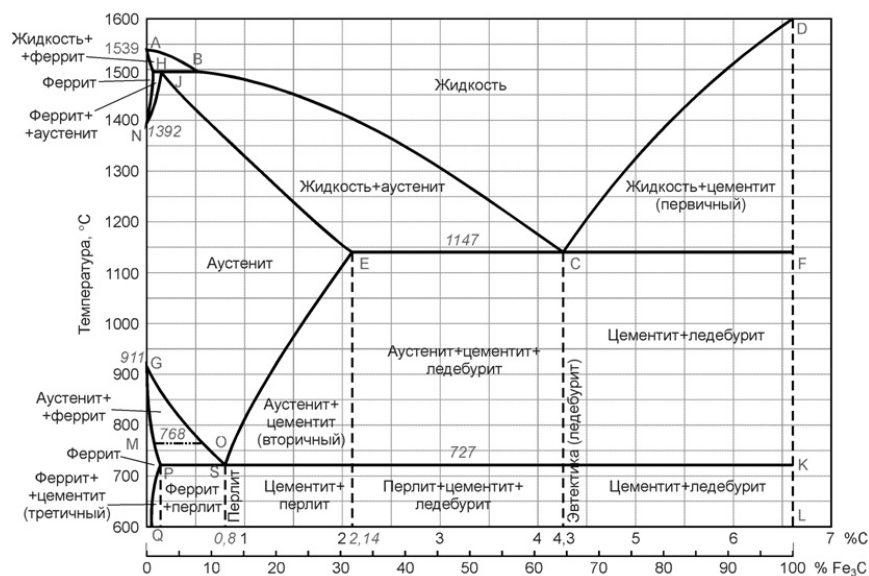


Рисунок 6 - Диаграмма состояния системы железо-углерод (Fe-C) [18]

Металлическая основа в серых чугунах может состоять из одного феррита, или одного перлита, но может состоять из их смеси. Структура металлической основы зависит от режима термической обработки или от количества кремния. При увеличении количества вводимого *кремния* возрастает степень *графитизации*. В серых чугунах графитизация достигается введением в их состав от 1 до 2,9% кремния, при этом образуются пластинчатые графитовые включения. При введении около 5% кремния цементит, в структуре серого чугуна, полностью отсутствует, а металлическая основа состоит из одного феррита.

Чугуны с *ферритной* основой обладают наивысшей пластичностью при наименьшей прочности, а чугуны с *перлитной* основой обладают высокой прочностью, но менее пластичны, чем чугуны на ферритной основе. Благодаря чему, серый чугун на перлитной основе применяется для более ответственных деталей, таких как цилиндры, втулки и других нагруженных деталей двигателя, станин и др. Для менее ответственных деталей используют серый чугун с *ферритной* структурой.

Так же на механические свойства значительное влияние оказывают графитовые включения. Наихудшими свойствами обладают чугуны с

пластинчатыми включениями графита, наилучшими – с *глобулярными* (шаровидными) или хлопьевидными включениями, средними – чугуны с *точечными* включениями графита. Конфигурация включения графита зависит от способа получения серого чугуна. Для получения более высоких механических свойств производят *модификацию* серого чугуна. В качестве модификаторов применяют *ферросилиций* или *силикокальций*, содержащий 70-65% кремния и 30-35% кальция. Их вводят в расплавленный чугун в объеме 0,3-0,8 %. При такой модификации графит распределяется в виде точечных включений [11, с. 70].

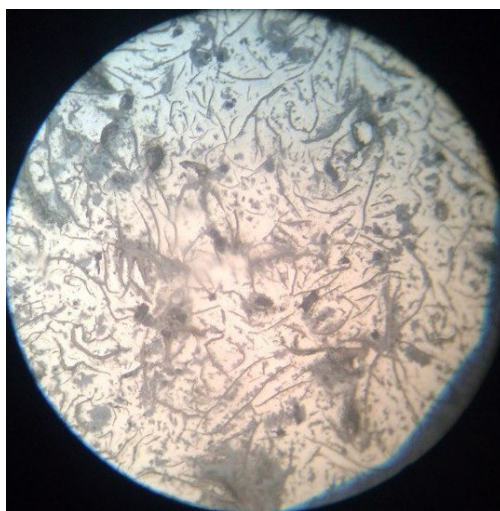


Рисунок 7 - Микроструктура исходного образца серого чугуна

Шлифы образцов серого чугуна травились в 3% растворе азотной кислоты в спирте. Из рисунка 7 видно, что у исходного образца серого чугуна две структурные составляющие – *феррит* и *графит*. Светлый фон в поле микрошлифа – феррит, а темные крупные прожилки – графит.

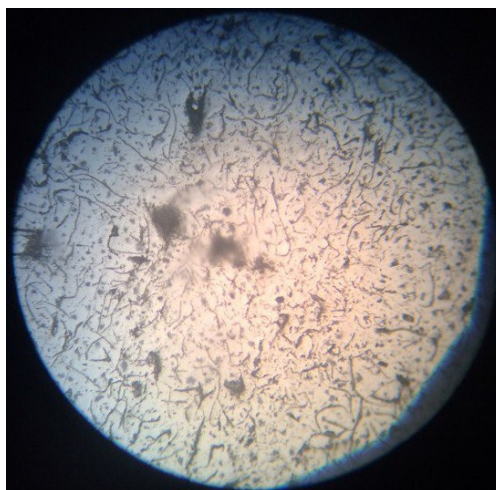


Рисунок 8 - Микроструктура образца серого чугуна №1, находившегося в 0,1 М растворе H_2SO_4

Из рисунка 8 видно, что у образца серого чугуна №1 также две структурные составляющие - графит и феррит. Светлое поле микрошлифа – феррит, темные крупные прожилки (пластинки) – графит. Это означает, что *графитизация* в твердом состоянии прошла полностью. Такой сплав называется серым чугуном на ферритной основе. Образец находился в растворе $H_2SO_4(0,1M)$.

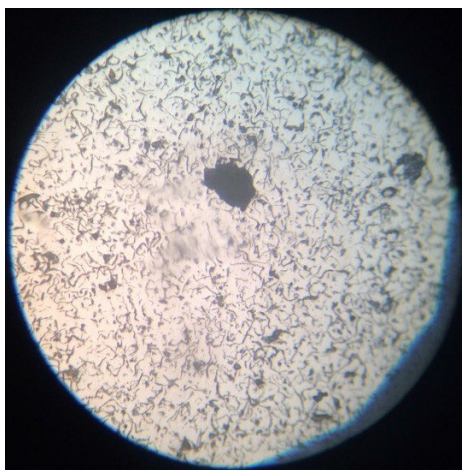


Рисунок 9 - Микроструктура образца серого чугуна №2, находившегося в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем цистеин

На рисунке 9 показана микроструктура образца серого чугуна, находившегося в растворе $H_2SO_4(0,1M)$ +цистеин. Образец имеет так же две структурные составляющие, как у образца № 1, это графит и феррит.

Точно такая же структура прослеживается у образца, находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M) + метионин (рис. 10).

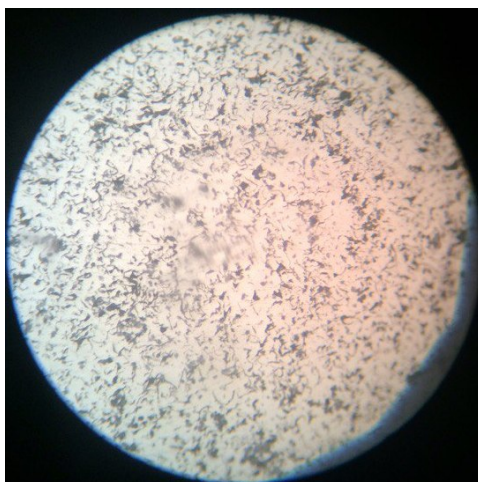


Рисунок 10 - Микроструктура образца серого чугуна №3, находившегося в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем метионин

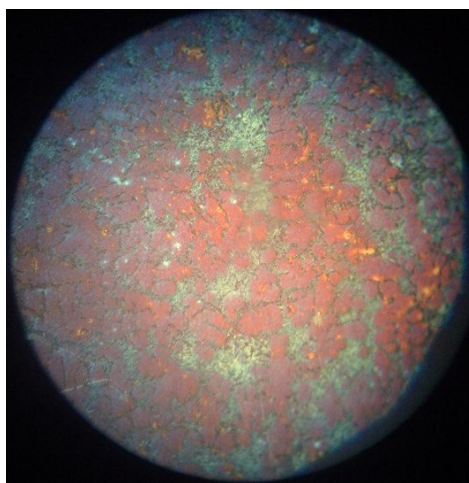


Рисунок 11 - Микроструктура исходного образца хромированного чугуна.

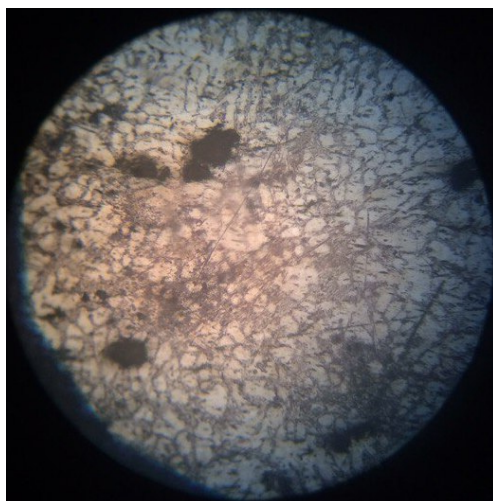


Рисунок 12 - Микроструктура образца хромированного чугуна №1, находившегося в 0,1 М растворе H_2SO_4

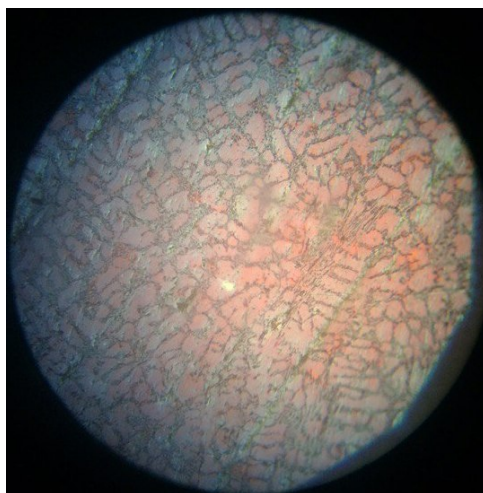


Рисунок 13 - Микроструктура образца хромированного чугуна №2, находившегося в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем цистеин

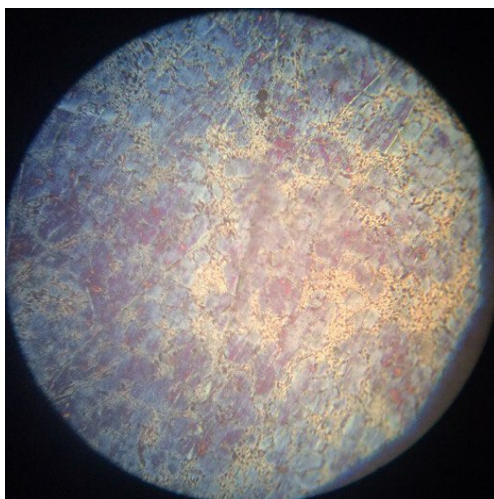


Рисунок 14 - Микроструктура образца хромированного чугуна №3, находившегося в 0,1 М растворе H₂SO₄, содержащем метионин

Шлифы образцов хромированного чугуна (рис. 11, 12, 13, 14) травились реактивом *Гресбека* при температуре кипения в течение 1 — 10 мин.

По своей структуре хромистые чугуны относятся к классу белых чугунов. Особенностью их строения является наличие эвтектики *ледебурита*. Согласно данным авторов [1, с. 70], основная структура сплава, в зависимости от химического состава, *ледебурит*.

Диаграмма состояния железо - хром приведена на рисунке 15. Хром с железом образует непрерывный ряд твердых растворов и интерметаллическое соединение *FeCr*, а с углеродом хром образует ряд *карбидов*. Чем выше содержание углерода в чугуне, тем больше образуется *карбидов хрома*, меньшее же содержание углерода обеспечивает наилучшую структуру сплава. С повышением содержания хрома область α + карбиды расширяется и сдвигается к более высокой температуре и углероду. Хрупкая структурная составляющая *FeCr* наблюдается в сплавах при 30 % Cr. При охлаждении аустенит распадается на феррит и карбид.

Структура высокохромистых чугунов, таким образом, состоит из твердого раствора хрома в α -железе и карбидов сложного состава. Карбид

ухудшает обрабатываемость сплава и способен вызвать местные очаги коррозии. [1, с. 69-70]

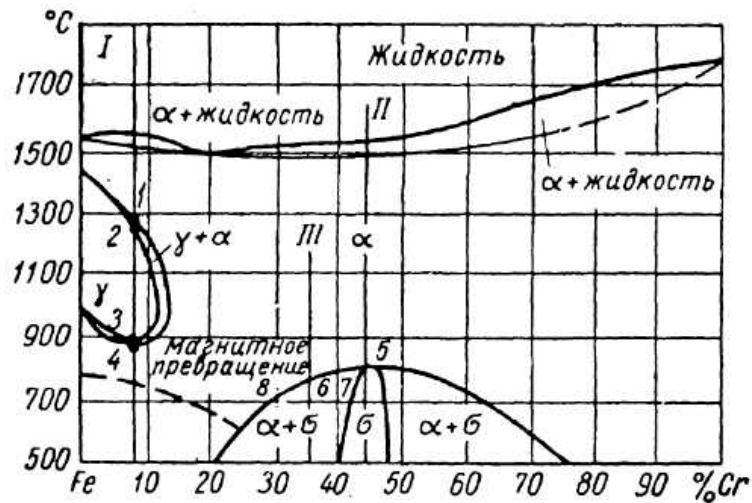


Рисунок 15 - Диаграмма состояния системы железо-хром (Fe-Cr) [18]

По данным К. И. Ващенко [1, с. 71], разрушение сплавов происходит по границам зерен, т. е. по месту расположения карбидов. Это можно объяснить обеднением твердого раствора. Структура хромистых чугунов в литом состоянии напоминает структуру закаленной стали. Устойчивые карбиды не успевают раствориться в расплаве и при затвердевании отливок служат центрами кристаллизации.

На рисунке 16 приведен характерный для изучаемых сплавов разрез в вертикальном направлении диаграммы системы Fe-Cr-Cr₇C₃-Fe₃C. Из диаграммы видно, что повышение содержания хрома уменьшает содержание углерода в эвтектике.

Для получения лучших коррозионных и прочностных свойств выбирается такой состав чугуна, при котором структура бы его оставалась бы доэвтектической. К такому сплаву относится исследуемый нами чугун марки ЧХ28.

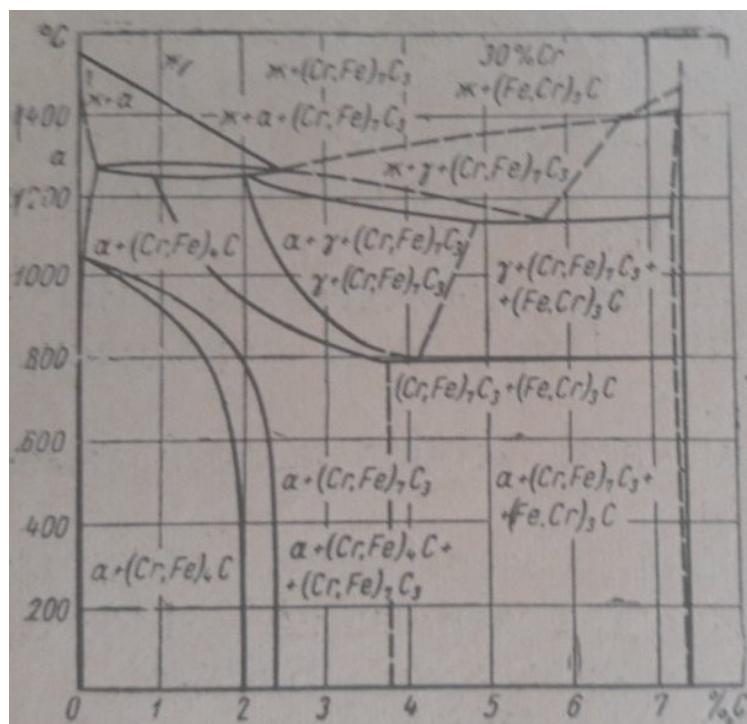


Рисунок 16 - Сечение пространственной диаграммы состояния системы Fe-Cr-Cr₇C₃-Fe₃C

3.2. Анализ кинетических зависимостей коррозионного процесса

Для исследования коррозионной стойкости сплавов были выбраны коррозионные среды с кислой (растворы H₂SO₄, HCl) и нейтральной (растворы NaCl, NaNO₃) реакцией среды. Выбор данных сред был основан на стандартных методиках исследования коррозионной стойкости сплавов [2.2].

Кроме того, представляло интерес изучить влияние химического состава раствора на коррозионное поведение сплавов.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

44.03.04 162ПЗ

Лист

56

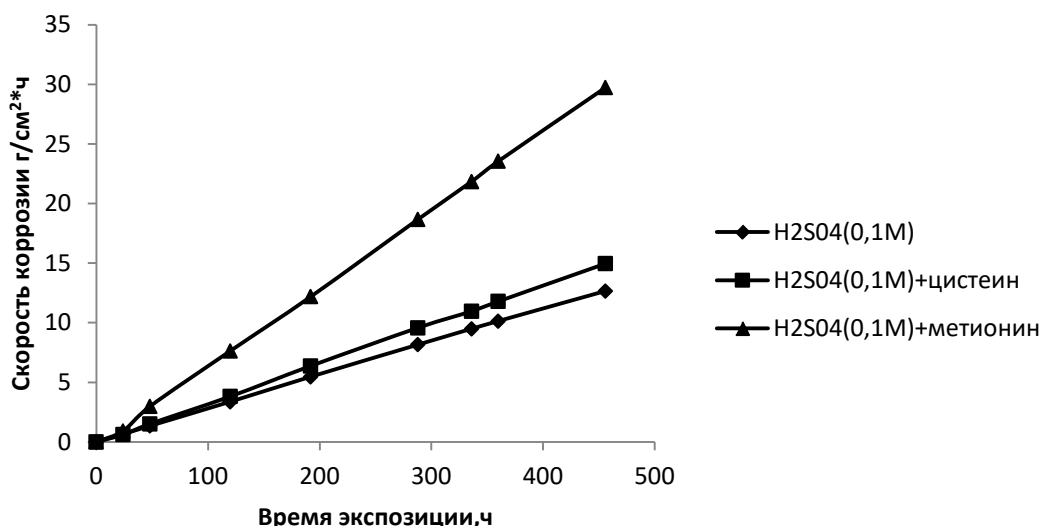


Рисунок 17 - Зависимость скорости коррозии образцов СЧ от времени экспозиции в растворах 0,1 М H₂SO₄; H₂SO₄ содержащим добавки метионина и цистеина (0,2 мас.%)

На рисунках 17 и 18 представлены зависимости скорости коррозии от времени экспозиции образцов СЧ и ЧХ, находящихся в растворах 0,1 М H₂SO₄ и растворах H₂SO₄ содержащих метионин и цистеин по 0,2 мас. %.

И серый и хромистый чугун в растворе H₂SO₄ подвергается электрохимической коррозии с водородной деполяризацией. При этом возникает множество коррозионных гальванопар *феррит – графит* (рис. 8). Электродный потенциал графита положительнее феррита и остальных структурных составляющих данных сплавов, поэтому он выполняет функцию катода, на котором протекает реакция восстановления ионов водорода:



Анодная реакция описывается схемой:



Из рисунка 17 видно, что сплав СЧ неустойчив в кислой среде, скорость коррозии прямопропорционально зависит от времени экспозиции; перехода в пассивное состояние при этом не наблюдается. Автором [2, с. 124] также утверждается, что в кислых средах при протекании коррозии в водородной деполяризации влияние графита достаточно велико.

Введение в раствор ингибирующих добавок метионина и цистеина практически не влияет на характер кинетических зависимостей СЧ.

В отличие от СЧ хромистый чугун (ЧХ) Подвергается полной пассивации в присутствии и цистеина, и метионина (рис. 18) благодаря образованию и осаждению на поверхности сплава труднорастворимых тиолатов железа и хрома, выполняющих, таким образом, функцию анодных ингибиторов:



Более того, даже в отсутствие ингибирующих добавок активное растворение ЧХ начинается лишь по истечении 100 часов выдержки образца в коррозионной среде. Последнее, очевидно, связано с действием легирующей добавки хрома, способствующего, во-первых, образованию на поверхности более коррозионностойкого по сравнению с оксидом железа оксида хрома (III), а во-вторых, – процессу деполяризации катодных участков (карбидов хрома) в сплаве ЧХ.

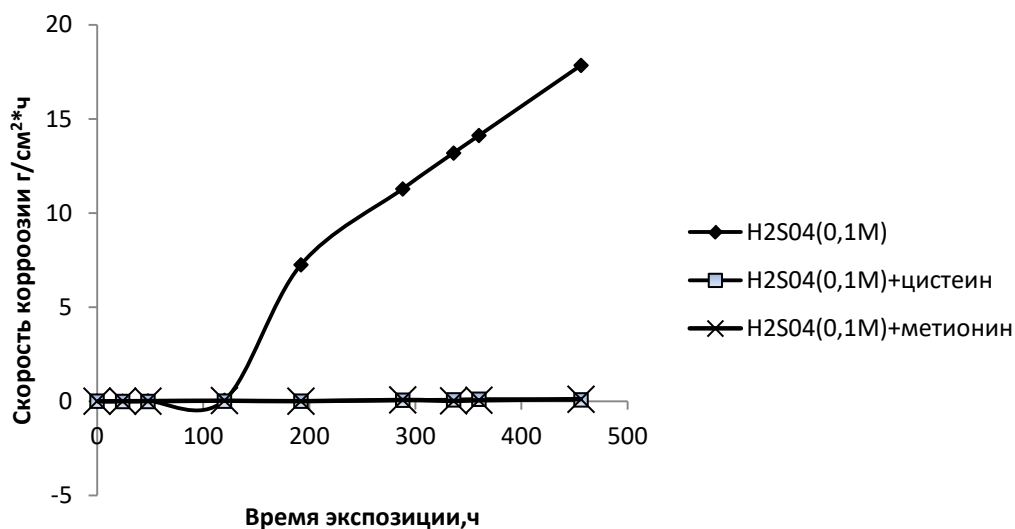


Рисунок 18 - Зависимость скорости коррозии образцов ЧХ от времени экспозиции в растворах 0,1 М H₂SO₄; H₂SO₄ содержащим добавки метионина и цистеина

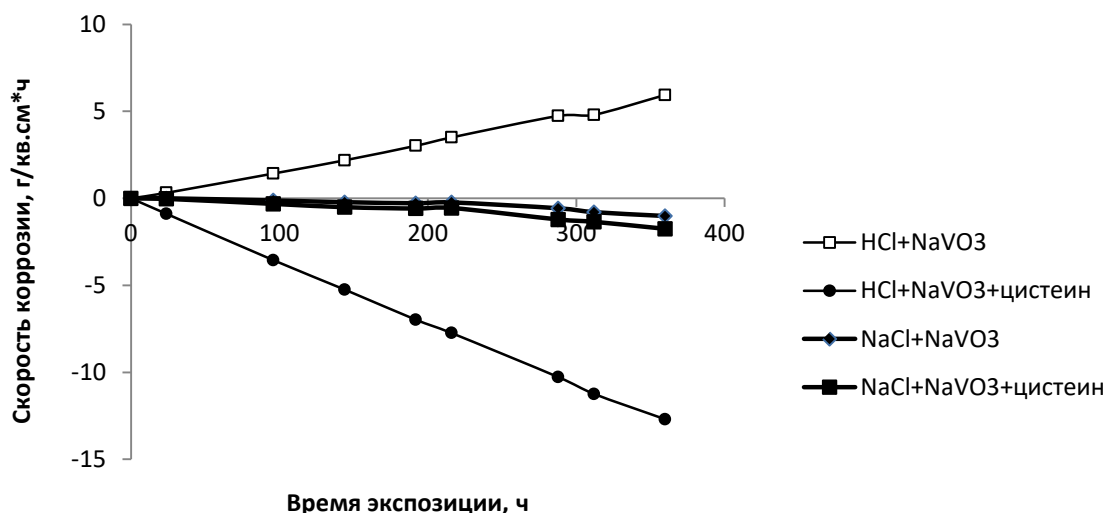


Рисунок 19 - Зависимость скорости коррозии образцов ЧХ от времени экспозиции в растворах 0,1 М HCl + 0,2 мас. % NaVO₃; 3 мас. % NaCl + 0,2 мас. % NaVO₃, и в указанных растворах, содержащих 0,2 мас. % цистеина

Поскольку изделия из СЧ и ЧХ могут эксплуатироваться в средах, содержащих продукты сгорания топлива, а также в водах буровых скважин и сточных водах металлургических предприятий, представляло интерес изучить коррозионное поведение исследуемых сплавов в присутствии ванадат-ионов, как одного из компонентом указанных сред.

На рисунках 19 и 20 представлены зависимости скорости коррозии СЧ и ЧХ в растворах HCl и NaCl, содержащих NaVO₃ (0,2 мас.%), а также в указанных растворах с добавками цистеин (0,2 мас. %).

Известно [8, с. 60-61], что ванадат-ионы (VO₃⁻), обладая окислительными свойствами, стимулируют коррозию сплава за счет усиления процесса деполяризации катодных (карбидных) участков сплава. Кроме того, стимулирующим действием обладают и хлорид-ионы, вызывая питтинговую коррозию.

Из рисунков 19 и 20 видно, что образцы и СЧ и ЧХ равномерно растворяются в течение всего времени их выдержки в коррозионной среде вследствие высокой проникающей способности Cl⁻-ионов и развития питтингов, а также вследствие активации процесса деполяризации катода.

Введение в раствор цистеина способствует подавлению коррозионного процесса за счет экранирования поверхности образца труднорастворимыми тиолатами железа и хрома и, следовательно, торможения анодного процесса растворения основного металла железа как в кислой, так и в нейтральной среде (рис. 20).

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		60

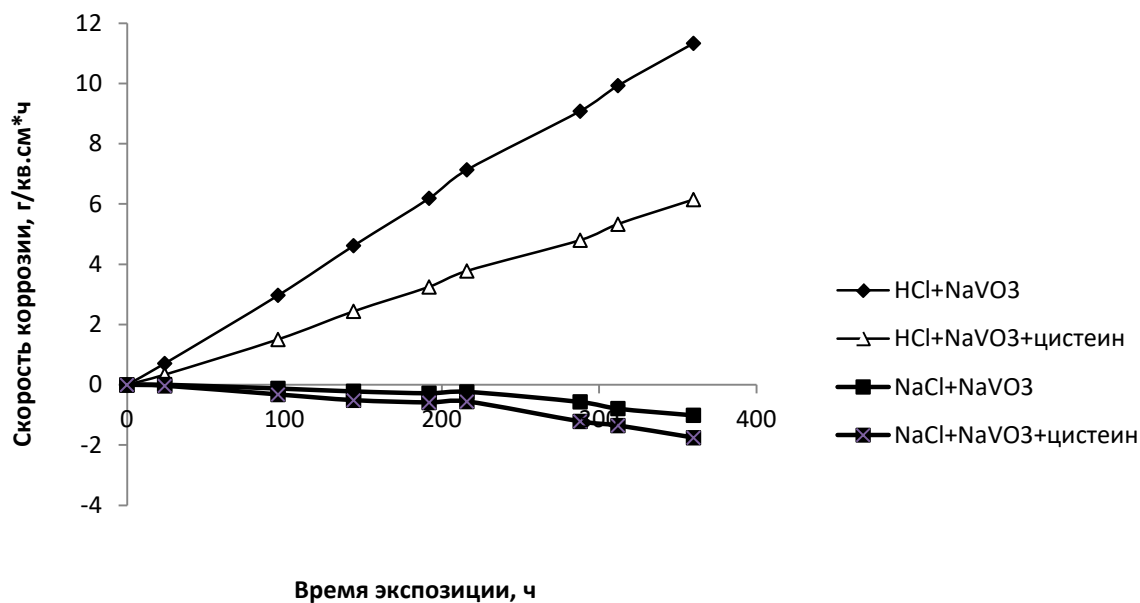


Рисунок 20 - Зависимость скорости коррозии образцов СЧ от времени экспозиции в растворах 0,1 М HCl + 0,2 мас. % NaVO₃; 3 мас. % NaCl + 0,2 мас. % NaVO₃, и в указанных растворах, содержащих 0,2 мас. % цистеина

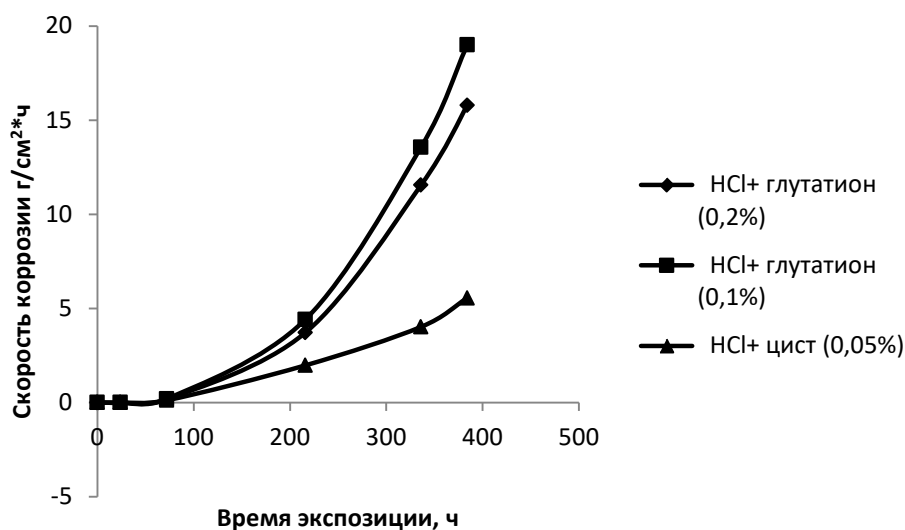


Рисунок 21 - Зависимость скорости коррозии образцов ЧХ от времени экспозиции в растворах 0,1 М HCl , содержащим добавки глутатиона (0,2 мас. %), глутатиона (0,1 мас. %) и цистеина (0,05 мас. %)

Глутатион так же, как и цистеин [12, с. 1185], является серосодержащей аминокислотой (дипептидом). Тем не менее, глутатион, несмотря на наличие активной группы –SH в молекуле, не оказывает заметного защитного действия. Из рисунка 21 видно, что в первые 100 часов

экспозиции скорость коррозии образца ЧХ в 0,1 М растворе HCl, содержащем глутатион, не изменяется. Далее происходит активация коррозионного процесса, которая не прекращается на протяжении всего исследования.

Введение в раствор HCl цистеина приводит к значительному снижению скорости коррозии, что свидетельствует о его более высоких защитных свойствах по сравнению с глутатионом, который вследствие стерических затруднений не может в полной мере вступить в реакцию образования тиолатов.

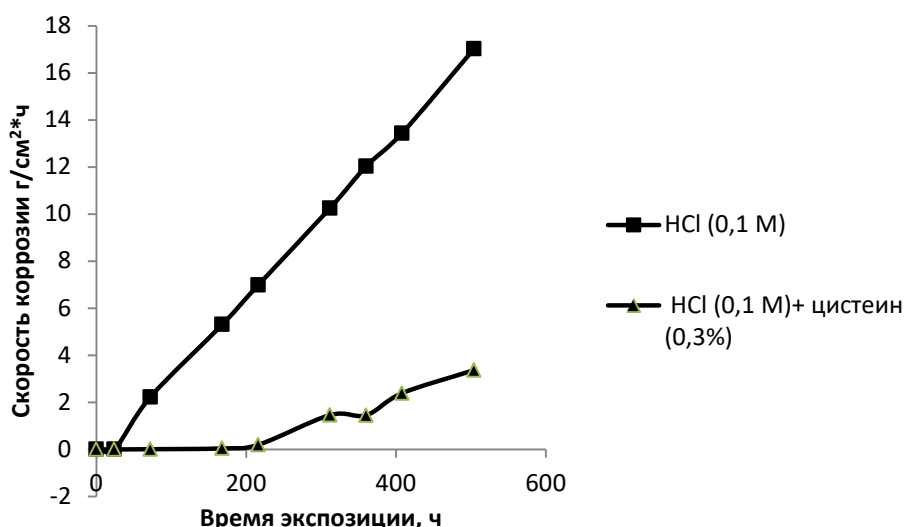


Рисунок 22 - Зависимость скорости коррозии образцов ЧХ от времени экспозиции в растворах HCl (0,1 М); HCl (0,1 М) + цистеин 0,3 мас. %.

Как видно из рисунка 22, скорость коррозии образца ЧХ в присутствии цистеина уменьшается вследствие торможения анодного процесса ионизации железа за счет образования труднорастворимых цистеинатов железа и хрома по уравнениям (12, 13) и торможения анодного процесса растворения основного металла (11).

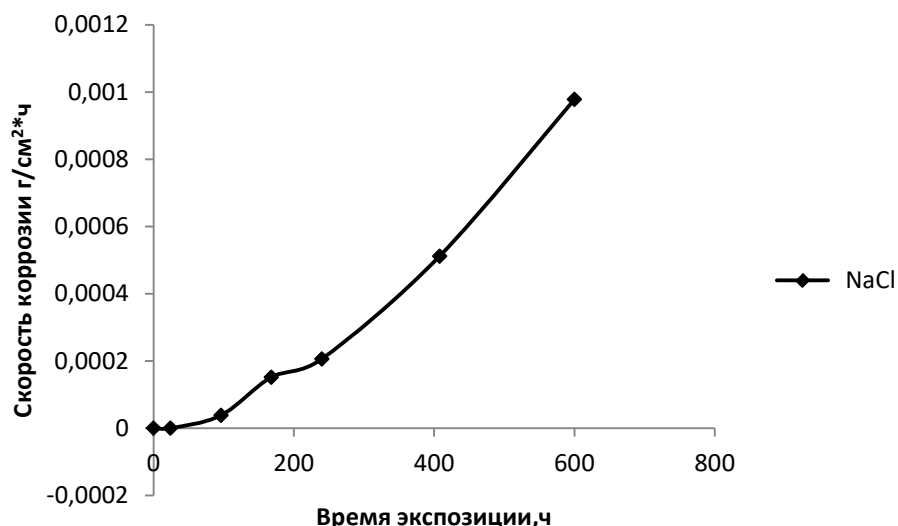


Рисунок 23 - Зависимость скорости коррозии образца чугуна ЧХ от времени экспозиции в растворе NaCl (3%)

На рисунке 23 представлены зависимости скорости коррозии образца ЧХ в растворе NaCl. Максимальное время экспозиции в указанном растворе составило 600 часов.

Коррозионное поведение ЧХ в нейтральной среде в присутствии Cl^- - ионов практически не отличается от его поведения в кислой среде (рис. 22). Однако значения скорости в первом случае на несколько порядков ниже, что обусловлено менее выраженным процессом восстановления кислорода на катодных участках, функцию которых выполняют частицы цементита в сплаве. Рост скорости коррозии объясняется активирующим действием хлорид-ионов, вызывающих питтингообразование. Хлорид-ионы, обладая высокой проникающей способностью, внедряются в различные дефекты поверхностной пленки (главным, образом, железа), вызывая локальные повреждения – питтинги [8, с. 117]. В этом случае питтинг становится анодом, а окружающая его поверхность – катодом. Электроны, отдаваемые анодом (в питтингах), восстанавливают кислород на катодных участках:



Согласно [8, с. 118] при работе подобных гальванопар может получена ЭДС до 0,5 В,

В результате потери электронов в питтинге скапливается избыточный положительный заряд, который компенсируется содержащимися в электролите Cl^- - ионами:



Внутри питтинга хлорид железа начинает гидролизаться, создавая кислую среду:



Образующаяся кислота еще сильнее растворяет сплав. В результате, как сообщается в [22, с. 89] железо и его сплавы невозможно запассивировать в нейтральных средах, содержащих хлорид-ионы.

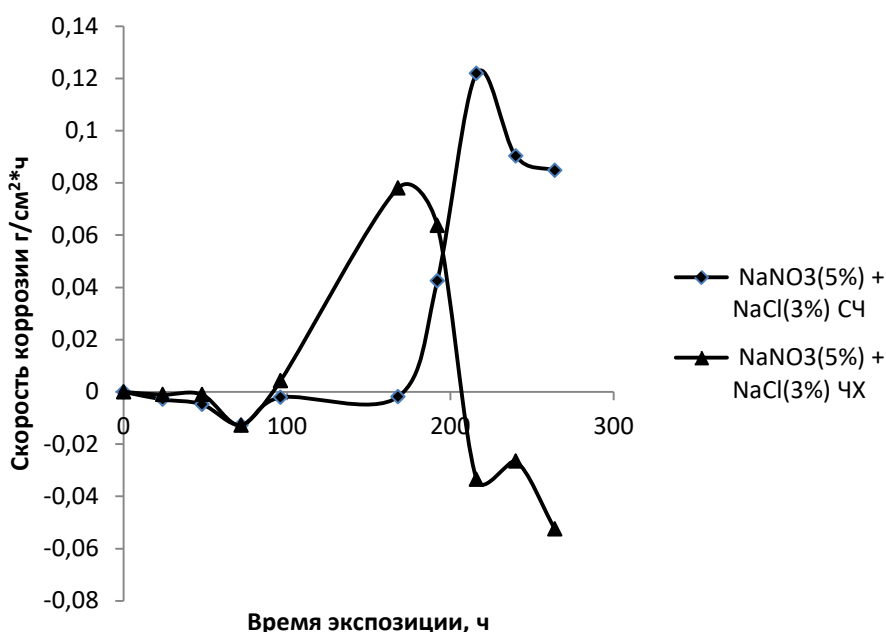
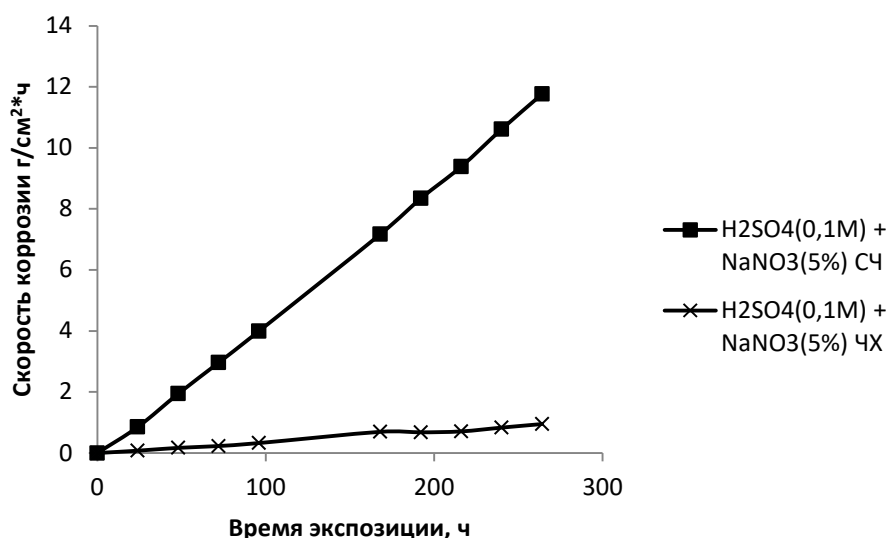


Рисунок 24 - Зависимость скорости коррозии образцов чугуна СЧ и ЧХ от времени экспозиции в растворе NaNO_3 (5%), содержащем NaCl (3%)

В отличие от хлорид-ионов нитраты способны подавлять коррозионный процесс [23, с. 313] за счет их способности адсорбироваться на поверхности и вытеснять хлорид-ионы.

Из рисунка 24 видно, что в первые 100 часов экспозиции, коррозионный процесс образцов СЧ и ЧХ выражен одинаково незначительно за счет пассивирующего действия NO_3^- - ионов. Причем, область пассивации сплава ЧХ значительно больше, что обусловлено наличием в сплаве легирующего компонента хрома, который выполняет функцию ферритообразующего и карбидообразующего элемента и также способствует повышению коррозионного сопротивления чугунов. Возрастание скорости коррозии связано с преобладанием активирующего действия хлоридов со временем. Катодный процесс описывается схемой (14).



Рисунка 25 - Зависимость скорости коррозии образцов чугуна СЧ и ЧХ от времени экспозиции в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем NaNO_3 (5 мас.%)

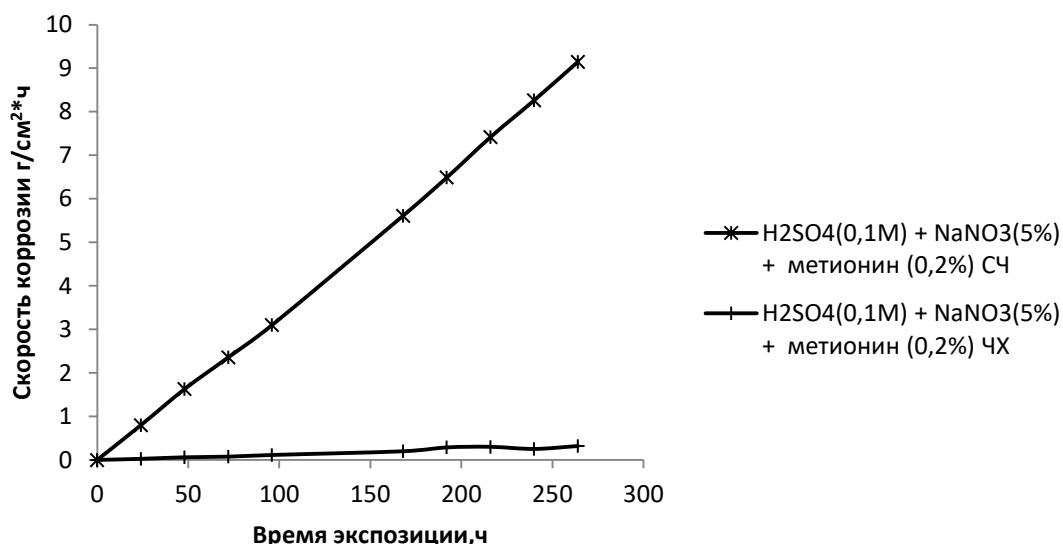


Рисунок 26 - Зависимость скорости коррозии образцов чугуна СЧ и ЧХ от времени экспозиции в 0,1 М растворе H₂SO₄, содержащем NaNO₃ (5 мас.%) и метионин (0,2 мас. %).

На рисунке 25 представлены кинетические зависимости коррозионного процесса образцов СЧ и ЧХ в 0,1 М растворе H₂SO₄, содержащем NaNO₃ (5 мас.%). Из рисунка 25 видно, что скорость коррозии образца ЧХ значительно ниже чем СЧ, что обусловлено, как было сказано выше, легирующим действием хрома.

Электрохимическая коррозия в кислой среде (0,1 М раствор H₂SO₄) как СЧ, так и ЧХ протекает с водородной деполяризацией, характеризующейся восстановлением на катодных участках сплава частиц окислителя – ионов водорода согласно (10). Анодная реакция описывается схемой (11).

Введение в 0,1 М раствор H₂SO₄, содержащий NaNO₃ (5 мас.%) метионина (0,2 мас.%) (рис. 26), существенно снижает скорость коррозии обоих образцов за счет ингибирующего действия метионина. Известно, [9, с. 40], что метионин, как серосодержащая аминокислота, способна взаимодействовать с ионами тяжелых металлов с образованием труднорастворимых тиолатов по схеме (12), обладающих достаточно высокой адгезией к поверхности металла и способных, таким образом, экранировать поверхность металла от агрессивного воздействия окружающей

среды. Однако если в случае ЧХ добавка метионина полностью блокирует коррозионный процесс, то для СЧ наблюдается лишь понижение скорости коррозии, без достижения пассивного состояния.

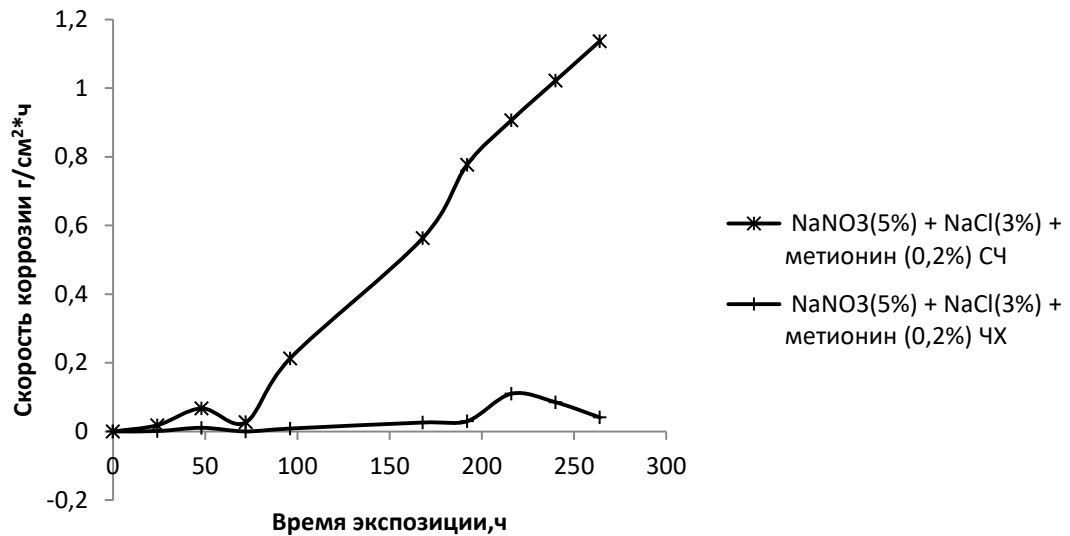


Рисунок 27 - Зависимость скорости коррозии образцов чугуна СЧ и ЧХ от времени экспозиции в в 5%-ном растворе NaNO_3 , содержащем NaCl (3%) и метионин (0,2 мас. %)

На рисунке 27 представлены кинетические зависимости коррозионного процесса образцов СЧ и ЧХ в нейтральном растворе NaNO_3 (5 мас.%), содержащем NaCl (3%) и метионин (0,2 мас. %). В этом случае влияние метионина на коррозионное разрушение образцов СЧ и ЧХ практически не отличается от его влияния в кислой среде (рис. 26).

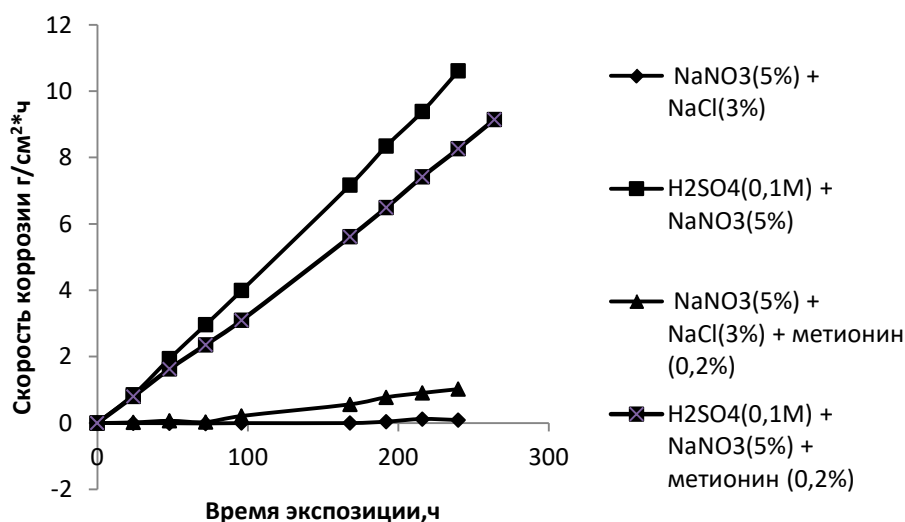


Рисунок 28 - Зависимость скорости коррозии образцов СЧ от времени экспозиции в растворах NaNO₃ (5%) + NaCl (3%); H₂SO₄ (0.1 М) + NaNO₃ (5%), и в указанных растворах, содержащих метионин 0,2 мас.%

На рисунке 28 представлены сравнительные кинетически зависимости образцов СЧ в указанных кислых и нейтральных средах как без ингибитора, так и в присутствии метионина.

Из рисунка 28 видно, что коррозионный процесс образцов СЧ в присутствии метионина как в кислом, так и в нейтральном растворах подавляется за счет ингибирующего действия введенной аминокислоты.

Области активного растворения ЧХ в растворах NaNO₃ (5 мас.%) + NaCl (3 мас. %); H₂SO₄ (0,1M) + NaNO₃ (5 мас.%) представлены более пологими участками (рис. 29) по сравнению с этими же участками для СЧ. Последнее свидетельствует о замедленности коррозионного процесса образцов ЧХ по причине, описанной выше. Добавка метионина, как и в случае СЧ, способствует торможению анодных процессов растворения сплава, протекающих в соответствии с (12) и (13).

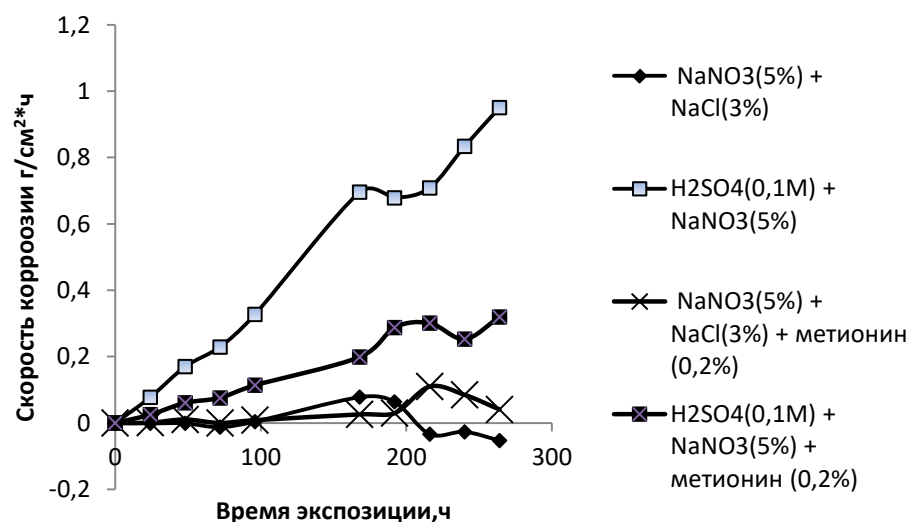


Рисунок 29 - Зависимость скорости коррозии образцов ЧХ от времени экспозиции в растворах NaNO₃ (5%) + NaCl (3%); H₂SO₄ (0.1 М) + NaNO₃ (5%), и в указанных растворах, содержащих метионин 0,2 мас.%

Таблица 10 - Максимальные значения скорости коррозии СЧ и ЧХ в коррозионных средах.

Коррозионная среда	Сплав	Время экспозиции, ч	Скорость коррозии, г/см ² *ч
1	2	3	4
(0,1 М) H ₂ SO ₄	СЧ	456	12,6
	ЧХ		17,8
(0,1 М) H ₂ SO ₄ + метионин (0,2 мас. %)	СЧ		29,7
	ЧХ		0,07
(0,1 М) H ₂ SO ₄ + цистеин (0,2 мас. %)	СЧ	360	14,9
	ЧХ		0,11
(0,1 М) HCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃	СЧ		11,3
	ЧХ		5,9
(0,1 М) HCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃ , содержащий (0,2 мас. %) цистеина	СЧ	384	6,1
	ЧХ		-12,6
(3 мас. %) NaCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃	СЧ		-1,01
	ЧХ		0,04
(3 мас. %) NaCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃ , содержащий (0,2 мас. %) цистеина	СЧ	384	-1,75
	ЧХ		-8,7
(0,1 М) HCl + глутатион (0,2 мас. %)	ЧХ		384
(0,1 М) HCl + глутатион (0,1 мас. %)		18,9	
(0,1 М) HCl + цистеин (0,05 мас. %)		5,5	

Окончание таблицы 10

1	2	3	4
(0,1 M) HCl;	ЧХ	504	17
(0,1 M) HCl + цистеин (0,3 мас. %)			2,8
(0,1 M) H ₂ SO ₄	ЧХ	600	6,2
NaCl (3%)			0,6
NaNO ₃ (5%) + NaCl (3%)	СЧ	216	0,12
	ЧХ		-0,03
NaNO ₃ (5%) + NaCl (3%), содержащие метионин (0,2 мас. %)	СЧ	216	0,9
	ЧХ		0,1
(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5%)	СЧ	264	11,7
	ЧХ		0,95
(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5%), содержащий метионин (0,2 мас. %)	СЧ	264	9,1
	ЧХ		0,3

В таблице 10 приведены максимальные значения скорости коррозии исследуемых сплавов при определенных значениях времени выдержки их в различных коррозионных средах. Данные таблицы подтверждают результаты анализа кинетических зависимостей сплавов СЧ и ЧХ

3.3. Ингибирующее влияние серосодержащих ингибиторов

Эффективность использованных ингибиторов оценивали по степени их защитного действия по (6).

Значения ингибирующего эффекта цистеина и метионина по отношению к сплавам СЧ и ЧХ приведены в таблицах 11 и 12.

Таблица 11 - Значения защитного действия ингибитора метионина по отношению к СЧ и ЧХ, рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии.

№	Растворы	Сплав	Ингибитор	Z, %
1	(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5%)	СЧ	Метионин (0,2 мас. %)	22,2
		ЧХ		68,4
2	NaNO ₃ (5%) + NaCl (3%)	СЧ		-
		ЧХ		-
3	(0,1 M) H ₂ SO ₄	СЧ		-
		ЧХ		99,6

Таблица 12 - Значения защитного действия ингибитора цистеина по отношению к СЧ и ЧХ, рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии.

№	Растворы	Сплав	Ингибитор	Z, %
1	(0,1 M) H ₂ SO ₄	СЧ	цистеин (0,2 мас. %)	18,2
		ЧХ		99,3
2	(0,1 M) HCl	ЧХ	цистеин (0,05 мас. %)	67,6
			цистеин (0,3 мас. %)	83,5
3	(0,1 M) HCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃	СЧ	цистеин (0,2 мас. %)	46
		ЧХ		-
4	(3 мас. %) NaCl + (0,2 мас. %) NaVO ₃	СЧ		73,2
		ЧХ		21,6

Проанализировав таблицы 11 и 12 можно сделать вывод об ингибирующем влиянии серосодержащих ингибиторов. Из табл. 11 и 12 следует, что наибольшим защитным действием по отношению к сплавам СЧ и ЧХ обладает цистеин. В присутствии ингибитора цистеина, истинная скорость коррозии уменьшается, достигая минимального значения при концентрации 0,2 мас. %.

3.4. Анализ продуктов коррозии серого и хромированного чугуна

После проведения коррозионных испытаний все растворы были проанализированы на содержание железа (таблица 13) в продуктах коррозии фотометрическим методом.

Анализ продуктов коррозии был проведен по методике фотометрического определения железа, описанной выше. С использованием стандартного раствора железа (II) вначале был построен градуировочный график (рис. 30).

Затем к исследуемым растворам, содержащим продукты коррозии с ионами железа, были добавлены сульфосалициловая кислота и другие необходимые реактивы согласно методике, после чего их фотометрировали

на фотоколориметре при 416 нм относительно раствора холостой пробы, содержащей все добавляемые реактивы, кроме железа. Полученные значения оптической плотности откладывали на градуировочном графике и находили соответствующие значения концентрации ионов железа (II).

В таблице 13 приведены концентрации ионов железа (II) с учетом всех разбавлений в процессе анализа.

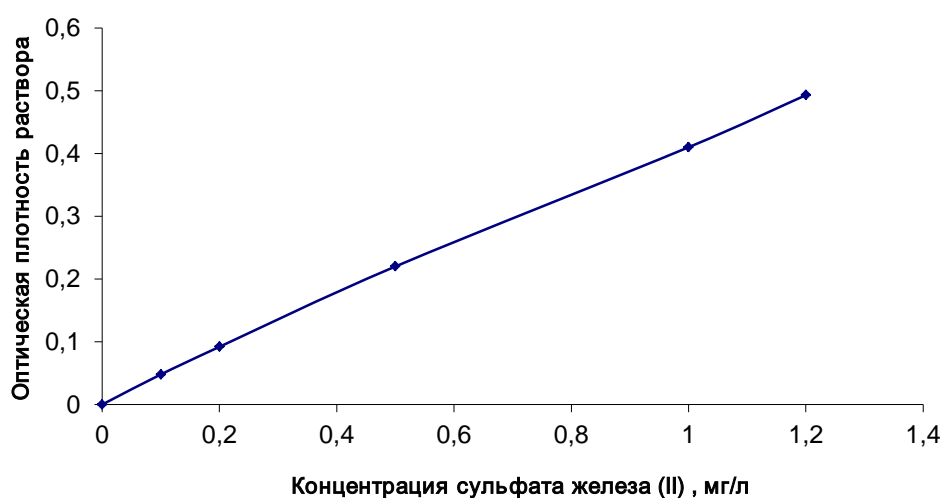


Рисунок 30 - Зависимость оптической плотности раствора от концентрации сульфата железа (II) в стандартном растворе.

Таблица 13 - Содержание железа в продуктах коррозии ЧХ и СЧ, найденное фотометрическим методом.

№ п/п	Состав коррозионной среды	Содержание Fe, мг/л	
		ЧХ28	СЧ
1	H ₂ SO ₄ 0,1M	0,064	0,110
2	H ₂ SO ₄ 0,1M + цистеин (0,2 %)	0,025	0,054
3	H ₂ SO ₄ 0,1M + метионин (0,2 %)	0,025	0,064
4	NaNO ₃ (5 %) + NaCl (3 %)	0,019	0,021
5	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ (5 %)	0,069	0,190
6	NaNO ₃ (5 %) + NaCl (3 %) + метионин (0,2 %)	0,015	0,110
7	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ (5 %)+ метионин (0,2 %)	0,009	0,018

Данные таблицы 13 подтверждают анализ кинетических зависимостей коррозионного процесса исследуемых сплавов: в продуктах коррозии ЧХ железа найдено меньше, чем в продуктах коррозии СЧ.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		73

4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В методическом разделе на основании проведенных исследований коррозионной стойкости сплавов серого и хромированного чугуна была разработана лабораторная работа на тему "Влияние серосодержащих ингибиторов на коррозионную стойкость серого чугуна" по дисциплине "Коррозия и защита металлов и сплавов".

Лабораторная работа

"Влияние серосодержащих ингибиторов на коррозионную стойкость серого чугуна"

Цель работы: установить экспериментальным путем наилучшее ингибиторное действие на коррозионную стойкость сплава серого чугуна марки СЧ 20.

Материалы и оборудование: 4 химических стакана на 200 - 250 мл; аналитические весы; теххимические весы; образцы чугуна марки СЧ20; наждачная бумага; штангенциркуль; фильтровальная бумага; салфетки, пропитанные спиртом.

Реактивы: 1 М раствор H_2SO_4 ; цистеин; метионин; глутатион.

Теоретические сведения

С целью повышения коррозионной стойкости металлов в агрессивную среду вводят химические соединения, понижающие скорость коррозии – ингибиторы. Ингибиторная защита может применяться как самостоятельный метод борьбы с коррозией, так и в сочетании с другими методами.

Механизм защитного действия ингибиторов сводится к экранированию поверхности металла, в результате которого нет доступа агрессивной среды к металлу. Со средой ингибитор не взаимодействует. Защитное действие ингибитора объясняется плёночной и адсорбционной теориями, согласно которым сначала ингибитор адсорбируется на поверхности металла, а затем образует с металлом химическое соединение, которое в виде плёнки

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		74

покрывает всю защищаемую поверхность. Хорошими защитными свойствами эта плёнка будет обладать в том случае, если химическое соединение в данной среде не будет растворяться.

Скорость коррозии определяется гравиметрическим методом. Сущность метода сводится к определению массы металлического образца до и после выдержки его в коррозионной среде.

Выполнение работы

Образцы чугуна шлифуют наждачной бумагой для получения ровной, без шероховатостей, поверхности, после чего полируют шерстяной тканью с использованием специальной пасты до зеркального блеска.

Измеряют площадь образцов с помощью штангенциркуля, после чего их протирают спиртовой салфеткой.

Образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака, поместив их поочередно на часовое стекло и поставив на платформу аналитических весов. Дождавшись появления индикатора стабильности, занести данные в табл. 1.

В четырех стаканах готовят коррозионные среды: в 1-м – 100 мл 1 М раствора H_2SO_4 . На теххимических весах взвешивают по 0,5 г цистеина, метионина и глутатиона. В трех других стаканах, содержащих по 100 мл 1 М раствора H_2SO_4 растворяют навески цистеина, метионина и глутатиона соответственно.

Подготовленные образцы чугуна с помощью пинцета помещают в стаканы с коррозионной средой.

Стаканы, на протяжении всего эксперимента, находятся в вытяжном шкафу.

Время испытания составляет 1 час. Всего необходимо сделать два замера, начальные массы образцов и массы образцов после испытания, с временем выдержки в коррозионной среде 1 час.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		75

После окончания эксперимента образцы вынимают из раствора, промывают под дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой.

Сухие образцы взвешивают на аналитических весах. Определив потери массы и площадь поверхности образцов, рассчитывают скорость коррозии по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot s}, \quad \text{где} \quad (1)$$

Δm – изменение массы образца, г;

s – площадь образца, см^2 ;

τ – время, ч.

Затем, по полученным значениям скорости коррозии, рассчитывают коэффициент защитного действия по формуле :

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\%; \quad \text{где} \quad (2)$$

K_0 – скорость растворения сплава в растворе без ингибитора, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$;

K_1 – скорость растворения сплава в растворе с ингибитором, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$.

Полученные значения заносятся в табл. 1.

Оформление результатов работы

Экспериментальные данные и проведённые вычисления заносят в таблицу 1.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		76

Таблица 1 - Результаты лабораторной работы

№ образца	Коррозионная среда	Масса образца, г		Δm, г	S, м ²	K, г/м·ч	Z, %
		До испытания	После испытания				
1	H ₂ SO ₄						
2	H ₂ SO ₄ + цистеин (0,5 мас. %)						
3	H ₂ SO ₄ + метионин (0,5 мас. %)						
4	H ₂ SO ₄ + глутатион (0,5 мас. %)						

Требования к отчету

Отчет по лабораторной работе необходимо оформлять в соответствии с требованиями. Отчет включает в себя формулировку цели лабораторной работы, краткие теоретические сведения.

В лабораторной работе необходимо привести описание расчета площади поверхности образцов, потери массы, скорость коррозии и защитное действие ингибиторов.

Завершить отчет следует выводом,, который должен содержать ответы на следующие вопросы:

1. Заключение об эффективности ингибиторов.
2. Краткие теоретические сведения об использованных в работе ингибиторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей дипломной работе были изучены кинетика и механизм коррозии серого и хромированного чугуна в различных агрессивных средах. На основании этого выявлены способы защиты указанных сплавов от коррозионного разрушения при эксплуатации их в различных условиях.

Проведя анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионных свойствах серого и хромированного чугуна в различных средах, а также изучив микроструктуру образцов указанных сплавов было выявлено следующее:

1. Серый чугун, благодаря разнообразию технологических, физико-химических и механических свойств, является преобладающим литейным сплавом, широко применяемым в различных отраслях промышленности.

2. Хромированный чугун занимает особое место в связи с его техническими характеристиками: повышенной твердостью, высокой прочностью, жаростойкостью и износостойкостью.

На основании полученных данных коррозионной стойкости сплавов в кислых и нейтральных средах, были построены и проанализированы кинетические зависимости скорости коррозии образцов серого и хромированного чугуна. Установлено, что коррозия указанных сплавов в исследуемых средах протекает по электрохимическому механизму: функцию анода выполняют участки феррита. Функцию катода в СЧ выполняют частицы графита, а в ЧХ - цементита.

Отмечено, что в кислых средах коррозия протекает с водородной деполяризацией, сопровождающейся выделением водорода на катодных участках. В растворе серной кислоты наибольшую устойчивость проявляет хромированный чугун за счет присутствия в сплаве легирующего компонента хрома.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		78

Изучено влияние анионного состава электролита на коррозионную стойкость СЧ и ЧХ. Установлено, что хлорид-ионы и ванадат-ионы являются активаторами коррозионного процесса обоих сплавов. Ванадаты ускоряют процесс за счет усиления процессов деполяризации на катоде. Нитраты относятся к пассиваторам коррозии СЧ и ЧХ за счет процессов адсорбции на поверхности сплава. Выявлено, что ЧХ, в присутствии хлоридов, разрушается с большей скоростью чем СЧ за счет питтингообразования.

Впервые было изучено ингибирующее влияние серосодержащих аминокислот цистеина, глутатиона и метионина на коррозионное поведение исследуемых сплавов. Отмечено, что наибольшим защитным действием по отношению к исследуемым сплавам СЧ и ЧХ обладает цистеин за счет экранирования поверхности сплава труднорастворимыми соединениями.

По рассчитанным коэффициентам защитного действия, можно подобрать ингибиторы коррозии, позволяющие существенно повысить коррозионную стойкость исследуемых сплавов без нарушений их целостности.

Проведен анализ продуктов коррозии СЧ и ЧХ в различных средах спектрофотометрическим методом. Полученные результаты полностью подтверждают приведенные выше выводы.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		79

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Юкалов И. Н. Отливки из химически стойких сплавов. - М.: Машиностроение, 1964. - 231с.
2. Попова А.А. Методы защиты от коррозии. Курс лекций. М.: Лань, 2014. – 271 с.
3. Тарасов В. В., Малышко С. Б. Материаловедение: Учебное пособие. Владивосток.: Морской государственный университет имени адмирала Г.И. Невельского, 2008. - 73 с.
4. Теплухин Г. Н., Теплухин В. Г., Теплухина И. В. Материаловедение: Учебное пособие. Санкт - Петербург.: Санкт - Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2010. - 173 с.
5. Мальцева Л. А., Гервасьев Л. А., Кутьин А. Б. Материаловедение: Учебное пособие. Екатеринбург.: Уральский государственный технический университет, 2007. - 339 с.
6. Жук Н.П., Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976, 471 с.
7. Авдеенко А.П., Поляков А.Е., Коррозия и защита Металлов: Краткий курс лекций.- Краматорск: ДГМА, 2003. - 104с.
8. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. М.: Интеллект, 2014. - 343 с.
9. Викторов, В.В. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение [Текст]: учебное пособие / В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. – 136
10. Торчинский Ю. М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. М.: Наука, 1971. - 228 с.
11. Гуляев А. П. Металловедение, М., 1986. - 272 с.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		80

12. Dalle-Donne I., Rossi R., Giustarani D., Colombo R., Mizani A. Actin S-glutathionylation: Evidence against a Thiol-Disulphide Exchange Mechanism // Free Radical Biology & Medicine. 2003. Vol. 35. № 10. P. 1185-1193.

13. Васильев В.П. Аналитическая химия. Часть 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / 5-е изд., стереотип. — Москва: Дрофа, 2005. — 366 с.

14. Коррозионно-механическое разрушение металлов [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://studall.org/all4-63769.html>

15. Железоуглеродистые сплавы [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://chem21.info/info/828159.html>.

16. Качественный анализ (кислотно-основная классификация) [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://www.newreferat.com/ref-35403-15.html>

17. Электронная библиотека [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://kursak.net/ximicheskaya-korroziya>

18. Строительные машины и оборудование, справочник [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://stroy-technics.ru/article/ingibitory-korrozii>

19. Инженерный портал [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://www.mtomd.info/archives/1881>

20. Генерация документов - учебные материалы [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://www.studmed.ru/docs/document4004/content>

21. Электронная библиотека [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/3741536/page:4/>

22. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989. – 456 с.

23. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Metallurgy, 1969. – 448 с.

24. ГОСТ 1412-85. Чугун с пластинчатым графитом для отливок. Технические условия. Методы анализа. Введ. 1987-01-01: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 8 с.

25. ГОСТ 7769-82. Чугун легированный для отливок со специальными свойствами.: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. - 9 с.

26. ГОСТ 1415-78. Ферросилиций. Технические условия. Введ. 1979-01-01: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1993. - 7 с.

27. ГОСТ 4755-80. Феррмарганец. Технические требования. Введ. 1983-01-01: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. - 5 с.

28. ГОСТ 4757-91. Феррохром. Технические требования. Введ. 1993-01-01: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 6 с.

29. ГОСТ 977-88. Отливки стальные. Общие технические условия. Введ. 1990-01-01: Сб. ГОСТов. -М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 6 с.

					44.03.04 162ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		82