

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

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

Выпускная квалификационная работа

по направлению подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отрас-
лям)

профилю подготовки Технология и менеджмент в металлургических произ-
водствах

профилизации 

Идентификационный код ВКР: 153

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		1

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 СТАЛИ
НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛА В АГРЕССИВНЫХ
СРЕДАХ**

Исполнитель:

Обучающийся группы № _____
(Ф.И.О.) (подпись)

Руководитель _____
(подпись) (Ф.И.О., ученая степень, звание)

Консультант методического
раздела _____
(подпись) (Ф.И.О., ученая степень, звание)

Нормоконтролер _____
(подпись) (Ф.И.О., ученая степень, звание)

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
						2
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Екатеринбург 20__

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 74 страницах, содержит 22 рисунка, 9 таблиц, 20 источников литературы.

Ключевые слова СТАЛЬ, ХРОМИСТАЯ СТАЛЬ, СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ, МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА, ИНГИБИТОРЫ, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, ПРОДУКТЫ КОРРОЗИИ, ЗАЩИТНЫЕ ДЕЙСТВИЯ, МАРТЕНСИТ, ФЕРРИТ.

Объект исследования – _____.

Предмет исследования – _____.

Цель работы – Изучение кинетики и механизма коррозии сплавов Ст30 и 15Х13 в различных агрессивных средах.

Основные задачи:

1. провести анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении сталей Ст30 и 15Х13 в различных средах;
2. изготовить отливки сплавов Ст30 и 15Х13 в литейные формы в соответствии с технологическими условиями
3. изучить микроструктуру образцов полученных сплавов;
4. построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов Ст30 и 15Х13 и обосновать механизм коррозионного поведения;
5. проанализировать продукты коррозии исследуемых сталей в различных средах методом спектрофотометрии;
6. подобрать ингибиторы коррозии сплавов Ст 30 и ХСт; рассчитать коэффициенты защитного действия.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		3

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1.ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	7
1.1. Физические и химические свойства стали	7
1.2. Изготовление отливок из стали в песчаных формах.....	9
1.3. Влияние постоянных примесей на свойства стали.....	13
1.4. Коррозионная стойкость стали в агрессивных средах.....	19
1.5. Классификация коррозионных процессов.....	26
1.5.1. По механизму процесса.....	26
1.5.2. По условиям протекания коррозии.....	27
1.5.3. По характеру коррозионного разрушения	29
1.6. Влияние состава среды раствора на коррозию сталей.....	30
1.7. Ингибиторы коррозии стали.....	31
1.7.1. Классификация ингибиторов коррозии.....	32
1.7.2. Ингибиторы нейтральных сред	34
1.7.3. Ингибиторы кислых сред (кислотной коррозии)	35
1.7.4. Катодные, анодные, смешанные ингибиторы	36
2.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1. Методы исследований	39
2.1.1. Приготовление растворов и подготовка образцов стали.....	39
2.1.2. Гравиметрический метод	41
2.1.3. Спектрофотометрический метод определения железа (III) в продуктах коррозии стали.....	42
3.РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ	44

3.1. Описание металлографических шлифов сталей марок Ст30 и 15Х13	44
3.2. Анализ кинетических зависимостей	47
4.МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	66
Лабораторная работа.....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	72

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

ВВЕДЕНИЕ

Высокая востребованность сталей при производстве деталей машин, приборов, строительных конструкций и летательных аппаратов обусловлена целым рядом их свойств, к числу которых относится и коррозионная стойкость. Тем не менее, эксплуатация машин и механизмов в агрессивных средах неизбежно вызывает их коррозионное разрушение, приводящее к преждевременному выходу указанных объектов из строя. Проблема повышения коррозионной стойкости низколегированных сталей, имеющих широкое применение в производстве различного оборудования и металлоконструкций, на сегодняшний день весьма актуальна

В этой связи цель данной работы заключалась в изучении кинетики и механизма коррозии сплавов Ст30 и 15Х13 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 сталей Ст30 и 15Х13 в различных средах;
- изготовить отливки сплавов Ст30 и 15Х13 в литейные формы в соответствии с технологическими условиями
- изучить микроструктуру образцов полученных сплавов;
- построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов Ст30 и 15Х13 и обосновать механизм коррозионного поведения;
- проанализировать продукты коррозии исследуемых сталей в различных средах методом спектрофотометрии;
- подобрать ингибиторы коррозии сплавов Ст 30 и ХСт; рассчитать коэффициенты защитного действия.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
						6
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Физические и химические свойства стали

Основной продукцией черной металлургии является *сталь*, причем приблизительно 90% изготавливается углеродистой стали и 10% легированной. Таким образом, основным металлическим материалом промышленности является углеродистая сталь.

Углеродистая сталь промышленного производства сложный по химическому составу сплав. Кроме основы *железа* (содержание которого может колебаться в пределах 97,0 – 99,5 %), в ней имеется много элементов, наличие которых обусловлено технологическими особенностями производства (*марганец, кремний*), либо невозможностью полного удаления их из металла (*сера, фосфор, кислород, азот, водород*), а также случайными примесями (*хром, никель, медь* и др.).

В зависимости от способа выплавки (мартеновский, конвертерный и др.) стали разных производств различаются главным образом по содержанию этих примесей. Однако один элемент, а именно *углерод*, вводится в простую углеродистую сталь специально.

Углерод сильно влияет на свойства стали даже при незначительном изменении его содержания. Поэтому при малом содержании всех прочих возможных примесей основным элементом, при помощи которого изменяются свойства сплава железа, является углерод. Естественно, что эти сплавы (при $C < 2\%$) называются углеродистыми сталями.

Структуру и свойства металлических сплавов, как уже известно, можно изменять в широких пределах с помощью термической обработки; особенно эффективна термическая обработка для стали. Однако не все свойства изменяются при такой обработке. Одни (структурно чувствительные свойства) зависят от структуры металла (это большинство свойств), и, следовательно, изменяются при термической обработке, другие (структурно нечувствительные свойства) практически не зависят от структуры. К

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		7

последним относятся характеристики жесткости (модуль нормальной упругости E , модуль сдвига G).

Твердость и прочность стали могут быть увеличены в результате термической обработки в два – три раза (если сравнивать с отожженным состоянием, медленно охлажденным), а модули упругости при этом изменяются менее чем на 5 %.

В большинстве случаев от изделия требуется *жесткость*. Для придания изделию необходимой жесткости конструктор выбирает надлежащую площадь и форму поперечного сечения детали. При этом обычно оказывается, что действующие в детали напряжения значительно меньше, чем предел текучести отожженной стали. Естественно, что в этом случае необходимость в упрочняющей термической обработке отпадает – прочностные свойства металла в «сыром», термически не обработанном виде достаточны.

В тех же случаях, когда прочность стали в «сыром» состоянии недостаточна, на машиностроительных заводах применяют термическую обработку. К стали, подвергаемой термической обработке, предъявляются некоторые повышенные требования (например, более узкие пределы по содержанию углерода и др.). Такая сталь называется *сталью повышенного качества*.

Рассмотрим влияние *углерода* на свойства углеродистых сталей обычного качества, применяемых в большинстве случаев без термической обработки.

С изменением содержания углерода изменяется структура стали. Сталь, содержащая 0,8% углерода, состоит из одного *перлита*; в стали, содержащей больше 0,8 % C, кроме перлита, имеется вторичный *цементит*; если содержание углерода меньше 0,8 %, то структура стали состоит из *феррита* и *перлита*.

Перлит– структурная составляющая в углеродистых и легированных сталях, возникающая при эвтектоидном превращении. Перлит состоит из двух фаз – *феррита* и *цементита*.

Феррит – железо с очень малым количеством углерода (до 0,03%).

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

Цементит – химическое соединение Fe_3C , содержащее по массе 6,67%С. [2]

Увеличение содержания углерода в стали приводит к повышению прочности и понижению пластичности. Также существенно влияние углерода на вязкие свойства, увеличение содержания углерода повышает порог *хладноломкости* и уменьшает *ударную вязкость* в вязкой области (т. е. при температурах выше порога хладноломкости).[1, 160]

1.2. Изготовление отливок из стали в песчаных формах

Для изготовления отливок служит литейная форма, которая представляет собой систему элементов, образующих рабочую полость, при заливке которой расплавленным металлом формируется отливка.

Литейные формы изготавливают как из неметаллических материалов (песчаные формы, формы, изготавливаемые по выплавляемым моделям, оболочковые формы) для одноразового использования, так и из металлов (кокили, изложницы для центробежного литья, пресс-формы для литья под давлением) для многократного использования.

Литье в песчаные формы является самым распространенным способом изготовления отливок. 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.

Сущность литья в песчаные формы заключается в получении отливок из расплавленного металла, затвердевшего в формах, которые изготовлены из формовочных смесей путем уплотнения с использованием модельного комплекта.

Схема технологического процесса изготовления отливок в песчаных формах представлена на рис. 1.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9



Рисунок 1. Схема технологического процесса изготовления отливок в песчаных формах[3]

Литейная форма для получения отливок в песчаных формах представлена на рис. 2.

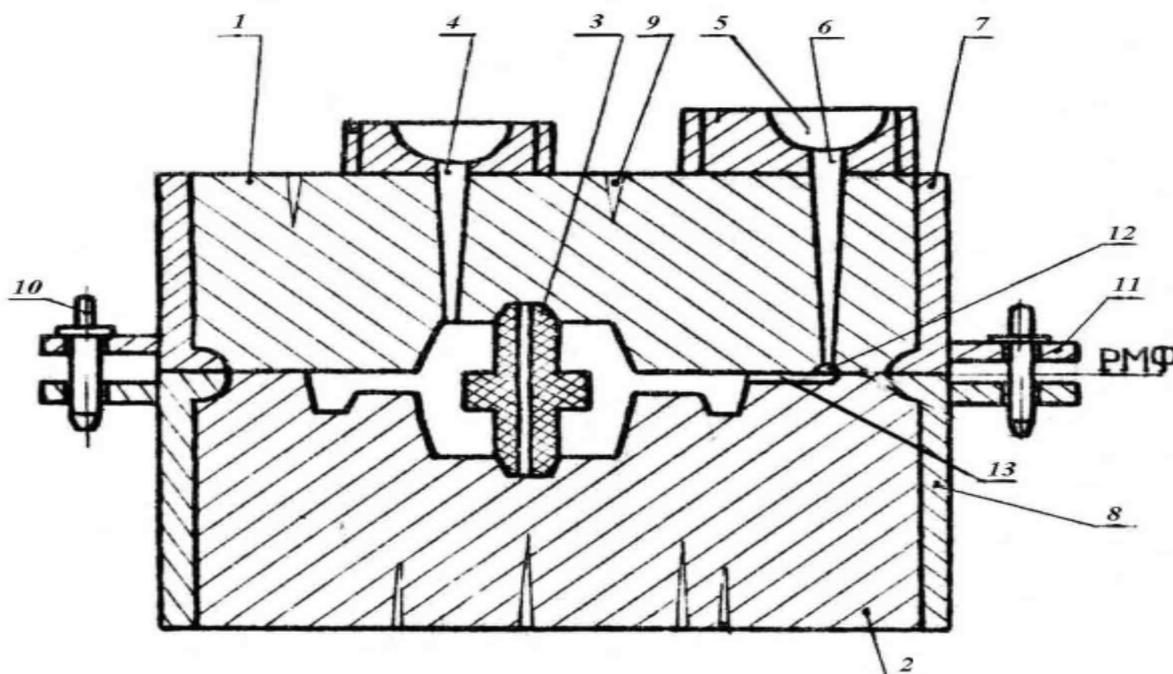


Рисунок 2. Схема литейной формы: 1 – верхняя полуформа; 2 – нижняя полуформа; 3 – литейные стержни; 4 – выпор; 5 – литниковая чаша; 6 – стояк; 7 – верхняя опока; 8 – нижняя опока; 9 – вентиляционные каналы; 10 – штырь; 11 – отверстия ручек опок; 12 – шлакоуловитель; 13 – питатель [3].

Литейная форма состоит из верхней 1 и нижней 2 полуформ, которые изготавливаются в опоках 7, 8 – приспособлениях для удержания формоч-

ной смеси.

Опоки могут быть цельнолитыми и сварными. По конфигурации они бывают прямоугольными, круглыми и реже – фигурными. Для облегчения выхода газов и паров воды в стенках опоки выполняют специальные вентиляционные отверстия. Для удержания уплотненной смеси в опоке и увеличения жесткости конструкции средние и крупные опоки снабжают внутренними ребрами. Для упрощения обработки опок верхний уровень ребер жесткости часто выполняется ниже бортиков опок. Для изготовления опок используют чугун, сталь, алюминиевые и магниевые сплавы.

Полуформы ориентируют с помощью штырей 10, которые вставляют в отверстия ручек опок 11.

Для образования полостей отверстий или иных сложных контуров в формы устанавливают литейные стержни 3, которые фиксируют посредством выступов, входящих в соответствующие впадины формы (знаки).

Литейную форму заливают расплавленным металлом через 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.

Основными элементами являются: литниковая чаша 5, которая служит для приема расплавленного металла и подачи его в форму; стояк 6 – вертикальный или наклонный канал для подачи металла из литниковой чаши в рабочую полость или к другим элементам; шлакоуловитель 12, с помощью которого удерживается шлак и другие неметаллические примеси; питатель 13 – один или несколько, через которые расплавленный металл подводится в полость литейной формы.

Для вывода газов, контроля заполнения формы расплавленным металлом и питания отливки при ее затвердевании служит выпор 4. Для вывода га-

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

зов предназначены и вентиляционные каналы 9. К литниковой системе относят прибыли, компенсирующие усадку отливки, поэтому их располагают над массивными частями отливки. Конфигурацию и размеры прибылей подбирают таким образом, чтобы процесс кристаллизации отливки завершился именно в них. Например, толщина прибыли всегда больше толщины отливки в том месте, над которым ставят прибыль. Различают: открытые (прямого питания), закрытые (шаровой и конической формы), работающие под газовым давлением (заряд газотворного вещества размещен в полости прибыли), а также легко отделяемые прибыли. Простота отделения прибыли обеспечивается применением диафрагм (разделительных пластин), выполненных из шамотно-глинистых смесей.

Различают литниковые системы с питателями, расположенными в горизонтальной или вертикальной плоскостях.

По способу подвода расплава в рабочую полость формы литниковые системы делят на нижнюю (сифонную), верхнюю, боковую (по разьему), дождевую, ярусную.

По гидродинамическому признаку литниковые системы подразделяются на сужающиеся и расширяющиеся. Для сужающихся литниковых систем характерно последовательное уменьшение площадей поперечных сечений стояка, шлакоуловителя и питателей.

Для изготовления отливок из стали, алюминиевых, магниевых и других легкоокисляющихся сплавов применяют расширяющиеся системы. В расширяющихся системах узкое место находится в нижнем сечении стояка. Скорость потока от стояка к питателям снижается, металл поступает в полость спокойно, с меньшим разбрызгиванием, меньше окисляясь и разрушая стенки формы.[3]

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

1.3. Влияние постоянных примесей на свойства стали

Постоянными примесями сталей считают *марганец, кремний, фосфор, серу*, а также газы (*водород, азот, кислород*), в том или ином количестве постоянно присутствующие в технических сортах стали.

Обычно содержание этих элементов ограничивается следующими верхними пределами, %: 0,8 Mn; 0,5 Si; 0,05 P; 0,05 S.

При большем содержании их сталь следует отнести к сорту легированных, когда эти элементы введены специально (отсюда и название легированные стали или специальные стали).

Рассмотрим влияние примесей отдельно.

Марганец. Этот элемент вводят в любую сталь для раскисления, т. е. для устранения вредных примесей закиси железа:



Марганец устраняет также вредные сернистые соединения железа, растворяется в феррите и цементите.

Марганец заметно влияет на свойства стали, повышая прочность в горячекатаных изделиях, изменяя и некоторые другие свойства. Но так как во всех сталях содержание марганца примерно одинаково, то его влияние на сталь разного состава остается не ощутимым.

Кремний. Влияние начальных присадок кремния аналогично влиянию марганца. Кремний раскисляет сталь по реакции:



Кремний структурно не обнаруживается, так как полностью растворим в феррите, кроме той части кремния, которая в виде окиси кремния не успела всплыть в шлак и осталась в металле в виде силикатных включений.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

Фосфор. Руды железа, а также топливо и флюсы содержат какое-то количество фосфора, которое в процессе производства чугуна остается в нем в той или иной степени и затем переходит в сталь.

При выплавке стали в основных мартеновских печах из металла удаляется большая часть фосфора. Сталь, выплавленная в основной мартеновской печи, содержит немного фосфора (0,02 – 0,04 %), а в электропечи менее 0,02 %. Уменьшить содержание до 0,01 % и меньше металлургическими приемами затруднительно и достигается это использованием исходной высококачественной шихты (например, железо ПВ).

Растворимость фосфора при высокой температуре достигает 1,2 %, но она резко снижается при понижении температуры и согласно последним исследованиям при 200 °С и ниже она составляет всего лишь 0,02 – 0,03 %. Однако это количество фосфора обычно присутствует в стали. Отсюда можно заключить, что фосфор целиком растворяется в α -железе.

Тем не менее углерод и легирующие элементы уменьшают растворимость фосфора, однако, металлографически избыточные соединения не обнаруживаются. Поэтому и в этих случаях фосфор находится в α -растворе, но такой раствор является пересыщенным.

Современными методами исследования было показано, что находящийся в растворе фосфор неравномерно распределяется и обогащает (сегрегирует) границы зерен. Малая скорость диффузии фосфора в α -железе практически исключает выделение фосфидных выделений из раствора.

Растворяясь в α -железе, фосфор резко повышает температуру перехода в хрупкое состояние, иначе вызывает хладноломкость стали. Таким образом, фосфор является вредным элементом. Следует отметить, что в отдельных случаях фосфор желательный элемент, так как он, создавая хрупкость, облегчает обрабатываемость стали режущим элементом, а в присутствии меди повышает сопротивление коррозии.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		14

Сера. Как и фосфор, сера попадает в металл из руд, а также из печных газов продукт горения топлива (SO_2). В основном мартеновском процессе и при выплавке стали в основной электрической печи сера удаляется из стали.

Обычно содержание серы для высококачественной стали не должно превышать 0,02 – 0,03 %. Для стали обычного качества допускают более высокое содержание серы: 0,03 – 0,04 %. Обработкой жидкого металла синтетическими шлаками можно уменьшить содержание серы до 0,005 %.

Сера нерастворима в железе и любое ее количество образует с железом сернистое соединение сульфид железа FeS , который входит в состав эвтектики, образующейся при 988 °С.

Наличие легкоплавкой и хрупкой эвтектики, расположенной, как правило, по границам зерен, делает сталь хрупкой при 800 °С и выше, т. е. в районе температур красного каления. Явление это носит название красноломкости.

Обычно сернистая эвтектика $Fe + FeS$, присутствующая в небольшом количестве, коалесцирует, т.е. феррит эвтектики объединяется с ферритом основной массы металла, а соединение FeS располагается вокруг зерен. Такая форма включений серы является особенно вредной, так как при горячей обработке давлением получают надрывы и трещины. Последнее связано с тем, что еще в процессе нагрева стали вокруг оторочек сернистого железа, начиная с температуры 988 °С, происходит оплавление (т. е. образование расплава). Отдельные обособленные округлые включения сульфидов уже менее вредны.

Марганец. Введение марганца в сталь уменьшает вредное влияние серы, так как при введении его в жидкую сталь протекает реакция образования сульфида марганца:



					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

Сульфид марганца плавится при 1620°C , т.е. при температурах значительно более высоких, чем температура горячей обработки. При температурах горячей обработки ($800 - 1200^{\circ}\text{C}$) сульфид марганца пластичен и под действием внешних сил вытягивается в продолговатые линзы.

Сульфиды пластичны и деформируются при горячей обработке в отличие от оксидов, которые хрупки, под действием механических сил крошатся и располагаются в виде цепочек.

Пластинчатая форма включений сульфида марганца не влияет на свойства стали в направлении вдоль прокатки, но существенно, примерно в 2 раза, снижает пластические и вязкие (a_n) свойства поперек прокатки, т. е. увеличивает анизотропию свойств (отношение «поперечных» и «продольных» свойств).

Современный прием скругления сульфидных включений – это обработка («модифицирование») жидкой стали или *силикокальцием* или редкими землями (церием). Эти модификаторы в первую очередь соединяются с серой, образуя соответственно сульфиды кальция или сульфиды церия, которые при температурах прокатки прочнее сульфидов марганца и не деформируются в пластины, а сохраняют округлую форму, более или менее распределяются в металлической матрице, не образуя в отличие от оксидов цепочки.

Такая модификация сульфидных включений улучшает «поперечные» свойства и коэффициент анизотропии относительного сужения и ударной вязкости от 0,5 при пластинчатой форме сульфидов повышается до 0,8. Явление анизотропии учитывается в ГОСТах и технических условиях на металлопродукцию, в которых оговаривается направление вырезки образца.

В настоящее время широко распространен такой метод выплавки стали, при котором шлак приготавливают в отдельной печи (так называемый синтетический шлак). В результате обработки металла таким шлаком происходит более полное удаление серы, а также улучшаются свойства главным образом при испытании поперек волокна.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

рога хладноломкости. В отличие почти от всех механических свойств примеси внедрения сильно влияют на вязкие свойства, уменьшая ударную вязкость и резко повышая порог хладноломкости.

Водород не образует соединений с железом (гидридов), поэтому он может выделяться из металла. После выплавки сталь содержит некоторое количество водорода, которое с течением времени постепенно уменьшается. Продолжительность этого процесса может быть несколько дней, недель или месяцев (в зависимости от толщины изделия). При этом механические свойства улучшаются. Из сказанного следует, что наличие водорода, азота и кислорода в металле ухудшает его свойства.

Радикальным средством уменьшения указанных элементов и неметаллических включений в металле является выплавка или разливка металла в вакууме. *Вакуумированный металл* обладает более высокими свойствами вследствие высокой чистоты по неметаллическим включениям и отсутствия (практически) растворенных атомов водорода, азота и кислорода.

Примеси цветных металлов. Переплавка бытового и машиностроительного лома приводит к загрязнению стали примесями цветных металлов (Cu, Pb, Zn, Sb, Sn и др.). Обычно содержание этих элементов невелико сотые и даже тысячные доли процента (кроме меди, содержание которой достигает 0,10,2 %). При таком их количестве влияние их на механические свойства практически не сказывается, однако, тщательно поставленные опыты показывают, что все цветные примеси повышают порог хладноломкости.

Ниже приводятся данные: насколько 0,01 % по массе каждой примеси повышает порог хладноломкости (для сравнения приводятся данные и по другим примесям, не относящимся к цветным): кислород +15 °С; азот +10 °С; углерод +2 °С; фосфор +7 °С; медь +1 °С; олово +30 °С; цинк +7 °С; висмут +25 °С; сурьма +20 °С.

Конечно, когда содержание элемента измеряется тысячными долями процента, влияние его на охрупчивание стали невелико, но когда их несколь-

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		18

В низколегированные стали в основном добавляют *хром* (до 2%), *никель* (до 4 %), *медь* (до 0,7 %) при содержании в них углерода $0,1 \div 0,2$ %, *серы* и *фосфора* менее $0,05 \div 0,1$ %. Иногда стали дополнительно легируют небольшими добавками *ванадия*, *молибдена*, *марганца*, *алюминия*. Суммарное содержание легирующих элементов в стали обычно не превышает 2,53 %. Очевидно, при таком незначительном легировании трудно ожидать существенного повышения коррозионной стойкости низколегированных сталей по сравнению с углеродистыми сталями. Оказалось, что эффект зависит не только от свойств и количества легирующих элементов, но в большей степени от характера и природы агрессивной среды.

Наибольшее увеличение коррозионной стойкости низколегированных сталей наблюдается при эксплуатации их в слабоагрессивных средах, и прежде всего на открытом воздухе в промышленной атмосфере. В этом случае значительный положительный результат дает легирование углеродистой стали медью (до 0,8 %). Предполагают, что *медь* способствует образованию на поверхности стали пленки продуктов коррозии с высокими защитными свойствами. Кроме того, *ионы меди*, образующиеся при коррозии медистой стали, могут осаждаться на поверхности в виде металлической меди, образуя эффективные катоды. В определенных условиях (повышенная концентрация окислителя и отсутствие ионов-активаторов) это способствует пассивированию железа и повышает коррозионную стойкость медистых сталей, которые относятся к атмосферостойким сталям. Дальнейшее увеличение коррозионной стойкости медистых сталей может быть достигнуто легированием их небольшими количествами фосфора (до 0,1 %) и хрома (до 22,5 %).

При коррозии в жидких агрессивных средах (вода, растворы солей) низколегированные стали не имеют существенных преимуществ по коррозионной стойкости перед углеродистыми сталями. Даже добавка 3% хрома уменьшает скорость коррозии стали в морской воде всего в 2 раза.

Таким образом, низколегированные стали, обладая значительными

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		21

преимуществами в технологических и прочностных свойствах перед углеродистыми сталями, отличаются от них по коррозионной стойкости, но имеют несколько большую жаростойкость.

Среднелегированные стали обычно содержат 5÷10% легирующих элементов, в качестве которых чаще всего используют *хром, кремний, алюминий*. От таких сталей трудно ожидать существенного увеличения коррозионной стойкости в сильноагрессивных растворах. С другой стороны, для их легирования используют элементы, способные легко образовывать плотные оксидные пленки, устойчивые при высоких температурах. Поэтому основное достоинство среднелегированных сталей – повышенная жаростойкость, т.е. способность, не разрушаясь, выдерживать воздействие высокотемпературных газовых сред. Так, стали с 5% хрома обладают хорошей жаростойкостью до 600÷650⁰С.

Дополнительное легирование хромистых сталей небольшими количествами *алюминия* значительно повышает их жаростойкость, и сталь с 6 % *хрома* и 2 % *алюминия* не окисляется до 800 ⁰С. Еще большей жаростойкостью обладают стали, содержащие кроме хрома и алюминия небольшие добавки кремния. Введение 1,5 % Si в указанную сталь позволяет повысить ее жаростойкость до 900 °С.

Наличие даже небольших количеств элементов, повышающих жаростойкость и жаропрочность, обеспечивает низко- и среднелегированным сталям сохранение их эксплуатационных свойств не только в условиях обычного высокотемпературного окисления на воздухе, но и в значительно более агрессивных газовых средах. Поэтому, не обладая высокой коррозионной стойкостью в сильноагрессивных растворах, среднелегированные стали находят широкое применение в качестве жаростойких и жаропрочных материалов для изготовления технологического оборудования, эксплуатирующегося в газообразных средах при повышенных температурах и давлениях.

Для обеспечения достаточной коррозионной стойкости в агрессивных

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		22

средах сплав должен содержать легирующие элементы в количестве не меньшем, чем соответствующее первому порогу устойчивости правила n/8, т.е. не менее 12,5 % (ат.). Такие сплавы относятся к группе высоколегированных сталей и чугунов. В качестве легирующих элементов они обычно содержат *хром, никель, кремний, молибден, медь* и др.

Большинство легирующих элементов обладает способностью легко *пассивироваться* в определенных условиях и передает эту способность сплавам. Таким образом, повышенная коррозионная стойкость высоколегированных сплавов в агрессивных средах, как правило, обусловлена их пассивным состоянием. Добавление *хрома и никеля* значительно облегчает пассивируемость сплава, так как пассивное состояние этих элементов наступает при более отрицательных потенциалах, чем железа. Если потенциал полной пассивации железа равен +0,73 В, то для хрома этот потенциал составляет 0,0 В, а для никеля +0,43 В. При этом критический ток пассивации указанных легирующих элементов значительно меньше, чем железа, что также облегчает пассивацию сплавов. Правда, сплавы легче переходят в состояние перепассивации (потенциал перепассивации *хрома и никеля* значительно отрицательнее потенциала перепассивации железа), что необходимо иметь в виду при эксплуатации таких сплавов в средах с высокой окислительной способностью.

Таким образом, повышенная коррозионная стойкость высоколегированных сталей в агрессивных средах, как правило, обусловлена их *пассивным состоянием*, а основным легирующим элементом в них является *хром*.

Сплавы FeCr образуют непрерывный ряд твердых растворов. Преобладающей структурой в этой системе является *феррит (α -фаза)*. Лишь при небольшом содержании хрома в сплаве (до 11,5 %) в области высоких температур (865÷1400 °С) образуется *аустенит (γ -фаза)*. Кроме областей чистой α -фазы или γ -фазы существует переходная область двухфазной структуры $\alpha+\gamma$, в которой структуру сплава нужно рассматривать как *полуферритную*.

Хром является *ферритообразующим элементом* и сужает область γ -

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

бежать температур, соответствующих быстрому росту зерна и образованию карбидов хрома, что снижает надежность сварных соединений ферритных хромистых сталей. Свариваемость сталей 08X17T, 15X25T, 15X28 удовлетворительная, но сварные соединения двух последних сталей имеют пониженную ударную вязкость и склонны к межкристаллитной коррозии. Ферритные хромистые стали при совместном содержании в них углерода и азота не более 0,02 % (суперферритные стали 01X18M2T-ВИ, 01X25ТБЮ-ВИ и 01X25M2T-ВИ) обеспечивают сварные соединения с повышенной пластичностью и вязкостью.

Коррозионная стойкость хромистых сталей определяется способностью пассивироваться, которая в основном зависит от содержания хрома.

Стали с 12÷14 % *хрома* являются наиболее простыми по составу представителями так называемых нержавеющей сталей. Здесь нужно подчеркнуть, что само понятие «нержавеющие стали» не говорит о полной коррозионной стойкости этих материалов, а лишь отражает их способность не подвергаться коррозии (не ржаветь) при воздействии влажной атмосферы и воды. В растворах электролитов (*кислот, щелочей, солей*) нержавеющие стали в определенных условиях могут подвергаться сильному коррозионному разрушению.

Хромистые стали с 13 % хрома обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях (кроме морской атмосферы), в водопроводной воде, в растворах солей (исключая растворы, содержащие ионы-активаторы), в водных растворах аммиака всех концентраций при 100 °С и в других слабоагрессивных средах. Кроме того, стали стойки во многих пищевых продуктах (фруктово-ягодные смеси, сахарный сироп, патока, пищевое масло и др.). В растворах *азотной кислоты* стали сохраняют коррозионную стойкость только при невысоких температурах.

Увеличение содержания *хрома* до 17% значительно повышает коррозионную стойкость сталей. Такие стали обладают высокой стойкостью в

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		25

компонента коррозионной среды протекают в одном акте (например, окисление магния при нагревании на воздухе).

2) *электрохимическая* коррозия — взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла (например, ржавление стали в морской воде). При электрохимической коррозии возникает множество 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 протекают два процесса: окислительный (растворение металла на аноде) и восстановительный (на катоде).

1.5.2. По условиям протекания коррозии

Различают несколько видов коррозии:

- 1) *газовую* коррозию — коррозию металлов в газах при высоких температурах (например, окисление и обезуглероживание стали при нагревании);
- 2) *атмосферную* коррозию — коррозию металлов в атмосфере воздуха, а также любого влажного газа (например, ржавление стальных конструкций в цехе или на открытом воздухе);
- 3) *подземную* коррозию — коррозию металлов в почвах и грунтах (например, ржавление подземных стальных трубопроводов);
- 4) *структурную* коррозию — коррозию, связанную со структурной неоднородностью металла (например, ускорение коррозионного процесса в растворах H_2SO_4 или HCl катодными включениями: карбидами в стали);

									Лист
									27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.153 ПЗ				

5) *коррозию блуждающим током* — электрохимическую коррозию металла (например, подземного трубопровода) под воздействием блуждающего тока;

6) *контактную коррозию* — электрохимическую коррозию, вызванную контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями);

7) *щелевую коррозию* — усиление коррозии в щелях и зазорах между металлами (например, в резьбовых и фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в воде), а также в местах неплотного контакта металла с неметаллическим коррозионноинертным материалом;

8) *коррозию под напряжением* — коррозию металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. В зависимости от характера нагрузок может быть коррозия при постоянной нагрузке (например, коррозия металла паровых котлов) и коррозия при переменной нагрузке (например, коррозия осей и штоков насосов, рессор, стальных канатов); одновременное воздействие коррозионной среды и знакопеременных или циклических растягивающих нагрузок часто вызывает коррозионную усталость — понижение предела усталости металла;

9) *коррозионную кавитацию* — разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов);

10) *коррозию при трении* (коррозионная эрозия) — разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трения (например, разрушение шейки вала при трении о подшипник омываемый морской водой);

11) *фреттинг-коррозию* — коррозию металлов при колебательном перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды (например, разрушение двух поверхностей ме-

стали Х18Н10 после ее замедленного охлаждения или нагрева при 500—850 °С); этот вид коррозии особенно опасен тем, что, не изменяя часто внешнего вида металлической конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности и др. [5, 12]

1.6. Влияние состава среды раствора на коррозию сталей

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.

Хлорид-ионы (Cl^-), 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 [5, 48].

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 [5, 49].

Нитрат-ионы

Нитрат-ион (NO_3^-) - анион одноосновной сильной азотной кислоты HNO_3 . В водных растворах бесцветный нитрат-ион не гидролизуется, 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 []. В щелочной и нейтральной средах нитрат-ионы, в зависимости от состава среды, обладают слабыми ингибирующими свойствами [6].

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 жидкого и твердого органического топлива, а также в 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. [17]

1.7. Ингибиторы коррозии стали

Ингибиторы коррозии – вещества, которые, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации, сильно замедляют либо вообще прекращают коррозионное разрушение металла . Ингибитором коррозии может быть как одно соединение, так и смесь нескольких.

Эффективность действия ингибиторов коррозии можно оценить по двум показателям: степени защиты (Z , %) и коэффициенту торможения кор

										Лист
										31
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.153 ПЗ					

розии γ (защитный эффект ингибитора).

Формула для определения степени защиты Z :

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100 = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100, \quad (3)$$

где K_1, K_2 – 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 $[\text{А}/\text{см}^2]$.

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

$$\gamma = K_1/K_2 = i_1/i_2 \quad (4)$$

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

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

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100 \quad (5)$$

1.7.1. 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:

- пассивирующие ингибиторы;
- адсорбционные ингибиторы.

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

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

Адсорбционные ингибиторы коррозии адсорбируются на поверхности защищаемого изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции. Иногда достаточно образование тонкой мономолекулярной пленки. Адсорбционными ингибиторами чаще всего являются ПАВ (*поверхностно-активные вещества*), а также *органические соединения*. При воздействии на изделие они дополнительно усиливают защитные свойства оксидной пленки. Поэтому можно сделать вывод, что наличие в коррозионной среде кислорода способствует увеличению защитного эффекта адсорбционных ингибиторов коррозии. Если же оксидная пленка неустойчива – затрудняется адсорбция ингибитора на поверхности металла, кислород дополнительного влияния не оказывает.

Пассивирующие ингибиторы коррозии играют важную роль при образовании на поверхности металла защитной пленки, которая пассивирует ее. *Пассиваторами* чаще всего являются неорганические соединения, обладающие окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы). При обработке поверхности этими веществами коррозионный потенциал сдвигается к положительной стороне. Пассивирующие соединения считаются более эффективными, чем большая часть непассивирующих.

Неорганические ингибиторы коррозии используются чаще всего. К ним относятся некоторые пассиваторы, катодные, анодные, пленкообразующие

										Лист
										33
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.153 ПЗ					

ингибиторы и т.д. Ингибирующий эффект таких соединений можно объяснить их составом. Некоторые анионы (PO_4^{3-} , NO_2^- , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$), а также катионы (Ni^{2+} , Ca^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+}) способствуют уменьшению скорости коррозионного процесса.

К неорганическим ингибиторам коррозии относятся *фосфаты, бихроматы, хроматы, нитриты, полифосфаты, силикаты* и т.д.

Органические ингибиторы коррозии считаются веществами смешанного действия. Они замедляют катодную и анодную реакции. Очень часто их используют при кислотном травлении. При этом различные загрязнения, ржавчина, окалина удаляются с поверхности, а основной металл не растворяется. Защитный эффект органических ингибиторов зависит от их концентрации, температуры, природы соединений.

Чаще всего в состав органических ингибиторов входит кислород, азот, сера. Они адсорбируются исключительно на поверхности металла. К органическим ингибиторам относятся некоторые *амины, органические кислоты и их соли, меркаптаны (тиолы)* и др.

1.7.2. Ингибиторы нейтральных сред

По Розенфельду ингибиторы данного вида классифицируют так:

- с окислительными свойствами (хроматы, нитрит натрия, органические соединения, которые содержат нитро и карбоксильную группу);
- ингибиторы, которые образуют *труднорастворимые соединения*, но не имеют окислительных свойств (бораты, силикаты, фосфаты, карбонат натрия, гидрат натрия);
- ингибиторы со *слабым окислительным действием* с анионами типа $(MeO_4)^{n-}$ (хроматы, вольфраматы, молибдаты).

Ниже рассмотрено несколько групп часто применяемых ингибиторов коррозии нейтральных сред.

Фосфаты. Широко применяются для ингибирования охлаждающих систем энергетических установок. Фосфаты – довольно сильные ингибиторы,

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

участках. [8]

Серосодержащие ингибиторы коррозии

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 труднорастворимые комплексы с ионами металлов. Восстановительная активность цистеина чрезвычайно высока: его окислительно-восстановительный потенциал равен $-0,35$ В [9, 47].

Метионин - (2-амино-4-метилпибутановая 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, 47]

Глутатион представляет собой трипептид γ -глутамилцистеинилглицин (G-SH). Наличие в молекуле группы $-\text{SH}$ способствует образованию с катионами тяжелых металлов труднорастворимых комплексов. Глутатион достаточно сильный восстановитель, его окислительно-восстановительный потенциал составляет $-0,35$ В [9, 47].

Катодные ингибиторы коррозии

Катодные ингибиторы замедляют *катодную реакцию*, растворение металла. Стационарный потенциал системы сдвигается в отрицательную сторону, идет уменьшение коррозионного тока. На поверхности образуется адсорбционная пленка. Проходит химическая реакция, в результате которой связывается деполяризатор. На поверхности защищаемого металла образуются труднорастворимые соединения, которые замедляют коррозию, блокируют поверхность. Катодные ингибирующие вещества менее эффективны, чем смешанные или анодные, поэтому их использование ограничено. Катодные, как и анодные, не применяются в кислых средах, т.к. в них малоэффективны. К ним относятся сульфит натрия, гидразин.

									Лист
									37
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.153 ПЗ				

Смешанные ингибиторы коррозии

Смешанные ингибиторы коррозии тормозят анодную и катодную реакцию. Поэтому считается, что смешанные ингибиторы более эффективны. Большинство таких соединений работают по окислительному типу. [8]

Ярким примером данного вида веществ можно считать *хроматы*.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследований

2.1.1. Приготовление растворов и подготовка образцов стали

Приготовление растворов

Раствор H_2SO_4 концентрацией 0,1 моль/дм³ был приготовлен десятикратным разбавлением 2 М раствора серной кислоты.

Для приготовления коррозионной среды состава H_2SO_4 (0,1М) + $NaNO_3$ (3 мас. %) нитрат натрия (х.ч.) массой 3 г был растворен в 97 г 0,1 М раствора H_2SO_4 с последующим перемешиванием.

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

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

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

Растворы HCl концентрацией 0,1 моль/дм³ и 0,5 моль/дм³ были приготовлены соответствующими разбавлениями 2 М раствора серной кислоты.

Коррозионная среда состава HCl (0,1 М) + $NaVO_3$ (3 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 мас. %) + $NaVO_3$ (3 мас. %) ванадат натрия (х.ч.) массой 3 г был растворен в 97 г 3 %-ного раствора $NaCl$ с последующим перемешиванием.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

Раствор для травления образцов на основе этилового спирта был получен путем добавления HNO_3 так, чтобы ее массовая концентрация в спирте составила 3 масс. %.

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 теххимических весах.

Подготовка образцов стали

Химический состав исследуемых сталей приведен в таблицах 1, 2,

Таблица 1. Химический состав Ст30 и 15X13 [18]

Химический состав в % стали 30									
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As	Fe
0,27 - 0,35	0,17- 0,37	0,5 - 0,8	до 0,25	до 0,04	до 0,035	до 0,25	до 0,25	до 0,08	~97
Химический состав в % стали 15X13									
C	Si	Mn	Cr	S	P				
0,16-0,25	0,20-0,80	0,30-0,80	12,0-14,0	≤0,025	≤0,030				

Таблица 2. Химический состав стали 15X13, найденный лабораторным анализом

Химический состав в % стали 15X13							
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
83,4	0,0821	0,555	0,595	0,1	0,0065	15	<0,005
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
0,171	0,0292	0,0248	0,0839	<0,002	0,0080	0,0058	<0,02

Для приготовления образцов стали марок Ст30 и 15X13 отлитых песчаным способом, были взяты готовые детали соответствующих марок. Из которых при помощи ножовки по металлу, были вырезаны образцы примерных размеров 10X10X15 мм. После чего напильником с образцов были сняты остатки покрытий и смазок. Далее образцы шлифовались для придания образцу ровной зеркальной поверхности. При помощи наждачной бумаги, образец обрабатывался с каждой стороны с постоянным уменьшением зернистости наждачной бумаги.

Площадь поверхности подготовленных образцов была измерена штангенциркулем. Массу образцов находили взвешиванием на аналитических весах СУ-124С.

2.1.2. Гравиметрический метод

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

Подготовка образцов

Перед взвешиванием образцы, доставали из колбы с раствором, при помощи пинцета и промывали в дистиллированной воде. После чего образцы протирали фильтрами для удаления избыточной влаги и излишних продуктов коррозии (после испытаний).

Взвешивание образцов

Для взвешивания образцов были использованы аналитические весы марки СУ-124С. Обсушенные фильтрами образцы пинцетом помещались на стекло, которое ставилось на платформу. Дождавшись появления индикатора стабильности, записывали результат.

Обработка результатов

По полученным значениям масс образца, времени экспозиции и площади поверхности рассчитывали скорость коррозии по формуле:

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (6)$$

где v — скорость коррозии;

Δm — убыль (увеличение) массы, рассчитывается как разность первого взвешивания перед погружением образца в раствор, на последующие взвешивания;

S — площадь поверхности;

t — время

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

По полученным результатам были построены кинетические зависимости $K = f(\tau)$.

2.1.3. Спектрофотометрический метод определения железа (III) в продуктах коррозии стали

Железо (III) с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой образует различные по составу комплексы в зависимости от кислотности раствора. В кислой среде в интервале $\text{pH} = 1,8 \div 2,5$ образуется комплекс моносальцилата железа FeSSal красно-фиолетового цвета ($\lambda = 510 \text{ нм}$); при $\text{pH} = 4,0 \div 8,0$ доминирует комплексный анион дисульфосалицилата железа $\text{Fe}(\text{SSal})_2^{3-}$. 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 моносальцилатного комплекса.

Реактивы

Сульфосалициловая кислота, 10 % раствор.

Аммиак, 10 % раствор.

Стандартный раствор соли железа, содержащий 0,06 мг Fe в 1 мл. Навеску 0,5190 г х. ч. неветренных 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.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		42

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.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		43

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ

3.1. Описание металлографических шлифов сталей марок Ст30 и 15Х13

Рассмотрев шлифы исследуемых образцов стали марок: Ст30 и 15Х13, через металлографический Микроскоп МИМ-7 с увеличением объектива и окуляра равным в 140 раз, а также сфотографировав их, получили соответствующие снимки

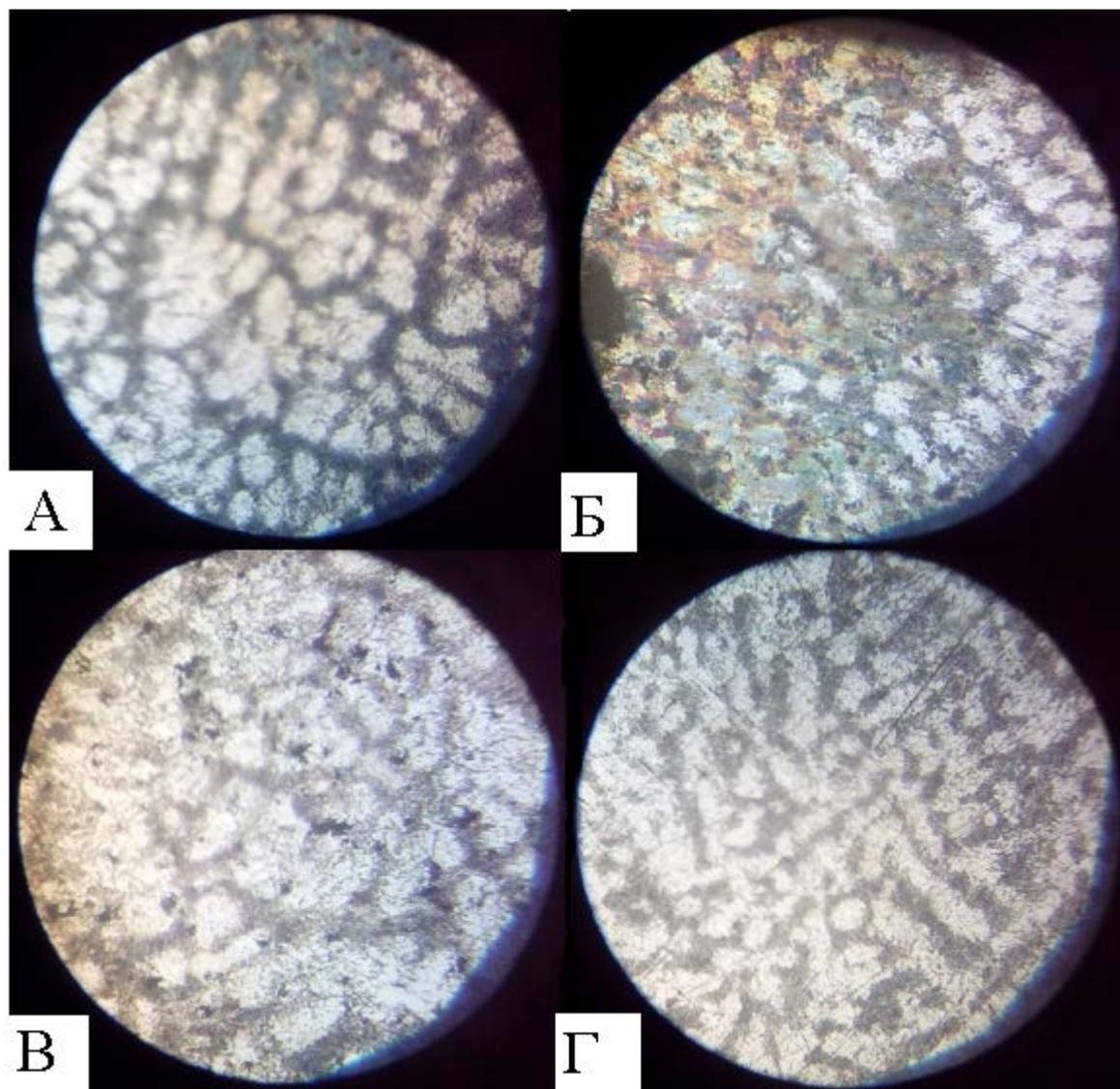


Рисунок 3. Металлографические шлифы образцов стали 30: в исходном состоянии (А); после выдержки в 0,1М растворе H₂SO₄ (Б); после выдержки в 0,1М растворе H₂SO₄, с содержанием цистеина 0,2 масс. % (В); после выдержки в 0,1М растворе H₂SO₄, с содержанием метионина 0,2 масс. % (Г).

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

44.03.04.153 ПЗ

Лист

44

На рис. 3 представлены металлографические шлифы стали 30, после травления в 3%-ном растворе *азотной кислоты* в *этиловом спирте*. Вследствие дендритной ликвации в присутствии *P* и *S* оси дендритов *аустенита* обогащены углеродом.

Сама структура состоит из двух структурных составляющих железоуглеродистых сплавов *перлита*, который при охлаждении образуется именно там, где углерода относительно много (темные участки шлифов) и *феррита* там, где углерода меньше (светлые участки шлифов)[19].

Агрессивные среды в которые погружались образцы Ст30 (рис. 3 - Б, В, Г) никак не повлияли на структуру стали, если сравнить их со шлифами до коррозионных испытаний (рис. 3-А). Черные отметины и неровности на шлифах являются последствиями глубокой коррозии после погружения образцов в агрессивные среды, поскольку подготовка таких шлифов для металлографического исследования осуществляется удалением поверхностного слоя толщиной 0,5 мм.

На рис. 4 представлены металлографические шлифы стали 15Х13, после травления реактивом Гресбека при температуре кипения в течение 1 – 10 мин. Данный травитель, применяемый для травления быстрорежущих сталей и сплавов, богатых хромом и кобальтом, выявляет σ -фазу и карбиды Fe_3C , $Me_{23}C_6$, Me_2C и Me_6C .

Карбиды Mo_2C и $(Fe, Mo)_6C$ травятся, тогда как Fe_3C и $(Fe, Mo)_{23}C_6$ остаются нетронутыми. $(Cr, Fe)_{23}C_6$ травится быстрее, чем σ -фаза, последняя медленно окрашивается в темно-коричневый цвет. Цвет аустенита не изменяется; феррит может слегка окраситься.

остатками среды и продуктами коррозии в полостях образца, вызванными коррозией[20].

3.2. Анализ кинетических зависимостей

Для исследования коррозионной стойкости сплавов были выбраны коррозионные среды с кислой (растворы H_2SO_4 , HCl) и нейтральной (растворы $NaCl$, $NaNO_3$) реакцией среды. Выбор данных сред был основан на стандартных методиках исследования коррозионной стойкости сплавов [10].

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

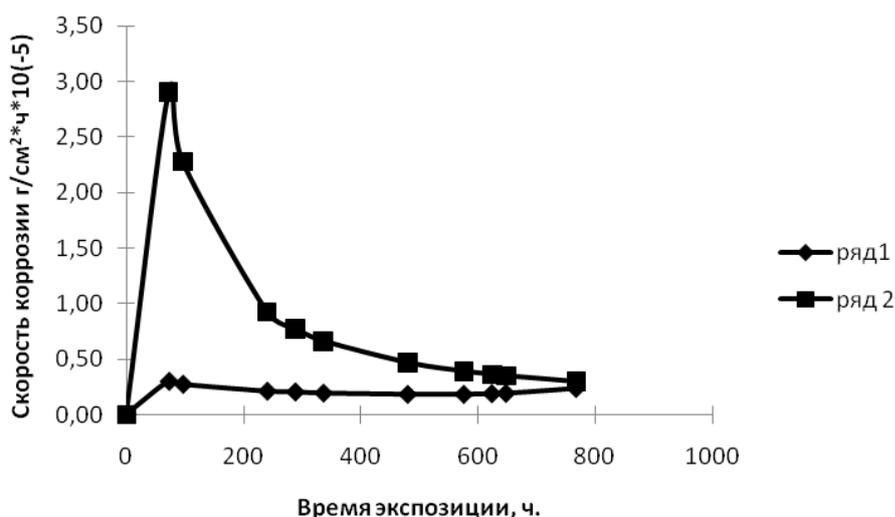
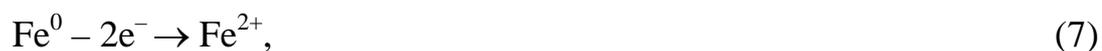


Рисунок 5. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 (ряд1) и 15X13 (ряд 2) от времени экспозиции в 0,1М растворе H_2SO_4 .

На рис. 5 представлены кинетические зависимости сплавов Ст30 и 15X13 в 0,1 М растворе серной кислоты. Известно [15 с. 52], что коррозия сталей в кислых средах протекает по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией. Функцию анода выполняет активный металл – железо с электродным потенциалом, равным $-0,44$ В. На анодных участках происходит процесс ионизации железа:



На катодных участках, функцию которых выполняют частицы *цементита* в перлитной фазе сплава (рис. 3) вследствие большего значения электродного потенциала [10, с.124], протекает процесс выделения водорода:



Как видно из рис. 5, скорость коррозии стали СТ30 резко возрастает в течение ста часов выдержки образцов в 0,1 М растворе H_2SO_4 , что обусловлено процессом (7).

Затем скорость коррозии сплава уменьшается и после 600 часов экспозиции образцов приобретает постоянное значение в результате образования и накопления на поверхности сплава продуктов коррозии, состоящих, в основном из оксидов и гидроксидов железа (III), которые препятствуют переходу ионов металла в раствор.

Скорость коррозии хромистой стали в 0,1 М растворе H_2SO_4 возрастает незначительно в связи с присутствием в составе сплава хрома, выполняющего функцию легирующего компонента [10, с.126]. Хром обладает большей склонностью к пассивации в кислотах неокислителях по сравнению с железом. Пассивность хрома обеспечивается образованием на его поверхности слоя плотного оксида. Из рис. 5 видно, что даже в пассивном состоянии скорость коррозионного процесса хромистой стали ниже, чем СТ30.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

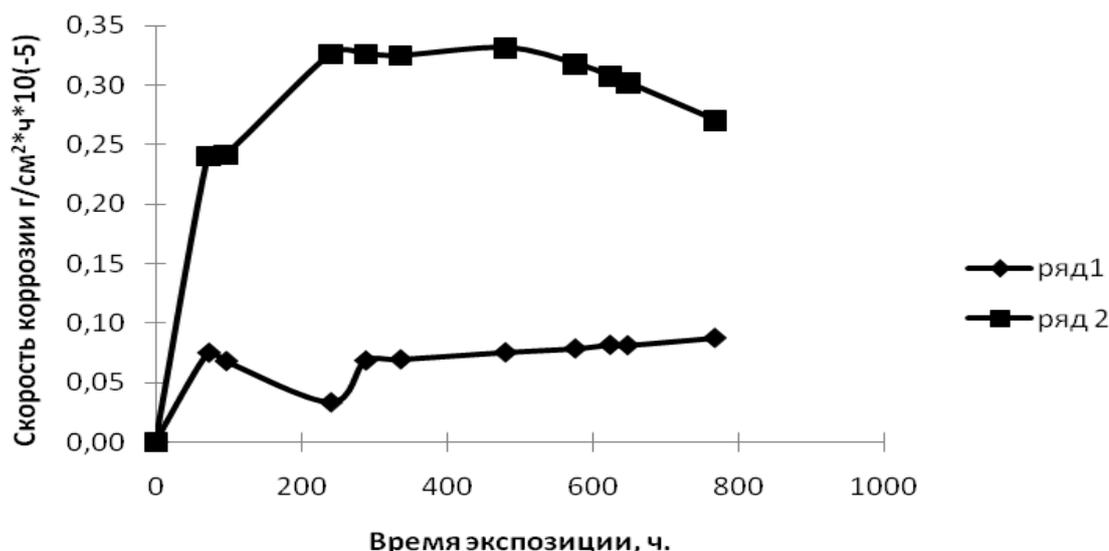


Рисунок 6. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 (ряд 1) и 15X13 (ряд 2) от времени экспозиции в 0,1М растворе H₂SO₄, содержащий цистеин (0,2 мас. %).

С целью предотвращения коррозионного разрушения сталей зачастую используют ингибиторы. Нами были выбраны органические ингибиторы – серосодержащие аминокислоты цистеин, метионин и трипептид глутатион.

На рис. 6 представлены кинетические зависимости процесса коррозии сплавов СТ30 и 15X13 в 0,1 М растворе H₂SO₄, содержащем 0,2 мас.% цистеина. Из рис. 6 видно, что максимальные значения скорости коррозии в указанном растворе почти в 10 раз ниже, чем в индивидуальном растворе серной кислоты.

Известно, что [9] цистеин, за счет тиольной группы –SH, образует с ионами тяжелых металлов труднорастворимые тиолаты (цистеинаты), свойства которых подобны свойствам труднорастворимых сульфидов:



Образующиеся таким образом цистеинаты железа и хрома выполняют функцию экранирующей пленки, которая препятствует ионизации железа. Следовательно, цистеин является анодным ингибитором. Из рис. 6 видно, что несмотря на значительное превышение скорости коррозии сплава Ст30 в присутствии цистеина, состояние пассивности образцов как Ст30, так и 15Х13, наступает после 200 часов их выдержки в указанных растворах.

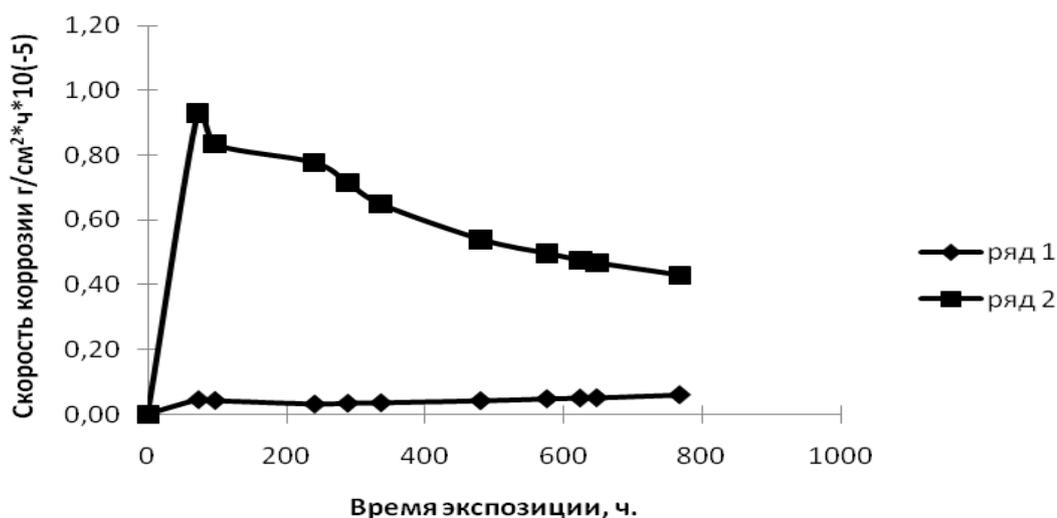


Рисунок 7. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 (ряд 1) и 15Х13 (ряд 2) от времени экспозиции в 0,1М растворе H₂SO₄, содержащий метионин (0,2 мас. %).

Другим серосодержащим ингибитором коррозии является метионин (α -амино- γ -метилтиомаляновая кислота) [9], также способствующим образованию труднорастворимых меркаптидов на поверхности сплава. Однако, как видно из рис. 7, скорость коррозии стали Ст30 в присутствии метионина выше, чем в присутствии цистеина. Последнее, очевидно, обусловлено меньшей реакционной способностью метионина за счет его большего окислительно-восстановительного потенциала. Поведение образца хромистой стали в присутствии метионина аналогично его поведению в присутствии цистеина: в течение первых часов экспозиции образцов в коррозионной среде происходит их пассивация за счет образования защитной пленки, представ-

ляющей собой продукт взаимодействия железа и хрома с метионином согласно (9) и (10).

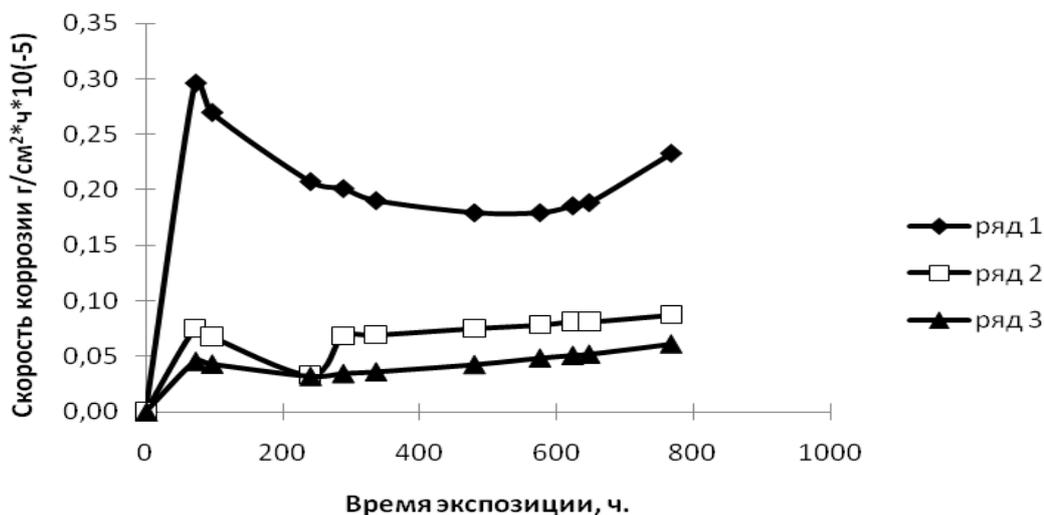


Рисунок 8. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах H_2SO_4 0,1M (ряд 1), H_2SO_4 0,1M + цистеин 0,2 мас. % (ряд 2), H_2SO_4 0,1M + метионин 0,2мас. % (ряд 3).

На рис. 8 и 9 представлены кинетические зависимости коррозионного процесса образцов стали Ст30 и 15X13 в 0,1 M растворе H_2SO_4 без ингибиторов и в их присутствии. Из рис. 4 видно, что указанные ингибиторы понижают скорость коррозии в десятки раз. Более того, даже в пассивном состоянии, которое наступает по истечении 80 часов экспозиции образцов, скорость коррозионного процесса в присутствии ингибиторов существенно ниже, чем в индивидуальном растворе серной кислоты.

Как видно из рис. 9, коррозионной процесс стали 15X13, как и Ст30, в присутствии цистеина подавляется сильнее, чем в присутствии метионина. Последнее, очевидно, обусловлено большей реакционной способностью цистеина по сравнению с метионином и, следовательно, более быстрым экранированием поверхности сплава образующимися тиолатами железа и хрома согласно (9) и (10). Из рис. 9 видно, что максимальная скорость коррозии в области активного растворения сплава в растворе, содержащем метионин, примерно в 4 раза выше, чем в присутствии цистеина.

Данные таблицы 3 подтверждают сделанные выше предположения.

Таблица 3. Максимальные значения скорости коррозии образцов Ст30 и 15X13 в коррозионных средах при $\tau=72$

Сплав	Раствор	Скорость коррозии, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч} \cdot 10^{(-5)}$
Ст 30	H ₂ SO ₄ 0,1M	0,30
	H ₂ SO ₄ 0,1M+цистеин 0,2масс. %	0,08
	H ₂ SO ₄ 0,1M+метионин 0,2масс. %	0,05
15X13	H ₂ SO ₄ 0,1M	2,90
	H ₂ SO ₄ 0,1M+цистеин 0,2масс. %	0,24
	H ₂ SO ₄ 0,1M+метионин 0,2масс. %	0,93

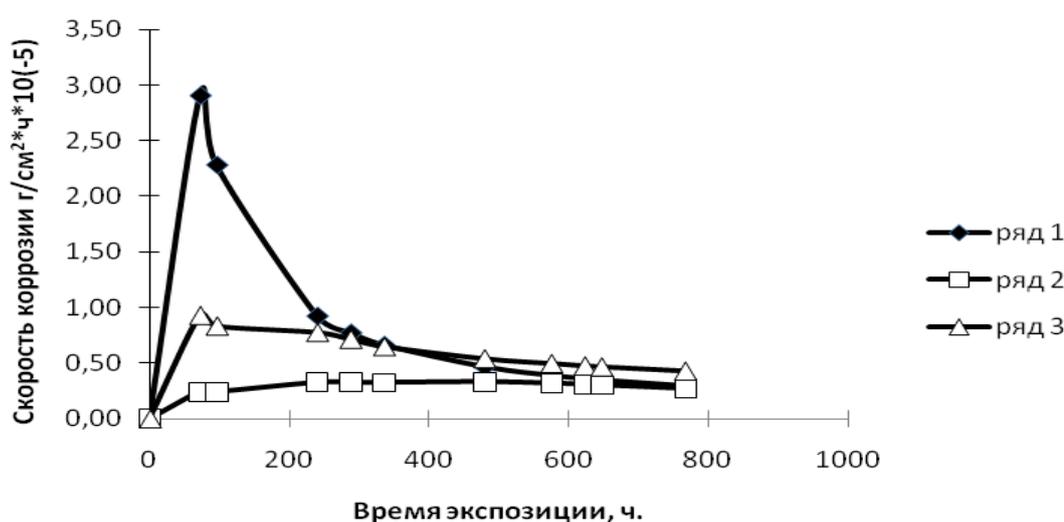


Рисунок 9. Зависимость скорости коррозии сплавов 15X13 от времени экспозиции в растворах H₂SO₄ 0,1M (ряд 1), H₂SO₄ 0,1M+цистеин 0,2масс. % (ряд 2), H₂SO₄ 0,1M+метионин 0,2масс. % (ряд 3).

Влияние нитрат- и хлорид-ионов на коррозию сталей

Из литературных данных известно [11 - 14], что коррозионное поведение металлов и сплавов зависит от анионного состава раствора. Некоторые анионы (хлориды, бромиды, ванадаты) выполняют функцию стимуляторов коррозионного процесса; другие – нитраты, хроматы, сульфаты и др. – функцию пассиваторов. выполняют функцию коррозионного процесса.

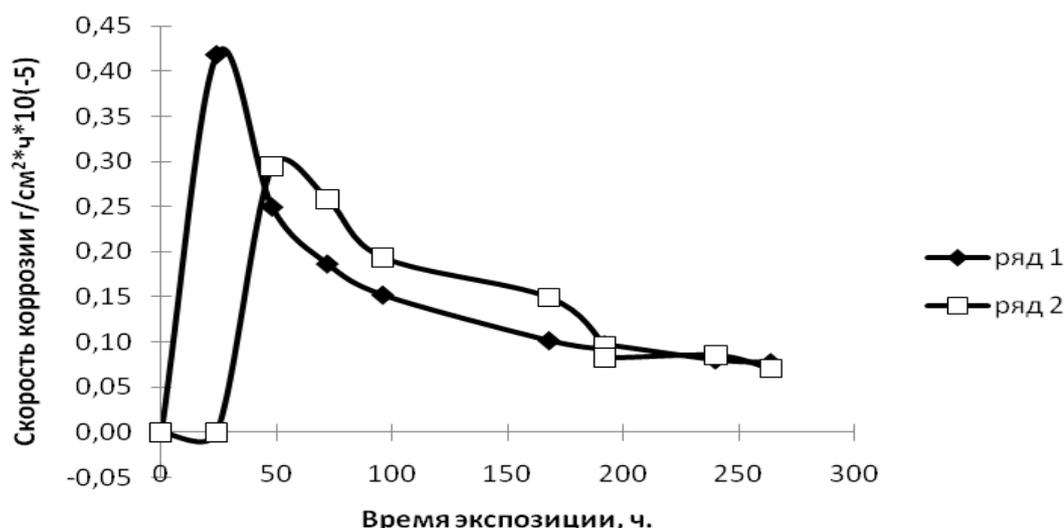


Рисунок 10. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах H_2SO_4 0,1M + $NaNO_3$ (3 мас.%) (ряд 1), H_2SO_4 0,1M + $NaNO_3$ (3 мас.%) содержащий метионин 0,2 мас.% (ряд 2).

В этой связи нами было исследовано влияние некоторых анионов на коррозию сталей Ст30 и 15X13. На рис. 10 приведены кинетические зависимости коррозионного процесса Ст30 в присутствии нитратов.

Из рис. 10 видно, что скорость коррозии Ст30 в 0,1M растворе H_2SO_4 , содержащем $NaNO_3$ (3 мас.%), в течение первых суток резко возрастает в связи с процессом ионизации атомов железа согласно уравнению (1), после чего коррозионный процесс подавляется за счет накопления продуктов коррозии на поверхности образца. Скорость коррозии Ст30 в присутствии нитратов несколько ниже, чем в индивидуальном растворе серной кислоты, так как согласно [11, 313] нитрат-ионы способны адсорбироваться на поверхности и, таким образом, пассивировать ее. На катодных участках – частицах из цементита протекает процесс восстановления (8).

В присутствии метионина наблюдается незначительное понижение скорости коррозии вследствие образования, как было сказано выше, защитной пленки, представляющей собой тиолат железа.

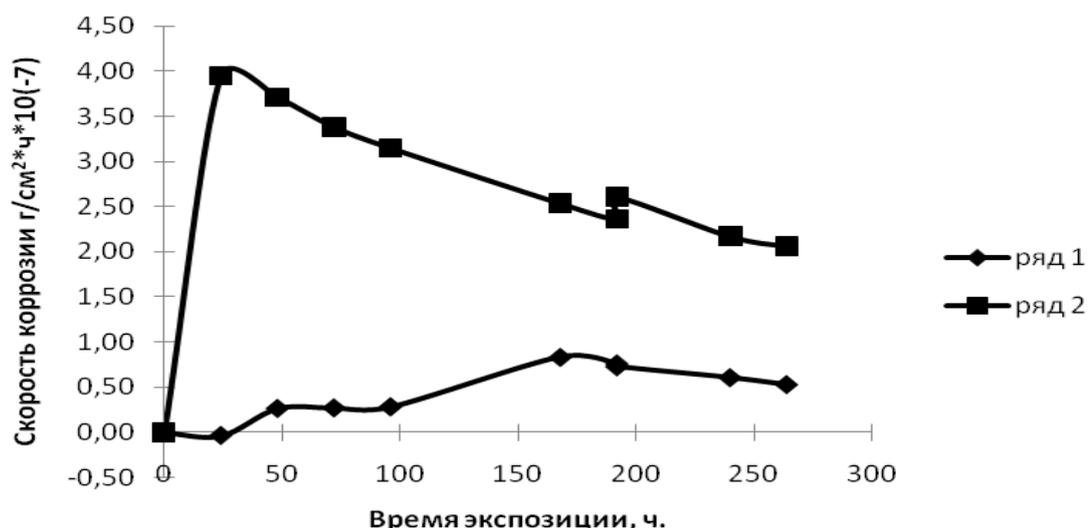


Рисунок 11. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах $\text{NaNO}_3(5\%)+\text{NaCl}(3\%)$ (ряд 1), $\text{NaNO}_3(5\%)+\text{NaCl}(3\%)$ содержащий метионин 0,2 мас.% (ряд 2).

Хлорид-ионы являются мощными активаторами коррозионного процесса за счет чрезвычайно малого радиуса и высокой проникающей способности [16]. Хлорид-ионы внедряются в различные дефекты поверхностной пленки, вызывая локальные повреждения – питтинги [16, с. 117]. В этом случае питтинг становится анодом, а окружающая его поверхность – катодом. Электроны, отдаваемые анодом (в питтингах), восстанавливают окислитель на катодных участках.

Согласно [16, 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 гидролизываться, создавая кислую среду:



Образующаяся кислота еще сильнее растворяет сплав. В результате, как сообщается в [12, с. 89] железо и его сплавы невозможно запассивировать в нейтральных средах, содержащих хлорид-ионы.

Из рис. 11 видно, что скорость коррозии стали СТ30 в 5%-ном растворе NaNO_3 , содержащем NaCl (3 мас.%), резко возрастает, достигая максимума в течение ста восьмидесяти часов экспозиции образцов в коррозионной среде. Максимальные значения скорости коррозии в области активного растворения стали СТ30 в присутствии хлоридов значительно выше, чем без них. Таким образом, в результате конкуренции ионов Cl^- и NO_3^- , доминирующие позиции остаются за Cl^- - ионами, поскольку пассивации сплава не наблюдается.

Данная коррозионная среда (5%-ный раствор NaNO_3 , 3 мас.% содержащий NaCl) имеет нейтральную реакцию среды, поэтому катодный процесс представляет собой восстановление молекул кислорода на участках перлитной фазы:



В присутствии метионина (0,2 мас%) коррозионный процесс не выражен: пассивное состояние достигается уже в течение 50 часов выдержки образцов в растворе.



Рисунок 13. Зависимость скорости коррозии сплавов 15X13 от времени экспозиции в растворах NaNO_3 (5%)+ NaCl (3%) (ряд 1), NaNO_3 (5%) + NaCl (3%) содержащий метионин 0,2 мас.% (ряд 2).

В присутствии хлоридов (рис. 13) значения скорости коррозии хромистой стали приобретают отрицательные значения, очевидно, в связи с интенсивным процессом накопления продуктов коррозии на поверхности сплава. Последнее объясняется во-первых присутствием в сплаве хрома, который повышает устойчивость сплава к питтингообразованию и во-вторых, присутствием в растворе нитрат-ионов, способствующих пассивации сплава. За счет легирования сплава внешние слои пассивирующей пленки обогащаются хромом, адсорбция NO_3^- - ионов протекает сильнее, следовательно, продукты коррозии скапливаются в приповерхностном слое сплава, что ведет к увеличению массы образца со временем.

В присутствии метионина также отмечается подавление коррозионного процесса.

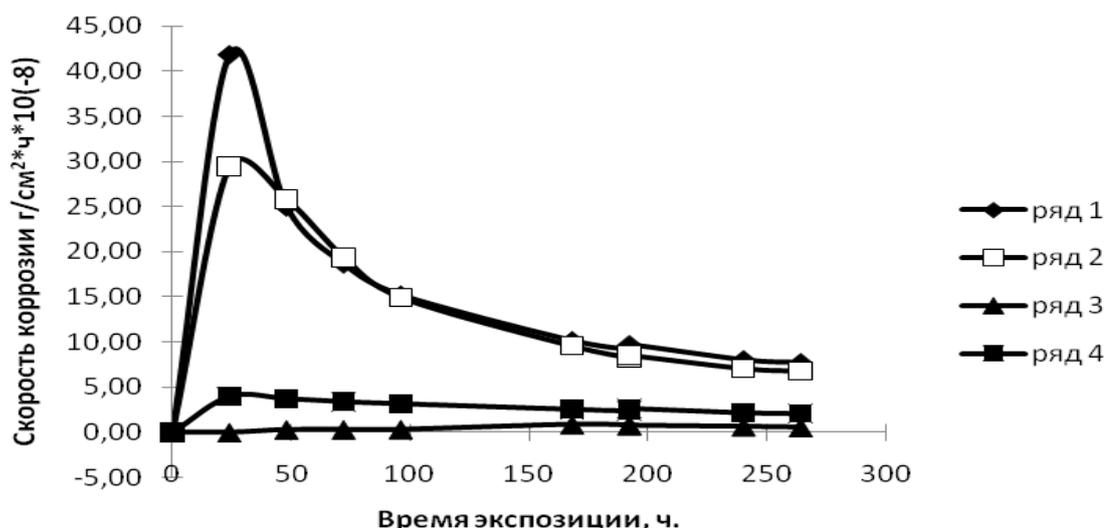


Рисунок 14. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах H₂SO₄ 0,1M + NaNO₃ (ряд 1), H₂SO₄ 0,1M + NaNO₃ содержащий метионин 0,2 мас% (ряд 2), NaNO₃ (5%)+NaCl(3%) (ряд 3), NaNO₃ (5%)+NaCl(3%) содержащий метионин 0,2 мас% (ряд 4).

На рис. 14 приведены сравнительные кинетические зависимости коррозии стали в кислых (0,1 М H₂SO₄ в присутствии NaNO₃) и нейтральных (5%-ный раствор NaNO₃ с добавкой NaCl) растворах. Из рис. 14 видно, что максимальные значения скорости коррозии имеют место в случае раствора серной кислоты (табл. 4), что подтверждает литературные данные [10] о низкой коррозионной стойкости низколегированных сталей в кислых средах.

Таблица 4. Максимальные значения скорости коррозии СТ30 и 15Х13 в коррозионных средах при τ=72

Сплав	Раствор	Скорость коррозии, г/см ² *ч*10 ⁽⁻⁷⁾
1	2	3
Ст30	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃	18,69
	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ + метионин 0,2 мас.%	19,36
	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%)	0,27
	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%) метионин 0,2 мас.%	3,38
	HCl 0,1M+ NaVO ₃	10997,25
	HCl 0,1M+ NaVO ₃ + цистеин 0,2 мас.%	4178,92
	NaCl + NaVO ₃	-3,90
	NaCl + NaVO ₃ + цистеин 0,2 мас.%	-3,56
15Х13	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃	24,98
	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ метионин 0,2 мас.%	8,14

окончание таблицы 4

1	2	3
15X13	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%)	0,04
	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%) метионин 0,2 мас.%	0,03
	HCl 0,1M+ NaVO ₃	12486,43
	HCl 0,1M+ NaVO ₃ + цистеин 0,2 мас.%	9846,34
	NaCl + NaVO ₃	14,84
	NaCl + NaVO ₃ + цистеин 0,2 мас.%	-11,60

Примечание. Растворы содержащие ванадат-ион достигли максимальной скорости коррозии спустя 24 часа.

Из рис. 14 также следует, что наибольшим ингибирующим эффектом по отношению к стали СТ30 метионин обладает в нейтральной среде (табл. 5).

В табл. 5 и 6 приведены значения коэффициента защитного действия, рассчитанного по формуле (3).

Таблица 5. Значения защитного действия ингибиторов по отношению к СТ30, рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии при $\tau=72$

№	Коррозионная среда	Ингибитор, масс.%		Z, %
1	H ₂ SO ₄ (0,1M)+NaNO ₃	Метионин	0,2	-
2	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%)			-
3	H ₂ SO ₄ 0,1M			84,72
4	H ₂ SO ₄ 0,1M	Цистеин	0,2	74,64

Таблица 6. Значения защитного действия ингибиторов по отношению к ХСТ, рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии при $\tau=72$.

№	Коррозионная среда	Ингибитор, масс.%		Защитное действие ингибитора Z, %
1	H ₂ SO ₄ (0,1M)+ NaNO ₃	Метионин	0,2	67,40
2	NaNO ₃ (5%)+NaCl(3%)			12,83
3	H ₂ SO ₄ 0,1M			67,96
4	H ₂ SO ₄ 0,1M	Цистеин	0,2	91,72

Данные табл. 5 и 6 подтверждают высокое защитное действие использованных ингибиторов по отношению к сплавам Ст30 и 15X13.

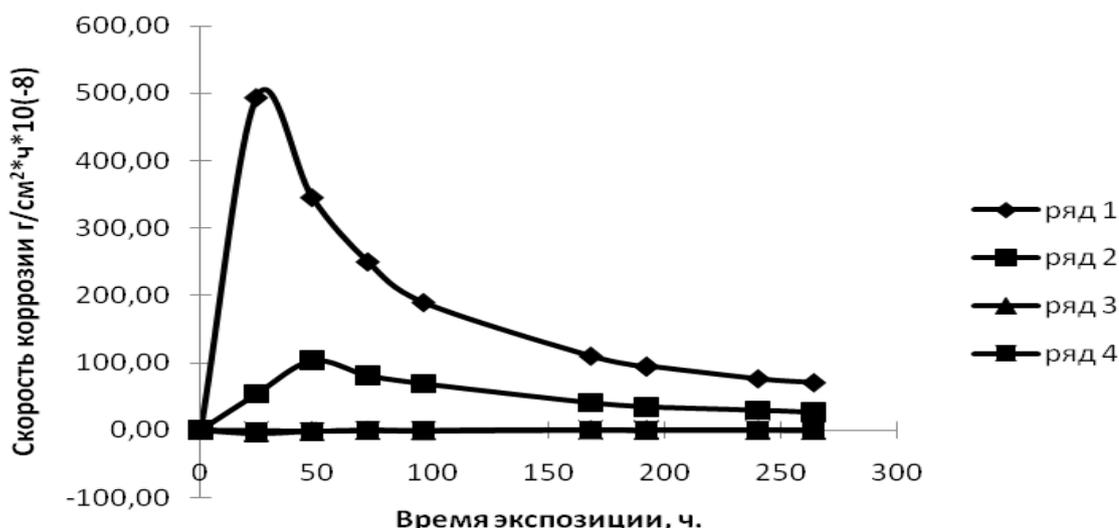


Рисунок 16. Зависимость скорости коррозии сплавов 15X13 от времени экспозиции в растворах H_2SO_4 0,1M+ $NaNO_3$ (ряд 1), H_2SO_4 0,1M+ $NaNO_3$ содержащий метионин (0,2 мас%) (ряд 2), $NaNO_3$ (5%)+ $NaCl$ (3%) (ряд 3), $NaNO_3$ (5%)+ $NaCl$ (3%) содержащий метионин (0,2 мас%) (ряд 4).

На рис. 16 приведены сравнительные кинетические зависимости коррозионного процесса сплава 15X13 в растворах H_2SO_4 и $NaCl$, содержащих $NaNO_3$ и метионин.

Из рис. 16 видно, что максимальная скорость коррозии 15X13 достигается в кислой среде, минимальная – в нейтральной, содержащей метионин. В кислой среде, несмотря на более высокую склонность к пассивации хрома по сравнению с железом в кислых средах, хромистая сталь корродирует быстрее, чем в нейтральной. Автором [10, с. 126] отмечено, что с увеличением содержания хрома скорость коррозии стали в кислотах-неокислителях растет.

Влияние ванадат-ионов на коррозию сталей

Поскольку изделия из стали 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 компонентов указанных сред.

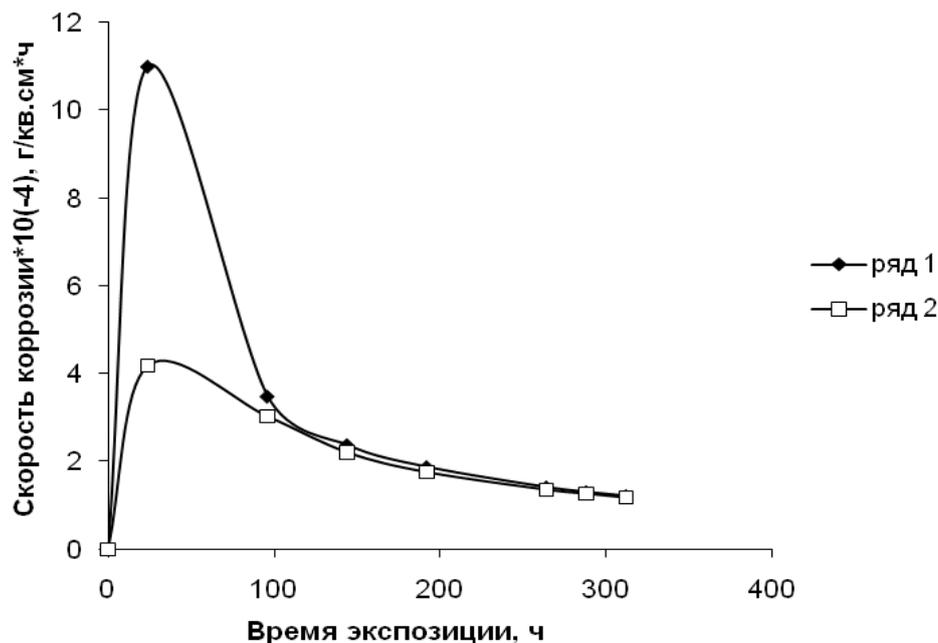


Рисунок 17. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах HCl 0,1M+NaVO₃ (ряд 1), HCl 0,1M+ NaVO₃ содержащий цистеин 0,2 мас.% (ряд 2).

На рис. 17 и 18 представлены кинетические зависимости коррозионного процесса исследуемых сплавов в кислых и нейтральных средах в присутствии *ванадата натрия* (3 мас. %). Как в кислой, так и в нейтральной средах сплав Ст30 неустойчив и характеризуется довольно быстрым разрушением в первые же часы нахождения в коррозионной среде.

В первом случае на катодных участках восстанавливается водород (8), во втором – кислород (11) и ванадат-ионы.

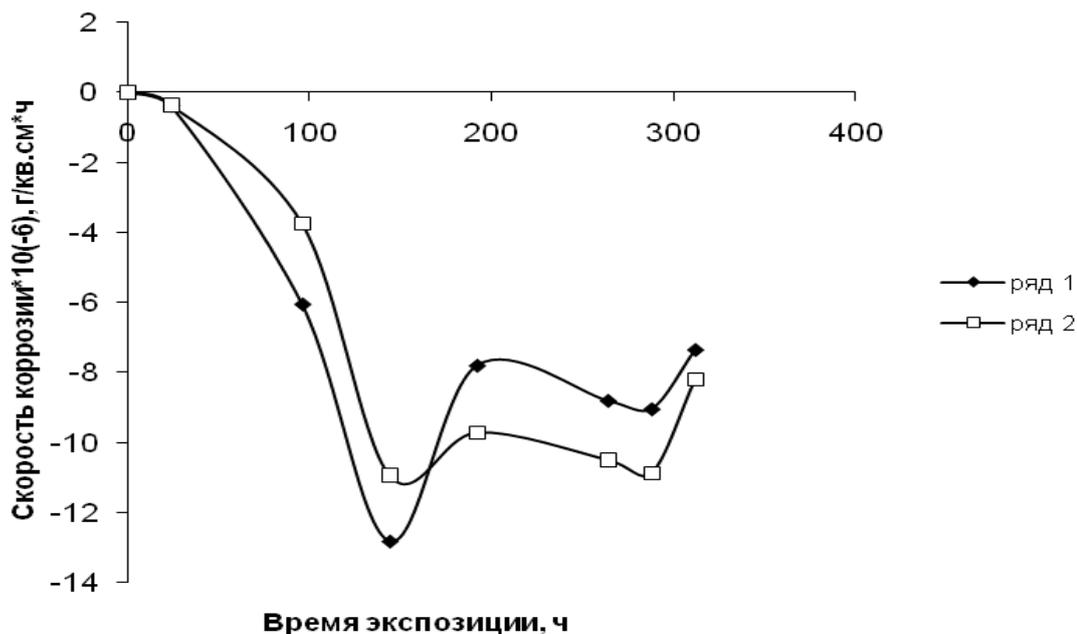


Рисунок 18. Зависимость скорости коррозии сплавов Ст30 от времени экспозиции в растворах NaCl + NaVO₃ (ряд 1), NaCl + NaVO₃ содержащий цистеин 0,2 мас.% (ряд 2).

Однако если в кислой среде значения скорости коррозии имеют положительные значения, то в нейтральной – отрицательные. Последнее, очевидно, обусловлено тем, что в нейтральных средах коррозионный процесс лимитируется скоростью диффузии *кислорода*, концентрация которого невелика. В результате замедляется катодный процесс окисления кислорода и, следовательно, отвод продуктов коррозии от поверхности сплава.

В кислой же среде ускорение коррозионного процесса обусловлено, кроме всего прочего, наличием *серы* в сплаве, образующей *сульфид железа* (II), который повышает степень подверженности стали питтинговой коррозии. И если в кислой среде цистеин проявляет свое защитное действие, то в нейтральной, в силу указанных причин, нет.

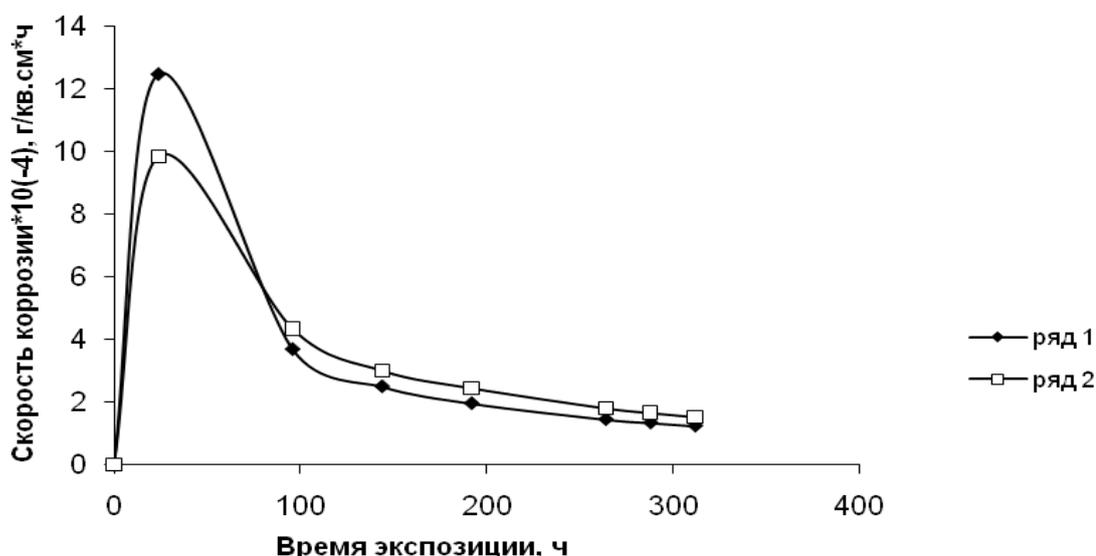


Рисунок 19. Зависимость скорости коррозии сплавов 15X13 от времени экспозиции в растворах HCl 0,1M+ NaVO₃ (ряд 1), HCl+ NaVO₃ содержащий цистеин 0,2 мас.% (ряд 2).

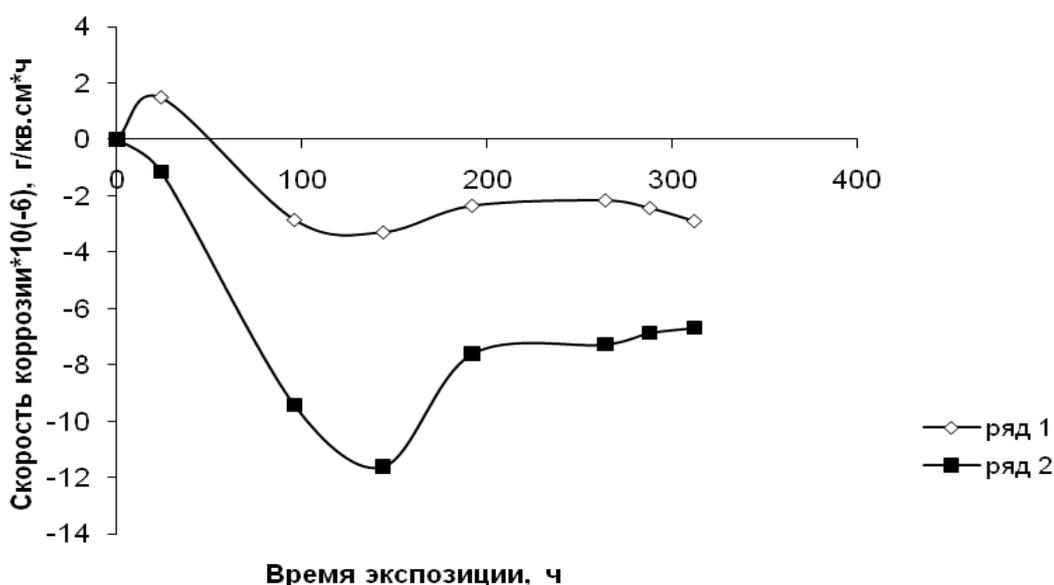


Рисунок. 20. Зависимость скорости коррозии сплавов 15X13 от времени экспозиции в растворах NaCl+ NaVO₃ (ряд 1), NaCl+ NaVO₃ содержащий цистеин 0,2 мас.% (ряд 2).

Коррозионное поведение сплава ХСТ в присутствии *ванадат-ионов* как в кислом, так и в нейтральном растворе, практически не отличается от поведения СТ30 (рис. 19 и 20).

Наличие в сплаве 15X13 хрома, выполняющего функцию легирующего

реактивы, кроме железа. Полученные значения оптической плотности откладывали на градуировочном графике и находили соответствующие значения концентрации ионов железа (II).

В таблице 5 приведены концентрации ионов железа (II) с учетом всех разбавлений в процессе анализа.

Таблица 5* Содержание железа в продуктах коррозии СТ и ХСТ, найденное фотометрическим методом

№ п/п	Состав коррозионной среды	Содержание Fe, мг/л	
		ХСТ	СТ
1	H ₂ SO ₄ 0,1M	0,119	0,192
2	H ₂ SO ₄ 0,1M + цистеин 0,2 %	0,018	0,062
3	H ₂ SO ₄ 0,1M + метионин 0,2 %	0,033	0,086
4	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ (3 %)	0,011	0,081
5	H ₂ SO ₄ 0,1M + NaNO ₃ (3 %) + метионин 0,2%	0,009	0,071
6	NaNO ₃ (5 %) + NaCl (3 %)	0,049	0,012
7	NaNO ₃ (5 %) + NaCl (3 %) + метионин 0,2%	0,039	0,008

Из табл. 5 следует, что содержание железа, найденное в продуктах коррозии полностью соответствует кинетическим закономерностям, описанным выше: концентрация железа в продуктах коррозии 15X13 меньше, чем Ст30; в растворах, содержащих ингибиторы, железа найдено меньше, чем в растворах без ингибиторов.

4.МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основании проведенного исследования коррозионной стойкости сплавов Ст30 и 15Х13. Была разработана лабораторная работа на тему: «Исследование кинетики и механизма коррозионного процесса стали» по дисциплине коррозия и защита металлов и сплавов.

Лабораторная работа

Определение скорости коррозии гравиметрическим методом

Цель работы: Освоить гравиметрический метод исследования коррозионного процесса. Приобрести навыки анализа кинетических зависимостей образцов сплава.

Материалы и оборудование: два химических стакана на 200 -250 мл, часовое стекло, фильтровальная бумага, аналитические весы, образцы стали (любой марки), штангенциркуль, пинцет.

Реактивы: 1М раствор H_2SO_4 ; цистеин.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка к эксперименту.

1. В двух стаканах приготовить коррозионные среды: в 1-м – 100 мл 1 М раствора H_2SO_4 . Для приготовления другой среды необходимо взвесить на теххимических весах 0,2 г цистеина. Во 2-ом стакане растворить 0,2 г цистеина в 100 мл 1 М раствора H_2SO_4 .

2. Зачистить образцы наждачной бумагой для получения ровной, без шероховатостей, поверхности, после чего отполировать шерстяной тканью с использованием специальной пасты. До зеркального блеска.

3. Измерить площадь образцов стали при помощи штангенциркуля и занести данные в табл. 1.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		66

4. Взвесить образцы на аналитических весах, поместив их поочередно на часовое стекло и поставив на платформу аналитических весов. Дождавшись появления индикатора стабильности, занести данные в табл. 1.

5. Опустить образцы в заранее подготовленные колбы с растворами.

6. Поместить колбы с образцами в специальный шкаф до следующего взвешивания (через 20 минут).

Подготовка образцов перед повторным взвешиванием

1. Из стаканов с растворами вынуть образцы с помощью пинцета.

2. Промыть образцы дистиллированной водой, протереть их фильтровальной бумагой для удаления избыточной влаги и излишних продуктов коррозии.

3. Обсушенные фильтрами образцы пинцетом взвесить на аналитических весах и записать результат в табл. 1.

4. Образцы снова погрузить в стаканы с растворами и убрать их в специальный шкаф до следующего взвешивания (через 20 минут).

Перечисленные операции повторить 5 – 6 раз (в идеале, пока масса образцов фактически перестанет изменяться).

Таблица 3. Значения площади и масс исследуемых образцов

Время, мин.			0	12	30	48	60
Коррозионная среда	№ образца	Площадь образца, см ²	m ₀ , г	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₃ , г	m ₄ , г
H ₂ SO ₄	1						
H ₂ SO ₄ +цистеин	2						

Обработка результатов

1. После заполнения таблицы 1, найти скорость коррозии исследуемых образцов по формуле (1).

2. Полученные значения занести в таблицу 2

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

где v — скорость коррозии, $\frac{г}{см^2 \cdot ч}$;

Δm — убыль (увеличение) массы, рассчитывается как разность первого взвешивания перед погружением образца в раствор и последующего взвешивания, г;

S — площадь поверхности $см^2$;

τ — время ч;

Таблица 4. Значения скорости коррозии в зависимости от времени экспозиции

Время, ч.	Скорость коррозии, $\frac{г}{см^2 \cdot ч}$	
	№ образцов	
	1	2
0	0	0
0,2
0,5
0,8
1,0

Построения графиков и описание

В программе Microsoft Excel строим точечные графики для каждого образца согласно рисунку 1: ось абсцисс – время экспозиции образца в растворе, ось ординат – скорость коррозии.

отношению к исследуемым сплавам СТ и ХСТ обладает цистеин за счет экранирования поверхности сплава труднорастворимыми соединениями.

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

9. Проведен анализ продуктов коррозии СТ и ХСТ в различных средах спектрофотометрическим методом, в ходе которого было выявлено что в растворах, содержащих ингибиторы, железа найдено меньше, чем в растворах без ингибиторов. Данные результаты полностью подтверждают описанные выше кинетические закономерности коррозионного поведения исследуемых сплавов.

					44.03.04.153 ПЗ	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		71

13. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. – 144 с.
14. Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. М.: Машиностроение, 2011. – 436 с.
15. Луканина Т.Л., Михайлова И.С., Радин М.А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Учебное пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2014. – 85 с.
16. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. М.: Интеллект, 2014. - 343 с.
17. Электронная библиотека [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://kursak.net/ximicheskaya-korroziya>.
18. ГОСТ 977-88 Отливки стальные. Общие технические условия. - Москва: Изд-во стандартов, 1990.
19. База данных микроструктур металлов и сплавов [Электронный ресурс]- Режим доступа: <http://www.microstructure.ru/rusetting>.
20. Металлография железа. Том. I. «Основы металлографии» (с атласом микрофотографий). Перев. с англ. Изд-во «Металлургия», 1972, с. 240.

					44.03.04.153 ПЗ	Лист
						73
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		