

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

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОТЛИВОК ИЗ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 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: 161

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
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ
МАТЕРИАЛА В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Исполнитель:

студент группы МП-402

(подпись)

_____ Садриев Р.С.

(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

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 84 страницах, содержит 25 рисунков, 13 таблиц, 25 источников литературы, а также 6 приложений на 6 страницах.

Ключевые слова СИЛУМИН, СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ, КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ, ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ, МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ.

Цель работы – изучение кинетики и механизма коррозии сплава АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] в различных агрессивных средах.

Основные задачи:

1. – провести анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении сплава АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] в различных средах;
2. – изготовить образцы сплава АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] способом литья в песчаные формы, литья под давлением и литья в кокиль в соответствии с технологическими условиями;
3. – изучить микроструктуру образцов полученного сплава;
4. – построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] и обосновать механизм коррозионного поведения;
5. – изучить влияние химического состава раствора на коррозионное поведение сплава;
6. – проанализировать продукты коррозии сплава АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] в различных средах методами спектрофотометрии;
7. – подобрать ингибиторы коррозии исследуемого сплава; рассчитать коэффициенты их защитного действия.

					44.03.04.161 ПЗ			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Влияние способа изготовления отливок из алюминиевых сплавов на химическую стойкость материала в агрессивных средах</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Садриев Р.С.</i>						
<i>Провер.</i>		<i>Сапронов В.В.</i>					3	84
<i>Реценз.</i>						<i>ФГАОУ ВО РГППУ ИИПО каф. МСП гр.МП-402</i>		
<i>Н. Контр.</i>		<i>Категоренко Ю.И.</i>						
<i>Утверд.</i>		<i>Гузанов Б.Н.</i>						

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	7
1. 1. Общая характеристика сплава АК12.....	7
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	24
2.1. Получение образцов сплава АК12	24
2.2. Приготовление растворов.	35
2.3. Методы коррозионного исследования.....	37
2.3.1. Гравиметрический метод определения содержания алюминия.....	37
2.3.2. Фотометрический метод определения содержания алюминия в продуктах коррозии	38
2.3.3. Титриметрический метод определения содержания алюминия	39
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	41
4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	70
Лабораторная работа.....	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	74
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	76
Приложение А.....	79
Приложение Б.....	80
Приложение В.....	81
Приложение Г.....	82
Приложение Д.....	83
Приложение Е.....	84

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий является основой сплавов для легких конструкций, например в авиационной технике. Алюминий обладает высокой электропроводностью (65% от меди), поэтому алюминий в большом объеме используется в качестве проводниковых материалов в электротехнике. Чистый алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в связи с образованием на его поверхности стойкой и плотной окисной пленки Al_2O_3 . Это свойство сохраняется и во многих сплавах, содержащих алюминий в виде легирующих элементов.

Алюминиевый литейный сплав АК12 по ГОСТ 1583-93 [25] – сплав на основе системы алюминий - кремний - магний (силумин). Из сплава получают плотные герметичные отливки сложной формы, не испытывающие в процессе эксплуатации значительных нагрузок, сплав отличается высокой герметичностью. Он чрезвычайно востребован в производстве литых деталей, которые способны работать при температуре до 200 градусов. Для их получения используют разнообразные методы литья: под давлением, в песок и в металлические формы. В дальнейшем из отливок изготавливают детали для бытовой техники, горно-металлургической, авиастроительной, машиностроительной отраслей промышленности: картеры; поршни; блоки цилиндров; мясорубки; теплообменники; корпуса помп; трубопроводная арматура; переходники и др.

Цель данной работы заключалась в изучении кинетики и механизма коррозии сплава АК12 [25] в различных агрессивных средах. Актуальность работы продиктована необходимостью изучения коррозионных свойств отливок, полученных различными методами, и защиты указанного сплава от разрушения при эксплуатации их в различных условиях.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые исследована зависимость коррозионной стойкости сплава АК12 [25] от способа его

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

получения. Впервые исследовано влияние анионного состава электролита на коррозионную стойкость АК12 [25], отлитого различными способами.

Практическая значимость состоит в возможности применения исследованных ингибиторов по отношению к АК12 [25] в реальных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении сплава АК12 [25] в различных средах;
- изготовить образцы сплава АК12 [25] способом литья в песчаные формы, литья под давлением и литья в кокиль в соответствии с технологическими условиями;
- изучить микроструктуру образцов полученного сплава;
- построить и исследовать кинетические зависимости скорости коррозии образцов АК12 [25] и обосновать механизм коррозионного поведения;
- изучить влияние химического состава раствора на коррозионное поведение сплава;
- проанализировать продукты коррозии сплава АК12 [25] в различных средах методами спектрофотометрии;
- подобрать ингибиторы коррозии исследуемого сплава; рассчитать коэффициенты их защитного действия.

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

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Общая характеристика сплава АК12

Алюминий – светло-серебристый металл, имеющий кристаллическую решетку гранецентрированного куба с периодом 4,0413 Å.

Алюминий не испытывает полиморфных превращений. Это легкий металл, его удельный вес 2,703 г/см³ при 20 °С. Алюминий – чрезвычайно активный металл с электродным потенциалом –1,67 В. Изделия из алюминия и его сплавов не самовозгораются только благодаря образованию на их поверхности тончайшей оксидной плёнки (~ 0,001 мм), которая надёжно, защищает основную массу металла. Чем чище алюминий, тем выше его коррозионная стойкость. [7, с. 133]

АК12 – литейный сплав, который по действующим стандартам ГОСТ 1583-93 содержит до 90% алюминия, легируемого *кремнием*. Плюс ко всему в его состав входят малые добавки марганца, титана, никеля и других элементов.

Таблица 1 - Химический состав сплава АК12 по ГОСТ 1583-93 [25]

Элемент	Fe	Si	Mn	Ti	Al	Cu	Zr	Mg	Zn	Примеси
Содержание, масс.%	до 1,5	10 - 13	до 0,5	до 0,1	84,3 - 90	до 0,6	до 0,1	до 0,1	до 0,3	всего 2,7

Примечание: Al - основа; процентное содержание Al дано приблизительно.

Такой высокий процент кремния – 10-13 %, содержащийся в сплаве АК12 [25], обеспечивает его отличную жидкотекучесть и литейные качества, позволяя понижать температуру литья и продлевать срок службы отливки. Небольшие добавки различных металлов, вводимые в состав сплава АК12 [25], значительно повышают его эксплуатационные характеристики.

Маркировка

АК12 где

А - алюминий,

										Лист
										7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ					

- К — кремний,
- 12 — процентное содержание кремния в сплаве, %

По сравнению с алюминием обладают бóльшей прочностью и износоустойчивостью, но уступают в этом дюралю — сплавам алюминия с медью, магнием и марганцем. Материал хрупок, при обработке крошится без образования длинной гибкой стружки в отличие от алюминия и меди.

Недостатком силумина является высокая пористость и грубая крупнозернистая эвтектика отливок, что сильно отражается на воспроизводимости (стабильности) прочностных свойств получаемых деталей.

Свойства силумина АК12 [25]

Сплавы Al-Si (силумины) обладают наилучшими литейными свойствами. В двойных сплавах Al-Si эвтектика состоит из твёрдого раствора и кристаллов практически чистого кремния. В двойных силуминах с увеличением содержания кремния до эвтектического состава снижается пластичность и повышается прочность.

Силумин марки АК12 [25] имеет малую плотность, поскольку в его состав входит легкий кремний – плотность составляет 2,66 г/см³. Он обладает важными свойствами, которые с трудом удается получить у более прочных алюминиевых сплавов:

- высокая жидкотекучесть;
- низкая линейная усадка;
- превосходная свариваемость.

Сплав АК12 [25] дает малую усадку в процессе литья, практически не образует трещин. При этом отливки, за счет его малого интервала кристаллизации (близкого к нулю), обладают небольшой пористостью. Но из-за склонности алюминиево-кремниевого сплава к газонасыщению, изделия могут содержать концентрированные газовые раковины – закрытые открытые или полости с шершавой поверхностью.

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

Именно из-за них возникают немалые трудности при изготовлении массивных и сложных по форме заготовок из АК12 [25].

Таблица 2 - Механические свойства при T=20 °C для АК12 [25]

Сортамент	Размер	Напряжение	σ_B	σ_T	d_s	γ	KCU	Термообработка
-	мм	-	МПа	МПа	%	%	кДж/м ²	
литье в песчаную форму			160-170	80-90	5-6			
литье под давлением			190	120	1,8			
Твердость для АК12					HB 10 ⁻¹ =55 МПа			

Коррозионная стойкость – второй после литейных качеств, но не менее важный параметр сплава АК12 [25]. В целом он обладает средним уровнем антикоррозийности, поэтому может использоваться в промышленности без защитного покрытия или с нанесенным на его поверхность слоем краски. Скорость коррозии силумина АК12 [25] в морском и влажном воздухе во многом зависит от его состава.

Таблица 3 - Физические свойства АК12 [25]

T	E 10 ⁻⁵	α 10 ⁶	l	ρ	C	R 10 ⁹
Град	МПа	1/Град	Вт/(м·град)	кг/м ³	Дж/(кг·град)	Ом·м
20	0,7			2650		54,8
100		21,1	168		838	

T - Температура, при которой получены данные свойства , [Град]

E - Модуль упругости первого рода , [МПа]

α - Коэффициент температурного (линейного) расширения (диапазон 200 - T) , [1/Град]

λ - Коэффициент теплопроводности (теплоемкость материала), [Вт/(м·град)]

ρ - Плотность материала, [кг/м³]

C - Удельная теплоемкость материала (диапазон 200 - T), [Дж/(кг·град)]

R - Удельное электросопротивление, [Ом·м]

Сплав АК12 превосходно сваривается любыми видами сварки, как аргоновой, так и точечной, давая довольно прочный сварочный шов. [6]

Модификация сплава

Механические свойства сплава АК12 [25] модифицируют специальными добавками. Для этого алюминиево-кремниевый сплав расплавляют до жидкого состояния и обрабатывают *щелочными металлами (натрием, литием, калием)* или их солями. Модификатора требуется немного, буквально сотые доли процента, чтобы он связал частицы *кремния*, находящиеся в растворе, и затормозил их рост. В результате значительно повышается прочность и пластичность сплава АК12 [25], а также его литейные свойства.

В последнее время промышленностью активно используется алюминиево-кремниевый сплав АК12 [25], модифицированный соединениями *стронция*, которые практически так же влияют на сплав, как и соли щелочных металлов. Их вводят в виде лигатуры на базе алюминия, и, в отличие от натрия, стронций не склонен к угару и не повышает газоусадочную и усадочную пористость материала. Отливки, получаемые с его помощью, сохраняют свои модифицированные свойства даже после переплавки.

Применение литейного сплава АК12 [25]

Алюминиево-кремниевый сплав АК12 [25] плохо режется и поддается прокатке, но для него характерна повышенная жидкотекучесть. Ввиду этого, он чрезвычайно востребован в производстве литых деталей, которые способны работать при температуре до 200 градусов. Для их получения используют разнообразные методы литья: под давлением, в песок и в

									Лист
									10
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ				

металлические формы. В дальнейшем из отливок изготавливают детали для бытовой техники, горно-металлургической, авиастроительной, машиностроительной отраслей промышленности: картеры; поршни; блоки цилиндров; мясорубки; теплообменники; корпуса помп; трубопроводная арматура; переходники и др.

Силумин АК12 [25], имеющий в маркировке букву «П» и содержащий минимальные доли *свинца, цинка, бериллия и мышьяка*, может использоваться при изготовлении металлической посуды. Например, из него получают прочные и легкие казаны, сковородки, утятницы, формы для запекания и другие изделия пищевого назначения.

Кроме этого, сплав АК12 [25] активно применяют в ювелирном деле. Он хорошо сваривается, что важно при сборке бижутерии, а также полируется и шлифуется в виду своей малой пористости, образуя блестящую и ровную поверхность без изъянов. Если требуется, проводят анодирование ювелирных изделий, окрашивая образующийся на их поверхности оксидный слой в разнообразные цвета. При пониженных температурах прозрачная пленка оксидов приобретает золотистый оттенок (под цвет натурального золота).[4, с. 230]

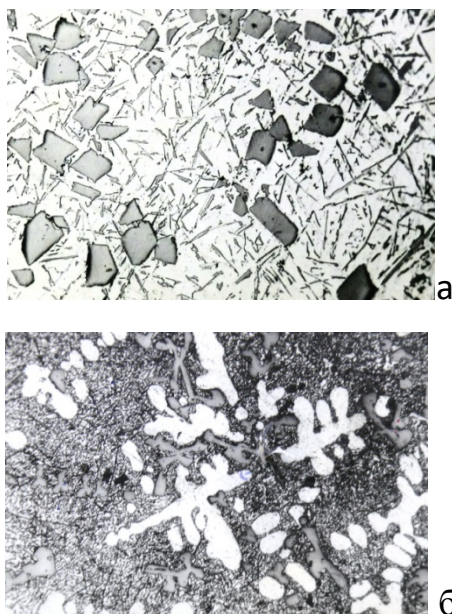


Рисунок 1 - Микроструктура силумина: а – до модифицирования; б – после модифицирования

Распространенный силумин АК12 [25] содержит $11 \div 13\%$ Si. В равновесном (литом) состоянии сплав является заэвтектическим и состоит из эвтектики ($\alpha+Si$) крупноигльчатого строения и включений хрупких первичных кристаллов кремния (рис. 1).

Для повышения механических свойств силуминов проводят модифицирование. В расплав вводят соли натрия – 67% NaF и 33% NaCl. Натрий – поверхностно-активный элемент, способствует измельчению первичных кристаллов кремния и эвтектики.

Кроме того, в присутствии натрия точка эвтектики смещается в сторону больших концентраций кремния (пунктирные линии на рис. 2), так что сплав АК12 становится доэвтектическим. Структура модифицированного сплава состоит из кристаллов α -раствора и мелкозернистой эвтектики (рис. 1б) [5, с. 335]

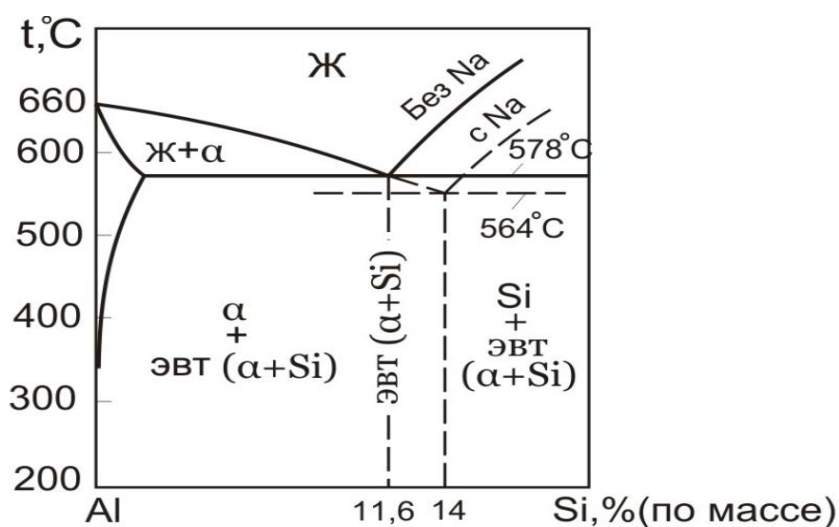


Рисунок 2. Диаграмма состояния сплавов системы Al – Si

Коррозионные свойства АК12

Коррозия в нейтральных средах

Алюминий при взаимодействии с воздухом переходит в пассивное состояние. При соприкосновении чистого металла с воздухом на поверхности алюминия мгновенно появляется тонкая защитная пленка оксида алюминия. Далее рост пленки замедляется. Формула оксида алюминия – Al_2O_3 либо $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

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

Реакция взаимодействия алюминия с кислородом:



Толщина этой оксидной пленки составляет от 5 до 100 нм (в зависимости от условий эксплуатации). Оксид алюминия обладает хорошим сцеплением с поверхностью, удовлетворяет условию сплошности оксидных пленок. При хранении на складе, толщина оксида алюминия на поверхности металла составляет около 0,01 – 0,02 мкм. При взаимодействии с сухим кислородом – 0,02 – 0,04 мкм. При термической обработке алюминия толщина оксидной пленки может достигать 0,1 мкм.

Алюминий достаточно стоек как на чистом сельском воздухе, так и находясь в промышленной атмосфере (содержащей пары серы, сероводород, газообразный аммиак, сухой хлороводород и т.п.). Так как на коррозию алюминия в газовых средах не оказывают никакого влияния сернистые соединения – его применяют для изготовления установок переработки сернистой нефти, аппаратов вулканизации каучука.

Коррозия алюминия в воде

Коррозия алюминия почти не наблюдается при взаимодействии с чистой пресной, дистиллированной водой. Повышение температуры до 180 °С особого воздействия не оказывает. Горячий водяной пар на коррозию алюминия влияния также не оказывает. Если в воду, даже при комнатной температуре, добавить немного щелочи – скорость коррозии алюминия в такой среде немного увеличится.

Взаимодействие чистого алюминия (не покрытого оксидной пленкой) с водой можно описать при помощи уравнения реакции:



При взаимодействии с морской водой чистый алюминий начинает корродировать, т.к. чувствителен к растворенным солям. Для эксплуатации алюминия в морской воде в его состав вводят небольшое количество магния и кремния. Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов, при воздействии морской воды, значительно снижается, если в состав металла будет входить медь.

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

В нейтральных водных растворах пассивная пленка на поверхности алюминия имеет сложный состав. Например, в хлоридсодержащих растворах алюминий на поверхности металла находится в виде таких комплексных ионов, как $[Al(OH)_xCl_y]^-$, $[Al_n(OH)_m(H_2O)Cl_z]^{2-}$. В этом случае коррозия носит локальный характер, а величина скорости коррозии меньше, чем в кислых или нейтральных растворах.

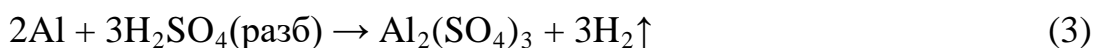
Коррозионная стойкость АК12 в кислых средах

В кислых растворах толщина оксидной пленки существенно меньше по сравнению с таковой в нейтральных растворах. Увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе серной кислоты способствует росту скорости окисления алюминия. В хлоридсодержащих растворах, включая кислые, металл подвергается локальной активации, о чем свидетельствует возникновение обширных очагов коррозии в виде язв. [11, с. 271]

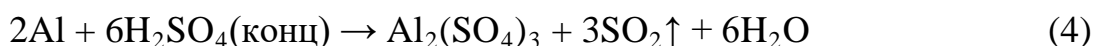
С ростом pH до 5,5-6 скорость коррозии возрастает в значительно большей степени, чем при уменьшении pH ниже 4. При pH 6-8 алюминий пассивируется. Степень увеличения скорости коррозии алюминия с понижением pH зависит от природы кислоты. В разбавленных растворах соляной и серной кислот при $pH < 3$ скорость коррозии алюминия увеличивается незначительно.

Коррозия алюминия в серной кислоте

Для алюминия и его сплавов очень опасна серная кислота (обладает окислительными свойствами) средних концентраций. Реакция с разбавленной серной кислотой описывается уравнением:



Концентрированная холодная серная кислота не оказывает никакого влияния. А при нагревании алюминий корродирует:



При этом образуется растворимая соль – сульфат алюминия.

Al стоек в олеуме (дымящая серная кислота) при температурах до 200 °С. Благодаря этому его используют для производства хлорсульфоновой кислоты (HSO_2Cl) и олеума.

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

Коррозия алюминия в соляной кислоте

В соляной кислоте алюминий или его сплавы быстро растворяются (особенно при повышении температуры). Уравнение коррозии:

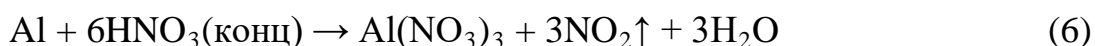


Аналогично действуют растворы бромистоводородной (HBr), плавиковой (HF) кислот.

Коррозия алюминия в азотной кислоте

Концентрированный раствор азотной кислоты отличается высокими окислительными свойствами. Алюминий в азотной кислоте при нормальной температуре исключительно стоек (стойкость выше, чем у нержавеющей стали 12X18H9). Его даже используют для производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза

При нагревании коррозия алюминия в азотной кислоте проходит по реакции:



Коррозия алюминия в уксусной кислоте

Алюминий обладает достаточно высокой стойкостью к воздействию уксусной кислоты любых концентраций, но только если температура не превышает 65 °С. Его используют для производства формальдегида и уксусной к-ты. При более высоких температурах алюминий растворяется (исключение составляют концентрации кислоты 98 – 99,8%).

В бромоводородной, слабых растворах хромовой (до 10%), фосфорной (до 1%) кислотах при комнатной температуре алюминий устойчив.

Слабое влияние на алюминий и его сплавы оказывают лимонная, масляная, яблочная, винная, пропионовая кислоты, вино, фруктовые соки.

Щавелевая, муравьиная, хлорорганические кислоты разрушают металл.

На коррозионную стойкость алюминия очень сильно влияет парообразная и капельножидкая ртуть. После недолгого контакта металл и его сплавы интенсивно корродируют, образуя амальгамы.

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

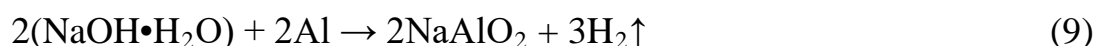
Коррозионная стойкость АК12 в щелочных средах

Интерес к коррозии алюминия в щелочных средах обусловлен перспективами его использования в источниках тока, в частности, в воздушно-алюминиевых батареях. В растворах с высоким содержанием OH^- ионов скорость коррозии алюминия достаточно высока, а эффективность ингибиторов в таких растворах низка. Оксид алюминия, находящийся на поверхности металла, хорошо растворяется в щелочных растворах. С увеличением рН раствора стационарный потенциал алюминия уменьшается. Процесс растворения алюминия в растворах щелочей протекает через стадию образования и растворения промежуточной оксидной или гидроксидной пассивной пленки, причем в слабощелочных растворах эта пленка имеет структуру *байерита*, а в сильнощелочных – *гидраргиллита* [12, с. 323]

Скорость коррозии лимитируется процессом:



Щелочи легко растворяют защитную оксидную пленку на поверхности алюминия, он начинает реагировать с водой, в результате чего металл растворяется с выделением водорода (коррозия алюминия с водородной деполяризацией).



Образуются алюминаты.

Также оксидную пленку разрушают соли ртути, меди и ионы хлора.

Механизмы коррозии

Химическая коррозия

Химической коррозией называют коррозию, не сопровождающуюся появлением электрического тока. Обычно в этом случае на металл действует сухой газ или жидкость — *неэлектролит* (бензин, масло, смола и т. п.). При этом на поверхности металла образуются химические соединения, чаще всего — пленки окислов. Прочность пленок окислов различных металлов различна. У алюминия, окисные пленки весьма прочны, плотно прилегают к

									Лист
									16
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ				

поверхности металла и тем самым защищают его от дальнейшего разрушения.

Наличие прочной окисной пленки предохраняет металл и от электрохимической коррозии, так как изолирует его от действия электролита. Этим объясняется, между прочим, тот факт, что алюминий, имеющий весьма низкие потенциалы, обладает хорошей коррозионной стойкостью.

Химическая коррозия в чистом виде наблюдается довольно редко. Примером ее может служить появление окалины при горячей обработке металлов.

В зависимости от вида этих сред различают:

1. Химическую коррозию в жидкостях-неэлектролитах — неэлектропроводных жидких средах, обычно органического происхождения (сернистая нефть, керосин, бензол);
2. Химическую газовую коррозию (в дальнейшем газовую), протекающую обычно при высоких температурах.

Эти два вида химической коррозии не сопровождаются возникновением электрического тока, т.е. представляют собой обычное окислительно-восстановительное (химическое) взаимодействие металла с окружающей средой.

Газовая коррозия является наиболее часто встречающимся видом химической коррозии и обычно протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла, поэтому ее называют *высокотемпературной* коррозией. Это коррозия сопел ракетных двигателей, лопаток газовых турбин, элементов электронагревателей и др. К газовым коррозионным агентам относятся O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2O , H_2S , Cl_2 . Их агрессивность по отношению к различным металлам не является одинаковой, следовательно, и скорость коррозии различается. [14,с. 168]

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

Электрохимическая коррозия:

В техническом алюминии (или в его сплавах) содержатся примеси металлов в виде отдельных вкраплений (магний, титан, железо, марганец и др.) Благодаря наличию таких вкраплений сплав, погруженный в электролит, представляет собой совокупность большого количества микроскопических гальванических очагов. В результате электрохимической реакции, возникающей в этих очагах, металл, выступающий в роли анода (а в нашем случае это основной компонент сплава, алюминий), растворяется, в то время как на микрокатодах выделяется водород. Такие микроисточники коррозии по своей природе являются обычными гальваническими элементами и отличаются:

- 1 микроскопическими размерами анода и катода;
- 2 горизонтальным расположением электродов;
- 3 прямым соединением катода и анода.

Процесс электрохимической коррозии не всегда является результатом возникновения микроскопических гальванических элементов. В ряде случаев очаги коррозии имеют "видимые" (макроскопические) размеры.

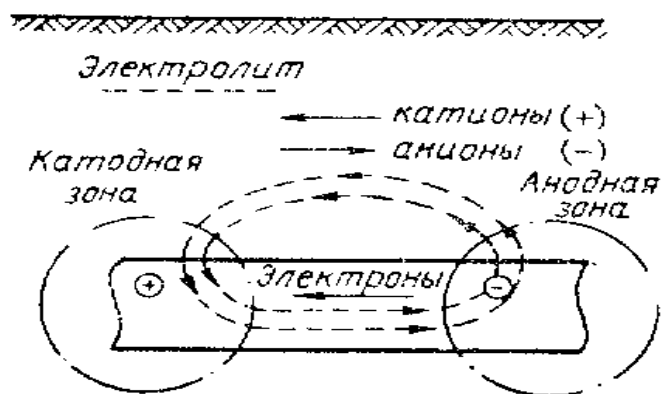


Рисунок 3 - Процесс электрохимической коррозии

На практике чаще всего приходится иметь дело с электрохимической коррозией. Она, в отличие от химической, сопровождается возникновением электрического тока и протекает, как правило, в средах с хорошей ионной проводимостью.

По условиям осуществления различают:

- коррозию в электролитах;
- атмосферную коррозию;
- электрокоррозию;
- коррозию под напряжением и др.

Причинами возникновения электрохимической коррозии служат различные виды неоднородностей как самой поверхности металла или сплава, так и коррозионной среды. В результате вся поверхность, соприкасающаяся с токопроводящей коррозионной средой, разделяется на катодные и анодные участки, которые имеют очень малые размеры и чередуются друг с другом. В такой среде они представляют собой совокупность огромного числа короткозамкнутых коррозионных гальванических элементов, вследствие чего электрохимическую коррозию часто называют гальванической коррозией.

Механизм электрохимической коррозии сводится к возникновению и функционированию коррозионных гальванических макро- и микро-элементов., поэтому ее процессы аналогичны процессам, протекающим в химических источниках тока: гальванических и топливных элементах, аккумуляторах. Основное отличие коррозионных процессов — отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а перемещаются внутри него от анодных участков к катодным.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух взаимосвязанных полуреакций., одновременно протекающих на поверхности металла:

а) *анодной*, сопровождающейся окислением атомов металла на анодных участках поверхности:



б) *катодной*, сопровождающейся восстановлением окислителя (окисленной формы компонента Оф) коррозионной среды (электролита) на катодных участках поверхности:

										Лист
										19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ					



Окислители электрохимической коррозии называют деполяризаторами. К наиболее часто встречающимся деполяризаторам относятся молекулы O_2 , H_2O и ионы водорода H^+ . Основными катодными реакциями с их участием при электрохимической коррозии являются:

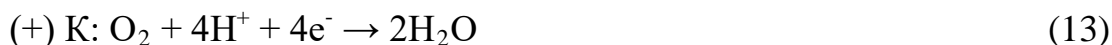
1. в аэрированных (насыщенных кислородом) коррозионных средах:

нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)



($\varphi^0 = 0,401 \text{ В}$)

в кислотных ($\text{pH} < 7$)



($\varphi^0 = 1,229 \text{ В}$);

2. в деаэрированных (несодержащих растворенный кислород) коррозионных средах:

нейтральных и щелочных ($\text{pH} \geq 7$)



($\varphi^0 = -0,828 \text{ В}$);

в кислотных ($\text{pH} < 7$)



($\varphi^0 = 0 \text{ В}$);

Процессы, описываемые записанными выше уравнениями, называют первичными процессами, а их продукты — первичными продуктами коррозии. Кроме первичных при электрохимической коррозии протекают еще и вторичные процессы — химические взаимодействия первичных продуктов друг с другом, с компонентами электролитной коррозионной среды, с растворенными в ней газами и др. При этом образуются пленки малорастворимых вторичных продуктов, например, гидроксидов, фосфатов металлов, которые затрудняют доступ электролита к поверхности металла. В результате снижается скорость электрохимической коррозии, а иногда коррозия и совсем прекращается. [3, с. 115]

										Лист
										20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

Стимулирование коррозионного процесса

Активация или ингибирование поверхности алюминия представляется как следствие нуклеофильного замещения лигандов в поверхностном комплексе различными анионами электролита. При этом анионы рассматриваются как нуклеофилы, вступающие во взаимодействие с поверхностными соединениями в слабых местах пассивирующей оксидной пленки. Реакционная способность анионов определяется их поляризуемостью, сольватационными эффектами и гидрофильностью лигандов. Отсюда – различная способность анионов конкурировать гидроксидами в адсорбции при анодной поляризации. Анионы Cl^- , обладающие высокой поляризуемостью, способны легко внедряться в двойной слой и образовывать растворимые соединения с металлом. Анионы NO_3^- и SO_4^{2-} , обладающие низкой поляризуемостью, на это не способны, поэтому они должны концентрироваться в диффузной части двойного слоя и ингибировать питтингообразование в хлоридсодержащих средах.

Cl^- ионы являются активаторами коррозионного процесса, вызывая локальную депассивацию поверхностной пленки. Происходит образование питтингов. За счет гидролиза образовавшихся ионов Al^{3+} происходит подкисление электролита внутри питтинга, что способствует дальнейшему растворению металла [10, с. 161].

Ванадаты содержатся в продуктах сгорания топлива, сточных водах металлургических производств и водах буровых скважин. Ванадий в ванадат-ионе находится в высшей степени окисления и, следовательно, обладает окислительными свойствами.

Ингибиторы коррозии алюминия

Для защиты алюминия в коррозионную среду добавляют *силикат натрия*.

										Лист
										21
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					44.03.04.161.ПЗ	

По мнению Розенфельда [13.Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов М.: Metallurgia, 1969. — 448 с.], действие $NaNO_3$ сводится к сдвигу потенциала анодного растворения в сторону более высоких положительных значений. Он считает, что эффективной защиты при помощи такого ингибитора можно достигнуть только в том случае, если полностью подавить анодный процесс.

Ингибирование коррозионного процесса происходит в том случае, если адсорбированная частица оказывается настолько прочно связанной с металлом, что практически полностью теряет связь с раствором. И наоборот, активация процесса растворения наступает при условии одинаково прочной связи адсорбированной частицы и с металлом, и с раствором.

Силикат натрия является ингибитором коррозии смешанного действия, то есть может тормозить протекание не только анодного, но и катодного процесса, связанного с ионизацией кислорода. При этом в присутствии больших концентраций силиката натрия предельный диффузионный ток уменьшается в несколько раз по сравнению с предельным диффузионным током, который устанавливается при отсутствии силиката натрия или при его малых концентрациях. Большие концентрации силиката натрия тормозят катодный процесс, малые облегчают его протекание вследствие уменьшения перенапряжения ионизации кислорода. Скорость анодного процесса при одном и том же потенциале в присутствии силиката натрия меньше, чем в исходном электролите. [15, с. 116]

Хроматы применяются как ингибиторы черных и цветных металлов в воде и нейтральных растворах. Эффективность хроматов как ингибиторов коррозии зависит от содержания в воде растворенных природных солей. Следует учесть, что хроматы являются «опасными» ингибиторами, так как недостаточная их концентрация приводит к образованию питтинговой коррозии. Кроме того, при использовании хроматов необходимо соблюдать осторожность ввиду их токсичности. Работать с ними следует в резиновых перчатках и не допускать попадания в распыленном виде. При малых концентрациях 2—3 г/л растворы хроматов практически безвредны.

									Лист
									22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ				

Смеси хроматов с полифосфатами, хроматов с нитритами и неорганических ингибиторов с органическими обеспечивает 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

В водных и нейтральных средах в качестве ингибиторов коррозии применяют *фосфаты*. В отличие от хроматов полифосфаты нетоксичны и не стимулируют питтинговую коррозию при малых концентрациях. Эффект ингибирования фосфатами связан со способностью фосфатов и их комплексов адсорбироваться на поверхности и образовывать защитные пленки. Наиболее целесообразно применять фосфаты в циркулирующих водных средах [2, с. 341]

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение образцов сплава АК12

Индукционная печь — часть индукционной установки, включающая в себя индуктор, каркас, камеру для нагрева или плавки, вакуумную систему, механизмы наклона печи или перемещения нагреваемых изделий в пространстве и др. Индукционная тигельная печь (ИТП), которую иначе называют индукционной печью без сердечника, представляет собой плавильный тигель, обычно цилиндрической формы, выполненный из огнеупорного материала и помещённый в полость индуктора, подключенного к источнику переменного тока. Металлическая шихта загружается в тигель, и, поглощая электромагнитную энергию, плавится.

Для большинства алюминиевых сплавов принята одна технология плавки вне зависимости от конструкции печи.

Шихтовые материалы перед загрузкой тщательно очищают от загрязнений и подогревают до 100—150 °С для удаления с их поверхности влаги.

Плавка алюминивно-кремнистых сплавов. Как уже указывалось, лучше всего вести плавку в индукционных печах высокой или промышленной частоты и в электрических печах сопротивления. В качестве шихтовых материалов применяют чушковые силумины, первичный алюминий и оборотный металл (до 50% от массы шихты).

Плавку осуществляют в следующей последовательности. Печь или тигель нагревают до температуры 600—700 °С, загружают в них подогретые чушки силумина и предварительно очищенный в барабане оборотный сплав. После расплавления металл перегревают до 720—730 °С, рафинируют хлористым цинком (0,1% от массы шихты) и производят его модифицирование.

Рафинирование осуществляют путем погружения навески хлористого цинка на дно тигля с помощью «колокольчика», который медленно водят по дну тигля до полного прекращения выделения пузырьков газа.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		24

Модифицирование смесью хлористых и фтористых солей калия и натрия производят путем покрытия ими очищенной от шлака поверхности сплава и выдержки в течение 12—14 мин. Затем соли рубят и замешивают в сплав в течение 2 мин, после чего модификатор снимают с поверхности сплава.

При использовании универсальных флюсов операции рафинирования и модифицирования совмещают.

Конструкция тигельной печи

Конструкция тигельной печи состоит из плавильного тигля со сливным носком, так называемым «воротником», подины, крышки и слоя тепловой изоляции. Плавильный тигель является одним из самых ответственных узлов печи, в значительной степени определяющим её эксплуатационную надежность. Поэтому к тиглю и к используемым футеровочным материалам предъявляются следующие требования:

- материал тигля должен быть «прозрачен» для электромагнитного поля, нагревающего металл. В противном случае нагреваться будет не расплавляемый металл, а тигель;
- огнеупорные материалы должны обладать высокой теплостойкостью и огнеупорностью, а также химической стойкостью по отношению к расплавленному металлу и шлаку при рабочих температурах;
- материал тигля должен сохранять изоляционные свойства (то есть иметь минимальную электропроводность) во всем диапазоне температур (1600—1700°С для черных металлов);
- тигель должен иметь минимальную толщину стенки для получения высокого значения электрического коэффициента полезного действия;
- тигель должен быть механически прочным в условиях воздействия высоких температур, большого металлостатического воздействия, значительных механических усилий, возникающих при наклонах печи, ударных нагрузках, возникающих при загрузке и осаждении шихты и чистке тигля;

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

- материал тигля должен иметь малый коэффициент линейного (объемного) расширения для исключения возникновения трещин в тигле в условиях высокого значения градиента температур в стенке (до 30 тыс. °С/м) и для снижения термических напряжений в тигле;
- технология конструкции и изготовления футеровки и тепловой изоляции печи должны обеспечивать условия для осуществления в течение всей кампании печи неспекшегося (буферного) наружного слоя, прилегающего к индуктору, и исключая образование сквозных трещин и проникновение расплава к виткам индуктора.

В настоящее время в практике изготовления ИТП используют следующие методы:

1. Набивку по шаблону непосредственно в печи, когда сваренный из листовой стали шаблон по форме внутренней поверхности тигля устанавливают на подине точно на оси печи, порошкообразные огнеупорные массы засыпают в зазор между индуктором и шаблоном, и послойно трамбуют пневматической или электрической трамбовкой.
2. Изготовление футеровки внепечным методом: тигли прессуют, трамбуют или формуют в специальных разборных пресс-формах, затем тигли устанавливают в индуктор печи и засыпают боковое пространство порошкообразным огнеупорным материалом, что предупреждает прорыв жидкого металла к индуктору через сквозные трещины, которые могут образоваться в предварительно обожженных тиглях. Смену футеровки при таком методе можно осуществить быстрее, что сокращает время простоя печи.
3. Выполнение футеровки из фасонных огнеупорных изделий. Толщина изделий (кольца, блоки, секционные шпунтовые изделия, стандартные кирпичи клиновидной формы) должна быть такой, чтобы при кладке не образовалось пространство (кольцевой зазор) размером 25—30 мм между наружной стенкой кладки и витками индуктора для создания буферного слоя из порошкообразных материалов.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		26

4. Прослойную наварку футеровки путём торкретирования или плазменным напылением контактных рабочих слоев на изготовленную любым методом футеровку. Метод напыления позволяет выполнить химически чистую и высокоогнеупорную контактную поверхность футеровки, в соответствии с требованиями к выплавляемым сплавам.

Для ИТП применяют кислую, основную и нейтральную футеровку, состав которых очень разнообразен. Это позволяет для данного технологического процесса плавки подобрать соответствующие футеровочные материалы, рецептуру огнеупорных масс и технологию изготовления в соответствии с ранее перечисленными требованиями. Кислую футеровку изготавливают из кремнезёмистых огнеупорных материалов (кварцевого песка, кварцита, молотого динасового кирпича) с содержанием оксида кремния не менее 93—98%. В качестве связующего (упрочняющего) материала применяют сульфитно-целлюлозный экстракт, а в качестве минерализатора добавляют 1—1,5 % раствор борной кислоты. Зерновой состав огнеупорной массы: 5% зёрен 3—2 мм, 50 % зёрен 2—0,5 мм, 45 % зёрен < 0,5 мм. Кислая футеровка выдерживает 80-100 плавков. Основную футеровку изготавливают из магнезитовых огнеупоров в предварительно спечённом или сплавленном состоянии, то есть обладающих наибольшим постоянством объёма. Для уменьшения усадки при высоких температурах (1500—1600 °C) и обеспечения некоторого роста при средних (1150—1400 °C), что предотвращает образование усадочных трещин, применяют такие минерализаторы, как хановая руда, кварцевых песок или кварциты. В качестве связующих используют глину (до 3% от массы магнезита) с увлажнением её водным раствором жидкого стекла или патоки (до 12%). Лучшей огнеупорной массой по зерновому составу считают: 50% зёрен 6—0,5 мм, 15 % зёрен 0,5—0,18 мм, 35 % зёрен < 0,18 мм. Данные о продолжительности службы основной футеровки крайне противоречивые и колеблются для тиглей разной ёмкости. Следует отметить, что стойкость основной футеровки ниже стойкости кислой, причём существует ещё и

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

недостаток: образование трещин. Нейтральная футеровка характеризуется большим содержанием амфотерных окислов (Al_2O_3 , ZnO_2 , Cr_2O_3). Она во многих случаях обладает более высокими огнеупорными характеристиками, чем кислая или основная, и даёт возможность выплавлять в ИТП жаропрочные сплавы и тугоплавкие металлы. В настоящее время нейтральную футеровку изготавливают из магнезитохромитовых огнеупоров, электрокорунда, диоксида циркония и циркона (ортосиликат циркония $ZrSiO_4$). Возможно также изготовление тиглей нейтрального состава из некоторых тугоплавких соединений (нитридов, карбидов, силицидов, боридов, сульфидов), которые могут быть перспективными для плавки небольших количеств химически чистых тугоплавких металлов в вакууме и в восстановительных или нейтральных средах. Плавку в тиглях большой ёмкости, которая бы оправдала применение таких дорогостоящих футеровочных материалов, пока не применяют.

Крышка печи, служащая для уменьшения тепловых потерь излучением, выполняется из конструкционной стали и футеруется изнутри. Открывание крышки осуществляется вручную или с помощью системы рычагов (на малых печах), либо с помощью специального привода (гидро- или электромеханического).

Подина печи, служащая основанием, на которое устанавливают тигель, обычно выполняется из шамотных кирпичей или блоков (для больших печей) или из асбоцементных плит, уложенных одна на другую (для малых печей небольшой ёмкости).

Достоинства и недостатки

Достоинства тигельных плавильных печей:

1. Выделение энергии непосредственно в загрузке, без промежуточных нагревательных элементов;
2. Интенсивная электродинамическая циркуляция расплава в тигле, обеспечивающая быстрое плавление мелкой шихты, отходов, выравнивание температуры по объёму ванны и отсутствие местных

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		28

перегрева, гарантирующая получение многокомпонентных сплавов, однородных по химическому составу;

3. Принципиальная возможность создания в печи любой атмосферы (окислительной, восстановительной или нейтральной) при любом давлении;

4. Высокая производительность, достигаемая благодаря высоким значениям удельной мощности, особенно на средних частотах;

5. Возможность полного слива металла из тигля и относительно малая масса футеровки печи, что создаёт условия для снижения тепловой инерции печи благодаря уменьшению тепла, аккумулируемого футеровкой. Печи этого типа удобны для периодической работы с перерывами между плавками и обеспечивают возможность быстрого перехода с одной марки сплава на другую;

6. Простота и удобство обслуживания печи, управления и регулировки процесса плавки, широкие возможности для механизации и автоматизации процесса;

7. Высокая гигиеничность процесса плавки и малое загрязнение воздуха.

К недостаткам тигельных печей относятся относительно низкая температура шлаков, наводимых на зеркало расплава с целью его технологической обработки. Шлак в ИТП разогревается от металла, поэтому его температура всегда ниже, а также сравнительно низкая стойкость футеровки при высоких температурах расплава и наличие теплосмен (резких колебаний температуры футеровки при полном сливе металла). Однако преимущества ИТП перед другими плавильными агрегатами значительны, и они нашли широкое применение в самых разных отраслях промышленности.

В зависимости от того, идёт ли процесс плавки на воздухе или в защитной атмосфере, различают печи:

- открытые (плавка на воздухе),
- вакуумные (плавка в вакууме),
- компрессорные (плавка под избыточным давлением).

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

По организации процесса во времени:

- периодического действия
- полунепрерывного действия
- непрерывного действия

По конструкции плавильного тигля:

- с керамическим (футерованным) тиглем,
- с проводящим металлическим тиглем,
- с проводящим графитовым тиглем,
- с холодным (водоохлаждаемым) металлическим тиглем.

Литье в кокиль

Литье в кокиль — основной способ серийного и массового производства отливок из алюминиевых сплавов, позволяющий получать отливки 4—6-го классов точности с шероховатостью поверхности $Rz = 50-20$ и минимальной толщиной стенок 3—4 мм. При литье в кокиль наряду с дефектами, обусловленными высокими скоростями движения расплава в полости литейной формы и несоблюдением требований направленного затвердевания (газовая пористость, оксидные пленки, усадочная рыхлота), основными видами брака отливок являются недоливы и трещины. Появление трещин вызывается затрудненной усадкой. Особенно часто трещины возникают в отливках из сплавов с широким интервалом кристаллизации, имеющих большую линейную усадку (1, 25—1, 35 %). Предотвращение образования указанных дефектов достигается различными технологическими приемами.

Для того чтобы обеспечить плавное, спокойное поступление металла в полость литейной формы, надежное отделение шлака и оксидных плен, образовавшихся в металле в процессе плавки и движения по литниковым каналам, и предотвращение их образования в литейной форме, при литье в кокиль применяют расширяющиеся литниковые системы с нижним, щелевым и многоярусным подводом металла к тонким сечениям отливок. В случае подвода металла к толстым сечениям должна быть предусмотрена подпитка места подвода установкой питающей бобышки (прибыли). Все элементы

									Лист
									30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

44.03.04.161.ПЗ

литниковых систем располагают по разьему кокиля. Рекомендуются следующие соотношения площадей сечения литниковых каналов: для мелких отливок $E_{\text{ст}}: E_{\text{шл}}: E_{\text{пит}} = 1: 2: 3$; для крупных отливок $E_{\text{ст}}: E_{\text{шл}}: E_{\text{пит}} = 1: 3: 6$.

Для снижения скорости поступления расплава в полость формы применяют изогнутые стояки, сетки из стеклоткани или металла, зернистые фильтры. Качество отливок из алюминиевых сплавов зависит от скорости подъема расплава в полости литейной формы. Эта скорость должна быть, достаточной для гарантированного заполнения тонких сечений отливок в условиях повышенного теплоотвода и в то же время не вызвать недоливов, обусловленных неполным выходом воздуха и газов через вентиляционные каналы и прибыли, завихрений и фонтанирования расплава при переходе из узких сечений в широкие. Скорость подъема металла в полости формы при литье в кокиль принимают несколько большей, чем при литье в песчаные формы.

Литье под давлением

Основные преимущества литья под давлением заключаются в следующем. Алюминиевое литье под давлением позволяет решить одну из важнейших задач литейного производства: максимально приблизить размеры отливки к размерам готовой детали. Отливки, полученные в металлических пресс-формах, имеют чистую и гладкую поверхность, что значительно сокращает поверхностную отделку деталей (шлифование, полирование и т. д.). Этим способом отливают ответственные детали с тонкими стенками, сложной конфигурации кроме того, литье под давлением применяют для соединения нескольких деталей или получения отливок с арматурой из других металлов. Отливки, полученные литьем под давлением имеют мелкозернистую структуру и высокие механические свойства.

Литьем под давлением из алюминиевых сплавов изготавливают сложные по конфигурации отливки 1—3-го классов точности с толщиной стенок от 1 мм и выше, литыми отверстиями диаметром до 1, 2 мм, литой наружной и внутренней резьбой с минимальным шагом 1 мм и диаметром 6

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

мм. Чистота поверхности таких отливок соответствует 5 — 8-му классам шероховатости. Изготовление таких отливок осуществляют на машинах с холодной горизонтальной или вертикальной камерами прессования, с удельным давлением прессования 30— 70 МПа. Предпочтение отдается машинам с горизонтальной камерой прессования.

Размеры и масса отливок ограничиваются возможностями машин литья под давлением: объемом камеры прессования, удельным давлением прессования (p) и усилием запирания (Q). Площадь проекции (F) отливки, литниковых каналов и камеры прессования на подвижную плиту пресс-форма не должна превышать значений, определяемых по формуле $F = 0,85 Q/p$.

Во избежание незаполнения форм и неслитин, толщину стенок отливок из алюминиевых сплавов назначают с учетом площади их поверхности:

Площадь поверхности

отливки, мм До 25 25—150 150—250 250—500 Св. 500

Толщина стенки, мм. 1—2 1,5—3 2—4 2,5—6 3—8

Оптимальные значения уклонов для наружных поверхностей составляют 45° ; для внутренних 1° . Минимальный радиус закруглений 0,5—1 мм. Отверстия более 2,5 мм в диаметре выполняются литьем. Отливки из алюминиевых сплавов, как правило, подвергают механической обработке только по посадочным поверхностям. Припуск на обработку назначается с учетом габаритов отливки и составляет от 0,3 до 1 мм.

Для изготовления пресс-форм применяют различные материалы. Части пресс-форм, соприкасающиеся с жидким металлом, изготавливают из сталей 3Х2В8, 4Х8В2, 4ХВ2С, плиты крепления и обоймы матриц — из сталей 35, 45, 50, штыри, втулки и направляющие колонки — из стали У8А.

Подвод металла к полости пресс-форм осуществляют с помощью внешних и внутренних литниковых систем. Питатели подводят к участкам отливки, подвергающимся механической обработке. Толщину их назначают в зависимости от толщины стенки отливки в месте подвода и заданного характера заполнения пресс-формы. Эта зависимость определяется

						44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			32

отношением толщины Питателя к толщине стенки отливки. Плавное, без завихрений и захвата воздуха, заполнение пресс-форм имеет место, если отношение близко к единице. Для отливок с толщиной стенок до 2 мм. питатели имеют толщину 0, 8 мм; при толщине стенок 3мм. толщина питателей равна 1, 2мм; при толщине стенок 4—6 мм—2 мм.

Для приема первой порции расплава, обогащенного воздушными включениями, вблизи полости пресс-формы располагают специальные резервуары-промывники, объем которых может достигать 20 - 40 % от объема отливки. Промывники соединяют с полостью литейной формы каналами, толщина которых равна толщине питателей. Удаление воздуха и газа из полости пресс-форм осуществляют через специальные вентиляционные каналы и зазоры между стержнями (выталкивателями) и матрицей пресс-формы. Вентиляционные каналы выполняют в плоскости разреза на неподвижной части пресс-формы, а также вдоль подвижных стержней и выталкивателей. Глубина вентиляционных каналов при литье "алюминиевых сплавов принимается равной 0, 05—0, 15 мм, а ширина 10—30 мм в целях улучшения вентиляции пресс-форм полости промывников тонкими каналами (0, 2—0, 5 мм) соединяют с атмосферой.

Литье в песчано-глинистые формы

Этот способ получения отливок является наиболее древним. Они выполняются из специальных смесей в виде двух полуформ, которые составляются вместе и образуют единый объем для заливки расплава. В верхней полуформе делают заливочную воронку литник и каналы для выхода воздуха и газов. Верхняя часть канала, отводящего газы, которая не входит в объем литой детали, называется прибылью. После остывания металла литник и прибыль должны быть удалены. Детали больших габаритов и весом до десятков тонн льют в формы, которые выполняют прямо в полуформовочного цеха. Форму для деталей небольших размеров делают в опоках, представляющих собой ящики, собираемые из пластин, образующих стенки опоки. Формовка осуществляется по моделям и шаблонам. Модель часто выполняется из дерева и повторяет объемные очертания будущей

										Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ					33

детали. Шаблоном называют профильные доски, которой формируют в песчано-глинистой смеси необходимую поверхность. При большом количестве и простой форме выпускаемых изделий формовка осуществляется с помощью формовочных машин по модельному комплекту.

Процесс изготовления литой детали включает в себя изготовление модели или специальных шаблонов, приготовление формовочной смеси, выполнение полуформ с литниками и газовыми каналами, сборку полуформ, заливку форм расплавом. Некоторое время выдерживают изделие для кристаллизации, а затем производят выбивку форм, т.е. разрушение формы для извлечения готовой детали. Далее очищают поверхности от остатков формовочной смеси металлическими щетками или с помощью пескоструйной машины, обрубает остатки литниковой системы, прибыли и облой. Облоем называют металл, застывший в зазоре между полуформами.

Литейное производство очень трудоемкое и вредное, поэтому его всегда стремятся механизировать и уменьшить долю ручного труда. Литье в песчано-глинистую форму позволяет получить детали сложной формы и уникальной конфигурации. При большом объеме производства применяют более прогрессивные методы образования форм и литья.

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

2.2. Приготовление растворов

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

Для приготовления коррозионной среды состава $H_2SO_4 (0,1M) + NaNO_3 (5 \text{ мас. \%})$ нитрат натрия (х.ч.) массой 5 г был растворен в 95 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.

Растворы $NaCl$ (5, 10, 15 мас. %) были приготовлены растворением 5,0; 10,0; 15,0 г хлорида натрия (х.ч.) в 95,0; 90,0 и 85,0 г дистиллированной воды, соответственно.

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

Хромат калия, силикат натрия ванадат натрия, фосфат натрия, взвешивались в соответствии с приведенной концентрацией на теххимических весах (AND HL-200) и добавлялись в соответствующую коррозионную среду.

Растворы HCl концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ и $0,5 \text{ моль/дм}^3$ были приготовлены соответствующими разбавлениями 2 М раствора серной кислоты.

Коррозионная среда состава $HCl (0,1 M) + NaVO_3 (3 \text{ мас. \%})$ 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 Na_2CO_3 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 $Na_2CO_3 (3 \text{ мас. \%}) + NaVO_3 (3 \text{ мас. \%})$ ванадат натрия (х.ч.) массой 3 г был растворен в 97 г 3 %-ного раствора Na_2CO_3 с последующим перемешиванием.

										Лист
										35
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						

44.03.04.161.ПЗ

Коррозионная среда состава HCl (0,1 М) + Na_3PO_4 (0,3 мас. %) была приготовлена путем растворения 0,3 г фосфата натрия (х.ч.) в 97,0 г 0,1 М раствора соляной кислоты с последующим перемешиванием

Коррозионная среда состава Na_2CO_3 (3 мас. %) + Na_3PO_4 (0,3 мас. %) была приготовлена путем растворения 0,3 г фосфата натрия (х.ч.) в 97,0 г 3 %-ного раствора Na_2CO_3 .

Подготовка образцов АК12

Для приготовления образцов сплава АК12 отлитого песчаным способом, литьем под давлением, литьем в кокиль были взяты готовые детали, из которых при помощи ножовки по металлу, были вырезаны образцы. 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.

Для исследований были взяты отшлифованные образцы отливок из сплава АК12, полученных литьем в песчаные формы, литьем под давлением и литьем в кокиль. В качестве коррозионной среды использовались растворы:

- 1) 0,5 М раствор HCl ;
- 2) 0,5 М раствор HCl , содержащий 0,3 мас. % цистеина;
- 3) растворы $NaCl$ (5, 10, 15 мас. %);
- 4) 15 % $NaCl$, содержащий 0,3 мас. % Na_2SiO_3 ;
- 1) 5 мас. % $NaNO_3$ + $NaCl$ (3 мас. %);
- 2) 5 мас. % $NaNO_3$ + $NaCl$ (3 мас. %) + K_2CrO_4 (0,2 мас. %);
- 3) 0,1 М H_2SO_4 , содержащий 5 мас. % $NaNO_3$; 5 мас. % $NaNO_3$ + K_2CrO_4 (0,2 мас. %);
- 4) 0,1 М HCl , содержащий 3 мас. % $NaVO_3$; 3 мас. % $NaVO_3$ + Na_3PO_4 (0,3 мас. %);
- 5) Na_2CO_3 , содержащий 3 мас. % $NaVO_3$; 3 мас. % $NaVO_3$ + Na_3PO_4 (0,3 мас. %).

									Лист
									36
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ				

2.3. Методы коррозионного исследования

2.3.1. Гравиметрический метод определения содержания алюминия

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

Подготовка и взвешивание образцов

Для взвешивания образцов были использованы аналитические весы марки СУ-124С. Перед взвешиванием образцы протирали спиртом и пинцетом помещались на стекло, которое ставилось на платформу. Дождавшись появления индикатора стабильности, записывали результат, после чего образцы помещались в соответствующую коррозионную среду.

Образцы по истечении времени выдержки 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 и вновь взвешивали.

Скорость коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot s}, \quad (16)$$

где Δm – изменение массы образца, г;

s – площадь образца, см^2 ;

τ – время, ч.

Затем, по полученным значениям скорости коррозии строили кинетические зависимости коррозионного процесса $K = f(\tau)$.

Коэффициент защитного действия ингибитора рассчитывали по формуле :

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\%; \quad (17)$$

где 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, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$.

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

2.3.2. Фотометрический метод определения содержания алюминия в продуктах коррозии

Метод основан на образовании алюминием с эриохромцианином R комплексного соединения при рН 5,8, окрашенного в малиново-красный цвет. Окрашенный раствор фотометрируют при $\lambda_{\text{max}} = 538$ нм.

Аппаратура, реактивы и растворы

- Спектрофотометр типа СФ-4А или фотоколориметр типа ФЭК-56 или ФЭК-60.
- Кислота соляная, перегнанная, растворы разбавленный 1:1 и 1:5.
- Аммиак водный, раствор, разбавленный 1:5.
- Кислота аскорбиновая, 2 %-ный свежеприготовленный раствор.
- Квасцы алюмокалиевые по алюминию (аммонийная соль ауринтрикарбонной кислоты)
- Аммоний сернокислый.
- Натрий уксуснокислый, 3-водный кристаллический.
- Натрий серноватистокислый (тиосульфат).
- Натрия гидроокись.
- Кислота аскорбиновая.
- Кислота соляная (плотность 1,19 г/см³).
- Кислота уксусная.
- Аммоний надсернокислый (персульфат).
- Вода дистиллированная.

Приготовление реакционной смеси

Смешивают в соотношении 1:2:22 объемные части растворов сульфата аммония, алюминия и разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор в темной герметично закрытой склянке устойчив не менее 1 мес. В день анализа в необходимом объеме реакционной смеси растворяют аскорбиновую кислоту по 30 мг на каждые 25 см³ смеси.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы или конические колбы вместимостью 50 см³ помещают 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 и 1,4 см³ рабочего стандартного раствора,

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

что соответствует 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 и 14,0 мкг алюминия или в расчете на 25 см³ анализируемой пробы 0; 0,04; 0,08; 0,16; 0,28; 0,40 и 0,56 мг/дм³ алюминия, добавляют соответственно 25,0; 24,9; 24,8; 24,6; 24,3; 24,0 и 23,6 см³ подкисленной дистиллированной воды (3 см³ соляной кислоты на 1000 см³ дистиллированной воды), перемешивают и приливают по 25,0 см³ реакционной смеси.

Перемешивают и через 25-30 мин измеряют оптическую плотность растворов при 540 нм в кювете с расстоянием между рабочими гранями 30 мм относительно нулевого раствора. Определение повторяют еще два-три раза и вычисляют среднее значение оптических плотностей для каждого раствора. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от концентрации алюминия в мг/дм³. [9, с. 17]

2.3.3. Титриметрический метод определения содержания алюминия

Метод основан на выделении алюминия из раствора добавлением *бензойнокислого аммония*. После растворения осадка в соляной кислоте алюминий связывают при нагревании раствором *динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б)*, которую прибавляют с избытком. Избыток раствора трилона Б оттитровывают раствором *уксуснокислого цинка* при рН 5,5 – 5,8, применяя в качестве индикатора *ксиленоловый оранжевый*.

К исследуемому раствору объемом 25 см³ прибавляют 25 см³ 10 %-ного раствора *бензойнокислого аммония*, разбавляют горячей водой до 300 см³, перемешивают стеклянной палочкой и нагревают до кипения.

После выпадения осадка стакан снимают с плиты, оставляют на 10 - 15 мин в теплом месте и отфильтровывают на двойной фильтр средней плотности.

Стакан и осадок промывают 6 – 8 раз 0,5 %-ным раствором *бензойнокислого аммония*. Осадок смывают струей горячей воды в тот же стакан, где проводилось растворение навески, затем фильтр промывают 25

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

см³ горячей соляной кислотой и 5 - 6 раз горячей водой. Раствор нагревают до полного растворения осадка, выпаривают до объема 100 см³ и прибавляют раствор *трилона Б* 20 - 25 см³. Затем раствор нагревают до кипения, нейтрализуют аммиаком до желтой окраски, метилового оранжевого, прибавляют 20 см³ буферного раствора, охлаждают, добавляют 5 - 7 капель раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором уксуснокислого цинка до розовой окраски.

Массовую долю алюминия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{[V_3 - (V_4 \cdot K)] \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (18)$$

Где V₃ - объем раствора *трилона Б*, добавленный к испытуемому раствору, см³;

V₄ - объем раствора *уксуснокислого цинка*, израсходованный на титрование избытка раствора *трилона Б*, см³;

K - соотношение концентраций раствора *трилона Б* и раствора *уксуснокислого цинка*;

T - титр раствора *трилона Б*, выраженный в г/см³ алюминия;

m - масса навески, г.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
						40
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микроструктуры образцов

При рассмотрении в микроскоп марки МИМ-7, с увеличением объектива и окуляра равное в 140 раз, микрошлифа силумина хорошо видно, что структура состоит из дендритов α -фазы и эвтектики (α +Si) пластинчатой формы.

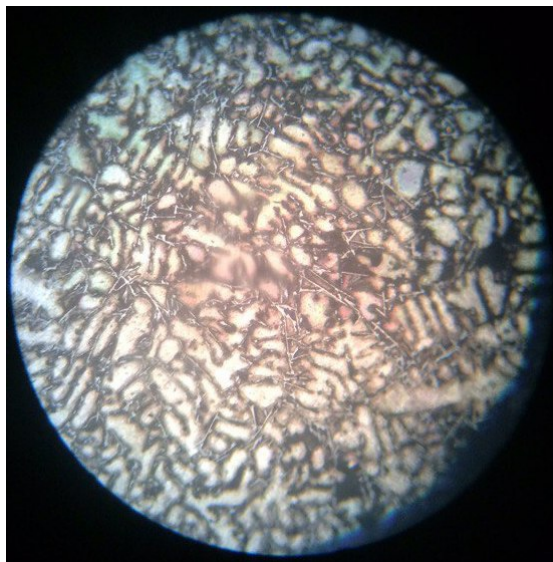


Рисунок 4 - Микроструктура исходного образца сплава АК12 полученного литьем в песчаные формы

Для сплавов силумина марки АК12 [25] с различным содержанием железа, полученных при кристаллизации в *песчано-глинистую форму*, характерны грубые игольчатые выделения кремния (рис. 4).

Микроструктура отливок из сплава АК12 [25], полученных *под давлением* (рис. 5), имеет более мелкозернистую структуру, так как форма заполняется с высокой скоростью и быстро кристаллизуется.[1, с. 207]

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

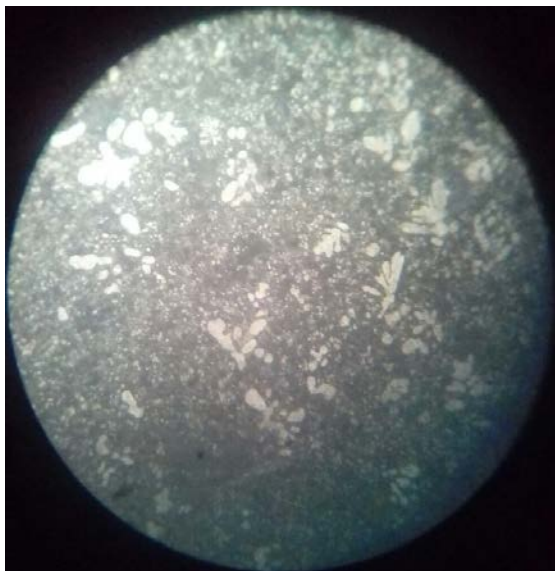


Рисунок 5 - Микроструктура исходного образца сплава АК12 полученного литьем под давлением

Более высокая скорость затвердевания отливки при литье *под низким давлением* способствует измельчению первичных зерен; твердый раствор оказывается насыщенным легирующим элементом; происходит заполнение микропор усадочного происхождения эвтектической составляющей. Следовательно, в самой основе процесса литья под низким давлением имеется возможность получения более высоких механических свойств.

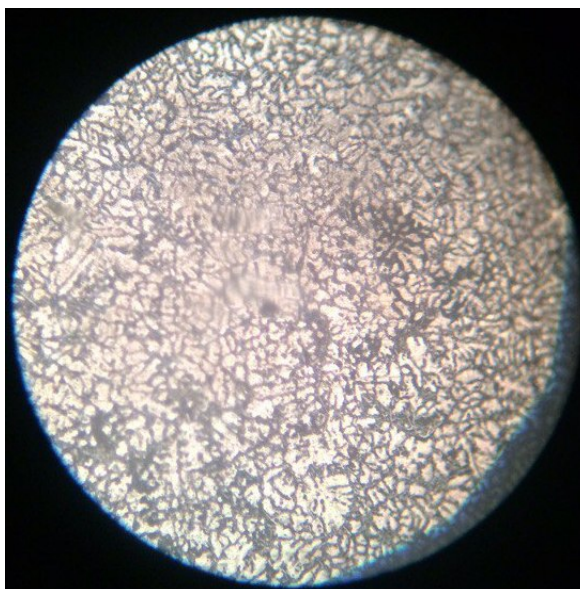


Рисунок 6 - Микроструктура исходного образца сплава АК12 полученного литьем в кокиль

Структура сплавов алюминия, залитых в кокиль (рис. 6), заметно измельчается. Зерна приобретают вытянутую форму, ориентированную вдоль градиента температуры.

Структура силумина, залитого в кокиль, заметно отличается от сплавов, залитых в песчано-глинистую форму (рис. 6). Доминирующей структурной составляющей во всех сплавах, залитых в кокиль, является мелкая эвтектика Al-Si, которая окружает первичные выделения твердого раствора на основе алюминия, представленные в виде дендритов.

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

Коррозия в растворе HCl

Из рис. 7 видно, что после резкого увеличения скорости коррозии образцов сплава в течение первых суток наблюдается ее спад с последующей пассивацией поверхности сплава.

Из литературных данных [16, 17] известно, что каждый способ литья характеризуется своими недостатками. Так, для отливок, полученных литьем в песчаные формы, свойственны усадка, трещины, крупнозернистая структура (рис. 4), обуславливающая высокую шероховатость поверхности. Все это способствует понижению коррозионной стойкости. Однако отливки, полученные литьем под давлением, также имеют свои недостатки, например, трудно исключаемая газовая пористость [18, с.132]. Таким образом, в обоих случаях получения отливок имеет место быть как структурная, так и химическая неоднородность.

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

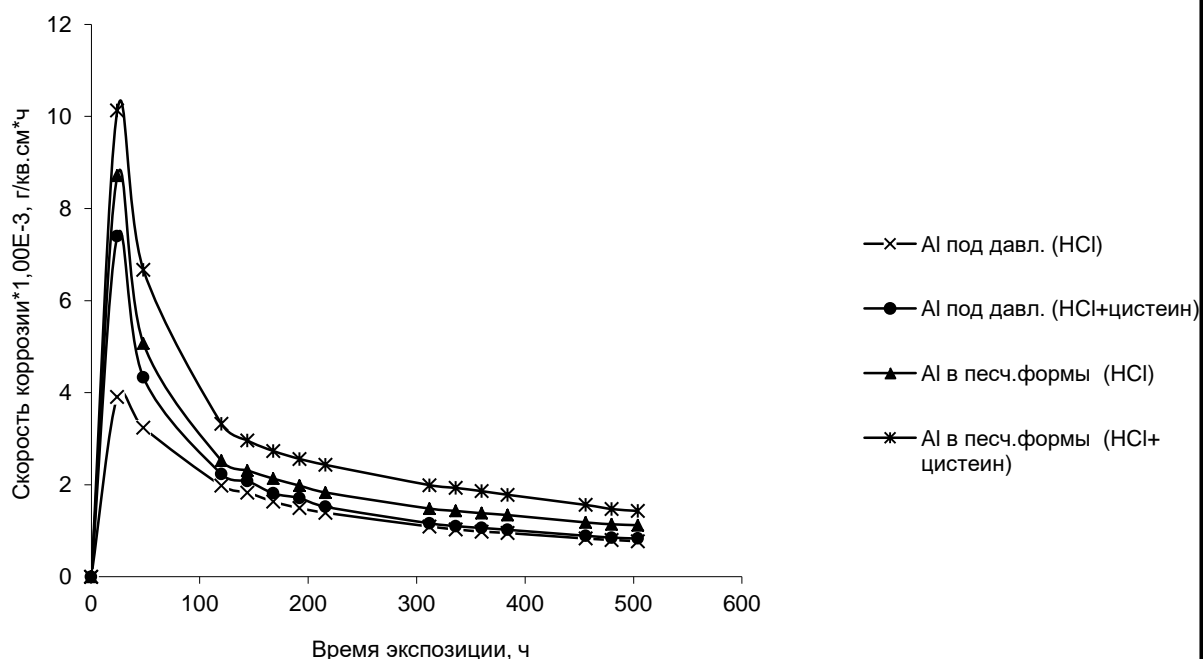


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии от времени экспозиции сплава АК12 в 0,5М растворе HCl

Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость коррозии образца сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы заметно выше, чем сплава, полученного литьем под давлением. Указанное соотношение скоростей коррозии справедливо как в области активного растворения, так и пассивного (табл. 4). Последнее обусловлено, как было отмечено выше, большей структурной неоднородностью и шероховатостью поверхности отливок в песчаные формы.

Смешанная оксидная пленка на поверхности сплава, попавшего в кислую среду, разрушается преимущественно за счет растворения оксида алюминия:



При этом в раствор выпадают труднорастворимые кристаллики оксида кремния. Обнажившийся после разрушения оксидной пленки слой сплава, содержащий до 88 мас. % алюминия, также подвергается растворению:



Таблица 4. Значения максимальной скорости коррозии сплава АК12 в растворе HCl

Метод получения сплава АК12	Коррозионная среда	$K_{max} * 10^{-3}$ (г/см ² *ч) (область активного растворения)	$K_{max} * 10^{-3}$ (г/см ² *ч) (область пассивации)
Под давлением	0,5М раствор HCl	3,91	1,98
	0,5М раствор HCl + цистеин	7,4	2,23
В песчаные формы	0,5М раствор HCl	8,71	2,52
	0,5М раствор HCl + цистеин	10,13	3,32

Авторами [19, с. 271] отмечается, что толщина оксидной пленки на поверхности алюминия, выполняющей защитную функцию, в кислых растворах существенно меньше таковой в нейтральных средах. Усугубляют коррозионный процесс примеси, оксид кремния и включения кремния, растворимость которого в алюминии невелика [20, с.281]. Эти примеси выполняют функцию микрокатодов. Таким образом, для сплава АК12 в растворе HCl свойственна *электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией*.

Введение в раствор соляной кислоты *цистеина* (0,3 мас.%) не ингибирует, а, напротив, усугубляет процесс коррозионного разрушения сплава АК12, в отличие, например, от сталей. Из рис. 1 видно, что независимо от способа литья сплава скорость коррозии в присутствии цистеина возрастает. По нашему мнению, активация цистеином коррозионного процесса обусловлена растворимостью образующегося в растворе цистеината алюминия и, следовательно, невозможностью экранирования поверхности сплава.

Коррозия в растворе NaCl

На рис. 8 и 9 приведены кинетические зависимости силумина АК12 в растворах хлорида натрия разной концентрации.

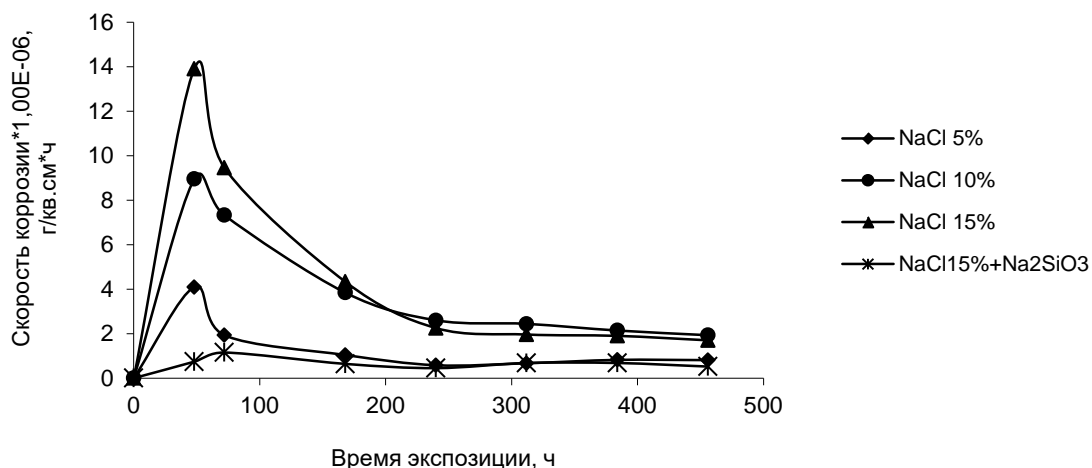


Рис. 8 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в растворе NaCl

Как видно из рис. 8 и 9, скорость коррозии сплава АК12 прямо пропорционально зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе. Полученные результаты хорошо согласуются с данными о коррозионном поведении алюминия в хлоридсодержащих средах, приведенными в работе [22, с. 161]. Хлорид-ионы, являясь активаторами коррозионного процесса, вызывают депассивацию поверхности сплава.

Согласно [23, с. 121] на определенных, активных участках поверхности металла хлорид-ионы из раствора адсорбируются быстрее, чем на остальной поверхности. В результате такой избирательной адсорбции концентрация хлоридов на активных участках достигает некоторого критического значения, достаточного для повреждения пассивной пленки и роста ПИТТИНГОВ.

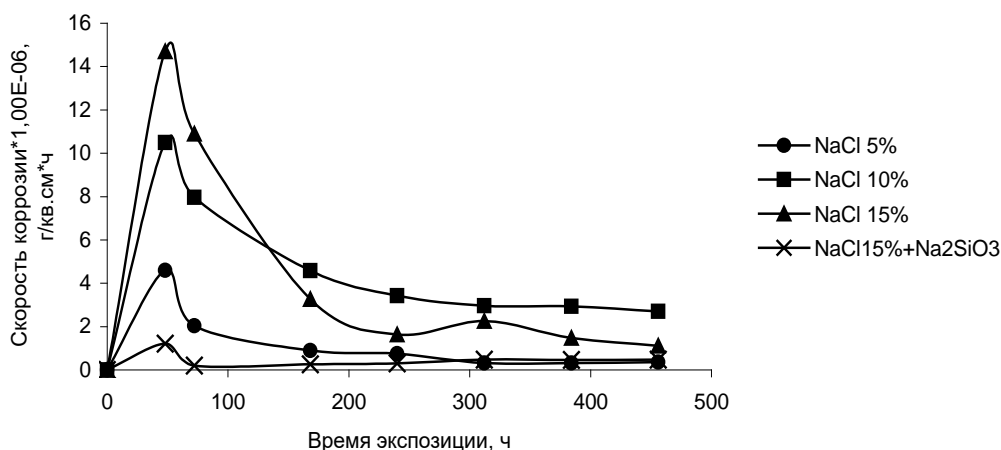


Рис. 9 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в растворе NaCl.

Такой механизм актуален в случае перемешиваемой коррозионной жидкости. В случае сплава АК12 питтингообразование усиливается за счет его химической неоднородности, а именно – наличия кристаллов кремния в зернистой структуре силумина, выполняющих функцию микрокатодов в коррозионном процессе. Интенсивная питтинговая коррозия будет протекать вдоль границ зерен кристаллы кремния – твердый раствор [24].

Анодный процесс заключается в окислении алюминия:



Ионы алюминия, взаимодействуя с хлорид-ионами, образуют хлорид алюминия (22), который гидролизуется и, таким образом, подкисляет среду:



Процессы (18) и (19) реализуются внутри питтинга. Образующаяся в результате процесса (20) соляная кислота способствует еще большему растворению металла.

Катодный процесс в нейтральной среде заключается в восстановлении растворенного кислорода согласно (12)

С другой стороны, вследствие подкисления среды внутри питтинга в катодном процессе могут участвовать и ионы водорода согласно (15)

Таким образом, электрохимическая коррозия сплава АК12 в растворе NaCl может протекать как с кислородной, так и с водородной деполяризацией.

Литье в *песчаные формы*, по сравнению с *литьем под давлением*, отличается рядом недостатков, одним из которых является крупнозернистая структура отливок (рис. 4), обуславливающая достаточно высокую шероховатость поверхности. Такие дефекты поверхности относятся к факторам, способствующим зарождению питтингов. Отливки, полученные под давлением, имеют более гладкую поверхность, но характеризуются повышенной газовой пористостью, представляющей структурную неоднородность и, следовательно, также приводящей к уменьшению коррозионного сопротивления материала.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что способ получения сплава не влияет ни на характер кинетической зависимости коррозионного процесса, ни на максимальную скорость коррозии в растворе NaCl (табл. 5).

Таблица 5. Максимальные значения скорости коррозии сплава АК12 в растворе NaCl

Способ получения сплава АК12	Максимальная скорость коррозии*10 ⁻⁶ , в растворе NaCl, г/см ² *ч			
	NaCl 5 мас. %	NaCl 10 мас. %	NaCl 15 мас. %	NaCl 15 мас. % + Na ₂ SiO ₃
В песчаные формы	4,09	8,95	13,9	1,15
Под давлением	4,59	10,5	14,7	1,21

Уменьшение скорости коррозионного процесса (рис. 8 и 9) после 48-часовой выдержки образцов в растворе хлорида натрия обусловлено образованием вторичных продуктов коррозии на поверхности сплава.

Введение в коррозионную среду силиката натрия Na₂SiO₃ способствует резкому понижению скорости коррозии сплава за счет образования на его

поверхности труднорастворимого силиката алюминия состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Пленка силиката алюминия экранирует поверхность сплава, предотвращая таким образом дальнейшее его разрушение. Степень защитного действия силиката натрия Na_2SiO_3 , рассчитанная по формуле (17), оказалась одинаковой для сплавов, полученных разными способами литья, и составила 91,7%.

Коррозия АК12 в H_2SO_4

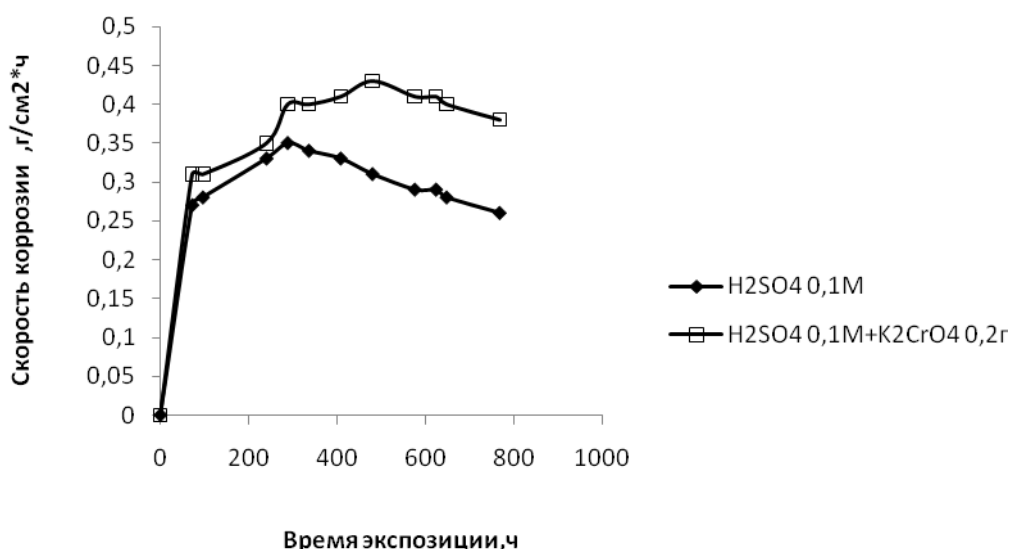
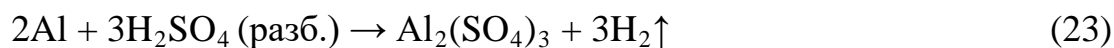


Рисунок 10 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем K_2CrO_4 (0,2 мас. %).

Как видно из рис.10, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы в растворе H_2SO_4 (0,1М), содержащий 5 мас. % $NaNO_3$, практически не отличается от поведения образцов, полученных литьем под давлением (рис. 11) и при литье в кокиль (рис. 12).

Алюминий не устойчив к действию кислот. Исключение – концентрированные азотная и серная кислоты – их окислительные свойства настолько сильны, что при контакте с алюминием он мгновенно пассивируется с образованием инертной оксидной пленки (1).

Серная кислота небольших средних концентраций вызывает коррозию алюминия:



Из рис. 10 видно, что при попадании в раствор H_2SO_4 сплава АК12 начинается его активное растворение согласно (19), а по истечении 300 часов выдержки наступает пассивное состояние за счет накопления на поверхности сплава продуктов коррозии.

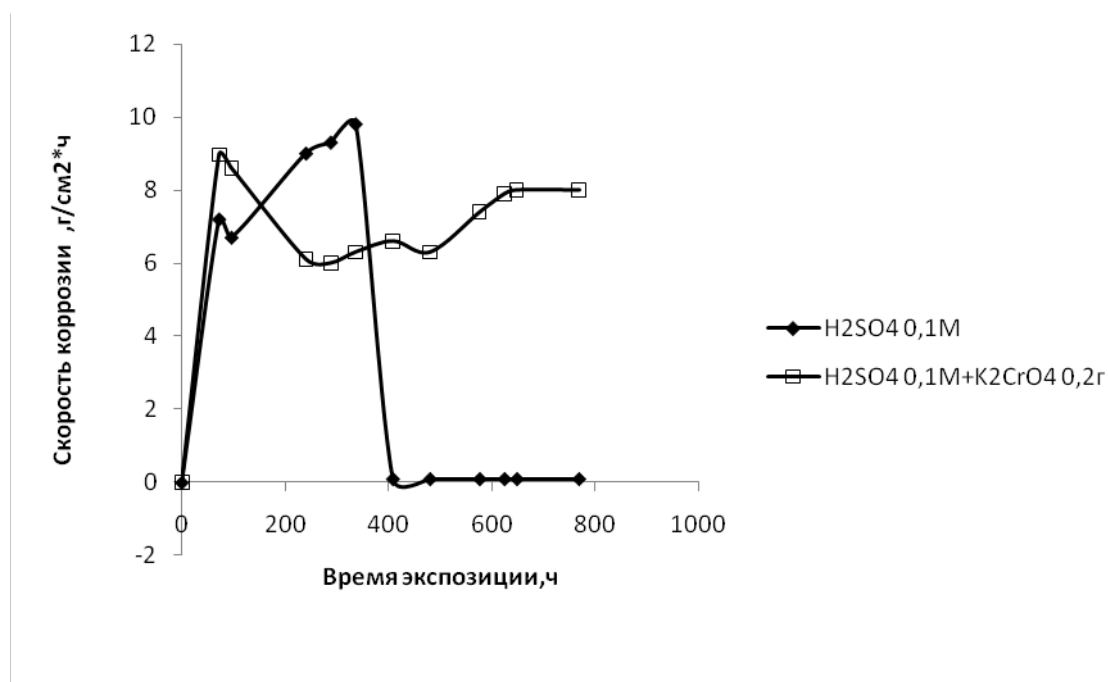


Рисунок 11 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в 0,1 М растворе H_2SO_4 , содержащем K_2CrO_4 (0,2 мас. %).

Из рис. 11 видно, что сплав, отлитый *под давлением* в кислой среде корродирует с бóльшими скоростями, чем отлитый *в песчаные формы*, что обусловлено более однородной структурой поверхности сплава и, как следствие, низкой адгезией продуктов коррозии.

Скорости коррозии сплава, отлитого *в кокиль*, близки по значениям, сплаву, отлитому *под давлением*.

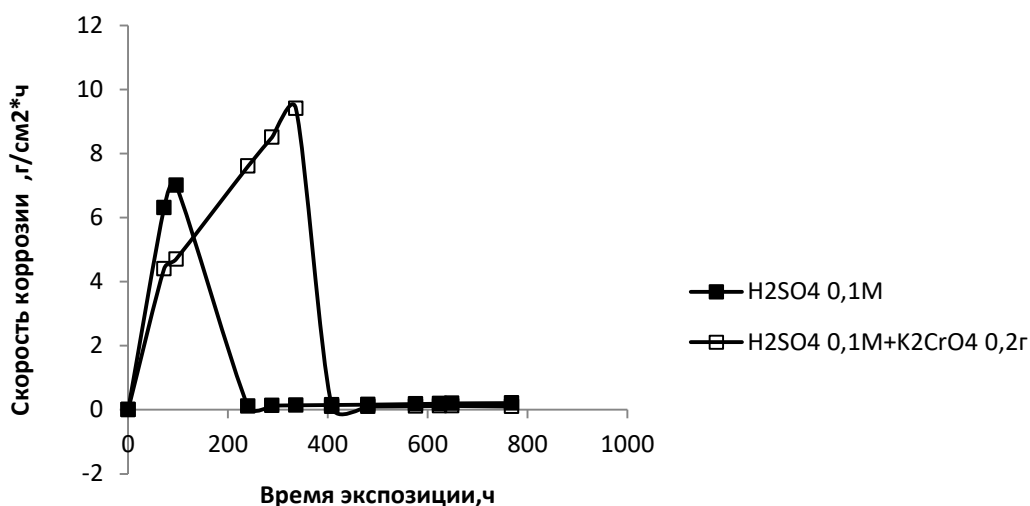


Рисунок 12 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в кокиль, в 0,1 М растворе H₂SO₄, содержащем K₂CrO₄ (0,2 мас. %).

Добавки хромата калия, как видно из рис. 10, 11, 12 практически не ингибируют коррозионное разрушение сплава АК12 в растворе H₂SO₄, в силу слабой адгезии труднорастворимого хромата алюминия к поверхности образца.

Влияние нитрат- и хромат- анионов на коррозию АК12

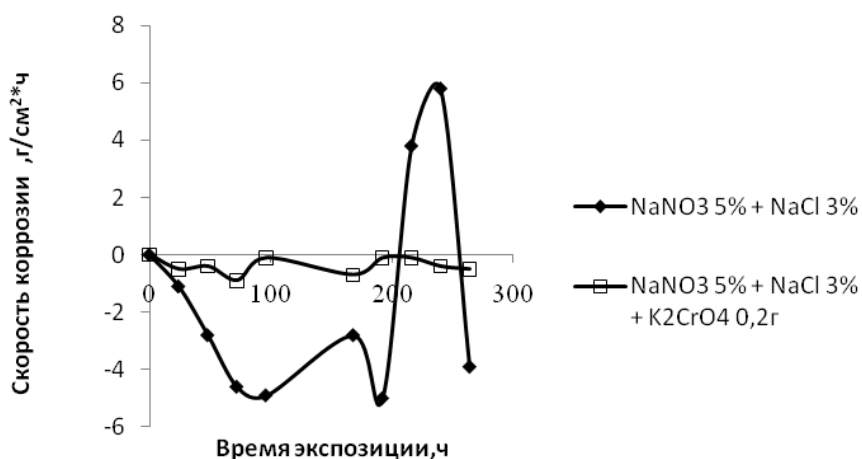


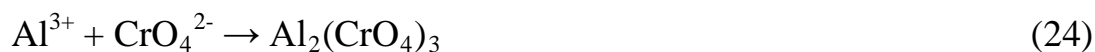
Рисунок 13 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в растворах: 1) 5 мас. % NaNO₃+ NaCl (3 мас. %), 2) 5 мас. % NaNO₃+ NaCl (3 мас. %) +K₂CrO₄ (0,2 мас. %).

Раствор, содержащий *нитрат-* и *хлорид-ионы*, является очень агрессивным, так как указанные частицы, обладая высоким проникающим действием, легко проникают в структуру поверхностной оксидной пленки и вызывают ее разрушение. Кроме того, указанный раствор имеет нейтральную реакцию среды, и значит, коррозия в нем будет протекать по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Анодный процесс описывается уравнением (21), а катодный – уравнением (12).

Как видно из рис. 13, скорость коррозии имеет отрицательные значения в течение приблизительно 200 часов экспозиции образца АК12 в растворе NaNO_3 , содержащем 3 мас. % NaCl . Это обусловлено образованием и последующим накоплением в связи с незначительной диффузией на поверхности образца продуктов коррозии, вследствие чего масса образца возрастает. Ослабленность диффузионного процесса обусловлена, как было сказано выше, крупнозернистой структурой и высокой шероховатостью поверхности образцов, полученных литьем в песчаные формы (рис. 4).

При дальнейшем увеличении времени экспозиции коррозионный процесс усиливается, так как имеет место отвод продуктов коррозии вглубь раствора.

В присутствии же *хромата калия* коррозионное поведение АК12 меняется: в течение всего эксперимента скорость коррозии имеет постоянное значение и практически одинаковое значение. Последнее обусловлено пассивацией поверхности сплава в связи с образованием труднорастворимого хромата алюминия, надежно экранирующего образец АК12 от разрушения:



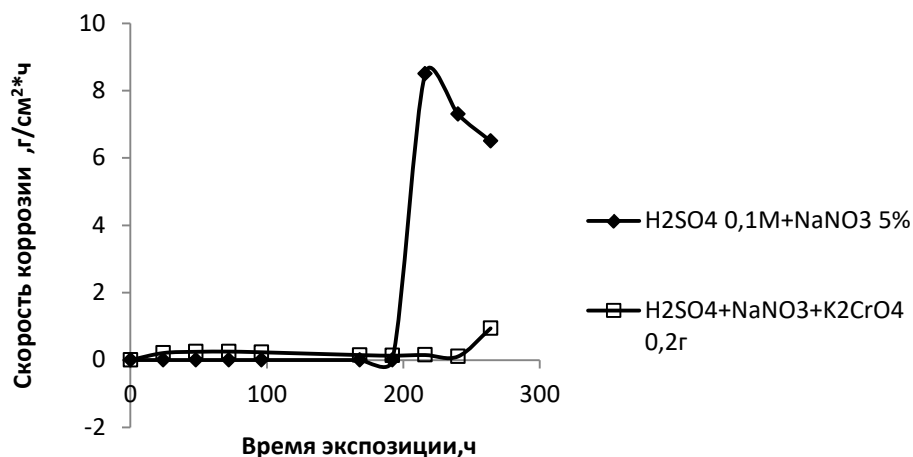


Рисунок 14. Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в 0,1 М растворах H_2SO_4 , содержащих 1) 5 мас. % $NaNO_3$; 2) 5 мас. % $NaNO_3 + K_2CrO_4$ (0,2 мас. %).

Раствор H_2SO_4 (0,1M), содержащий 5 мас. % $NaNO_3$ имеет кислую реакцию среды, поэтому катодный процесс будет заключаться в выделении водорода на катодных участках сплава согласно (15).

Как видно из рис. 14, на протяжении 200 часов образцы не подвергаются коррозии, после чего происходит резкое увеличение скорости коррозии образца находящегося в растворе 0,1M растворе H_2SO_4 , содержащем 5 мас.% $NaNO_3$. Очевидно последнее связано с возрастанием скорости диффузии продуктов коррозии вглубь раствора. В присутствии *хромата калия* (0,2 мас. %) скорость коррозии образца АК12 близка к нулю, что свидетельствует о высоком ингибирующем действии хроматов.

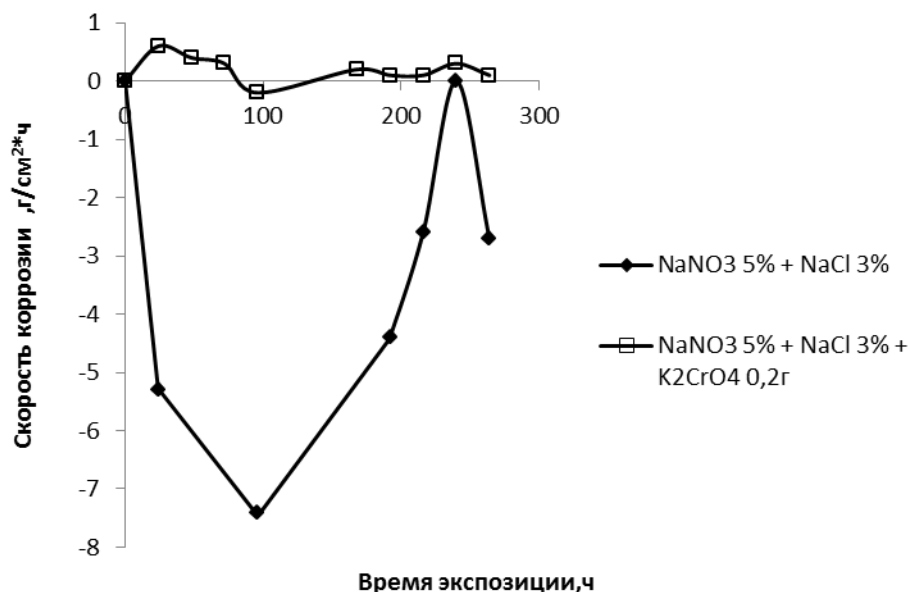


Рисунок 15. Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в растворах: 1) 5 мас. % $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ (3 мас. %), 2) 5 мас. % $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ (3 мас. %) + K_2CrO_4 (0,2 мас. %).

Как видно из рис. 15, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем *под давлением* в растворе NaNO_3 , содержащем 3 мас.% NaCl , практически не отличается от такового для образцов, полученных литьем в песчаные формы (рис. 13). Однако значения скорости коррозии в случае отливок, полученных *под давлением* имеют более отрицательные значения, вследствие большей массы образовавшихся и осевших на поверхности сплава продуктов коррозии.

Отливки, полученные *под давлением* имеют мелкозернистую структуру, более однородную (рис. 5), чем образцы, полученные литьем в песчаные формы, поэтому в первом случае не наблюдается резкого возрастания скорости коррозии (рис. 15) при длительной выдержке образцов в коррозионной среде.

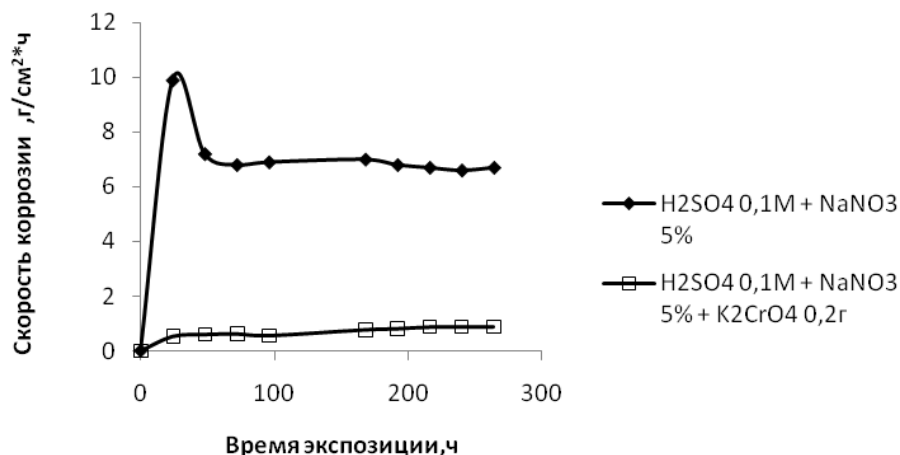


Рисунок 16. Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в 0,1 М растворах H_2SO_4 , содержащих 1) 5 мас. % $NaNO_3$; 2) 5 мас. % $NaNO_3 + K_2CrO_4$ (0,2 мас. %).

Как видно из рис. 16, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем *под давлением* в растворе H_2SO_4 (0,1M), содержащий 5 мас. % $NaNO_3$, практически не отличается от поведения образцов, полученных литьем в *песчаные формы* (рис. 14). Тем не менее, в первые 24 часа выдержки образца (отлитого *под давлением*) в коррозионной среде отмечается рост скорости коррозии за счет большего числа катодных центров в измельченной структуре отливок и ускорения процесса их деполяризации окислителем. Хромат калия, как и в предыдущем случае полностью подавляет коррозионный процесс.

Как видно из рис. 17, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем *в кокиль*, в растворе $NaNO_3$, содержащем 3 мас.% $NaCl$, аналогично поведению образцов, отлитых в *песчаные формы* (рис. 10). Однако значения скорости коррозии в случае образцов, полученных литьем в *кокиль* имеют более отрицательные значения, вследствие большей массы образовавшихся и осевших на поверхности сплава продуктов коррозии. Последнее, очевидно, связано с большей пористостью образцов, залитых в *кокиль* (рис. 6), что способствует большей адгезии продуктов коррозии на поверхности образца.

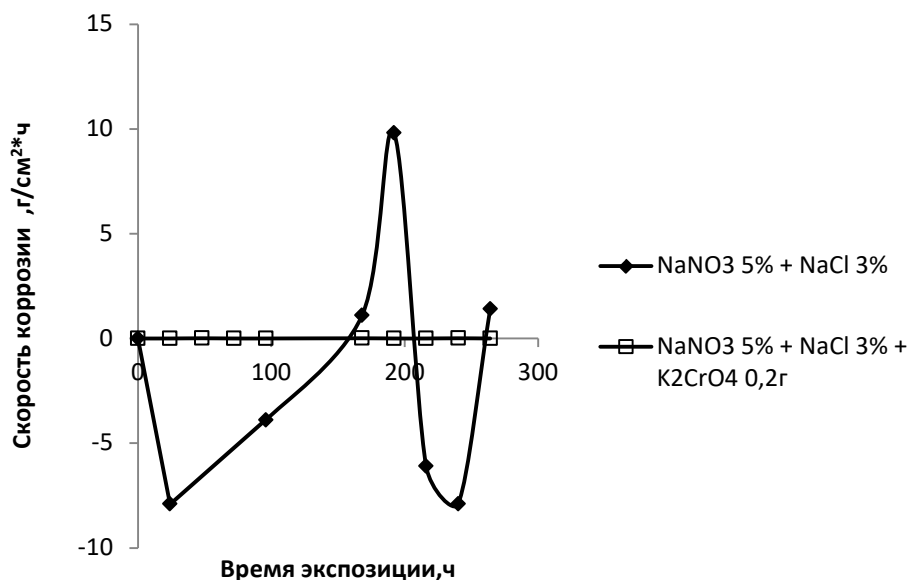


Рисунок 17. Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в кокиль, в растворах: 1) 5 мас. % $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ (3 мас. %), 2) 5 мас. % $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ (3 мас. %) + K_2CrO_4 (0,2 мас. %).

Скорость коррозии имеет отрицательные значения в течение 24 часов экспозиции образца АК12 в растворе NaNO_3 , содержащем 3 мас.% NaCl . Это обусловлено образованием и последующим накоплением в связи с незначительной диффузией на поверхности образца продуктов коррозии, вследствие чего масса образца возрастает. *Хромат калия* по-прежнему, обладая высоким ингибирующим эффектом, полностью подавляет коррозионное разрушение.

Как видно из рис. 18, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем в кокиль в растворе H_2SO_4 (0,1M), содержащий 5 мас. % NaNO_3 , в течение первых 100 часов происходит резкое увеличение скорости коррозии. Это происходит за счет интенсивного растворения компонентов сплава согласно схеме (21). *Хромат калия* приводит к торможению анодного процесса растворения алюминия.

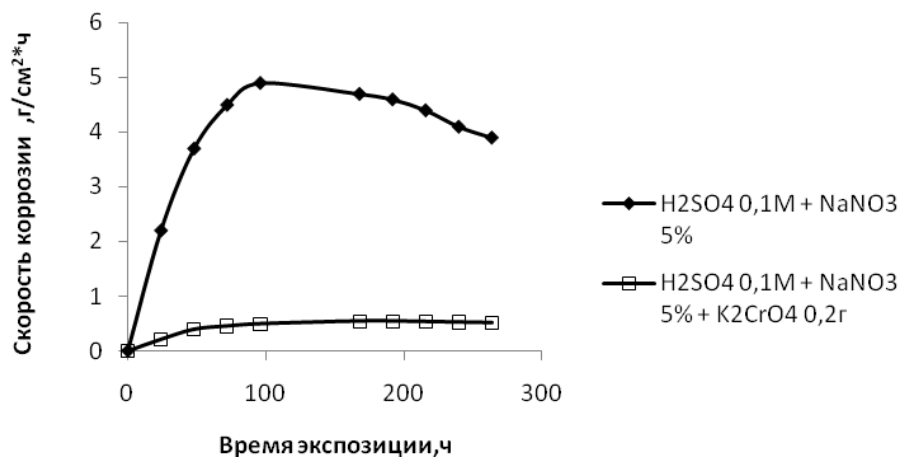


Рисунок 18. Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в кокиль, в 0,1 М растворах H₂SO₄, содержащих 1) 5 мас. % NaNO₃; 2) 5 мас. % NaNO₃ + K₂CrO₄ (0,2 мас. %).

Влияние ванадатов и фосфатов

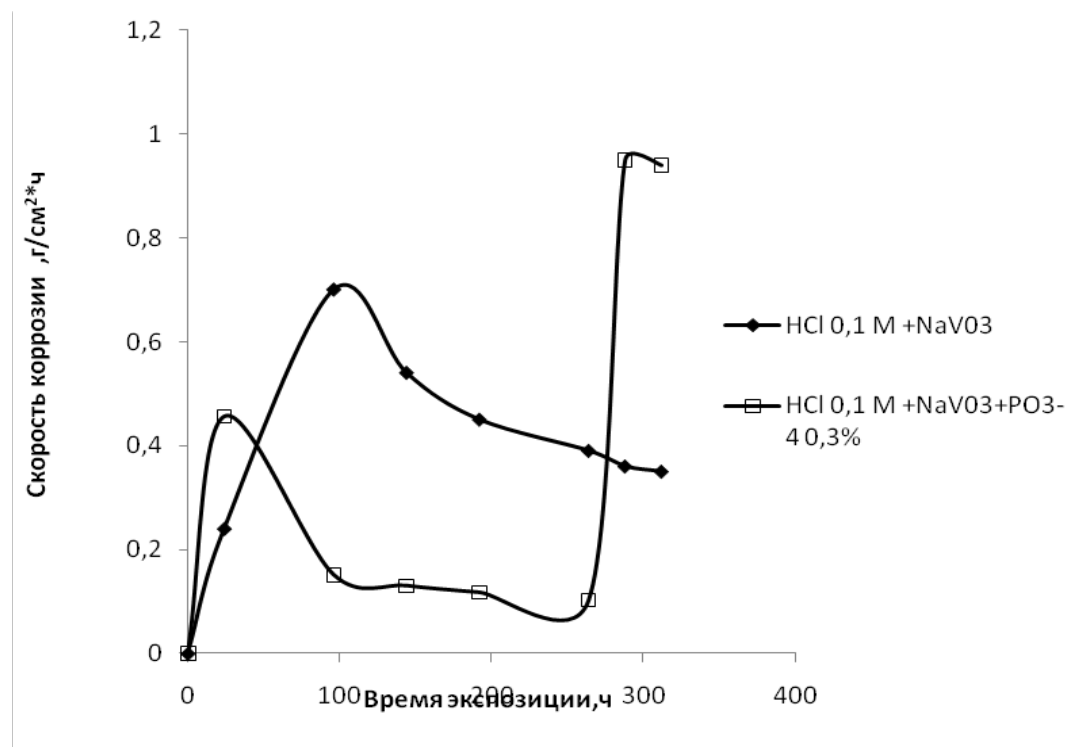


Рисунок 19 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в 0,1 М растворах HCl, содержащих 1) 3 мас. % NaVO₃; 2) 3 мас. % NaVO₃ + Na₃PO₄ (0,3 мас. %).

Сплав АК12 содержит от 10,0 до 13,0 мас. % кремния и, следовательно, характеризуется ярко выраженной химической неоднородностью,

способствующей усилению коррозионного процесса в хлоридсодержащих средах.

Из рис. 19 видно, что после резкого увеличения скорости коррозии образцов сплава в течение 24 часов в 0,1 М растворе HCl, содержащем 3 мас. % NaVO_3 , наблюдается ее спад с последующей пассивацией поверхности сплава. Введение в раствор соляной кислоты фосфата натрия (0,3 мас.%) усугубляет процесс коррозионного разрушения сплава АК12

В соляной кислоте алюминий или его сплавы быстро растворяются (особенно при повышении температуры) согласно уравнению (20).

Присутствие в растворе ванадатов усугубляет процесс разрушения сплава, поскольку проявляют окислительные свойства, а значит способствуют деполаризации катодных участков сплава. Таким образом, раствор HCl, содержащий ванадаты, обладает более агрессивным действием по отношению к алюминиевым сплавам.

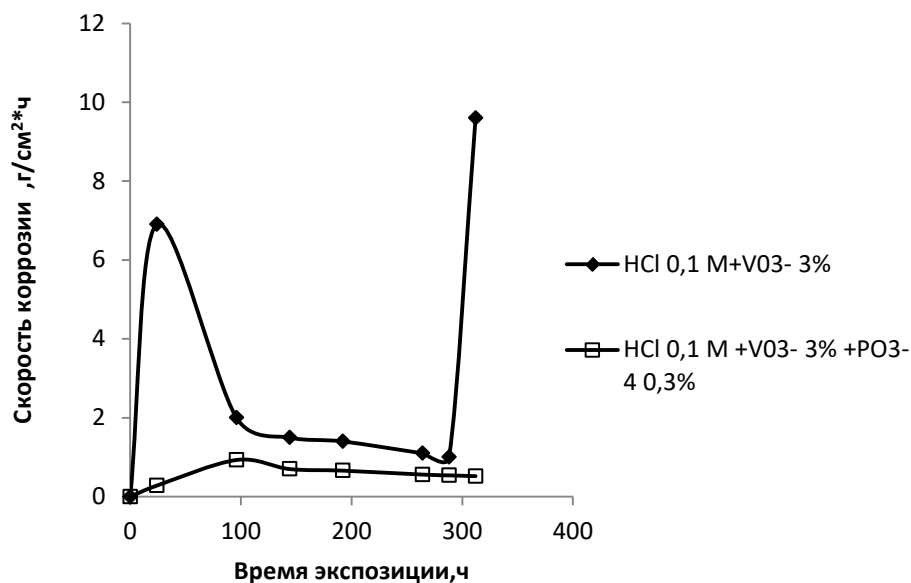


Рисунок 20 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в 0,1 М растворах HCl, содержащих 1) 3 мас. % VO_3 ; 2) 3 мас. % VO_3 + 0,3 мас. % Na_3PO_4

Как видно из рис. 20, коррозионное поведение сплава АК12, полученного литьем под давлением в растворе 0,1 М растворах HCl, содержащем 3 мас. % VO_3 , практически не отличается от поведения

образцов, полученных литьем в песчаные формы (рис 19), однако значения скорости коррозии в этом случае на порядок выше. Известно [5, с.316], что ванадат-ионы (VO_3^-). Обладая окислительными свойствами, стимулируют коррозию сплава.

Введение в коррозионную среду фосфата натрия приводит к подавлению коррозионного процесса (рис. 20) в связи образованием труднорастворимого фосфата алюминия (25), который прочно оседает на поверхности сплава в силу более однородной структуры в отличие от сплава, полученного литьем в песчаные формы:

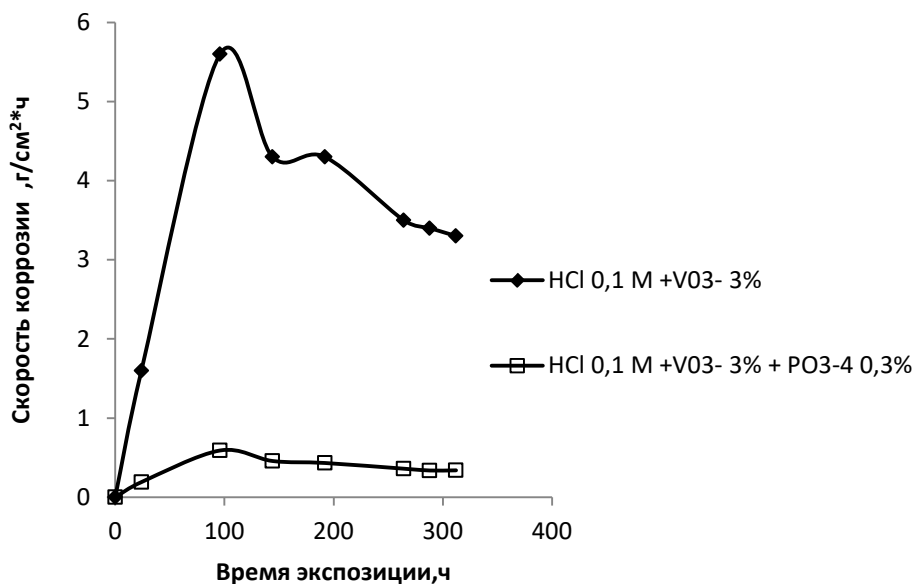


Рисунок 21 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в кокиль, в 0,1 М растворах HCl, содержащих 1) 3 мас. % NaVO_3 ; 2) 3 мас. % $\text{NaVO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (0,3 мас. %).

Из рис. 21 видно, что в растворе 0,1 М HCl, содержащем 3 мас. % VO_3^- в течение 96 часов экспозиции скорость коррозии не изменяется. Далее наблюдается ее спад с последующей пассивацией поверхности сплава, которая не прекращается на протяжении всего исследования. Значения скорости коррозии сплава в этом случае сопоставимы со значениями для сплава, отлитого под давлением. Добавка в этот раствор фосфатов также приводит к торможению анодного процесса растворения алюминия (21).

Коррозия в щелочных средах

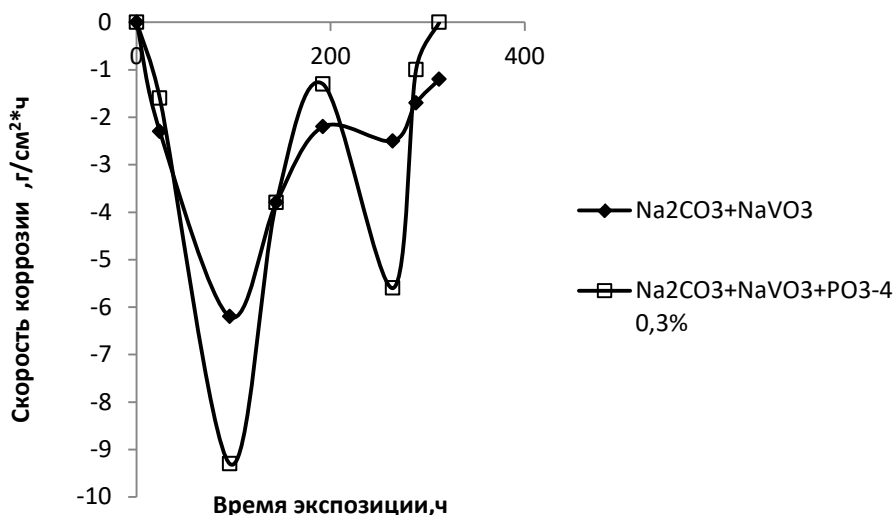


Рисунок 22 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в песчаные формы, в растворах Na_2CO_3 (10 мас.%), содержащих 1) 3 мас. % NaVO_3 ; 2) 3 мас. % NaVO_3 + Na_3PO_4 (0,3 мас. %).

В щелочной среде, которой обладает раствор Na_2CO_3 вследствие гидролиза, алюминий и его сплавы разрушаются достаточно легко в силу своей амфотерности.

Как видно из рис. 22 скорость коррозии имеет отрицательные значения в течение всего времени экспозиции образца АК12 в растворе Na_2CO_3 , содержащем 3 мас.% NaVO_3 . Это обусловлено образованием и последующим накоплением продуктов коррозии. Поверхностная оксидная пленка на алюминии растворяется с образованием алюминатов:



Образовавшиеся продукты коррозии, обладая большой молекулярной массой, не успевают диффундировать вглубь раствора и накапливаются на поверхности образца, что приводит к увеличению массы образца. Сильной адгезии продуктов коррозии к поверхности сплава способствует крайняя неоднородность его поверхности.

Присутствие в растворе *фосфатов* не спасает ситуацию: образец по-прежнему корродирует с довольно высокой скоростью. Следовательно, фосфаты не обладают защитным действием в щелочной среде.

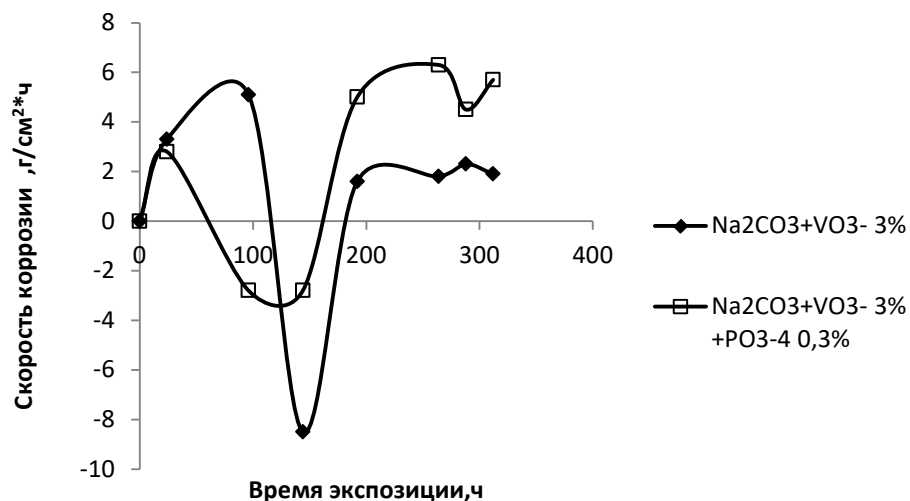


Рисунок 23 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем под давлением, в растворах Na_2CO_3 , содержащих 1) 3 мас. % NaVO_3 ; 2) 3 мас. % $\text{NaVO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (0,3 мас. %).

Из рис. 23 видно, что в карбонатном растворе, содержащем NaVO_3 , коррозионное поведение АК12, отлитого *под давлением*, аналогично поведению сплава, отлитого в *песчаные формы* (рис. 22). Однако значения скорости коррозии в этом случае имеют в начале экспозиции положительные значения, (поскольку происходит диффузия продуктов коррозии вследствие более однородной структуры сплава), а по истечении некоторого времени – отрицательные вследствие доминирования процесса образования коррозионных продуктов над их отводом от поверхности сплава.

Присутствие в растворе *фосфатов* меняет протекание коррозионного процесса незначительно.

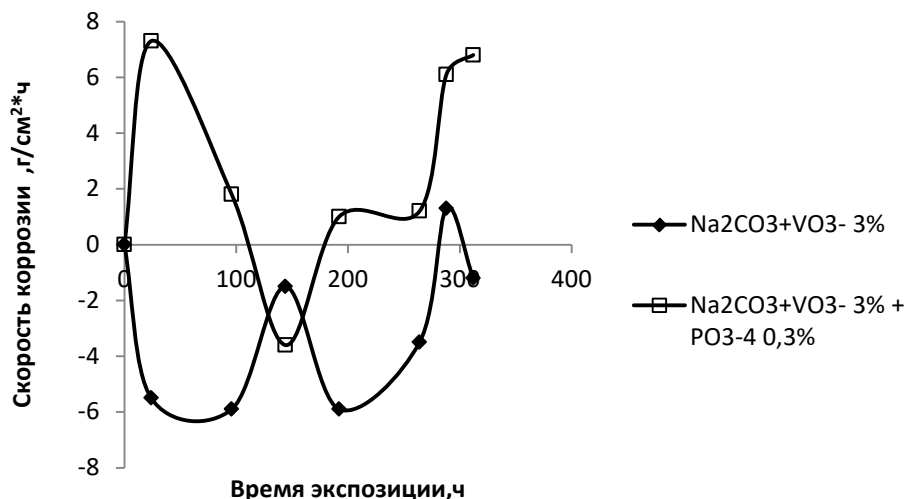


Рисунок 24 - Зависимость скорости коррозии сплава АК12, полученного литьем в кокиль, в растворах Na₂CO₃: 1) 3 мас. % VO₃⁻ 2) 3 мас. % VO₃⁻ + PO₄³⁻ (0,3 мас. %).

Как видно из рис. 24, коррозионное поведение АК12, отлитого в кокиль, в растворе Na₂CO₃, содержащем ванадат натрия, незначительно отличается от поведения сплава, отлитого *под давлением*. Значения скорости коррозии в этом случае приобретают положительные значения, очевидно, вследствие доминирования диффузионного процесса продуктов коррозии. Последнее возможно благодаря более однородной структуре поверхности этого сплава (рис. 6).

Добавление в раствор *фосфата натрия* приводит к появлению отрицательных значений скорости коррозии. Это обусловлено тем, что образовавшиеся продукты коррозии, обладая большой молекулярной массой, не успевают диффундировать вглубь раствора и накапливаются на поверхности образца, что приводит к увеличению массы образца.

В табл. 5 приведены максимальные значения скорости коррозии АК12, отлитых разными способами в коррозионных средах. Из табл. 6 следует, что АК12, полученный литьем под давлением корродирует с максимальной скоростью в кислой и щелочной средах.

Таблица 6 - Максимальные значения скорости коррозии сплава АК12 [25] в коррозионных средах

Коррозионная среда	Способ получения сплава АК12	Время выдержки, τ(ч)	Скорость коррозии, г/см ² *ч
(0,1 М) H ₂ SO ₄	В песчаные формы	288	0,35
	Под давлением	336	9,8
	В кокиль	96	7
(0,1 М) H ₂ SO ₄ + K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	В песчаные формы	480	0,43
	Под давлением	72	8,96
	В кокиль	336	9,4
(0,1 М) HCl + (3 мас. %) NaVO ₃	В песчаные формы	96	0,7
	Под давлением	312	9,6
	В кокиль	96	5,6
0,1 М HCl + NaVO ₃ (3 мас. %) + Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	В песчаные формы	288	0,95
	Под давлением	96	0,93
	В кокиль		0,59
Na ₂ CO ₃ (10 мас. %) + NaVO ₃ (3 мас. %)	В песчаные формы	96	-6,2
	Под давлением	96	5,1
	В кокиль	288	1,3
Na ₂ CO ₃ (10 мас. %) + NaVO ₃ (3 мас. %) + Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	В песчаные формы	96	-9,3
	Под давлением	264	6,3
	В кокиль	24	7,3
NaNO ₃ (5 мас. %) + NaCl (3 мас. %)	В песчаные формы	240	5,8
	Под давлением	96	-7,4

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

44.03.04.161.ПЗ

Лист

63

	В кокиль	192	9,8
NaNO ₃ (5 мас. %) + NaCl (3 мас. %) + K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	В песчаные формы	96	-0,2
	Под давлением	24	0,6
	В кокиль	48	0,01
(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5 мас. %)	В песчаные формы	216	8,5
	Под давлением	24	9,9
	В кокиль	96	4,9
(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5 мас. %) + K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	В песчаные формы	264	0,94
	Под давлением		0,88
	В кокиль	168	0,54

В таблице 7 и 8 приведены значения защитного действия хроматов и фосфатов соответственно.

Таблица 7 - Значения защитного действия ингибитора хромата калия по отношению к АК12 [25], рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии

№	Растворы	Способ получения сплава АК12	Ингибитор	Z, %
1	(0,1 M) H ₂ SO ₄ + K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	В песчаные формы	K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	22,8
		Под давлением		8,5
		В кокиль		34,2
2	(0,1 M) H ₂ SO ₄ + NaNO ₃ (5 мас. %) + K ₂ CrO ₄ (0,2 мас. %)	В песчаные формы		10,5
		Под давлением		91,1
				88,9

Таблица 8 - Значения защитного действия ингибитора фосфата натрия по отношению к сплаву АК12 [25], рассчитанные по максимальным значениям скорости коррозии

№	Растворы	Способ получения сплава АК12	Ингибитор	Z, %
1	0,1 М HCl + NaVO ₃ (3 мас. %) + Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	В песчаные формы	Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	35,7
		Под давлением		90,3
		В кокиль		89,4
2	Na ₂ CO ₃ (10 мас. %) + NaVO ₃ (3 мас. %) + Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	В песчаные формы	Na ₃ PO ₄ (0,3 мас. %)	48,4
		Под давлением		23,5
		В кокиль		-

Из табл. 7 следует, что максимальный ингибирующий эффект при использовании хромата калия достигается по отношению сплава АК12, отлитого под давлением и в кокиль в растворе серной кислоты в присутствии нитратов. Очевидно, в этом случае наблюдается синергический эффект двух анионов: хромата и нитрата, которые усиливают ингибирующее действие друг друга.

Из табл. 8 следует, что наибольшее защитное действие фосфаты проявляют по отношению к сплаву АК12, отлитому под давлением и в кокиль – 90,3 % и 89,4 % соответственно. В щелочной среде фосфаты практически не проявляют ингибирующих свойств, вероятно, вследствие чрезвычайно высокой агрессивности среды.

Титриметрический метод анализа продуктов коррозии

С целью подтверждения полученных результатов был проведен анализ продуктов коррозии сплава АК12 титриметрическим методом. Согласно методике, изложенной в [21], определение алюминия проводилось методом обратного титрования, предполагающего введение в исследуемый раствор избыток раствора ЭДТА, с которым ионы алюминия Al^{3+} , образуют устойчивый комплекс. Часть ЭДТА, не вступившего в реакцию с ионами алюминия, оттитровывали стандартным раствором соли цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого до перехода окраски из желтой в розовую. Молярная концентрация, найденная по закону эквивалентов, была пересчитана с учетом разбавления и молярной массы алюминия. Результаты определения приведены в таблице 9.

Как следует из таблицы, в продуктах коррозии силумина, полученного литьем под давлением, ионов алюминия содержится меньше, по сравнению со сплавом, полученным литьем в песчаные формы.

Полученные результаты подтверждают также факт отсутствия ингибирующего эффекта цистеина по отношению к коррозионному разрушению силумина.

Таблица 9 - Содержание алюминия в продуктах коррозии сплава АК12 [25]

Метод получения сплава АК12	Коррозионная среда	Концентрация ионов Al^{3+} , г/л
Под давлением	0,5М раствор HCl	0,0958
	0,5М раствор HCl + цистеин	0,1026
В песчаные формы	0,5М раствор HCl	0,1222
	0,5М раствор HCl + цистеин	0,1485

Таким образом, силумин АК12, полученный литьем в песчаные формы подвержен большему коррозионному разрушению в растворе соляной

кислоты по сравнению со сплавом, полученным литьем под давлением. Объяснением этого факта могут служить крупнозернистая структура и высокая степень шероховатости поверхности сплава, полученного литьем в песчаные формы. Анализ продуктов коррозии подтверждает бóльшую степень коррозионного разрушения отливок силумина в песчаные формы.

Спектрофотометрический анализ продуктов коррозии на содержание алюминия

Продукты коррозии АК12 [25] были проанализированы на содержание в них алюминия согласно методике, описанной выше.

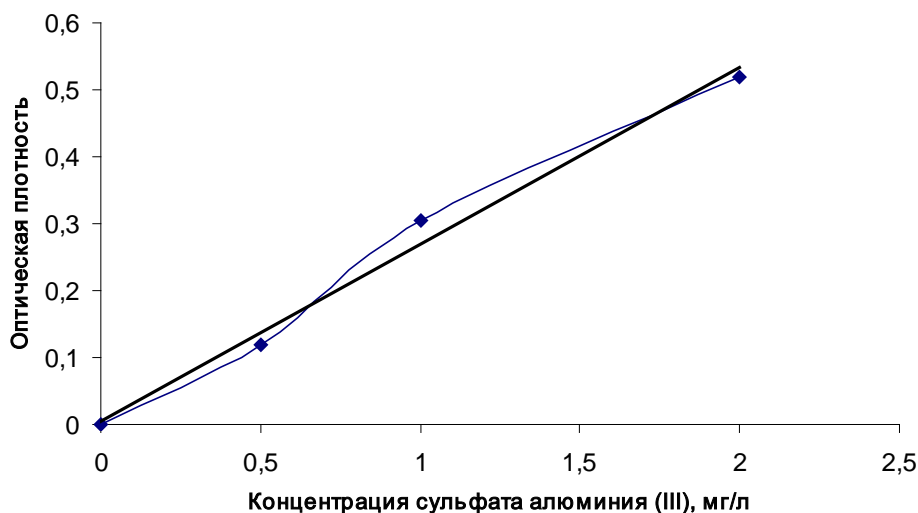


Рисунок 25 - Зависимость оптической плотности раствора от концентрации сульфата алюминия (III) в стандартном растворе.

По серии стандартных растворов сульфата алюминия разной концентрации был построен градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов алюминия, по которому определяли содержание алюминия в коррозионных средах.

В табл. 10 приведены результаты определения алюминия в продуктах коррозии сплава АК12. Определение проводилось фотоколориметрическим методом с использованием алюминона, образующего с ионами алюминия

комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое фотометрировали при длине волны 525 – 540 нм [9].

Таблица 10. Содержание алюминия в продуктах коррозии сплава АК12

Коррозионная среда	Содержание алюминия*10 ⁻⁵ , г/л	
	Сплав, полученный литьем в песчаные формы	Сплав, полученный литьем под давлением
NaCl 5 мас. %	2,0	2,2
NaCl 10 мас. %	3,6	3,9
NaCl 15 мас. %	4,2	4,5
NaCl 15 мас. % + Na ₂ SiO ₃	0,7	0,8

Как следует из таблицы 10, минимальное содержание алюминия найдено в растворе *NaCl* с ингибитором *Na₂SiO₃*, максимальное – в растворе *NaCl* 15мас.%. Таким образом, силикат натрия обладает высоким ингибирующим действием по отношению к АК12 в хлорид содержащих средах.

В таблице 11 приведены концентрации ионов алюминия в продуктах коррозии сплава АК12, найденные фотометрическим методом.

Таблица 11 Содержание алюминия в продуктах коррозии сплава АК12, найденное фотометрическим методом

№ п/п	Состав коррозионной среды	Содержание Al, мг/л		
		АК12 (в песчаные формы)	АК12 под давлением	АК12 в кокиль
1	H ₂ SO ₄ 0,1М	0,53	0,055	0,57
2	H ₂ SO ₄ 0,1М + K ₂ CrO ₄ 0,2%	0,60	0,03	0,52

Как следует из табл. 11, хромат калия обладает ингибирующим действием в растворе серной кислоты только по отношению к сплаву, отлитому под давлением, так как в этом случае обнаружено минимальное

содержание ионов алюминия в продуктах коррозии. По отношению к сплаву, полученному литьем в кокиль хроматы проявляют незначительное ингибирующее действие.

					44.03.04. 161. ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		69

4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа

«Влияние ингибиторов на коррозионную стойкость сплава АК12
в кислых и щелочных средах»

Цель работы: Определить ингибирующий эффект фосфата на коррозионную стойкость сплава АК12 в кислой и щелочной средах

Материалы и оборудование: 6 химических стаканов вместимостью – 250 см³; аналитические весы; теххимические весы; образцы сплава АК12; наждачная бумага; штангенциркуль; фильтровальная бумага; салфетки, пропитанные спиртом.

Коррозионные среды: 1) 1 М раствор HCl; 2) 1 М раствор HCl + Na₃PO₄ (0,3 мас. %); 3) 5%-ный раствор Na₂CO₃; 4) 5%-ный раствор Na₂CO₃ + Na₃PO₄ (0,3 мас. %).

Теоретические сведения

С целью повышения коррозионной стойкости металлов в агрессивную среду вводят химические соединения, понижающие скорость коррозии – ингибиторы.

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

Сущность метода

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

										Лист
										70
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ					

Выполнение работы

1. Четыре образца силумина шлифуют наждачной бумагой для получения ровной, без шероховатостей, поверхности, после чего полируют шерстяной тканью до зеркального блеска.

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

3. Образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до четвёртого знака, помещая их поочередно на часовое стекло и ставя на платформу аналитических весов. Дождавшись появления индикатора стабильности, заносят данные в табл. 1.

4. В четырех стаканах готовят коррозионные среды: в 1-м – 100 см³ 1 М раствора HCl, во 2-м – 100 см³ 5%-ного раствора Na₂CO₃ (5,0 г Na₂CO₃ растворяют в 95,0 г дистиллированной воды).

На технохимических весах взвешивают две навески фосфата натрия по 0,2 г. В двух других стаканах, содержащих по 100 см³ 0,1 М раствора HCl и 100 см³ 5%-ного раствора Na₂CO₃, растворяют навески фосфата натрия.

5. Подготовленные и взвешенные образцы силумина с помощью пинцета помещают в стаканы с коррозионной средой, которые на протяжении всего эксперимента находятся в вытяжном шкафу.

6. Время испытания составляет 0,5 часа. Всего необходимо сделать три замера, начальную массу и изменение массы образцов с интервалом в 30 минут.

7. После окончания эксперимента образцы вынимают из раствора, промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. Сухие образцы взвешивают на аналитических весах. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Определив потери массы и площадь поверхности образцов, рассчитывают скорость коррозии по формуле:

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		71

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

где Δm – изменение массы образца, г;

s – площадь образца, см^2 ;

τ – время, ч.

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

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

где 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 рассчитанные значения K и Z заносят в таблицу 1.

Таблица 1 - Результаты лабораторной работы

№ образца	Коррозионная среда	Масса образца, г			$S, \text{см}^2$	$K_1, \text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$	$K_2, \text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$	$Z, \%$
		до испытания – m_0	Δm_1	Δm_2				
1	0,1 М раствор HCl							
2	0,1 М раствор HCl + Na_3PO_4 (0,3 мас. %)							
3	5 %-ный раствор Na_2CO_3							
4	5 %-ный раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (0,3 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, скорости коррозии и защитного действия ингибитора.

В выводе следует отметить эффективность ингибирующего действия фосфата натрия.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достигнув поставленной *цели* и решив *задачи* можно сделать следующие выводы.

1. Проведен анализ научных данных о фазовом составе, структуре и коррозионном поведении сплава АК12 в различных средах Установлено, силумин АК12, содержащий $11 \div 13\% \text{ Si}$, в равновесном (литом) состоянии сплав является заэвтектическим и состоит из эвтектики ($\alpha+\text{Si}$) крупноигльчатого строения и включений хрупких первичных кристаллов кремния

2. Изготовлены образцы сплава АК12 способом литья в песчаные формы, литья под давлением и литья в кокиль в соответствии с технологическими условиями.

3. Изучена микроструктура образцов полученного сплава до и после коррозионных испытаний. Обнаружено, для сплавов силумина марки АК12 с различным содержанием железа, полученных при кристаллизации в *песчано-глинистую форму*, характерны грубые игльчатые выделения кремния. Микроструктура отливок из сплава АК12, полученных *под давлением* (рис. 5), состоит из дендритов α -фазы и эвтектики ($\alpha+\text{Si}$). Доминирующей структурной составляющей во всех сплавах, залитых *в кокиль*, является мелкая эвтектика Al-Si, которая окружает первичные выделения твердого раствора на основе алюминия, представленные в виде дендритов.

4. Построены и исследованы кинетические зависимости скорости коррозии образцов АК12 и обоснован механизм коррозионного поведения.

Отмечено, что в растворах кислот коррозия протекает по электрохимическому с водородной деполяризацией. При этом функцию катода выполняют выделения в структуре зерна кремния, оксида кремния и примеси. Обнаружено, что образцы, отлитые *в песчаные формы* растворяются в HCl быстрее, чем образцы, полученные литьем *под давлением* в 2,5 раза вследствие большей структурной неоднородностью и шероховатостью поверхности первых.

										Лист
										74
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	44.03.04.161.ПЗ					

5. Установлено, что скорость коррозии АК12 независимо от способа отливки прямо пропорционально зависит от концентрации хлорид-ионов, вызывающих питтингообразование на поверхности сплавов, которое протекает вдоль границ зерен кристаллы кремния – твердый раствор.

6. Обнаружено, что в растворе H_2SO_4 в присутствии $NaNO_3$ образцы АК12, отлитых *под давлением* и *в кокиль*, проявляют меньшую коррозионную стойкость, чем сплав, полученный *литьем в песчаные формы*, что обусловлено их более однородной структурой поверхности и, как следствие, низкой адгезией продуктов коррозии.

7. Выявлено что в растворах $NaCl$, содержащих $NaNO_3$, коррозия АК12 протекает по электрохимическому механизму с выделением на катодных участках кислорода. При этом скорости коррозии всех сплавов имеют отрицательные значения вследствие образования и последующего накопления в связи с незначительной диффузией на поверхности образца продуктов коррозии, в результате чего масса образца возрастает.

8. На основании рассчитанных значений защитного действия установлено, хроматы и фосфаты до 0,2 мас.% существенно (до 90 %) подавляют коррозионный процесс АК12, полученного литьем под давлением и в кокиль, за счет экранирования анодных участков поверхности.

9. Установлено, что ванадаты выполняют функцию активаторов коррозионного процесса в кислой среде за счет высокой окислительной активности, что способствует усилению процесса деполяризации катодных участков и, следовательно, - увеличению скорости коррозии.

10. Обнаружено, что АК12 независимо от способа получения крайне неустойчив в щелочной среде за счет амфотерных свойств алюминия.

11. Проанализированы продукты коррозии сплава АК12 в различных средах методами спектрофотометрии и титриметрии. Было установлено, что содержание алюминия в продуктах коррозии АК12, найденное указанными методами, полностью подтверждает кинетику и механизм исследуемого сплава.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		75

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: Учебник для вузов.- М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
2. Гуляев А.П. Металловедение [Текст]: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 541 с.
3. Особенности структуры и химической неоднородности сплавов системы Al – Si , заклеенных из жидкого состояния / В.П.Гаврилюк, Е.А.Марковский, С.В. Хлистунов, И.В. Алексеенко // Процессы литья, 2010. – 185 с.
4. Алюминиевые сплавы. Применение алюминиевых сплавов. Справочное руководство. Редакционная коллегия И.В. Горынин и др. Москва «Металлургия», 1978. –290 с.
5. Лахтин М.Ю. Металловедение и термическая обработка металлов.2-е изд., перераб. и доп., М.: Металлургия, 1979. – 320 с.
6. Шишков М.М., Шишков А.М. - СНГ. Марочник сталей и сплавов ведущих промышленных стран: справочник. (изд.3-е, дополн.), 2005. – 340 с.
7. Теплухин Г.Н., Теплухин В.Г., Тегшухина И.В. Материаловедение: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУ РП, СПб.,2006. 169с.: ил. 97. Табл. 38. - 18ВЫ 5- 230-142-8.
8. Степанова, Н.В. Весовой (гравиметрический) метод анализа: методические рекомендации по выполнению лабораторной работы по курсу «Аналитическая химия» для студентов специальности 240300 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» и направлений подготовки 240700.62 «Биотехнология» и 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья» всех форм обучения / Н.В. Степанова; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2013. – 23 с.
9. Чакчир Б. А., Алексеева Г. М. Фотометрические методы анализа: Методические указания.— СПб.: Изд-во СПХФА, 2002.— 44 с.
10. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		76

// Вестник Казанского технологического университета. 2011, № 11. С. 160 – 166.

11. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Зифиров А.С. Влияние анионного состава кислых электролитов на электрохимические характеристики алюминия. // Вестник Казанского технологического университета. 2013, № 20. С. 271 – 275.

12. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Электрохимическое поведение алюминия в щелочной среде. // Вестник Казанского технологического университета. 2010, № 7. С. 257 – 261.

13. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов М.: Metallurgia, 1969. — 448 с.

14. Никифоров В.М. Технология металлов и других конструкционных материалов, 9-е изд., стер. — СПб.: Политехника, 2009. — 382 с.: ил.

15. С.Н. Давыдов, И.Г. Абдуллин, С.К. Рафиков, Р.Ж. Ахияров Д 13 Защита от коррозии и ремонт подземных металлических трубопроводов в местах локального нарушения изоляционных покрытий. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001,-116 с.

16. Лекции по дисциплине ТКМ. Изготовление заготовок методом литья. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://e-learning.bmstu.ru/portal_mt13/Multimedia_course/Course1/Lecture/lect13_RK6.html. (Дата обращения 10.08.2016).

17. Литье в песчаные формы. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://aluminium-guide.ru/lite-v-peschanye-formy/>. (Дата обращения 10.08.2016).

18. Мысик Р.К., Логинов Ю.Н., Сулицин А.В., Брусницин С.В. Производство литых заготовок из деформируемых алюминиевых и медных сплавов. Учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ. 2011. 413 с.

19. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Зифиров А.С. Влияние анионного состава кислых электролитов на электрохимические

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		77

характеристики алюминия. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №20. С. 271 – 275.

20. Власов В.С. Металловедение. Учебное пособие. Москва: Альфа-М, Инфра-М. 2015. 332 с.

21. Межгосударственный стандарт. Сплавы магниевые. Методы определения алюминия. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/data2/1/4294824/4294824660.htm>. (Дата обращения 10.08.2016).

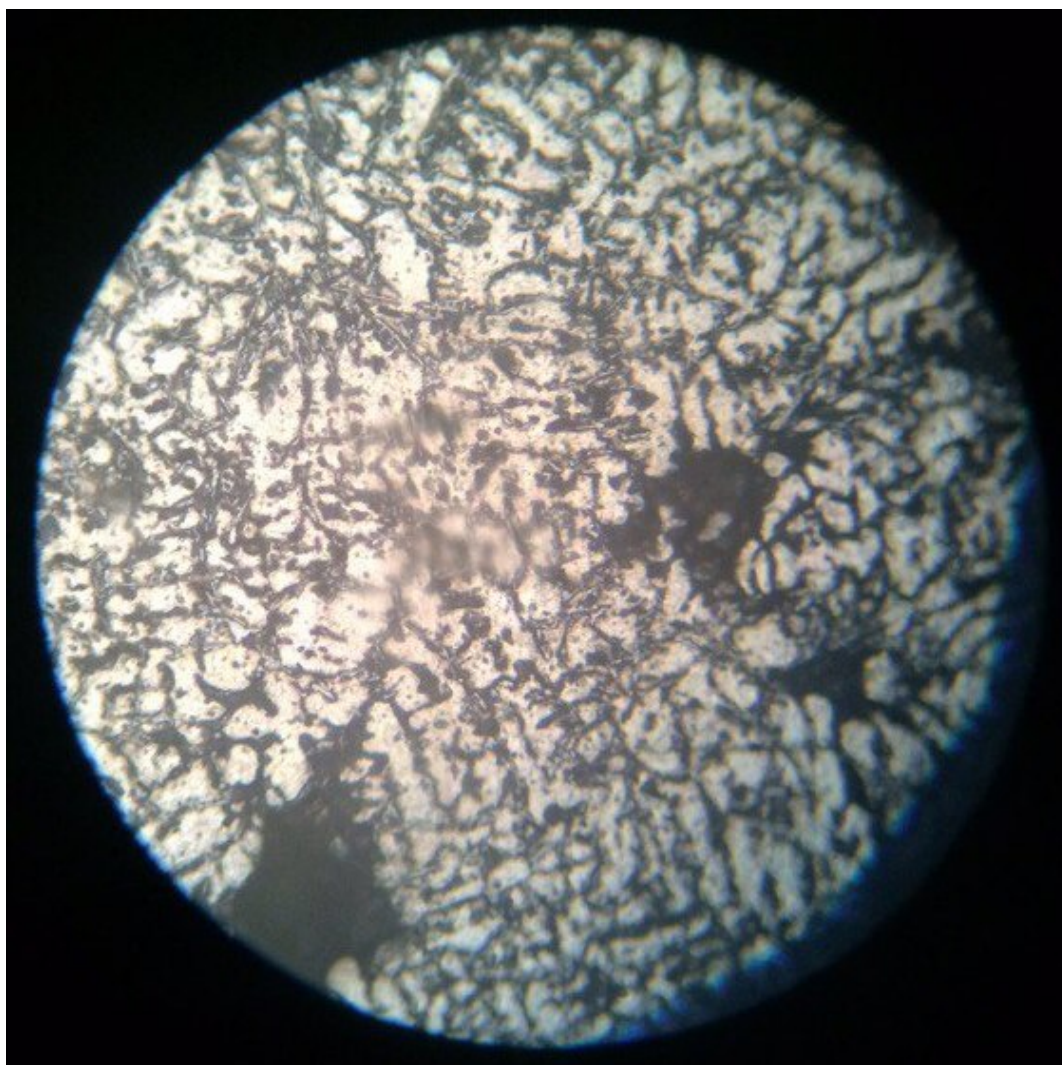
22. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах. // Вестник Казанского технологического университета. 2011, № 11. С. 160 – 166.

23. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. Долгопрудный: Интеллект. 2014. 343 с.

24. Основные закономерности коррозии алюминия. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://metallicheckiy-portal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/aluminii/osnovnie_zakonomernosti_korrozii_aluminia/2. (Дата обращения 31.08.2016).

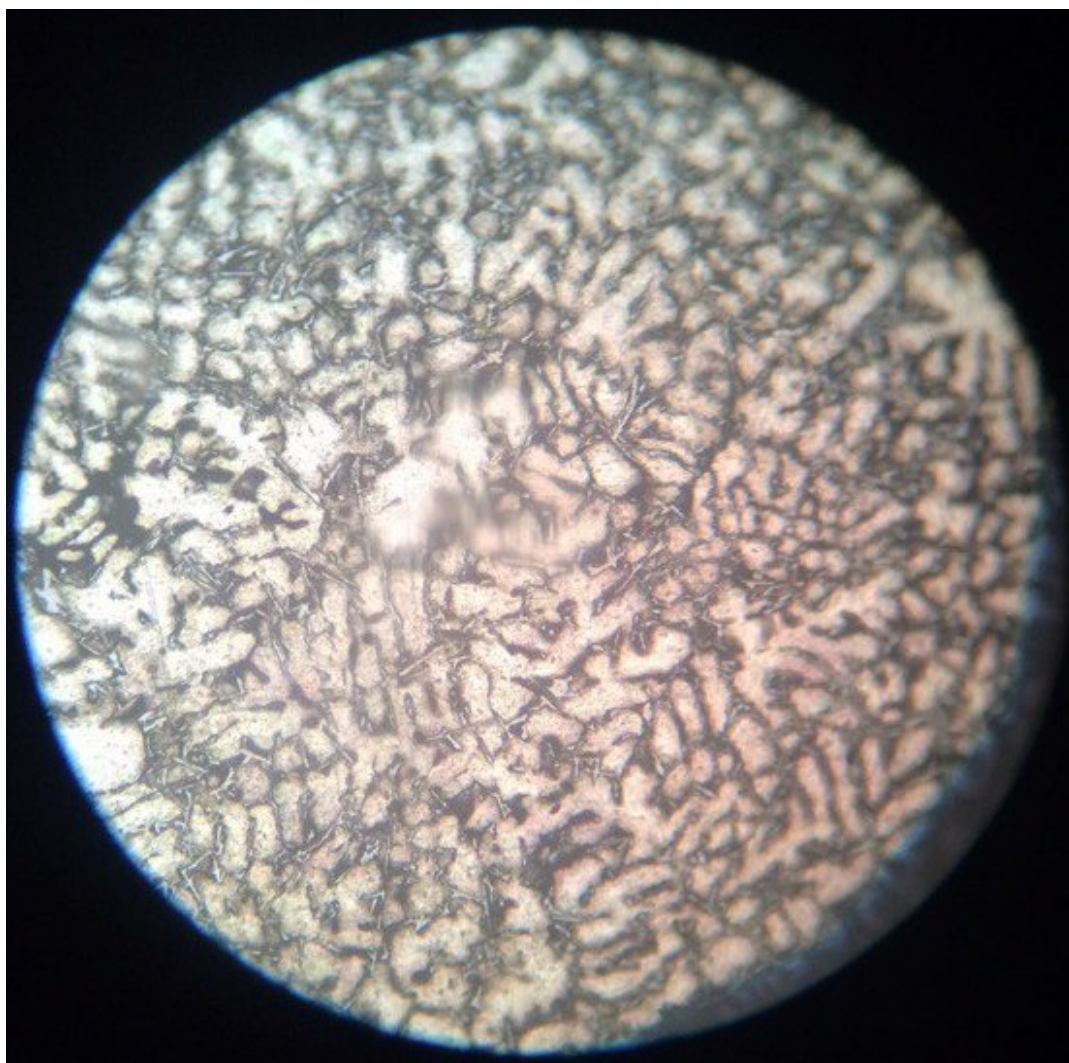
25. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия [Текст].- Разработан Донецким государственным институтом цветных металлов; Принят Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации; Д: Изд-во стандартов, 1993.3 с.

					44.03.04.161.ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		78

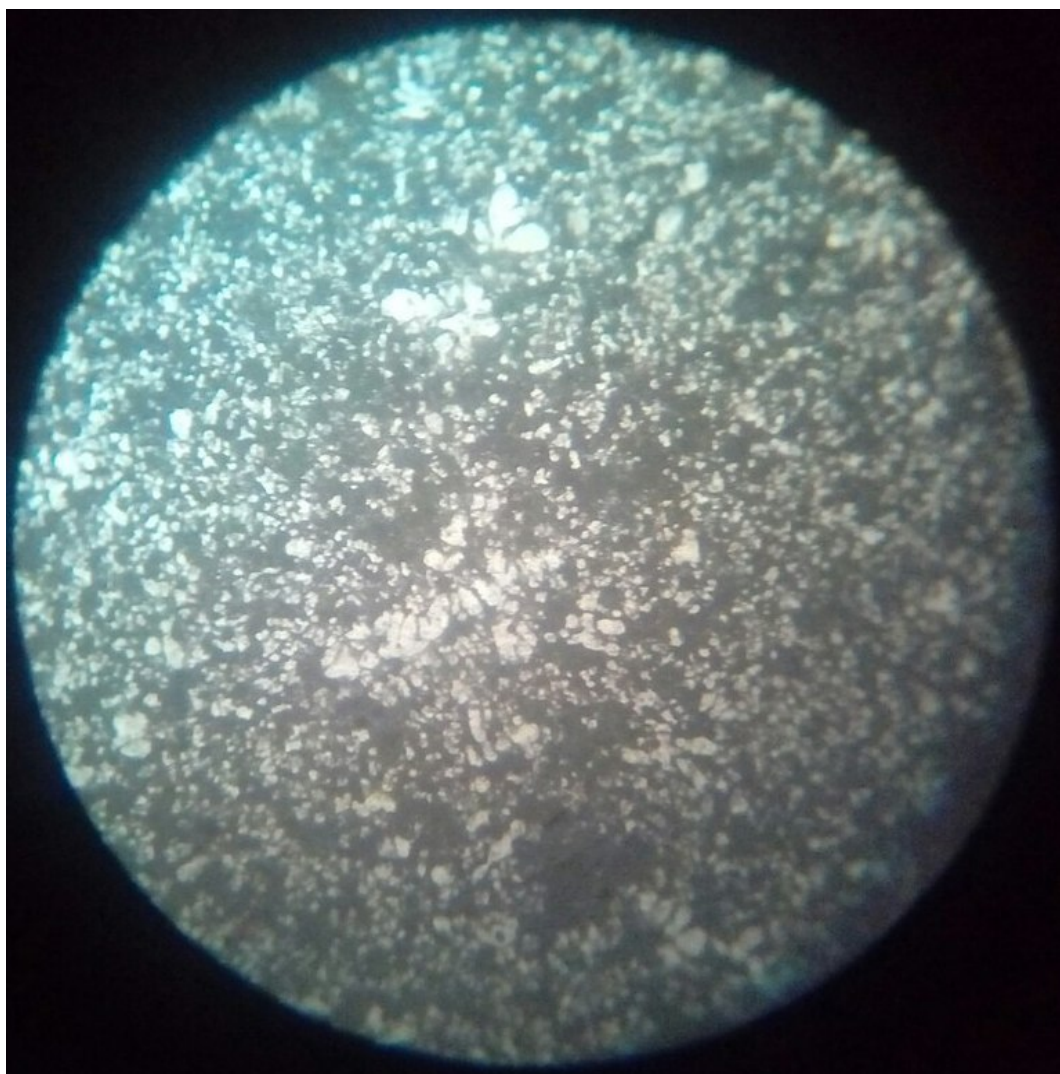


Микроструктура образца сплава АК12 №1, полученного литьем в песчаные формы находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M)

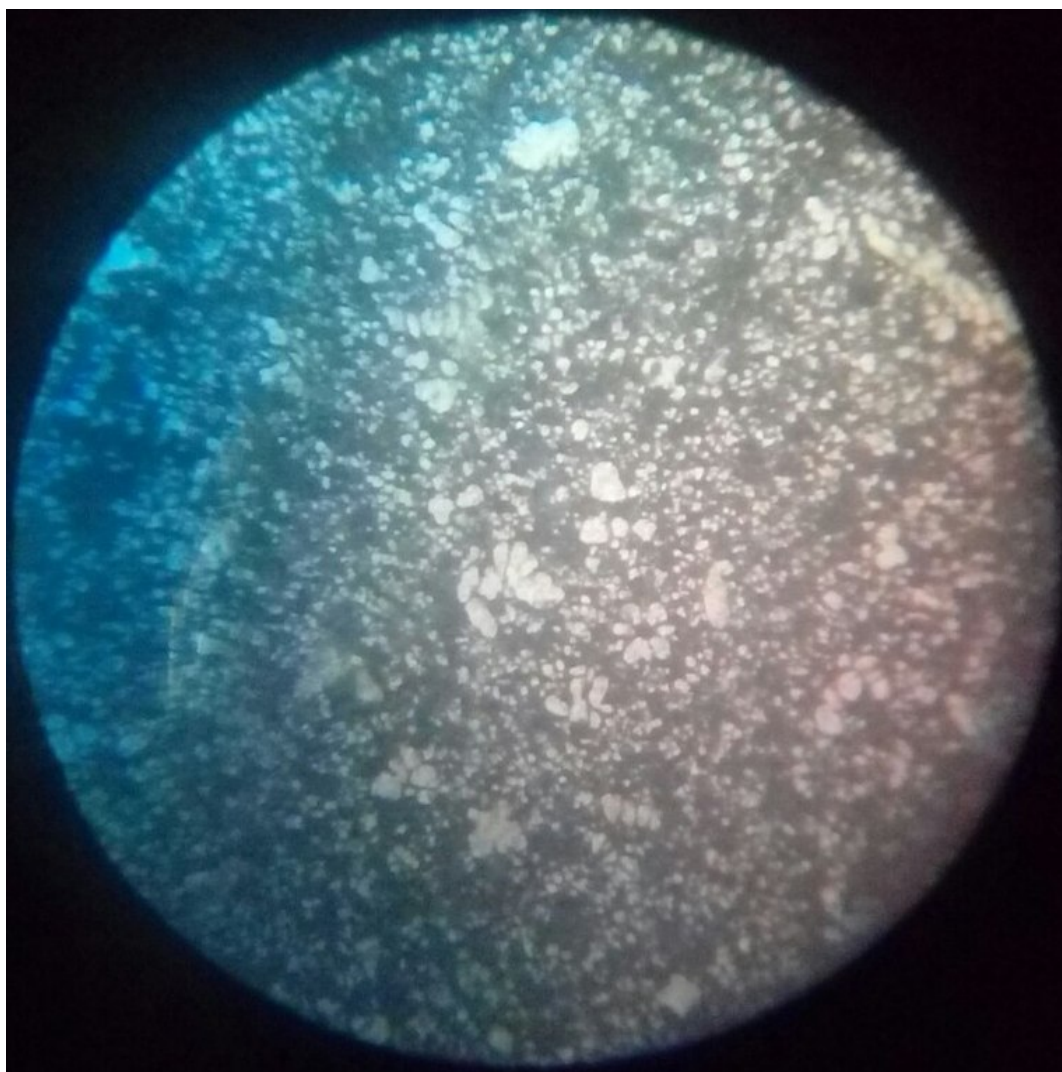
|



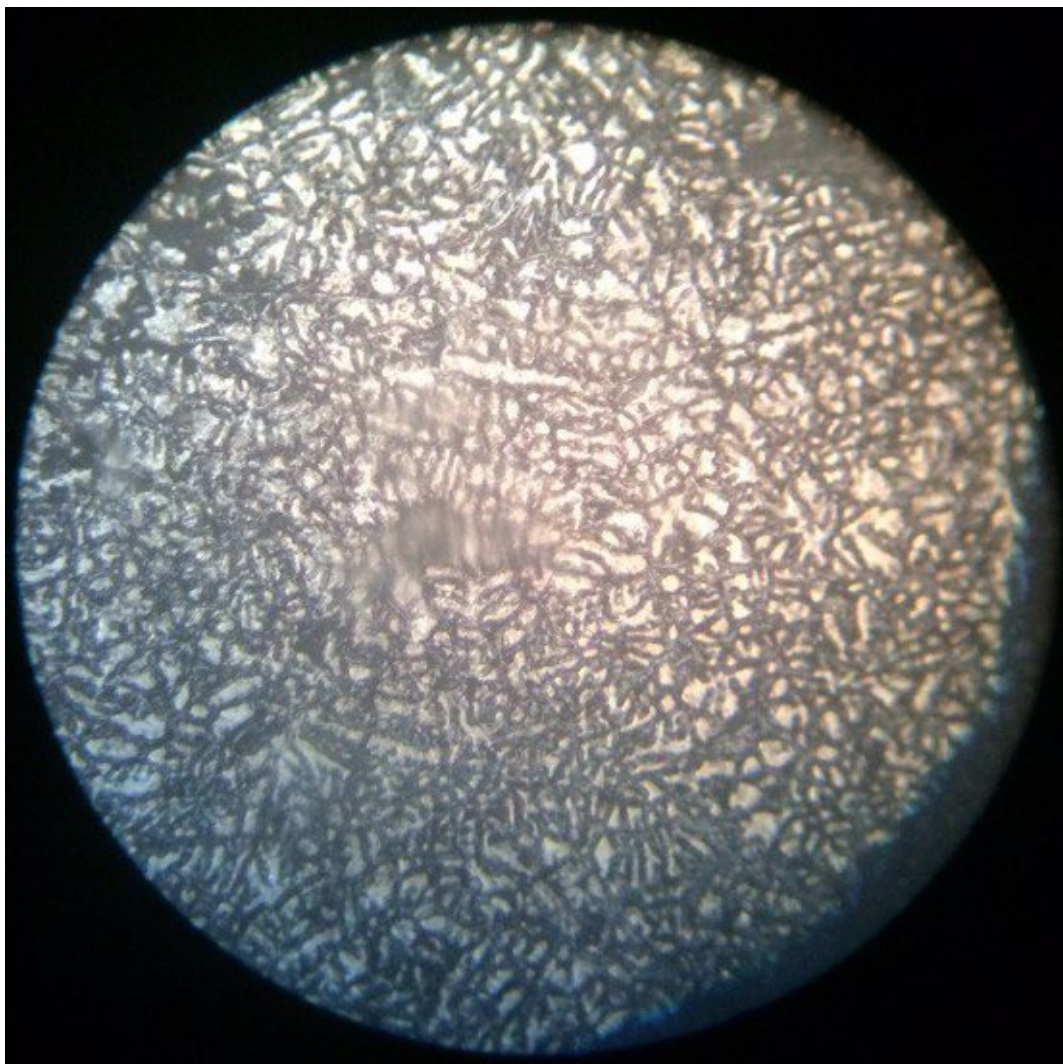
Микроструктура образца сплава АК12 №2, полученного литьем в песчаные формы находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M) + K_2CrO_4



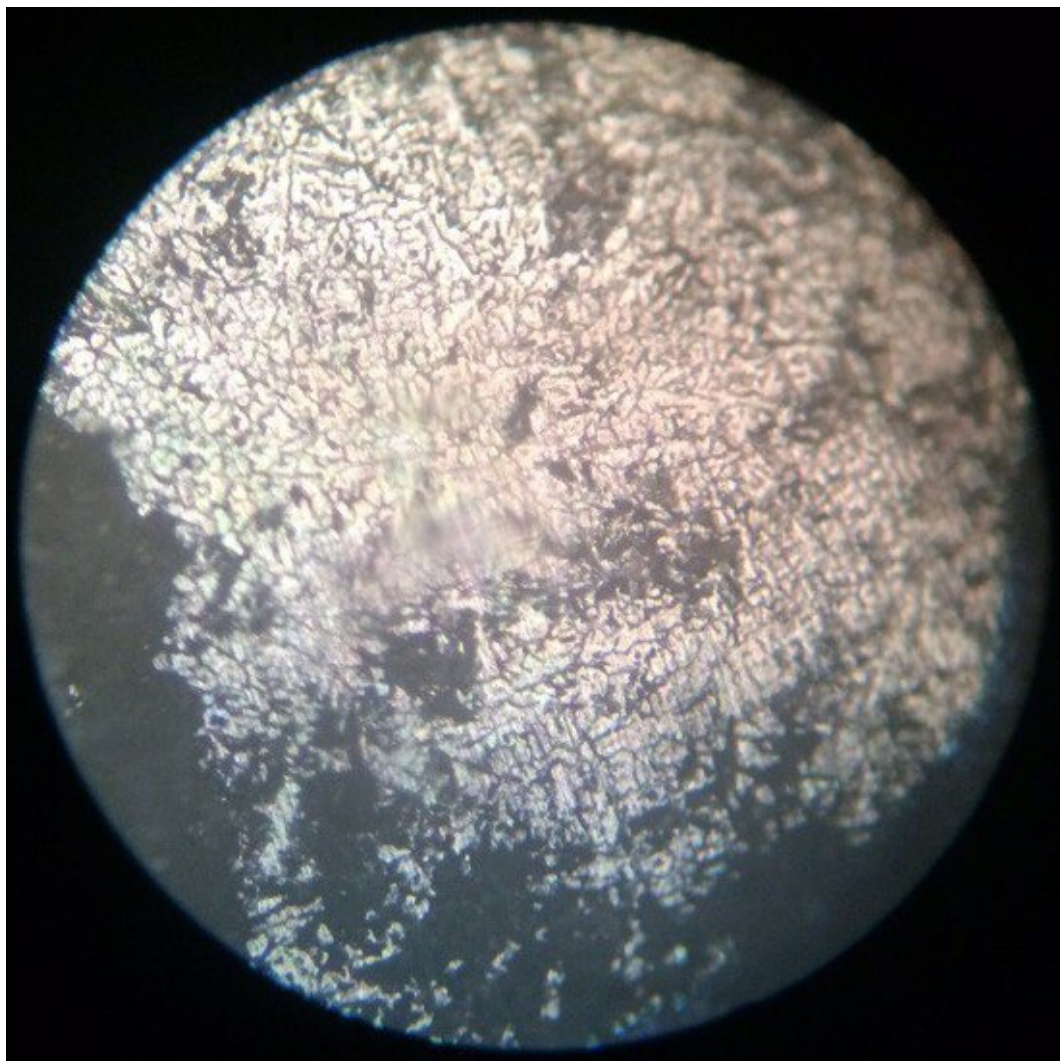
Микроструктура образца сплава АК12 №1, полученного литьем под давлением находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M)



Микроструктура образца сплава АК12 №2, полученного литьем под давлением находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1М) + K_2CrO_4



Микроструктура образца сплава АК12 №1, полученного литьем в кокиль находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M)



Микроструктура образца сплава АК12 №2, полученного литьем в кокиль находившегося в растворе H_2SO_4 (0,1M) + K_2CrO_4