

Влияние способа литья на коррозионную стойкость сплава АК12 в кислых средах

Харина Г. В.¹, Инжеватова О. В.², Шихалев И. А.³

¹Харина Галина Валерьяновна / Kharina Galina Valeryanovna – кандидат химических наук, доцент;

²Инжеватова Ольга Владимировна / Inzhevatoва Olga Vladimirovna – кандидат химических наук, доцент;

³Шихалев Иван Александрович / Shihalev Ivan Aleksandrovich – студент,

кафедра металлургии, сварочного производства и методики профессионального обучения,

Институт инженерно-педагогического образования

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Российский государственный профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург

Аннотация: в работе представлены результаты исследования способа получения алюминиевых отливок на коррозионную стойкость в растворе соляной кислоты. Рассмотрены кинетические закономерности растворения сплава АК12, полученного литьем под давлением и литьем в песчаные формы. Приведены результаты анализа продуктов коррозии сплава.

Ключевые слова: литье под давлением, литье в песчаные формы, коррозионная стойкость, скорость коррозии.

Введение

Алюминий и его сплавы занимают одно из ведущих мест по использованию в качестве конструкционных материалов в связи с их высокой механической прочностью, пластичностью и другими ценными качествами. Литейные сплавы алюминия с кремнием, (силумины), отличающиеся высокой коррозионной стойкостью, широко используются в машиностроении. Известно [1, с.133], что коррозионная стойкость силуминов обусловлена образованием на поверхности смешанной оксидной пленки, состоящей из Al_2O_3 и SiO_2 . Указанные соединения защищают материал в условиях нейтральной среды, но растворяются в кислых и щелочных растворах. Авторами [2] также отмечается, что на поверхности силуминовых деталей присутствует так называемая литейная корка, обладающая повышенным коррозионным сопротивлением по сравнению с основным металлом.

Тем не менее, данных о коррозионном поведении силуминов в различных средах в литературе недостаточно. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение коррозии силумина в растворе соляной кислоты.

Реактивы, материалы и оборудование

Для проведения исследований был взят литейный сплав АК12, полученный разными способами: литьем под давлением и в песчаные формы. Состав литейного сплава АК12 представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплава АК12

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

Коррозионные исследования проводились гравиметрическим методом с использованием аналитических весов (СУ-124С). В качестве коррозионной среды использовался 0,5 М раствор соляной кислоты. Рабочие поверхности исследуемых образцов предварительно были отшлифованы и отполированы. Скорость коррозии K ($г/см^2 \cdot ч$) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \times S} \quad (1)$$

Δm – изменение массы образца, г;

S – площадь образца, $см^2$;

τ – время, ч.

Максимальное время выдержки образцов в коррозионной среде составляло 528 часов. Для изучения кинетики и механизма коррозии образцов силумина были построены зависимости $K = f(\tau)$.

Было исследовано влияние серосодержащей аминокислоты – цистеина на коррозионное поведение сплава АК12.

Продукты коррозионного разрушения на содержание в них алюминия были проанализированы титриметрическим методом.

Результаты и обсуждение

Соляная кислота обладает высокой агрессивностью по отношению ко многим металлам, в том числе и к легко пассивирующемуся алюминию, в связи с содержанием в ней хлорид-ионов, способствующих питтингообразованию [3, с. 117].

Питтингообразование усиливается с увеличением количества примесей в металле, играющих роль катодных центров. В этой связи даже незначительное количество примесей приводит к резкому росту скорости коррозии алюминия [там же, с. 83].

Сплав АК12, как следует из таблицы 1, содержит от 10,0 до 13,0 мас.% кремния и, следовательно, характеризуется ярко выраженной химической неоднородностью, способствующей усилению коррозионного процесса в хлоридсодержащих средах.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости сплава АК12, полученного литьем под давлением и в песчаные формы в растворе соляной кислоты.

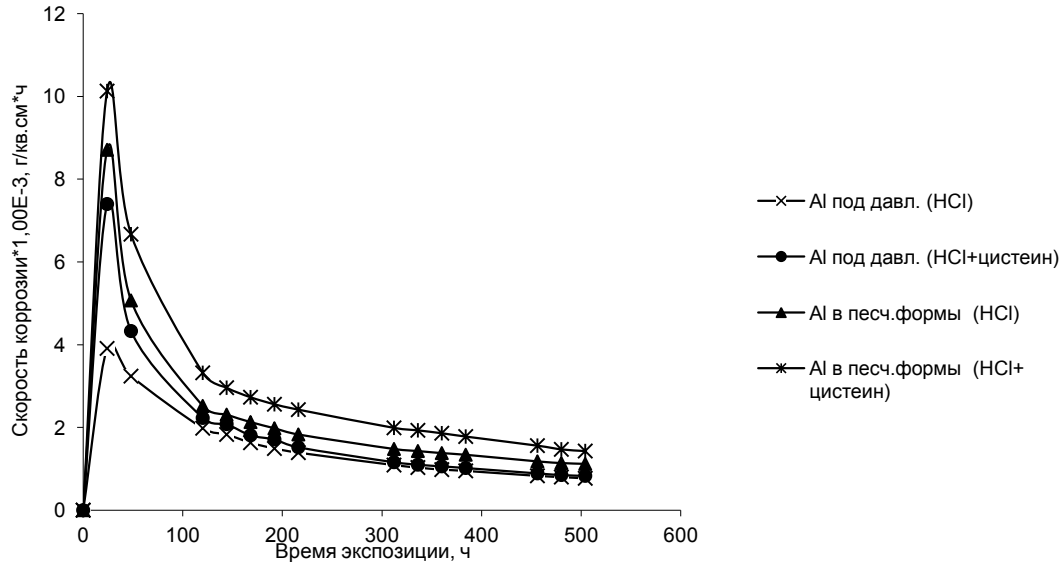


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от времени экспозиции сплава АК12 в 0,5М растворе HCl

Из рис. 1 видно, что после резкого увеличения скорости коррозии образцов сплава в течение первых суток наблюдается ее спад с последующей пассивацией поверхности сплава.

Из литературных данных [4, 5] известно, что каждый способ литья характеризуется своими недостатками. Так, для отливок, полученных литьем в песчаные формы, свойственны усадка, трещины, крупнозернистая структура, 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 [7, с. 132]. Таким образом, в обоих случаях получения отливок имеет место быть как структурная, так и химическая неоднородность.

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. 2). 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 2. 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 [8, 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 [9, с. 281]. Эти примеси выполняют функцию микрокатодов. Таким образом, для сплава АК12 в растворе HCl свойственна электрохимическая коррозия с водородной деполаризацией.

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.

С целью подтверждения полученных результатов был проведен анализ продуктов коррозии сплава АК12 титриметрическим методом. Согласно методике, изложенной в [10], 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 3. Как следует из таблицы, в продуктах коррозии силумина, полученного литьем под давлением, ионов алюминия содержится больше 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 3. Содержание алюминия в продуктах коррозии сплава АК12

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 большую степень коррозионного разрушения отливок силумина в песчаные формы.

Литература

1. Попова А. А. Методы защиты от коррозии. Курс лекций. Изд. Лань, 2014. 271 с.
2. Красиков А. В., Нараев В. Н., Красиков В. Л. Исследование процесса анодирования силумина в растворах щавелевой и серной кислот. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2012/13/Articles/08/files/assets/downloads/publication.pdf>. (дата обращения: 10.08.2016).
3. Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии. Долгопрудный, изд. «Интеллект», 2014. 343 с.
4. 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).
5. Литье в песчаные формы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://aluminium-guide.ru/lite-v-peschanye-formy/>. (дата обращения: 10.08.2016).
6. Основы литейного производства. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/1758259/>. (дата обращения: 10.08.2016).
7. 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.

8. 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.
9. Власов В. С. Металловедение. Учебное пособие. Москва: Альфа-М, Инфра-М. 2015. 332 с.
10. 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).