

На правах рукописи



**Шиманский Игорь Александрович**

**ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ  
ЛИТЫХ ЧУГУННЫХ ИЗДЕЛИЙ В УСЛОВИЯХ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ**

05.16.04 – Литейное производство

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск 2012

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Политехнический институт, кафедра «Материаловедение и технология обработки материалов»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
Бабкин Владимир Григорьевич

**Официальные оппоненты:** Мысик Раиса Константиновна,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет им.  
первого Президента России Б.Н.  
Ельцина», кафедра литейного  
производства и упрочняющих  
технологий, профессор

Крушенко Генрих Гаврилович,  
доктор технических наук, профессор,  
Институт вычислительного  
моделирования СО РАН, главный  
научный сотрудник

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Сибирский  
государственный индустриальный  
университет» (г. Новокузнецк)

Защита диссертации состоится «22» мая 2012 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.099.10 при ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» по адресу: 660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Гильманшина  
Татьяна Ренатовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Литые изделия из чугуна, применяемые в химико-металлургическом производстве, подвергаются газовой коррозии под воздействием агрессивных компонентов среды, разрушаются и выходят из строя.

Особенно остро данная проблема ощущается в алюминиевой отрасли, так как процесс получения алюминия путем электролиза сопровождается образованием химически активных анодных газов и продуктов испарения электролита. Электролизеры Содерберга для сбора агрессивных газов оборудованы системой газоотсоса, наиболее важным элементом которой является газосборный колокол (ГСК), состоящий из металлических секций, отлитых из серого чугуна. ГСК при температурах до  $\sim 973$  К подвергается газовой коррозии. В результате этого в процессе работы электролизера чугунные секции разрушаются. Продукты разрушения поступают в электролит, в итоге снижается сортность алюминия и, соответственно, его цена.

Одним из основных методов повышения коррозионной стойкости чугуна является его легирование Cr, Ni и др. Вместе с тем использование легированных чугунов в металлургии алюминия сдерживается вследствие недостаточной изученности их поведения в газовой среде электролизера.

Для защиты металла от газовой коррозии можно покрывать его поверхность стекловидными оксидными материалами – эмалями. Однако в настоящее время составы эмалей, стойких в среде анодных газов, не известны и в связи с этим в алюминиевой промышленности, например, для защиты секций ГСК нанесение эмалевых, как и других защитных покрытий, не практикуется.

Таким образом, проблема повышения коррозионной стойкости литых чугунных изделий в условиях высокотемпературной газовой коррозии определяет актуальность темы диссертации.

Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки науки и научно-технической деятельности» в рамках конкурса индивидуальных проектов студентов и аспирантов, а также ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса».

**Цель работы** – теоретическое обоснование и разработка способов получения чугунных отливок, стойких в условиях высокотемпературной коррозии в среде анодных газов алюминиевого электролизера, на основе совершенствования технологии литья.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- уточнение состава газовой среды электролизера и механизма взаимодействия компонентов анодных газов с серым чугуном;
- исследование влияния легирования на коррозионную стойкость чугунных изделий в среде анодных газов;
- термодинамическое обоснование и разработка состава эмалевой массы, стойкой в газовой среде, содержащей кислород, фтороводород, пары серы, сернистые газы и т. п.;
- исследование закономерностей и разработка нового экономичного способа формирования антикоррозионных покрытий на поверхности чугунных изделий в процессе литья;
- изготовление экспериментальных образцов чугунных изделий с повышенной коррозионной стойкостью и проведение их испытаний.

**Научная новизна.** С применением методов физико-химического анализа показано, что химически стойким соединением в среде анодных газов алюминиевого электролизера является альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; разработаны составы эмалевых керамических масс для получения покрытий на основе альбита.

Обоснован и разработан новый экономичный способ формирования защитных покрытий на чугунных изделиях непосредственно в процессе литья, заключающийся в нанесении на поверхность литейной формы слоя эмалевой керамической массы, которая после заливки чугуна и охлаждения трансформируется в компактное коррозионно-стойкое покрытие.

На основании результатов исследования закономерностей формирования защитных покрытий на отливках из чугуна предложены механизм их образования и способы регулирования эксплуатационных характеристик путем введения добавок оксида титана и изменения дисперсности эмалевой массы.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что в среде анодных газов, содержащих пары серы и её соединений, низкую скорость коррозии (порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·ч)) проявляет чугун, легированный алюминием в количестве ~ 8 масс. %.

**Практическая значимость.** На основании результатов исследования влияния добавок на кинетику окисления чугуна предложено легировать его алюминием в количестве до 8 масс. % для повышения коррозионной стойкости чугунных отливок в среде анодных газов электролизера.

Предложены состав и новый способ формирования защитного эмалевого покрытия на поверхности чугунных отливок непосредственно в процессе литья, защищенные патентом.

Доказана возможность регулирования эксплуатационных характеристик антикоррозионного покрытия на основе альбита путем введения добавок оксида титана и изменения дисперсности эмалевой массы.

Предложенный материал покрытия может использоваться для защиты от коррозии секций газосборного колокола электролизера Содерберга и других изделий из чугуна, работающих в условиях высокотемпературной газовой коррозии на предприятиях цветной металлургии.

**На защиту выносятся:**

- теоретически и экспериментально обоснованные составы эмалевого покрытия для защиты от коррозии отливок из серого чугуна;
- механизм и закономерности формирования антикоррозионного покрытия на отливках из чугуна в процессе их изготовления по новому способу в песчаных литейных формах;
- результаты исследования коррозионной стойкости легированного чугуна в среде анодных газов алюминиевого электролизера.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке материалов исследований к публикации.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на Международных конгрессах «Цветные металлы» в период 2009÷2011 гг. и на Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука, начало XXI века».

**Публикации.** По теме работы опубликовано 7 научных работ, в том числе 2 в рецензируемых научных журналах и 1 патент РФ на изобретение.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, а также сформулированы цель и задачи исследования. Изложена научная новизна и представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** на основе анализа литературы и патентных источников по теме диссертации показано, что отливки из серого чугуна (СЧ) имеют низкую коррозионную стойкость в высокотемпературной среде анодных газов алюминиевого электролизера. Установлены основные причины разрушения чугунных отливок и рассмотрены современные методы повышения их коррозионной стойкости. Показано, что наряду с объемным легированием чугуна элементами, образующими на поверхности химически стойкую защитную пленку, существуют методы поверхностного легирования с применением порошкообразных ферросплавов, наносимых в виде специальной смеси на поверхность литейной формы. В последние годы разработаны способы формирования в процессе литья металлокерамических слоев на

отливках с помощью тугоплавких частиц оксидов, карбидов или нитридов. Однако применение легированных чугунов и чугуновых отливок с защитными покрытиями сдерживают следующие факторы:

- недостаточная изученность коррозии легированных чугунов в среде анодных газов и противоречивый характер имеющихся данных;
- высокая стоимость легирующих добавок;
- низкая химическая стойкость известных в настоящее время эмалей на основе натриевых стекол в агрессивной газовой среде, содержащей фтороводород и сернистые газы, а также трудоемкость их нанесения;
- недостаточные эксплуатационные характеристики поверхностно-легированных отливок и литых изделий с защитным металлокерамическим слоем в условиях высокотемпературной газовой коррозии.

**Во второй главе** рассматриваются особенности применяемых в работе методов исследования и методик проведения экспериментов.

Исследование высокотемпературной газовой коррозии чугуна на воздухе, а также в атмосфере, моделирующей среду анодных газов электролизера, содержащую, в частности, пары серы и сернистые газы, проводили термогравиметрическим методом.

Для определения фазового и элементного состава исследуемых образцов использовали методы рентгеновского фазового (РФА) и рентгеноспектрального анализа (РСА). Съемку рентгенограмм осуществляли на автоматизированном рентгеновском оборудовании фирмы Shimadzu – дифрактометре XRD-6000 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) и волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800.

Микроструктуру образцов ГСК до и после их эксплуатации на работающем электролизере изучали с помощью оптического микроскопа Axio Observer A1 (Carl Zeiss) при увеличении от  $\times 200$  до  $\times 500$ .

Физико-химические превращения в эмалевой керамической массе изучали методом синхронного термического анализа на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch). Для определения температурных изменений линейных размеров образцов использовали dilatометр DIL 402C (Netzsch). Исследование температурной зависимости коэффициента теплопроводности проводили методом лазерной вспышки на установке LFA 457 Micro Flash (Netzsch).

Диспергирование и гомогенизацию исследуемых материалов осуществляли на кольцевой мельнице Rocklabs. Для изучения смачивания использовали универсальную вакуумную установку «Капля» (ОАО «Гиредмет»).

**В третьей главе**, являющейся экспериментальной частью диссертации, представлены и обсуждены результаты

– исследования коррозии серого чугуна под воздействием анодных газов в электролизере Содерберга и влияния легирования на коррозионную стойкость чугуна в среде анодных газов;

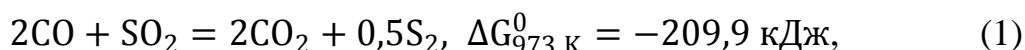
– теоретического обоснования и разработки составов эмалей, стойких в газовой среде электролизера, а также способа формирования антикоррозионных покрытий на чугунных изделиях непосредственно в процессе их литья;

– оценки влияния дисперсности исходных сырьевых компонентов на процесс образования защитного покрытия.

### ***Исследование коррозии серого чугуна под действием анодных газов в условиях электролиза***

ГСК, собранный из отлитых из чугуна секций, при температуре  $\sim 973$  К подвергается газовой коррозии под воздействием анодных газов. В связи с этим был проведен термодинамический анализ формирования анодных газов. Показано, что агрессивная парогазовая среда в электролизере Содерберга формируется вследствие протекания реакции газификации углерода; испарения серы, содержащейся в анодной массе, и образования сернистых газов; испарения фторидов металлов и их взаимодействия с имеющейся в системе влагой с образованием фтороводорода. Результаты расчетов термодинамических характеристик химических реакций, протекающих на поверхности анода, которая контактирует с электролитом, обосновано, что под газосборным колоколом образуются газы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CS}_2$ .

Вместе с тем, исходя из термодинамической возможности протекания реакции



доказано наличие паров элементарной серы, которая может взаимодействовать с металлическими конструкциями электролизера, образуя сульфиды. Следовательно, секции ГСК подвергаются одновременно воздействию кислорода,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , сернистого газа, паров серы и фтороводорода, образующегося в результате взаимодействия паров фтористых солей с влагой.

С целью уточнения механизма взаимодействия компонентов анодных газов с отливками из серого чугуна методом металлографического анализа изучена микроструктура секций ГСК до и после их эксплуатации на работающем электролизере. С использованием полученных металлографических данных показано, что при развитии деградационных процессов на поверхности чугунных изделий под воздействием высоких температур и внешней химически активной среды определяющей является роль пластинчатой формы графитных включений. Вблизи межфазной поверхности

образуются очаги коррозионного разрушения, формируются вторые фазы, затем происходит полное преобразование металлической матрицы в соединения, хрупко отслаивающиеся от поверхности металла.

Методом РСА установлен элементный состав окалины, образующейся на поверхности чугунных секций в течение их эксплуатации (рис. 1). Так, в состав окалины помимо железа (32,0÷39,1 масс. %) входят следующие основные компоненты, (масс. %): кислород в количестве 10,2; фтор – 14,8; натрий – 13,5; алюминий – 3,5÷11,4; сера – 9,0÷14,0; а также небольшие количества магния, кремния, калия, кальция – от 0,1 до 0,5.

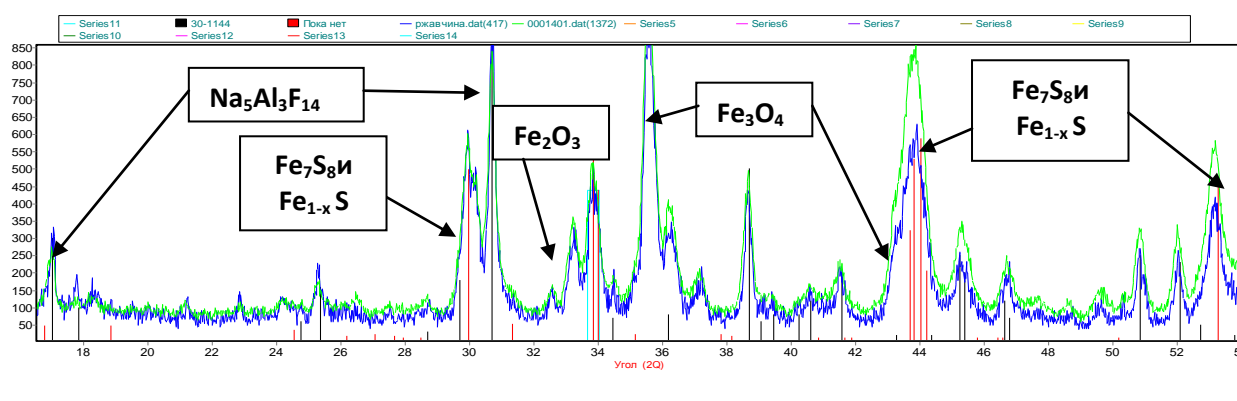


Рис. 1. Рентгенограммы проб окалины с поверхности серого чугуна

По данным РФА установлено, что последствия коррозии чугуна представлены, (масс. %): оксидами железа в форме гематита (~ 5,0) и магнетита (~ 20,0); сульфидом железа в форме пирротина  $Fe_{1-x}S$  и близкого ему по составу сульфида  $Fe_7S_8$  (содержание сульфидов составляет ~ 20,0); фазой шпинельного типа – герцинитом ( $Al_{1,781}Fe_{0,219}O_4$ ) (содержится в количестве ~ 6,0). В составе окалины присутствуют также хиолит (~ 40,0) – продукт распада тетрафторалюмината натрия и криолит (~ 6,0).

Таким образом, основным процессом, приводящими к разрушению газосборного колокола, изготовленного из серого чугуна, является окисление железа кислородом, газом  $SO_2$  и парами серы с образованием магнетита, гематита и пирротина. Одновременное образование оксидов и сульфидов железа не препятствует дальнейшей коррозии, так как формируется окалина с рыхлой структурой, не обладающая защитными свойствами.

#### ***Влияние легирования на коррозионную стойкость чугунных отливок***

Проведенный анализ структурных и химических превращений, происходящих в процессе газовой коррозии чугунных отливок, позволяет сделать выводы относительно путей уменьшения скорости коррозионного разрушения и, следовательно, повышения стойкости чугунных изделий в газовой среде электролизера. Одним из направлений уменьшения скорости коррозионного разрушения должно явиться уменьшение протяженности

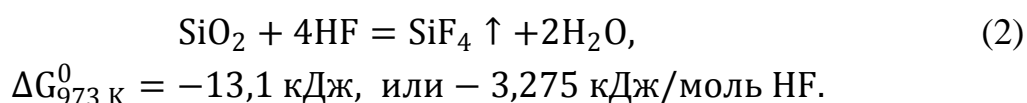


межфазных границ внутри материала отливки, то есть необходимо исключить наличие пластинчатых выделений графита.

Этого можно достичь получением в чугуна шаровидного графита с использованием модифицирования магнием, что не исключает доступ агрессивных газов к поверхности изделий и возможность их диффузии по границам зерен.

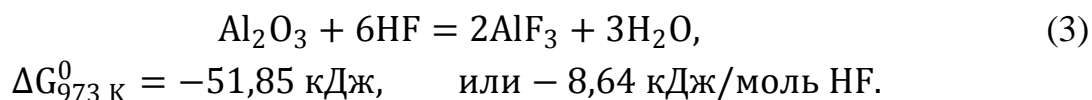
Альтернативой является легирование, приводящее не только к исключению пластинчатых выделений графита в структуре чугуна, но и к образованию поверхностных оксидных слоев на основе легирующего элемента, препятствующих коррозии. В связи с этим был выполнен сравнительный анализ коррозионной стойкости чугунов, легированных различными добавками, в среде анодных газов с учетом того, что легирование > 7 масс. % хрома либо никеля приводит к существенному увеличению твердости чугуна, соответственно, снижению его технологичности при механической обработке, ухудшению литейных характеристик. Кроме того, принимался во внимание экономический фактор, так как легирование хромом и никелем значительно удорожает продукцию. С учетом этого наиболее перспективным является легирование чугуна кремнием либо алюминием.

Проведен термодинамический анализ коррозионной стойкости чугунов, легированных добавками Si либо Al, в среде анодных газов. При этом учитывали, что наличие кислорода в пространстве под колоколом приводит к образованию оксидов легирующих элементов. Таким образом, компоненты анодных газов вступают в реакцию с оксидами SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности изделия. Реакция взаимодействия одного из главных источников коррозии HF с оксидом кремния и соответствующее значение изменения стандартной энергии Гиббса имеет следующий вид:



Отрицательное значение изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{973\text{ K}}^0$  реакции (2) указывает на то, что в стандартных условиях она протекает и приводит к выносу кремния из слоя окалины вследствие высокой летучести SiF<sub>4</sub>, что исключает защитное действие оксидной пленки. Реакция (2) протекает также в реальных условиях, так как исходное парциальное давление газа SiF<sub>4</sub> под колоколом незначительно.

При взаимодействии фтороводорода с оксидом алюминия образуется нелетучий фторид алюминия по реакции



По уравнению изотермы Вант-Гоффа определена вероятность протекания реакции (3) в условиях, близких к реальным:

$$\Delta G_{973\text{ K}} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3(\text{исх})}}{p_{\text{HF}}^{6(\text{исх})}} = -51850 + 8,31 \cdot 973 \ln \frac{0,03^3}{0,004^6} = +130730 \text{ Дж}. \quad (4)$$

Полученный результат указывает на то, что в условиях электролиза оксид алюминия, содержащийся в оксидной пленке, взаимодействовать с фтороводородом не должен. По этому показателю алюминий можно рассматривать как более перспективный, чем кремний, легирующий элемент.

Данный вывод подтверждается результатами расчетов  $\Delta G_{973\text{ K}}^0$  реакций взаимодействия оксида алюминия с парами серы и сернистым газом, из которых следует, что в стандартных условиях протекание рассматриваемых взаимодействий невозможно. На рис. 2 приведена балансовая термодинамическая диаграмма, характеризующая воздействие сернистого газа на чугун, легированный алюминием, которая подтверждает данный вывод.

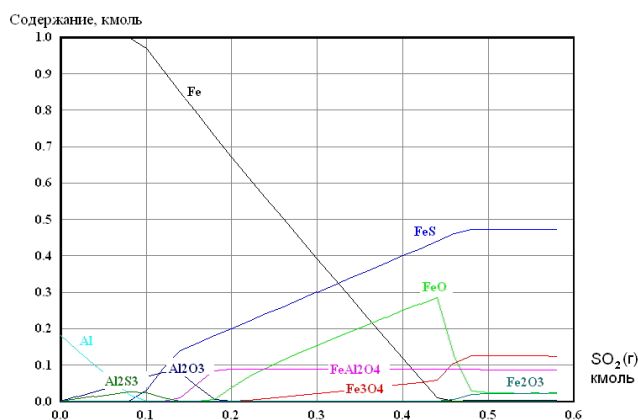


Рис. 2. Балансовая термодинамическая диаграмма взаимодействия газа  $\text{SO}_2$  с чугуном, содержащим 8 масс. % алюминия

Как следует из представленной диаграммы, воздействие сернистого газа на чугун вначале приведет к образованию оксида и сульфида алюминия. Первым завершится образование сульфида алюминия, и он начнет распадаться с образованием сульфида железа  $\text{FeS}$ . На завершающей стадии окисления алюминия начнет окисляться железо с образованием плотной, тугоплавкой и химически инертной шпинели  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Данный факт также позволяет заключить, что в среде анодных газов, содержащих  $\text{SO}_2$ , повышенной

стойкостью к окислению будет обладать чугун, легированный алюминием в количестве ~ 8 масс. %.

### **Исследование коррозии чугуна, легированного алюминием, в среде анодных газов**

В данном разделе приведены результаты исследования коррозии чугунов, содержащих алюминий в количестве 6÷8 масс. %. Нижний предел легирования обусловлен тем, что при содержании алюминия в чугуне менее 6 масс. %, как установлено нами, графитовые выделения не исключаются. Верхний – связан с тем, что чугуны с содержанием алюминия более 8 масс. % очень твердые, хрупкие и практически не поддаются механической обработке.

На рис. 3 представлены графики изменения массы отливок из серого чугуна, в том числе легированных алюминием, в среде, содержащей кислород, серу и SO<sub>2</sub>, в течение отжига при температуре 1023 К. Как следует из экспериментальных данных, масса образцов возрастает при отжиге в среде агрессивных газов по параболическому закону. Вместе с тем изменение массы и, соответственно, скорость коррозии образцов, в присутствии SO<sub>2</sub> и паров серы практически вдвое превышает аналогичный показатель в среде воздуха, что свидетельствует о приблизительно равном вкладе в коррозию кислорода и серы.

По полученным данным рассчитаны значения скоростей коррозии серого и легированного алюминием чугуна (рис. 4). Для сравнения на данном рисунке представлены результаты исследований коррозии чугуна, легированного хромом в количестве 7 и 8 масс. %, а также образцов хромистой стали X18H10T.

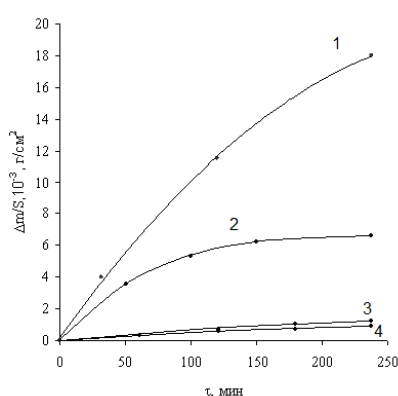


Рис. 3. Кинетические кривые изменения массы чугунных отливок с течением времени при температуре 1023 К:  
1 – СЧ в среде, содержащей кислород, серу и SO<sub>2</sub>;  
2 – СЧ в среде воздуха; 3, 4 – СЧ, легированный алюминием в количестве 7 и 8 масс. % соответственно, в среде, содержащей кислород, серу и SO<sub>2</sub>

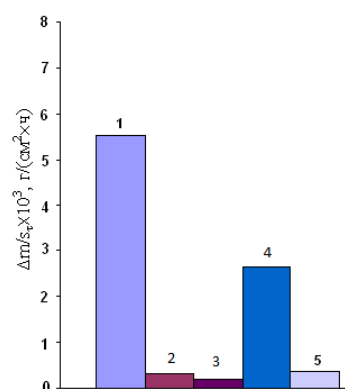


Рис. 4. Скорость коррозии исследуемых образцов в газовой среде, содержащей кислород, серу и SO<sub>2</sub>, в течение отжига при температуре 1023 К:  
1 – серый чугун (СЧ); 2 – СЧ + Al (7 масс. %);  
3 – СЧ + Al (8 масс. %);  
4 – СЧ + Cr (7 масс. %); 5 – сталь X18H10T

Установлено, что скорость коррозии в среде воздуха, паров серы и сернистого газа для различных образцов различается более чем в 30 раз. Самую высокую коррозионную стойкость проявляет чугун, легированный алюминием в количестве 8 масс. %. Скорость его коррозии составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·ч). Близкие показатели имеет хромированная сталь Х18Н10Т. Хромистый чугун с содержанием хрома 7 масс. % занимает промежуточное положение между СЧ и чугуном, легированным алюминием.

Из чугуна, легированного алюминием в количестве 6,0÷7,5 масс. %, были изготовлены экспериментальные секции ГСК и подвергнуты опытно-промышленным испытаниям в течение 60 сут на работающем электролизере, которые подтвердили их более высокую коррозионную стойкость по сравнению с секциями из серого чугуна. Микрофотографии образцов демонстрируют микроструктуру легированных алюминием образцов, отобранных от секций ГСК после коррозионных испытаний (рис. 5).

При содержании легирующего компонента 6 масс. % характер разрушения незначительно отличается от коррозионного разрушения серого чугуна (рис. 5 б, в). В этом случае, как и в сером чугуне, по межфазным поверхностям металл/графит происходит проникновение коррозионных агентов, которое сопровождается образованием очагов коррозии.

При легировании чугуна алюминием в количестве 7,5 масс. % практически полностью исключается образование разветвленной графитной структуры (рис. 5, г) и появляются в большом количестве фазы, богатые алюминием, предотвращающие распространение очагов коррозионного разрушения вглубь металла.

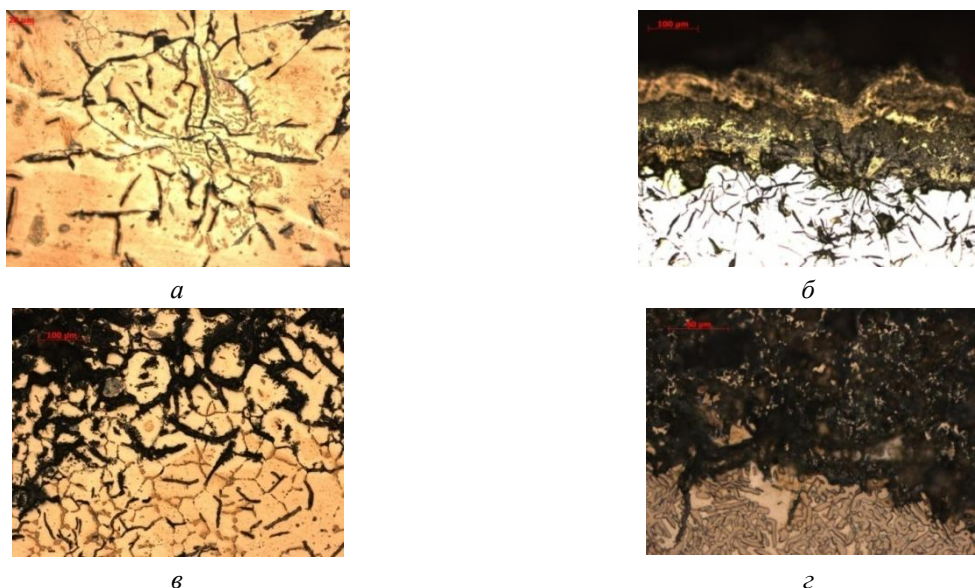


Рис. 5 – Микроструктура образцов, отобранных от секций ГСК после коррозионных испытаний:

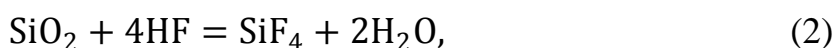
а-в – из чугуна, легированного 6 масс. % Al, ×200; г – 7,5 масс. % Al, ×500

***Исследование и разработка состава эмалей, стойких в газовой среде электролизера, и технологии их формирования на отливках непосредственно в процессе литья чугунных изделий***

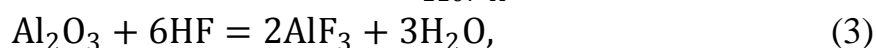
Легированный чугун обладает антикоррозионными свойствами, в частности, вследствие образования на его поверхности тугоплавкой и плотной оксидной пленки, которая препятствует доступу кислорода к поверхности металла. В связи с этим для защиты металла от газовой коррозии стали специально покрывать его поверхность стекловидными оксидными материалами – эмалями. Однако в алюминиевой промышленности нанесение покрытий для защиты секций ГСК от воздействия анодных газов не практикуется.

Поэтому одной из главных задач работы является обоснованный выбор материала и разработка нового способа формирования антикоррозионного эмалевого покрытия на рабочей поверхности чугунных секций газосборного колокола.

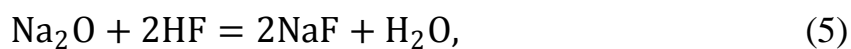
Основой большинства эмалей являются стекла, представляющие собой комбинации оксидов:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ . Для формирования защитных покрытий на поверхности секций ГСК следует использовать лишь те компоненты, которые являются химически инертными к воздействию анодных газов. В связи с этим определена вероятность взаимодействия основных компонентов эмалей с главным источником коррозии – фтороводородом по следующим реакциям:



$$\Delta G_{\text{T}}^0 = -105889 + 95,64\text{T}, \text{ Дж}, \Delta G_{1107 \text{ К}}^0 = 0,$$



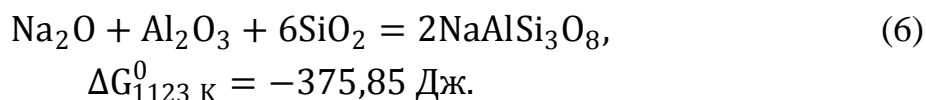
$$\Delta G_{\text{T}}^0 = -421653 + 379,5\text{T}, \text{ Дж}, \Delta G_{1111 \text{ К}}^0 = 0,$$



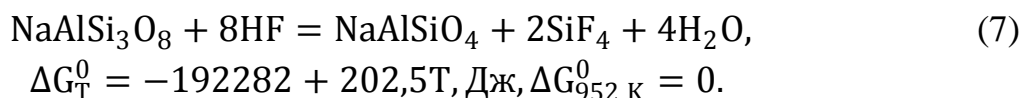
$$\Delta G_{\text{T}}^0 = -428709 + 133\text{T}, \text{ Дж}, \Delta G_{1100 \text{ К}}^0 = -282400 \text{ Дж}.$$

Приведенные уравнения температурной зависимости изменения стандартной энергии Гиббса реакций (2, 3, 5), свидетельствуют о том, что самым нестойким компонентом в составе известных эмалей в среде фтороводорода является оксид натрия. Так как  $\text{Na}_2\text{O}$  – обязательный элемент всех эмалей, их состав необходимо формировать так, чтобы оксид натрия был связан в устойчивое химическое соединение.

Таким соединением, на основе которого возможно получение стекловидного материала, как показано нами, является альбит, образующийся по реакции

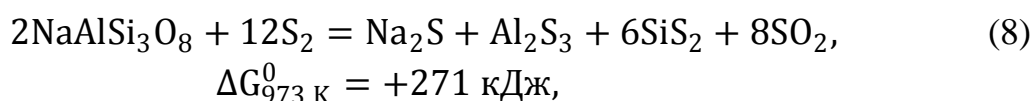


Оценим вероятность взаимодействия фтороводорода с альбитом по реакции



Приведенное значение  $\Delta G_{\text{T}}^0$  указывает на то, что антикоррозионные покрытия на основе альбита более устойчивы к воздействию фтороводорода, чем исходные оксиды, так как температура, которой отвечает нулевое значение  $\Delta G_{\text{T}}^0$  реакции (7) ниже соответствующих температур реакций (2, 3, 5) на  $50 \div 100 \text{ К}$ .

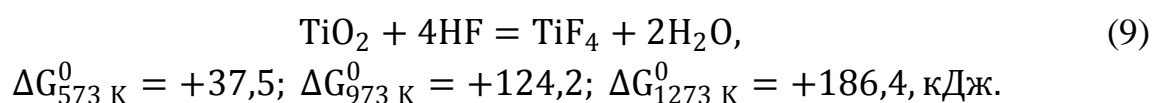
Согласно расчету значения  $\Delta G_{973 \text{ К}}^0$  реакции взаимодействия серы с альбитом



оксид натрия, входящий в состав альбита, реагировать с серой не будет. Иными словами, синтезируемая нами система проявляет химическую устойчивость к воздействию серы и сернистых газов.

Для формирования антикоррозионных покрытий на основе альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  предлагается использовать керамическую массу (табл. 1), состав которой рассчитан исходя из содержания компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в соединении и в исходных сырьевых материалах.

Показано, что для повышения устойчивости эмали можно добавлять в ее состав оксид титана. На это указывает величина изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{T}}^0$  реакции взаимодействия фтористого водорода с оксидом титана:



Приведенные численные значения  $\Delta G_T^0$  реакции (9) свидетельствуют о том, что  $TiO_2$  – один из самых стойких веществ в атмосфере фтороводорода.

Оксид титана, являясь поверхностно-активным веществом, оказывает не единственное положительное воздействие на расплав эмали: его добавление в систему приводит к возрастанию смачивания расплавом эмалевой массы поверхности твердого чугуна и, соответственно, к повышению адгезии материала покрытия к металлу. Экспериментально установлено, что угол смачивания поверхности чугуна расплавом исследуемой эмалевой массы при добавлении 10 масс. % оксида титана уменьшается от 110 до 70°. В качестве титаносодержащего сырья целесообразно использовать полупродукт титановой промышленности – титановый шлак, обладающий более низкой стоимостью, чем  $TiO_2$ .

Таблица 1

Составы керамических масс для формирования покрытия

Компоненты	Состав керамической массы, не содержащей $TiO_2$	Состав керамической массы, содержащей $TiO_2$
	Содержание, масс. %	Содержание, масс. %
Бой стекла ( $Na_2O + SiO_2 + Al_2O_3 + CaO + MgO$ )	69,5	62,3
Глинозем ( $Al_2O_3$ )	13	12,1
Оксид меди ( $Cu_2O$ )	1	0,85
Криолит ( $Na_3AlF_6$ ) либо фтористый натрий ( $NaF$ )	3	2,6
Кварцевый песок	9,5	8,4
Глина ((Na, Ca, K) (Al, Mg, Fe) $[(Si, Al)_4O_{10}]$ $(OH)_2 \cdot nH_2O$ )	4	3,75
Титановый шлак	-	10

### ***Разработка способа формирования покрытия на поверхности чугунных отливок***

Традиционно защитные эмалевые покрытия наносятся на тщательно подготовленную металлическую поверхность, очищенную от окалины, обезжиренную и т. п. Для подготовки поверхности и нанесения покрытия требуется специальное оборудование, что приводит к удорожанию изделия. Предлагается новый способ формирования антикоррозионных покрытий непосредственно в процессе литья чугунных изделий. Он заключается в том, что на поверхность литейной формы, предварительно покрытую противопопригарной графитовой краской, наносится слой керамической массы толщиной 4÷5 мм. Затем форма заполняется расплавом чугуна, например, СЧ 25 при температуре 1623 К. После заливки чугуна с течением времени керамический слой прогревается за счет теплопроводности от твердеющей

отливки до температуры плавления и при охлаждении превращается в компактное эмалевое покрытие. Формирование покрытия завершается в ходе охлаждения вследствие спекания.

По уравнению Фурье

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_{мп} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (10)$$

при граничных условиях, соответствующих эксперименту, были рассчитаны тепловые условия формирования эмалевого покрытия, позволившие интерпретировать механизм его образования.

Результаты расчетов в виде распределения температуры по сечению эмалевого покрытия при начальной температуре расплава чугуна, равной 1623 К, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение температуры по сечению эмалевого покрытия

Время после заливки, с	Расстояние от границы металл-покрытие, мм					
	0,1	0,2	0,3	1,0	2,0	3,0
1,0	1158	1066	972	500	94	20
3,0	1189	1147	1094	742	363	20
10,0	1217	1189	1162	975	724	33
60,0	1232	1217	1203	1110	976	903

Как следует из табл. 2, температура в объеме керамической массы в течение 10 с достигает значения температуры начала кристаллизации для чугуна на глубине 0,3 мм. Исходя из этого можно заключить, что возможно проникновение расплавленного чугуна в слой эмалевой массы до начала ее плавления на глубину приблизительно 0,3 мм. Проникновение расплава чугуна в объем покрытия подтверждено металлографическим анализом. Таким образом установлено, что создается промежуточный металлокерамический слой, обеспечивающий необходимую адгезионную прочность на границе эмали с отливкой.

Получены экспериментальные образцы с нанесенным защитным покрытием, на которых проведены исследования свойств материала покрытия и коррозионные испытания на действующем электролизере.

***Результаты исследования свойств и коррозионных испытаний литых изделий из чугуна с антикоррозионным покрытием***

По результатам дилатометрических измерений рассчитан коэффициент линейного расширения (ТКЛР) образцов эмали экспериментального состава, который составил  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . ТКЛР чугуна составляет  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Близость



данных величин свидетельствует о термомеханической совместимости материала покрытия и металла.

Измерена также теплопроводность материала покрытия в интервале температур от 700 до 1100 К, значения которой составили от 5,74 до 7,86 Вт/(м·К), что приблизительно в 10 раз меньше теплопроводности серого чугуна.

В литейном цехе ООО «Красноярский ремонтно-механический завод "Енисей"» были изготовлены чугунные образцы с защитным покрытием и подвергнуты коррозионным испытаниям на действующем электролизере ОАО «РУСАЛ Красноярский алюминиевый завод» в течение 30 сут. С поверхности исследуемых образцов были отобраны пробы для металлографического и рентгеновского спектрального анализов, результаты которых приведены на рис. 6 и в табл. 3.

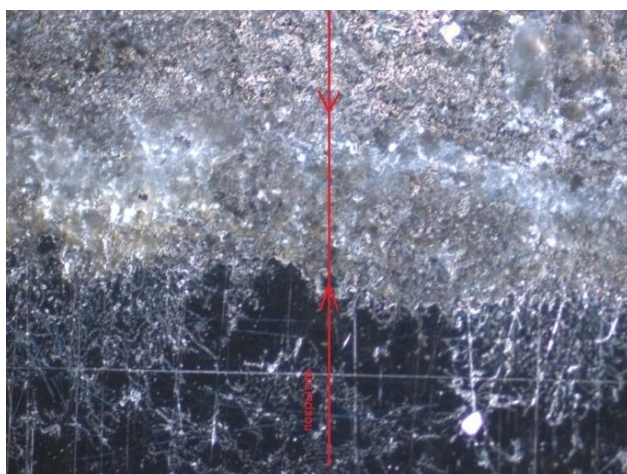


Рисунок 6 – Микрофотография поверхностного слоя секции ГСК и материала покрытия после испытаний

Таблица 3

Состав пробы с поверхности образца (в пересчете на оксиды)

Оксиды	Содержание, масс. %
CO <sub>2</sub>	25,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,56
Na <sub>2</sub> O	9,28
SO <sub>3</sub>	3,25
CaO	0,98
K <sub>2</sub> O	0,19
SiO <sub>2</sub>	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
F	44,05

Микрофотография демонстрирует наличие на поверхности металла остаточного слоя материала покрытия. Из табл. 3 следует, что в составе пробы отсутствует железо. Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно заключить, что в течение испытаний чугун под слоем защитного покрытия не подвергался коррозии.

***Влияние дисперсности исходных компонентов эмалевой массы на свойства защитного покрытия на поверхности чугунных отливок***

Исследованию подвергались керамические эмалевые массы, содержащие исходные сырьевые компоненты со средним размером частиц от ~ 100 до 10 мкм.

Методом РФА установлено, что после отжига в течение 40 мин при температуре 1173 К грубодисперсной керамической массы, состав которой

приведен в табл. 1, содержание альбита в ней составляет 35,0 масс. %. При использовании высокодисперсных исходных компонентов содержание альбита в отожженном образце достигает 60,0 масс. %.

Методом гидростатического взвешивания определена кажущаяся плотность полученных образцов. Для грубодисперсных образцов ее значение составляет 1,745 г/см<sup>3</sup>, для высокодисперсных – 1,972 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, под влиянием интенсивного измельчения плотность образцов увеличивается на 12÷13 %.

По результатам дифференциально-термического анализа образцов керамической массы с различной дисперсностью при нагревании до 1273 К качественно установлено снижение энергии активации реакций синтеза в течение формирования материала покрытия с уменьшением размера частиц.

Показано, что возрастание дисперсности исходных компонентов керамической массы оказывает влияние также на величину адгезии расплавленной эмали к поверхности отливки. Этот факт подтверждается расчетом работы адгезии по уравнению Дюпре–Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos \theta), \quad (11)$$

где  $\sigma_{\text{ж}}$  – поверхностное натяжение расплава эмали;  $\theta$  – краевой угол смачивания. Краевой угол смачивания определяли экспериментально методом лежащей капли.

Поверхностное натяжение расплава эмали определяли по уравнению Павлова–Попеля:

$$\sigma = \sigma_1 - 2000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i, \quad (12)$$

где  $\sigma_1$  – поверхностное натяжение растворителя (70 мол. % SiO<sub>2</sub>, 30 мол. % Na<sub>2</sub>O, что примерно соответствует содержанию SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O в эмалевой массе), равное 282 мДж/м<sup>2</sup>;  $F_i$  – параметр, характеризующий поверхностную активность компонента;  $x_i$  – мольная доля компонента;  $k$  – количество компонентов в системе.

По результатам проведенных экспериментов и расчетов выявлено резкое снижение  $\theta$  при температуре выше 1373 К для расплава эмали, приготовленного из высокодисперсной шихты, от ~ 110 до 58°, что соответствует увеличению работы адгезии более чем в 2 раза (от 260 до 590 мДж/м<sup>2</sup>).

## ВЫВОДЫ

1. На основе данных термодинамического анализа процессов образования газовой фазы под газосборным колоколом электролизера Содерберга установлено, что литые секции ГСК подвергаются воздействию кислорода, водяных паров и газообразных продуктов электролиза алюминия, таких, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NaAlF}_4$ , сернистого газа, а также паров  $\text{S}_2$ . Продукты коррозии, которыми являются соединения железа, поступают в электролит, а затем в алюминий.

2. Коррозия изделий из серого чугуна является следствием диффузионного переноса химически активной среды по границам зерен, в качестве которых могут выступать межфазные поверхности между пластинчатыми выделениями графита и металлической матрицей. Непосредственно на поверхности пластин графита и вблизи межфазной поверхности образуются очаги коррозионного разрушения и продукты коррозии. По результатам рентгеновского анализа установлено, что в их составе содержатся гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сульфиды железа в виде пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  и близкого ему по составу сульфида  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . Присутствует также фаза шпинельного типа – герцинит  $(\text{Al}_{1,781}\text{Fe}_{0,219})\text{O}_4$  и хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  – продукт распада тетрафторалюмината натрия.

3. На основании данных термодинамического анализа и кинетических исследований окисления чугуна, легированного различными добавками, в газовой среде, содержащей серу и продукты ее окисления, установлено, что повышенную стойкость к коррозии проявляют образцы, легированные алюминием ( $\sim 7,5\div 8,0$  масс. %). Скорость их коррозии на порядок меньше, чем у серого чугуна, что составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·ч). Близкие показатели имеет хромированная сталь X18H10T.

4. С использованием данных термодинамического анализа вероятности взаимодействия компонентов эмалей на базе оксида кремния с главными источниками коррозии в газовой среде электролизера, для чугунных секций газосборного колокола разработан состав антикоррозионного покрытия на основе альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , химически стойкого к воздействию анодных газов, содержащих кислород, фтороводород, пары серы и сернистые газы. Установлено, что добавление оксида титана повышает коррозионную стойкость покрытия и его адгезию к металлу.

5. Теоретически обоснован и разработан новый способ формирования покрытий непосредственно в процессе литья, включающий нанесение на поверхность литейной формы слоя эмалевой керамической массы с последующей заливкой чугуна. Предложенный способ защищен патентом.

6. По дилатометрическим данным рассчитан коэффициент линейного расширения материала покрытия, который составил  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . ТКЛР чугуна составляет  $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Близость данных величин свидетельствует о термомеханической совместимости материала покрытия и металла.

7. Изготовлены экспериментальные образцы с защитным покрытием, проведены их испытания, в ходе которых установлено, что использование защитных покрытий на основе альбита продлевает срок службы секций ГСК не менее чем на 25 %.

8. Выявлено влияние дисперсности исходных компонентов эмалевой массы на кинетику формирования и свойства защитного слоя на поверхности чугунных изделий. Установлено, что при снижении среднего размера частиц реагентов от 100 до 10 мкм содержание альбита в образцах, прошедших отжиг при температуре 1173 К в течение 40 мин, увеличивается с 35,0 до 60,0 масс. %, плотность при этом повышается на 12–13 %, возрастает также адгезия расплава эмалевой массы к поверхности отливки.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Шиманский, И. А. Использование защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости секций газосборного колокола электролизера Содерберга / И. А. Шиманский // Молодежь и наука: начало XXI века: сб. материалов Всеросс. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 ч. – Красноярск, 2009. – Ч. 7. С. 215–218.

2. Использование защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости секций газосборного колокола электролизера Содерберга / А. Ф. Шиманский, В. Г. Бабкин, И. А. Шиманский, А. М. Погодаев // Сб. докл. первого междунар. конгресса Цветные металлы Сибири: Красноярск, 2009. – С. 301–305.

3. Пат. 2405649 Российская Федерация, МПК В22С3/00. Способ получения отливки / А. Ф. Шиманский, В. Г. Бабкин, В. К. Фризоргер, А. С. Самойло, Е. С. Голоскин, И. А. Шиманский; патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – № 2009126504/02; заяв. 10.07.2009; опубл. 10.12.2010, бюл. № 34.

4. Влияние легирования алюминием на стойкость чугунных конструкций в условиях высокотемпературной газовой коррозии / А. Ф. Шиманский, В. С. Биронт, В. Г. Бабкин, А. М. Погодаев, А. С. Самойло, В. К. Фризоргер, Е. С. Голоскин, И. А. Шиманский // Сб. докл. второго междунар. конгресса Цветные металлы Сибири – 2010: – Красноярск, 2010. – С. 603–608.

5. Нанесение антикоррозионных покрытий на поверхность чугунных секций газосборного колокола / А. Ф. Шиманский, В. Г. Бабкин, А. М. Погодаев, В. К. Фризоргер, Е. С. Голоскин, И. А. Шиманский // Технология металлов. – 2011. – № 3. – С. 14–18.

6. Повышение качества коррозионностойких покрытий на поверхности чугунных секций газосборного колокола электролизера Содерберга / И. А. Шиманский, В. Г. Бабкин, В. К. Фризоргер, Е. С. Голоскин, А. С. Самойло // Сб. докл. третьего междунар. конгресса Цветные металлы Сибири – 2011: – Красноярск, 2011. – С. 514–520.

7. Влияние механоактивации исходных компонентов на формирование эмалевых коррозионностойких покрытий на поверхности чугунных изделий / И. А. Шиманский, В. Г. Бабкин, А. С. Самойло, А. Б. Набиулин // Журн. Сиб. федер. ун-та. – 2012. – № 1.

*Автор работы выражает глубокую благодарность доценту, канд. техн. наук А.М. Погодаеву и инженеру А.С. Самойло за помощь в проведении исследований.*