

Д 82-677

О. ВЕР

М. РОМАНОВ

В. СКОРЧЕЛЛЕТИ

А. ШУЛТИН

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ

ГОСМАШМЕТИЗДАТ

1933

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОВ

О. И. ВЕР, М. М. РОМАНОВ, В. В. СКОРЧЕЛЕТТИ и А. И. ШУЛТИН

ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ИНЖ. М. М. Романова

1305405



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ПО МАШИНОСТРОЕНИЮ,
МЕТАЛЛООБРАБОТКЕ И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
ЛЕНИНГРАД 1933 МОСКВА

ЛИСТА ЗАПИСИ

МЧ-10-5-4.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга включает в себе как часть имеющегося в настоящее время в литературе материала по химически стойким сплавам, так и, в главной своей части, — результаты работ Ленинградского института металлов в области химически стойких сплавов, вызванных все возрастающим интересом к вопросам химической стойкости сплавов со стороны предприятий химической промышленности, развивающейся у нас гигантскими темпами. Изложению литературного и экспериментального материала предшествует введение, где кратко затрагиваются теоретические основы растворения металлов. В дальнейшем излагаются результаты работ Института металлов в области кислотоупорных чугунов, содержащих незначительное количество легирующих присадок, коррозии сплавов в фосфорной кислоте и жароупорных сталей, содержащих алюминий.

В книге подробно не рассматриваются сплавы высоколегированные, каковыми являются например нержавеющие стали или нержавеющий высокохромистый чугун, свойства которых (особенно нержавеющих сталей) довольно полно освещены в специальной литературе (см. например книгу Д. М о н и п е н н и, «Нержавеющие железо и сталь»). Однако и приводимый материал может представлять известную ценность, так как применение низколегированных сплавов является в некоторых случаях рентабельным, а вопрос о коррозии сплавов в фосфорной кислоте очень мало освещен в литературе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	5
Глава I. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин. — Влияние олова и меди на химическую стойкость чугуна	12
Глава II. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин. — Влияние сурьмы и меди на химическую стойкость чугуна	53
Глава III. В. И. Наумов, В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин. — Стойкость некоторых сортов чугуна в серной кислоте	70
Глава IV. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин. — Химическая стойкость стали, легированной оловом и медью	81
Глава V. О. И. Вер и М. М. Романов. — Коррозия металлов и сплавов в фосфорной кислоте	104
Глава VI. О. И. Вер, В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин. — Сталь, высоколегированная алюминием	148
Заключение	183

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нашей химической промышленности создает большой спрос на материалы для постройки соответственной аппаратуры. Материалы, пригодные для этой цели, должны прежде всего обладать достаточной стойкостью, чтобы сопротивляться разъедающему действию различных химически активных сред. Такими материалами являются: керамика, стекло и различные металлические сплавы, именуемые «кислотоупорными», «щелочоупорными», «нержавеющими» и «жароупорными».

Керамические или стеклянные материалы обычно обладают очень высокой химической стойкостью, но малая механическая прочность и чувствительность к неравномерным нагревам сильно ограничивают их применение в области постройки аппаратуры для химической промышленности. Приходится обратить поэтому особое внимание на металлические сплавы, обладающие не столь высокой химической прочностью, как у керамики, но механическая прочность которых заставляет отдать им предпочтение. Наиболее распространенными в промышленности химически стойкими сплавами являются сплавы на железной основе, а именно химически стойкие стали и чугуны. Эти материалы можно разделить на две группы: 1) сплавы, обладающие очень высокой стойкостью, а в некоторых химически активных средах, практически вообще не разъедаемые, и 2) сплавы, хотя и более стойкие, чем обычное техническое железо, но обнаруживающие вполне заметное разрушение под действием химических агентов.

К первой группе относятся стали, обычно высоко легированные, имеющие в идеальном случае вполне однородную структуру. Примером таких сталей может служить крупновская «Nirosta» (V2A), получившая мировую известность благодаря своей превосходной стойкости против азотной кислоты и атмосферной коррозии. Такого типа стали, высоколегированные хромом (до 20%) и никелем (до 10%), разумеется дороги, что препятствует их широкому распространению.

Ко второй группе надо отнести стали низколегированные, вроде медистой стали (до 1% Cu), обладающей повышенной сопротивляемостью относительно атмосферной коррозии, а также различные химически стойкие чугуны.

Стойкость сплавов второй группы достигается введением легирующих присадок в небольших количествах (1—3%) или соответствующим пропорционированием обычных примесей технического железа. Сплавы этой группы разумеется менее стойки, но зато они значительно дешевле. Во многих случаях оказывается достаточным хотя бы несколько повысить стойкость того или иного сорта технического железа, чтобы сделать уже рентабельным применение этого сорта в промышленности.

Это относится к тем случаям, когда имеется в виду удлинение срока службы аппаратуры, но где нет оснований опасаться загрязнения разъедающей среды железом.

Технологические свойства серого чугуна, легкость получения из него фасонной отливки и широчайшая распространенность этого производства обеспечивают химически стойкому чугуну применение в химической промышленности.

Учитывая все сказанное, Ленинградский институт металлов включил в пятилетний план своих работ исследование влияния различных легирующих элементов на химическую стойкость чугунов. Особое внимание при этом должно быть обращено на возможность обработки получаемых сортов чугуна снятием стружки, а также на сравнительную простоту их изготовления.

Результаты этих работ, касающиеся исследования химической прочности чугунов, легированных оловом и медью, и чугунов, легированных сурьмой и медью, составляют содержание I и II главы настоящей книги. Так как химическая стойкость чугунов, идущих для изготовления сернокислотных насосов, имеет чрезвычайно большое значение и подбор надлежащего состава чугуна является очень важным для промышленности, в Институте металлов совместно с Гипроазотмашем в 1931 г. была поставлена работа по изучению химической стойкости различных легированных чугунов, применяемых для сернокислотных насосов. Результаты этой работы излагаются в главе III. Исследование химической стойкости чугунов, легированных оловом и медью, показало, что такие чугуны обладают сопротивляемостью действию кислоты, особенно серной 10% крепости.

Поскольку серый чугун в силу своей неоднородности является материалом химически мало стойким, подвергающимся значительным разрушениям при действии на него химически активных агентов, постольку представлялось интересным произвести исследование влияния оловомедистой лигатуры на мягкую сталь, которая химически более устойчива, чем чугун. Можно было ожидать, что благотворное действие этой лигатуры проявится и в этом случае, но абсолютные цифры, характеризующие стойкость стали, окажутся выше чем для чугуна, т. е. в данном случае будет получен материал, обладающий более значительной химической стойкостью. Результаты исследования химической стойкости стали, легированной оловом и медью, приводятся в главе IV.

В настоящее время актуальное значение имеет вопрос о коррозии металлов и сплавов в фосфорной кислоте. Этот вопрос, сравнительно мало освещенный в литературе, особенно в части, касающейся действия фосфорной кислоты высоких концентраций при температурах кипения, для нас имеет еще большее значение ввиду постановки новых производств по получению фосфорнокислых удобрений. В Институте металлов было выполнено исследование по изучению действия фосфорной кислоты на металлы и сплавы, по заданию Московского института удобрений им. Самойлова, в связи с осуществлением новых производств по получению фосфорной кислоты и фосфорнокислых удобрений. Результаты этой работы изложены в главе V.

Современная техника нуждается в металлах и сплавах, сопротивляющихся действию высоких температур. Подавляющее число жароупорных сплавов на железной основе содержит большое количество

хрома, присутствие которого и определяет стойкость при высоких температурах.

Довольно часто применяются жароупорные стали с повышенным содержанием кремния. Все так называемые «неблагородные» металлы можно разделить на две группы сообразно с их поведением при высокой температуре: 1) металлы, дающие плотную пленку окислов, и 2) металлы, дающие пористую пленку окислов.

Для первой группы имеет место неравенство:

$$\frac{Wd}{wD} > 1,$$

для второй — наоборот:

$$\frac{Wd}{wD} < 1,$$

где W — молекулярный вес окисла; w — атомный вес металла; D — плотность окисла и d — плотность металла.

К первой группе относятся такие металлы, как алюминий, кадмий, хром, медь, железо, свинец, марганец, никель, кремний, олово, вольфрам, цинк и циркон; ко второй — барий, кальций, стронций, магний, литий, натрий и калий. Степень разрушения металлов, входящих в первую группу, под влиянием окисления при повышении температуры зависит в значительной степени от растворимости кислорода в образовавшейся пленке окисла и от скорости диффузии его от наружных слоев к внутренним. Пиллинг и Бедвортс¹ указывают, что для некоторых металлов (они исследовали железо, никель и медь) диффузия кислорода при данной температуре совершается по параболическому закону, т. е. может быть выражена равенством:

$$w^2 = kt,$$

где w — количество кислорода; t — время; k — коэффициент пропорциональности.

Для алюминия (и отчасти кадмия) наблюдается отступление от указанного закона. Окисление этих металлов распадается на две стадии: в течение первых 6 — 7 час. образуется тонкая пленка окисла (Al_2O_3), приблизительно $0,1 \text{ мг/см}^2$, после чего окисление прекращается. В дальнейшем иногда замечается даже уменьшение первоначально имевшего место привеса.

Связывая эту особенность окиси алюминия с жаростойкостью алитированных изделий, можно прийти к выводу, что сталь, легированная алюминием, должна хорошо сопротивляться окислению при высоких температурах.

Однако до сих пор в литературе не имеется достаточно полных исследований химической стойкости алюминиевой стали, и этот интересный вопрос оставался без должного освещения. Поставленная в Институте металлов работа по исследованию стали, легированной алюминием, пополняет этот пробел. Результаты этой работы излагаются в главе VI.

Логика создания химически устойчивых сплавов опирается на теоретическое представление о течении коррозионного процесса. Без знания

¹ N. B. Pilling и R. E. Bedworth, Окисление металлов на воздухе при высокой температуре, J. Inst. of Met. 29, 529, 1923.

основ теории коррозии всякая работа по исследованию или созданию химически стойких сплавов будет беспочвенной и почти наверное обреченной на неудачу. Поэтому для правильной, по возможности, постановки вопроса и для сознательной оценки получаемых в процессе исследования экспериментальных результатов знание физико-химических основ коррозии необходимо.

Проблема химической прочности технических металлов есть проблема понижения химической активности их, т. е. тенденции к переходу в более устойчивое ионное состояние.

Химические превращения, претерпеваемые металлом при взаимодействии его с тем или иным химическим агентом, являются процессами в высшей степени сложными, и сущность их составляет предмет многих теорий, пытающихся объяснить причину и ход этих превращений.

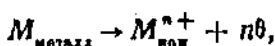
Хотя нашей задачей не является полное изложение физико-химической сущности процессов растворения металлов, мы все же, прежде чем перейти к вопросам химической стойкости различных сплавов, считаем необходимым хотя бы вкратце коснуться основных положений теории, чтобы установить причинную связь получаемых экспериментальных результатов с отдельными факторами процесса.

Теорией, объединившей значительный экспериментальный материал, как имевшийся к моменту ее возникновения, так и накопившийся позднее, является электрохимическая теория, основанная на учении Нернста об упругости растворения и общей теории гальванического элемента.

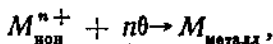
По осмотической теории Нернста всякий элемент при погружении в жидкость стремится перейти в раствор в виде заряженных ионов. Это стремление перейти в раствор является величиной, зависящей от природы элемента — в частности металла — и называется упругостью растворения.

Фактором, противодействующим упругости растворения, является осмотическое давление находящихся в растворе ионов.

При сопоставлении обоих этих факторов становятся мыслимыми следующие соотношения: $P > p$; $P < p$ и $P = p$, где P — упругость растворения, а p — осмотическое давление. Очевидно, что в первом случае имеется переход металла в раствор:



во втором — осаждение металла из раствора на погруженном в него электроде:



и наконец третий случай определяет состояние равновесия, когда нет ни растворения ни осаждения. При этих процессах электролит и электрод будут заряжаться противоположными по знаку зарядами. Пользуясь термодинамическим методом, т. е. применяя уравнение изотермы для данного процесса, можно подсчитать величину работы A , выраженной в единицах электрической энергии при переходе в раствор 1 грамм-иона:

$$A = EnF = RT \ln \frac{P}{p},$$

где: E — потенциал; n — валентность металла; F — число Фарадея (96 540 кулонов); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; P — упругость растворения; p — осмотическое давление ионов.

Однако в только-что описанных условиях процесс не пойдет далеко. Равновесие будет установлено электростатическим взаимодействием заряженного металла (электрода) и его ионами, находящимися в растворе, раньше чем будут получены измеримые изменения как в величине электрического заряда, так и в концентрации ионов во всем растворе.

Электростатическое взаимодействие создает двойной электрический слой — своего рода конденсатор [для случая первого (—) на электроде и (+) в электролите] — и благодаря такому неравномерному распределению ионов осмотическое давление их в пограничном слое достигнет величины, необходимой для уравнивания упругости растворения. Процессы в описанных условиях очень быстро остановятся.

Однако если этот процесс будет протекать при наличии гальванической пары, т. е. другого металла, электрически замкнутого с первым (металлический или вообще проводящий контакт), то один из этих металлов становится анодом и переходит в раствор, а другой — катодом, на котором выделяется водород. Равновесия статического порядка здесь нет, так как заряды двойного электрического слоя могут непрерывно разряжаться, и следовательно металл-анод может непрерывно переходить в раствор. Электродвижущая сила такого элемента определяется разностью потенциалов обоих электродов, т. е. она равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right),$$

где P_1 и P_2 соответствуют упругостям растворения первого и второго электродов, а p_1 и p_2 — осмотические давления ионов веществ, составляющих электроды.

Практически совершенно однородных в физико-химическом смысле тел не существует. Отдельные компоненты структуры уже представляют гальванические пары, замкнутые «накоротко» через основную массу металла.

Наибольшей физико-химической однородности можно ожидать только у единичных кристаллов, тогда как в обычном металле причин для образования некоторой разности потенциалов очень много, так как кроме химической разницы здесь имеет серьезное значение и физическое состояние (например местный наклеп, состояние поверхности и т. п.).

Итак обычные технические металлы-сплавы представляют собой комплекс отдельных гальванических пар — местных элементов, «накоротко» замкнутых. Особенно богат такими местными элементами серый чугун, что в частности и обуславливает его низкую химическую прочность.

Для установления основных направлений, по которым нужно идти для достижения большей химической прочности технических сплавов, особенно сталей и чугунов, необходимо теперь остановиться на факторах, влияющих на нее.

Количество вещества, переходящее в единицу времени в раствор, при электрохимическом процессе пропорционально силе тока местного элемента и следовательно его электродвижущей силе. Очевидно минимум будет соответствовать идеальной однородности вещества, а при наличии

двух резко разнящихся по потенциалу компонентов структуры неизбежно интенсивное растворение.

Первым выводом из сказанного является необходимость, при желании повысить химическую прочность металла, стремиться к возможно большей его физико-химической однородности либо по крайней мере к возможно большему сближению потенциалов отдельных составляющих структуры.

Другим фактором, сильно сказывающимся на растворимости, является «перенапряжение», необходимое для выделения водорода. Водород в виде ионов, устремляющийся во время процесса на катод, в зависимости от вещества этого катода требует для своего выделения различного перенапряжения, и ясно, что чем выше это перенапряжение, тем меньше становится проходящий ток, и при некоторых условиях он может прекратиться совершенно. Для возможности протекания тока в местном элементе требуется, чтобы потенциал растворения металла (e_m) был больше суммы: электродвижущая сила, необходимая для выделения водорода из соответствующего раствора на платине, плюс перенапряжение водорода на веществе катода, т. е. $e_m > e_u + e$.

По данным П а л ь м е р а (Palmer)¹ количество водорода, выделяющееся на катоде, может быть подсчитано по следующей формуле:

$$\rho = f \frac{x}{c} (\pi_1 - \pi_2) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2 c_2^n},$$

где ρ — количество водорода в 1 см³, выделяемое в 1 мин.; f — количество водорода в 1 см³, выделяемое в 1 мин. 1 ампером; c — электролитическая емкость; x — электропроводность раствора; π_1 — э. д. с. благородного металла; π_2 — э. д. с. перенапряжения водорода на катоде местного элемента; n — валентность анодного металла; c_1 — концентрация ионов водорода, отвечающая потенциалу π_1 ; c_2 — концентрация ионов водорода, отвечающая потенциалу π_2 .

Если обратиться к серым чугунам, представляющим собою конгломераты металла и графита, где при процессе коррозии графит является катодом, то перенапряжение водорода на графите оказывается весьма существенным фактором. По данным Т и л я и Б р е й н и н г а (Thiel и Breuning),² а затем Т и л я и Э к е л я³ это перенапряжение достигает величины + 0,355 V, хотя по данным П а л ь м е р а здесь имеется недонапряжение — 0,02 V. Считая перенапряжение положительным и в естественных условиях не столь большим, можно все-таки оценить «каталитическое» действие этого фактора. Повышая последний, очевидно можно повысить химическую стойкость металла.

Следующим весьма важным фактором является пассивирование. В известных условиях и у некоторых металлов появляется инертность к растворению или вообще к химическим превращениям, могущим протекать у них в нормальном состоянии.

Примером пассивного отношения к химически активным агентам могут служить алюминий, хром и др., которые, покрываясь тончайшей механически прочной пленкой окислов, оказываются изолированными от действующей среды. Из технических сплавов, весьма пассивных в рас-

¹ Prof. Kröhnke, Prof. Maass, Dr. Beck, Die Korrosion, Leipzig - 1929.

² Piwowarsky, Hochwertiger Grauguss, гл. 7, 1929.

³ Thiel и Eckel, ZS. f. Elektrochem. u. ang. phys. Chem. 33, 370, 1927.

творах, можно указать высокохромоникелевые сплавы типа стали V2A и кремнистые — типа термисилид.

Из теорий, объясняющих явление пассивности, наибольшее признание имеет теория пленки окислов.

Перечисленные факторы могут считаться главенствующими в определении поведения самого металла-сплава в электролите, но они не охватывают всего процесса в целом и тем самым не определяют окончательного результата во всех частных случаях, так как совершенно не учитывают внешних условий.

Примером таких внешних по отношению к металлу условий может служить: химическая индивидуальность жидкости, электропроводность ее, температура процесса, возникновение диффузионной поляризации, растворимость образующихся солей, перемешивание жидкости, наличие растворенного в жидкости кислорода, его распределение, присутствие других солей, коллоидов, гидратация ионов, наличие деполяризаторов и т. д. Таким образом все изложенное является лишь схемой, дающей общие представления о течении коррозионного процесса, но приведенные формулы еще не дают возможности так сказать математически интерпретировать поведение металла в агрессивной среде, подставляя в них соответственные числовые значения отдельных величин.

ГЛАВА I

ВЛИЯНИЕ ОЛОВА И МЕДИ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ЧУГУНА

В. В. Скорчеллетти и А. И. Шуштин

Повышение химической прочности литейных чугунов достигается двумя путями: прибавкой легирующих элементов — чаще всего в небольших количествах — или соответственным пропорционированием обычных примесей. Чугуны, приготовленные по одному из этих двух способов, называются «кислотоупорными» или «щелочноупорными».

Однако определение «кислотоупорный» в применении к чугуну характеризует совершенно иное количественное соотношение, чем в применении его к стали. В то время как существуют сорта стали, обладающие весьма большой химической прочностью, в некоторых кислотах практически вообще не разрушающиеся, «кислотоупорные» чугуны никогда такой прочности не обнаруживают. При сравнении простой не «кислотоупорной» стали со сталью «кислотоупорной» можно говорить о падении разьедаемости до незначительных величин. При сравнении же стойкости обычных литейных чугунов с чугунами «кислотоупорными» приходится иметь дело с двумя цифрами, из которых меньшая, т. е. соответствующая «кислотоупорному» чугуну, все же по абсолютному значению довольно велика.

Влияние количества и формы выделений графита

Бауер и Ветцель¹ нашли, что действие кислоты на чугун распространяется от листочков графита постепенно во все стороны. Таким образом выделения графита являются теми центрами, вокруг которых начинается разрушение материала.

Бауер² полагает, что крупные выделения графита сильнее впитывают кислоту, в силу капиллярности, чем мелкие выделения, и поэтому понижают химическую стойкость чугуна.

Гаазе³ путем рассуждения приходит к выводу, что графит, будучи сам по себе совершенно кислотоупорным, попросту разрыхляет структуру и этим облегчает кислоте доступ к поверхности металла. Экспериментально им было установлено, что с понижением количества графита, вообще говоря, кислотостойкость чугуна возрастает. Из этих двух положений Гаазе делает вывод, что кислотоупорный чугун

¹ Бауер и Wetzel, Mitt. Materialprüf. 34, 11 — 40, 1916.

² Bauer, VDI Nachr. 21, 12, 1927.

³ Haase, St. u. Eis. 47, 2112 — 2117, 1927.

должен быть не слишком графитистым и в то же время выделения графита должны быть по возможности более мелкими, не разрыхляющими структуры.

Кетцшке и Пивоварский¹ нашли, что характер выделений графита, поскольку он может меняться в зависимости от различных температур перегрева чугуна и от различных скоростей его охлаждения, не оказывает существенного влияния на стойкость чугуна в кислотах или в водных растворах солей.

Барденгойер и Цейен² для получения различных выделений графита пользовались отливкой чугуна в сырой песок, а также в сухие, холодные и подогретые песчаные формы и в кокили с последующим часовым отжигом при 850°. Результат их работы противоречит данным предыдущих авторов, но вполне согласуется с электрохимической теорией процессов разъедания металлов.

Исследование показало, что чем крупнее выделения графита, тем выше стойкость чугуна. В большинстве опытов оказалось, что выделения графита в форме мелко раздробленного углерода отжига дают пониженную химическую прочность. Вообще говоря заметна ясная тенденция к повышению стойкости чугуна с укрупнением выделений графита. Каким способом получен при этом графит данной формы (при помощи регулирования температуры заливки, быстроты охлаждения отливки или ее отжига), — безразлично: на результаты испытаний это обстоятельство не влияет. Некоторые отклонения от указанных закономерностей были наблюдаемы лишь при испытании в азотной кислоте. Образцы, механически не обработанные, т. е. покрытые литейной корочкой, обнаруживают подобную же зависимость между формой выделений графита и химической стойкостью.

Перечисленными работами далеко не исчерпывается вся литература, посвященная вопросу влияния количества и формы выделений графита на химическую прочность чугунов. Мы приводим лишь некоторые характерные суждения различных исследователей этого вопроса, к которому в дальнейшем нам придется еще вернуться.

Влияние кремния

Фрэнд и Маршалл (Friend и Marshal)³ не обнаружили заметного влияния содержания кремния от 1,2% до 2,3% при коррозии чугунов в кислотах и в нейтральных средах, поскольку содержание графита и связанного углерода остается приблизительно постоянным.

Жиранд (Girand)⁴ нашел, что на стойкость чугуна в растворе хлористого натрия (с продуванием воздуха и без него) изменение содержания кремния от 1,6% до 3,25% не оказывает заметного влияния.

Гаазе⁴ указывает на падение кислотостойкости чугуна при возрастании содержания кремния от 1% до 4 — 6%. Лишь выше этого предела кислотостойкость начинает сильно возрастать, достигая очень больших величин у высококремнистых сплавов.

¹ Kaetzschke и Piwowarsky, Arch. f. d. Eisenhütt. 1, 333, 1928.

² Bardenheuer и Zeyen, Mitt. K.-W. Inst. Eisenforsch. 11, 1929.

³ Piwowarsky, Hochwertiger Grauguss, гл. 7: «Die Korrosion des Gusseisens», 1929.

⁴ Loc. cit.

Кетцшке и Пивоварский пришли к подобному же выводу; для чугуна, содержащего 2,8—3,0% общего углерода, при возрастании количества кремния до 1,5% (для соляной кислоты) и до 3,0% (для уксусной кислоты), разьедаемость в кислотах возрастает. Лишь при значительно больших содержаниях кремния достигается известный минимум растворимости.

Влияние марганца

Гейн и Бауер (Heun и Bauer)² нашли, что стойкость чугуна в воде возрастает с повышением содержания марганца от 0,5% до 0,7%, после чего замечается некоторое снижение стойкости, однако не резко выраженное.

Гаазе³ получил подобный же результат и для коррозии в кислотах. Максимум химической прочности он полагает при содержании марганца 0,75%. При дальнейшем же увеличении последнего кислото-стойкость падает. Однако данные Гаазе, нанесенные на диаграмму, дают возможность иначе трактовать полученные результаты. Можно предполагать просто падение разьедаемости с повышением содержания марганца.

Влияние фосфора и серы

Гейн и Бауер,⁴ а также Гаазе⁵ установили, что повышение содержания фосфора от 0,071% до 3,38% повышает стойкость чугунов в воде и при увеличении от 0,135% до 1,60% — в кислотах. Однако вредное влияние фосфора на механические свойства и легкая разрушаемость фосфористых чугунов при высоких температурах заставляют избегать слишком высокого содержания фосфора.

Лау (Law)⁶ указывает на вредное влияние сульфидных включений в чугуне, так как последние образуют добавочные гальванические пары: сульфид — металл.

Гаазе нашел, что при повышении содержания серы кислотоупорность чугуна сначала незначительно (при 0,07% S), а затем резко падает.

Влияние никеля

Бауер и Пивоварский⁷ установили, что прибавка 1% Ni повышает стойкость чугуна на 20% в однопроцентном растворе серной кислоты. Дальнейшая же прибавка никеля производит уже отрицательное действие. Френд⁸ объясняет это отсеривающим влиянием никеля.

Кетцшке и Пивоварский нашли, что при коррозии чугуна в водных растворах солей слабое влияние никеля начинает ска-

¹ Loc. cit.

² Friend, Carnegie Schol. Mem. 11, 1922.

³ Loc. cit.

⁴ Loc. cit.

⁵ Loc. cit.

⁶ Loc. cit.

⁷ Piwowsky, Hochwertiger Grauguss, гл. 7, 1929.

⁸ Bauer и Piwowsky, St. u. Eis. 40, 1300, 1920.

⁹ Friend, Carnegie Schol. Mem. 11, 1922.

зываться лишь при введении его свыше 3%. Вообще же существенно заметное влияние добавки никеля не обнаруживается даже при введении его до 6%.

В $\frac{1}{8}$ N растворе уксусной кислоты благотворное влияние никеля сказывается очень ясно. Однако малоникелистые чугуны (около 1% Ni) обнаруживали большую разьедаемость, чем нелегированные вовсе.

Стойкость чугуна в щелочах заметно повышается от прибавки никеля.

На более сильное влияние никеля указывает Г а з е. Из его опытов следует, что чугун, содержащий 0,85% Ni, уже на 50% более стоек, чем нелегированный.

Влияние хрома, хромида и никеля

К е т ц ш к е и П и в о в а р с к и й нашли, что чугун, содержащий около 1% Cr, примерно в 4 раза более стоек в соляной и уксусной кислотах, чем нелегированный. Но против коррозии в водных растворах солей такой чугун повышенной стойкостью не обладает. Чугун, содержащий 0,5% Cr и 2,5% Ni, хотя имеет повышенную стойкость, но менее кислотоупорен, чем просто хромистый.

Влияние кобальта

Как указывают Б а у е р и П и в о в а р с к и й,¹ прибавка к чугуну 2% Co понижает его разьедаемость в 20% серной кислоте примерно на 25%. В противоположность никелю кобальт препятствует образованию графита.

Влияние меди

П. Б. М и х а й л о в - М и х е е в¹ исследовал свойства медистых чугунов и пришел на основании своих опытов к следующим выводам.

1. Добавка меди в количествах от 0,5% до 1,7% значительно повышает сопротивляемость серых чугунов с разными содержаниями кремния и марганца разьедающему действию серной и соляной кислот и заметно повышает эту сопротивляемость в отношении уксусной кислоты и растворов поваренной соли (в последнем случае при наличии соприкосновения с бронзой).

2. Та же добавка меди не оказывает заметного влияния на химическую стойкость серых чугунов в отношении растворов поваренной соли, щелочей, азотной кислоты и воды.

К е т ц ш к е и П и в о в а р с к и й нашли повышение стойкости чугуна, содержащего около 1% Cu, в $\frac{1}{10}$ N растворе хлористого натрия и понижение стойкости в растворе сернистого аммония.

Совместная добавка хрома и меди особых преимуществ не дает.

Чугун, содержащий около 0,3—0,4% Cu, отличается несколько повышенной стойкостью против действия атмосфер.

¹ Loc. cit.

² Вестник металлопромышленности, № 9 — 10, 1926.

Кетцшке и Пивоварский нашли, что прибавка 0,05% Ti не влияет заметно на стойкость чугуна в кислотах и водных растворах солей.

Вышеприведенный краткий обзор литературных данных по вопросу о влиянии легировки на химическую прочность чугунов позволяет уже наметить некоторые масштабы, пользуясь которыми можно составить суждение о требованиях, могущих быть предъявленными к «кислотоупорным» чугунам.

Гаазе на основании своих опытов рекомендует следующий состав «кислотоупорного» чугуна: C = 3,3 — 3,5%; Si = 1,3 — 1,4%; Mn = 0,75%; P — не выше 0,2 — 0,3%; S — возможно меньше; желательна добавка 0,3 — 0,5% Ni.

Не останавливаясь на методике испытаний химической прочности, имеющей огромное значение для сравнения тех или иных данных, можно принять, что даже наиболее сильно влияющие легирующие элементы, как например хром, повышают стойкость чугуна не более, чем в 4 — 6 раз.

Если же принять во внимание весьма сильную разъедаемость чугунов кислотами, то станет очевидным, что даже специально легированные кислотоупорные чугуны должны обнаруживать заметное разрушение под действием кислот.

Все присадки, вводимые в чугун, можно разделить на две группы соответственно их влиянию на состояние углерода в чугуне: 1) присадки, способствующие удержанию углерода в связанном состоянии, и 2) присадки, разрушающие карбид железа и выталкивающие углерод, заставляя его выделяться в виде графита. Введение значительных количеств легирующих примесей, к какой бы группе они ни принадлежали, влечет за собою уничтожение литейного чугуна как материала и создание новых сплавов, уже не могущих быть названными литейным чугуном. Если присадка способствует образованию карбидов, то при введении ее в значительных количествах получается белый чугун, в силу своей твердости и хрупкости для целей машиностроения не пригодный. Подобное наблюдается например при введении хрома свыше 1 — 2%.

Если же присадка разрушает карбиды и способствует выделению графита, то при введении ее в значительных количествах образуется сплав, пересыщенный углеродом; графит выделяется в виде спели, и в конечном итоге, после отвердевания, получается сплав с содержанием углерода ниже той границы, которая определяет область чугунов. Примером такого случая может служить весьма стойкий против действия кислот высококремнистый сплав железа. Промышленные сорта этого сплава — немецкий Thermisilid, английский Ironac и американский Duriron — содержат 12 — 16% Si и до 0,8 — 1,0% C. Совершенно очевидно, что ни по своему составу, ни по структуре, представляющей собою в основном твердый раствор кремния в α -железе, ни по физическим свойствам — очень высокая твердость и хрупкость — сплав этот не может быть отнесен к группе чугунов. К сожалению такая ошибка делается довольно часто, и приходится слышать о кислотоупорном чугуне типа Thermisilid. Здесь уместнее было бы говорить о ферросилиции или вернее о специальном сплаве на железной основе.

Таким образом сама природа литейных чугунов не позволяет прибегать к введению большого количества легирующих присадок. Но до тех пор, пока сплав остается в области литейных чугунов, — т. е. имеет структуру основной массы металла, сложенную из феррита, перлита и, может быть, в небольших количествах свободного цементита, разорванную выделениями графита, — химическая прочность такого сплава, как правило, не может быть высока.

Неоднородность структуры, представляющей собою смесь металла и графита, при соприкосновении с химически активными средами — например растворами кислот — вызывает возникновение огромного количества гальванических пар (графит—металл), являющихся генераторами тока, интенсивно ведущего растворение металла.

Учитывая все сказанное выше, можно прийти к следующим выводам.

1. Литейный чугун, структура которого состоит из феррита, перлита, изредка — свободного цементита в небольших количествах и графита, вообще говоря в силу своей неоднородности не может обладать высокой стойкостью относительно химически активных сред.

2. Применявшаяся до сих пор специальная легировка чугуна хромом, никелем, хромом и никелем, медью, титаном, кобальтом (при условии сохранения типичной для литейного чугуна структуры) не повышает значительно химической прочности чугуна.

3. Вариацией количества графита, общего углерода, кремния, марганца, фосфора и серы можно добиться некоторого повышения химической стойкости чугуна.

4. Все кислотоупорные чугуны обнаруживают все же значительную разъедаемость в кислотах.

Таким образом литейный чугун в качестве кислотоупорного материала по самой природе своей весьма несовершенен. Однако дешевизна чугуна и легкость получения из него литых изделий заставляют все же продолжать поиски тех способов, которые могли бы дать дальнейшее повышение химической стойкости чугунов, не вызывая разумеется значительного удорожания последних.

Основываясь на электрохимической теории коррозии,¹ можно вывести заключение, что к легированию целесообразно прибегать в следующих случаях:

1) когда легирующая присадка имеет более благородный потенциал и дает с основной массой металла твердый раствор или образует нацело химическое соединение с ним;

2) когда легирующая присадка, окисляясь, может давать на поверхности металла сплошную пленку, химически прочную в отношении того или иного агента;

3) если обратиться специально к чугунам, то легирование может оказаться полезным, когда легатура мешает свободному выделению графита; граница легирования в последнем случае определяется требованиями обрабатываемости на станках обычными режущими инструментами.

Для легировки чугуна медь и олово прежде всего были выбраны по следующим соображениям. Медь по сравнению с железом является

¹ W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1926; U. Evans, The Corrosion of Metals, London 1927; Thiel и Eckel ZS. f. Elektrochem. u. ang. phys. Chem. 33, 370, 1927.

более благородным элементом. Потенциалы этих металлов в нормальных растворах их солей соответственно равны $+0,3469\text{ V}$ и $-0,34\text{ V}$,¹ и следовательно можно ожидать некоторого повышения потенциала у твердого раствора меди с железом. Существует правда убеждение, что медь способствует выделению графита; но, как нам кажется (что и подтвердилось нашими опытами), это действие выражено крайне слабо. Кроме изложенного, медь также представляет большой интерес вследствие общего внимания к медистым чугунам как в отношении их механических свойств, так и химической прочности.

Что касается введения олова, то здесь обнадёживающим является его более благородный потенциал ($-0,146\text{ V}$), а также отбеливающая способность.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЯ

Нами было исследовано влияние присадки олова, меди, а также совместно олова и меди на химическую прочность чугуна.

Плавки производились в криптольной печи в графитовых тиглях, внутренняя поверхность которых обмазывалась смесью 2 части корунда и 1 часть каолина.

Шихта составлялась из белого шведского чугуна ($\text{C} = 4,15\%$; $\text{Si} = 0,15\%$; $\text{Mn} = 0,28\%$; $\text{P} = 0,020\%$ и $\text{S} = 0,019\%$) и серого синтетического, изготовленного в дуговой электропечи ($\text{C} = 3,15\%$; $\text{Si} = 2,07\%$; $\text{Mn} = 0,31\%$; $\text{P} = 0,045\%$ и $\text{S} = 0,028\%$). Для регулировки содержания марганца и кремния прибавлялись ферросилиций и ферромарганец.

Шихтовка велась с таким расчетом, чтобы конечный продукт имел состав: $\text{C} \cong 3,5\%$; $\text{Si} \cong 1,5\%$; $\text{Mn} \cong 0,5\%$, т. е. состав, близкий к наиболее кислотоупорному чугуну по данным Гаазе.

Вес плавки — около 2,5 кг.

Легирующие металлы, влияние которых изучалось, вводились в расплавленный чугун, будучи прикрепленными к железной проволоке, что давало возможность быстро погрузить их ниже уровня металла и тем самым по возможности уменьшить угар.

Опыт показал, что применение шлаковой покрывки в условиях плавки чугуна в криптольной печи не дает никаких преимуществ в смысле уменьшения угара кремния, марганца и углерода. Поэтому плавки велись без шлака.

Температура металла в конце плавки держалась $\sim 1350^\circ$. Измерение производилось оптическим пирометром Гольборн-Курльбаум.

Из расплавленного металла в сухую песчаную форму отливалось 6 брусков круглого сечения ($d = 14\text{ мм}$), из которых изготовлялись образцы для испытаний химической и механической прочности, а также для металлографического изучения.

Чтобы бруски отливались и остывали в возможно одинаковых условиях, была сконструирована специальная модель. Готовая к заливке форма имела вид, изображенный на рис. 1.

Металл поступал по центральному литнику и одновременно заполнял все 6 стояков. Круглая опока создавала по возможности одинаковые условия для остывания отлитых брусков. Готовая отливка представлена на рис. 2.

¹ Kröhnke, Maass и Beck, Die Korrosion, Leipzig 1929.

Три отлитых бруска шли на приготовление образцов для испытания химической прочности, о котором подробно будет сказано дальше. Два бруска служили для испытания на изгиб (диаметр брусков — 14 мм,

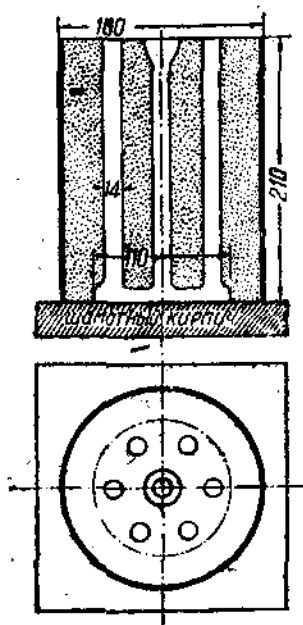


Рис. 1.



Рис. 2.

расстояние между опорами — 140 мм). После испытания из каждой половины сломанных брусков вытачивались образцы для испытания на разрыв на прессе Гагарина (диаметр образцов — 6 мм, расстояние между головками — 36 мм).

Конечно для получения так сказать «абсолютной» характеристики механических свойств чугуна испытание с образцами таких размеров не может считаться достаточным, но все же произведенные испытания дают возможность судить о влиянии того или иного легирующего элемента на свойства механической прочности исследуемых чугунов, что как-раз и является нашей задачей.

Шестой брусок разрезался, как показано на рис. 3. Части *a* и *a* зашлифовывались с боков — до образования двух параллельных площадок шириною около 10 мм. На этих площадках производилось определение твердости по Бринеллю (шарик $d = 5$ мм, нагрузка — 750 кг, время действия ее — 30 сек.) и по Роквеллу (шкала С, алмазный конус, нагрузка — 150 кг).

Из части *b*, по плоскости разреза изготовлялся шлиф для металлографического изучения, а часть *c* служила для химического определения количества общего углерода и графита. Положение отрезка *c* по середине бруска дает возможность предполагать, что количество графита в нем до некоторой степени

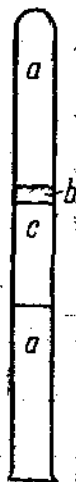


Рис. 3.

характеризует — весь брусок и во всяком случае является средним между его верхней (быстро стынувшей) и нижней (стынувшей медленнее) частями.

Неоднородность брусков по высоте в смысле содержания графита безусловно является досадным, но весьма трудно устранимым недостатком.

Нижняя лепешка, на которой были укреплены все 6 брусков, служила для химического определения остальных элементов.

Испытания химической стойкости

Из всех методов определения химической прочности металлов самым надежным в смысле возможности приложения результатов испытания к службе металла на практике (химическая аппаратура) следует признать весовой метод. Он конечно не раскрывает физико-химической сущности процесса разъедания металла, как это пытаются сделать электрохимические способы, измеряющие отдельные факторы, влияющие на переход металла в раствор, но регистрирует лишь суммарное действие всех причин, определяющих поведение металла в химически активных средах. В этом заключаются одновременно достоинство и недостаток весового способа. Достоинство — надежность испытания, дающая возможность судить о пригодности того или иного сплава для службы в практических условиях, и недостаток — так сказать некоторая «слепота» метода.

Сущность весового метода сводится к определению изменения веса испытуемого образца после его пребывания в разъедающей среде.

Такие испытания обычно производятся следующим образом. Образец той или иной формы (цилиндр, пластинка) с обмеренной поверхностью, обезжиренный промыванием в этиловом спирте или в эфире и взвешенный, погружается в сосуд с кислотой. После выдерживания в кислоте в течение некоторого времени образец извлекается из нее, промывается и тщательно очищается от приставших к его поверхности продуктов коррозии и, после промывания в эфире, взвешивается. Потеря веса является мерилем химической прочности данного сплава. Так как разрушение образца идет от поверхности соприкосновения его с кислотой, то наиболее удобно полученную потерю веса в граммах относить к 1 м^2 поверхности в 1 час времени ($г/м^2 \text{ час}$).

Несмотря на очевидную необходимость именно такого способа выражения результатов испытания, до последнего времени встречаются исследования, в которых потеря веса образца выражается в процентах от первоначального веса. Этот старинный метод, применявшийся еще в 1840 г. Маллэ (Mallet), не дает возможности судить о свойствах самого металла, как так он не учитывает формы образца. Действительно, если изготовить два образца одного и того же веса из одного и того же металла, один имеющий шаровую форму, а другой — форму тонкой пластинки, то вследствие разных поверхностей в одно и то же время потеря веса пластинки будет больше потери веса шара, и результат, выраженный в процентах, покажет большую стойкость шара по сравнению с пластинкой, т. е. представление о химической прочности самого испытуемого вещества получено не будет.

Однако, независимо от способа выражения полученных результатов, весовой способ в том виде, как он применяется до сих пор, имеет несколько

серьезных недостатков. Длительность испытания различными исследователями выбирается различно — от нескольких часов до нескольких месяцев и даже лет, в зависимости от разъедающей жидкости и от условий экспериментирования. В этом методе безусловно присутствует некоторый элемент случайности.

Особенно недостоверные результаты получаются в случае кратковременных испытаний. Период пассивности, который в начале испытания переживают многие сплавы, при этом составляет значительную долю всего испытания и поэтому искажает результат, давая повышенную стойкость.

Само собою напрашивающееся изменение — удлинить время пребывания металла в разъедающей жидкости так, чтобы период пассивности был незначителен по отношению к общему времени испытания, — все же не приводит к получению данных, могущих быть вполне сравнимыми.

Представим себе два металла различной стойкости по отношению к какой-либо кислоте, одновременно погруженные в отдельные сосуды с этой кислотой. По прошествии некоторого времени образец менее стойкий потеряет какую-то часть своего веса, образец более стойкий будет иметь меньшую потерю, что сразу же исказит сравнимость дальнейшего испытания. В самом деле, концентрация кислоты у первого образца снизилась сильнее, чем у второго, упругость осмотического давления ионов растворяющегося металла у первого образца приобрела большее значение, чем у второго, и кроме того поверхностный слой продуктов разьедания у первого образца значительно толще, чем у второго. Последнее обстоятельство может иметь особенно большое значение при испытании чугунов. Металлическая основная масса чугуна разьедается кислотами и переходит в раствор. Листочки графита, как не изменяющиеся под действием кислоты, остаются на поверхности образца, который таким образом все более и более обогащается графитом. При достаточно долгом испытании такой «графитистый» слой может достигать 1,0 — 1,5 мм и больше, тем самым обволакивая образец и защищая его от действия кислоты. Ф р э н д ¹ приводит анализ вещества такого слоя, образовавшегося при коррозии чугунных ядер, пролежавших в морской воде в течение 100 — 240 лет: $Fe_{\text{свободн.}} = 36,0\%$; $Fe_{\text{связ.}} = 12,0\%$; графита — 13,1%; $Si = 2,5\%$; $S = 0,325\%$; P — следы, хлориды из воды — 1,178%; вода и прочее — 15,0%. Удельный вес этой массы — 3,04. Толщина слоя в данном случае достигала нескольких дюймов. При разьедании чугуна кислотой можно ожидать, что графитистый слой будет более богат графитом и может быть менее плотен, однако все же действие его на протекание дальнейшего растворения образца не должно остаться без внимания.

Три перечисленные фактора — падение концентрации кислоты, повышение осмотического давления ионов растворяющегося металла и образование слоя продуктов разьедания — действуют обычно в одном направлении. Понижение концентрации кислоты вообще говоря ослабляет растворение, повышение осмотического давления ионов растворяющегося металла действует против упругости растворения последнего, и слой продуктов разьедания с увеличением своей толщины будет все

¹ Loc. cit.

более замедлять диффузию кислоты к свежим, еще не разъеденным частям образцов.

Таким образом металл менее стойкий по прошествии некоторого времени оказывается в условиях более благоприятных, чем металл более стойкий. Если одновременно начатое испытание двух таких образцов прервать одновременно (как это обычно и делается), то результат получится искаженным, что лишает конечные цифры их сравнительной ценности.

Кроме перечисленных главных, надо иметь в виду и другие факторы, действие которых может быть правда не столь согласовано в отношении направления, но которые все же имеют определенное значение. Часто испытание производится с аэрацией, т. е. при непрерывном продувании воздуха сквозь электролит. Это вообще говоря ставит образцы в более жесткие условия (перемешивание электролита и химическое действие кислорода воздуха). У образцов разной химической прочности возможны наменения эффекта аэрации, как механического (перемешивание), так и химического (деполяризация растворенным кислородом). Далее, образование диффузионных пар более легко достижимо у менее стойких образцов и т. д.

Все перечисленные недостатки весового метода, как он практикуется до сего времени, заставили нас существенно изменить этот метод. Можно поставить следующие условия, при соблюдении которых испытания должны дать сравнимые результаты.

1. Время выдержки образцов в кислотах должно быть достаточно большим, чтобы период пассивности, если он имеется, растворялся во времени всего испытания.

2. Время выдержки в кислотах не должно быть одинаковым для всех образцов, а нужно стремиться к достижению одинаковых потерь веса.

Такой метод работы дает возможность всем сравниваемым образцам пройти одинаковые примерно фазы состояния как самих образцов — их поверхности, — так и действующей жидкости и тем самым делает цифровой материал более сравнимым.

Серьезным препятствием к осуществлению такого метода работы является необходимость установить момент достижения потери веса заданной для всех сравниваемых образцов одинаковой величины, хотя бы с точностью до 10%.

Наши попытки разрешить эту задачу химическим путем, т. е. по анализу небольшой пробы жидкости, взятой из сосуда, в котором ведется испытание, не увенчались успехом (по отношению к железным сплавам). Методы определения количества железа, перешедшего в раствор, которыми мы могли пользоваться, оказались либо недостаточно точными либо чересчур длительными и кропотливыми. Поэтому пришлось прибегнуть к непосредственному определению веса образцов, погруженных в разъедающую жидкость.

На рис. 4 схематически изображено устройство, позволяющее вести испытание описанным способом. Образец *a*, предварительно обмеренный, обезжиренный промыванием в спирте и эфире и взвешенный, на конском волосе подвешивается к коромыслу чашечных весов (в нашем случае типа аптекарских) и уравнивается, после погружения в жидкость, грузом, помещаемым на чашку противоположного плеча. Уравнивание

производится тирькой, по весу равной заданной величине потери, плюс песок. После достижения равновесия тирька снимается с чашки; весы теряют равновесие, и образец опускается ниже (состояние, изображенное на рис. 4). После этого по трубке *b* пускается воздух, пузырьки которого, проходя сквозь жидкость, сообщают ей энергичное перемешивание, а растворяющийся кислород является деполаризатором.

Эксперимент считается оконченным в момент достижения весами равновесия. Совершенно очевидно, что в этих условиях время испытания для различных образцов различно.

После извлечения образца из кислоты графитистый слой счищается щеткой, а в случае плотного его приставания к поверхности металла соскабливается мягким железным лезвием. Конец очистки образца определяется тем, что образец перестает пачкать грубое полотенце. После этого он промывается в эфире и взвешивается на аналитических весах. Потеря веса выражается в граммах на 1 м^2 поверхности образца в 1 час времени.

Потеря веса, определяемая моментом прихода весов в равновесие во время испытания, не совпадает с потерей, определяемой начальным и конечным взвешиванием, так как образец взвешивается окончательно после удаления графитистого слоя. Таким образом, если например при уравнивании весов с образцом, погруженным в кислоту, в начале испытания была взята граммовая тирька, как «заданная потеря веса», то фактически потеря будет несколько больше 1 г на величину веса графитистого слоя, удаляемого по окончании испытания; это несущественно, так как изменение концентрации кислоты зависит от части металла, перешедшей в раствор; последняя же у всех образцов одинакова.

В настоящей работе нами применялись при испытании химической прочности исследуемых чугунов образцы в виде цилиндров диаметром 12 мм и высотой 12 мм .

Цилиндрики вытачивались из отлитых брусков диаметром 14 мм , и поверхность их обрабатывалась наждачной бумагой № 00. Вес такого образца — около 10 г , поверхность — около 670 мм^2 . Из одного литого бруска получалось около 20 цилиндров.

Испытание всех чугунов производилось при комнатной температуре в кислотах: азотной, серной, соляной и уксусной (каждая кислота бралась в двух концентрациях — 10 и 20%). «Заданная потеря веса» для азотной, серной и соляной кислот принята в 1 г , при этом истинная потеря колебалась в среднем от 1,1 до 1,2 г, т. е. колебания не превосходили обычно 10%.

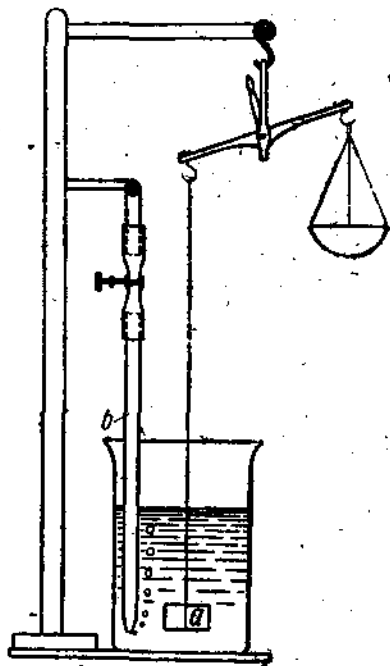


Рис. 4.

Для испытания применялись стаканы емкостью 650 см^3 , в которые наливалось 400 см^3 жидкости.

Ввиду того, что уксусная кислота обладает значительно меньшей разъедающей способностью, «заданная потеря» в 1 г оказалось для нее

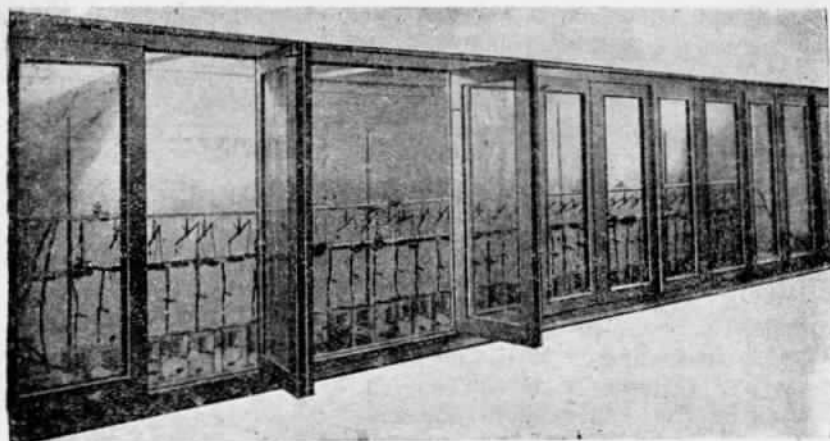


Рис. 5.

слишком велика. Поэтому для уксусной кислоты эта потеря была установлена в 0,3 г, а иногда в 0,2 г.

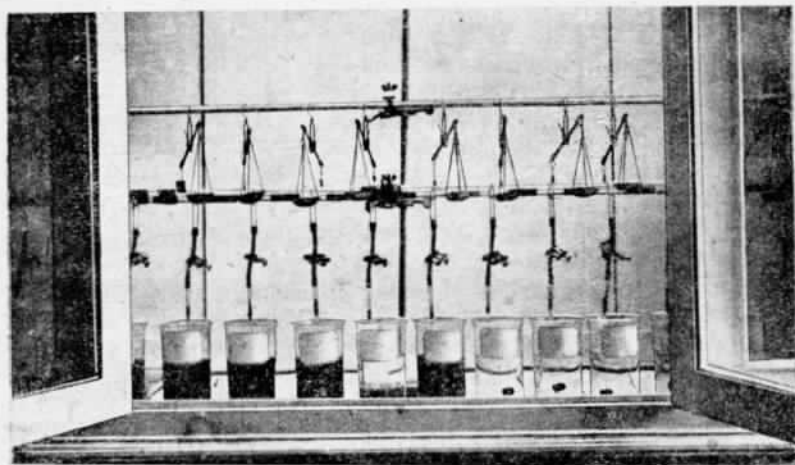


Рис. 6.

Для испытания того количества образцов, которое требовалось (около 550 штук), оказалось необходимым, для ускорения испытаний, воспользоваться специальной установкой (рис. 5 и 6). Установка собрана согласно описанной выше схеме (рис. 4), но дает возможность вести одновременное испытание 40 образцов.

Применявшийся метод испытания имеет один так сказать «эксплоатационный» недостаток: он требует непрерывного — круглые сутки — наблюдения за состоянием равновесия весов.

Кроме кислот испытания образцов производились в 20% растворе едкого кали. Для этих испытаний пришлось методику несколько изменить, так как в данном случае говорить о потере веса невозможно из-за выпадения гидратов окислов железа. Эти гидраты оседают частично на поверхности образцов, а частично на дне стакана. В этом случае образцы не подвешивались к коромыслу весов, а помещались стоймя на фарфоровые тигли Гуча, перевернутые дном кверху (рис. 7). Отверстия в дне тигля позволяют более тяжелым гидратам окислов железа проваливаться на дно стакана и тем самым до известной степени способствуют выравниванию концентрации раствора.

Все образцы выдерживались в едком кали в течение 480 час. (20 суток), причем продувание воздуха имело место лишь с 9 до 16 час. каждого суток, а остальное время электролит стоял без продувания воздухом.

Способ обработки образцов до и после испытания тот же, что и при испытании кислотоустойчивости.

ВЛИЯНИЕ ОЛОВА

Изучение влияния олова на механические качества и химическую прочность чугуна было проведено в описанном уже оформлении. К избранному по химическому анализу чугуну перед разливкой присаживалось необходимое количество олова, причем присадка велась, за неопределенностью угара, без его учета. Совершенно естественно, что анализ и синтез оказались несовпадающими на величину окислившегося олова. Всего было произведено 9 плавов, имевших в дальнейшем экспериментальную значимость. Результаты их химических анализов приводятся в табл. 1.

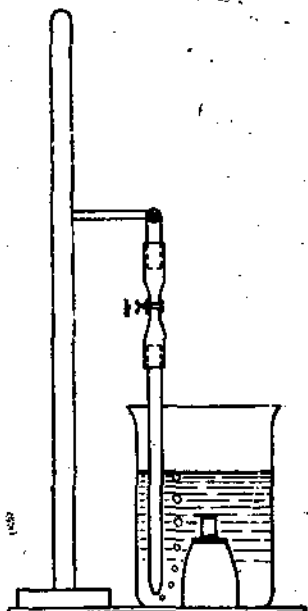


Рис. 7.

Таблица 1

№ плавов	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Sn %
30	3,53	2,86	1,50	0,53	0,035	0,026	—
30A	3,51	2,82	1,39	0,54	0,031	0,022	—
31	3,54	2,44	1,44	0,42	0,041	0,022	0,06
32	3,44	2,20	1,44	0,51	0,041	0,028	0,23
34A	3,46	2,40	1,52	0,54	0,034	0,024	0,57
35	3,46	2,13	1,49	0,57	0,038	0,024	0,54
36	3,51	2,08	1,41	0,54	0,031	0,020	1,06
37	3,49	2,12	1,55	0,58	0,028	0,022	1,45
39	3,34	2,02	1,43	0,53	0,029	0,022	2,00

Как видно из этих цифр, строгого постоянства в легировавшейся чугуниной основе нет, что является результатом практической неосуществимости в наших экспериментальных условиях достаточной идентичности всех обстоятельств, сопровождающих плавку.

Во всяком случае основные составы плавок достаточно близки между собой, для того чтобы дать возможность сделать те или иные выводы.

Полученный чугун прежде всего подвергался механическим испытаниям на изгиб, разрыв и твердость. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 8.

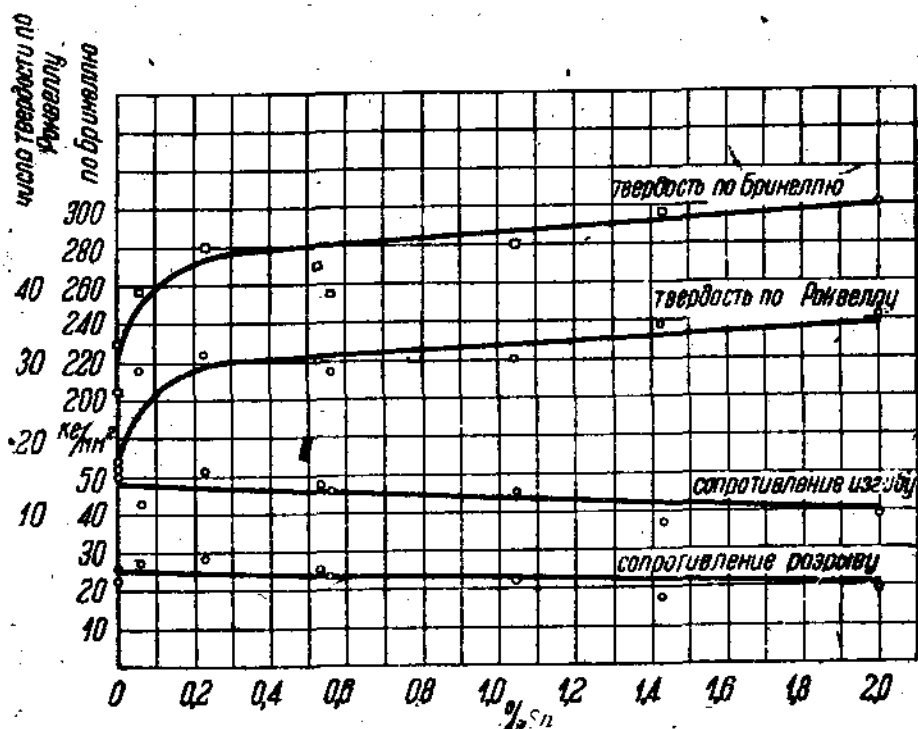


Рис. 8.

Изучение приведенных данных, имеющих, как уже было сказано, только сравнительный характер, приводит нас к выводу, что механические свойства чугуна понижаются с увеличением содержания олова. Но понижение свойств не носит катастрофического характера, и поэтому боязнь олова в железных сплавах несколько преувеличена.

Если пытаться делать более частные выводы и ограничиться приведенными данными, то пожалуй можно будет сказать, что некоторое количество олова (до ~ 0,5%) является даже полезным. Этот вывод мы не предлагаем за недостаточностью экспериментальных данных как определенное утверждение, а только противопоставляем возможным заявлениям обратного характера, очевидно не имеющим серьезного основания. В полном согласии с предложенными положениями находятся и данные испытания на твердость, которая растет вследствие перехода углерода

Таблица 2

№ плавки	Содержание Sn %	Изгиб		Разрыв		Твердость	
		Сопротивление изгибу кг/мм ²	Среднее из 3 опр. кг/мм ²	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Среднее из 4 опр. кг/мм ²	Бринелль Ø шар. 5 мм Р = 750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С Р = 150 кг Среднее из 10 опр.
80	0,00	50,7 49,8 }	50,0	28,8 25,4 24,0 25,4 }	25,8	227	17,0
80A	0,00	51,0 49,2 }	50,1	19,1 24,9 23,7 24,4 }	23,0	204	16,2
81	0,06	47,1 40,8 }	43,7	28,6 30,0 28,8 23,2 }	27,5	260	28,8
82	0,23	50,7 53,5 }	52,1	26,2 27,2 28,3 29,3 }	28,8	281	31,3
84A	0,57	46,1 46,4 }	46,3	17,7 26,0 25,1 26,2 }	23,8	256	29
85	0,54	46,6 47,9 }	47,3	27,9 26,5 23,0 23,4 }	25,2	272	30,6
86	1,06	46,7 43,6 }	45,2	24,4 22,2 21,2 21,6 }	22,8	282	30,4
87	1,45	41,5 34,1 }	37,8	20,8 17,0 15,2 16,6 }	17,4	294	34,7
89	2,00	40,2 38,0 }	39,1	20,2 18,8 21,6 18,0 }	19,6	302	35,5

Примечания.

1. Ø образцов на изгиб—14 мм. Расстояние между опорами—180 мм.
2. Ø образцов на разрыв—6 мм. Расстояние между головками—36 мм.

в связанное состояние, а также и вследствие растворения олова в железе. Даже при содержании олова до 2% чугуны остаются в границах обрабатываемости на станках.

В заключение обзора механических испытаний можно сказать, что присадка олова в целях повышения механической прочности конечно бесполезна, а при высоких значениях даже и вредна, и практиковать ее имеет смысл только в том случае, если она оправдывает себя в отношении повышения химической стойкости.

Результаты испытания химической прочности чугунов, легированных оловом, выражены в виде кривых. Первые две кривые (рис. 9 и 10) представляют действие прибавки олова к чугуну на химическую прочность его по отношению к азотной кислоте 20% и 10% крепости. На кри-

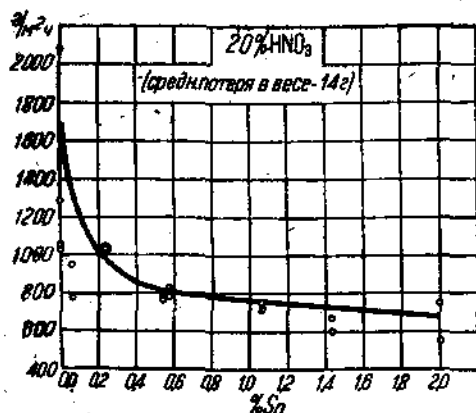


Рис. 9.

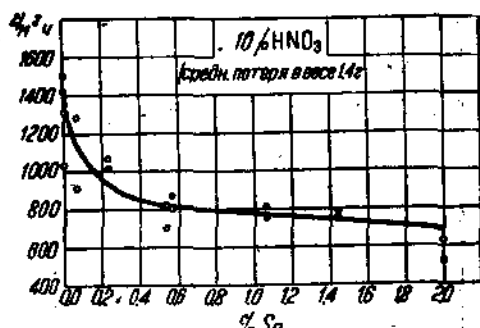


Рис. 10.

вых совершенно ясно выражено падение растворимости, которое определенно обнаруживается уже при незначительных величинах содержания олова. На основании этих кривых можно уверенно констатировать понижение растворимости у оловянистых чугунов, по сравнению с обычным нелегированным «кислотоупорным», в ~ 2,0 раза в 20% HNO_3 и в ~ 1,8 раза в 10% HNO_3 (при содержании олова ~ 1,0%).

Приведенные кривые не везде опираются на экспериментально полученные точки, и это обстоятельство имеет свое определенное основание, которое мы представим в заключение обзора кислотостойкости оловянистых чугунов. Здесь же отметим, что точки, находящиеся одна над другой по вертикали, принадлежат двум образцам одной плавки, подвергавшимся испытаниям параллельно.

Кривые рис. 11 и 12 представляют зависимость разъедаемости чугуна в соляной кислоте от содержания олова. Наблюдаемое понижение растворимости в данном случае имеет порядок: ~ 1,3 раза в 20% HCl и ~ 2,3 раза в 10% HCl . Кривая для 20% HCl имеет некоторый минимум, за которым наблюдается снова подъем растворимости. Необходимо кстати отметить, что при действии 20% HCl раствор окрашивался в желтый цвет, свойственный хлорному железу, тогда как в 10% HCl цвет раствора был зеленоватый, отвечающий хлористому железу, что свидетельствует о разной валентности ионов железа, переходящих в раствор.

Зависимость : растворимость — содержание олова в отношении серной кислоты представлена на рис. 13 и 14. В этом случае повышение

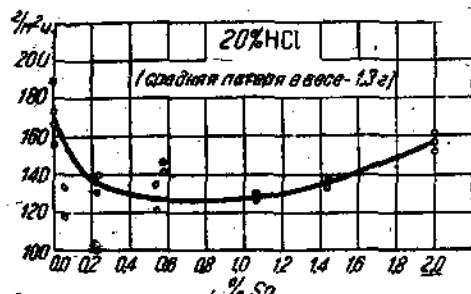


Рис. 11.

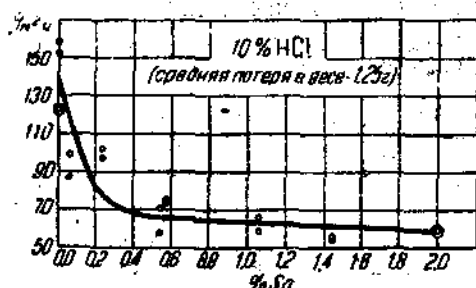


Рис. 12.

стойкости достигает величин: $\sim 2,3$ раза в $20\% \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\sim 5 - 6$ раз в $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$.

Наконец в 10% и 20% уксусной кислоте химическая прочность (рис. 15 и 16) от прибавки $\sim 0,5\%$ Sn возрастает в $2,5 - 3$ раза.

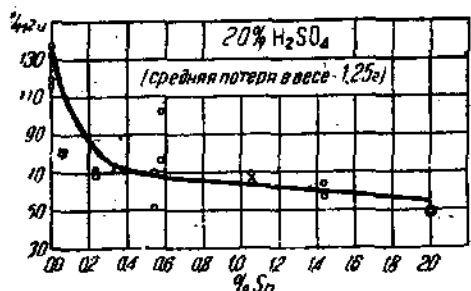


Рис. 13.

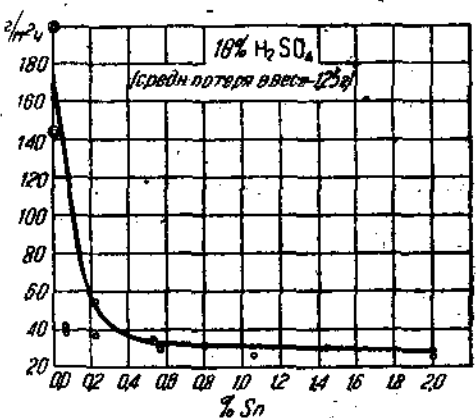


Рис. 14.

Переходя теперь к более детальному изучению причин расхождения отдельных данных по параллельным образцам, а также отклонения не-

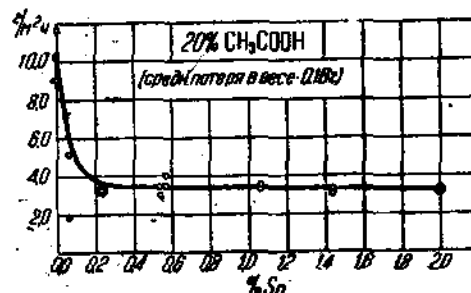


Рис. 15.

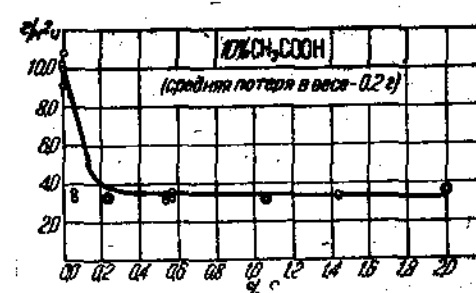


Рис. 16.

которых точек от общей намечающейся закономерности, попытку изобразить которую и представляют приведенные нами кривые, нужно оста-

новиться на микростроении изучаемых чугунов, а также на зависимости химической прочности от выделений графита.

Образование гальванической пары между металлической основой чугуна и графитом не подлежит никакому сомнению и прекрасно может быть иллюстрировано фотографией рис. 17, полученной нами следующим



Рис. 17. $\times 200$

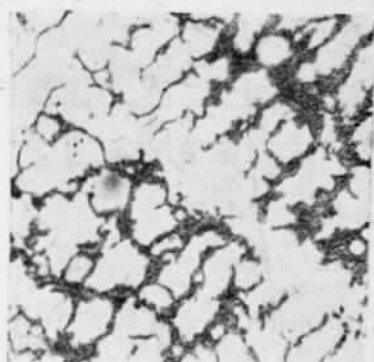


Рис. 18. $\times 200$

путем. Образец плавки № 31, после его испытания в азотной кислоте, был отшлифован, но не до полного выравнивания поверхности, а так, что на шлифе частично сохранились места выедания металла кислотой. На фотографии отчетливо видно, что растворение шло от графита —



Рис. 19. $\times 200$



Рис. 20. $\times 200$

и наиболее интенсивно в непосредственной близости к нему вследствие наименьшего электрического сопротивления. Такой характер хода процесса разъедания не является специфической особенностью пластинчатого графита, как это, может быть, следовало бы из рассуждений Бауера о диффузии разъедающей среды по графиту внутрь сплава, так как совершенно аналогичную картину мы наблюдаем и в случае мелкокораздробленного эвтектического графита (рис. 18). Представленный снимок принадлежит медистому чугуну плавки № 47; разъедание происхо-

дило в 10% уксусной кислоте. Аналогия в двух предложенных картинах процесса не является полной, и по соображениям электрохимического порядка нужно ожидать расхождения в результатах. Мелкий графит, как образующий большее число отдельных гальванических пар и более равномерно распределяющийся в занимаемых им пространствах, должен

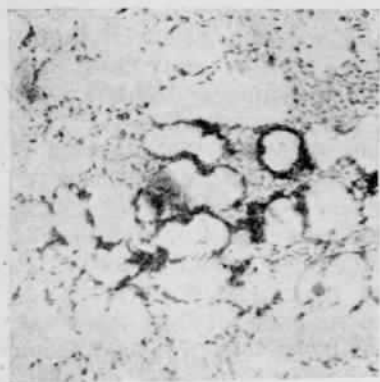


Рис. 21. $\times 200$

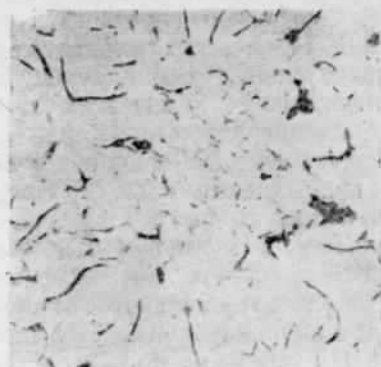


Рис. 22. $\times 200$

несомненно понижать химическую прочность чугуна в силу возможности возникновения больших сил тока от понижения внутреннего сопротивления местного элемента. Экспериментальные данные Барденгофера, подтверждающие это рассуждение, могут быть прекрасно иллюстрированы помещаемыми ниже нашими снимками.

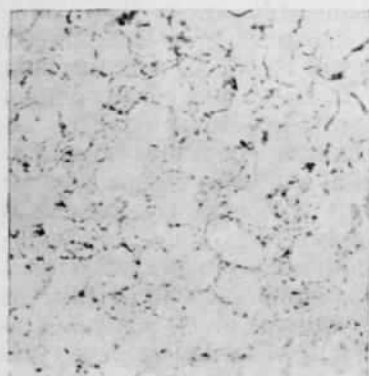


Рис. 23. $\times 200$

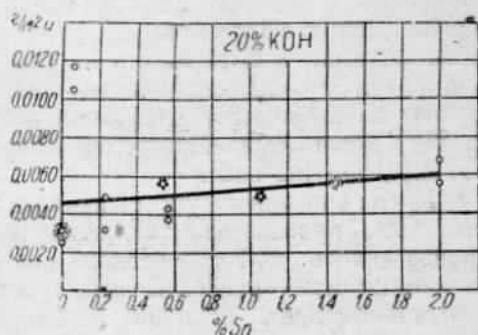


Рис. 24.

На рис. 19 и 20 (плавка № 30) в поле зрения микроскопа захвачены обе формы графита: мелкий эвтектический и пластинчатый, и, как видно, наиболее глубоко разъеденными (20% HNO_3) являются места, содержащие мелкую разновидность графита. Шлифовка образцов, представленных на этих микрофотографиях, оказалась вполне достаточной для того, чтобы снять следы разъедания в местах крупного графита, тогда как на эвтектических полях область разъедания еще глубоко проникает за поверхность шлифа.

Более глубокое обдирание образца плавки № 42 медистой серии, разъедавшегося в серной кислоте (10%), с полной определенностью подтверждает факт наиболее глубокого разъедания по эвтектическим зонам (рис. 21).

Понижающее химическую прочность действие мелкораздробленного графита является весьма интенсивным, и нужно сказать, что вообще роль графита и в особенности его вида не дооценивается, а между тем в цифрах это может давать относительно большие разности величин растворения. Количество графита и его вид — очень существенные факторы, играющие иногда доминирующую роль в вопросе стойкости чугуна по отношению к химическим агентам (электролитам).

Поведение каждого образца металла во время растворения строго индивидуально даже и в том случае, когда образцы получены в результате одной плавки. Тилль¹ утверждает, что уже при 2 мм расстоянии одного от другого поведение образцов (Zn) имеет индивидуальные особенности, а металл двух плавов, проведенных на одном и том же исходном препарате, по поведению уже настолько отличается один от другого, что с трудом можно верить, что это один и тот же материал.

Эти индивидуальные особенности и сказались в наших образцах. Почти все точки, располагающиеся по одной вертикали, не совпадают между собой. Расхождение, иногда очень незначительное, обуславливается близостью образцов по своему расположению в отливке (в одном стояке); значительно большие расхождения обусловлены большим расстоянием одного образца от другого по высоте стояка.

Здесь индивидуальность определяется главным образом разной формой выделения графита. Наружная корка отливки и верх ее особенно богаты мелкораздробленным эвтектическим графитом.

Для иллюстрации возможности появления графита в форме эвтектического и пластинчатого в одной и той же плавке можно привести микрофотографии (рис. 22 и 23) чугуна плавки № 30, на которых видна резкая разница в форме графитных выделений. Насколько сильно влияние этого фактора, можно видеть из следующего обстоятельства. При изучении двух параллельно испытывавшихся в кислоте образцов под микроскопом по количеству графитной эвтектики и общей раздробленности графита можно было безошибочно определять, который из образцов дал большую потерю веса.

Кроме описанного уже испытания на химическую прочность в кислотах, было произведено также изучение влияния щелочи. Испытание производилось в 20% водном растворе едкого кали методом, уже описанным нами ранее. Воздух продувался в течение 7 час. в сутки, а остальное время жидкость оставалась без продувания. Длительность эксперимента — 480 час. Результаты испытания представлены на рис. 24.

Из рассмотрения результатов испытания очевидно, что величины потерь веса у чугуна, помещенного в раствор щелочи, вообще очень незначительны, и легировка оловом приносит скорее вред, чем пользу.

Испытаний в расплавленных щелоках, что может быть представляет больший интерес, нами не производилось.

Заключая вопрос о влиянии олова, приводим для характеристики

¹ A. Thiel, ZS. f. Elektrochem. u. ang. physik. Chem. 33, 370 — 388, 1927.

микростроения фотографии микроструктур некоторых оловянистых чугунов как в травленном, так и нетравленном виде.

На рис. 25 и 26 представлено строение основного исходного чугуна — плавка № 30 (травлено 2% раствором HNO_3 в спирте). Как видно из

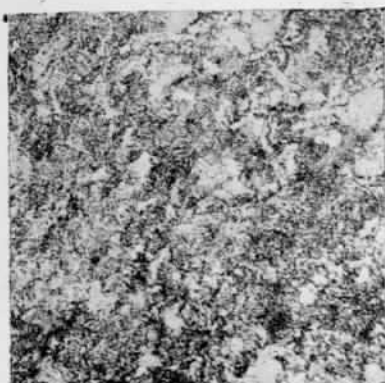


Рис. 25. $\times 200$



Рис. 26. $\times 500$

фотографий, строение в основе перлитовое и очень мелкое. Тонкость строения перлита настолько велика, что увеличение 200 (рис. 25) оказывается недостаточным для выявления его составляющих, и только при повышении увеличения до 500 (рис. 26) оно становится четким.

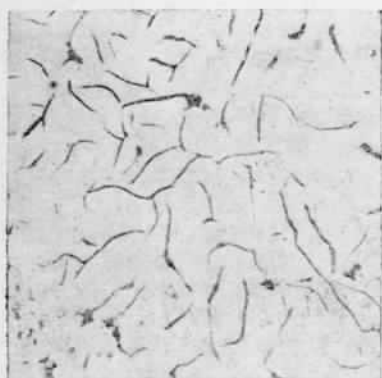


Рис. 27. $\times 200$



Рис. 28. $\times 500$

Строение исходного чугуна при присадке к нему олова не претерпевает существенных изменений. На рис. 27 представлена фотография чугуна в нетравленном виде — плавка № 37, содержащего 1,45% Sn, а на рис. 28 — то же, но после травления раствором азотной кислоты в спирте.

При сравнении этих микрофотографий с микрофотографиями, относящимися к плавке № 30, можно отметить более тонкое строение перлита

у оловянистого чугуна, и это обстоятельство несомненно нужно отнести за счет влияния олова, так как оно наблюдается у всех плавок этой серии в возрастающем порядке параллельно содержанию олова.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ

Медистые чугуны, подвергавшиеся исследованию, имели химический состав, данный в табл. 3.

Таблица 3

№ плавки	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %
40	3,53	2,75	1,47	0,55	0,035	0,024	0,2
41	3,44	2,65	1,49	0,45	0,033	0,026	0,4
42	3,48	2,50	1,43	0,53	0,031	0,026	0,51
43	3,45	2,78	1,50	0,53	0,029	0,030	0,62
44	3,47	2,70	1,51	0,49	0,031	0,024	0,71
45	3,42	2,50	1,46	0,54	0,033	0,026	1,05
46	3,43	2,55	1,49	0,52	0,041	0,026	1,14
47	3,39	2,50	1,43	0,50	0,034	0,026	1,66

Углерод, кремний, марганец, фосфор и сера в этой серии плавок выдержаны примерно в тех же границах, что и в серии оловянистых чугунов. Это дает возможность сравнивать влияние олова и меди.

Как видно из таблицы, в наших условиях плавки и остывания медь не проявила своего отсеривающего действия, которое хорошо известно из литературы.

Это может быть повидимому объяснено тем, что графитообразующее действие меди вообще говоря слабо. Имеющаяся налицо некоторая тенденция к снижению общего углерода от плавки № 40 к № 47 вызвала торможение выделения графита, победившее встречное действие меди. Во всяком случае небольшое падение содержания графита не может быть отнесено за счет влияния меди.

Результаты механических испытаний приведены в табл. 4 и на рис. 29.

Из рассмотрения диаграммы механических свойств видно, что прибавка меди способствует некоторому незначительному повышению сопротивления разрыву и изгибу, а также возрастанию твердости. Все эти изменения механических свойств происходят повидимому прямолинейно. Точки располагаются без больших колебаний, что дает уверенность в правильности замеченной закономерности. Этот вывод противоречит данным, приводимым Ю н г б л ю т м,¹ который указывает, что до 5,0% медь не оказывает никакого действия на механические свойства чугуна, но в общем совпадает с данными, полученными П. Б. М и х а й л о в ы м - М и х е е в ы м.²

Разумеется, прибавка меди к чугуну в целях повышения его механических свойств нецелесообразна, так как простой вариацией количества

¹ J u n g b l u t h, Krupp'sche Monatsh., май 1928.

² Loc. cit.

Таблица 4

№ плавов	Содержание Si %	Изгиб		Разрыв		Твердость	
		Сопротивление изгибу кг/мм ²	Среднее из 2 опр. кг/мм ²	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Среднее из 4 опр. кг/мм ²	Бринелль Ø шар. 5 мм P = 750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С P = 150 кг Среднее из 12 опр.
40	0,20	52,0 48,3	50,15	29,6 29,7 27,9 29,0	29,0	217,3	19,6
41	0,40	50,7 52,9	51,8	27,6 27,2 26,2 30,0	27,7	223,3	20,3
42	0,51	54,4 54,2	54,3	30,4 30,0 29,3 28,6	29,6	225,3	20,9
43	0,62	49,5 51,6	50,55	27,6 30,0 29,3 28,6	28,9	232,0	23,3
44	0,71	53,1 54,2	53,65	31,8 29,3 26,2 27,6	28,7	229,7	21,2
45	1,05	55,6 60,5	58,05	34,3 33,9 32,5 34,3	33,7	245,7	24,4
46	1,14	58,0 56,8	57,6	32,2 33,9 33,6 30,7	32,6	246,0	22,5
47	1,66	60,2 64,0	62,1	36,5 36,5 31,8 35,4	35,0	274,5	30,0

Примечания.

1. Испытание на изгиб: Ø брусков—14 мм. Расстояние между опорами—140 мм.
2. Испытание на разрыв: Ø брусков—6 мм. Расстояние между головками—36 мм.

графита и формы его выделений, а также остальных структурных составляющих можно добиться более значительных результатов.

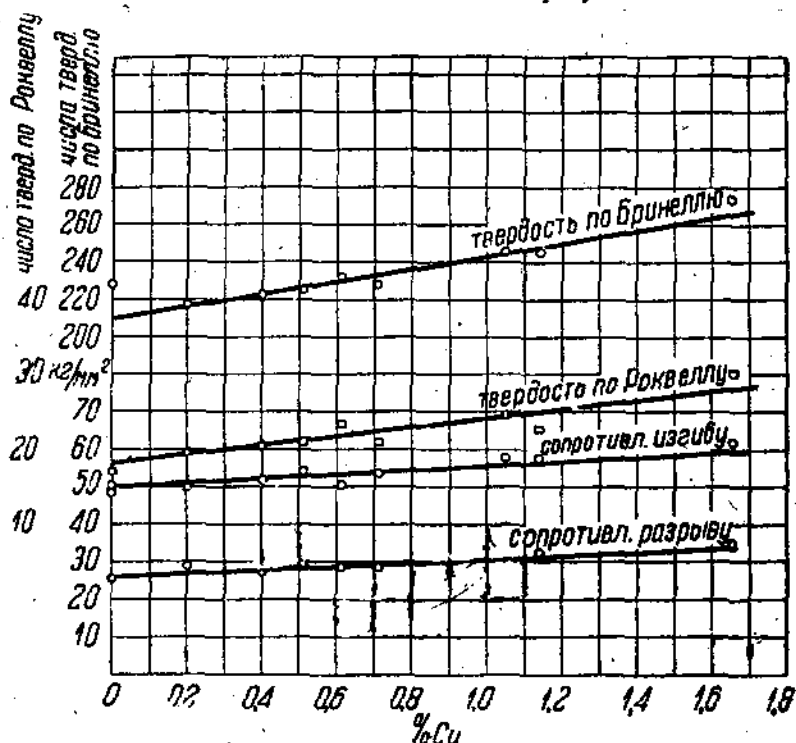


Рис. 29.

Испытание производилось в тех же кислотах и в тех же условиях, что и для оловянистых чугунов. Результаты испытаний даны на рис. 30 — 37.

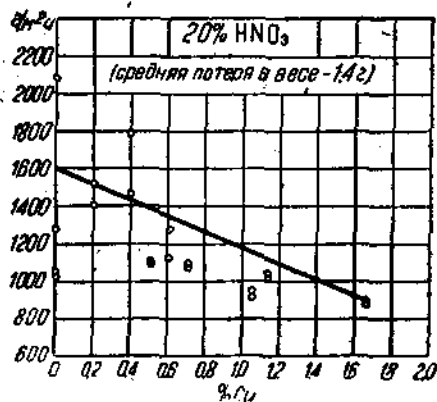


Рис. 30.

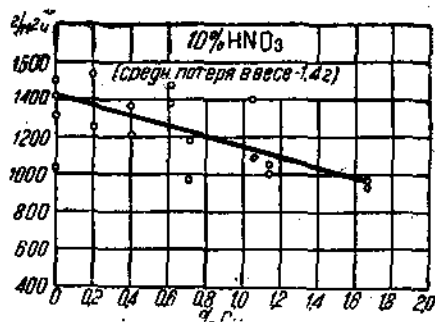


Рис. 31.

Относительно азотной кислоты можно сказать, что стойкость чугуна несколько повышается с прибавлением меди — приблизительно в 1,5 раза.

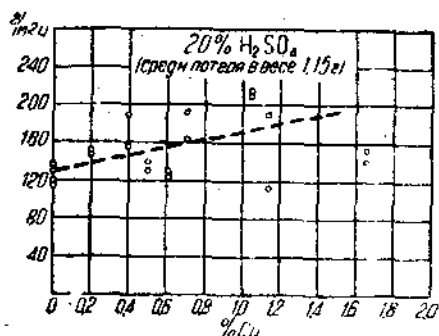


Рис. 32.

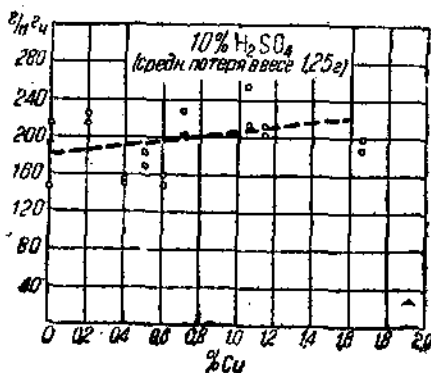


Рис. 33.

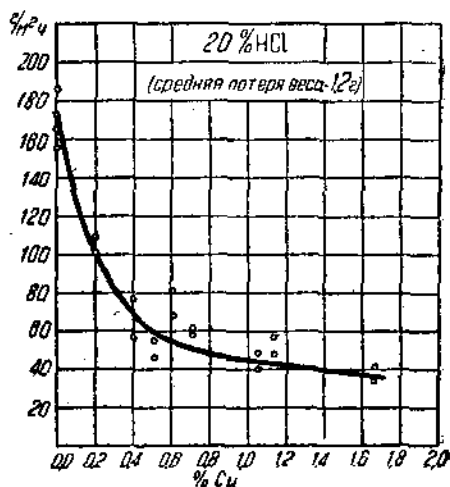


Рис. 34.

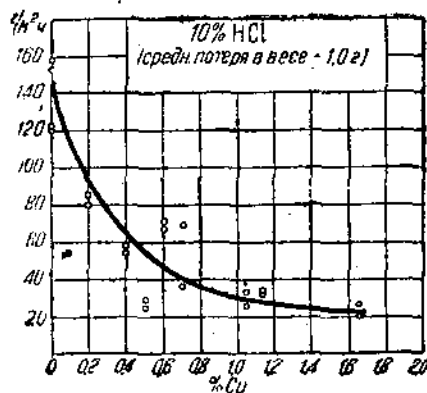


Рис. 35.

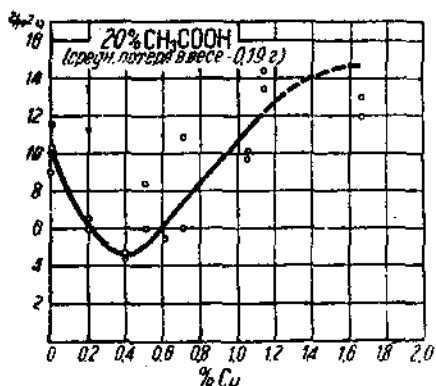


Рис. 36.

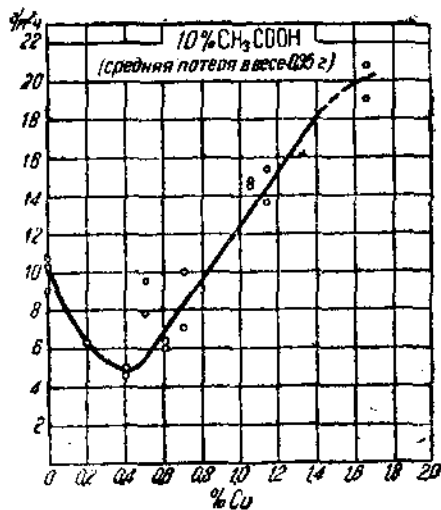


Рис. 37.

В серной кислоте, наоборот, прибавка меди вызывает повышение разъедаемости. Особенно характерным в данном случае является чрезвычайный разброс точек, не позволяющий с достаточной уверенностью провести кривую, выражающую искомую закономерность.

В соляной кислоте медь значительно повышает стойкость чугунов (примерно в 7 раз в 10% и в 4,5 раза в 20% кислоте), а в уксусной — подмеченная закономерность обладает некоторой особенностью. Кривые растворимости обнаруживают ясно выраженный минимум при содержании меди около 0,4%, после чего разъедаемость снова резко возрастает. Стойкость чугуна, содержащего 0,4% Cu, примерно в 2 раза выше, чем нелегированного.

Чугуны медистые, так же как и оловянистые, были испытаны в 20% растворе едкого кали. Условия испытания совершенно аналогичны уже описанным (длительность испытания — 480 час., продувание воздуха — 7 час. в сутки). Результаты испытаний приведены на рис. 38. Здесь мы видим некоторое повышение стойкости чугуна с возрастанием количества меди. В данном случае медь действует аналогично

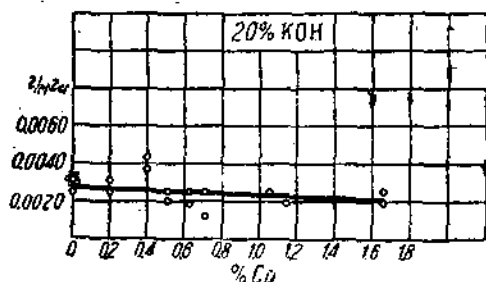


Рис. 38.

никелю, благоприятное действие которого на щелочноупорность чугунов хорошо известно. Однако сами по себе величины потери веса очень малы и для нелегированных чугунов, так что введение меди в целях повышения щелочноупорности (в условиях действия растворов щелочей при комнатной температуре) вряд ли целесообразно.

Из диаграммы состояния Fe—Cu, приводимой Бухгольцем

и Кестером¹, проверенной методом электропроводности и исследованием отпускной твердости медистых сталей, следует, что при 600° α -железо способно растворять в себе около 0,4% Cu. Однако кривая растворимости меди в α -железе соответствует чрезвычайно медленному остыванию сплава, практически никогда не осуществляющемуся. Поэтому при обычных условиях остывания можно получать сплавы более богатые медью, причем структурно свободная медь не выделяется. Лишь последующий отпуск при температуре 500 — 550° вызывает распад пересыщенного твердого раствора и выделение дисперсной меди. При этом происходит резкое изменение физических свойств такой стали (повышение твердости, предела упругости, изменение электропроводности и магнитных свойств). Выделения меди при этом настолько малы, что микроскопом быть обнаружены не могут.

В жидком состоянии железо и медь смешиваются лишь в сравнительно узком интервале температур. При перегреве сплава наступает расслаивание и выделение свободной меди. Руер и Гёренс, а позже Остерман и потом Мюллер² нашли эту границу расщепления. Последний указывает, что в присутствии углерода она сдвигается в область более низких температур.

¹ Buchholz и Köster, St. u. Eis. 50, 687, 1930.

² Müller, St. u. Eis. 47, 640, 1927.

Ишивара, Ионекура и Ишигаки,¹ построившие тройную диаграмму Fe — C — Cu, приходят к выводу, что в присутствии углерода растворимость меди в α -железе также падает.² Таким образом можно ожидать, что в чугунах выпадение структурно свободной меди будет происходить при меньших концентрациях последней. В табл. 5 сопоставлены анализы исследованных нами чугунов с синтезом их по меди. Из таблицы видно полное совпадение анализа и синтеза до 0,4% Cu, после чего начинается возрастающее отставание анализа. Это не может быть объяснено угаром меди, так как предположить окисление меди в присутствии кремния, марганца, углерода и железа невозможно.

Таблица 5

№ плавки	40	41	42	43	44	45	46	47
Синтез Cu % . .	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5
Анализ Cu % . .	0,2	0,4	0,51	0,62	0,7	1,05	1,14	1,66
Разность	0,0	0,0	0,09	0,18	0,3	0,45	0,86	0,84

Температура, до которой нагревался жидкий металл в тигле, всегда держалась примерно одинаковой ($\sim 1350^\circ$).

Есть много оснований предполагать, что и кривая растворимости меди в α -железе в присутствии углерода, кремния и марганца также сдвигается в сторону уменьшения меди в твердом растворе. После отвердевания сплава медь выделяется в столь высоко дисперсном состоянии, что увеличение в 1000 раз оказывается недостаточным для обнаружения ее под микроскопом.

Возвращаясь к данным Остермана и Мюллера, можно считать наиболее вероятным объяснением, что здесь мы имеем дело с отслаиванием меди вследствие некоторого перегрева металла. Постоянная в абсолютном, термическом смысле величина перегрева, в наших условиях возрастающего содержания меди, имела переменное, повышающееся значение по отношению к границе расслоения, т. е. к кривой равновесия обеих возникающих жидких фаз, которая опускается в область низких температур вслед за содержанием меди. Особенно легко такой «перегрев» получается в углеродистых сплавах и в условиях присадки меди к чугуну, находящемуся в печи.

Можно себе весь процесс представить так.

Медь после присадки вначале нацело растворяется в чугуне, но вслед за возможным легким перегревом она выпадает, вылаивается в виде мельчайших частиц, которые, медленно коагулируя, также медленно садятся на дно тигля.

¹ Ishiwara, Jonckura и Ishigaki, The Science Rep. Tôhoku Univ. 15, 81, 1926.

² Полный обзор работ, посвященных изучению железомедистых сплавов, дан в труде А. Ф. Стогова и В. С. Меськина, Исследование высокоуглеродистой медистой стали, Труды Института металлов, вып. I, Москва 1928.

Понижение температуры, начинающееся с момента выключения тока, способствует обратному переходу меди в раствор, но так как во времени оно проходит очень небольшой отрезок, то процесс растворения не успевает дойти до конца: часть меди остается распределенной в общей массе металла в виде тончайших частиц, а другая часть остается на дне тигля или выливается с остатком чугуна в литник формы и там затвердевает. Таким образом анализ чугуна по меди дает общее ее содержание в чугуне, т. е. свободную медь плюс медь, находящуюся в твердом растворе. Разницу же между синтезом и анализом нужно отнести на счет отстоявшегося слоя, сконцентрированного либо в тигле либо в литнике отливки. Описанный отстой нам неоднократно приходилось наблюдать на дне тигля, а однажды он был обнаружен в литнике.

Микроструктура медистых чугунов не обнаруживает никаких характерных особенностей, которые можно было бы приписать влиянию меди.

На основании изложенных соображений можно дать такое объяснение поведению медистых чугунов.

1. Потенциал основной металлической массы чугуна возрастает с увеличением количества меди до тех пор, пока медь остается в твердом растворе (т. е. примерно до 0,4% Cu). После этого дальнейшая прибавка меди, ведущая к выделению ее в структурно свободном состоянии, уже не влияет на потенциал основной металлической массы.

В уксусной кислоте особенно ясно проявляется чисто электрохимическая сущность процесса растворения медистого чугуна. Здесь отсутствуют побочные явления, маскирующие сущность процесса в таких кислотах, как азотная или серная, способных непосредственно окислять металл и ведущих к растворению его очень энергично.

Малая степень ионизации уксусной кислоты обуславливает медленное протекание растворения металла, благодаря чему уменьшается действие таких факторов, как образование концентрационных и температурных пар; в этом случае также отсутствует деполяризующее действие самой кислоты. Поэтому увеличение содержания меди до 0,4%, действуя в сторону повышения потенциала, увеличивает стойкость чугуна. При переходе за эту границу дальнейшее увеличение содержания меди сопровождается выделением избытка ее в структурно свободном состоянии. Кроме гальванических пар: графит — железо появляются добавочные пары: медь — железо, что увеличивает разьедаемость чугуна. Этим может быть объяснен характер кривой после 0,4% Cu.

2. В сильных электролитах, таких, как азотная и серная кислоты, благодаря причинам, изложенным выше, не может четко проявиться то влияние меди, которое мы наблюдаем в уксусной кислоте. Дисперсные же выделения меди, вероятно распределяющиеся неравномерно в образцах (падение растворимости меди в жидком сплаве и начало коагуляции ее), дают тот чрезвычайный разброс точек, который нами получен и который не позволяет с какой-либо достоверностью провести кривую зависимости: содержание меди — разьедаемость чугуна.

Расхождение точек двух параллельных испытаний, разумеется, обуславливается, кроме выделения меди, еще и неравномерностью структуры чугуна по всей длине столбика, из которого вытачиваются образцы, в отношении постоянства и формы выделений графита. Этот вопрос был уже нами освещен выше.

3. В соляной кислоте резкое снижение развѣдаемости является результатом не чисто электрохимического действия меди, а результатом некоторых добавочных явлений. Известно, что при растворении мелкого порошка меди в соляной кислоте образуется не CuCl_2 , а CuCl (в результате большой удельной поверхности меди). Хлористая медь очень трудно растворима, в отличие от хлорной, растворимость которой значительно больше. Так в воде при 25° растворимость CuCl_2 — 43,5%, а CuCl — 1,5%.¹ В медистом чугуна в силу большой дисперсности выделений меди мы имеем как-раз условия, способствующие образованию CuCl . Концентрация солей, продуктов взаимодействия между металлом и кислотой, в непосредственной близости от поверхности испытуемого образца всегда значительно выше, чем в остальном объеме электролита. Эта неравномерность сохраняется даже в условиях энергичного перемешивания раствора. Возможность «застаивания» солей у поверхности особенно велика при испытании чугунов, так как по мере развѣдания метал-

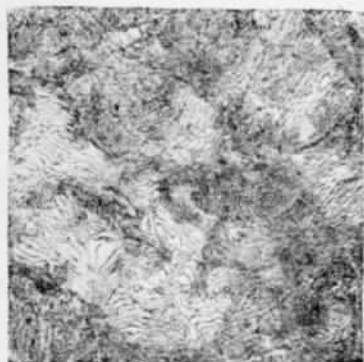


Рис. 39. $\times 500$

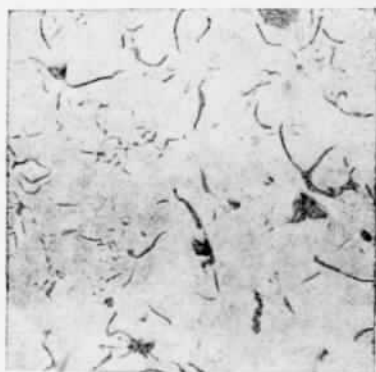


Рис. 40. $\times 200$

лической основы поверхность образца покрывается графитистым слоем, в порах которого все процессы перемешивания затруднены. Хлористая медь, образующаяся при взаимодействии соляной кислоты с дисперсными выделениями меди, закупоривает поры графитистого слоя и этим самым значительно снижает развѣдаемость чугуна.

Надо отметить относительно хорошее совпадение точек у двух параллельных испытаний в соляной кислоте. Здесь влияние графита затушено малой растворимостью хлористой меди.

Как было уже сказано, прибавка меди заметного влияния на структуру чугуна не оказывает. На рис. 39 и 40 представлены микрофотографии чугуна, содержащего 1,66% Cu (плавка № 47). Шлиф рис. 39 протравлен спиртовым раствором азотной кислоты. Медистые чугуны, так же как и нелегированные и легированные оловом, показывают неодинаковый характер выделений графита. На снимке рис. 40 представлен участок шлифа с листочками графита, но попадаются на шлифе и области графитовой эвтектики, подобные изображенным на рис. 23.

Для медистой серии, как и для оловянной, характерна очень мелкая структура перлита, требующая для рассмотрения под микроскопом

¹ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., 1923.

увеличений в 300—500 раз. Это является не только результатом действия олова или меди, но в значительной степени и совокупности условий плавки, разливки и остывания чугунов в данном случае.

В вопросе изучения влияния меди на химическую прочность чугунов мы столкнулись с чрезвычайно интересными фактами. Как видно, действие меди в разных кислотах проявляется весьма различно, и это различие должно быть приписано разнообразным факторам, действующим во время растворения чугуна в кислотах. Далеко не все в этом вопросе ясно. Здесь открывается необходимость постановки специального исследования, посвященного выяснению зависимости между химической стойкостью и диаграммой состояния железомедистых, а затем и железо-медь-углеродистых сплавов. Эта работа непременно должна быть связана с особо тщательной проверкой некоторых участков двойной и тройной системы. Только такое детальное исследование внесет полную ясность в вопрос о химической прочности этих сплавов. Пока же приходится констатировать некоторые неожиданности, обусловленные особенностями железо-медь-углеродистых сплавов, и ограничиться лишь более или менее вероятными предположениями о причинах того или иного поведения этих сплавов в различных химически активных средах.

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ОЛОВА И МЕДИ

Существование целого ряда сложных сплавов на железной основе, обладающих весьма ценными качествами, заставляет обратиться к изучению легирования несколькими элементами. Особенно интересным и ценным такое легирование может быть в области химически стойких сплавов в том случае, когда легирующие элементы дают между собою химические соединения. Как мы уже говорили, повышение химической прочности может быть достигнуто двумя основными путями: уменьшением разности потенциалов между структурными составляющими сплава или образованием на его поверхности пленки окислов, не растворяющейся в кислотах, сплошной и достаточно прочной. Для серых чугунов, структура которых разорвана выделениями графита, второй путь не пригоден, так как сплошная пленка не может образоваться. Кроме того для образования сплошной пленки требуется обычно введение большого количества лигатуры, что нарушает типичную для серого чугуна структуру. Остается первый путь, путь повышения потенциала основной металлической массы чугуна, ведущий к уменьшению электродвижущей силы пары графит — металл.

Потенциал химических соединений между легирующими элементами может быть выше каждого из элементов в отдельности. Если это химическое соединение при легировании образует твердый раствор с основной металлической массой облагораживаемого сплава, то действие такой лигатуры должно быть благоприятным.

Все сказанное является лишь предположением, наметкой, заставившей нас обратиться к легированию чугуна совместно несколькими элементами и в частности оловом и медью. Известно, что олово с медью дает целый ряд химических соединений, так что здесь можно было бы ожидать благоприятных результатов. Произведенные нами некоторые предварительные опыты показали, что такая лигатура действительно сообщает чугуну повышенную химическую прочность.

Для выяснения наиболее благоприятных соотношений в количествах олова и меди, т. е. наиболее благоприятного состава лигатуры, были изготовлены 3 плавки на той же основе, что и в предыдущих исследованиях, легированные оловом и медью, причем общее количество лигатуры выдерживалось одинаковым (по синтезу 1,5%). Относительные же количества олова и меди должны были меняться так: $\frac{Sn}{Cu} = 2; 1; 0,5$. Угар несколько исказил эти соотношения, но в общем они остались довольно близкими к намеченным. В табл. 6 дан химический состав этих трех плавок, а также приведены величины $\frac{Sn}{Cu}$ и $Sn + Cu$.

Таблица 6

№ плавки	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Sn %	Cu %	Sn + Cu %	$\frac{Sn}{Cu}$
48	3,44	2,34	1,48	0,47	0,085	0,027	0,89	0,50	1,39	1,780
49	3,47	2,25	1,48	0,53	0,087	0,026	0,85	0,76	1,41	0,855
50	3,37	2,27	1,61	0,67	0,046	0,024	0,47	0,91	1,38	0,516

Для предварительного выяснения влияния такой лигатуры на механические свойства чугуна образцы от этих трех плавок были подвергнуты механическим испытаниям, результаты которых приведены в табл. 7.

Таблица 7

№ плавки	Содержание Sn %	Содержание Cu %	Изгиб		Разрыв		Твердость	
			Сопротивление изгибу кг/мм ²	Среднее из 2 опр. кг/мм ²	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Среднее из 4 опр. кг/мм ²	Бринелль Ø шар. 5 мм P = 750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С P = 150 кг Среднее из 12 опр.
48	0,89	0,50	43,7 43,7 } 43,7	43,7	24,4 19,1 23,9 21,9 } 24,5 24,5 26,5 24,8 } 26,4 24,6 26,2 21,0 }	22,3	278	30,6
49	0,65	0,76	46,5 46,1 } 46,3	47,3		25,1	262	30,6
50	0,47	0,91	50,8 50,8 } 50,8	50,8		25,3	256	27,6

Примечания.

1. Испытание на изгиб: Ø бруска—14 мм. Расстояние между опорами—140 мм.
2. Испытание на разрыв: Ø бруска—6 мм. Расстояние между головками—86 мм.

Из рассмотрения этих данных можно видеть, что в чугунах, содержащих большее количество олова, обнаруживается некоторое понижение механической прочности, однако все же прочность остается вполне удовлетворительной. Это совпадает с результатами, полученными нами при исследовании влияния олова на механическую прочность чугуна.

Образцы от плавов № 48 — 50 были испытаны в кислотах, так же как образцы оловянистого и медистого чугунов.

Результаты этих испытаний представлены на рис. 41, из которого видно, что наибольшей стойкостью обладает чугун с отношением $\frac{Sn}{Cu} = 1,78$. Это относится к испытаниям во всех кислотах кроме 20% соляной кислоты. Здесь большую стойкость дал чугун, более богатый медью. Очевидно в данном случае медь оказала свое влияние, описанное выше. Однако разница в стойкости между этими двумя чугунами столь не велика, что, не колеблясь, можно принять чугун

от плавки № 48 (с отношением $\frac{Sn}{Cu} = 1,78$) как наиболее стойкий. Данный состав лигатуры очень близко подходит к химическому соединению, отвечающему формуле $CuSn$, для которого $\frac{Sn}{Cu} = \frac{118,7}{63,57} = 1,86$.

Таким образом наиболее благоприятный состав лигатуры можно считать установленным.

Второй задачей было нахождение оптимального количества лигатуры данного состава. Для этой цели была изготовлена серия плавов, легированных оловом и медью, с отношением $\frac{Sn}{Cu}$ в пределах от 1 до 2 и с возрастающим общим количеством лигатуры. Большая амплитуда колебания величины соотношения была взята вследствие сильного и незакономерного угара олова, с чем повидимому придется столкнуться при производстве такого чугуна.

Химический состав этих плавов дан в табл. 8. Благодаря угару олова отношение $\frac{Sn}{Cu}$ несколько изменялось. Однако в двух

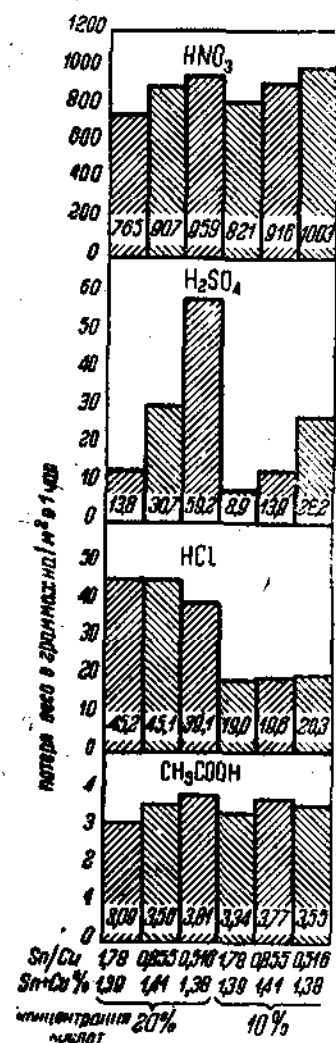


Рис. 41.

последних плавках этой серии (№ 61 и 62) отношение $\frac{Sn}{Cu}$ сильно искажено ввиду того, что здесь мы снова столкнулись с явлением неполного растворения меди в жидком чугуне, на которое нами уже указывалось выше.

В табл. 9 сопоставлен анализ и синтез по олову и меди. Из таблицы

видно, что искажение соотношения $\frac{Sn}{Cu}$ в плавке № 61 объясняется не-
обычно низким угаром олова и неполным растворением меди. В плавке же
№ 62 это искажение обусловлено чрезвычайно сильным отслаиванием
меди. В этой плавке, в нижней части отливки, на лейешке около литника

Таблица 8

№ плавки	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Sn %	Cu %	Sn + Cu %	$\frac{Sn}{Cu}$
52	3,51	2,25	1,07	0,48	0,015	0,018	0,41	0,40	0,81	1,02
53	3,52	2,32	1,30	0,48	0,056	0,020	0,82	0,50	1,32	1,64
54	3,43	2,17	1,33	0,47	0,058	0,022	0,80	0,51	1,31	1,57
55	3,57	1,92	1,14	0,46	0,050	0,019	1,12	0,69	1,81	1,62
61	3,36	2,12	1,53	0,54	0,046	0,030	1,58	0,70	2,28	2,25
62	3,30	2,12	1,63	0,53	0,037	0,033	2,88	0,65	3,53	4,44

(см. рис. 2) были обнаружены большие включения нерастворившейся
меди, имеющие вид линзы протяженностью около 10 мм. Очевидно, что
нерастворившаяся часть меди собралась на дне тигля во время плавки.
Когда уже вся форма была залита, то в качестве последней порции ме-

Таблица 9

№ плавки	52	53	54	55	61	62
Синтез Sn %	0,66	1,00	1,00	1,33	1,66	3,33
Анализ Sn %	0,41	0,82	0,80	1,12	1,58	2,88
Разность	0,25	0,18	0,20	0,21	0,08	0,45
Синтез Cu %	0,40	0,50	0,50	0,67	0,84	1,66
Анализ Cu %	0,40	0,50	0,51	0,69	0,70	0,65
Разность	0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,14	1,01
Синтез Sn + Cu %	1,06	1,50	1,50	2,00	2,50	4,99
Анализ Sn + Cu %	0,81	1,32	1,31	1,81	2,28	3,53
Разность	0,25	0,18	0,19	0,19	0,22	1,46

талла в литник поступила медь, которая утонула (в литнике чугун был
еще достаточно жидок) и, попав на начавшую уже застывать нижнюю
лепешку, осталась там. Этот случай еще раз иллюстрирует чрезвычайно
капризное поведение меди при легировании ею чугуна.

Плавки № 53 и 54 имеют одинаковый состав, причем первая отлита,
как и все остальные, в сухую песчаную форму, а вторая в сырую форму.
Здесь было желательно выяснить, сказываются ли условия отливки
на химической прочности оловомедистых чугунов.

Таблица 10

№ плавков	Содержание Sn %	Содержание Cu %	Сумма Sn + Cu %	Изгиб		Разрыв		Твердость		Примечания
				Сопротивление изгибу кг/мм ²	Среднее	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Среднее	Бринелль шар. 5 мм Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С Р = 150 кг Среднее из 12 опр.	
52	0,41	0,40	0,81	45,0 47,4	46,2	25,8 32,1 30,9 24,5	28,92	310	35,4	1. Испытание на изгиб: Ø бруска—14 мм. Расстояние между опорами—140 мм 2. Испытание на разрыв: Ø бруска—6 мм. Расстояние между головками—36 мм
53	0,82	0,50	1,32	46,2 45,6	45,9	22,1 22,5 19,1 26,8	22,65	316	39,6	
54	0,80	0,51	1,31	46,7 44,4	45,5	20,7 17,6 20,2	20,06	324	34,3	
55	1,12	0,69	1,81	39,1 38,0	38,5	—	—	349	39,7	
61	1,58	0,70	2,28	39,2 39,8	38,0	10,5 10,6 17,5 13,9 14,3 18,4	14,2	321	33,2	
62	2,88	0,65	3,53	24,1 26,5	25,8	—	—	352	37,9	

Отливка в сухой песок

Отливка в сырой песок
Отливка в сухой песок

Результаты механических испытаний образцов от этой серии даны в табл. 10 и на рис. 42. Несколько пониженное количество кремния в плавке № 55, совместно с данным содержанием олова, привело к поверхностному отбеливанию брусков, из которых должны были быть изготовлены образцы для испытания на разрыв. Это сделало изготовление образцов невозможным. По той же причине отсутствуют данные об испытании на разрыв образцов от плавки № 62. Здесь количество кремния даже несколько выше, чем в других плавках, и поверхностное отбеливание следует отнести за счет присутствия большого количества олова.

Прибавка лигатуры больше чем 1,5% (приблизительно) вызывает довольно значительное падение сопротивления разрыву и изгибу, а также возрастание твердости. Однако прочность чугуна, содержащего даже

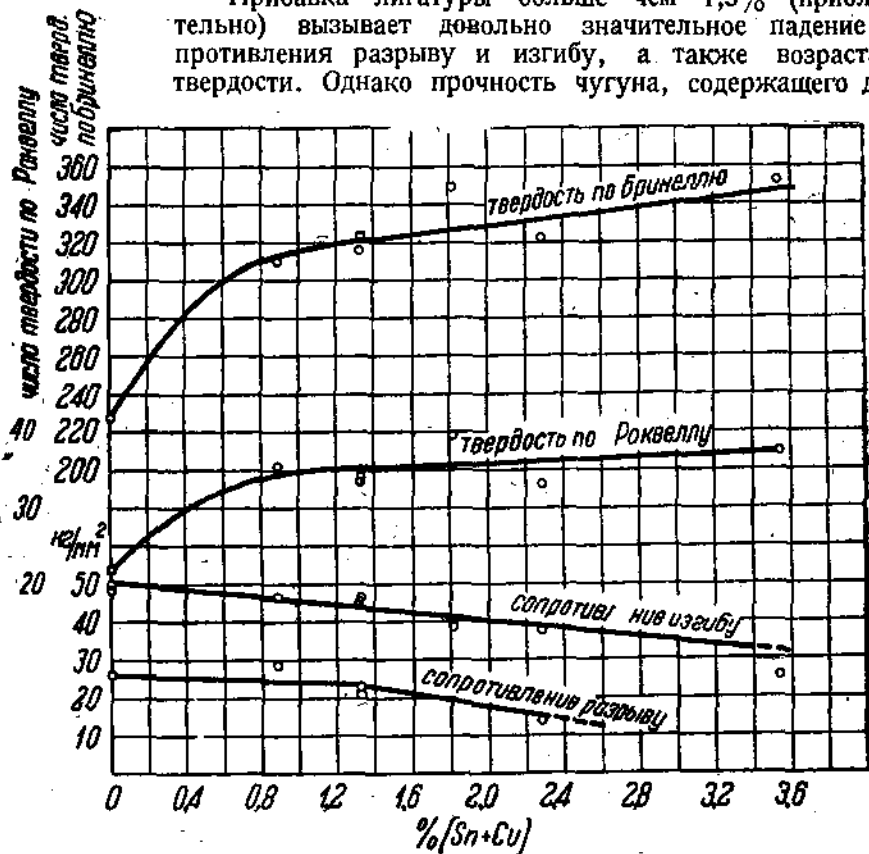


Рис. 42.

около 3,5% лигатуры, еще достаточно для того, чтобы он мог применяться при изготовлении деталей химической аппаратуры, которые не подвергаются в процессе своей службы сильным механическим напряжениям.

Большое количество лигатуры может вызвать поверхностное отбеливание и сильное падение обрабатываемости чугуна.

Квадратиками на кривой отмечены точки плавки № 54, отлитой в сырой песок, по абсциссе совпадающие с точками плавки № 53 (отмеченными кружками), отлитой в сухую форму.

Чугун этой серии был испытан в кислотах подобно предыдущим. Результаты испытаний приведены на рис. 43 — 50.

Из кривых мы видим, что во всех кислотах, кроме азотной, разьедаемость чугунов резко падает уже от прибавки приблизительно 1% лигатуры и дальнейшее увеличение содержания олова и меди существенно не изменяет химической прочности чугуна. В некоторых случаях заме-

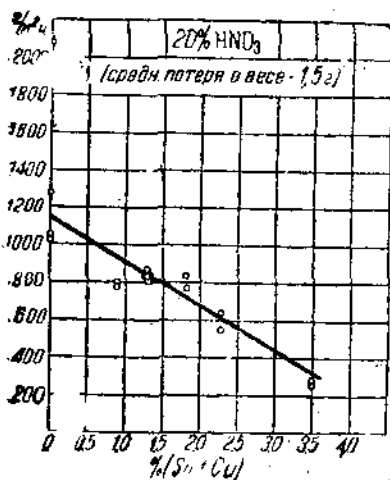


Рис. 43.

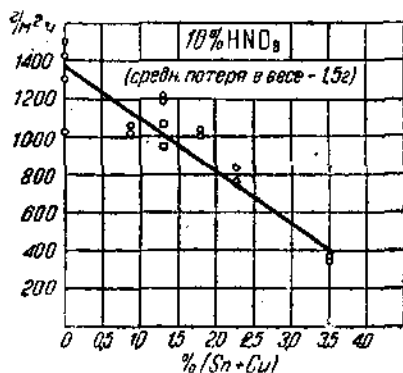


Рис. 44.

чается даже небольшая склонность к повышению разьедаемости при введении лигатуры свыше 1,5%. Однако повышение это не велико, и делать

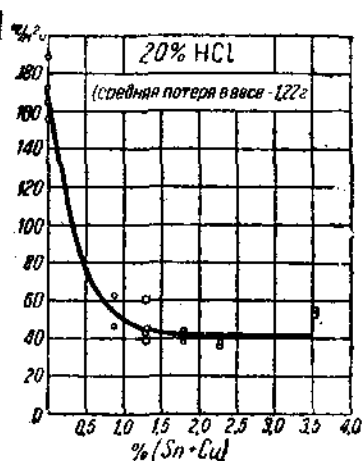


Рис. 45.

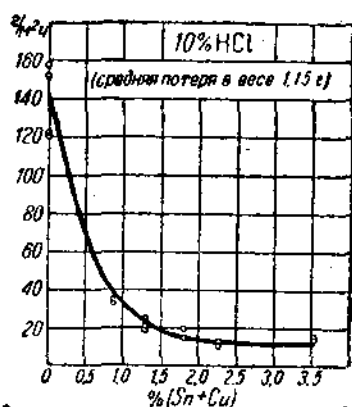


Рис. 46.

на основании его какие-либо определенные выводы не представляется возможным. В азотной же кислоте увеличение количества лигатуры все время сопровождается падением разьедаемости чугуна.

Можно сказать, что введение до 3,5% лигатуры повышает стойкость чугуна в 20% и 10% азотной кислоте примерно в 3,5 раза. В 10% и 20% соляной кислоте прибавка лигатуры до ~ 2% повышает стойкость соответственно в 9 и в 4 раза. В 10% и 20% серной кислоте наблюдается

повышение стойкости в 18 — 20 раз и 6 раз, и в уксусной кислоте — в 5 раз.

Характерным для этой серии является почти во всех случаях прекрасное совпадение точек параллельных испытаний.

Данные, относящиеся к плавке, отлитой в сырой песок, отмечены на кривых квадратиками.

Из рассмотрения результатов испытания чугунов этой серии в кислотах можно сделать следующие выводы.

1. Одновременное легирование оловом и медью значительно повышает кислотостойкость чугуна, причем это повышение более значительно, чем достигаемое легированием оловом и медью порознь.

2. Для серной и уксусной кислот достаточно введение лигатуры

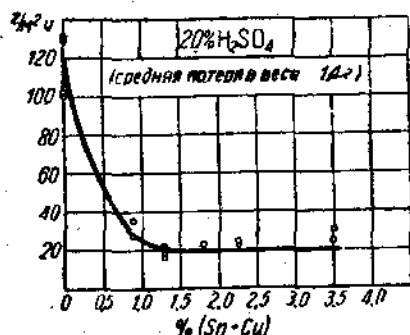


Рис. 47.

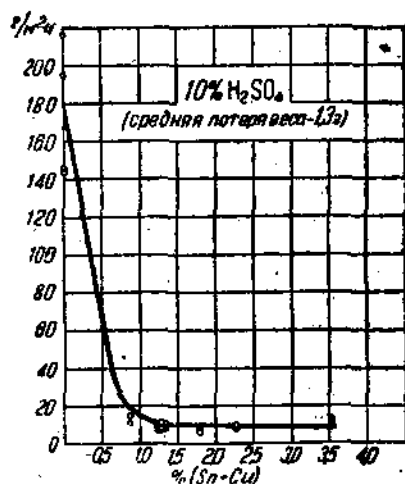


Рис. 48.

до 1,3 — 1,5%. Дальнейшее увеличение ее не приносит никаких преимуществ. Для соляной кислоты может оказаться полезным увеличение

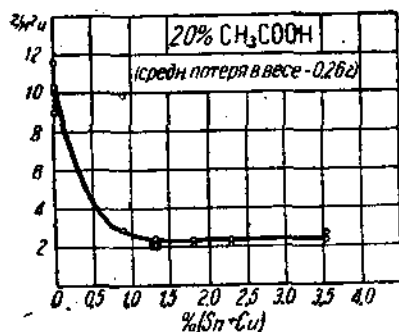


Рис. 49.

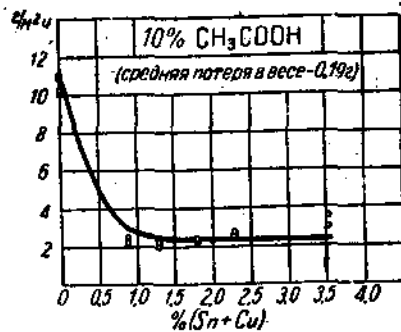


Рис. 50.

количества лигатуры до 2 — 2,5%. Однако разница в химической прочности чугуна, легированного 2,5% Sn + Cu и легированного ~ 1,5%, не велика, и экономическая целесообразность увеличения количества лигатуры до 2,5% не очевидна. Напротив в азотной кислоте наиболее благоприятные результаты достигаются при максимальном количестве

лигатуры. Практически количество лигатуры в этом случае повидимому ограничивается пределом содержания олова, при котором чугуи при данных условиях разливки и остывания еще сохраняет структуру серого чугуна и может быть обработан режущими инструментами.

3. Легирование Sn + Cu так сказать «стабилизирует» химическую прочность чугуна, что проявляется в близком совпадении результатов параллельных испытаний.

4. Отливка в сырую или в сухую форму не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на кислотоупорность чугуна этой серии. Последнее верно в наших условиях разливки и при данной конфигурации заливаемой формы. Для распространения этого утверждения на все возможные условия отливки чугунных изделий нет достаточных данных. Однако можно предположить, что влияние сырой или сухой формы не окажется особенно сильным; так как в нашем случае оно вообще не смогло проявиться.

Металлографическое изучение оловомедистого чугуна не обнаружило никаких особенностей в структуре последнего, которые можно было бы отнести за счет добавки лигатуры. Уже приведенные микрофотографии чугуна нелегированного, а также легированного отдельно оловом и медью могут характеризовать также и структуру оловомедистого чугуна.

Для проверки правильности предположения о том, что повышение химической прочности при легировании чугуна оловом и медью является результатом повышения потенциала основной массы металла, было произведено измерение потенциалов чугуна нелегированного, легированного оловом, медью и оловом + медь.

Пластины из испытуемого чугуна погружались в $\frac{1}{10}$ N раствор хлористого натрия. Вторым электродом служила ртуть. Во избежание явлений поляризации применялась компенсационная схема. Во время всего эксперимента цепь была разомкнута, так что в системе тока не было. Замыкание производилось короткими нажатиями кнопки, подвижной

Таблица 11

Нелегированный		Легированный 0,57% Sn		Легированный 0,40% Cu		Легированный 1,39% (Sn + Cu)	
Время мин.	Разность потен- циалов V	Время мин.	Разность потен- циалов V	Время мин.	Разность потен- циалов V	Время мин.	Разность потен- циалов V
0	—	0	—	0	—	0	—
2	0,660	2	0,580	2	0,610	2	0,560
3	0,690	3	0,600	3	0,630	3	0,580
4	0,700	4	0,605	4	0,640	4	0,590
7	0,720	7	0,620	7	0,660	7	0,605
12	0,735	12	0,630	12	0,680	12	0,620
17	0,740	17	0,640	17	0,700	17	0,640
32	0,740	32	0,670	32	0,720	32	0,665
122	0,770	114	0,720	96	0,745	78	0,690
247	0,780	234	0,740	216	0,760	198	0,720
1 387	0,805	1 369	0,780	1 350	0,795	1 333	0,765
1 457	0,805	1 439	0,780	1 420	0,795	1 403	0,765

контакт потенциометра передвигался, и отсутствие тока в системе регистрировалось Нуль-аппаратом, имеющим чувствительность 10^{-6} А.

В табл. 11 и на рис. 51 приведены результаты испытания.

Из приведенных кривых видно, что в начале эксперимента разность потенциалов между электродами быстро возрастает, после чего наступает некоторая стабилизация. Наибольшая разность потенциалов, как видно из этих же кривых, присуща нелегированному чугуну, т. е. его

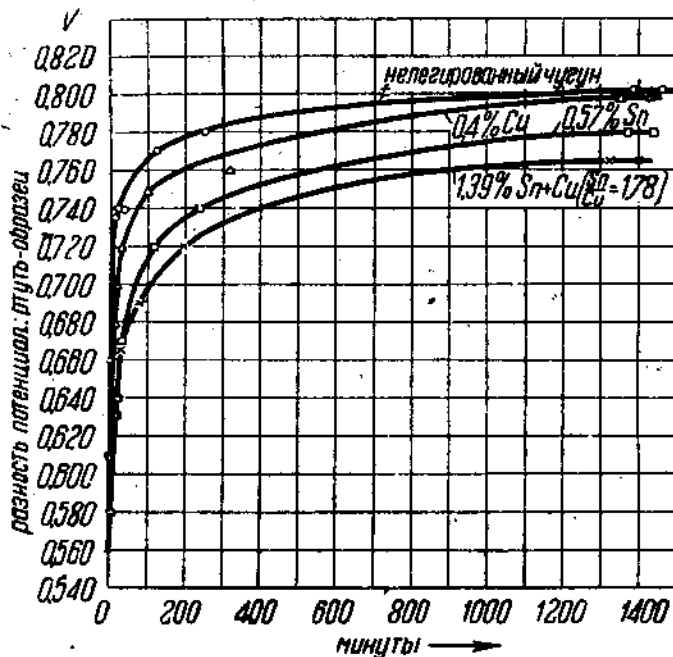


Рис. 51.

основная металлическая масса оказывается наименее благородной. Затем следует чугун, легированный Sn + Cu. Такая последовательность хорошо совпадает с результатами испытания кислотоупорности и подтверждает их.

Присутствие в испытуемом электроде включений графита в идеальном случае не должно сказываться на результате измерений, так как известно, что неоднородный электрод показывает потенциал наименее благородной составляющей, т. е. в нашем случае — основной металлической массы. Но влияние местных элементов, образующихся на поверхности испытуемого электрода, может сказаться в другой плоскости. Электродвижущая сила местных элементов обуславливает протекание токов и ведет растворение менее благородной части металла, являющейся анодом. При этом концентрация электролита у поверхности электрода изменяется, обогащается ионами анода, и значение потенциала всего электрода может быть искажено. Но при разбедании железа раствором хлористого натрия ионы железа почти не остаются в растворе, а происходит выпадение гидратов окислов железа, оседающих обычно на электроде. Таким образом сама природа явления в данном случае

стремится к поддержанию постоянной концентрации ионов анода у поверхности электродов.

ВЫВОДЫ

1. Серый литейный чугун, содержащий: $C \cong 3,5\%$; $Si \cong 1,5\%$; $Mn \cong 0,5\%$; $P \cong 0,05\%$; $S \cong 0,05\%$, был легирован оловом в количестве до 2%, медью в количестве до 1,66% и оловом плюс медью — до 3,5%.

Оказалось, что прибавка олова до 2% повышает стойкость чугуна: в 10% и 20% азотной кислоте в 1,8 и в 2 раза; в 10% и 20% серной кислоте — в 5—6 и в 2,3 раза; в 10% и 20% соляной кислоте — в 2,3 и в 1,3 раза; в 10% и 20% уксусной кислоте — в 2,5 — 3 раза. В едком кали прибавка олова оказывает скорее вредное влияние, вероятно в силу образования растворимых станнатов.

2. Прибавка меди до 1,66% повышает стойкость чугуна в 10% и 20% азотной кислоте приблизительно в 1,5 раза; в 10% и 20% серной кислоте медь благоприятного влияния не оказывает; в 10% и 20% соляной кислоте медь повышает стойкость в 7 раз и в 4,5 раза; в 10% и 20% уксусной кислоте добавка меди в количестве 0,4% повышает стойкость в 2 раза. В последнем случае дальнейшее увеличение количества меди понижает стойкость чугуна.

3. Наиболее благоприятные результаты получены при легировании оловом и медью. Оптимальный состав лигатуры определяется отношением $\frac{Sn}{Cu} = 1,5 - 2,0$.

Прибавка такой лигатуры до 3,5% повышает стойкость чугуна в 10% и 20% азотной кислоте в 3,5 раза; в 10% и 20% серной кислоте введение лигатуры до 1,3 — 1,5% повышает стойкость чугуна в 18 — 20 раз и в 6 раз; в 10% и 20% соляной кислоте стойкость повышается при введении лигатуры до 2% в 9 и 4 раза; в 10% и 20% уксусной кислоте стойкость повышается в 5 раз.

Для получения максимальной стойкости в серной и уксусной кислотах достаточно введение меднооловянной лигатуры до 1,3—1,5%. Дальнейшее увеличение ее заметного улучшения не приносит. В азотной кислоте наилучшие результаты получены при введении лигатуры до 3,5%; в соляной кислоте — при введении ($Sn + Cu$) до 2 — 2,5%.

4. Результаты испытаний указывают, что олово понижает механическую прочность и увеличивает твердость чугуна, однако не в такой степени, как это принято думать. Медь несколько повышает прочность и твердость чугуна. Совместное действие олова и меди подобно действию олова. При введении лигатуры до 3,5% свойства прочности значительно падают, но повидимому не настолько, чтобы сделать невозможным изготовление изделий из такого чугуна, могущих служить в химической промышленности.

5. На структуру чугуна легирование оловом, медью и обоими элементами совместно не оказывает существенного влияния.

6. Оловомедистый чугун может быть получен в условиях обычной литейной мастерской без особых затруднений. В этом случае легирование производится при выпуске чугуна из вагранки в ковш. ¹

¹ Подробнее о плавке оловомедистого чугуна в вагранке см. В. В. Скореллетти и А. И. Шульгин, Опыт приготовления в вагранке чугуна, легированного оловом и медью, Сообщения Всесоюзного института металлов, № 8, 29, 1931.

ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ И МЕДИ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ЧУГУНА

В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултин

Добавка небольших количеств сурьмы и меди к чугуну весьма значительно повышает химическую стойкость последнего в разбавленной соляной кислоте. Поставленное на основании этих опытов систематическое исследование подтвердило результат предварительных испытаний и дало возможность изучить свойства химической и механической прочности чугуна, легированного сурьмой и медью.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЯ

Общая установка исследования, результаты которого изложены в настоящей главе, вполне совпадает с установкой, имевшей место при проведении работы по изучению влияния олова и меди на химическую стойкость чугуна (гл. I). Изготовление опытных плавок, изготовление образцов и прочие условия экспериментирования в обоих исследованиях совершенно идентичны. Плавки весом $\sim 2,5$ кг велись в криптольной печи; прибавка лигатуры производилась перед разливкой чугуна; разливка осуществлялась в сухую песчаную форму, причем одновременно из общего литника заливалось 6 круглых вертикальных брусков, диаметром 14 мм и высотой около 200 мм; соответствующее расположение брусков создавало одинаковые условия для их остывания, что при испытании чугуна особенно важно. Литники в качестве экспериментального материала не употреблялись. 3 бруска шли на изготовление образцов для испытания химической прочности (цилиндрики диаметром 12 мм и высотой 12 мм); поверхность цилиндров обрабатывалась наждачной бумагой № 00, а перед испытанием обезжиривалась промывкой в спирте и этиловом эфире. 2 бруска подвергались испытанию на излом, а из половинок их после излома вытачивались образцы для испытания на разрыв. 1 брусок служил для определения твердости по Бринеллю и Роквеллу и для химического анализа на содержание графита. Содержание остальных элементов определялось в лепешке, связывающей литник с 6 брусками.

При определении химической стойкости в данном случае мы были вынуждены отступить от методики, принятой нами при исследовании влияния олова и меди. Мы должны были отказаться от подвешивания испытываемых образцов к коромыслу весов и от наблюдения за изменением веса образца во время самого испытания, так как этот метод требует надзора за протеканием эксперимента в течение круглых суток, что оказалось организационно невыполнимым. Таким образом в данном случае мы не доводили все испытываемые образцы до одинаковой потери веса, а выдерживали их в разъедающей среде одинаковое время. Строгая сравнимость полученных данных при этом конечно пострадала, однако этот недостаток не может быть особенно серьезным, когда приходится сравнивать материалы, химическая стойкость которых весьма различна. Испытываемые образцы подвешивались на конском волосе в стаканы, емкостью 600 см³, в которые наливалось 400 см³ раствора. Образцы подвергались взвешиванию до и после испытания, и потеря веса

образца в граммах относилась к единице поверхности (1 м^2) в 1 час ($\text{г}/\text{м}^2 \text{ час}$). После испытания графитистый слой, образующийся на поверхности образца, тщательно удалялся мягким железным лезвием и грубым полотенцем, после чего и производилось взвешивание.

При испытании образцов в растворе хлористого натрия поверхность их покрывалась налетом ржавчины, которая удалялась при помощи растворения в лимоннокислом аммонии.

Исследование влияния сурьмы и меди на химическую прочность чугуна слалось из исследования влияния отдельно сурьмы и сурьмы и меди совместно. Влияние меди было нами изучено в изложенной раньше работе, и потому здесь мы его не касаемся.

ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ

Для определения влияния сурьмы на химическую стойкость серого литейного чугуна было изготовлено в криптовой печи 8 плавок, весом около 2,5 кг каждая. Чугун, подвергавшийся легированию, соответствовал по содержанию обычных примесей наиболее химически стойкому чугуна, как он был определен в работе Га а з е.¹

Данные химического анализа чугунов, подвергавшихся испытанию, приведены в табл. 12.

Таблица 12

№ плавки	Собщ. %	Сграф. %	Mn %	Si %	P %	S %	Sb %
67	3,95	3,10	0,73	1,25	0,055	0,016	—
68	3,75	3,36	0,69	1,17	0,055	0,046	0,29
69	3,70	2,35	0,99	1,46	0,087	0,042	0,53
70	3,72	2,35	0,50	1,36	0,057	0,044	0,75
71	3,69	2,40	0,63	1,57	0,086	0,048	1,06
72	3,69	2,45	0,57	1,28	0,084	0,046	1,53
73	3,78	2,40	0,63	1,31	0,026	—	2,04
74	3,75	2,24	0,61	1,37	0,047	—	2,54

Плавка № 67 является эталоном нелегированного чугуна, с которым сравнивались данные, полученные при испытании чугуна, легированного сурьмой.

Из рассмотрения данных химических анализов можно видеть ясно выраженное отбеливающее действие сурьмы. Понижение содержания графита наблюдается до прибавки $\sim 0,5\%$ Sb, после чего количество графита (до $\sim 2,5\%$ Sb) остается постоянным. Однако твердость чугуна продолжает возрастать, очевидно в силу повышения твердости твердого раствора (основной металлической массы).

Результаты механических испытаний этих чугунов представлены в табл. 13 и на рис. 52.

Изучение приведенных данных показывает, что введение сурьмы

¹ Га а з е, St. u. Eis. 47, 2112 — 2117, 1927

Таблица 13.

№ плавка	И з г и б		Р а з р ы в		Т в е р д о с т ь	
	Сопроти- вление изгибу кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Сопроти- вление разрыву кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Бринелль шар. 5 мм Р = 750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С Р = 150 кг Среднее из 12 опр.
67	31,6 47,2	39,4	17,8 18,0 19,2 18,5	18,4	150,8	19,0
68	37,6 36,9	37,2	17,9 16,8 16,4	16,8	151,6	—
69	33,4 32,8	32,8	17,9 18,3 20,8 20,7	19,4	192,4	29,0
78	30,1 31,2	30,6	17,3 16,0 16,0	16,4	214,6	21,1
71	19,9 17,7	18,8	12,8 10,9	11,8	244,2	33,7
72	16,6 16,5	16,5	8,4	8,4	230,3	33,0
73	14,1 14,0	14,0	10,0	10,0	274,0	29,7
74	14,8 15,9	15,2	—	—	361,0	46,7

Примечания.

1. Испытание на изгиб: Ø образцов — 14 мм. Расстояние между опорами — 140 мм.

2. Испытание на разрыв: Ø образцов — 6 мм.

в чугун способствует значительному повышению твердости последнего и понижению его прочности. Однако сопротивление разрыву и изгибу у чугуна, содержащего 1—1,5% Sb, все же достаточно для изготовления

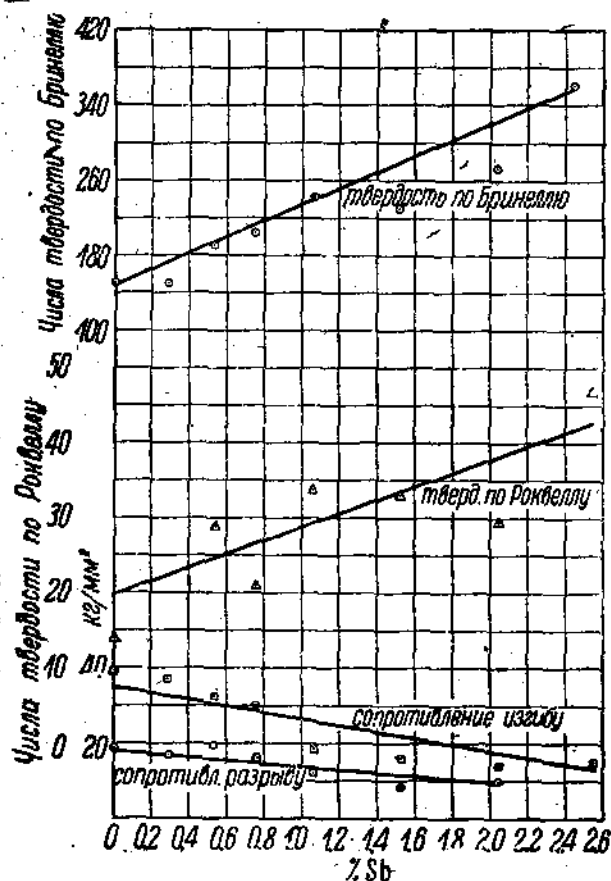


Рис. 52.

деталей, не подвергающихся особо сильным механическим напряжениям. Начиная примерно с 1,0% Sb, обрабатываемость такого чугуна становится затруднительной, и изготовление разрывных образцов, а также образцов для испытания кислотопорности оказывается не всегда возможным. Эта «граница» обрабатываемости конечно зависит от размеров отливки, т. е. от условий ее охлаждения. В нашем случае мы имели охлаждение стержней диаметром 14 мм и высотой 200 мм, залитых сифоном. В случае отливки более массивных изделий можно ожидать понижения твердости, при равном содержании сурьмы и при одинаковом составе чугуна.

Применяя резцы из обычной углеродистой стали, оказалось вообще невозможным изготовить разрывные образцы из чугуна плавки № 74, а из плавки № 78, 71 — 73 не удалось изготовить нужного количества образцов. Микроструктура чугунов, легированных сурьмой, не обнаруживает каких-либо своеобразных особенностей, которые можно было бы отнести за счет присутствия сурьмы. В наших условиях плавки и разливки чугун обладает равномерной и довольно тонкой структурой, причем иногда встречаются поля эвтектического графита. Влияние сурьмы сказывается лишь в направлении уменьшения количества выделений графита, а при более значительных содержаниях сурьмы появляются отдельные иголки цементита. Основная металлическая масса представляет собой почти чистый перлит.

Диаграмма плавкости: железо—сурьма, разработанная акад. Н. С. Курнаковым и Н. С. Константиновым (1908 г.), показы-

вает, что предельная концентрация твердого раствора сурьмы в железе соответствует 5% Sb. Таким образом вводимшееся нами количество сурьмы лежит в области твердых растворов.

Испытание химической стойкости чугунов, легированных сурьмой, было произведено в тех условиях, которые описаны выше.

Результаты некоторых испытаний представлены на рис. 53—60.

Испытанию подвергались образцы не из всех изготовленных плавок, так как чугуны, содержащие свыше 1% Sb, обладают высокой твердостью, и вытачивание из них образцов (цилиндров) представило существенные затруднения. Поскольку одной из основных задач исследования является исследование чугунов, обладающих повышенной химической стойкостью и допускающих обработку режущим инструментом, постольку плавки, содержащие свыше 1% Sb, не представляли для нас особого интереса. Те несколько образцов, которые удалось изготовить из плавок, содержащих свыше 1% Sb, были испытаны в концентрированной соляной кислоте, серной кислоте 78% крепости и в растворе хлористого натрия.

Две точки, лежащие на одной абсциссе,

представляют собой данные двух параллельных испытаний чугуна одного и того же состава. В некоторых случаях замечается довольно значительное расхождение этих точек. Это расхождение должно быть отнесено за счет неоднородности материала, неизбежно возникающей при изготовлении литых чугунных образцов. Неодинаковый характер выделений графита — большая или меньшая раздробленность его — может оказать здесь весьма существенное влияние, как это было уже нами отмечено.

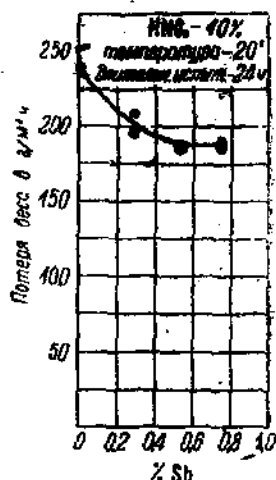


Рис. 53.

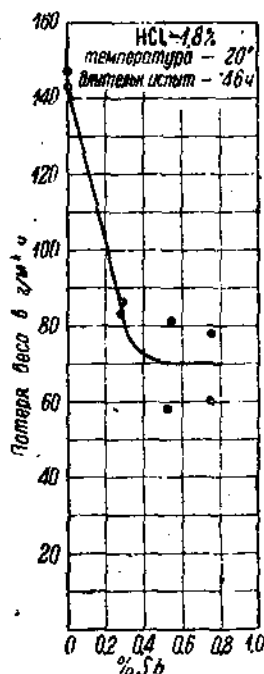


Рис. 54.

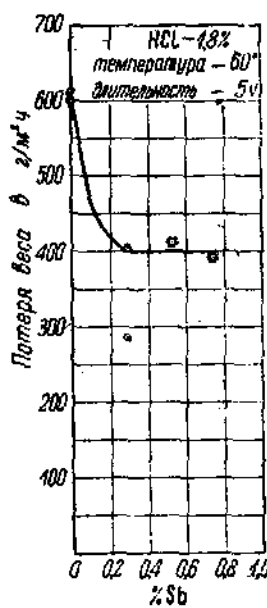


Рис. 55.

При дальнейшей оценке влияния легировки на стойкость чугуна мы будем принимать во внимание средние значения химической стой-

кости, как они определяются кривой, выражающей данную закономерность.

Рассматривая приведенные диаграммы, можно установить, что в 10% HNO_3 , при комнатной температуре, добавка 0,6—0,8% Sb к чугуно повышает стойкость последнего в ~1,3 раза. В 1,8% HCl в тех же условиях добавка 0,6—0,8% Sb повышает стойкость в 2-раза.

В соляной кислоте той же концентрации при 60° разведение металла происходит значительно сильнее. Здесь добавка 0,4—0,8% Sb повышает стойкость чугуна в 1,5 раза, причем абсолютные цифры потери веса на единицу поверхности возрастают по сравнению с комнатной температурой примерно в 5 раз.

В 10% HCl при 20° чугун, содержащий около 0,8% Sb, в 2 раза более стоек, чем нелегированный.

В 37,23% HCl при 20° добавка 0,8% Sb повышает стойкость чугуна в 3 раза, а добавка ~2% Sb — в 6—6,5 раза.

Защищающее действие сурьмы в серной кислоте проявляется значительно слабее, чем в соляной. Так в 4,49% H_2SO_4 при ~20° добавка 0,4—0,8% Sb повышает стойкость чугуна в 1,3 раза, причем добавка ~0,4% Sb уже достаточно для сообщения чугуно максимальной стойкости. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы заметного влияния на стойкость не оказывает. Иначе обстоит дело в серной кислоте той же концентрации, но

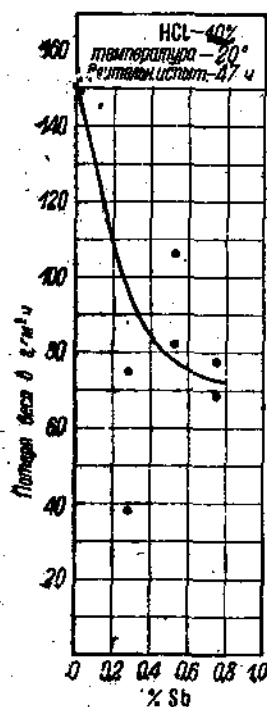


Рис. 56.

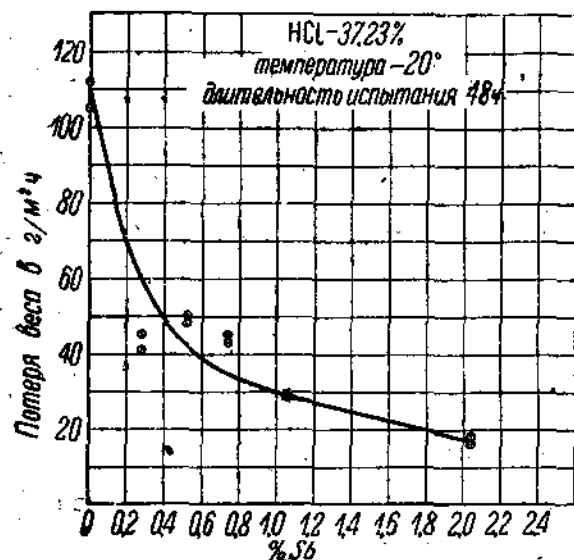


Рис. 57.

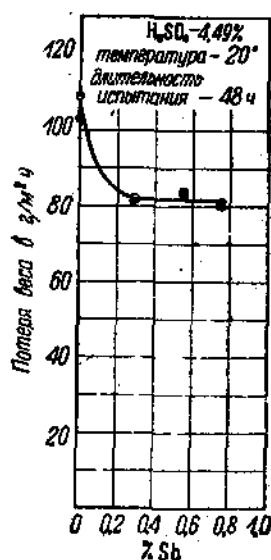


Рис. 58.

при 60°. Здесь повышение стойкости идет пропорционально возрастанию концентрации сурьмы в сплаве. Чугун, содержащий ~0,8% -Sb, в 1,4 раза более стоек, чем нелегированный. По абсолютной величине цифры потерь веса образцов на единицу поверхности ($\text{г}/\text{м}^2$ час) при 60° в 6—7 раз выше, чем при 20°.

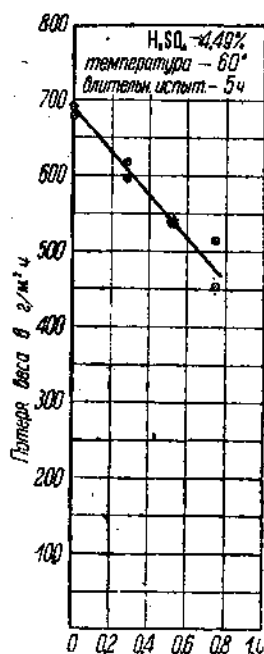


Рис. 59.

В крепкой серной кислоте (78,04%) разъедание металла происходит вообще говоря значительно слабее, чем в разбавленной. Цифры потерь спускаются с сотен граммов (в 4,49% H_2SO_4) до десятых долей грамма (в 78,04 H_2SO_4). Это обстоятельство общеизвестно и находит себе объяснение в уменьшении степени диссоциации в концентрированной серной кислоте и особенно в большом повышении вязкости. Прибавка ~2,0% Sb сообщает чугуну стойкость, в 1,8 раза превосходящую

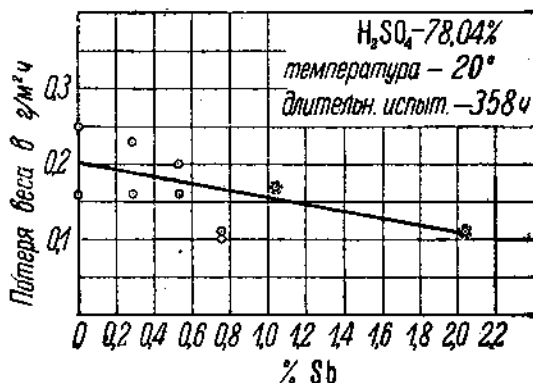


Рис. 60.

стойкость нелегированного чугуна. В той же кислоте, но при 60° никакого — благотворного действия сурьмы установить не удалось. По абсолютной величине цифры потерь здесь возрастают в 15—20 раз по сравнению с комнатной температурой (20°).

Такого же влияния сурьмы не удалось установить на коррозию чугуна в 3% растворе хлористого натрия. Необходимо отметить здесь разницу в характере коррозии кислотной, рассмотренной нами выше, и коррозии в растворе соли. В первом случае мы имели разъедание, сопровождающееся переходом ионов металла в раствор, а во втором случае — выпадение гидратов окислов металла (ржавчина), которое происходит в силу вторичных реакций, происходящих у поверхности металла.

ВЛИЯНИЕ СУРЬМЫ И МЕДИ

Предварительные опыты показали, что совместная легировка сурьмой и медью оказывает вполне благоприятное действие на химическую прочность чугуна, сообщая ему повышенную сопротивляемость против соляной кислоты.

Для выяснения относительных количеств сурьмы и меди в чугуне, дающих наиболее положительный результат, было изготовлено 3 плавки. Общее количество лигатуры, т. е. сумма сурьмы и меди,

во всех 3 плавках оставалось примерно постоянным, а именно около 1,5%. Относительное же количество сурьмы и меди менялось так:

$$\frac{\text{Sb}}{\text{Cu}} = 0,5; 1,0; 2,0.$$

Химический анализ этих чугунов приведен в табл. 14.

Таблица 14

№ плав- вок	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Mn %	Si %	P %	S %	Sb %	Cu %	Sb+Cu %	$\frac{\text{Sb}}{\text{Cu}}$
75	3,68	2,35	0,63	1,16	0,063	0,038	0,47	1,00	1,47	0,47
76	3,65	2,32	0,61	1,30	0,055	0,044	0,70	0,72	1,42	0,97
77	3,68	2,29	0,86	1,40	0,055	0,046	0,94	0,58	1,47	1,77

Отбеливающее действие сурьмы здесь проявилось аналогично тому, как это видно из табл. 12.

Результаты механических испытаний чугунов этих плавов представлены в табл. 15.

Таблица 15

№ плавов	И з г и б		Р а з р ы в		Т в е р д о с т ь	
	Сопроти- вление изгибу кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Сопроти- вление разрыву кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Бринелль Ø шар. 5 мм P = 750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С P = 150 кг Среднее из 12 опр.
75 {	30,2 29,8	30,0	18,6 15,6 16,7	16,9	233,9	24,2
76 {	25,2 23,0	24,1	13,7 15,7 13,9 15,4	14,7	233,3	21,8
77 {	21,9 22,1	22,0	9,3 10,6	10	225,6	22,8

Испытания производились на образцах таких же размеров, как описанные раньше. Вредное влияние сурьмы на прочность чугуна здесь проявляется так же, как и в чугунах, не содержащих меди.

Испытание химической стойкости было произведено в азотной, серной и соляной кислотах разных концентраций и в 3% растворе хлористого натрия при комнатной температуре. Испытание при повышенных температурах не производилось, так как предварительные опыты показали, что хотя здесь добавка лигатуры и оказывает благоприятное действие, однако в этих условиях разрушение металла все же настолько велико, что предполагать возможность практического применения такого чугуна для службы в кислотах при повышенных температурах вряд ли возможно.

лоте. Из этих соображений в дальнейших опытах мы остановились на соотношении $\frac{Sb}{Cu} \cong 0,5$.

Нужно заметить, что при употреблении лигатуры этого состава количество сурьмы, вводимой в чугун, меньше (при равном количестве всей лигатуры), чем при употреблении лигатуры других составов. В силу этого создается по видимому возможность повысить содержание лигатуры, т. е. повысить сумму ($Sb + Cu$), не вызвав этим чрезмерного падения механической прочности и обрабатываемости чугуна.

Для выяснения влияния общего количества лигатуры ($Sb + Cu$) при постоянном $\frac{Sb}{Cu} \cong 0,5$ было изготовлено 3 плавки, анализ которых дан в табл. 16.

Результаты механических испытаний приведены в табл. 17 и на рис. 62.

Таблица 16

№ плавки	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Mn %	Si %	P %	S %	Sb %	Cu %	Sb+Cu %	$\frac{Sb}{Cu}$
81	3,90	2,88	0,69	1,72	0,026	0,010	0,34	0,70	1,04	0,49
82	3,84	3,00	0,65	1,80	0,026	0,012	0,47	0,98	1,45	0,48
83	3,86	2,93	0,45	2,08	0,026	0,012	0,64	1,14	1,78	0,56

Таблица 17

№ плавки	И з г и б		Р а з р ы в		Т в е р д о с т ь	
	Сопротивление изгибу кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Сопротивление разрыву кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Бринелль Ø шар. 5 мм P=750 кг Среднее из 6 опр.	Роквелл шк. С P=150 кг Среднее из 12 опр.
81 {	32,2 32,5	32,3	19,6 14,5 16,6 18,9	17,4	214,6	18,0
82 {	36,4 30,3		19,4 17,0 17,9			
83 {	33,2 35,4		17,4 16,2			

Комментируя таблицу и диаграмму, можно сказать, что при возрастании количества лигатуры до $\sim 1,7\%$ механическая прочность чугуна снижается весьма незначительно. Возрастание твердости по сравнению с нелегированным чугуном происходит вполне заметно, однако чугун,

содержащий даже максимальное количество лигатуры, еще не теряет обрабатываемости. В этой серии плавок вредное влияние сурьмы повидимому до известной степени компенсируется благоприятным влиянием меди, которая несколько повышает механические свойства чугуна.

Испытание химической стойкости производилось в азотной, серной и соляной кислотах и в 3% растворе хлористого натрия.

Все испытания производились при комнатной температуре.

Результаты некоторых испытаний химической стойкости даны на рис. 63—65.

В качестве эталона был взят нелегированный чугун плавки № 67.

В 10% HNO_3 и в 4,49% и 78,04% H_2SO_4 легирование сурьмой и медью не сообщает чугуно сколько-нибудь значительного повышения химической прочности. В 1,8% соляной кислоте чугун, содержащий около

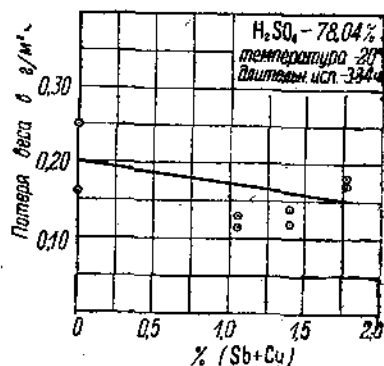


Рис. 63.

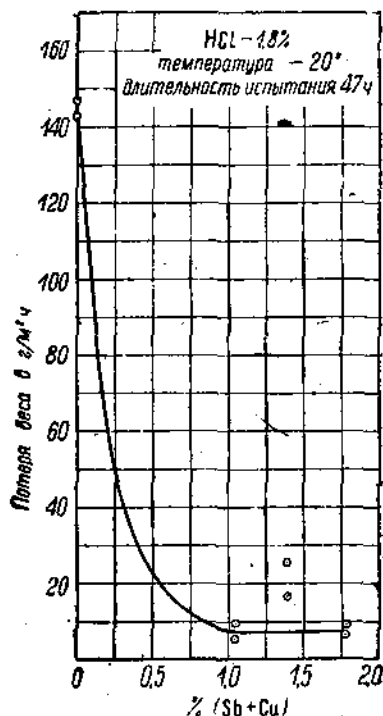


Рис. 64.

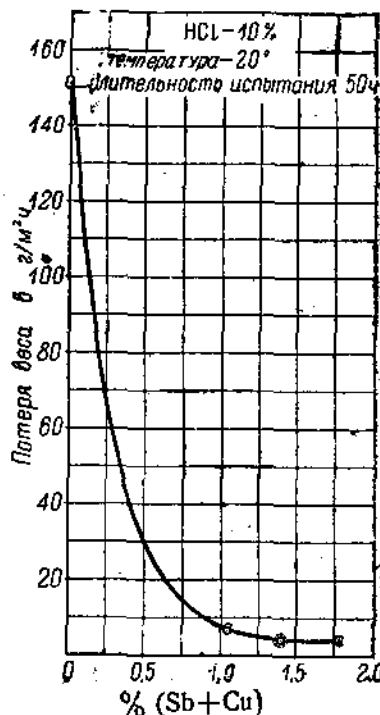


Рис. 65.

1% (Sb + Cu), в 18 раз более стоек, чем нелегированный (рис. 64). В 10% HCl при добавке около 1,5% лигатуры стойкость чугуна возра-

№ плавки	№ образцов	А н а л и з				П о	
		Sb	Cu	Sb+Cu	$\frac{Sb}{Cu}$	HNO ₃ — 10% Дант. 24 ч. t = 20°	HCl — 13% Дант. 46 ч. t = 20°
		в процентах					
67	1	—	—	—	—	236	143
	2	—	—	—	—	238	147
68	1	0,29	—	—	—	208	83
	2	—	—	—	—	195	86
69	1	0,53	—	—	—	186	81
	2	—	—	—	—	187	58
78	1	0,75	—	—	—	188	78
	2	—	—	—	—	194	60
71	1	1,06	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—
73	1	2,04	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—
75	1	0,47	1,00	1,47	0,47	235	6,1
	2	—	—	—	—	217	9,9
76	1	0,70	0,72	1,42	0,97	—	14,4
	2	—	—	—	—	—	9,4
77	1	0,94	0,53	1,47	1,77	207	19,0
	2	—	—	—	—	168	22,0
81	1	0,84	0,70	1,04	0,49	208	9,7
	2	—	—	—	—	240	5,4
82	1	0,47	0,98	1,45	0,48	232	16,4
	2	—	—	—	—	232	25,5
83	1	0,64	1,14	1,78	0,56	239	6,28
	2	—	—	—	—	238	9,3

г е р и з / м² ч а с

HCl — 1,8% Длит. 5 ч. $t = 60^\circ$	HCl — 10% Длит. 47 ч. $t = 20^\circ$	HCl — 37,23% Длит. 48 ч. $t = 20^\circ$	H ₂ SO ₄ — 4,49% Длит. 48 ч. $t = 20^\circ$	H ₂ SO ₄ — 4,49% Длит. 5 ч. $t = 60^\circ$	H ₂ SO ₄ — 78,04% Длит. 358 ч. $t = 20^\circ$	H ₂ SO ₄ — 78,04% Длит. 5 ч. $t = 60^\circ$	NaCl — 3% Длит. 192 ч. $t = 20^\circ$
612	151	112	109	677	0,25	3,81	0,13
600	152	105	103	690	0,16	5,65	0,12
285	38	45	82	617	0,23	3,24	0,12
402	75	41	81	595	0,16	1,43	0,12
411	82	50	83	539	0,20	3,32	0,13
412	106	49	84	540	0,16	3,34	0,14
393	68,5	43	81	515	0,11	3,49	0,14
392	77,5	45	80	452	0,10	3,70	0,13
—	—	29	—	—	0,17	—	—
—	—	29	—	—	0,17	—	—
—	—	17	—	—	0,11	—	0,13
—	—	18	—	—	0,11	—	—
256	5,4	26	85	530	0,08	3,42	0,15
219	2,8	25	85	295	0,08	3,83	0,14
—	5,1	26	—	—	0,08	—	0,13
—	4,7	27	—	—	0,08	—	—
247	7,6	28	79	479	0,08	2,52	0,14
231	4,3	28	94	517	0,09	3,72	0,15
—	6,6	26,8	89	—	0,13	—	—
—	7,3	25,6	89	—	0,11	—	0,30
—	4,0	17,0	95	—	0,12	—	0,15
—	4,1	23,8	102	—	0,14	—	0,15
—	4,0	16,8	104	—	0,17	—	0,13
—	4,7	18,5	90	—	0,18	—	0,17

стает примерно в 30 раз по сравнению с нелегированным чугуном (рис. 65). В 37,23% HCl добавка ~ 1,75% (Sb + Cu) сообщает чугуну стойкость, в 6 раз превосходящую стойкость нелегированного чугуна. В 3% растворе NaCl коррозия чугуна скорее несколько возрастает от прибавки лигатуры.

Рассматривая все приведенные кривые, можно заметить, что точки, выражающие результаты испытаний у этой серии чугунов, ложатся более согласованно, чем у чугуна, легированного только сурьмой. Данные двух параллельных испытаний (две точки на одной абсциссе) у чугунов, легированных сурьмой и медью, ложатся ближе друг к другу. Здесь мы не наблюдаем такого разброса точек, как например у чугунов, легированных одной сурьмой. Таким образом можно сказать, что сурьмяномедистая лигатура как бы «стабилизирует» свойства химической стойкости чугуна.

В табл. 18 представлены цифровые данные испытаний химической стойкости всех подвергавшихся исследованию чугунов.

Легирование чугуна сурьмой и медью сказывается на микроструктуре только в направлении уменьшения количества выделений графита, т. е. здесь проявляется отбеливающее действие сурьмы. Как и у чугунов нелегированных и легированных только сурьмой, на одном и том же шлифе встречаются участки листочков графита и графитовой эвтектики. Это обстоятельство должно быть отнесено за счет условий охлаждения чугуна, имевших место в нашем случае. Основная металлическая масса чугуна представляет собой почти чистый перлит, достаточно тонко дифференцированный.

Рассматривая всю совокупность данных о химической стойкости чугунов, легированных сурьмой и медью, мы видим, что «защитающее» действие лигатуры в этом случае выражается в образовании таких продуктов коррозии, которые, обладая пониженной растворимостью и обволакивая металл, предохраняют его от разрушения. К такому выводу приводят следующие соображения. Повышение химической стойкости здесь не может быть отнесено за счет образования сплошной окисной пленки, так как количество лигатуры для этого явно недостаточно и кроме того в окисляющих средах, таких, как азотная кислота, которые способствуют образованию окисных пленок, химическая прочность этого чугуна очень мала. Присутствие сурьмы и меди в основной металлической массе чугуна конечно несколько повышает потенциал последней, т. е. разность потенциалов между графитом и металлом уменьшается, что должно способствовать повышению химической прочности.

Однако испытания при повышенной температуре показали, что в этих условиях стойкость чугуна чрезвычайно резко снижается. Вместе с тем замечается уменьшение влияния лигатуры, т. е. разница в стойкости легированного и нелегированного чугунов становится менее ясно выраженной. Если например добавка 0,6% Sb в 1,8% HCl при комнатной температуре снижает разъедаемость чугуна в 2 раза по сравнению с нелегированным, то такая же добавка сурьмы в HCl той же концентрации, но при 60° снижает разъедаемость всего лишь в 1,5 раза. Если бы повышение химической прочности легированного чугуна достигалось только за счет повышения потенциала основной металлической массы, то при повышении температуры падение стойкости легированного и нелегированного чугуна должно было бы идти параллельно.

Поскольку в нашем случае мы наблюдаем иную картину, постольку мы должны признать, что здесь имеет место защита металла трудно растворимыми продуктами коррозии, растворимость которых с повышением температуры возрастает. Это и может привести к с б л и ж е н и ю величин, характеризующих химическую стойкость нелегированного и легированного чугуна при испытании при повышенной температуре.

Чугун, легированный медью, обладает также повышенной стойкостью в соляной кислоте, однако в меньшей степени, чем чугун, легированный сурьмой и медью. Защищающее действие меди здесь может быть отнесено за счет образования малорастворимой CuCl при действии соляной кислоты на высокодисперсную медь в чугуне. Сурьма в свою очередь склонна при взаимодействии с соляной кислотой давать трудно растворимые хлориды, которые и оказывают защищающее действие. Возможно, что особо благоприятное действие сурьмы и меди может быть приписано образованию каких-либо комплексных трудно растворимых солей.

ПОЛУЧЕНИЕ СУРЬМЯНОМЕДИСТОГО ЧУГУНА ИЗ ВАГРАНКИ

Для проверки возможности получения чугуна, легированного сурьмой и медью в условиях обычной литейной мастерской, была проведена плавка в опытной вагранке Института металлов. Нормальный ход вагранки не подвергался никаким изменениям. Шихта была выбрана так, чтобы получился чугун требуемого по содержанию обычных примесей состава. Присадка сурьмы и меди производилась в разливной ручной ковш емкостью около 30 кг. Сурьма и медь давались в виде сплава, лигатуры, состав которой соответствовал $\frac{\text{Sb}}{\text{Cu}} \cong 0,5$. Было взято 3 ковша: один не подвергался легировке, а в два других были даны возрастающие порции лигатуры. Отвешенное количество сплава забрасывалось в ковш перед выпуском в него чугуна, после чего чугун в ковше быстро размешивался железной штангой. Из каждой порции были залиты по три вертикально расположенных бруска, диаметром 30 мм и длиной 650 мм, для испытания на изгиб (отливка сверху, 3 бруска на 1 литнике) и по три небольших тигля. В последнем случае в качестве модели при формовке служили одномарочные графитовые тигли. Литейные качества чугуна, легированного сурьмой и медью, поскольку о них можно судить по виду изготовленных отливок и по характеру струи жидкого металла, во всяком случае не уступают литейным качествам обычного нелегированного чугуна.

Химический анализ чугуна из 3 ковшей дан в табл. 19.

Таблица 19

№ ковша	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Sb %	Cu %	Sb + Cu %	$\frac{\text{Sb}}{\text{Cu}}$
1	3,65	3,08	1,93	0,40	0,245	0,041	—	—	—	—
2	3,53	2,55	1,88	0,39	0,215	0,037	0,45	0,75	1,20	0,60
3	3,48	1,50	1,85	0,37	0,189	0,035	0,55	1,14	1,69	0,48

Стружка для анализа была взята из брусков.

Испытание на изгиб производилось с брусками диаметром 30 мм, при расстоянии между опорами 600 мм. Испытание на разрыв—с образцами диаметром 20 мм.

Результаты представлены в табл. 20.

Таблица 20

Образцы из чугуна от ковша №	И з г и б		Р а з р ы в		Твердость по Бринеллю (измерено на торце бруска 30 мм)
	Сопротив- ление изгибу кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	Сопротив- ление разрыву кг/мм ²	Среднее кг/мм ²	
1	24,6 } 16,8 ¹ }	20,4	17,4 } 18,0 }	17,7	179
2	17,9 } 17,9 }	17,9	18,9 ² } 18,5 ² }	13,7	187
3	16,4 } 18,8 }	17,6	13,4 } 12,5 }	12,9	187

Исследованный чугун по механическим свойствам не может быть отнесен к высококачественным чугунам. Но понижение прочности, происходящее от прибавки лигатуры, не слишком значительно, и чугун из тигля № 3 оказывается лежащим в области обычных чугунов, применяющихся для изготовления механически не ответственных изделий.

Возрастание твердости, обусловленное добавкой лигатуры, весьма не велико. По абсолютной величине твердость чугуна, изготовленного в крипильной печи, выше, чем чугуна, полученного из вагранки. Это должно быть объяснено тем, что в последнем случае заливались предметы значительно более массивные, остывание которых происходило медленнее.

В целях проверки химической стойкости и з д е л и й из сурьмяно-медистого чугуна, были подвергнуты испытанию тигли, залитые из ковша № 1—3. Для этого тигли были взвешены, после чего в них наливалась соляная кислота 10% крепости. Кислота сменялась ежедневно. Общая длительность испытания—60 суток.

Уже в самом начале испытания, в течение первых суток, можно было ясно видеть разницу в степени воздействия кислоты на металл различных тиглей. Растворение тигля из чугуна № 1 происходило весьма интенсивно, причем выделялось большое количество мелких пузырьков водорода. Растворение тиглей из чугуна № 2 и 3 происходило значительно менее энергично. В конце суток, перед сменой кислоты, тигель № 1 находился уже в значительно более благоприятных условиях, чем тигли № 2 и 3. В нем концентрация ионов водорода была уже весьма незначительна, что конечно замедляло его разъедание. Последние часы, перед сменой кислоты, выделение пузырьков водорода в тигле № 1 почти совершенно прекращалось. В то же время в тиглях № 2 и 3, кислота которых была израсходована в значительно меньшей степени, выделение пузырьков водорода происходило так же, как и вначале, сразу после смены кислоты. Таким образом в течение суток условия испытания для легированного и нелегированного чугуна существенно изменялись, причем легированные

¹ В изломе порок—пузырь.

² Разрыв под головкой.

тигли, химически более устойчивые, находились в более тяжелых условиях. Это необходимо учитывать при оценке результатов испытания.

По истечении 30 суток тигли были промыты водой, высушены на воздухе и взвешены. То же самое было повторено через 60 суток.

Результаты испытания представлены в табл. 21.

Таблица 21

№ тигля	Вес до испытания г	Длительность испытания			
		30 суток		60 суток	
		Абсолютная потеря веса г	Потеря веса %	Абсолютная потеря веса г	Потеря веса %
1	848	214	33,0	313	49,0
2	752	42	5,6	87	11,5
3	841	47	5,6	91	10,8

Внутренняя поверхность тиглей во все время испытания оставалась гладкой. Отслаивания корок, образования трещин и т. п. не замечалось. Изменение внешнего вида тиглей в течение испытания, главным образом тигля № 1, заключалось только в уменьшении толщины стенок.

В конце испытания тигель № 1 оказался покрытым внутри толстым и плотным слоем графитистой массы. В тиглях № 2 и 3 этот слой значительно тоньше. Взвешивание производилось без очистки внутренней поверхности.

Присутствие графитистого слоя защищало чугун тигля № 1 от разъедания, особенно в конце испытания, когда слой этот достиг значительной толщины; таким образом тигель из нелегированного чугуна, особенно в конце испытания, находился в значительно менее тяжелых условиях, чем тигли из сурьмяномедистого чугуна. Можно ожидать, что стойкость легированных тиглей была бы относительно выше, если бы во все время испытания непрерывно удалялся графитистый слой.

ВЫВОДЫ

1. Литейный чугун, легированный сурьмой и медью, обладает повышенной кислотостойкостью, главным образом в разбавленной соляной кислоте (были проведены испытания в 1,8% и 10% HCl при комнатной температуре). В этих условиях стойкость сурьмяномедистого чугуна соответственно в 18 и 30 раз выше, чем нелегированного.

2. Наиболее благоприятное действие оказывает лигатура, состав которой соответствует $\frac{Sb}{Cu} \cong 0,5$. В наших условиях испытаний, проведенных с образцами чугуна, изготовленного в криптовой печи, для реализации максимальной стойкости достаточно введение 1—1,5% лигатуры.

3. Вообще говоря количество лигатуры должно согласовываться с размерами заливаемого изделия, поскольку сурьма действует на чугун отбеливающим образом.

4. Легирование сурьмой отчетливо понижает механическую прочность чугуна и увеличивает его твердость. Легирование сурьмой и медью не вызывает столь резкого снижения прочности и повышения твердости.

5. Чугун, легированный сурьмой и медью, может быть изготовлен в вагранке, причем присадка сплава меди и сурьмы производится в ковше перед выпуском в него чугуна. Литейные качества сурьмяномедистого чугуна не уступают литейным качествам обычного нелегированного серого чугуна.

6. В качестве основы, подвергающейся легированию, может быть рекомендован чугун состава: $C \cong 3,5\%$; $Si \cong 1,5\%$; $Mn \cong 0,5\%$; P и S — возможный минимум и не выше 0,05—0,08% каждого.

ГЛАВА III

СТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОРТОВ ЧУГУНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В. И. Наумов, В. В. Скореллетти и А. И. Шултин

В настоящей главе приводятся результаты испытаний в серной кислоте ряда чугунов специального состава и различно легированных, выясняющие возможность применения их в качестве материала для сернокислотных насосов.

Насосы, изготавливаемые из нелегированного чугуна Кинешемским металлзаводом № 12, а также Славянскими литейными мастерскими, оказались не вполне удовлетворяющими требованиям производства (быстрое разъедание). Кинешемский насос, установленный на заводе «Красный Химик» в Ленинграде, работал всего 20 дней на сернокислотном спуске и пришел в состояние полной непригодности. Так как нужно было выяснить причины столь быстрого разъедания, его материал был подвергнут исследованию.

Таким образом работа по данной теме распадается на две части:

- 1) изучение материала кинешемского насоса, а также его стойкости в серной кислоте;
- 2) испытание стойкости простых и различно легированных чугунов, изготовленных лабораторным путем.

ИЗУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА КИНЕШЕМСКОГО НАСОСА И ЕГО СТОЙКОСТИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В целях определения пригодности кинешемского центробежного насоса для перекачки серной кислоты насос был установлен на заводе Красный Химик в Ленинграде в мае 1931 г. Установка была произведена на сернокислотном спуске, куда поступает кислота из цехов, ее изготавливающих, хранится здесь некоторое время в оцинкованных камерах и перекачивается отсюда по цехам завода, потребляющим серную кислоту как сырье. Крепость перекачиваемой кислоты колеблется от 20° до 56° Вэ при температуре 15—35°.

Перекачка серной кислоты на спуске производится посредством сжатого воздуха аппаратами Montejus, а также центробежными насосами Кестнера. Последние не удовлетворяют заводу, так как валы их, изготовляемые из стали, быстро разъедаются, равно как и другие части насоса,

за исключением крыльчатки, которая в химическом отношении оказалась стойкой (материал Хартблэй).

Кинешемский насос был установлен на месте насоса Кестнера, однако пуск его и налаживание представили большие трудности, так как паспорт насоса сильно расходился с действительностью в отношении требуемой мощности мотора и количества оборотов. Это заставляло многократно менять моторы и даже разбирать насос (в предположении неисправностей в самом насосе). Таким образом насос не находился под постоянным заливом кислотой до момента разъедания, а несколько раз освобождался от нее для осмотра внутренних частей.

Суммарно насос находился под кислотой 20 дней; за это время он качал около 10 час., подав 61,6 м³ кислоты, при статической высоте подъема в 8 м; остальное время он стоял, будучи лишь залит кислотой. Работа насоса за указанный период представлена в таблице, где видно время и продолжительность работы, количество поданной кислоты, ее крепость и температура.

Журнал работы кинешемского насоса при испытании его на химическую стойкость на заводе Красный Химик в Ленинграде (1931 г.).

Дата	Время пуска		Время прекращения пуска		Количество проработанного времени		Концентрация %Be	Температура °C	Количество поданной кислоты м ³	Польем #
	часы	мин.	часы	мин.	часы	мин.				
15/VI	3	00	3	15	0	15	56	30	0,6	8
19/VI	12	30	12	45	0	15	58	35	1,4	8
19/VI	12	50	13	13	0	23	26	25	3,2	8
19/VI	6	30	7	00	0	30	58	30	3,1	8
19/VI	7	10	7	50	0	40	29	29	4,4	8
21/VI	Подача производилась с перебойми из-за отсутствия тока				2	00	57	30	4,1	8
26/VI							59	15	6,2	8
							59	15	2,5	8
27/VI	13	30	13	37	0	07	20	20	3,7	8
28/VI	15	00	15	40	0	40	20	35	0,7	8
29/VI	14	20	15	00	0	40	55	45	4,1	8
30/VI	24	40	1	45	1	05	59	35	3,5	8
30/VI	Подача производилась в ночное время				2	00	20	20	4,1	8
							58	34	1,3	8
1/VII							24	26	4,2	8
1/VII							54	35	1,7	8
1/VII							58	35	2,0	8
							21	22	2,2	8
5/VII	9	30	10	10	0	40	58	30	3,7	8
5/VII	15	12	15	57	0	45	35	28	4,9	8
Всего ~ 10 час.										61,6 м ³

5 июля насос дал течь через кожух и был разобран. Тщательно осмотрены места и характер разъеданий, и кроме того сфотографированы отдельные части насоса. Обнаружено, что по всей внутренней стороне насоса произошло сильное разъедание металла кислотой. Боковые стенки

крыльчатки стали заметно тоньше; резьбы вала и фасонной гайки, крепящей крыльчатку, так разъедены, что кажутся непарными (гайка свободно надвигается на вал); вкладыш, удерживающий крыльчатку на валу, почти полностью растворился в кислоте; вал, помимо мелких ямочек и канальцев, имеет глубокие каналы, идущие вглубь металла. Такие же каналы наблюдаются в щеках кожуха и в крыльчатке. Бросается в глаза неоднородность металла, так как места питтингового (в виде ямочек, канальцев) разъедания группируются в отдельных частях отливок. Одна из щек растворялась в кислоте равномерно, и канальцев в ней не наблюдается. Снаружи насос также разъеден во многих местах брызгами кислоты.

Таким образом, в результате 20-дневного пребывания под кислотой (из них в рабочем состоянии ~ 10 час.), насос приведен в полную непригодность.

Из крыльчатки насоса были сделаны шлифы из мест наибольшего скопления питтингов и из мест, сравнительно мало изъеденных кислотой. Шлифы подвергнуты металлографическому изучению, которое установило, что структура чугуна неоднородна: имеются крупные и мелкие выделения графита, причем областям большего разъедания соответствуют выделения мелкого графита, близкого к эвтектическому. Последнее обстоятельство вполне совпадает с теоретическими соображениями, основанными на электрохимических данных, а также с указанием иностранных исследований (Барденгофер) и с работами Института металлов.

В наиболее пораженных участках насоса наблюдаются и значительные выделения фосфора (в виде фосфидной эвтектики), а также замечается микропористость чугуна. Кроме того чугун сильно загрязнен серой (в виде сернистого марганца). Включения фосфидной эвтектики и сернистого марганца, образуя добавочные гальванические пары с основной массой металла, также способствуют ускорению процесса разъедания.

Химический анализ подтвердил микроскопические данные. Состав чугуна оказался следующим: $C = 3,61\%$; $Si = 1,52\%$; $Mn = 0,54\%$; $P = 0,54\%$; $S = 0,106\%$. Как видно из металлографического и химического анализов, чугун кинешемского насоса надо считать обычным серым чугуном, однако с повышенным содержанием фосфора и серы, что снижает его химическую стойкость. Количество марганца в чугуне недостаточно, и потому не смогло заметно обогащающим образом повлиять на структуру литья, на что рассчитывает Кинешемский завод. Здесь необходимо напомнить работу Гааза, в которой приводятся данные о влиянии марганца. Содержание его свыше $0,75-0,8\%$ вряд ли может считаться благоприятным. Большие добавки марганца, делаемые Кинешемским заводом (до $2,5\%$), повидимому не остаются в чугуне, а в значительной массе расходуются на связывание серы и шлакуются.

Из крыльчатки насоса были выпилены пластинки (параллелепипеды) размером $2 \times 9 \times 24$ мм. Эти пластинки были подвергнуты испытанию (методикой проведения испытаний см. во второй части этой главы).

Испытание производилось в серной кислоте концентрации $4,49\%$, 10% , 20% и $78,04\%$. Указанные концентрации взяты по следующим соображениям. В практике сернокислотных заводов приходится обычно

иметь дело с высокими концентрациями, близкими к 78,04% (60° Вё); например Константиновский химзавод имеет следующие концентрации:

Гloverная кислота	58,5—60° Вё	75—78,04%
Камерная кислота	46—50°	56—62,58%
Моногидрат		97—99%
Купоросное масло		92—95%
Большая нитроза	58—60°	74—78,04%
Малая нитроза	58—60°	74—78,04%
Оборотная кислота	52—55°	65,5—70%
Кислота сушильных башен	62—65°	82—90%

Таким образом концентрация 78,04% (60° Вё) является наиболее характерной для химических заводов. Однако ряд производств, употребляющих серную кислоту как сырье, применяет иные, более слабые концентрации; поэтому представлялось интересным и в них делать соответствующие испытания. Кроме того в кислоте 4,49%, 10% и 20% концентраций велись прежние испытания Института металлов, они же указываются К р у п о м в его данных для характеристики стойкости сталей и высококремнистых сплавов. Следовательно, взяв такие концентрации, мы получаем возможность иметь результаты, сравнимые с ранее полученными данными по разбеданию чугунов серной кислотой.

Испытания производились при комнатной температуре (15—18°), а также при 60° в масляном термостате. Последняя температура является в большинстве случаев предельной производственной температурой для сернокислотных производств, за которую заводы редко переходят. Так например на Константиновском химзаводе встречаются следующие температуры:

Оборотная кислота	40—60°	Купоросное масло	60—70°
Гloverная кислота	40—80°	Кислота сушильных башен	60—70°
Камерная кислота	40—60°	Большая нитроза	30—50°
Моногидрат	45—95°	Малая нитроза	30—50°

В отдельных местах приходится перекачивать кислоту 30—40° и весьма редко выше 60°, например на сушильных башнях (60—70°, 70—100°, 65—70°).

Из приведенных данных следует, что 60° будет характеризовать наиболее жесткие температурные условия для сернокислотных насосов.

Результаты испытания образцов кинешемского чугуна видны из соответствующих таблиц и рисунков (см. далее).

Просматривая полученные цифры, характеризующие разбедание чугуна кислотой, мы можем констатировать следующее.

1. Кинешемский чугун при комнатной температуре в серной кислоте 4,49%, 10% и 20% дает очень высокие показатели разбедания (100; 69,4 и 53,0 г/м² в час), указывающие на малую стойкость данного чугуна в кислоте указанных концентраций (в 4,49% кислоте образец полностью растворился в 48 час.).

2. В кислоте 78,04% (комнатная температура) разбедание оказалось незначительным (0,09 г/м² в час).

3. При производственной температуре (60°) образцы в кислоте низких концентраций (4,49%, 10%, 20%) дали весьма высокие цифры потерь (335, 576 и 460 г/м² в час).

4. В кислоте 78,04% при той же температуре (60°) потеря значительно меньше, чем в низких концентрациях, именно 5,8 г/м² в час (т. е. в 56 раз меньше, чем в 4,49% кислоте).

Таким образом кинешемский чугуун дал высокие цифры потерь в кислоте низких концентраций как при комнатной температуре, так и при 60°, причем при повышенной температуре разьедаемость оказывается значительно большей (в среднем в 8—10 раз). Интересно отметить, что на всех диаграммах (за исключением 78,04% при 60°) кинешемский чугуун стоит рядом с серым чугуном, так как их потери почти одинаковы.

Для оценки полученных цифр разьедания можно отчасти воспользоваться крупновскими степенями стойкости.¹

Потеря веса г/м ² час	Образование
0 — 0,1	Вполне стойкий
0,1 — 1	Достаточно стойкий
1 — 10	Умеренно стойкий
3 — 10	Мало стойкий
Свыше 10	Нестойкий

Нужно однако оговорить, что приведенная классификация касается дорого стоящих высоколегированных специальных нержавеющих сталей и термисилида, сравнение с которыми данных, полученных по чугунам, может быть лишь примерным.

В границах стойкости кинешемский чугуун по приведенной таблице оказывается лишь в кислоте высокой концентрации (78,04%), причем при комнатной температуре стойкость будет в 65 раз больше, чем при 60°. Во всех других случаях кинешемский чугуун далеко отстоит от цифры, определяющей по К р у п п у границу стойкости (10 г/м² в час), а так как его потери везде очень близки к серому чугуну, то следовательно его стойкость не отличается от стойкости обычного серого чугуна. Таким образом кинешемский чугуун не является специальным кислотупорным.

ИСПЫТАНИЕ СТОЙКОСТИ ПРОСТЫХ И РАЗЛИЧНО ЛЕГИРОВАННЫХ ЧУГУНОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЛАБОРАТОРНЫМ ПУТЕМ

1. Получение чугунов и приготовление образцов

Плавки чугуна производились в криптольных печах в графитовых тиглях, которые изнутри обмазывались смесью корунда с каолином, для предохранения металла от соприкосновения с графитом и возможного отхода науглероживания. Вес плавки был 2,5 кг.

Шихта составлялась из белого шведского чугуна (C = 4,25%; Mn = 0,23%; Si = 0,08%; P и S — следы) и путем добавления гвоздей, ферромарганца и ферросилиция, регулирующих содержание углерода, марганца и кремния, доводилась до состава чугуна, рекомендованного Гаазе,² как наиболее стойкого из обычных нелегированных чугунов (C = 3,5%; Mn = 0,5%; Si = 1,5%; P и S — не больше 0,05% каждого).

Легирующие присадки вводились в расплавленный чугуун на проволоке, что позволяло сразу же опустить их ниже уровня металла и тем уменьшить угар.

¹ К р у п п, Nichtrostende Stähle, Катарог.

² Haase, St. u. Eis. 47, 2112 — 2117; 1927.

Разливка металла производилась в сухую песчаную форму. Формовка делалась по модели, принятой для подобных отливок Институтом металлов. Готовая отливка представляет 6 стержней диаметром 14 мм и высотой 200 мм, соединенных внизу лепешкой, имеющей в центре литник.

Из брусков отливки изготовлялись цилиндрики высотой 12 мм и диаметром 12 мм. Их поверхность обрабатывалась шлифовальной бумагой № 00.

Из середины стояков брались стружки для химического анализа.

2. Условия экспериментирования

Образец, после обмеривания и обезжиривания (промывкой в этиловом спирте и эфире), взвешивался на аналитических весах, а затем помещался в раствор серной кислоты. Если испытание производилось в низких концентрациях, то образец подвешивался на конском волосе в стакане емкостью 600 см³, в который было налито 400 см³ кислоты. В случае высокой концентрации образец ставился на тигель Гуча. Если же испытание шло при повышенной температуре (60°), то образец опускался прямо в колбу, куда наливалось 200 см³ кислоты. Колба поружалась в масляный термостат, где автоматически поддерживалась нужная температура. После испытания, длившегося для комнатной температуры от 24 до 192 час., смотря по стойкости испытуемых образцов, и для температуры 60°—5 час., образцы вынимались, промывались водой под краном и тщательно очищались мягким железным лезвием от графитового слоя, покрывающего их поверхность. После этого образцы промывались в эфире и взвешивались. Расчет потерь производился в граммах на 1 м² в 1 час.

Снятие графитового слоя производилось в силу следующих соображений.

1. Испытание кислотостойкости имеет целью выяснить, как быстро происходит растворение металла в данной среде (так как им обуславливается прочность металлических деталей и конструкций). Поскольку графитистый слой, покрывающий образец в конце испытания, является лишь продуктом разрушения металла, постольку вес графита, оставшегося на образце, не может быть присоединен к весу оставшегося неразрушенным кислотой металла. Поэтому взвешивание образца с графитистым слоем дает повышенные данные о стойкости чугуна и тем самым искажает полученный результат.

2. На образце иногда сохраняется лишь часть графита, остальной же графит или отваливается кусками и опадает на дно сосуда или оказывается во взвешенном состоянии в серной кислоте. Собрать и взвесить графит в таких случаях невозможно.

Для испытания обычно бралось по 2 образца одной и той же плавки, и на диаграммы наносился средний результат испытания.

Образцы испытывались в серной кислоте концентраций, указанных выше. Основания для выбора концентраций, а равно и температур были те же, что и в случае испытания кинешемского чугуна.

При повышенной температуре (60°) были испытаны все чугуны лишь в 4,49% и 78,04% кислоте. Остальные концентрации не были применены потому, что чугуны в них дали большие потери при комнатной температуре, так что ожидать от них стойкости при производственной температуре не было никаких оснований.

3. Материал, подвергавшийся испытанию

Всего было изготовлено 11 плавок, образцы от которых подверглись испытанию в серной кислоте. Анализ этих плавок представлен в табл. 22. Кроме того испытывался чугу́н (К), полученный с Кинешемского завода.

Таблица 22

Анализ материалов, испытанных в H_2SO_4

№ плав.	C _{общ.} %	C _{граф.} %	Si %	Mn %	P %	S %	Sn %	Cr %	Cu %	Ni %	Ti %
39	3,34	не опр.	1,43	0,53	0,029	0,022	2,00	—	—	—	—
54	3,43	2,17	1,33	0,47	0,058	0,022	0,80	—	0,51	—	—
79	2,89	1,50	1,08	0,69	0,047	0,026	—	2,96	5,75	11,08	—
80	2,90	2,36	0,97	0,68	0,055	0,036	—	—	5,78	14,02	—
90	3,42	не опр.	1,41	0,70	0,047	0,008	—	1,30	—	—	—
91	3,46	"	1,94	8,12	0,110	0,003	—	15,88	—	—	—
92	3,47	"	1,83	8,12	0,113	0,003	—	15,52	1,97	—	—
93	3,45	"	1,53	0,72	не опр.	0,010	—	—	1,22	—	—
94	3,16	"	1,11	1,00	—	—	—	—	—	—	0,58
96	3,74	"	1,39	0,70	0,027	0,016	—	—	—	—	—
97	3,23	"	2,00	0,45	0,288	0,112	—	—	—	—	—
К	3,61	"	1,52	0,54	0,540	0,106	—	—	—	—	—

Чугун, легированный оловом, а также оловом и медью, обладает значительно повышенной стойкостью в 10% и 20% серной кислоте при комнатной температуре. В данном случае было произведено испытание его в серной кислоте различных концентраций при различных температурах (чугун № 39 и 54).

Данные, имеющиеся в иностранной литературе, указывают на относительно высокую химическую стойкость чугуна, легированного никелем, хромом и медью (чугун «нимоль» № 79) и никелем и медью (чугун «монель» № 80). Несмотря на то, что в эти материалы в качестве одного из важнейших легирующих элементов входит в большом количестве никель, являющийся для СССР импортным, и следовательно эти чугуны вряд ли смогли бы получить широкое применение у нас, было произведено испытание таких чугунов, причем они рассматривались как эталоны; с которыми можно было бы сравнивать получаемые результаты.

Также известно и благотворное влияние хрома на химическую стойкость железных сплавов в окисляющих средах. Поскольку концентрированная серная кислота имеет вполне ясно выраженные окисляющие свойства, постольку можно было ожидать повышения химической стойкости у чугуна, легированного хромом. С другой стороны хром действует на чугун отбеливающе, т. е. затрудняет графитообразование, и следовательно добавка даже небольших количеств хрома (порядка 1%) может уже оказать и в этом направлении благотворное влияние на стойкость чугуна.

Введение больших количеств хрома в силу отбеливающей способности оказывается по результату технологически крайне неудобным, так как получаемый при этом металл обладает очень высокой твердостью

и хрупкостью.¹ Поэтому была сделана попытка создать аустенитовый чугун, который мог бы быть легирован большим количеством хрома и твердость которого следовательно была бы не столь высока. Для этой цели по аналогии с хромомарганцевой нержавеющей сталью, выработанной в Институте металлов, в чугун, наряду с 15—18% Cr, было дано 8—9% Mn. Создание аустенитовой структуры, кроме улучшения технологических свойств, преследует еще достижение наибольшей однородности основной металлической массы чугуна, что должно благотворно отразиться на его химической стойкости. Поскольку медь способствует образованию аустенита у хромомарганцевых сталей, увеличивая глубину проникновения закалки, постольку представлялось целесообразным введение 1—2% Cu в высоколегированный хромомарганцевый чугун. Однако чугун хромомарганцевый, а также хромомарганцевомедистый, несмотря на аустенитную структуру (немагнитен), оказался вследствие высокой твердости (около 400 ед. Бринелля) все же необработываемым обычным режущим инструментом, и испытание его химической стойкости было произведено с образцами, покрытыми литейной коркой. В таблице анализов описанные чугуны даны под № 90 (низколегированный хромистый), № 91 и 92 (высоколегированные хромомарганцевые; последний с добавкой меди).

Легировка обычного серого чугуна медью не оказывает благоприятного действия на сопротивляемость разъеданию разбавленной (10—20%) серной кислотой при комнатной температуре. Но можно было ожидать, что в более концентрированной кислоте влияние меди скажется несколько иначе и она окажет защищающее действие на чугун. Поэтому в программу работы было включено исследование стойкости медистого чугуна (№ 93). Наконец представляло интерес проверить действие титана (№ 94).

Нелегированный чугун № 96 по количеству обычных примесей соответствует наиболее устойчивому чугуну, как он определяется из работы Гааза. Между прочим здесь характерно низкое содержание серы и фосфора. Чугун № 97 представляет собой серый литейный чугун, содержание фосфора и серы в котором обычно для заводских условий. Наконец чугун К был получен нами в виде крыльчатки серноокислотного насоса, изготовленного на Кинешемском заводе. Из этой крыльчатки были вырезаны образцы (пластинки), которые и подвергались испытанию.

Таким образом 3 последних сорта относятся к нелегированным чугунам, которые, так же как монель и нимоль, являются эталонами для сравнения получаемых результатов.

4. Результаты испытания

Результаты испытания, выраженные потерями в граммах на 1 м² в 1 час, представлены в табл. 23 и 24, а также на рис. 66—72.

Просматривая эти таблицы и диаграммы, можно прийти к следующим выводам относительно стойкости испытанных чугунов.

1. Все чугуны, за исключением нимоля и монеля, в серной кислоте низких концентраций (4,49%, 10%, 20%), как при комнатной температуре, так и при повышенной температуре дали очень высокие потери и должны быть поэтому признаны малостойкими в этих условиях. Более благоприятные результаты дали оловянистый и оловомедистый чугуны и в особенности

¹ Здесь мы говорим о средних величинах хрома в чугуне, не касаясь совершенно очень высоких — порядка 25 — 35%.

последний (потери—31,5; 8,17; 21,22 г/м² час). В холодной кислоте чугун № 54 превышает стойкость серого чугуна (№ 97) в 2—8 раз и в горячей—

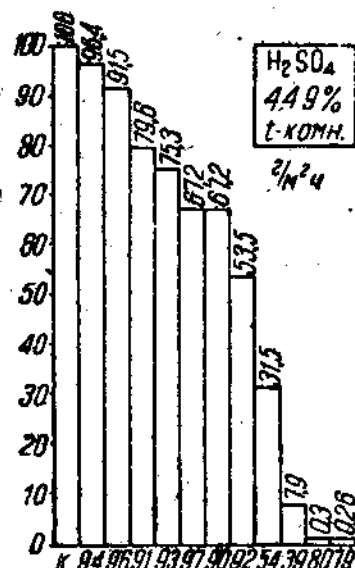


Рис. 66.

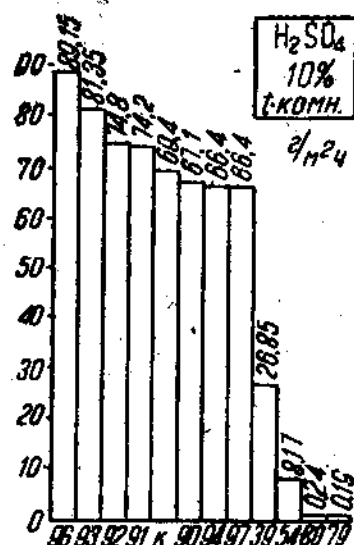


Рис. 67.

в 6 раз. Однако только в холодной кислоте потери этого чугуна расположены недалеко от границы стойкости, указанной Крупном (10 г/м² час).

Таблица 23

Температура ~ 20°.

№ плавки	4,49% H ₂ SO ₄			10% H ₂ SO ₄			20% H ₂ SO ₄			78% H ₂ SO ₄		
	Потери веса г/м ² час											
	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее
89	7,9	—	7,9	28,3	25,4	26,85	48,6	49,2	48,9	0,092	—	0,092
54	31,5	—	31,5	8,17	—	8,17	21,22	—	21,22	0,131	0,184	0,157
79	0,24	0,29	0,26	0,19	—	0,19	0,13	—	0,13	0,089	—	0,089
80	0,3	0,3	0,3	0,24	—	0,24	0,19	—	0,19	0,05	0,08	0,065
90	67,6	66,8	67,2	66,4	67,8	67,1	52,3	47,0	49,7	0,118	0,115	0,116
91	79,6	—	79,6	74,2	—	74,2	48,2	—	48,2	0,037	—	0,037
92	53,5	—	53,5	74,8	—	74,8	51,0	—	51,0	0,038	—	0,038
93	82,0	68,6	75,3	81,7	81,2	81,35	72,9	76,7	74,8	0,134	—	0,134
94	94,8	98,0	96,4	66,4	—	66,4	52,2	52,1	52,2	0,098	—	0,098
96	97,8	85,2	91,5	93,8	84,5	89,15	86,5	90,0	88,2	0,14	0,11	0,125
97	69,8	64,4	67,1	69,6	63,3	66,4	62,9	63,3	63,1	0,16	0,17	0,165
К	100	100	100,0	69,3	69,5	69,4	53,0	—	53,0	0,093	0,087	0,09

При 60° потери настолько высоки (96,45; 74,4; 74,8 г/м² час), что этот чугун безусловно должен быть отнесен к нестойким при указанной температуре.

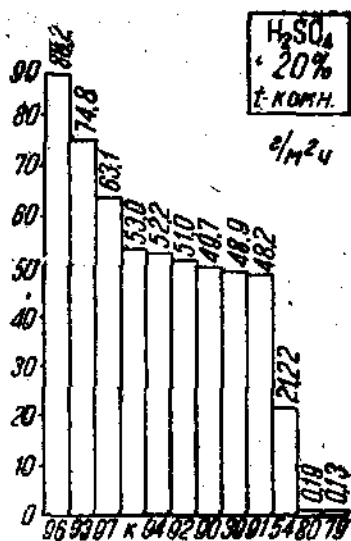


Рис. 68.

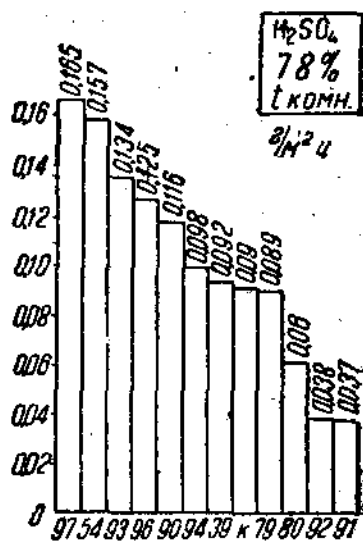


Рис. 69.

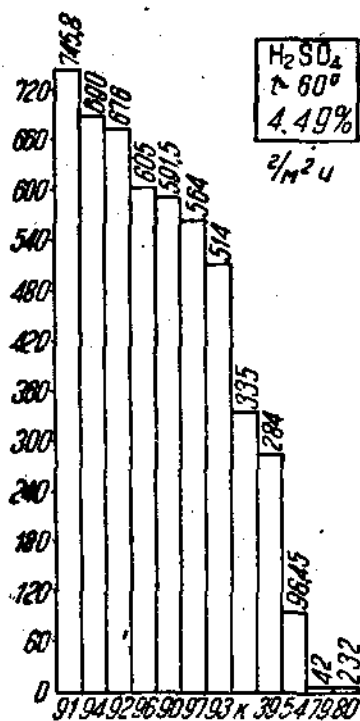


Рис. 70.

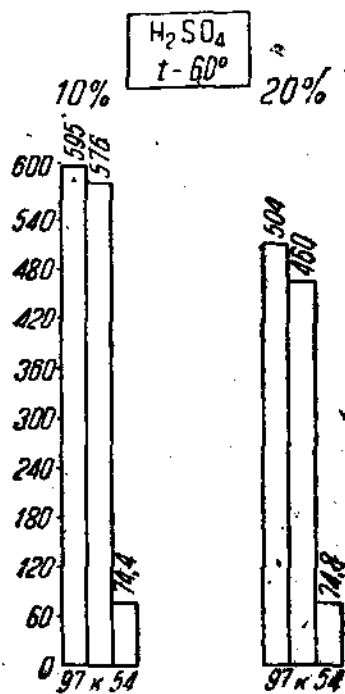


Рис. 71.

2. В кислоте высокой концентрации (78,04%) при комнатной температуре все чугуны оказались стойкими (вполне и достаточно стойкими по крупновской классификации), причем разница между ними в потерях, как видно из табл. 24, незначительная (монель-чугун например дал лишь в 2 раза меньшие потери, чем серый чугун № 97, тогда как в слабых концентрациях разница между их потерями была в 200—300 раз).

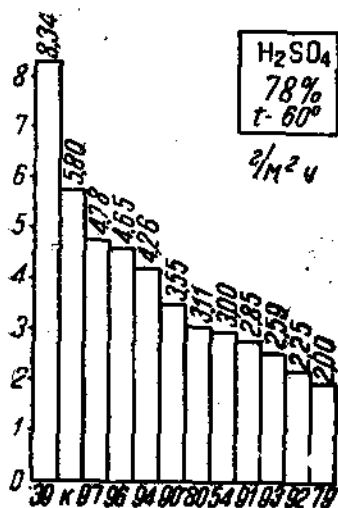


Рис. 72.

3. При температуре 60° в 78,04% кислоте чугуны также дали относительно небольшие потери и оказались лежащими в границах стойкости. Разница между отдельными чугунами оказалась незначительной и может быть частично отнесена за счет обычных колебаний результатов коррозионных испытаний. Например нимоль оказался всего в 2 раза выше по стойкости, чем серый чугун, а монель—в 1— $1\frac{1}{2}$ раза).

4. Влияние низких легировок на стойкость чугуна сказывается главным образом при испытаниях в разбавленной серной кислоте. В концентрированной же кислоте различие между легированными и нелегированными чугунами как бы стирается, и цифры потерь, характеризующие их стойкость, сближаются. Для чугуна данного химического состава большое влияние на химическую стойкость оказывает концентрация и тем-

Таблица 24

Температура 60°

№ плавки	4,49% H ₂ SO ₄			10% H ₂ SO ₄			20% H ₂ SO ₄			78% H ₂ SO ₄		
	Потери веса г/м ² час											
	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее	1 образец	2 образец	Среднее
39	284	—	284	—	—	—	—	—	—	8,34	—	8,34
54	84,7	108,2	96,45	74,4	—	74,4	74,8	—	74,8	2,93	3,08	3,00
79	4,99	3,41	4,2	—	—	—	—	—	—	1,88	2,10	2,00
80	2,1	2,54	2,32	—	—	—	—	—	—	3,22	3,51	3,36
90	605	578	591,5	—	—	—	—	—	—	3,96	3,13	3,55
91	735,6	756,0	745,8	—	—	—	—	—	—	2,85	—	2,85
92	666	686	676	—	—	—	—	—	—	2,25	—	2,25
93	514	—	514	—	—	—	—	—	—	2,59	—	2,59
94	690	—	690	—	—	—	—	—	—	4,26	—	4,26
96	605	—	605	—	—	—	—	—	—	4,65	—	4,65
97	564	—	564	595	—	595	504	—	504	4,78	—	4,78
K	434	236	335	595	557	576	425	496	460	5,80	—	5,80

пература кислот (так например серый чугун № 97 в 78,04% кислоте в 400 раз более стоек, чем в разбавленной кислоте; монель-чугун всего в 5 раз и т. д.).

5. Благоприятные результаты при некоторых испытаниях (например в кислоте 78,04% при комнатной температуре и при 60°) дали также чугуны № 91 и 92 (хромомарганцевистые и хромомарганцевомедистые). Однако они испытывались в литейной корке (торцы были покрыты бакелитовым лаком), почему трудно сказать, за счет каких обстоятельств—химического состава или особенности корки—надо отнести эту стойкость.

ВЫВОДЫ

1. Наибольшей стойкостью в разбавленной серной кислоте (4,49%, 10% и 20%) при комнатной и повышенной температуре обладают из всех исследованных сплавов монель- и нимоль-чугуны. Однако высокое содержание в них никеля безусловно затрудняет их использование в качестве материалов для сернокислотной аппаратуры.

2. В серной кислоте 4,49%, 10% и 20% относительно благоприятные результаты дают чугуны, легированные оловом и особенно оловом и медью.

3. В серной кислоте высокой концентрации (78%) при комнатной температуре все чугуны обнаруживают весьма малую разьедаемость.

4. При температуре 60° в H_2SO_4 78% наилучшие результаты дает чугун нимоль, а также чугун, легированный медью (1,2% Cu). Стойкость такого чугуна в 2,2 раза превышает стойкость кинешемского чугуна. Принимая во внимание простоту изготовления медистого чугуна и его относительно невысокую стоимость, представляется целесообразным изготовление опытного насоса и испытание его в производственных условиях.

5. При выборе чугуна для сернокислотной аппаратуры необходимо учитывать температуру и концентрацию кислоты, с которой предполагается иметь дело. Чугуны, различно легированные в серной кислоте разных концентраций и температур, обнаруживают различную стойкость.

6. В целях уменьшения разьедаемости чугуна и соответственного удлинения срока службы аппаратуры необходимо стремиться к возможному понижению рабочей температуры и к повышению концентрации серной кислоты до ~ 78—80%.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ОЛОВОМ И МЕДЬЮ

В. В. Скорчеллетти и А. И. Шульгин

Для изучения свойств стали, легированной оловом и медью, было исследовано отдельно влияние олова, меди, а затем и совместной оловомедистой лигатуры. Как было уже выяснено при исследовании чугунов, наиболее благоприятное действие оказывает лигатура, состав которой соответствует $\frac{Sn}{Cu} = 1,8 - 2,0$. Это соотношение и было принято при изучении действия олова и меди на химическую стойкость стали.

Вредное влияние олова на механическую прочность железа давно известно, причем иногда оно даже слишком переоценивается. В последнее

время можно считать установленным, что присутствие до 0,6% Sn особо вредного влияния не оказывает.¹ Но во всяком случае введение свыше 1% Sn уже сообщает стали заметную краснеломкость, так что горячая обработка ее становится весьма затруднительной или даже невозможной. Поэтому высокое легирование железа оловом или оловом и медью не может быть применено из-за совершенно неудовлетворительных технологических свойств получающегося сплава. В силу сказанного мы были вынуждены в своем исследовании ограничиться изучением низколегированной оловомедистой стали.

Известно, что введение небольших количеств лигатуры, защищающей сплав от химического разрушения, может повысить химическую стойкость, но такой сплав все же будет обнаруживать заметное разрушение. Таким образом применительно к низколегированным сталям можно говорить о повышенной химической сопротивляемости, но их нельзя отнести к разряду совершенно стойких, кислотоупорных или нержавеющих сталей.

МАТЕРИАЛ, ПОДВЕРГАВШИЙСЯ ИССЛЕДОВАНИЮ

Металл для исследования выплавлялся в криптольной печи. В качестве железной основы, подвергавшейся легированию, были взяты подковные гвозди. Всего было изготовлено 9 плавов, химический анализ которых представлен в табл. 25.

Таблица 25

№ плавов	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Sn %	Cu %	Sn + Cu %	$\frac{Sn}{Cu}$
127	0,12	0,29	0,55	0,017	0,024	—	—	—	—
128	0,10	0,36	0,53	0,014	0,028	0,67	—	—	—
129	0,11	0,36	0,57	0,016	0,070	0,81	—	—	—
131	0,15	0,16	0,49	0,019	0,030	—	1,11	—	—
132	0,16	0,26	0,47	0,018	0,030	—	2,06	—	—
150	0,14	0,31	0,48	0,017	0,048	—	5,21	—	—
134	0,13	0,33	0,80	0,009	0,069	0,51	0,44	0,95	1,159
148	0,14	0,36	0,55	0,016	0,040	0,75	0,80	1,55	0,937
149	0,14	0,31	0,52	0,010	0,040	1,80	1,07	2,87	1,682

Предполагалось приготовить 4 кг стали и выливать ее в изложницы диаметром 55 мм. Дальше полученные слитки должны были проковываться на прутки диаметром 8 мм (для изготовления образцов для испытания химической стойкости) и 15 мм (для изготовления образцов для механических испытаний). Однако оказалось, что сталь, содержащая свыше 0,8—0,9% Sn, а также 5% Cu, рассыпается при ковке или в лучшем случае дает сетку мелких трещин. Это же наблюдалось при совместном присутствии олова и меди в количествах около 1,5% и выше. Поэтому плавки соответствующего анализа отливались не в металлические изложницы, а в песчаные формы, и образцы от них испытывались не в кованом, а в литом состоянии. Конструкция формы давала возможность из 1 литника

¹ W. Keller, Der Einfluss des Zinns auf die Beschaffenheit vor allem die Walzbarkheit von Siemens-Martin Flussstahl, St. u. Eis. 49, 138, 1929.

сифоном залить 6 вертикальных круглых брусков диаметром 15 мм и высотой 200 мм. Вес одной такой плавки—2,5 кг. В силу относительно малого количества металла в этом случае мы были вынуждены отказаться от производства механических испытаний. Это было тем легче осуществить, что проведенные нами механические испытания сталей, легированных оловом (до 0,8%) и оловом с медью (0,9% лигатуры), давали уже возможность составить суждение о механической прочности изучаемых нами сплавов. Для оценки получаемых результатов в качестве эталона была изготовлена одна плавка мягкой нелегированной стали (№ 127).

Изучение механических свойств стали, легированной медью, производилось неоднократно.¹ Из последних работ в этой области можно указать на статьи Ф. Нелля,² а также Бухгольца и Кестера,³ в которых детально изложены свойства механической прочности медистых сталей в зависимости от термической обработки. Поэтому определение механических свойств сталей, легированных медью, нами не производилось, тем более, что главной задачей настоящего исследования является изучение химической, а не механической прочности.

Для выяснения влияния термической обработки на химическую стойкость исследуемых сплавов прокованные прутки подвергались отжигу, закалке и отпуску, после чего из них для испытания химической стойкости изготовлялись образцы в виде цилиндров диаметром 6 мм и высотой 12 мм. Металл, отливавшийся в сухие песчаные формы, подвергался только отжигу, после чего из него изготовлялись цилиндрические образцы ($d = 12$ мм; $l = 12$ мм). Механическая прочность испытывалась растяжением на прессе Гагарина (нормальные образцы: диаметр 6 мм, расчетная длина — 36 мм).

Режим термических обработок для всех сплавов был следующий. Отжиг: нагрев до 950°, выдержка при этой температуре 30 мин. с последующим охлаждением вместе с лабораторной силитовой печью. Закалка: нагрев до 950°, выдержка 15 мин. и охлаждение в воде. Отпуск: после закалки нагрев до 500°, выдержка 15 мин. с последующим охлаждением на воздухе.

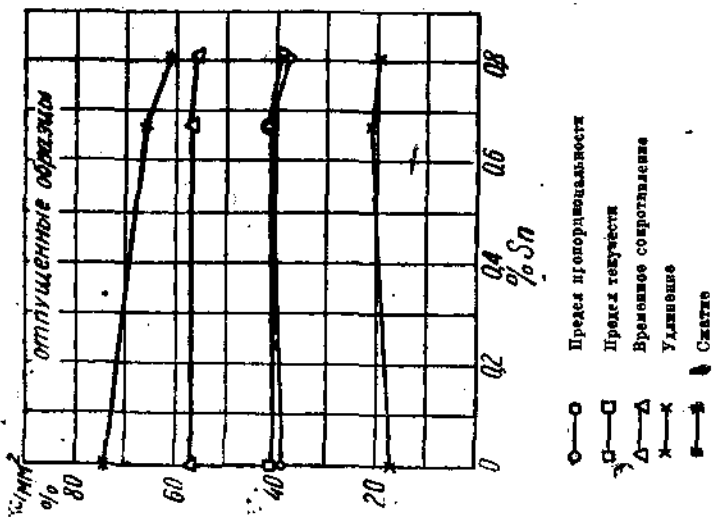
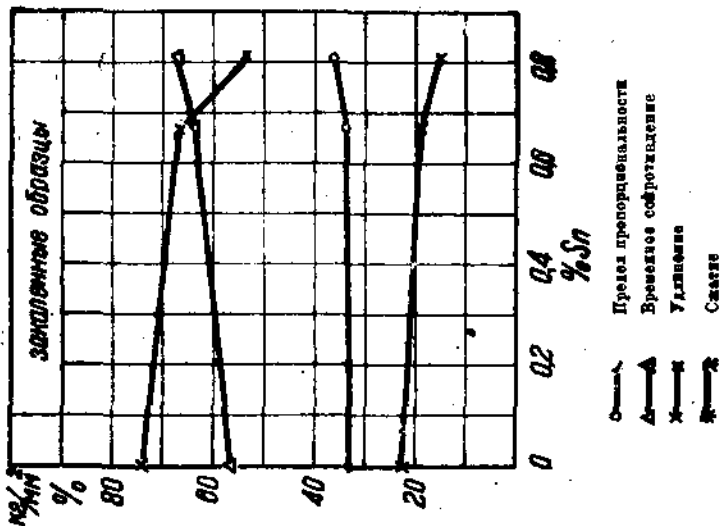
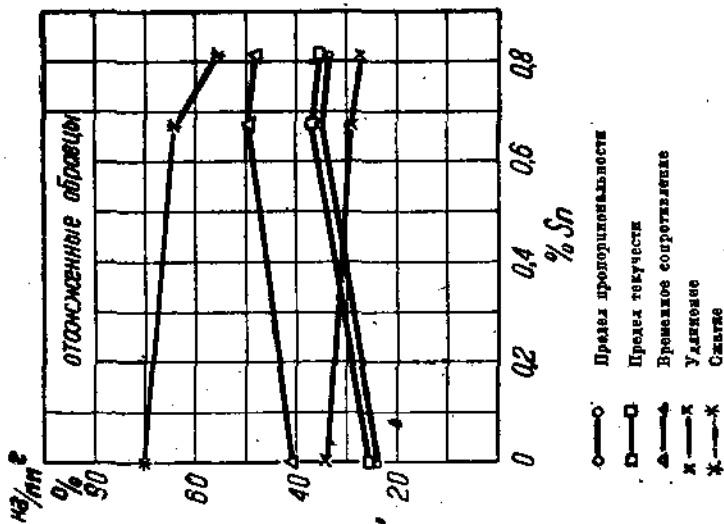
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Результат механических испытаний представлен в табл. 26. Испытывались нормальные образцы для пресса Гагарина. Влияние олова на прочность стали в зависимости от термической обработки графически представлено на рис. 73—75. Если рассматривать образцы в отожженном состоянии, то можно сказать, что с прибавкой олова несколько возрастают предел пропорциональности и предел текучести, а также временное сопротивление. После 0,67% Sn замечается небольшое снижение прочности. Соотношение между пределом пропорциональности и текучести остается без изменения. Удлинение и сжатие поперечного сечения пони-

¹ Подробный обзор работ, посвященных влиянию меди на свойства стали, дан в труде А. Ф. Стогова и В. С. Мескина, Исследование высокоуглеродистой медистой стали, Труды Института металлов, вып. 1, Москва 1928.

² F. Nehl, Über die mechanischen Eigenschaften kupferlegierter Stähle unter besonderer Berücksichtigung der Wärmebehandlung, St. u. Eis. 50, 678, 1930.

³ H. Buchholz и W. Köster, Über die Anlasshärtung kupferlegierten Stahles, St. u. Eis. 50, 687, 1930.



жаются, причем до 0,67% Sn это сужение у обеих величин идет параллельно; после 0,67% Sn сжатие падает быстрее, чем удлинение.

Влияние олова на закаленную сталь проявляется подобным же образом, но после 0,67% Sn падения прочности не замечается. Наоборот, предел пропорциональности и временное сопротивление возрастают даже более резко, чем до 0,67% Sn. Соответственно с этим пластические свойства, медленно понижавшиеся до 0,67% Sn, после этого падают круче.

Характер кривых, соответствующих отпущенным после заковки образцам, показывает отсутствие влияния олова на свойства прочности и на удлинение. Только сжатие сечения несколько понижается.

Разумеется из приведенных диаграмм нельзя сделать вывода о существовании точки перегиба в свойствах, соответствующей 0,67% Sn.

Для этого число точек, взятых по оси абсцисс, совершенно недостаточно. Всего вероятнее, что свойства прочности и пластичности изменяются криволинейно.

Совместное влияние олова и меди видно из табл. 26 (плавка № 134).

Твердость изучаемых сталей определялась на приборе Роквелла (стальной шарик, нагрузка 100 кг). Результаты испытания приведены в табл. 27. Каждая цифра представляет собой среднее из 4—6 определений.

Влияние лигатуры и термической обработки на твердость во всех случаях такое, какое можно было ожидать. Исключение представляет сталь от плавки № 132, твердость которой после отпуска превышает твердость после заковки. Это явление совершенно понятно, если обратиться к цитированным уже работам Нелля,

Таблица 26

№ плавки	№ образцов	Анализ			Предел пропорциональности кг/мм ²			Предел текучести кг/мм ²			Временное сопротивление кг/мм ²			Относительное удлинение %			Сужение площади попер. сечения %		
		Sn %	Cu %	Sn + Cu %	Зак.	Отж.	Отп.	Зак.	Отж.	Отп.	Зак.	Отж.	Отп.	Зак.	Отж.	Отп.	Зак.	Отж.	Отп.
127	1	—	—	—	29,9	26,1	37,4	56,0	41,2	56,0	41,2	56,0	21,1	30,5	14,7	72,0	69,6	72,0	
	2	—	—	—	35,6	22,4	43,5	57,9	41,4	58,0	41,4	58,0	23,6	37,8	20,0	75,1	69,9	76,6	
128	1	0,67	—	—	33,8	37,0	42,0	63,7	50,0	58,1	50,0	58,1	18,2	28,7	19,7	60,9	64,2	66,5	
	2	—	—	—	34,1	32,8	41,5	64,5	48,8	56,6	48,8	56,6	20,3	29,4	22,5	60,4	64,1	66,4	
129	1	0,81	—	—	36,8	33,2	37,5	70,8	47,9	57,4	47,9	57,4	15,1	29,8	21,7	53,5	55,4	64,2	
	2	—	—	—	34,3	33,4	37,7	65,8	48,3	55,4	48,3	55,4	—	25,1	18,6	—	55,4	58,1	
134	1	0,51	0,44	0,95	36,8	34,7	39,1	66,5	49,2	58,1	49,2	58,1	19,8	28,8	24,8	62,0	66,4	68,2	
	2	—	—	—	37,3	31,6	37,8	71,0	47,4	56,0	47,4	56,0	15,9	21,9	22,9	54,8	42	68,3	

Бухгольца и Кестера. Растворимость меди в железе при комнатной температуре не превышает 0,5—0,4% Cu. Это количество меди, удерживаемое в твердом растворе, соответствует полному равновесию, достигаемому лишь при очень медленном охлаждении или при длительном отпуске. Таким образом мы имеем во всех трех медистых плавках (№ 131, 132 и 150) пересыщенные медью твердые растворы. При отпуске таких сплавов происходит процесс старения, т. е. пересыщенный раствор разлагается, выделяя

Таблица 27

№ плавки	Анализ		Твердость по Роквеллу, шк. В		
	Sn %	Cu %	Термическая обработка		
			Отжиг	Закалка	Отпуск
127	—	—	83,7	86,3	85,2
128	0,67	—	70,0	96,8	88,9
129	0,81	—	76,9	89,8	83,7
131	—	1,11	83,5	92,3	87,5
132	—	2,05	76,5	94,8	100,3
150	—	5,21	83,2	—	—
134	0,51	0,44	75,5	94,1	86,0
148	0,75	0,80	90,5	—	—
149	1,80	1,07	94,4	—	—

высокодисперсную, структурно свободную медь, что и ведет к повышению твердости. При той длительности отжига, которую мы имели, разложение твердого раствора, содержащего 1,11% Cu, еще не происходит в значительной степени, но сплав, содержащий 2,05% Cu (плавка № 132), уже разлагается, чем и должно быть объяснено повышение твердости после отпуска. Мы останавливаемся на этом вопросе несколько подробнее потому, что при изучении химической стойкости медистых сталей это обстоятельство имеет большое значение.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Изучение микроструктуры исследуемых сплавов в различных состояниях термической обработки показало, что стали, легированные оловом, не обнаруживают никаких характерных особенностей, которые было бы можно отнести за счет лигатуры. С известной степенью вероятности можно сказать, что олово способствует некоторому измельчению зерна.

Что касается стали, легированной медью, то наблюдаемая здесь структура вполне соответствует данным предыдущих исследований медистой стали, сводка которых дана в указанном выше труде А. Ф. Стогова и В. С. Мескина. В высокомедистой стали (плавка № 150) наблюдается образование эвтектоида, соответствующего диаграмме состояния: железо—медь, как она дана Бухгольцем и Кестером.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Условия исследования

Исследование производилось с образцами цилиндрической формы диаметром 6 мм, высотой 12 мм. После обточки поверхность образцов обрабатывалась наждачной бумагой № 00. В каждой разъедающей среде для получения характеристики стойкости сплава при данной термической обработке испытывались 2 образца. Перед испытанием образцы обезжиривались промыванием в этиловом эфире и взвешивались. После испытания продукты коррозии, приставшие к поверхности образцов, удалялись, и образцы взвешивались вторично. Потеря веса образца в граммах относилась к единице поверхности ($г/м^2$) в 1 час времени. При определении химической стойкости в жидких средах образцы на конском волосе подвешивались в стаканах емкостью 600 $см^3$, в которые наливалось 400 $см^3$ разъедающего раствора. Ежедневно с 10 до 17 час. имела место аэрация корродирующей среды. Воздух подавался по стеклянным трубочкам, вертикально опущенным в стаканы почти до самого дна. Аэрация сопровождалась перемешиванием раствора пузырьками воздуха.

Длительность испытания колебалась от 3 до 16 час. в зависимости от степени действия разъедающей среды. В одной и той же среде испытание образцов, различно термически обработанных и имеющих различный химический состав, длилось одно и то же время.

Некоторые кислоты в более или менее значительных концентрациях быстро разрушают конский волос, так что подвешивание образцов оказывается невозможным. В этих случаях образцы ставились вертикально на фарфоровые тигли Гуча, стоящие вверх дном на дне стаканов. Решетчатое дно тигля способствует удалению вниз продуктов коррозии, плотность которых больше, чем плотность окружающей среды.

Испытание производилось в следующих жидкостях: в 10% растворе азотной кислоты, в 3,6% и 10% растворах соляной кислоты, в 4,49%, 10% и 62% растворах серной кислоты, в 3% растворе хлористого натрия и в 3% растворе сернокислого натрия. Все перечисленные испытания производились при комнатной температуре.

Кроме того сталь испытывалась на стойкость в атмосфере. Для получения отчетливых результатов в сравнительно короткое время образцы подвешивались в камере, в атмосферу которой добавлялось 0,5% CO_2 и 0,1% SO_2 . После 4 час. пребывания в такой среде образцы смачивались в течение 1 часа дождем водопроводной воды, после чего в камере в течение 1 часа создавалось движение воздуха вентилятором. Наконец дверцы камеры отворялись, и образцы высыхали. Такой «цикл» повторялся ежедневно в течение 1 месяца. Первые следы ржавчины появились при первом же цикле. По окончании испытания ржавчина удалялась промыванием в растворе лимоннокислого аммония, и определялась потеря веса образцов за истекший период.

Влияние олова

Влияние олова на стойкость в 10% азотной кислоте представлено на рис. 76. Олово в отожженных образцах несколько снижает разъедание, в то время как в закаленных и отпущенных не оказывает никакого замет-

ного действия на химическую стойкость. Цифры потерь веса во всех трех случаях очень велики, порядка 1000 г/м^2 в час, что вообще говоря харак-

терно для азотной кислоты, если мы имеем дело не с пассивирующимися сплавами.

Значительно ниже цифры потерь в 3,6% растворе соляной кислоты (рис. 77).

Влияние олова в отожженных, закаленных и отпущенных образцах сказывается в направлении уменьшения разьедаемости. Это уменьшение во всех трех случаях идет повидимому почти прямолинейно. В отожженном состоянии добавка 0,8% Sn снижает разьедаемость примерно в 1,8 раза по сравнению с нелегированной малоуглеродистой сталью. В закаленном состоянии та же добавка олова повышает стойкость в 1,7 раза; нако-

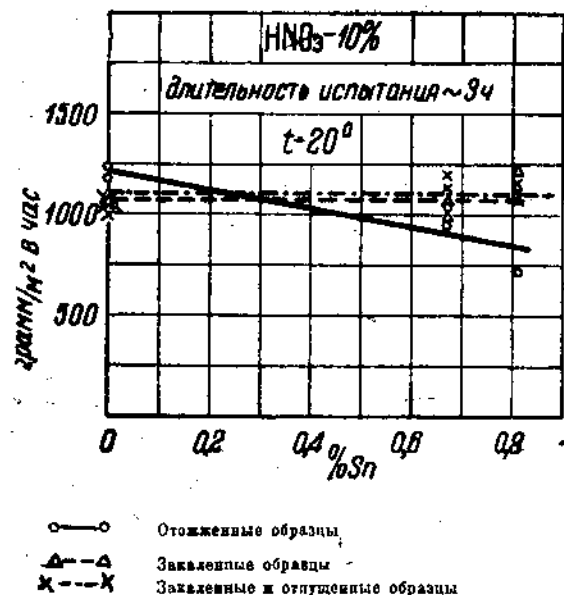


Рис. 76.

нец в закаленном и отпущенном состоянии от прибавки 0,8% Sn разьедаемость снижается в 1,5 раза. Необходимо заметить, что при такой оценке мы берем величину ординаты так, как она определяется проведенной нами кривой, выражающей данную закономерность, а не пользуемся положением точек, непосредственно полученных из эксперимента. Это замечание относится и к дальнейшим оценкам подобного рода.

Если сравнить цифры потери веса в трех состояниях термической обработки (рис. 77), то можно заметить, что потери веса отожженных образцов лежат несколько выше потерь веса закаленных, а у закаленных и отпущенных образцов потери веса максимальны. При этом все три прямые, выражающие зависимость химической стойкости от содержания олова, проходят почти параллельно



Рис. 77.

друг другу. Это обстоятельство, с некоторыми вариациями замечаемое и в других разъедающих средах, может быть объяснено следующим образом. Структура отожженных образцов, — поскольку она не представляет собой чистого твердого раствора, в силу присутствия перлита, — менее однородна, чем структура закаленных сплавов. Таким образом после закалки число гальванических пар местных элементов между отдельными структурными составляющими несколько уменьшается, что должно естественно снизить разъедаемость в кислоте.

После отпуска однородность закаленной структуры снова нарушается, причем повышается дисперсность отдельных структурных составляющих, что должно вызвать увеличение разъедаемости в силу образования большего числа гальванических пар.

При испытании стали в 10% растворе соляной кислоты никакого влияния олова на разъедаемость обнаружить не удалось. Однако и в этом случае разъедаемость закаленных образцов меньше, чем отожженных или отпущенных. Более значительное влияние оказывает олово на стойкость стали в 4,49% растворе серной кислоты (рис. 78).

Стойкость стали, содержащей 0,8% Sn, в отожженном и в закаленном состоянии в 2 раза выше, чем нелегированной. В этом случае цифры потерь отожженных и закаленных образцов одинаковы, и влияние термической обработки, о которой мы говорили выше, не проявилось. Однако образцы отпущенные обнаруживают большее разрушение.

В 10% растворе серной кислоты (рис. 79) образцы, содержащие 0,8% Sn, в 2 раза более стойки, чем нелегированные. То же содержание олова в закаленных образцах снижает разъедаемость гораздо слабее, причем точки, характеризующие стойкость стали, в этом случае лежат даже выше, чем у отожженных образцов.

Наиболее крутой наклон прямой мы имеем здесь для образцов закаленных и отпущенных. 0,8% Sn снижает растворимость сплава в 1,9 раза, причем цифры потерь веса выше, чем у отожженных и у закаленных образцов.

В 62% растворе серной кислоты 0,8% Sn в отожженном сплаве сообщает ему стойкость в 1,4 раза больше, чем у нелегированного (рис. 80). В закаленных и отпущенных сплавах влияние олова на химическую

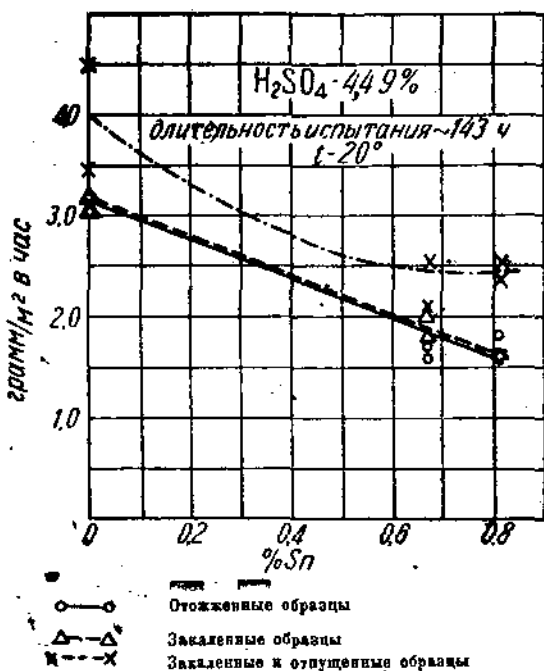


Рис. 78.

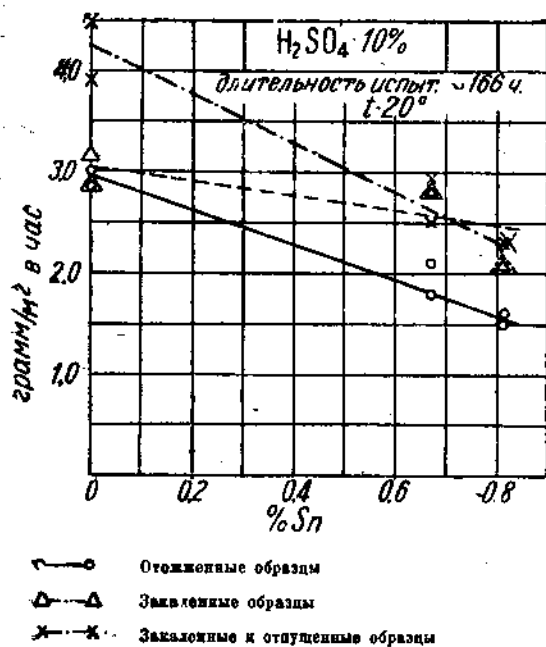


Рис. 79.

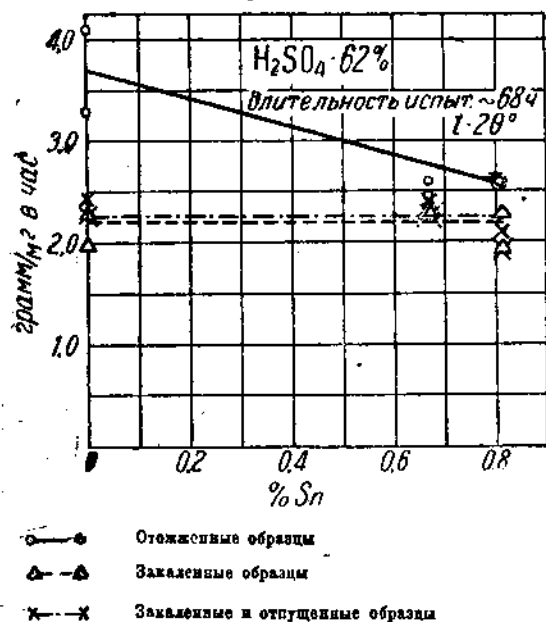


Рис. 80.

стойкость заметным образом не проявляется. Разъедаемость закаленных, а также закаленных и отпущенных образцов почти одинакова.

Отсутствие ясной закономерности у оловянистых сталей в смысле влияния термической обработки на коррозию в растворах серной кислоты может быть объяснено тем, что олово повидимому оказывает защищающее действие на сталь, главным образом в силу образования мало растворимых основных солей, присутствие которых может не только затемнить, но даже совершенно исказить наблюдаемую картину. Поскольку характер этих защищающих солей и условия их образования не изучены, постольку затруднительно подвести какую-нибудь логически обоснованную базу под наблюдаемое явление.

При изучении действия олова на стойкость серого чугуна разьедаемость последнего снижалась от прибавки олова в большей степени, чем снижается разьедание стали, хотя цифры потерь веса в этом случае были значительно больше. Это может найти себе объяснение в том, что по мере протекания процесса коррозии чугунный образец покрывается довольно прочно пристающим слоем графитистой массы, в порах которого защищающие малорастворимые соли могут хорошо задерживаться, предохраняя металл от разьедания.

В случае же коррозии стали такой массы, задерживающей продукты реакции в непосредственной близости от поверхности образца, нет, почему и защищающее действие таких лигатур, как олово, проявляется гораздо слабее.

В случае коррозии стали в 3% растворе хлористого натрия действие олова, а также и состояние термической обработки образцов никаким заметным образом не проявляется.

В 3% растворе сернокислого натрия олово также не оказывает никакого влияния. Однако здесь наименьшие потери веса обнаруживают отожженные образцы. По абсолютной величине потери веса при коррозии в растворах солей много ниже, чем в кислотах.

Также весьма небольшое влияние оказывает добавка олова на коррозию стали в атмосфере (рис. 81), причем несколько меньшее разрушение испытывают отожженные образцы. Необходимо обратить внимание, что здесь потеря веса дана на 1 м^2 не в час, а за весь период испытания, т. е. за 1 месяц.



Рис. 81.

Влияние меди

Прибавка меди к стали увеличивает разбедасность последней в 10% растворе азотной кислоты независимо от состояния термической обработки. Цифры потерь у отожженных образцов лежат несколько выше, чем у закаленных (рис. 82) и у отпущенных.

Уменьшение стойкости стали от прибавки меди повидимому находится в непосредственной связи с прекрасной растворимостью чистой меди в азотной кислоте. Действие этой кислоты настолько сильно, цифры потерь так велики, что влияние термической обработки не смогло проявиться, т. е. нахождение меди в твердом растворе или же в виде дисперсных выделений не оказывает заметного влияния — тонет, так сказать, в чрезвычайно сильном окисляющем действии HNO_3 . Однако в водород-выделяющих кислотах можно ожидать ясно выраженного влияния термической обработки на химическую стойкость.

При рассмотрении результатов испытания твердости медистой стали мы уже указывали на те изменения, которые претерпевает железомедистый сплав при закале, отжиге и отпуске. Поскольку медь склонна давать с железом пересыщенные растворы, постольку закалка должна действо-

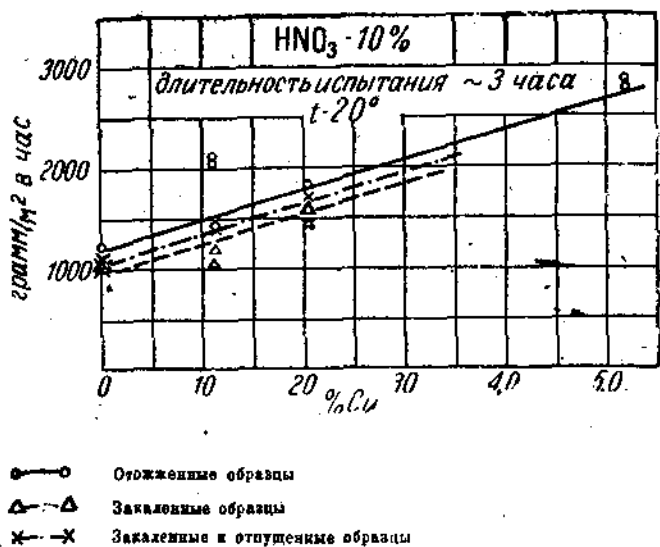


Рис. 82.

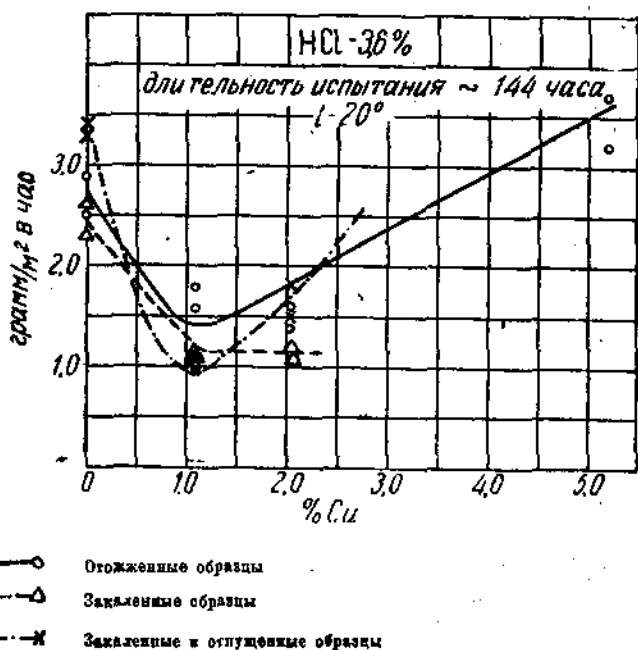


Рис. 83.

вать гомогенизирующим образом на структуру сплава. В этом случае мы имеем кристаллы железа, потенциал которых обогащен растворенной в них медью. После отжига (медленное охлаждение) часть избыточной меди должна выделиться в высокодисперсном состоянии.

Это же явление происходит при отпуске, что и было отмечено Нелем, Бухгольцем и Кестером.

Таким образом можно ожидать, что максимальной химической стойкостью должна обладать закаленная медистая сталь, в то время как сталь отожженная и отпущенная, в которой произошел распад пересыщенного раствора, должна обнаруживать меньшую стойкость. Эти соображения находят себе подтверждение в экспериментальных данных.

Влияние меди на коррозию медистой стали в 3,6% соляной кислоте представлено на рис. 83. Наблюдаемые здесь закономерности в высшей степени интересны. Отожженные образцы, содержащие около 1—1,5% Cu, более стойки, чем, нелегированные, примерно в 1,8 раза. Дальнейшая прибавка меди ведет к увеличению разьедаемости, которая для стали, содержащей 5% Cu, выше, чем для нелегированной. При медленном остывании после отжига часть меди выделяется в виде отдельной структурной составляющей высокой степени дисперсности. Благодаря этому создаются гальванические пары, где катодом является медь, а растворимым анодом — железо.

Электродвижущая сила этих местных элементов и ведет интенсивное растворение металла. Необходимо отметить, что в стали с 5% Cu однородность сплава нарушается еще присутствием эвтектоида, образованного твердым раствором меди в железе и богатой медью составляющей.

Таким образом в последнем случае имеется микроскопическая (эвтектоид) и субмикроскопическая (дисперсная медь) неоднородность сплава и как следствие этого — сильная разьедаемость в кислоте.

В закаленном состоянии мы не наблюдаем минимума разьедаемости. Здесь однородность сплава не нарушена, и обогащенный присутствием меди потенциал обуславливает повышенную химическую стойкость.

В закаленном и отпущенном состоянии мы имеем снова дисперсные выделения меди, т. е. снова повышенную разьедаемость при переходе за 1% Cu. При той длительности отпуска, которая имела место в данном случае (15 мин.), сплав, содержащий 1% Cu, еще не испытал распада, и здесь мы имеем минимум разьедания. Вполне устойчивому равновесию системы: железо — медь соответствует ~0,4% Cu в железе. Однако это равновесие достижимо лишь в случае значительно более длительного отпуска или чрезвычайно медленного остывания из расплавленного состояния или же после отжига. Таким образом практически в наших условиях предел насыщения железа медью лежит около 1% последней.

Характерно, что потери стали с 1% Cu во всех трех состояниях термической обработки почти одинаковы.

Аналогичную картину мы наблюдаем и в 10% соляной кислоте. Здесь точно так же минимум разьедаемости соответствует стали, содержащей 1% Cu, и численная величина потери веса этой стали примерно одинакова для всех состояний термической обработки.

При изучении влияния меди на химическую прочность серого чугуна нами было замечено, что в 10% и 20% уксусной кислоте чугун, содержащий 0,4% Cu, обнаруживает минимум разьедаемости. При большем содержании меди стойкость чугуна сильно падает и часто оказывается даже

меньшей, чем у нелегированного. Другими словами, медистый чугун дает в уксусной кислоте ту же картину, что и медистая сталь в соляной. Естественно, что в других кислотах, действующих более энергично, чем уксусная, более диссоциированных, у чугуна не замечается подобной закономерности. В огромном количестве местных элементов графит—металл, элементов, обладающих довольно значительной электродвижущей силой,¹ теряется действие добавочных элементов медь—железо, возникающих вследствие неполного растворения меди. Но в относительно слабой уксусной кислоте эти добавочные местные элементы могут оказать существен-

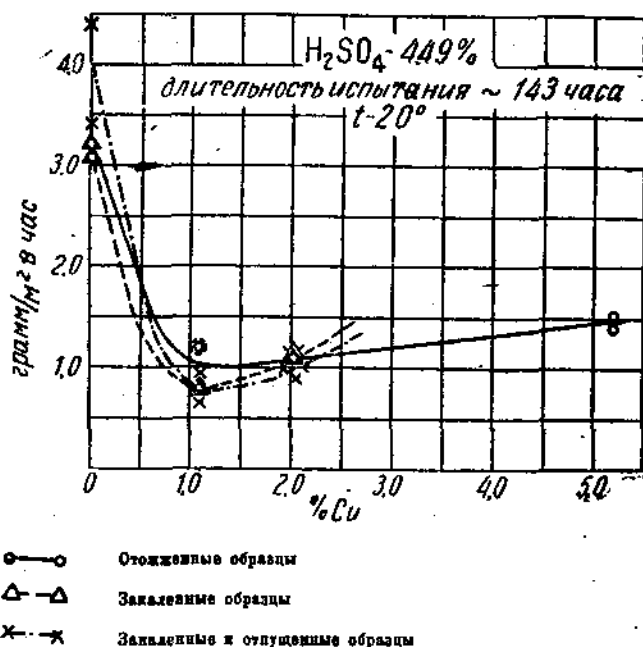


Рис. 84.

ную помощь процессу растворения металла. Так как присутствие углерода снижает растворимость меди в железе, то минимум разъедаемости у чугуна лежит при 0,4% Cu, т. е. ниже, чем мы это имели в малоуглеродистой стали.

С другой стороны нужно отметить тот факт, что медистый чугун обладает повышенной стойкостью в соляной кислоте, причем здесь мы не наблюдаем минимума растворимости, как это имеет место для стали. Это обстоятельство было нами объяснено как следствие образования мало растворимой CuCl при условии взаимодействия дисперсной меди и HCl. Казалось бы то же явление должно было наблюдаться и для медистой стали, чего на самом деле нет, как это видно из приведенных экспериментальных данных. Но это кажущееся противоречие исчезает, если учесть обстоятельства, сопровождающие процесс растворения в кислоте чугуна

¹ По данным Бауера, приводимым Барденгойером и Цейеном, разность потенциалов между мягким железом и графитом 1,127 V (Mitt. K.-W. Inst. Eisenforsch. 11, Düsseldorf 1929).

и стали. В первом случае через некоторое время металл покрывается графитистым слоем, в порах которого может скапливаться CuCl , защищая металл от разъедания. В случае же стали такого слоя нет, и CuCl не имеет так сказать «опоры», которая задерживала бы ее в непосредственной близости к поверхности металла. С другой стороны кислород воздуха, растворенный в кислоте, легко может окислить мало растворимую CuCl до CuCl_2 , растворимость которой значительно выше. Сказанным и объясняется различие в поведении медистого чугуна и медистой стали в соляной кислоте.

Несколько менее ясную картину мы наблюдаем в 4,49% растворе серной кислоты (рис. 84). Поведение отожженных и отпущенных образцов вполне согласуется с общими теоретическими предположениями, но закаленные образцы обнаруживают минимум разъедаемости. В отожженном и в закаленном состояниях добавка 1% Cu повышает стойкость стали в 3 раза по сравнению с нелегированной. В отпущенном состоянии такая же добавка меди повышает стойкость в 4—6 раз. Цифры потерь, соответствующие минимуму разъедаемости, почти одинаковы.

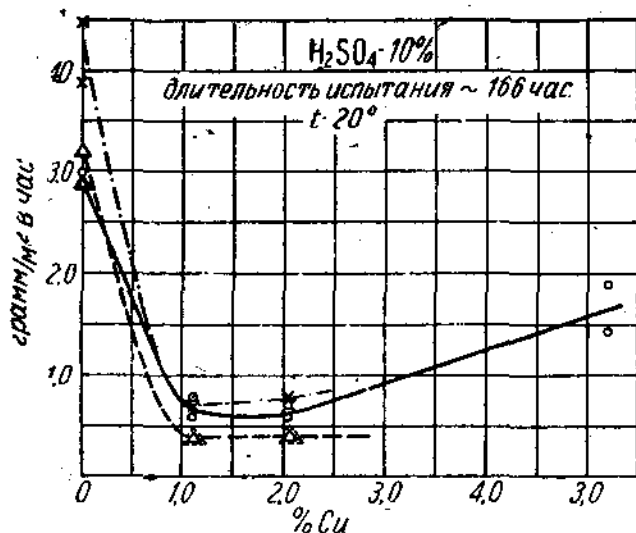
В 10% растворе серной кислоты (рис. 85) мы снова наблюдаем характерное для медистой стали влияние термической обработки на химическую стойкость. Однако минимум, соответствующий отпущенным образцам, здесь выражен недостаточно выпукло. Добавка 1% Cu повышает стойкость отожженной, а также закаленной стали в 5 раз; стойкость отпущенной стали при этом повышается в 6 раз, но цифры потерь веса, соответствующие минимуму отпущенной стали, выше, чем у отожженной. Наименьшую разъедаемость обнаруживает закаленная сталь, содержащая 1% Cu .

На рис. 86 представлено действие 62% раствора серной кислоты. Здесь на отожженных образцах мы наблюдаем ясно выраженный минимум разъедаемости. На отпущенных образцах мы этого минимума не наблюдаем. 1% Cu в отожженной стали повышает стойкость в 3,75 раза, в закаленной стали—в 8,8 раза и в отпущенной—в 11 раз.

Цифры потерь веса у закаленных и у отпущенных образцов почти одинаковы и немного ниже, чем у отожженных.

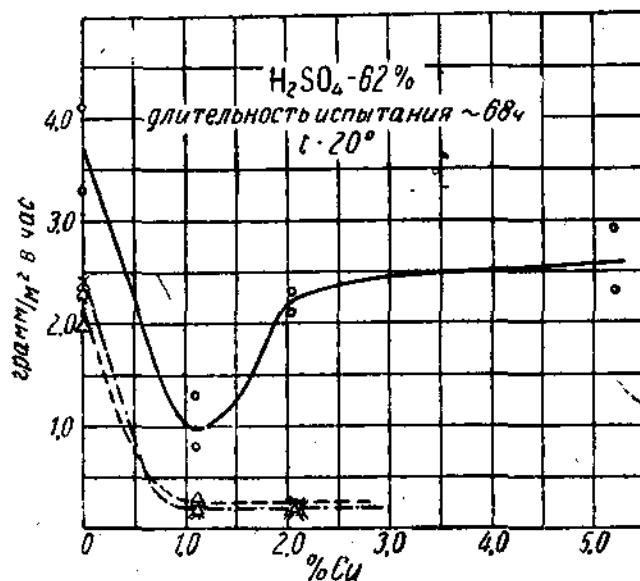
Что касается влияния растворов хлористого натрия и сернокислого натрия, то произведенные опыты показали, что медь не оказывает никакого влияния на стойкость стали в 3% растворе хлористого натрия и в 3% растворе сернокислого натрия. Здесь наименьшие потери веса дают отожженные образцы.

На этих примерах можно ясно видеть разницу в характере кислотной и нейтральной (солевой) коррозии. В то время как медь или олово так или иначе влияют на растворимость сплавов в кислотах, на стойкость в растворах солей добавка этих элементов не оказывает никакого влияния. Присутствие водных окислов железа на поверхности сплава оказывает вероятно решающее действие на процесс коррозии. Разность потенциалов между местами, покрытыми гидратами окислов, осаждающихся на поверхности образца, и обнаженным металлом перекрывает обогащающее действие лигатуры. С другой стороны не могут образоваться трудно растворимые продукты коррозии, так же как и некоторые средние или основные соли, которые защищали бы металл от разъедания. В результате электролиза корродирующего раствора соли (NaCl , Na_2SO_4), протекающего между электродами местных элементов, образуются едкая щелочь и соль разъедаемого металла. При взаимодействии этих продуктов коррозии происходит выпадение гидрата окисла металла.



- — Отожженные образцы
- △ — Закаленные образцы
- × — Закаленные и отпущенные образцы

Рис. 85.



- — Отожженные образцы
- △ — Закаленные образцы
- × — Закаленные и отпущенные образцы

Рис. 86.

Результаты испытания атмосферной стойкости медистой стали представлены на рис. 87. Прибавка меди, как видно, несколько повышает стойкость стали, что вполне согласуется с укрепившимся уже мнением об атмосферной стойкости медистой стали. Потеря веса в разъедающей атмосфере отожженной стали с 1% Си в 1,6 раз меньше, чем у нелегированной. Защищающее действие меди в случае закаленной или отпущенной стали не так сильно. Здесь нельзя конечно ожидать действия термической

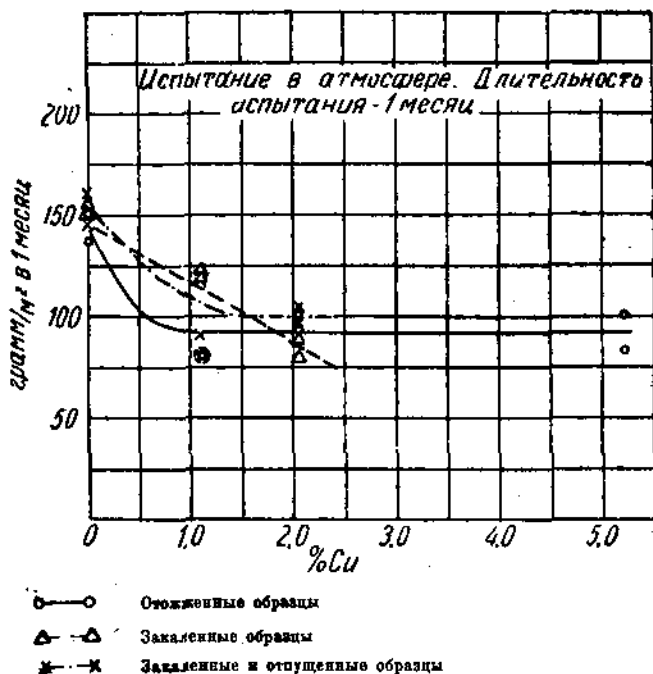


Рис. 87.

обработки, аналогичного действию в случае кислотной коррозии, так как повышение химической стойкости в данном случае обуславливается присутствием окислов меди в слое ржавчины, покрывающей сталь.

Влияние олова и меди

Добавка олова и меди не оказывает благоприятного влияния на стойкость стали в 10% азотной кислоте. Можно даже заметить, что разъедаемость оловомедистой стали в этом случае выше, чем нелегированной. Наибольшие потери веса дает оловомедистая сталь в отожженном состоянии.

Более благоприятный результат получается в 3,6% соляной кислоте (рис. 88). Наибольшую стойкость проявляет здесь сталь, содержащая около 1% (Sn + Cu). Закалка почти не оказывает влияния на химическую стойкость, в то время как отпуск заметно ее понижает. Отожженная оловомедистая сталь указанного состава в 3 раза более стойка, чем отожженная нелегированная. Из образцов стали нелегированной наибольшей стойкостью обладают образцы закаленные.

Гораздо слабее сказывается действие лигатуры в 10% соляной кислоте. Здесь замечается благотворное влияние закалки на химическую

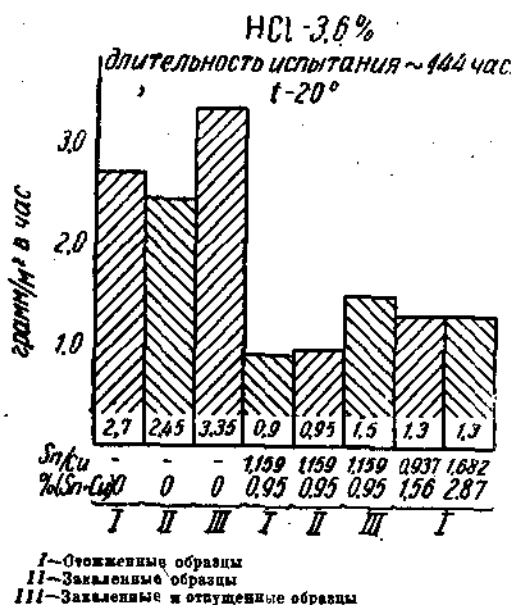


Рис. 88.

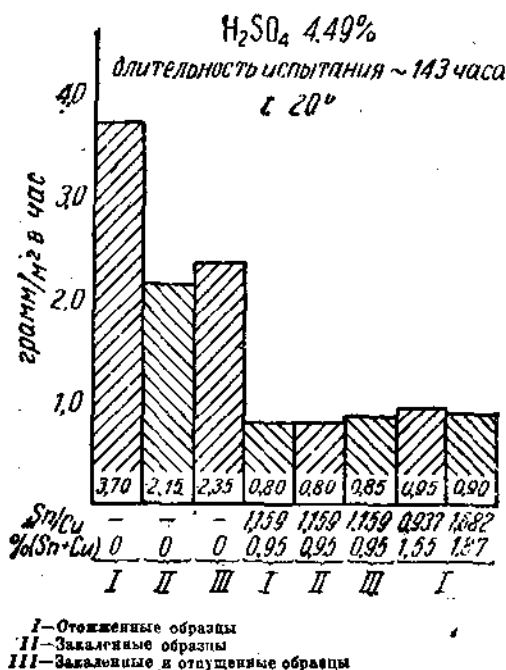
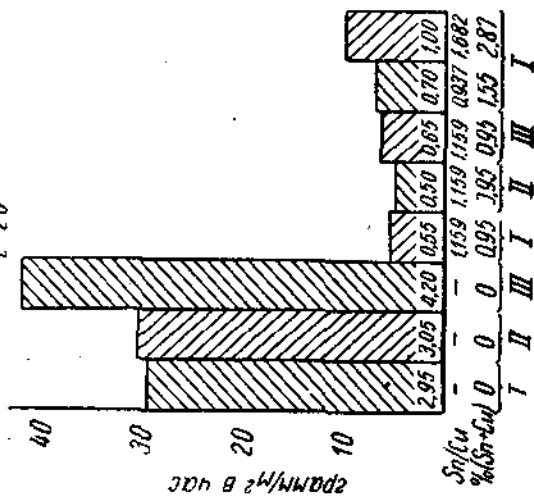


Рис. 89.

прочность оловомедистой нелегированной стали. Как и следовало ожидать по аналогии с оловомедистыми чугунами, наиболее сильно проявляется действие лигатуры в серной кислоте различных концентраций.

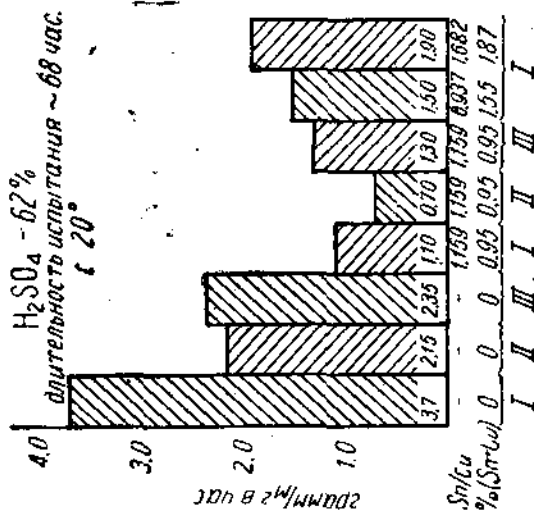
На рис. 89 представлена стойкость стали, легированной (Sn + Cu) в 4,49% серной кислоте. Здесь оказывается достаточным, как и в случае коррозии в 3,6% HCl (рис. 88), введение 1% (Sn + Cu) для достижения максимальной стойкости, причем термическая обработка не оказывает заметного влияния. Дальнейшая прибавка лигатуры не оказывает благоприятного влияния, скорее, наоборот, несколько увеличивает разьедаемость. Отожженная оловомедистая сталь с 1% (Sn + Cu) в 4 раза более стойка, чем нелегированная. Если сравнивать стойкость отоженной легированной с закаленной нелегированной сталью (которая проявляет наименьшую разьедаемость), то окажется, что оловомедистая сталь более стойка в 2,7 раза. Сильнее сказывается действие лигатуры в 10% серной кислоте (рис. 90). В согласии с вышеприведенными данными и в этом случае наибольшее защищающее действие производит добавка 1% (Sn + Cu), причем влияние термической обработки проявляется весьма слабо. Сравнивая разьедаемость отоженной легированной и нелегированной стали, мы видим, что лигатура снижает коррозию в 5,3 раза. Если же сравнить закаленную легированную (оптимум в данном случае) с отоженной нелегированной, то получим увеличение стойкости в 6 раз.

H_2SO_4 - 10%
длительность испытания ~ 166 час.
 $t = 20^\circ$



I - Отожженные образцы
II - Закаленные образцы
III - Закаленные и отпущенные образцы

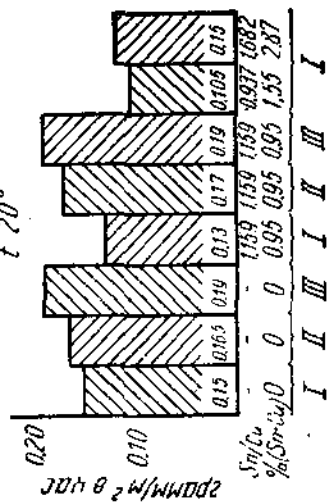
Рис. 90.



I - Отожженные образцы
II - Закаленные образцы
III - Закаленные и отпущенные образцы

Рис. 91.

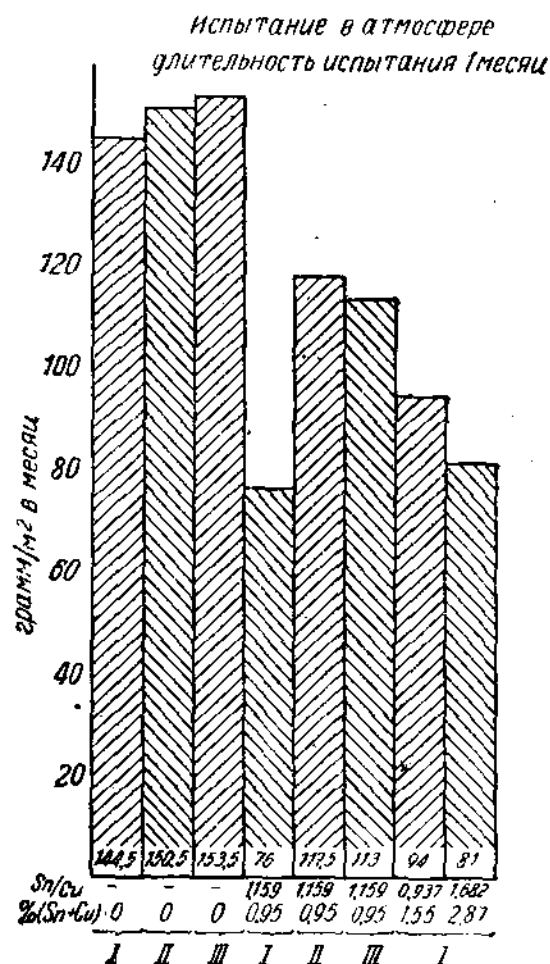
Na_2SO_4 3%
длительность испытания ~ 115 час.
 $t = 20^\circ$



I - Отожженные образцы
II - Закаленные образцы
III - Закаленные и отпущенные образцы

Рис. 92.

Влияние олова и меди в 62% серной кислоте представлено на рис. 91. В этих условиях наименьшую потерю веса обнаруживают закаленные



I — Отожженные образцы
II — Закаленные образцы;
III — Закаленные и отпущенные образцы

Рис. 93.

образцы, содержащие 1% (Sn + Cu). Такая сталь в 5,3 раза более стойка, чем отожженная нелегированная и в 3 раза более стойка, чем нелегированная закаленная.

Влияние олова и меди проявляется весьма слабо в случае коррозии в растворах солей. В 3% растворе хлористого натрия некоторое снижение разъемности наблюдается лишь при введении лигатуры свыше 1%. Неблагоприятное действие закалки и отпуска выражено слабо, так же, как это мы наблюдали для оловянистых и для медистых сталей.

Сильнее сказывается влияние термической обработки в случае коррозии в 3% растворе сернокислого натрия (рис. 92). Действие лигатуры слабо и начинает заметно проявляться при содержании (Sn + Cu) больше 1%. При испытании в кислотах наименьшую разъемность обнаруживает сталь, содержащая 1% (Sn + Cu); при испытании же в растворах солей действие лигатуры оказывается при содержании 1,5% (Sn + Cu) и выше.

Стойкость оловомедистой стали в разъедающей атмосфере представлена на рис. 93. Наилучшие результаты получены для отожженных образцов, содержащих 1% (Sn + Cu). Закалка и отпуск влияют неблагоприятно как на легированную, так и на нелегированную сталь. Введение свыше 1% лигатуры не вызывает повышения стойкости и даже несколько ухудшает ее. Отожженная сталь с 1% (Sn + Cu) в 1,9 раза более стойка, чем отожженная нелегированная, т. е. оловомедистая сталь несколько лучше сопротивляется действию атмосферы, чем чисто медистая.

В табл. 28 представлены численные результаты испытания химической стойкости всех разобранных выше сталей.

Анализ				II O T O P X M O C A I / A *																										
№ образца	№ партии	Sa	Cu	P + S	Sn	Cu	HCl-3,6% Анализ ~144 г.		HCl-10% Анализ ~167 г.		HNO ₃ -10% Анализ ~8 г.		H ₂ SO ₄ -4,49% Анализ ~143 г.		H ₂ SO ₄ -10% Анализ ~186 г.		H ₂ SO ₄ -62% Анализ ~68 г.		NaCl-3% Анализ ~116 г.		Na ₂ SO ₄ -3% Анализ ~115 г.									
		%	%	%	%	%	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.	Орт.	Зак.								
127	1	—	—	—	—	—	2,5	3,4	2,6	2,6	2,0	1,170	1,070	1,070	3,1	4,4	3,1	2,9	4,5	2,9	4,1	2,4	2,3	0,17	0,15	0,15	0,20	0,15		
	2	—	—	—	—	—	2,9	3,3	2,3	2,9	2,8	2,0	1,223	1,060	1,071	3,2	3,4	3,2	3,0	3,9	3,2	3,3	2,3	0,16	0,15	0,17	0,15	0,18		
128	1	0,67	—	—	—	—	2,0	2,2	1,5	2,8	2,5	1,9	967	1,177	980	1,6	2,5	1,8	1,5	2,5	2,8	2,3	2,4	0,15	0,20	0,16	0,15	0,18		
	2	—	—	—	—	—	2,2	2,1	1,5	2,4	2,4	2,0	1,046	1,133	1,063	1,7	2,1	2,0	2,1	2,9	2,8	2,6	2,3	0,14	0,17	0,16	0,17	0,18		
129	1	0,81	—	—	—	—	1,1	2,3	1,5	2,6	2,6	1,8	856	1,122	1,063	1,8	1,9	1,6	1,6	2,3	2,1	2,6	2,1	2,0	0,13	0,18	0,18	0,15	0,18	
	2	—	—	—	—	—	1,2	2,7	1,7	2,5	2,7	1,7	853	1,144	1,212	1,6	2,0	1,6	1,5	2,3	2,1	2,6	2,0	0,13	0,17	0,17	0,14	0,20		
131	1	—	1,11	—	—	—	3,6	1,0	1,1	1,4	1,3	1,2	2,063	1,411	1,191	1,2	0,9	0,8	0,8	0,7	0,4	1,3	0,2	0,2	0,16	0,17	0,16	0,12	0,18	
	2	—	—	—	—	—	1,8	1,0	1,1	1,4	1,3	1,1	2,139	1,407	1,063	1,2	0,7	0,8	0,6	0,7	0,4	0,8	0,2	0,3	0,14	0,17	0,12	0,16	0,16	
132	1	—	2,05	—	—	—	1,6	1,7	1,1	3,1	1,8	1,3	1,641	1,658	1,453	1,1	0,9	1,1	0,6	0,8	0,4	2,8	0,2	0,2	0,15	0,19	0,14	0,15	0,20	0,18
	2	—	—	—	—	—	1,4	1,5	1,2	2,1	1,5	1,2	1,849	1,444	1,604	1,1	1,1	1,1	0,7	0,7	0,4	2,1	0,2	0,2	0,16	0,19	0,16	0,16	0,17	
150	1	—	—	—	—	—	3,7	—	—	—	—	—	2,788	—	—	1,5	—	—	1,4	—	—	2,6	—	—	0,13	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	3,2	—	—	—	—	—	2,857	—	—	1,4	—	—	1,9	—	—	2,9	—	—	0,13	—	—	—	—	—
134	1	0,51	0,44	0,95	1,159	—	0,9	1,5	0,9	1,5	1,6	1,4	1,435	1,278	1,203	0,7	0,8	0,8	0,6	0,6	0,5	1,1	1,0	0,8	0,14	0,18	0,16	0,13	0,20	0,18
	2	—	—	—	—	—	0,9	1,5	1,0	1,7	2,1	1,3	1,885	1,361	1,201	0,9	0,9	0,8	0,5	0,7	0,5	1,1	1,6	0,8	0,15	0,17	0,14	0,13	0,18	0,19
148	1	0,75	0,80	1,55	0,937	—	1,3	—	—	—	—	—	1,671	—	—	1,0	—	—	0,7	—	—	1,6	—	—	0,13	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	—	1,700	—	—	0,9	—	—	0,7	—	—	1,4	—	—	0,12	—	—	—	—	—
149	1	1,30	1,07	2,87	1,633	—	1,2	—	—	—	—	—	1,196	—	—	0,9	—	—	0,7	—	—	1,9	—	—	0,10	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	—	1,573	—	—	0,9	—	—	1,3	—	—	1,9	—	—	0,12	—	—	—	—	—

ИСПЫТАНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Наибольшую стойкость в серной кислоте при комнатной температуре проявила сталь, легированная медью, а также оловом и медью совместно. Поэтому было проведено испытание таких сталей при 60° в серной кислоте высоких концентраций, т. е. в условиях, близких к тем, которые имеются в некоторых практических случаях в промышленности. Испытание производилось в серной кислоте 62% и 78% крепости, причем колбы с кислотой были помещены в масляный термостат. Длительность испытаний—5 час. Результаты представлены в табл. 29.

Таблица 29

№ плавки	№ образцов	Потеря веса г/м ² час					
		62% H ₂ SO ₄ при 60°			78% H ₂ SO ₄ при 60°		
		Отожженные	Закаленные	Отпущенные	Отожженные	Закаленные	Отпущенные
127	1	21,1	20,3	21,8	6,28	7,04	6,90
	2	20,2	21,0	20,0	7,20	6,20	5,80
134	1	18,6	21,7	20,6	6,30	—	6,60
	2	19,2	20,0	20,3	6,50	6,10	5,20
148	1	19,4	—	—	3,00	—	—
	2	21,0	—	—	3,70	—	—
149	1	23,6	—	—	2,00	—	—
	2	19,0	—	—	2,80	—	—
131	1	20,2	20,0	21,0	3,80	8,50	1,4
	2	—	21,7	20,0	2,60	—	1,8
132	1	19,7	20,3	21,6	2,50	3,20	2,0
	2	19,5	21,6	19,8	2,00	2,40	2,2
150	1	25,1	—	—	1,40	—	—
	2	17,1	—	—	1,80	—	—

Из данных таблицы следует, что при 60° в 62% серной кислоте легировка оловом и медью, а также одной медью не оказывает почти никакого влияния на химическую стойкость стали. Цифры потерь веса у нелегированной стали (плавка № 127) и у легированных—практически одинаковы. Термическая обработка в этих условиях также не оказывает никакого заметного влияния.

Несколько иная картина наблюдается в более концентрированной серной кислоте (78%). Здесь легировка оловом и медью (до 2,87% лигатуры, плавка № 149) повышает стойкость стали примерно в 2,5 раза (в отожженном состоянии). При меньшем содержании лигатуры повышение химической стойкости незаметно (плавка № 134). Говорить о влиянии термической обработки на сопротивление разьедаемости в данном случае не представляется возможным.

Добавка меди к стали (плавки № 131, 132 и 150) оказывает положительное действие на стойкость в 78% H₂SO₄.

Наилучшие результаты получаются при введении свыше 5% Cu (плавка № 150), причем разьедаемость стали падает примерно в 4 раза по сравнению с нелегированной.

Отчетливое повышение стойкости наблюдается также и при меньших содержаниях меди. Можно констатировать благотворное влияние закалки с последующим отжигом. Последнее обстоятельство противоречит тем ясным закономерностям, на которые мы указывали при описании результатов испытания медистой стали, особенно в соляной кислоте. Однако при испытаниях в серной кислоте при комнатной температуре нами уже были отмечены некоторые отклонения от общей закономерности, которые очевидно являются следствием добавочных трудно учитываемых процессов, разыгрывающихся на поверхности раздела: металл—кислота. Во всяком случае на основании малочисленных опытов при повышенной температуре не представляется возможным сделать какие-либо определенные выводы о влиянии термической обработки на химическую стойкость медистой стали.

Проделанные опыты дают только возможность составить представление о влиянии легировки как таковой на разьедаемость в серной кислоте при 60°.

ВЫВОДЫ

Была исследована химическая стойкость стали, легированной оловом (до 0,81%), медью (до 5,21%) и совместно оловом и медью (до 2,87%). Образцы испытывались в отожженном при 950°, закаленном с 950° в воде и отпущенном при 500° после закалки состоянии.

Присутствие олова несколько повышает химическую стойкость в 3,6% соляной кислоте, в 4,49%, 10% и 62% серной кислоте. Присутствие олова не оказывает заметного влияния на коррозию в 3% растворе хлористого натрия и в 3% растворе сернокислого натрия и немного повышает стойкость стали в атмосфере.

Влияние термической обработки на химическую прочность оловянистой стали сказывается различно в зависимости от корродирующей среды. Установить какую-либо общую строгую закономерность в этом случае не удалось. Однако в большинстве испытаний наибольшую разьедаемость обнаруживают образцы, подвергавшиеся отпуску после закалки. Тонкая неоднородность отпущенной стали очевидно является причиной этого явления.

Присутствие меди в стали—независимо от термической обработки ее—увеличивает разьедаемость в 10% азотной кислоте. Медь влияет в сторону повышения стойкости стали в соляной кислоте 3,6% и 10% крепости и особенно в 4,49%, 10% и 62% серной кислоте.

При добавке 1% Cu удается повысить стойкость стали в 4,49% серной кислоте в 3 раза, в 10% H_2SO_4 —в 6 раз и в 62% H_2SO_4 —в 8,8—11 раз.

На коррозию стали—независимо от состояния термической обработки в 3% растворе NaCl и в 3% растворе Na_2SO_4 медь не оказывает никакого влияния. Стойкость стали против действия атмосферы повышается с добавкой меди в 1,6 раза. Во всех случаях для достижения максимальной стойкости достаточно введение около 1% Cu.

Термическая обработка оказывает очень ясно выраженное влияние на стойкость медистой стали, характер которого хорошо согласуется с диаграммой состояния железомедистых сплавов. Отжиг и отпуск повышают разьедаемость медистой стали при содержании меди свыше 1%, как это имело место в наших условиях. Таким образом для отожженных

и отпущенных сталей 1% Cu соответствует обычно вполне ясно выраженному минимуму разьедаемости. У закаленных сталей этого минимума нет, и добавка меди свыше 1% не оказывает заметного влияния на химическую стойкость. Необходимо отметить, что положение минимума должно зависеть от режима термической обработки и от содержания углерода. Длительный отпуск и высокое содержание углерода должны сдвигать минимум в направлении уменьшения содержания меди.

Добавка олова и меди не оказывает благоприятного влияния на стойкость стали в 10% азотной кислоте. При добавке 1% (Sn + Cu) сталь в 3 раза более стойка в 3,6% соляной кислоте, чем нелегированная. Слабее сказывается действие лигатуры в 10% HCl.

Сталь того же состава в 3—4 раза более стойка в 4,49% H_2SO_4 , в 5—6 раз более стойка в 10% H_2SO_4 и в 3—5 раз — в 62% H_2SO_4 .

В растворах солей (3% NaCl, 3% Na_2SO_4) олово и медь немного повышают стойкость стали при введении их свыше 1%. Атмосферная коррозия снижается от прибавки 1% лигатуры в 1,9 раза.

Как и в случае чисто оловянистой стали, у стали оловомедистой не удается обнаружить ясного влияния термической обработки на разьедаемость. Однако и в этом случае отпуск обычно оказывает неблагоприятное действие.

Все приведенные данные относятся к испытаниям при комнатной температуре.

При повышенной температуре были испытаны медистые и оловомедистые стали, обнаружившие наибольшую стойкость в серной кислоте при комнатной температуре. Испытание производилось в 62% и 78% серной кислоте при 60°.

Повышение стойкости, обусловливаемое присутствием легирующих элементов, наблюдается лишь в 78% H_2SO_4 . Добавка 2,87% (Sn + Cu) повышает стойкость стали в 2,6 раза по сравнению с нелегированной, причем термическая обработка не оказывает заметного влияния. Добавка 5% Cu повышает сопротивление коррозии в 4 раза по сравнению с нелегированной.

Добавка меньшего количества меди (1—2%) также увеличивает сопротивляемость разьедаению. Установить ясно выраженное влияние термической обработки на химическую стойкость медистой стали в серной кислоте при 60° не представилось возможным ввиду малого числа испытаний.

Добавка олова сказывается на механических качествах стали в направлении некоторого повышения прочности и падения пластичности. Наименее заметно выражено это влияние у стали, отпущенной после закалки.

ГЛАВА V

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

О. И. Вер и М. М. Романов

Вопрос о действии фосфорной кислоты на сплавы очень мало освещен в литературе. Большинство имеющихся данных относится к вопросу о действии фосфорной кислоты на сплавы при комнатной температуре.

Кларксон¹ изучал действие жидкой фосфорной кислоты концентраций 66%, 72% и 80% на свинец, алюминий, сталь, монель-металл и дюралрон при 20°. По его данным сталь и алюминий быстро разъедаются, дюралрон — нет, свинец и монель-металл — слабо. По данным Тунгея² некоторые алюминиевые бронзы (с 3% Fe) устойчивы по отношению к фосфорной кислоте концентраций от 10% до 50% при комнатной температуре. Данных по действию фосфорной кислоты на сплавы при повышенных температурах очень мало. Вундер³ отмечает, что фосфорная кислота при 230° (уд. в. 1,75) энергично действует на ряд ферросплавов (ферросилиций, ферроцирконий), обычно весьма устойчивых по отношению к другим кислотам. Фюрт⁴ находит, что устойчивым против 80% фосфорной кислоты при 150° является термисилид; ⁵ сталь V2A мало устойчива уже при 110°, более устойчива сталь V4A. Проф. В. К. Першке⁶ приходит к следующим выводам: железо нестойко в фосфорной кислоте при 20°, свинец не пригоден с 60°, никель — с 120°, чугуны, как простые так и легированные никелем и хромом, совершенно не стойки; что касается медных сплавов, то медь играет главную роль, и от ее содержания в сплаве зависит его стойкость. Сплавы с содержанием меди от 78% и выше стойки, с содержанием 63%—78% Cu — удовлетворительны и с менее 63% Cu — нестойки; сплавы с преобладанием олова и цинка совершенно не стойки. В качестве общего вывода из его работы следует, что пригодным материалом для аппаратуры, соприкасающейся с концентрированной, нагретой до 150° фосфорной кислотой являются образцы с содержанием меди 85—90%, красная медь и медноникелевые сплавы с содержанием около 80% Cu. В работе совершенно нет данных о действии фосфорной кислоты других концентраций.

Из работ последнего времени, посвященных изучению действия фосфорной кислоты на металлы и сплавы, следует отметить работы П. Костинга и К. Гейнса,⁷ а также работу А. Портвена и А. Санфурша.⁸ Первые авторы проверили действие фосфорной кислоты различных концентраций, при различных температурах, на целом ряде сплавов как цветных, так и черных металлов, применяемых в технике. Главнейшие их выводы следующие. Коррозия всех сплавов под действием фосфорной кислоты усиливается с повышением температуры; высококоррозионная сталь дает наибольшую коррозию около точки кипения. Продукты коррозии усиливают коррозию специальных латунных и бронзовых сплавов. Примесь к фосфорной кислоте — серной усиливает коррозию всех сплавов, но ослабляет коррозию свинца. Коррозия в технической кислоте значительно усиливается в присутствии фтористоводородной кислоты. Количественно величина коррозии измерялась ими глубиной про-

¹ F. Clarkson и H. C. Hethcington, Chem. Met. Eng. 32, 811, 1925.

² S. I. Tungay, Acid-resisting metals, 132, London 1925.

³ Wunderl и Jeanneret, Comptes Rendus 152, 1770, 1911.

⁴ A. Fürth, Die Werkstoff für den Bau chemischer Apparatur, 196, Leipzig, 1928.

⁵ По данным Крупна термисилид в 80% H₃PO₄ при температуре 200° неустойчив.

⁶ В. К. Першке, М. П. Капосстынь и В. В. Юшманов, Журн. химич. промышл., 13, 1930.

⁷ P. R. Kosting и C. Heins, Ind. Eng. Chem., № 2, 142 — 150, 1931.

⁸ A. Portevin и A. Sanfourche, Comptes Rendus 192, 1503; 193, 53, 1931.

№ по пор.	Наименование стали	Х и м и ч е с к и й					
		C %	Cr %	Ni %	Si %	Mn %	Cu %
1	Allegheny Metal	0,20	18,5	8,5	0,56	0,50	—
2	Ascoloy 44	0,20	25,0	17,5	0,50	1,12	—
3	Enduro KA2	0,15	18,2	8,5	0,75	0,50	—
4	Enduro S	0,08	13,5	—	0,50	0,50	—
5	Enduro A	0,10	17,5	—	0,88	0,50	—
6	Stainless A	0,33	14,0	—	0,35	—	—
7	„ B	0,65	16,5	—	0,35	—	—
8	„ U	0,15	19,0	9,0	0,35	—	1,5
9	Rezistal № 7	0,20	25,0	17,5	1,5	—	—
10	Rezistal KA2	0,15	18,5	8,5	—	—	—
11	Cyclops № 17 Metal	0,40	8,0	20,0	1,0	0,75	—
12	Durimet	—	—	25,0	5,0	—	1,0
13	Sterling Stainless Steelman A, BHH, Mg, T.	Cr от 13,5% до 19%					
14	Stainless Iron L	0,10	12	—	0,50	0,50	—
15	Regular Stainless Steel	0,35	13,5	—	0,50	0,35	—
16	Stainless Iron N	0,10	16,5	—	0,50	0,40	—
17	Lusterite Stainless Steel	0,85	17,25	—	0,50	0,35	—
18	Hy-Glo Stainless Steel	0,62	17,00	—	0,50	0,35	—
19	Stainless Iron H	0,10	19,00	—	0,50	0,50	—
20	KA2	0,12	18,5	8,5	—	—	—
21	KA—2—S	0,07	18,5	8,5	—	—	—
22	KA4	0,20	19,0	10,0	—	—	—
23	B. T. G.	0,30	11,5	60,5	0,05	1,25	—
24	Defirust	0,10	13,0	—	0,5	0,40	—
25	Special Defirust	0,10	17,0	—	0,5	0,40	—
26	Defistain	0,18	18,0	8,0	0,50	0,50	—
27	Defilheat	0,25	28,5	—	0,75	0,50	—
28	Uniloy 2825	0,25	28,5	—	0,25	0,40	—
29	Duraloy N	—	22,5	11,0	—	—	—
30	Sweataloy 19	—	28,0	—	—	—	—
31	Haynes Stellite № 1	—	30	—	—	—	—
32	„ „ № 6	—	30	—	—	—	—
33	„ „ № 12	—	30	—	—	—	—
34	Illum G	—	21,5	60	—	—	8
35	Hastelloy C	—	14,0	58	—	—	—
36	„ D	—	—	85	10	—	—
37	Duriron	—	—	—	14	2	—
38	Non-Corrodite	—	18,6	12,4	—	—	—
39	Silchrome (V = 0,39%)	—	18,6	—	2,89	—	—

Примечание. Цифры потерь даны наибольшая и наименьшая при

с о с т а в					Данные из таблицы „Data on Corrosion-Re- sistant and Heat-Resistant Alloys“ ¹	Данные по Костингу и Гейнсу	
Mo %	W %	Fe %	Co %	Al %		Потери г/м ² час	Темпе- ратура
—	—	ост.	—	—	Рекомендуется: при 20 — 100°	0,0023—0,00085	97°
—	—	„	—	—	при 20°	—	—
—	—	„	—	—	при 20 — 70°	0,049—0,028	97°
—	—	„	—	—	при 20 — 70°	—	—
—	—	„	—	—	при 20 — 70°	—	—
1,5	—	„	—	—	}	—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
1,0	—	„	—	—		0,1005—0,185	80°
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—	Рекомендуется при 20°	—	—
—	—	„	—	—	}	—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		0,0227—0,00129	98°
—	—	„	—	—		—	—
—	2,5	„	—	—	}	—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—	}	0,00098—0,00	99—80°
—	—	„	—	—		—	—
—	—	„	—	—		—	—
—	15,0	„	50,0	—		—	—
—	4,0	„	65,0	—		—	—
—	8,0	„	60	—	}	—	—
—	1,0	„	1,0	—		0,027—0,00	90°
4	5,0	6,0	—	—		—	—
17	3,0	ост.	—	2	Рекоменд. при 20 — 70°	0,0394—0,115	80°
—	—	„	—	—	„ „ 20 — 70°	0,169—0,0358	97°
—	—	„	—	—	—	0,0208—0,00	80°
—	3,5	„	—	—	—	0,0042	98°

испытаниях в химически чистой кислоте концентраций от 10% до 50%.

№ по пор.	Наименование сплава	Х и м и ч е с к и й					
		Cu %	Zn %	Sn %	Pb %	Sb %	Fe %
1	Admiralty	70	29	1	—	—	—
2	Tobin Bronze	60	39,5	0,75	—	—	—
3	Grade C Phosphor Bronze	92,0	—	8,0	—	—	—
4	„ D „	89,5	—	10,5	—	—	—
5	„ A „	96,0	—	3,75	—	—	—
6	Commercial Bronze	90,0	10,0	—	—	—	—
7	Red Brass 85%	85,0	15,0	—	—	—	—
8	„ „ 80%	80,0	20,0	—	—	—	—
9	Deep Drawing Brass 70/30	70	30	—	—	—	—
10	Common High Brass	65	35	—	—	—	—
11	Hard Wan Bronze	85	13,25	—	1,75	—	—
12	Ambrac A	75	5,0	—	—	—	—
13	„ C	65	5,0	—	—	—	—
14	18% Nickel Alloy (Grade A)	65	17	—	—	—	—
15	Tempalloy A	95	—	—	—	—	—
16	„ B	89	—	—	—	—	—
17	Everdur (Mn = 1,1%)	95,4	—	—	—	—	—
18	Aluminium Bronze	92,0	—	—	—	—	—
19	Желтая медь	62,6	34,5	—	2,55	—	—
20	Hills Mc Cann 42	89	—	—	—	—	8,11
21	„ „ 45	88,6	—	—	—	—	1,83
22	Hystensil (Mn = 2,95%)	67,8	22,5	—	—	—	1,88
23	Свинец A	—	—	—	90,6	9,4	—
24	„ B (Bi = 4,35%)	—	—	—	95,65	—	—
25	„ C (Bi = 8,44%)	—	—	—	91,56	—	—
26	„ D (Bi = 12,15%)	—	—	—	87,85	—	—
27	Mond 70 (Mn = 3,5%)	26,3	—	—	—	—	1,10
28	Монель-металл (Mn = 2,10%)	28,4	—	—	—	—	2,19
29	Ampco	—	—	—	—	—	—

¹ Proc. Am. Soc. Test. Mat., т. 30, ч. I, 1931.

с о с т а в				Данные из таблиц Data on Corrosion- Resistant and Heat- Resistant Alloys ¹	Данные Костянга и Гейнса	
Al %	Ni %	P %	Si %		Потери г/м² час	Темпе- ратура
—	—	—	—	Рекомендуется при 20° с условием пред- варительного обсуж- дения с фирмой	—	—
—	—	—	—		0,064 — 0,0101	80°
—	—	—	—		—	—
—	—	—	—		—	—
—	—	0,25	—		—	—
—	—	—	—		—	—
—	—	—	—		0,545	95°
—	—	—	—		—	—
—	—	—	—		—	—
—	—	—	—		—	—
—	—	—	—		—	—
—	20	—	—		0,107	98°
—	30	—	—		—	—
—	18,0	—	—		—	—
—	4,0	—	1,0		—	—
5,0	5,0	—	0,8		—	—
—	—	—	3,5		—	—
6,4	остальн. Fe+Ni+Si+Mn			—	—	
—	—	—	—	—	0,086 — 0,089	97°
7,76	—	—	—	—	0,207	80°
9,22	—	—	—	—	0,0276 — 0,0693	80°
4,97	—	—	—	—	0,1015	80°
—	—	—	—	—	0,414 — 0,283	80°
—	—	—	—	—	0,459 — 0,0328	80°
—	—	—	—	—	0,236 — 0,0139	80°
—	—	—	—	—	0,259 — 0,0278	80°
—	68,9	—	—	—	0,123 — 0,381	80°
—	66,9	—	—	—	0,123 — 0,344	80°
—	—	—	—	Рекомендуется при 20°	—	—

никновения в см · 10⁻⁵ в сутки. Для сравнения результатов Костинга и Гейнса с нашими эти данные были пересчитаны, и количественная величина коррозии была выражена потерей в весе в граммах на 1 м² в час. В табл. 30 (стали) и 31 (цветные сплавы) приводятся сплавы, указываемые в американских данных о сплавах, стойких против фосфорной кислоты; ¹ здесь же приводятся цифры потерь в г/м² в час для некоторых из этих сплавов по данным Костинга и Гейнса.

Как видно из этих таблиц, большинство сплавов рекомендуется только до 20°. Для весьма немногих сплавов допускается температура до 70°. Максимальная температура, при которой некоторые из этих сплавов испытывались Костингом и Гейнсом, колеблется в пределах 80—99°.

В своих опытах Костинг и Гейнс придерживались условий, приближающихся к условиям заводских установок, а именно: высокой

Металл	Данные Костинга и							
	85,5% H ₂ PO ₄		50,8% H ₃ PO ₄		25,0% H ₂ PO ₄		10,3% H ₃ PO ₄	
	Температура °C	Потеря в весе г/м ² час	Температура °C	Потеря в весе г/м ² час	Температура °C	Потеря в весе г/м ² час	Температура °C	Потеря в весе г/м ² час
Хром	—	—	80	0,009	80	0,00	80	0,00
Железо	—	—	—	—	—	—	—	—
Кобальт	—	—	—	—	—	—	—	—
Молибден	—	—	—	—	—	—	—	—
Медь	95	0,011	80	0,092	80	0,167	80	0,218
Свинец	95	0,387	80	0,211	80	0,142	80	0,004
Серебро	—	—	80	0,002	80	0,0015	80	0,0009
Никель	95	1,36	Устойчив во всех концентрациях при 98°					
Тантал	—	—						
Олово	95	1,82	—	—	—	—	—	—
Алюминий	95	Пестоек	17	4,72	—	—	—	—
Магний	—	—	—	—	—	—	—	—
Цинк	Высокая раств.		—	—	—	—	—	—
Висмут			—	—	—	—	—	—
Сурьма			—	—	—	—	—	—
Кадмий			—	—	—	—	—	—

температуры, сильного перемешивания раствора, с продуванием воздуха, а также наличия в растворах примесей, так как техническая кислота, полученная серноокислотным способом, содержит органические примеси, мышьяк, сульфаты и т. п. Техническая кислота, полученная возгонкой, может содержать следы мета- и пиррофосфорной кислоты. Авторы отмечают,

¹ Data on Corrosion-Resistant and Heat-Resistant Alloys, Proc. Am. Soc. Test. Mat., т. 30, ч. I, 1931.

что полученные результаты не всегда совпадают с данными заводских установок. Портвене и Санфурш производили испытания некоторых металлов (Mg, Zn, Al, Cd, Sn, Fe и др.) хромоникелевых сталей бронз и сплавов меди с никелем в фосфорной кислоте уд. веса 1,58 и 1,20, а также в технической фосфорной кислоте. Температура испытания 15—16°, время испытания—до 250 час. По их данным из металлов наиболее неустойчивы магний и цинк, абсолютно устойчивы при комнатной температуре висмут, серебро и тантал. Хром сравнительно устойчив до температуры 80°, но в присутствии серной кислоты стойкость его значительно понижается. Медь неустойчива при всех температурах и во всех видах фосфорной кислоты. С повышением концентрации кислоты стойкость меди повышается. Присутствие серной кислоты еще ухудшает ее стойкость. Свинец устойчив только в присутствии серной кислоты. Никель, также как и медь, неустойчив во всех видах фосфорной кислоты. Алю-

Таблица 32

Гейнса				Данные Портвена и Санфурша ¹		Данные Рона	
Техническая слабая H ₃ PO ₄		Техническая концентрированная H ₃ PO ₄		Потери в весе г/м ² час		Потери в весе г/м ² час	
Температура °C	Потеря в весе г/м ² час	Температура °C	Потеря в весе г/м ² час	76,5% H ₃ PO ₄	40% H ₃ PO ₄	Холодная кислота	Горячая кислота
80	0,074	80	0,028	—	—	0,00	0,00
—	—	—	—	0,75	0,66	18	нестойко
—	—	—	—	—	—	4,0	11,2
—	—	—	—	—	—	2,0	1,44
80	1,98	80	0,91	0,183	0,333	0,67	16,0
80	0,00	80	0,0018	>1 г/м ² час	0,63	—	—
80	0,0004	—	—	0,00	0,00	—	—
80	2,06	—	—	0,275	0,288	0,268	57,6
—	—	98	0,0243	0,467	0,408	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	чрезвычайно неустойчивы		—	—
—	—	—	—	0,00	0,00	—	—
—	—	—	—	0,125	0,258	—	—
—	—	—	—	0,817	0,517	—	—

миний, сурьма и кадмий, обладая большей устойчивостью, чем магний и цинк, все же являются нестойкими против фосфорной кислоты. В табл. 32 приводятся результаты испытаний чистых металлов по данным Костинга и Гейнса, Портвена и Санфурша и Рона.

В лаборатории завода Электросталь были произведены опыты по испы-

¹ Продолжительность испытания 50 час. при комнатной температуре.

Таблица 33

Марка стали	Химический состав %	Химический реагент и его концентрация	Температура испытания °С	Продолжительность испытания часы	Потеря веса %	Оценка устойчивости	
						Потеря в весе г/м ² час	По терминологии завода Крупна
Энерж. I	C = 0,12 Cr = 14,28 Ni = 0,16	H ₃ PO ₄ 30%	20	258	2,131	7	Слабоустойчива
		H ₃ PO ₄ 50%	20	258	3,214	11,6	Неустойчива
		H ₃ PO ₄ 100%	20	258	0,450	1,3	Довольно устойчива
		H ₃ PO ₄ 30%	100	8	29,090	610	Неустойчива
		H ₃ PO ₄ 50%	100	8	45,980	1073	"
		H ₃ PO ₄ 100%	100	8	0,014	2,7	Довольно устойчива
		Вытяжка H ₃ PO ₄ 15%	20	258	0,833	0,53	Хорошо устойчива
		" H ₃ PO ₄ 30%	20	258	1,022	0,66	"
		" H ₃ PO ₄ 50%	20	258	1,045	0,68	"
		H ₃ PO ₄ 30%	20	258	0,000	0,00	Совершенно устойчива
Энерж. 6	C = 0,26 Si = 0,45 Cr = 20,88 Ni = 7,12	H ₃ PO ₄ 50%	20	258	0,000	0,00	"
		H ₃ PO ₄ 100%	20	258	0,001	0,00	"
		H ₃ PO ₄ 30%	100	8	4,501	109	Неустойчива
		H ₃ PO ₄ 5%	100	8	0,000	0,00	Совершенно устойчива
		H ₃ PO ₄ 100%	100	8	0,002	0,00	"
		Вытяжка H ₃ PO ₄ 15%	20	258	0,000	0,00	"
		" H ₃ PO ₄ 30%	20	258	0,000	0,00	"
		" H ₃ PO ₄ 50%	20	258	0,000	0,00	"
		Вытяжка H ₃ PO ₄ 15%	Кип.	5	1,212	52,5	Неустойчива
		" H ₃ PO ₄ 30%	"	5	2,590	122,2	"
Si - Cr - Ni	C = 0,31 Si = 3,36 Cr = 17,61 Ni = 20,24	" H ₃ PO ₄ 50%	"	5	1,506	67,2	"

Примечание. В вытяжке присутствует около 2% серной кислоты. Процентны кислоты H₃PO₄ взяты весовые, считая кислоту уд. веса 1,7 за 100%.

ганию нержавеющей стали, выплаиваемых на заводе, на стойкость их в фосфорной кислоте и в вытяжках из фосфоритов (с содержанием 2% H_2SO_4).¹ Результаты этих испытаний приведены в табл. 33.

Р о н² исследовал влияние хрома и никеля на стойкость сплавов в фосфорной кислоте; по его данным сплав, содержащий 25% Cr и 75% Fe, является устойчивым как в холодной, так и горячей фосфорной кислоте. Тот же сплав с примесью 1% Mn становится неустойчивым в горячей фосфорной кислоте, а при содержании 1% Si теряет устойчивость и при комнатной температуре в неотожженном состоянии, но сохраняет устойчивость после отжига. Сплавы, содержащие никеля больше, чем хрома, по данным Р о н а, неустойчивы в холодной и горячей фосфорной кислоте.

Что касается сплавов, которые в настоящее время пользуются наибольшим распространением в установках по получению фосфорной кислоты, то таковыми являются: 1) Ampco, 2) Hastelloy C и Hastelloy D, 3) Hills Mc Canna, 4) Durimet, 5) Duriron и 6) Non corrodite. Составы этих сплавов даны в табл. 30 и 31; температура, до которой рекомендуется их применение, не превышает 20°.

Из приведенных выше литературных данных видно, что наибольшая температура, при которой производились испытания, изменяется в пределах 80—99°.

Относительно стойкости сплавов в фосфорной кислоте при температуре кипения в перечисленных выше работах имеется чрезвычайно мало указаний и не приводится ни одного сплава даже относительно устойчивого при указанных условиях.

Не имеется данных и об испытании сплавов в тумано- и газообразной фосфорной кислоте при различных температурах.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЯ

Производственные процессы получения фосфорной кислоты и фосфорнокислых удобрений, при которых материал подвергается действию фосфорной кислоты, могут быть следующие.³

Первый—так называемый термический способ производства кислоты, состоящий в получении фосфора или фосфористого водорода в печах типа доменных и в дальнейшем его сжигании для получения фосфорного ангидрида, который с присутствующей влагой дает фосфорную кислоту.

При 250° и выше фосфорная кислота находится в продуктах горения в газообразной форме, ниже 250° начинается переход фосфорной кислоты в туманообразную форму.

Вторая стадия этого процесса—выделение туманообразной фосфорной кислоты из продуктов горения (аппарат Коттрелля и др.).

Второй—кислотный — способ получения фосфорной кислоты, состоящий в упарке фосфорной кислоты (чистой и вытяжек из фосфо-

¹ Инж. М. В. Приданцев, Производство нержавеющей стали на заводе Электросталь и их свойства, «Коррозия металлов» — сборник статей под редакцией проф. Н. А. Изгарышева и Н. К. Тополянского, 108, 1931.

² W. Z. R o h n, Säurefeste Legierungen mit Nickel als Basis, ZS f. Metallk. 18, 387, 1926.

³ Проф. Э. Брикке и Н. Пестов, Термическое получение фосфорной кислоты и высокопроцентных фосфатов, НТУ Труды Института удобрений, вып. 59.

ритов). В вытяжках всегда содержится примесь H_2SO_4 . Упарка может производиться в аппаратах различных систем; температурный режим соответствует точкам кипения кислоты, концентрация которой изменяется от 8% до 60%.

Во всех вышеуказанных процессах материал требуется в виде листов, поковок, проволоки и литья. Принимая во внимание условия работы аппаратуры при получении фосфорной кислоты, мы поставили испытания различных металлов и сплавов в кислоте различных концентраций (от 20% до 85%), при различных температурах (от комнатной до температур кипения), испытания тех же сплавов в вытяжках из фосфоритов при комнатной температуре и температуре 80° и испытания некоторых сплавов в туманообразной и газообразной фосфорной кислоте.

Для определения концентрации жидкой фосфорной кислоты пикнометром определялся удельный вес.

Температура кипения кислоты в зависимости от концентрации определялась по графику, приведенному в работе проф. Э. Брицке и Н. Пестова.¹

Подвергавшиеся испытанию сплавы были получены в криптольной печи. По составу все испытанные сплавы могут быть подразделены на несколько групп:

- 1) металлы (никель, медь и свинец);
- 2) высоколегированные сплавы железа с никелем и марганцем;
- 3) легированные чугуны (с добавками до 1,7% Cu и до 2,80% Sn);
- 4) сплавы свинца с оловом и сурьмой;
- 5) алюминиевые бронзы (с марганцем, железом и хромом);
- 6) монель-металлы;
- 7) сплавы железа с молибденом и никелем;
- 8) латуни (с добавками никеля и кремния);
- 9) сплавы железа с хромом и никелем, стали типа V2A и хромомарганцевые стали.

Составы полученных сплавов приводятся в табл. 34 (стали и чугуны) и в табл. 35 (другие сплавы).

Сплавы подвергались испытанию в фосфорной кислоте концентраций 20%, 40% и 60% при комнатной температуре и при температурах 50° и 75°, а некоторые—при температуре кипения в кислоте концентрации 60% и 85% при температуре 140°. Испытания при комнатной температуре производились с продуванием воздуха, испытания при повышенных температурах—в термостатах, постоянство температуры в которых поддерживалось ртутными терморегуляторами. Продолжительность испытания—до 300 час при комнатной температуре, до 35 час.—при температурах 50° и 75°, до 600 час.—при температуре кипения в кислоте концентрации 60% и до 50 час.—при температуре в 140° в кислоте концентрации 85%.

После испытания образцы, имеющие форму цилиндриков высотой 12 мм и диаметром 10 мм, очищались, промывались спиртом и эфиром и взвешивались.

Количественно степень коррозии измерялась потерей в весе, выраженной в граммах на 1 м² в час.

¹ Труды Института удобрений, вып. 50.

№ плавки	Наименование	в п р о ц е н т а х									
		C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	Sn	S	P
47	Кислотоупорный чугун с Cu	3,39	—	—	0,50	1,43	—	1,7	—	0,026	0,084
41	То же	3,44	—	—	0,45	1,49	—	0,4	—	0,026	0,055
39	То же с Sn	3,34	—	—	0,53	1,43	—	—	2,0	0,022	0,024
48	То же с Cu и Sn	3,44	—	—	0,47	1,48	—	0,51	0,89	0,027	0,035
62	То же	—	—	—	—	—	—	0,65	2,80	—	—
30	То же	3,53	—	—	0,53	1,5	—	—	—	0,026	0,085
73	Обычная сталь	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	Хромоникелевая сталь	0,13	17,8	5,42	1,68	0,55	—	—	—	—	—
24	То же	0,22	18,62	7,87	0,63	1,11	—	—	—	—	—
60	Хромистая сталь	—	14,78	—	—	—	—	—	—	—	—
58	Хромоникелевая сталь	—	14,38	8,98	—	—	—	—	—	—	—
33	То же	—	6,16	24,30	—	—	—	—	—	—	—
34	То же	—	18,89	23,00	—	—	—	—	—	—	—
175	Сталь V2A	0,15	19,0	8,0	0,80	0,20	—	—	—	0,02	0,06
36	Сплав Ni + Fe + Cr (Fe = 25%)	0,08	9,81	89,32	—	—	—	—	—	—	—
35	Сплав Ni + Fe + Cr (Fe = 44%)	—	23	30	—	3	—	—	—	—	—
83	Хромомарганцевая сталь	0,23	16,43	—	11,59	—	—	—	—	—	—
12 ₉	То же	0,30	15,80	—	8,00	0,30	—	—	—	—	—
14 ₉	То же с Cu	—	16,49	—	6,0	0,35	—	2,08	—	—	—
39	Хромоникелевая сталь с Me	0,10	22,00	12,00	0,30	0,80	3,00	2,00	—	—	—
90	Хромистая сталь с Si	0,60	31,63	—	0,68	2,45	—	—	—	—	—
153	Хромомарганцевая сталь с Mo	—	18,00	—	12,00	—	0,30	—	—	—	—

№ сплава	Название сплава	Химический состав												
		Fe %	Cr %	Ni %	Cu %	Al %	Mn %	Si %	Zn %	Co %	Mo %	Pb %	Sn %	Sb %
46	Алюминиевая бронза	—	—	—	90	10	следы	—	—	—	—	—	—	—
15		—	—	—	89,48	10,44	—	—	—	—	—	—	—	—
16		—	—	—	88,11	10,69	1,56	—	—	—	—	—	—	—
17		—	—	—	87,43	10,77	2,16	—	—	—	—	—	—	—
67	Алюминиевая бронза с Mn	—	—	—	84,86	10,71	4,43	—	—	—	—	—	—	—
68		—	—	—	84,79	10,58	4,63	—	—	—	—	—	—	—
69		—	—	—	83,74	11,05	5,11	—	—	—	—	—	—	—
70		—	—	—	82,28	10,90	6,82	—	—	—	—	—	—	—
82	Алюминиевая бронза с Fe	—	—	—	80,41	10,90	8,69	—	—	—	—	—	—	—
18*		3	—	—	87	10	—	—	—	—	—	—	—	—
79		9,97	—	—	78,09	11,94	—	—	—	—	—	—	—	—
51		11,23	—	—	80,14	9,13	—	—	—	—	—	—	—	—
81	Алюминиевая бронза с Fe и Mn	14,98	—	—	75,70	9,82	—	—	—	—	—	—	—	—
19*		8,00	—	—	86	10	1	—	—	—	—	—	—	—
20		3,56	—	—	85,26	9,47	1,71	—	—	—	—	—	—	—
88		10,71	—	—	71,23	8,64	9,42	—	—	—	—	—	—	—
54*	Алюминиевая бронза с Mn Алюмин. бронза легированная. Никелевая бронза	—	—	—	90,0	7	3	—	—	—	—	—	—	—
53*		4,8	—	4,2	80,5	9,5	1	—	—	—	—	—	—	—
52*		—	—	14,5	83,0	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—
80		—	0,62	—	88,62	10,76	—	—	—	—	—	—	—	—
94	Алюминиевая бронза с Cr	—	0,80	—	88,10	11,10	—	—	—	—	—	—	—	—
95		—	2,66	—	88,12	9,22	—	—	—	—	—	—	—	—
96		—	2,02	—	88,47	9,51	—	—	—	—	—	—	—	—
56		29,0	—	15,69	41,97	10,96	1,58	—	—	—	—	—	—	—
14	Сплав Cu + Fe + Ni	—	—	64,15	31,19	—	1,48	—	—	—	—	—	—	—
74		—	—	67,03	30,99	—	2,08	—	—	—	—	—	—	—
75		—	—	67,41	28,08	—	3,67	—	—	—	—	—	—	—
76*		—	—	67	28	—	5	—	—	—	—	—	—	—
77	Монель-металл с Mn	—	—	64,92	28,90	—	5,18	—	—	—	—	—	—	—
22		—	—	70,73	26,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32		—	—	63,88	33,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28*		—	—	67,00	28,00	—	2	—	—	—	—	—	—	—
27*	Монель-металл легированный	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Сплав Cu + Ni	—	—	45	55	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

№ сплава	Название сплава	Fe %	Cr %	Ni %	Cu %	Al %	Mn %	Si %	Zn %	Co %	Mo %	Pb %	Sn %	Sb %
11	Константан	—	—	40	58	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—
50	Никель	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44*	Латунь обыкновенная	—	—	—	70	—	—	—	30	—	—	—	—	—
59*	Латунь с Ni	—	—	10	50	—	—	—	40	—	—	—	—	—
57*	Латунь легированная	1	—	5	62,5	—	1,5	—	30	—	—	—	—	—
5*	Латунь с Si	—	—	—	49	—	—	2	49	—	—	—	—	—
7*	Латунь с Mn	—	—	—	47,5	—	5	—	47,5	—	—	—	—	—
26	Сплав Cu + Si + Mn	—	—	—	95,73	—	0,76	3,51	—	—	—	—	—	—
25	Сплав Cu + Si + Co	—	—	—	93,71	—	1,14	5,15	—	—	—	—	—	—
72	Сплав Cu + Si + Co	—	—	—	92,0	—	—	4,0	—	4,1	—	—	—	—
9	Сплав Cu + Si + Co	8,30	—	78,88	—	—	—	—	—	—	12,82	—	—	—
5*	Сплав Cu + Si + Co	18,00	—	74,00	—	—	—	—	—	—	13,00	—	—	—
6*	Сплав Cu + Si + Co	20,00	—	67,00	—	—	—	—	—	—	13,00	—	—	—
8	Сплав Cu + Si + Co	6,91	—	74,97	—	—	—	—	—	—	18,12	—	—	—
2	Сплав Cu + Si + Co	10,23	—	73,18	—	—	—	—	—	—	16,59	—	—	—
3*	Сплав Cu + Si + Co	20,00	—	62,00	—	—	—	—	—	—	18,00	—	—	—
4	Сплав Fe + Mo + Ni	30,94	—	50,38	—	—	—	—	—	—	18,08	—	—	—
43*	Сплав Fe + Mo + Ni	14,00	—	69,0	—	—	—	2	—	—	15,00	—	—	—
39*	Сплав Fe + Mo + Ni	20	—	59	—	—	—	3	—	—	18,12	—	—	—
42*	Сплав Fe + Mo + Ni	28	—	53	—	—	—	1	—	—	18,12	—	—	—
40	Сплав Fe + Mo + Ni	29	—	45,96	—	—	—	3,40	—	—	21,47	—	—	—
30	Сплав Fe + Mo + Ni	21,75	—	55,75	—	—	—	3,30	—	—	19,25	—	—	—
61	Сплав Fe + Mo + Ni	21,60	—	68,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	Сплав Fe + Mo + Ni	37,10	—	50,38	—	—	8,83	—	—	—	—	—	—	—
63	Сплав Fe + Mo + Ni	72,80	—	17,44	—	—	12,22	—	—	—	—	—	—	—
64	Сплав Fe + Ni + Mn	72,00	—	17,20	—	—	9,16	—	—	—	—	—	—	—
65	Сплав Fe + Ni + Mn	49,80	—	39,39	—	—	10,65	—	—	—	—	—	—	—
140	Сплав Fe + Ni + Mn	—	—	—	2,5	—	11,16	—	—	—	—	44,5	40	13
105	Сплав Pb + Sb + Sn	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	82,8	84	16
101	Сплав Pb + Sb + Sn	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	11	16
102	Сплав Pb + Sb + Sn	—	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	67,5	15	16
103	Сплав Pb + Sb + Sn	—	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	72,5	12	13

Примечание. * отмечены сплавы, состав которых дан по синтезу.

ДЕЙСТВИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ НА СПЛАВЫ

А. Действие жидкой фосфорной кислоты

Не помещая всего полученного экспериментального материала по испытанию сплавов в жидкой фосфорной кислоте, в табл. 36 приводим результаты испытаний некоторых сплавов при комнатной температуре и при температурах 50° и 75° в кислоте концентрации 20%. В таблицу помещены лишь сплавы, оказавшиеся наиболее устойчивыми, из каждой группы по 1—2 сплава. Для сравнения приведены цифры

№ сплава	Наименование сплава	Химический состав						
		Fe %	Ni %	Cu %	Mn %	Al %	Zn %	Mo %
46	Алюминиевая бронза	—	—	90	—	10	—	—
15	" с Мп	—	—	89,48	следы	10,44	—	—
17	То же	—	—	87,43	2,18	10,77	—	—
5	Латунь с Si	—	—	49	—	—	49	—
7	" с Мп	—	—	47,5	5	—	47,5	—
44	Латунь	—	—	70	—	—	30	—
39	Сплав Fe + Mo + Ni	20	53	—	—	—	—	18
27	Сплав Cu + Ni	—	46	55	—	—	—	—
14	Монель-металл с Мп	—	64,15	31,19	1,48	—	—	—
22	" с Si	—	70,73	26,47	—	—	—	—
140	Сплав Sn + Sb + Pb	—	—	2,5	—	—	—	—
61	Сплав Fe + Mn + Ni	21,6	69,08	—	8,83	—	—	—
48	Чугун с Sn и Cu	—	—	0,51	0,47	—	—	—
73	Сталь с 0,4% С	—	—	—	—	—	—	—
45	Медь	—	—	—	—	—	—	—
50	Никель	—	—	—	—	—	—	—
—	Свинец	—	—	—	—	—	—	—

потери в весе в граммах на 1 м² в час для металлов: меди, свинца и никеля и для простой стали с 0,4% С. Сплавами, не дающими никакой потери при комнатной температуре и при температурах 50° и 75°, являются хромоникелевые стали (содержащие от 14,88% Cr, при содержании 8,33% Ni) и хромомарганцевая сталь состава: Mn = 11,59%; Cr = 16,43%.

Из рассмотрения цифр табл. 36 видно, что вообще, как правило, потеря веса, выраженная в г/м² в час, с увеличением температуры возрастает для одних сплавов в большей, для других в меньшей степени. Так например сплав № 15 (алюминиевая бронза), имеющий незначительную потерю—0,0173 г/м² в час при комнатной температуре, но значительно меньшую, чем сплав № 17 (алюминиевая бронза с 1,16% Мп, потеря 0,0333 г/м² в час), при температуре 75° характеризуется потерей, равной 0,132 г/м² в час, большей, чем сплав № 17 (для которого потеря в час при температуре 75°—0,089 г/м²). Незначительное возрастание потери веса в час, наблюдающееся для некоторых сплавов, по сравнению с другими сплавами, для которых потеря с повышением температуры возрастает значительно, объясняется образованием на сплавах защитных пленок. Образование

эти пленки не сразу, скорость образования увеличивается с температурой, но, в то время как у некоторых сплавов (например № 15 и 17) пленки эти довольно прочны, на других образовавшиеся пленки легко разрушаются. Увеличение цифр потерь для сплавов № 5 и 14 при температуре в 75° по сравнению с температурой в 50° можно объяснить недостаточной прочностью образовавшихся пленок (пленки быстро образуются, но и быстро разрушаются). Что касается полных потерь в весе, выраженных в г/м², при испытании тех же образцов с продуванием воздуха при комнатной температуре в продолжение 5, 10, 110 и 272 час., то последние характеризуются цифрами, указанными в последних четырех графах

Таблица 36

с т а в				Потеря в весе г/м ² час			Потеря в весе при комнатной температуре, г/м ²			
Si %	Sn %	Sb %	Pb %	t—комн.	t—50°	t—75°	5 ч.	10 ч.	110 ч.	272 ч.
—	—	—	—	0,049	0,087	0,212	0,66	1,31	3,43	13,40
—	—	—	—	0,017	0,237	0,132	0,07	0,07	2,68	4,70
—	—	—	—	0,033	0,107	0,089	1,1	1,37	6,76	9,05
2	—	—	—	0,640	0,203	0,248	0,77	2,05	10,00	174,0
—	—	—	—	0,094	0,395	—	0,12	3,01	3,95	25,6
—	—	—	—	0,268	0,134	0,267	2,24	4,15	29,6	73,00
3	—	—	—	0,056	0,221	2,18	0,00	0,33	8,15	15,8
—	—	—	—	0,077	0,116	0,230	0,89	2,68	17,80	21,00
—	—	—	—	0,162	0,102	0,176	2,24	3,52	22,40	43,0
1,56	—	—	—	—	0,004	0,188	1,48	3,24	23,70	47,8
—	40	13	44,5	0,350	—	—	6,28	12,50	52,00	95,00
—	—	—	—	0,118	0,605	2,73	1,06	1,59	13,50	28,20
1,48	0,89	—	—	13,2	—	—	12,10	30,30	673	3580
—	—	—	—	11,4	—	—	28,2	67,5	420	2710
—	—	—	—	0,201	0,149	0,377	1,93	3,80	24,00	54,60
—	—	—	—	0,060	0,44	1,61	0,00	1,31	8,23	16,40
—	—	—	—	0,97	1,2	2,4	26,40	36,80	145,50	236,00

табл. 36, а характер этих изменений иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 94.

Из рассмотрения этих цифр и характера кривых прежде всего следует отметить, что простая сталь с 0,4% С и легированные чугуны являются совершенно нестойкими по отношению к фосфорной кислоте уже при комнатной температуре. В противоположность этому хромоникелевые сплавы (содержащие 14,88% Cr при содержании 8,33% Ni) и хромомарганцевая сталь (Cr = 16,43%; Mn = 11,59%) являются абсолютно стойкими. У свинца после резкого растворения в течение первых 10 час. в дальнейшем наблюдается некоторое замедление в растворении, что указывает на образование непрочной окисной пленки. Простая латунь (образец № 44), медь (образца № 45), монель-металл с марганцем (образец № 14) и сплав железа с никелем и марганцем (образец № 61) дают меньшую, чем свинец и сталь, но прямолинейно возрастающую растворимость. Латунь легированные растворяются сначала медленно, а затем растворимость возрастает — для кремнистой латуни очень резко (образец № 5), для марганцевистой меньше (образец № 7).

Растворимость монель-металла (образец № 27) слегка падает с увеличением продолжительности испытания.

Алюминиевая бронза, простая и легированная марганцем, растворяется меньше всех остальных цветных сплавов, и повышение раствори-

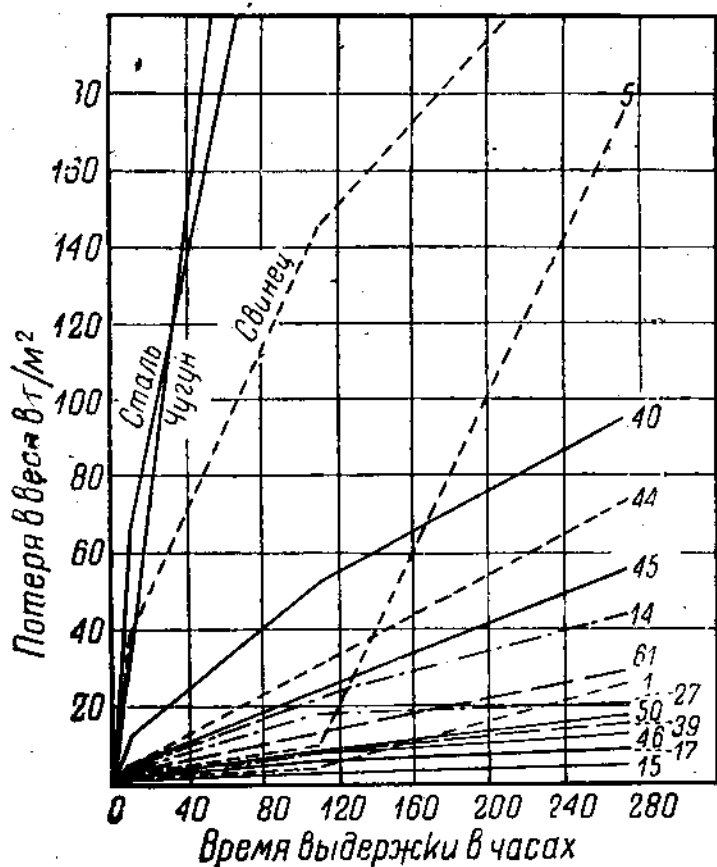


Рис. 94.

мости с течением времени наблюдается незначительное, что указывает на образование защитной пленки, обладающей известной прочностью. Все вышеприведенные данные относятся к испытаниям в 20% фосфорной кислоте. Что касается действия фосфорной кислоты других, более высоких концентраций, то произведенные испытания тех же сплавов в кислотах концентраций 40% и 60% при комнатной и температурах 50° и 75° показали, что потеря в г/м² в час меньше при испытаниях в кислотах более высоких концентраций (это не относится к испытаниям в кислотах разных концентраций при температурах кипения, где чем выше концентрация кислоты, тем больше потери). Для иллюстрации этого факта в табл. 37 приводятся цифры потери в весе в г/м² в час для некоторых сплавов при комнатной температуре в кислотах концентраций 20%, 40% и 60%. На рис. 95 представлены для тех же сплавов кривые — потеря в весе в г/м² в час в зависимости от концентрации кислоты. Все хромонике-

№ сплавов	С о с т а в				Потеря в весе г/м ² час		
	Cu %	Al %	Mn %	Fe %	20% H ₃ PO ₄	40% H ₃ PO ₄	60% H ₃ PO ₄
46	90	10	—	—	0,050	0,034	0,007
15	89,48	10,44	следы	—	0,017	0,015	0,015
16	88,11	10,69	1,56	—	0,028	0,017	0,012
51	80,14	9,13	—	11,23	0,295	0,017	0,007
19	86	10	1	3	0,134	0,047	0,038
45	—	медь	медь	—	0,201	0,142	0,030

левые стали и сталь V2A, устойчивы до температуры 75°.

Произведенные испытания действия 60% фосфорной кислоты на некоторые сплавы при температуре кипения показали, что в этом случае стойкость большинства сплавов значительно понижается.

Сталь VA2 и легированные алюминиевые бронзы (особенно с содержанием 0,62% Cr) показывают достаточную устойчивость; также устойчива хромомарганцевая сталь (Cr=16,43%; Mn=11,59%) и хромистая сталь с содержанием Cr=31,03%; C=0,60% и Si=2,45%. Что касается действия 85% кислоты при 130°, то сталь V2A и хромомарганцевая сталь неустойчивы. Достаточно устойчивы при испытании в 85% кислоте в течение 50 час. оказались алюминиевая бронза с хромом (сплав № 80) и высокохромистая сталь (сплав № 90).

Ниже приведены результаты испытаний всех сплавов в кислотах различных концентраций и при различных температурах. Сплавы объединены по составу в группы, причем указано влияние тех или других элементов на стойкость данного сплава в фосфорной кислоте. В табл. 38 приводятся результаты испытания чистых металлов, из которых видно, что из испытанных металлов наиболее устойчивым оказывается медь.

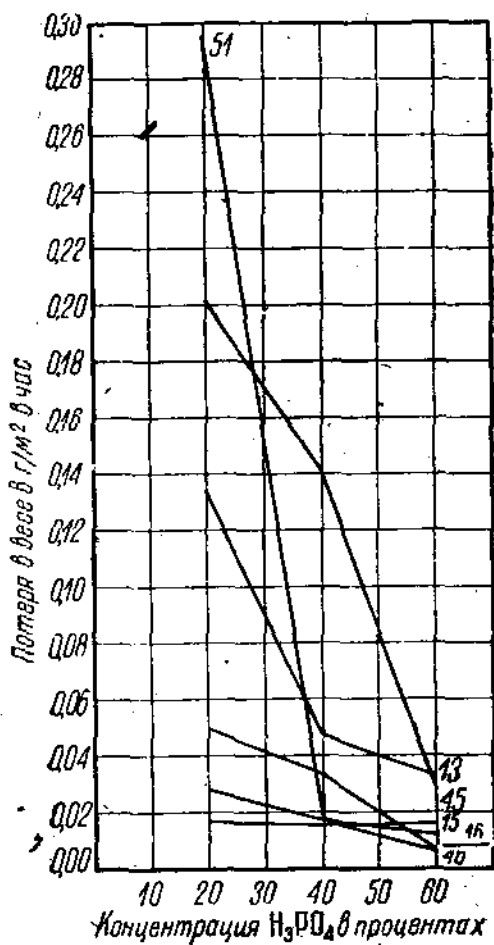


Рис. 35.

Таблица 38

Название металла	Потеря в весе г/м ² час								
	20% H ₂ PO ₄			40% H ₂ PO ₄			60% H ₂ PO ₄		
	15°	50°	75°	17°	50°	75°	15°	50°	75°
Медь	0,201	0,091	0,375	0,142	0,113	0,108	0,03	0,035	0,083
Свинец	0,87	1,20	2,52	0,394	2,42	1,77	0,62	—	—
Никель	0,061	0,44	1,62	0,026	0,43	0,098	0,017	—	1,22

В табл. 39 приведены результаты испытаний различных сталей (в эту же группу отнесены и хромоникелевые сплавы).

Из цифр этой таблицы видно, что снижение содержания марганца (например сплав № 12з — 8% Mn) резко понижает устойчивость хромо-

№ сплавов	С о с т а в							П о		
								20% H ₂ PO ₄		
	C %	Si %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	15°	50°	75°
Простая сталь										
73	0,4	—	—	—	—	—	—	11,4	—	—
12	0,13	0,55	1,68	5,42	17,8	—	—	0,006	0,00	0,00
24	0,22	1,11	0,63	7,87	18,62	—	—	0,001	0,00	0,00
60	—	—	—	—	14,73	—	—	0,153	0,386	0,23
56	—	—	—	8,18	14,38	—	—	0,00	0,080	0,00
33	—	—	—	24,3	6,16	—	—	0,348	—	—
34	—	—	—	23,69	18,89	—	—	0,00	0,00	0,00
36	0,08	—	—	59,52	9,81	—	—	0,270	0,720	4,26
35	—	—	—	30	23	—	—	0,000	0,00	0,00
61	—	—	8,83	69,08	—	—	—	0,118	2,740	2,74
158	0,25	—	12	—	18	0,50	—	—	—	—
8з	0,23	—	11,59	—	16,43	—	—	0,00	0,00	0,00
14з	0,35	—	6,6	16,49	—	—	2,0	—	—	—
12з	0,30	—	8,0	—	15,8	—	—	—	—	—
89	0,10	0,80	0,30	12	22	3	2	—	—	—
90	0,60	2,45	0,68	—	31,63	—	—	—	—	—
175	0,15	0,20	0,80	8,0	19,0	—	—	0,00	0,00	0,00

марганцевых сталей. Особенно резко понижает устойчивость хромомарганцевых сталей незначительная примесь меди и молибдена (сплавы № 14з и 158).

Стали испытывались послековки и термической обработки (стали V2A —ковка и закалка в воде при 1200°, хромомарганцевая сталь —ковка и закалка в воде при 1150°).

В табл. 40 и 41 приводятся результаты испытания сплавов железа с молибденом и никелем.

Ф и л ь д ¹ в своей работе по стойкости железо-молибден-никелевых сплавов в соляной и серной кислотах указывает, что резкое снижение растворимости для двойных сплавов никель—молибдена в 10% соляной кислоте при 70° наступает при 15% Мо. Что касается прибавки железа с целью удешевления сплавов, то при действии соляной кислоты (в тех же условиях, что и для двойных сплавов) наблюдается непрерывное повышение растворимости до 10% Fe, а затем снижение к 20% Fe. Дальнейшее увеличение содержания железа сначала медленно, а затем более резко повышает растворимость. В 10% серной кислоте при 70° также замечается повышение растворимости при 10% Fe и снижение ее к 20% Fe, но только колебания эти менее резкие, чем в соляной кислоте.

При наших испытаниях в чистой фосфорной кислоте аналогичных изменений растворимости с содержанием железа не было отмечено. Но при испытании в вытяжках из фосфоритов (см. ниже), содержащих серную кислоту, наблюдалось повышение растворимости в сплавах, содержащих 13% Fe, и резкое снижение ее при содержании 20% Fe. Подобное поведение

Таблица 39

Т е р я в в е с е г/м ² час											
40% H ₂ PO ₄			60% H ₂ PO ₄						85% H ₂ PO ₄		
15°	50°	75°	15°	50°	75°	Температура кипения				130°	
						Продолжительность испытания					
						24 ч.	200 ч.	300 ч.	500 ч.	24 ч.	50 ч.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,00	0,00	0,00	0,00	0,005	0,00	—	82,2	—	—	—	—
0,00	—	—	0,001	—	—	Н е	с т о	е к	—	—	—
0,025	0,41	1,09	—	0,128	0,915	—	—	—	—	—	—
0,00	0,00	0,00	—	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—
0,175	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—
0,00	—	—	0,00	—	—	Н е	с т о	е к	—	—	—
0,10	0,398	2,46	0,065	0,405	—	—	—	—	—	—	—
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—
0,725	0,98	2,46	0,078	0,97	2,49	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	55,8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,029	0,030	—	—	4,0	4,86
—	—	—	—	—	—	0,029	12,6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,14	7,45	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,295	8,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,019	0,023	0,022	0,025	0,084	0,117
—	—	—	—	—	—	0,14	—	—	—	9,66	—

ние имело место как для сплавов с 13% Мо, так и для сплавов с 18% Мо (рис. 96).

Что касается стойкости тройных сплавов железо—молибден—никель в фосфорной кислоте, то при низкой концентрации и комнатной температуре сплав с 12,87% Мо и 13% Fe дал значительное понижение раствори-

¹ B. E. Field, Some New Developments in Acid-resistant Alloy, The Am. Inst. Min. Met. Engineers, Technical Publication № 191, 1929.

мости, но уже при температурах 50° и 75° наблюдается равномерное и резкое повышение растворимости с увеличением содержания железа. При содержании молибдена 18,12% ухудшение растворимости наблюдается после 20% Fe.

Прибавление кремния к тройным сплавам железа с молибденом и никелем ухудшает стойкость сплавов при малом содержании молибдена незначительно (сплавы № 5 и 43), а при большем содержании молибдена резко повышается растворимость при высоких температурах (сплавы № 42, 40 и 30, табл. 41). Среди технических сплавов, рекомендуемых до температур 70°, встречаются аналогичные под названием Hastelloy A и Hastelloy C. В работе Костинга и Гейнса приводятся цифры потерь для этих сплавов при температуре до 80° (см. таблицу 30), причем

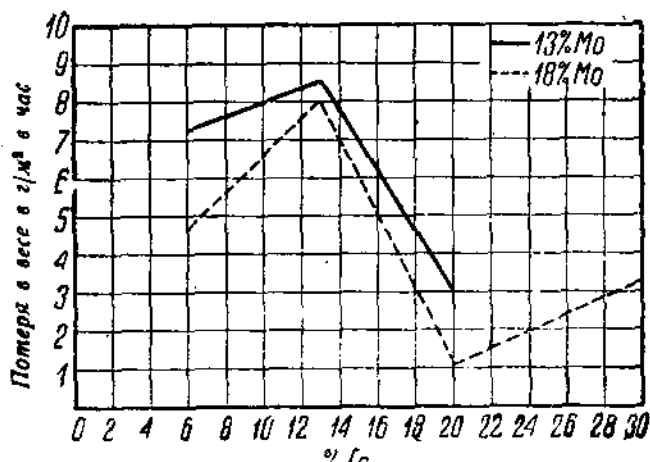


Рис. 96.

состав сплава Hastelloy C является более сложным. Недостаточно высокая стойкость этих сплавов, особенно при повышенных температурах, наравне с их сравнительно высокой стоимостью не дает возможности их рекомендовать в установках по получению фосфорной кислоты.

В табл. 42 и 43 приводятся результаты испытаний монель-металлов с различным содержанием марганца, кремния и железа. Как видно из приводимых цифр, влияние марганца не носит закономерного характера, но ухудшает стойкость сплавов по мере повышения температуры. Особенно резко повышается растворимость с увеличением содержания марганца, при температуре кипения, в кислоте концентрации 60%. В данном случае марганец способствует образованию пленки, по наружному виду производящей впечатление полной устойчивости, но быстро разрушающейся от механического воздействия, причем при разрушении обнаруживается залегающий под ней чрезвычайно рыхлый слой.

Прибавка кремния мало изменяет стойкость монель-металла при температуре кипения, добавка же железа значительно эту стойкость понижает (см. табл. 43).

В табл. 44 приводятся результаты испытаний некоторых латуней. Из цифр этой таблицы следует, что латуни являются довольно устойчивыми в фосфорной кислоте до концентраций 60% и при всех темпе-

Таблица 40

№ сплавов	Потеря в весе $г/м^2$ час												
	Содержание		20% H_3PO_4			40% H_3PO_4			60% H_3PO_4				
	Mo	Fe	15°	50°	75°	15°	50°	75°	15°	50°	75°	t кипения	
	%	%										Продолжит. испытания	
9	12,82	8,30	0,953	0,324	0,234	0,021	0,81	Привес	0,021	0,017	0,00	0,75	0,574
5	12,82	13,00	0,064	0,43	0,43	0,025	0,114	0,135	0,023	0,166	0,152	—	—
6	12,82	20,00	0,153	0,38	0,56	0,055	1,47	2,18	0,025	0,087	0,035	6,9	1,81
8	18,12	6,91	0,098	0,33	0,29	0,026	0,06	0,081	0,023	—	—	—	—
2	16,59	10,23	0,031	0,548	0,51	0,037	0,162	0,026	0,039	0,029	0,00	0,5	0,43
3	18,12	20,00	0,089	0,48	0,45	0,023	0,224	0,34	0,029	—	—	—	—
4	18,12	30,94	0,159	1,035	6,6	0,071	1,27	1,72	0,017	0,029	0,004	1,14	0,875

Таблица 41

№ сплавов	Содержание			Потеря в весе g/m^2 час											
	Fe %	Mo %	Si %	20% H_3PO_4			40% H_3PO_4			60% H_3PO_4			t кипения Продолжит. испытания 24 ч. 100 ч.		
				15°	50°	75°	15°	50°	75°	15°	50°	75°			
43	14	15,00	2	0,088	0,367	1,05	0,045	0,387	0,077	0,007	—	—	—	—	
Отж- женный	14	15,00	2	2,420	0,290	0,885	0,042	0,210	0,920	0,008	—	—	—	—	
39	20	18,12	3	0,084	0,220	2,180	0,059	0,350	2,110	0,007	0,23	2,2	0,56	—	
42	28	20,00	1	0,399	0,740	2,600	0,050	—	—	0,014	—	—	—	—	
40	28	21,47	3	0,270	0,650	16,00	1,670	—	—	Образец слабо разъеден	—	—	—	—	
30	18	19,25	3,3	0,254	0,440	9,200	0,113	1,540	2,300	0,089	0,103	0,043	—	—	

№ образца	Содержание Мп %	Потеря в весе г/м ² час									
		20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
		15°	50°	75°	15°	50°	75°	15°	50°	75°	t кипения
											Продолжит. испытания 24 ч. 100 ч.
14	1,48	0,159	0,162	0,175	0,094	0,122	0,090	0,038	0,043	0,033	1,64
74	2,08	0,148	0,086	0,179	0,040	0,352	0,350	0,003	0,020	0,200	—
75	3,67	0,169	0,062	0,238	0,042	0,258	—	—	0,061	0,250	—
76	5,00	0,098	0,122	0,328	0,045	0,098	0,12	0,012	0,078	0,099	Ввиду чрезвычайных плохих результатов опыты прекращен
77	5,18	0,125	0,103	0,198	0,039	0,068	0,45	0,008	0,031	0,150	32,2

№ образца	Содержание	Потеря в весе г/м ² час									
		20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
		15°	50°	75°	15°	50°	75°	15°	50°	75°	t кипения
											Продолжит. испытания 24 ч. 100 ч.
22	1,56	0,176	0,094	0,098	0,107	0,094	0,137	0,057	0,088	0,061	—
32	2,83	0,160	0,109	0,208	0,090	0,078	0,079	0,084	0,042	0,045	1,49
28	1	0,159	0,104	0,191	0,112	—	—	0,060	—	—	35,00

ратурах. Растворимость простой латуни мало изменяется с повышением температуры, при прибавлении никеля (сплав № 59) замечается увеличение растворимости при температуре 75°.

Латунь, легированная несколькими элементами (сплав № 57), мало отличается от обыкновенной. Латунь с кремнием дает понижение растворимости в кислоте концентрации 70% с повышением температуры и малую растворимость в более крепкой кислоте, но отличается низкими механическими свойствами. Прибавление марганца к обычной латуни дает повышение растворимости с температурой. Тройные сплавы медь — кремний — марганец, обладающие хорошими механическими качествами и рекомендуемые как кислотоупорные,¹ обнаруживают достаточную устойчивость при температуре кипения, понижающуюся однако с увеличением времени выдержки. Сплав меди с кобальтом и кремнием дал результат, близкий к обычной латуни.

Из цифр табл. 45 видно влияние примеси марганца на стойкость алюминиевых бронз в фосфорной кислоте различных концентраций и при различных температурах.² В кислоте концентрации 20% марганец в количестве до 4% дает довольно значительное снижение раствори-

Таблица 44

Содержание		Потеря в весе г/м ² час											
		20% H ₃ PO ₄				40% H ₃ PO ₄				60% H ₃ PO ₄			
		t кипения				t кипения				t кипения			
		Продолжит. испыт.				Продолжит. испыт.				Продолжит. испыт.			
Cu %	Zn %	Si %	Mn %	Ni %	Fe %	Co %	15°	50°	75°	15°	50°	75°	24 ч. 200 ч. 500 ч.
44	30	—	—	10	—	—	0,270	—	0,267	0,111	—	0,092	—
59	40	—	—	5	—	—	0,214	—	—	0,030	—	—	—
57	80	—	1,5	—	—	—	0,275	—	—	0,040	—	—	—
62,5	49	—	—	—	—	—	0,690	0,248	0,248	0,024	0,061	0,095	—
48	47,5	—	—	—	—	—	0,690	0,173	0,173	0,052	0,040	0,077	—
7	—	—	5	—	—	—	0,095	0,308	0,308	0,034	0,040	0,067	—
26	—	3,51	0,76	—	—	—	0,137	0,043	0,043	0,034	0,003	0,075	—
25	—	5,15	1,14	—	—	—	0,133	0,138	0,138	0,039	0,005	0,286	0,393
93,71	—	4	5	—	—	—	0,138	—	—	0,082	—	0,009	0,482
72	92,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ H. A. Bendwarth, Resistance of Copper-silicon-manganese alloys to Corrosion by Acids, The Am. Inst. Min. Met. Engineers, Technical Publication, 1924.

² Все алюминиевые бронзы испытывались термически обработанными (закалка при 900° и отпуск при 700°).

Таблица 45

№ сплава	Содержание Mn %	Потеря в весе г/м ² час									
		20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
		t кипения			t кипения			t кипения			
		15°	50°	75°	15°	50°	75°	24 ч.	100 ч.	200 ч.	600 ч.
46	0,00	0,050	0,087	0,265	0,035	0,074	0,087	0,007	0,005	0,00	0,214
16	1,56	0,028	—	—	0,018	0,039	0,046	0,013	—	—	—
17	2,16	0,033	—	0,063	—	0,023	—	0,024	—	—	—
68	4,50	0,035	0,024	0,086	0,020	0,00	0,065	—	0,009	0,066	—
69	5,11	0,067	—	—	0,021	—	—	—	—	—	—
70	6,82	—	0,029	0,161	0,016	0,034	—	0,022	0,025	0,073	0,66
82	8,69	0,050	0,066	0,119	0,026	0,00	0,064	0,026	0,010	0,130	—
								5,15	2,17	1,39	—

Таблица 46

№ сплава	Содержание Fe %	Потеря в весе г/м ² час									
		20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
		t кипения			t кипения			t кипения			
		15°	50°	75°	15°	50°	75°	24 ч.	100 ч.	200 ч.	600 ч.
46	0	0,050	0,087	0,265	0,035	0,074	0,087	0,007	0,005	0,00	0,80
16	3	0,043	0,290	0,133	0,070	0,051	0,057	0,022	0,028	0,00	0,73
79	9,97	0,105	0,330	0,640	0,035	—	—	0,020	0,118	0,274	1,72
51	11,23	0,132	—	0,420	0,017	—	—	—	—	—	1,73
81	14,98	0,340	0,280	—	0,093	0,053	0,047	0,067	0,010	0,840	2,11
								0,495	0,208	—	—
								0,81	—	—	—

Таблица 47

№ сплавов	Содержание		Потеря в весе г/м ² час									
			20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
	Fe %	Mn %	15°	50°	75°	15°	50°	75°	15°	50°	75°	t кипения
												Продолжит. испытания
												24 ч. 100 ч. 200 ч. 400 ч.
46	0	0	0,050	0,087	0,265	0,035	0,074	0,087	0,007	0,005	0,00	0,80 0,59 0,271 0,214
19	3	1	0,134	0,190	0,196	0,047	0,063	0,078	0,033	0,022	0,015	1,37 0,344 — —
20	3,56	1,71	0,030	0,062	0,100	0,027	0,033	0,130	0,034	0,300	0,145	0,4 — 1,35 2,44
53	10,71	9,42	0,134	0,390	0,460	0,057	0,270	1,040	0,014	—	0,892	10,8 4,24 2,81 —

Таблица 48

№ сплавов	Содержание		Потеря в весе г/м ² час									
			20% H ₃ PO ₄			40% H ₃ PO ₄			60% H ₃ PO ₄			
	Cu %	Al %	Fe %	Mn %	Ni %	15°	50°	75°	15°	50°	75°	t кипения
												Продолжит. испытания
												24 ч. 100 ч. 200 ч. 400 ч.
46	90	10	0	0	0	0,050	0,087	0,265	0,035	0,074	0,087	0,005 0,80 0,59 0,271 0,214
53	80,5	9,5	4,8	1,0	4,2	0,083	0,071	0,109	0,128	0,010	0,413	0,108 0,985 0,78 — —
52	83,0	2,5	—	—	14,5	0,014	0,166	0,575	0,026	—	0,108	— — — —
56	41,97	10,9	29,0	1,58	15,69	0,175	7,36	9,84	0,31	4,1	10,2	— — — —
54	90,0	7,0	—	3,0	—	0,205	0,123	0,25	0,030	0,091	0,057	0,00 2,58 — —

мости при температуре 75°, при температурах 15° и 50° влияние марганца ничтожно. При концентрации 40% при температурах 15°, 50° и 75° и при концентрации 60% и температуре 15° и 50° марганец также не оказывает действия. И только при температуре 75° и концентрации 60% с повышением содержания марганца замечается ухудшение стойкости алюминиевых бронз в фосфорной кислоте. При температуре кипения при небольшой выдержке (24 часа) потеря в весе с увеличением содержания марганца резко возрастает, но при более продолжительном испытании содержание марганца до 5% не оказывает влияния на растворимость; затем с увеличением содержания марганца свыше 5% растворимость повышается. Образцы при испытании в кипящей кислоте покрываются темной пленкой, легко разрушающейся.

Из цифр табл. 46 видно влияние примеси железа в алюминиевых бронзах на стойкость их в фосфорной кислоте. При малых концентрациях кислоты с увеличением содержания железа растворимость возрастает; причем это влияние сильнее сказывается при комнатной, чем при высокой температуре. В кислоте концентрации 40% при 15° и 50° влияние железа почти не заметно, а при 75° наблюдается легкое понижение растворимости с увеличением содержания железа. В кислоте концентрации 60% растворимость с увеличением содержания железа возрастает, но резкое возрастание растворимости в течение первого периода испытания сменяется, при увеличении продолжительности испытания, более быстрым, чем у нелегированной бронзы, снижением растворимости. После 600-часового испытания потеря в весе почти сравнивается и у простой алюминиевой бронзы и у бронзы с содержанием 11,23 % Fe. В структуре такой бронзы наблюдается выделение железистой составляющей, которая оказывает благоприятное влияние на образование плотной защитной пленки.

В табл. 47 помещены результаты испытания алюминиевых бронз, содержащих железо и марганец. Из приведенных цифр видно, что совместное присутствие железа и марганца ухудшает стойкость алюминиевых бронз. Исключение представляет сплав, содержащий 3,50% Fe и 1,71% Mn, при температурах 15°, 50° и 75°.

В табл. 48 приводятся результаты испытания различных сплавов, содержащих алюминий и медь в других соотношениях, чем обычная алюминиевая бронза и алюминиевые бронзы, легированные никелем. Сплав № 53 не обнаруживает преимуществ перед простой алюминиевой бронзой при температурах 15°, 50° и 75° в кислотах всех концентраций, но значительно хуже стоит в кислоте при температуре кипения. Сплав № 52 хуже алюминиевой бронзы. Сплав № 50 дает резкое ухудшение с повышением концентрации и температуры. Сплав № 54 показывает пониженную стойкость по сравнению с аналогичным сплавом, содержащим большее количество алюминия.

Особенно благоприятное действие в смысле повышения стойкости алюминиевых бронз в кипящей фосфорной кислоте оказывает добавка хрома в количестве 0,62%. Меньшее и большее количество хрома не улучшает стойкости алюминиевых бронз. В табл. 49 приводятся цифры, полученные при испытании алюминиевых бронз с хромом в кислоте концентрации 60% при температуре кипения.

Наиболее устойчивый в 60% кислоте сплав № 80 при испытании в 85% кислоте при 130° дал потерю 0,257 г/м² в час при длительности испытания 50 час., а простая алюминиевая бронза в тех же

Таблица 49

№ спла- вов	Содержание Cr %	Потеря в весе г/м ² час	№ спла- вов	Содержание Cr %	Потеря в весе г/м ² час
46	0	0,271	94	0,80	2,470
97	0,20	0,520	99	1,00	1,680
98	0,50	0,276	96	2,02	0,708
80	0,62	0,130	95	2,66	1,174

условиях дала потерю 0,44 г/м² в час. В структуре этой бронзы наблюдаются выделения хромовой составляющей, дающей защитную пленку.

При испытании алюминиевых бронз в кипящей 60% фосфорной кислоте следует отметить постепенное уменьшение потерь в 1 час, в зависимости от времени выдержки при температуре кипения, что объясняется образованием защитных пленок, особенно прочных у легированных бронз. На рис. 97 представлены кривые — потеря в г/м² в час в зависимости от времени выдержки для некоторых алюминиевых бронз. В табл. 50 приводится цифровой материал, полученный при испытании этих бронз в течение различного времени.

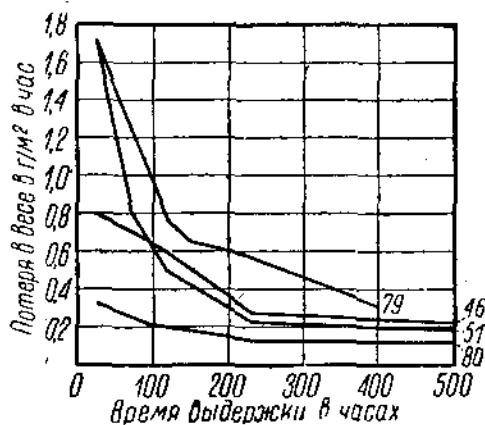


Рис. 97.

Таблица 50

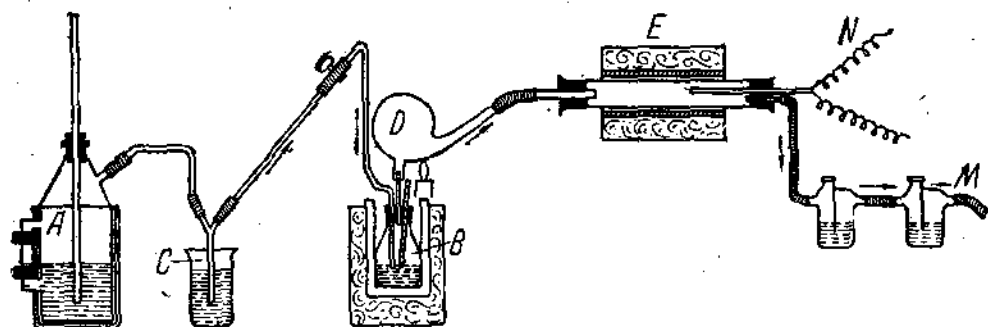
№ образцов	Содержание		Потеря в весе г/м ² час							
	Fe %	Cr %	24 ч.	74 ч.	90 ч.	120 ч.	150 ч.	230 ч.	400 ч.	500 ч.
46	—	—	0,80	0,70	—	0,59	—	0,271	—	0,214
51	11,23	—	1,73	0,79	—	0,495	—	0,208	0,189	0,187
79	9,97	—	1,72	—	—	0,758	0,64	0,57	0,306	—
80	—	0,62	0,318	—	0,216	—	0,171	0,13	—	0,123

В. Действие туманообразной и газообразной фосфорной кислоты на металлы и сплавы

Для получения туманообразной и газообразной фосфорной кислоты нами была собрана установка, представленная на рис. 98.

Испытываемые образцы в фарфоровых лодочках помещались в печь, температура в которой поддерживалась равной 350° (для испытания в газообразной фосфорной кислоте) или 100° (для испытания в туманообразной

фосфорной кислоте). Получаемый в реторте P_2O_5 просасывался через печь при помощи водоструйного насоса (на рис. 98 не указан).



А-Баллон для получения водяного пара
 С-Регулятор давления водяного пара
 В-Кварцевая колба с жидким фосфором
 Д-Кварцевая реторта для сжигания фосфора

Е-Электрическая печь
 N-Термопара
 М-Выход газов

Рис. 98.

Таблица 51

№ сплавов	Название сплава	Изменение в весе г/м ² час Продолжительность испытания 25 ч.	
		Температура испытания	
		100°	350°
46	Алюминиевая бронза	—	+ 0,934
15	Алюминиевая бронза с Mn	— 0,101	+ 0,815
16	То же	— 0,730	+ 0,715
69	То же	—	+ 0,228
18	Алюминиевая бронза с Fe	— 0,101	+ 1,250
79	То же	—	+ 0,550
19	Алюминиевая бронза с Fe и Mn	— 0,220	+ 0,480
53	Алюминиевая бронза с Fe и Ni	—	+ 0,282
85	Алюминиевая бронза с Mn и Pb	—	+ 0,520
14	Монель-металл	— 0,007	+ 0,139
75	Монель-металл с Mn	— 0,908	— 0,274
22	Монель-металл с Si	— 1,440	— 0,268
28	Монель-металл с Fe, Si и Mn	— 0,538	— 0,202
27	Медноникелевый сплав	— 1,00	— 0,580
44	Латунь	— 0,035	+ 0,895
5A	Латунь с Si	— 0,128	+ 1,13
59	Латунь с Ni	— 1,220	— 0,88
34	Хромоникелевая сталь	— 0,112	+ 0,008
60	Хромистая сталь	— 0,564	— 0,950
58	Хромоникелевая сталь	— 0,284	— 0,485
83	Хромомарганцевая сталь	0,00	0,00
2	Сплав Fe + Mo + Ni	—	+ 0,113
45	Медь	+ 0,550	+ 0,447
50	Никель	—	+ 6,920

Примечание. Знаком (—) обозначена потеря в весе, а знаком (+) — привес.

Испытания производились в течение 24 час. После испытания образцы вымывались спиртом и высушивались. На некоторых образцах наблюдалось образование устойчивых пленок и увеличение их в весе. Результаты этих испытаний сведены в табл. 51, где даны цифры изменения в весе образцов после испытания. Как видно из цифр таблицы, наилучшие резуль-

Таблица 52

№ сплавов	Название сплава	Потеря в весе г/м² час
14	Монель-металл с Mn	6,12
75	То же	5,23
22	Монель-металл с Si	7,21
32	То же	5,55
27	То же	8,35
50	Никель	1,88
46	Алюминиевая бронза	7,25
15	Алюминиевая бронза с Mn	5,64
16	То же	6,18
69	То же	4,05
19	Алюминиевая бронза с Fe и Mn	5,05
18	Алюминиевая бронза с Fe	5,34
54	Алюминиевая бронза с Mn	6,65
54a	То же	6,26
53	Алюминиевая бронза легированная	6,30
45	Мель	7,95
72	Сплав Cu + Si + Co	5,84
85	Алюминиевая бронза с Mn и Pb	4,17
44	Латунь	10,15
57	Латунь легированная	7,70
59	Латунь с Ni	9,55
5	Латунь с Si	6,30
—	Свинец	0,006
9	Сплав Fe + Mo + Ni	7,20
5	То же	8,50
6	То же	2,98
2	То же	7,96
8	То же	4,64
3	То же	1,04
4	То же	3,15
43 сырой	Сплав Fe + Mo + Ni с Si	1,185
39 отожж.	То же	4,95
30 отожж.	То же	8,60
12	Хромоникелевая сталь	0,00
60	Хромистая сталь	0,059
34 отожж.	Хромоникелевая сталь	0,00
58	То же	0,00
36	Сплав Fe + Ni + Cr (Fe = 25%)	12,3
61 (5)	Сплав Fe + Mn + Ni	3,11
123	Хромомарганцевая сталь с Mo	+ 0,003
143	Хромомарганцевая сталь с Cu	+ 0,001
83	Хромомарганцевая сталь	0,00
101	Сплав Sn + Pb + Sb	3,71
102	То же	5,30
103	То же	0,82
140	То же	1,83
105	То же	0,032

таты получают для некоторых алюминиевых бронз, простой и легированной марганцем (сплав № 15) и железом (сплав № 79). Устойчивы также монель-металл (сплав № 14), простая латунь (сплав № 44) и некоторые хромоникелевые стали (например № 34).

С. Действие вытяжек из фосфоритов на металлы и сплавы

Испытание сплавов производилось в вытяжках из вятских фосфоритов (анализ вытяжек: $P_2O_5 = 16,98\%$; $SO_3 = 1,00\%$) при комнатной температуре и при температуре 80° . Результаты испытаний сплавов и металлов в вытяжках при комнатной температуре приводятся в табл. 52.

Из этих испытаний следует, что стойкость большинства сплавов в вытяжках по сравнению со стойкостью в фосфорной кислоте уменьшается. Хромоникелевые и хромомарганцевые стали оказываются вполне устойчивыми (сплавы № 12, 34, 12з и 8з).

Свинец также обнаруживает хорошую устойчивость, объясняемую возникновением защитной пленки сернокислого свинца. Достаточную устойчивость показывает и сплав свинца с сурьмой (№ 105).

На рис. 99 представлены кривые, выражающие зависимость между временем выдержки в часах и потерей в $г/м^2$ для некоторых из вышеприведенных сплавов. Здесь следует отметить

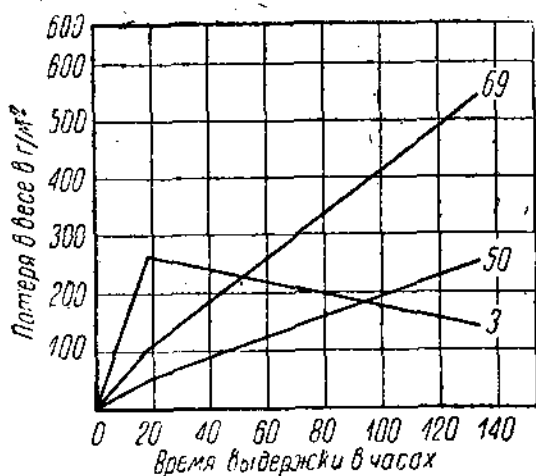


Рис. 99.

зависимость между временем выдержки в часах и потерей в $г/м^2$ для некоторых из вышеприведенных сплавов. Здесь следует отметить

№ сплавов	Название сплава	П о	
		5 час.	
		общая	в 1 час
3	Сплав Fe + Mo + Ni	88,2	17,6
69	Алюминиевая бронза с 6% Мп	53,6	10,7
50	Никель	64,5	12,9
—	Свинец	0,301	0,060
12	Хромоникелевая сталь	+ 0,400	+ 0,080
5 час.			
12з	Хромомарганцевая сталь	+ 2,29	0,460
14з	То же	+ 0,89	+ 0,178
8з	То же	+ 1,55	+ 0,310

Примечание. Знаком (+) обозначен привес.

ид кривой для сплава № 3, дающего после продолжительного испытания защитную пленку.

Результаты испытаний сплавов, оказавшихся наиболее устойчивыми в вытяжках при температуре 80°, сведены в табл. 53, из которой видно, что при этих условиях хорошую стойкость показывают свинец, хромоникелевая сталь (образец № 12) и хромомарганцевая сталь (образец № 143).

Из вышеприведенного экспериментального материала следует.

1. Наилучшую устойчивость из всех сплавов при испытаниях в фосфорной кислоте концентрации до 60% и до температуры 75° показывают хромоникелевые стали (например сплав № 58, содержащий 14,38% Cr, 8,33% Ni), хромомарганцевые стали (сплав № 83—11,59% Mn, 16,43% Cr), алюминиевые бронзы, простая и легированные (например № 15—следы Mn, 10,44% Al, 89,48% Cu, № 17—2,16% Mn, 10,77% Al, 87,43% Cu).

2. Наилучшую устойчивость из всех сплавов при испытаниях в фосфорной кислоте концентрации 60% при температуре кипения обнаруживают: хромомарганцевая сталь (сплав № 83), хромистая сталь (содержащая 31,03% Cr, 2,45% Si и 0,60% C) и алюминиевая бронза, легированная хромом (сплав № 80—0,62% Cr, 10,76% Al, 88,62% Cu).

3. В 85% кислоте при 130° можно считать достаточно устойчивыми алюминиевую бронзу с хромом (сплав № 80) и высокохромистую сталь (сплав № 90).

4. Наилучшую устойчивость из всех сплавов при испытаниях в туманообразной и газообразной фосфорной кислоте обнаруживают: хромоникелевые сплавы (сплавы № 34), латунь (сплав № 44), монель-металл (сплав № 14) и некоторые алюминиевые бронзы (сплавы № 46 и 18).

5. Наилучшую устойчивость в вытяжках из фосфоритов до температуры 80° показывают: хромоникелевые стали (сплав № 12), хромомарганцевая сталь (сплавы № 143 и № 83) и свинец.

Таблица 53

т е р я в в е с е г/м²

28 час.		45 час.		75 час.		100 час.	
общая	в 1 час	общая	в 1 час	общая	в 1 час	общая	в 1 час
220,0	7,85	—	—	—	—	—	—
103,0	3,68	—	—	—	—	—	—
236,0	8,42	—	—	—	—	—	—
+ 1,35	+ 0,048	+ 6,32	+ 0,140	+ 21,1	+ 0,281	+ 28,18	+ 0,291
+ 1,6	+ 0,057	+ 1,2	+ 0,026	+ 3,6	+ 0,048	+ 2,20	+ 0,022
35 час.							
+ 2,6	+ 0,074	—	—	—	—	—	—
+ 0,55	0,015	—	—	—	—	—	—
+ 1,86	0,053	—	—	—	—	—	—

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЛАВАХ, НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫХ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Ввиду того, что наилучшую устойчивость в фосфорной кислоте различных концентраций при различных температурах показывают алюми-

ниевые бронзы, хромо- никелевые стали и хро- момарганцевая сталь, не- сколько подробнее оста- навливаемся на их свой- ствах.

А. Алюминиевые бронзы

Многие авторы ука- зывают на превосход- ство алюминиевых бронз по сравнению с другими медными сплавами. Они показывают хорошую устойчивость в 3% рас- творе NaCl, морской воде и 4% уксусной кислоте; стойкость их в H_2SO_4 и HCl гораздо выше, чем у обычных сортов бронз и латуней. Алюминие- вые бронзы с различ- ными добавками точно так же находят приме- нение, как кислотостой- кие сплавы. Так извест- ный сплав Амрсо, про- изводимый в Америке и состоящий из 82% Cu, 8% Fe и 10% Al, реко- мендуется для хлоридов, сульфидов и органиче- ских кислот, но не ре- комендуется для окисли- тельных кислот. Соглас- но диаграмме состояния системы Cu—Al (рис. 100) алюминий до содержа- ния 9% растворяется в меди, образуя твердый раствор α . В этом пре- деле содержания алюми-

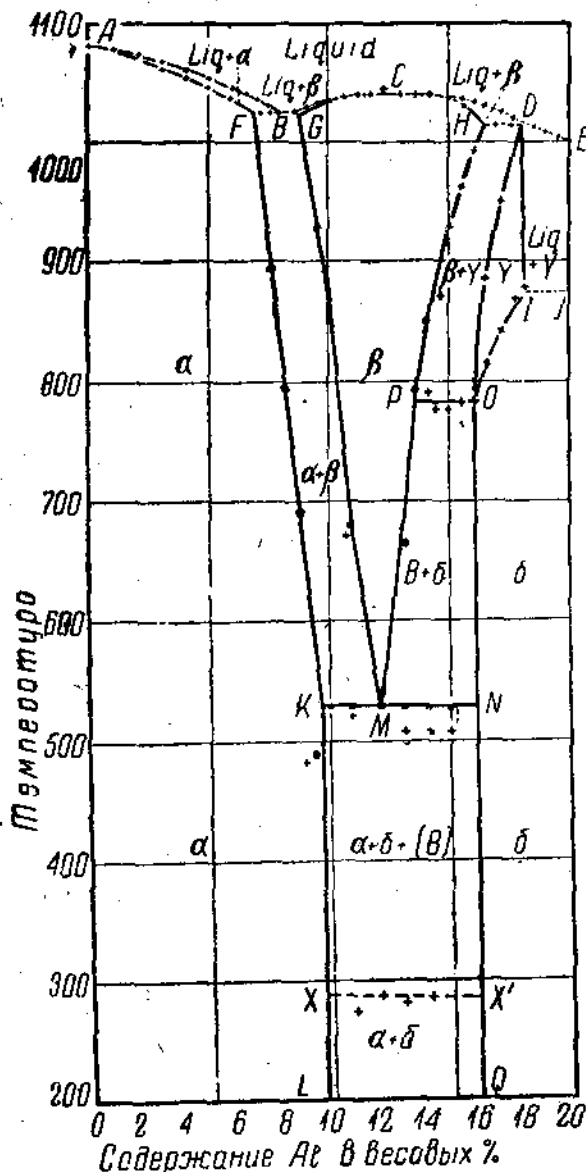


Рис. 100.

ния рассматриваемые сплавы обладают хорошей ковкостью как при нагреве, так и на холоду. Бронзы с вышеуказанным содержанием алюминия в литом состоянии имеют дендритную структуру, свойственную структуре твер-

дого раствора, которая после механической обработки и отжига становится полиэдрической. В сплавах с содержанием большим, чем 9% Al появляются другие фазы, так что в литом состоянии бронзы, содержащие от 9% до 12% Al, будут иметь наряду с α -фазой выделение эвтектоида, представляющего собой тонкую смесь фаз α и δ и являющегося продуктом распада β -фазы, существующей выше 500°. При закалке β -фаза претерпевает превращения, давая структуру, напоминающую мартенсит, а также еще целый ряд переходных структур, напоминающих троостит и сорбит в стали, в зависимости от условий охлаждения. Наибольшим распространением в технике пользуются бронзы с содержанием 10% Al; они хорошо коуются при нагреве в интервале 925—730°, но возможна их ковка в интервале не ниже 650° и не выше 950°. Этот широкий температурный интервал

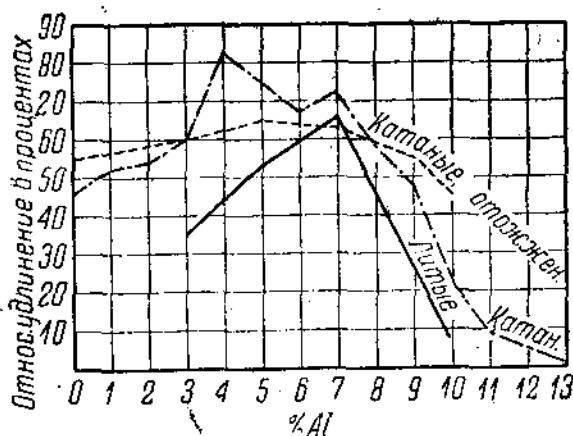


Рис. 101.

температурный интервал при ковке является большим достоинством алюминиевых бронз. Сплавы хорошо сопротивляются истиранию, не окисляются при нагреве до 950°.

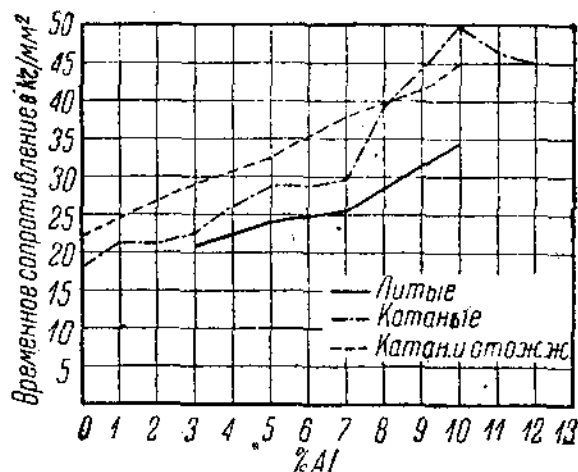


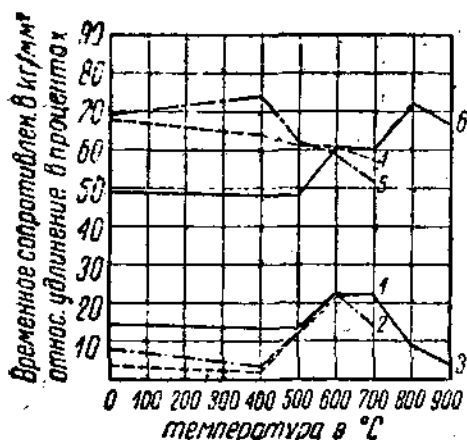
Рис. 102.

Алюминиевые бронзы находят самое разнообразное применение (для винтов, болтов, частей кранов, для поршней насосов, клапанов, подшипников, в морских конструкциях, для автомобильных частей, турбинных лопаток и пр.). Получение здоровых отливок из алюминиевых бронз представляет не-

которые трудности и требует соблюдения целого ряда условий. Расплавление бронзы производится по большей части в графитовых или карборундовых тиглях, под слоем угля. Особенно трудны отливки из алюминиевой бронзы в песочные формы. Поэтому отливки по большей части производятся в чугунные изложницы с прибылью, состоящей из чугунного кольца, футерованного песком. Прибыльная часть изложницы подогревается. Размеры отливок бывают самые разно-

образные, достигая 6 т. Перед ковкой рекомендуется очистить поверхность отливки от окислов путем обдирки. Нагрев перед ковкой—до температур 895—900°. Окончаниековки—при 730°.

Увеличение содержания алюминия влечет за собой для литых, катаных и отожженных образцов повышение временного сопротивления; удлинение возрастает при содержании алюминия до 7% и затем падает—у литых и катаных резко, у катаных и отожженных медленно. На рис. 101 и рис. 102 представлены кривые изменения временного сопротивления и относительного удлинения в зависимости от содержания алюминия для литых, катаных и катаных-отожженных бронз (кривые построены по данным Карпентера, Эдвардса¹ и Гийе²). Термическая



6 и 5 — закалка при различных температурах;
5 и 3 — закалка 800°, различные температуры отпуска;
4 и 1 — закалка 900°, различные температуры отпуска.

Рис. 103.

обработка значительно изменяет свойства бронз с содержанием свыше 9% Al. На рис. 103 представлены в виде кривых изменения удлинения и временного сопротивления в зависимости от термической обработки, по данным Портвена и Арну,³ для алюминиевых бронз с содержанием 9,95% Al. Закалка свыше 500° повышает временное сопротивление; удлинение растет только до закалки при 700°, а затем падает. Закалка при 800° и последующий отпуск при температуре свыше 400° снижают временное сопротивление и повышают удлинение при отпуске в интервале 400—600°, а затем удлинение падает. При за-

калке 900° и отпуске временное сопротивление слегка снижается, а удлинение возрастает непрерывно с повышением температуры отпуска.

Чистые алюминиевые бронзы, не содержащие каких-либо добавочных элементов, в настоящее время в технике почти не применяются. В Америке наиболее распространены следующие составы алюминиевых бронз: 1) Cu = 88%, Al = 9%, Fe = 3% и 2) Cu = 87%, Al = 10%, Fe = 3%.⁴ В табл. 54 приводятся механические свойства простых алюминиевых бронз.

Наиболее распространенной добавкой в алюминиевых бронзах, кроме железа, является марганец. Что касается влияния этих элементов на механические свойства алюминиевых бронз, то имеются исследования Розенгейна и Лоунсберри⁵ и данные Портвена и Арну.⁶ Согласно этим данным в литых сплавах с 9% Al временное сопротивление с увеличением содержания марганца не изменяется,

¹ Carpenter и Edwards, Proc. Inst. Mech. Eng., 57, 1907.

² L. Guillet и M. A. Aitmayr, Encycl. Min. et Met., 607, 1925.

³ Portevin и Arnou, Revue de Mét. 13, 101, 1916.

⁴ J. Strauss, Making Large Bronze Ingots, The Iron Age 120, № 23, 1927.

⁵ Rosenhain и Lounsberry, Proc. Inst. Mech. Eng., 119, 1910.

⁶ Portevin и Arnou, Revue de Mét. 13, 101, 1916.

Обработки	Временное сопротивле- ние кг/мм^2	Предел текучести кг/мм^2	Удлинение %	Автор
Литой, закалка в воде при 900° , отпуск 705°	56,2	—	22,7	Зейдель и Горовиц
Катаный, закалка в воде при 900° , отпуск 700°	57,8	29,0	22,7	Портвен и Арну
То же	47,0	—	22,0	Г. Кашенко

а удлинение падает. При содержании 10% Al временное сопротивление в литых сплавах слегка повышается, а удлинение остается почти без изменения. Эта зависимость изображена графически на рис. 104.

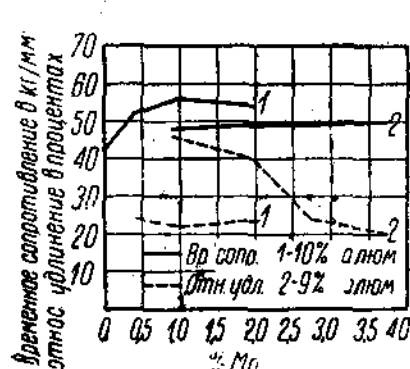


Рис. 104.

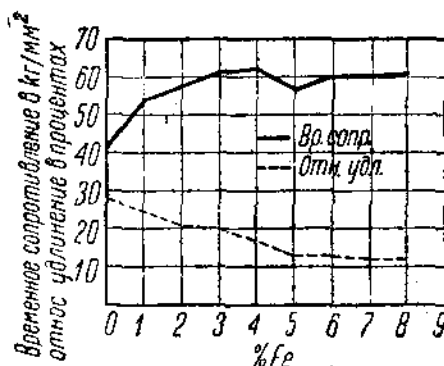


Рис. 105.

Наши данные для термически обработанных бронз (закалка 900° , отпуск 700°) о влиянии марганца на механические свойства алюминиевых бронз подтверждают в общем данные П о р т в е н а и А р н у для литых сплавов.

Влияние железа на механические свойства алюминиевых бронз видно из кривых (рис. 105), построенных по данным К о р з а и К о м ш т о к а, ¹ из которых видно, что железо повышает временное сопротивление алюминиевых бронз, присутствуя в количестве до 4%. При дальнейшем увеличении содержания железа временное сопротивление не изменяется. Удлинение слегка падает при увеличении содержания железа.

Вышеуказанные составы алюминиевых бронз с железом, применяемых в Америке, имеют механические свойства, приведенные в табл. 55.

По американским техническим условиям к алюминиевым бронзам, содержащим от 85% до 87% Cu, от 8% до 9% Al и от 2,5% до 4,5% Fe, предъявляются следующие требования: предел текучести $24,5 \text{ кг/мм}^2$, временное сопротивление $61,4 \text{ кг/мм}^2$ и сжатие 30,0%. ²

¹ Corse и Comstock, Journ. Amer. Inst. of Met. 10, 119, 1916.

² C. Margerit и L. Fawatt, Heat Treating and Forging, 1164, 1929.

Термическая обработка	Временное сопротивление кг/мм^2	Удлинение %	Сжатие %
Не обработанные	57,5	41,8	39,2
Нагрев 760° , охлаждение на воздухе	53,5	34,3	36,0
Кованые	55,25	32,0	—
Закалка в воде, 940°	59,2	33,0	—
Нагрев 400° , охлаждение на воздухе	61,0	35,0	—

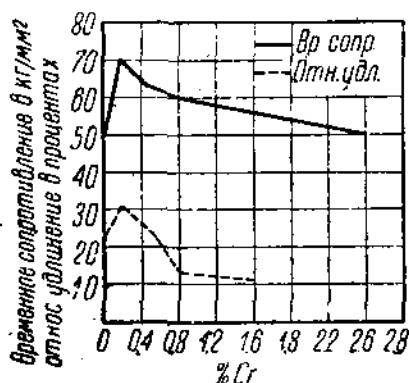


Рис. 106.

Наши опыты показали, что добавка от 1% до 10% Fe увеличивает временное сопротивление и слегка понижает удлинение. Сплав, содержащий 10% Fe, дал временное сопротивление $61,4 \text{ кг/мм}^2$, относительное удлинение 20,2%, а сплав с 10% Fe дал временное сопротивление $67,0 \text{ кг/мм}^2$ и относительное удлинение 16,2%.

Нами были произведены также испытания алюминиевых бронз, легированных хромом. Результаты этих испытаний помещены в табл. 56 и на рис. 106. Незначительная примесь хрома—до 0,2%—увеличивает

временное сопротивление и удлинение; при содержании хрома от 0,2% до 0,8% временное сопротивление и удлинение резко падают; при дальнейшем увеличении содержания хрома они слегка понижаются. Сплав с 0,62% Cr, оказавшийся наиболее устойчивым в кипящей фосфорной кислоте, имеет временное сопротивление 57 кг/мм^2 , а удлинение—21,3% в термически обработанном состоянии.

Таблица 56

№ образцов	Содержание Cr %	Временное сопротивление кг/мм^2	Предел пропорциональности кг/мм^2	Удлинение %	Сжатие %
97	0,20	70,5	38,7	31,40	46,50
98	0,50	62,8	29,5	24,00	41,70
94	0,80	59,7	27,9	13,40	—
95	2,66	49,10	21,9	8,40	12,90

По влиянию различных элементов на структуру алюминиевых бронз за последнее время имеются следующие данные. Е. М о р л е т ¹ указы-

¹ Ernest Morlet, Sur les cupro-aluminium au manganèse, à l'étain et au cobalt, Comptes Rendus, 189, 102 — 104, 1929.

вает, что марганец в количестве от 1,05% до 5,92% растворяется в α -и δ -фазах. С увеличением содержания его возрастает электросопротивление. С. Германн и Ф. Сиско¹ в своей работе отмечают, что марганец и железо способствуют образованию двойников в α -фазе.

Для определения влияния марганца на положение критических точек алюминиевых бронз нами была произведена запись кривых охлаждения на пирометре акад. Н. С. Курнакова, из расплавленного состояния, ряда сплавов с различным содержанием марганца.

Температуры начала и конца застывания и превращения в твердом состоянии приводятся в табл. 57.

Таблица 57

№ образцов	Содержание		О с т а н о в к и			
	Al %	Mn %	Застывание °C		Превращение в твердом состоянии °C	
			начало	конец	начало	конец
13	10,28	—	1035	1025	517	471
1	10,63	0,73	1059	1084	519	—
16	10,49	2,63	1050	1030	508	496
3	11,02	3,75	1022	1012	510	—
15	10,44	5,48	999	973	508	—
20	11,30	6,70	996	963	—	—
17	10,81	9,05	955	938	—	—

Из цифр этой таблицы видно, что температура плавления понижается с увеличением содержания марганца, и превращение в твердом состоянии имеет место только до 5,5% Mn. Результаты изучения микроструктуры этих образцов приводятся в табл. 58 и на рис. 107—117. Во всех случаях травление шлифов производилось 10% раствором персульфата аммония. Микрофотографии сняты при увеличении 145.



Рис. 107.



Рис. 108.

¹ Selma Hermann и F. Sisco, Effect of certain alloying Element on Structure and Hardness of Aluminium Bronze, Amer. Inst. Min Met. Eng., Techn. Publication, № 365, 1930.



Рис. 109.



Рис. 110.

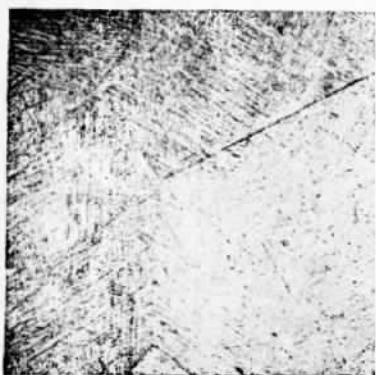


Рис. 111.

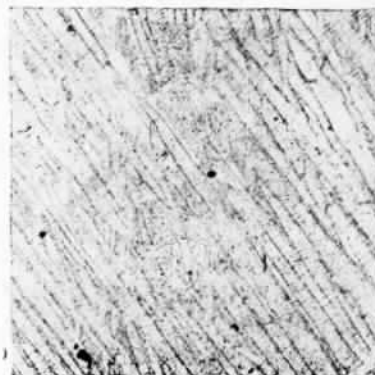


Рис. 112.

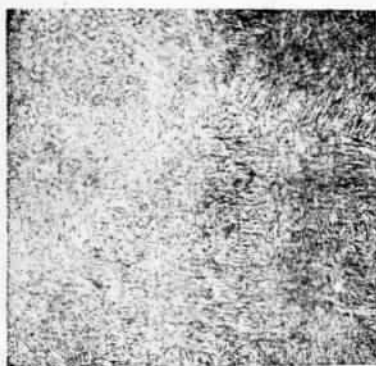


Рис. 113.



Рис. 114.

Температуры начала и конца застывания и превращения в твердом состоянии алюминиевых бронз с железом приводятся в табл. 59.



Рис. 115.

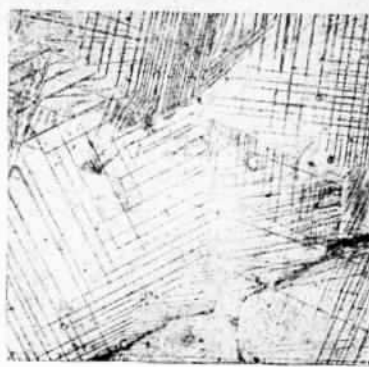


Рис. 116.

Таблица 58

№ образцов	Содержание		№ рис.	Термическая обработка	Описание микроструктуры
	Mn %	Al %			
13	—	10,28	107	Литой	Кристаллы твердого раствора α и эвтектионд ($\alpha + \delta$)
			108	Закалка 900°	Кристаллы α и мартенситообразный эвтектионд
			109	Литой	Кристаллы α и эвтектионд ($\alpha + \delta$)
			110	Закалка 700°	Кристаллы α и мартенситообразный эвтектионд ($\alpha + \delta$)
1	0,73	10,63	111	Закалка 900°	Крупные зерна распавшегося твердого раствора мартенситообразного сложения
			112	Закалка 900°, отпуск 700°	Кристаллы α и эвтектионд Общее строение более мелкое, чем у литого сплава
20	6,7	11,30	113	Литой	Зерна эвтектионда по границам распавшегося твердого раствора
			114	Закалка 900°, отпуск 700°	То же
17	9,05	10,81	115	Литой	Твердый раствор в стадии распада
			116	Закалка 700°	Твердый раствор с двойниками
			117	Закалка 900°, отпуск 700°	По границам зерен твердого раствора появляется составляющая, входящая в состав эвтектионда; сплав магнитен

Из цифр табл. 59 следует, что присутствие железа почти не оказывает влияния на положение критических точек алюминиевой бронзы. Для сплавов, содержащих свыше 15% Fe, на кривых охлаждения отмечается слабый перегиб кривой при температуре 1250—1152°, связанный с выделением большого количества железной составляющей. Результаты изучения

микроструктуры этих образцов приводятся в табл. 60 и на рис. 118, 119 (травление шлифов производилось 10% раствором персульфата аммония, микрофотографии сняты при увеличении 145).

Таблица 59

№ образцов	Содержание		П о с т а н о в к а			
	Al %	Fe %	Застывание °С		Превращение в твердом состоянии °С	
			начало	конец	начало	конец
6	9,74	1,83	1046,8	1034,8	520	—
7	9,59	4,58	1049,8	1022,6	535	—
8	8,70	8,25	1052,8	1028,7	535	—
9	9,12	10,62	1059,5	1033,5	530	—
10	9,82	14,74	1064,9	1052,8	512,4	453,5
19	12,91	17,03	1083	1060	436	—
12	8,51	8,25	1039	1019	—	—

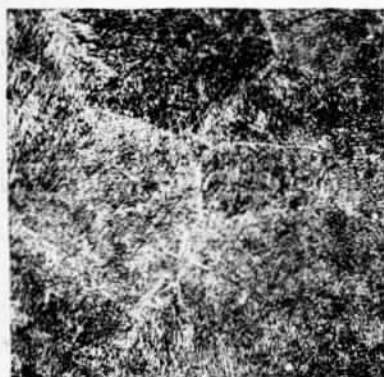


Рис. 117.

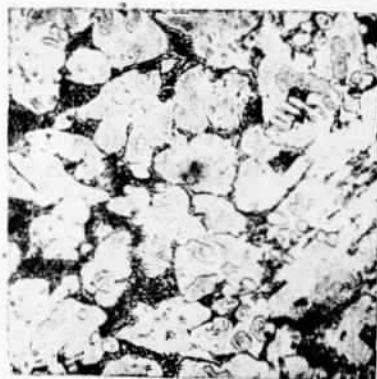


Рис. 118.



Рис. 119.

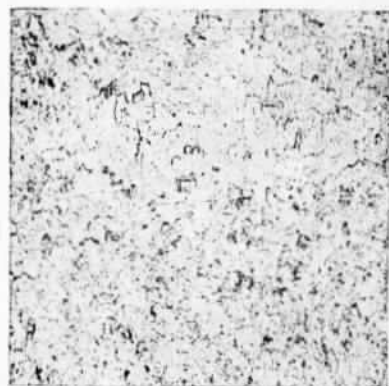


Рис. 120.

№ образ- цов	Содержание		№ рис.	Термическая обработка	Описание микроструктуры
	Fe %	Al %			
6	1,83	9,79	118	Литой	Структура алюминиевой бронзы с вы- делениями железной составляющей Эвтектоид ($\alpha + \delta$) и кристаллы желез- ной составляющей
19	17,03	12,91	119	Литой	

Термическая обработка (закалка при разных температурах и отпуск) не изменяет вида включений железа, влияя лишь на форму выделений эвтектоида. Образцы, содержащие железо, слабо магнитны, и при травлении шлифов персульфатом аммония выделения железа окрашиваются в голубой цвет.

Результаты исследований микроструктуры алюминиевых бронз, легированных хромом, приводятся в табл. 61 и на рис. 120—124.



Рис. 121.

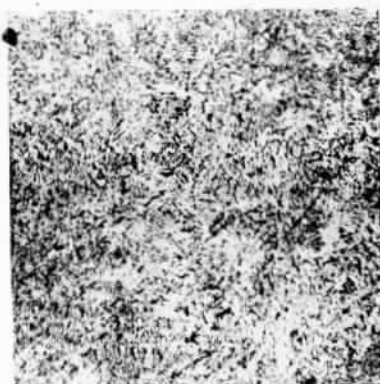


Рис. 122.

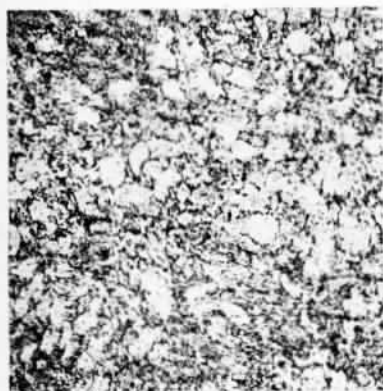


Рис. 123.

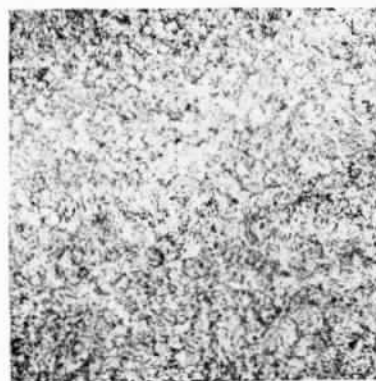


Рис. 124.

Содержание С %	№ рис.	Термическая обработка	Описание микроструктуры
0,5	120	Закалка 900°, отпуск 700° (кованый)	Зерна твердого раствора, подвергшегося механическому воздействию
0,62	121	Литой	Кристаллы твердого раствора, очень мелкие по сравнению с кристаллами твердого раствора α простых алюминиевых бронз. Эвтектид ($\alpha + \delta$); точечные выделения хромовой составляющей
0,62	122	Закалка 900°, отпуск 700°	Мелкозернистая структура; выделения твердого раствора α и эвтектид ($\alpha + \delta$)
0,8	123	Закалка 900°, отпуск 700°	Зерна твердого раствора и эвтектид ($\alpha + \delta$) и выделения хромовой составляющей
2,66	124	Закалка 900°, отпуск 700°	На обычном фоне α -твердого раствора присутствует составляющая в виде мелких голубоватых включений

Прибавка хрома способствует образованию чрезвычайно мелкозернистой структуры, причем наиболее мелкое зерно получается при содержании хрома до 0,7%, а затем замечается увеличение размеров их, но все же, по сравнению с нелегированными алюминиевыми бронзами, структура остается мелкозернистой. В образце, содержащем около 1% Cr, было отмечено образование двойников.

В. Хромоникелевые и хромомарганцевые стали

Чисто хромистые стали, которые, в пределах содержания хрома от 12% до 16%, могут быть отнесены к нержавеющей сталям, обнаруживают недостаточную стойкость в фосфорной кислоте, а сталь, содержащая 31,63% Cr, 0,60% С и 2,45% Si, устойчива при температуре кипения в 60% H_3PO_4 . Полную устойчивость показывают хромоникелевые стали, но и то только до температуры 75°. Содержание никеля и хрома может быть ниже, чем в стали V2A. При одновременном присутствии хрома, никеля и некоторого количества углерода образуется чрезвычайно устойчивый твердый раствор.

Таблица 62

Обозначение стали	Предел пропорциональности kg/mm^2	Временное сопротивление kg/mm^2	Удлинение %	Сжатие поперечного сечения, %	Твердость по Бринеллю	Состав				Термическая обработка
						С %	Cr %	Ni %	Si %	
A	19,1	38,9	70,0	72,6	137	0,1	15,2	11,4	0,25	Закалка при 1000°
B	16,4	58,9	57,0	51,0	163	0,1	15,0	9,0	1,34	
C	18,8	45,7	64,0	67,8	163	0,21	15,4	10,3	0,36	
D	27,0	53,0	59,0	51,4	185	0,24	20,2	8,4	0,26	

Введение хрома обеспечивает хорошие защитные свойства поверхностной пленки. Механические свойства у этого класса сталей высокие. При достаточном содержании хрома и никеля эти стали дают аустенитовую структуру. Механические свойства их приведены в табл. 62.

Сталь типа V2A с несколько меньшим чем 8,4% содержанием никеля (Ni = 5,42%, Cr = 17,8%) в закаленном состоянии дает следующие механические свойства: временное сопротивление 62,2 кг/мм², предел пропорциональности 23,3 кг/мм², твердость по Бринеллю 144. Не останавливаясь подробно на технологических свойствах этих сталей, которые хорошо известны,¹ приводим имеющиеся литературные данные о хромомарганцевых нержавеющих сталях, одна из которых (Mn = 11,5%, Cr = 16,43%) показывает в наших опытах хорошую устойчивость в кипящей 60% фосфорной кислоте. Марганец, подобно никелю, хотя в несколько более слабой степени, влияет на образование аустенита.

Изучением свойств хромомарганцевых сталей занимался Ф. Бекет,² который пришел к следующим выводам. Стали с низким содержанием углерода—ниже 0,10%—и с содержанием хрома свыше 17% получаются не чисто аустенитовые, а частью ферритовые, частью аустенитовые. Если увеличить содержание углерода до 0,20—0,25%, то получим при содержании марганца не ниже 7% чисто аустенитовую структуру, причем на вопрос, содержатся ли в этой стали карбиды, автор не дает ответа. По данным Бекета хромомарганцевые стали обнаруживают хорошую коррозионную стойкость в азотной кислоте и в атмосфере, а также против серных соединений. Бекет также находит, что закалка в воде при температуре 1100—1150° значительно повышает коррозионную стойкость этих сталей. В табл. 63 даны изменения механических свойств в хромомарганцевых сталях с изменением содержания марганца и углерода.

Таблица 63

Содержание				Предел пропорциональности кг/мм ²	Временное сопротивление кг/мм ²	Относительное удлинение %	Проба по Эриксону	Твердость по Бринеллю
C %	Si %	Mn %	Cr %					
0,06	0,52	6,48	17,47	33	70,4	26	9,1	163
0,07	0,05	10,48	17,55	32	65,8	40	10,1	149
0,05	0,27	16,53	17,88	39	67,5	50	10,3	173
0,22	0,41	7,62	16,93	33	85,6	21	10,4	207
0,25	0,29	13,64	19,13	33	92,7	47	10,0	166
0,26	0,25	20,25	18,08	33	67,6	50	10,4	170

Увеличение содержания марганца не влияет практически на предел пропорциональности и на пробу по Эриксону, относительное удлинение повышается, временное сопротивление мало изменяется, снижаясь лишь при содержании 20,25% Mn и 0,26% C. Увеличение содержания углерода

¹ E. Hondremont, St. u. Eis., 44, 1930.

² Americ. Iron a. Steel Inst., 1930; реферат Iron Age 125, № 20, 1930.

не изменяет предела пропорциональности и относительного удлинения, но повышает твердость по Бринеллю и временное сопротивление. Хромомарганцевая сталь (12% Мп, 18% Cr) была предложена в Институте металлов инж. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултиным. Стали аналогичного состава были испытаны в азотной и уксусной кислотах и хлористом натрии.

Сталь состава Мп = 11,59%, Cr = 16,43%, оказавшаяся наиболее устойчивой в фосфорной кислоте до концентрации 60%, показала также хорошую устойчивость в указанных выше средах. Механические свой-

ства этой стали: временное сопротивление 82,0 кг/мм², предел пропорциональности 43,4 кг/мм², относительное удлинение 19,4% и твердость по Бринеллю 243. Термическая обработка: закалка в воде при 1150°. По структуре указанная сталь представляет собой аустенит с незначительными включениями карбидов (рис. 125, увеличение 330).

Хромомарганцевая сталь с 0,5% Мо (образец № 158) показывает пониженную коррозионную стойкость, точно так же и хромомарганцевая сталь с содержанием 2,08% Си. Плохую устойчивость показывают и стали с меньшим чем 11,54% содержанием марганца (например сталь № 143 — Мп = 6,6%, при



Рис. 125.

том же содержании хрома, имеющая тоже аустенитовую структуру). Из этого следует, что стойкость стали № 83 объясняется не только защитными свойствами хрома, но также и присутствием определенного количества марганца, который способствует образованию аустенита, достаточно стойкого в фосфорной кислоте. Но при 130° в 85% фосфорной кислоте хромомарганцевая сталь является уже неустойчивой. Достаточно устойчивой можно признать в 85% кислоте при 130° высокохромистую сталь (сплав № 90), но технологические свойства этой стали не были изучены в настоящей работе. Необходимо более детальное изучение стойкости этого сплава в 85% фосфорной кислоте при температуре кипения, а также технической кислоте и изучение его технологических свойств.

ГЛАВА VI ■

СТАЛЬ, ВЫСОКОЛЕГИРОВАННАЯ АЛЮМИНИЕМ

О. И. Вер, В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултин

В зависимости от характера требований, предъявляемых к сплавам, сопротивляющимся действию высоких температур, можно говорить о жаропрочных сплавах, сохраняющих относительно высокие механические свойства при значительных нагревах, или о сплавах огнестойких, удовлетворительно сопротивляющихся окислению при высоких температурах. Установившаяся техническая терминология обычно оперирует с одним наимено-

ванием «жароупорный» сплав, которое объединяет в себе и так сказать обезличивает оба понятия—огнестойкость и жаропрочность.

В табл. 64 дан перечень применяющихся в промышленности жароупорных сталей, составленный по «Справочнику физических, химических и технологических величин».¹

В табл. 65 приведен список жароупорных сталей, составленный по американским данным. Здесь указаны рабочие температуры для различных

Таблица 64

Промышленное наименование сплава	С о с т а в								
	C %	Fe %	Cr %	Ni %	Si %	Mn %	Cu %	Mo %	Co %
Армстронг	0,5	—	12	—	5	—	—	—	—
Аскокой	—	—	14	—	—	—	—	—	—
Сплав Бекета	1,53	—	25—30	—	3	—	—	—	—
Дюралой	—	—	25—30	—	0,6	0,5	—	—	—
Фарит С-5	—	—	25	—	—	—	—	—	—
Фарит № 1	—	—	17	35	—	—	—	—	—
Огнеупорный сплав	0,2	—	14	9,7	0,2	0,8	—	—	—
Металл Гейнса	—	70—75	20—30	—	—	—	—	—	5—25
Жароупорная сталь	0,5	70	15	—	0,5	0,5	—	—	14
Лудлум	0,4	—	13—17	—	1	—	—	1	—
Неокисляющаяся	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сталь	1,1	62	25	—	0,95	10	—	—	—
Сильхром	0,4	—	3—8	—	3,5	—	—	—	—
Тико	—	67	—	30	—	1,1	1,1	—	—
Апекс Fe—Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Резисталь № 1172	0,15	—	5,5	22	—	1,25	—	—	—
Калит А	0,8	—	15	35	—	—	—	—	—
Циклон № 17	0,45	—	7,5	20	1,0	0,75	—	—	—
Сплав Гопкинсона	—	75	—	24,5	—	—	—	—	—
Крупнин	—	—	28	—	—	—	—	—	—
Никролой II	—	50	7	40	—	3	—	—	—
Феникс	—	75	25	—	—	—	—	—	—
Сильхром	0,14	64	8,2	28	8,1	0,8	—	—	—
Весталин	—	—	28	—	—	—	—	—	—
Сплав Борхерса	—	60	36	—	—	—	—	4	—
Калит 13	1,5	—	18	6	—	—	—	—	—
Хромель Д	—	66	8	26	—	—	—	—	—
Хромель № 502	—	55	20	25	—	—	—	—	—
Комет	—	70	2,2	30	—	0,8	0,4	—	—

сред, а также области применения отдельных сортов стали. Буква а в таблице указывает, что сталь не может быть безусловно рекомендована для службы в данных условиях, и в каждом отдельном случае требуется соответствующая консультация фирмы, изготавливающей эту сталь.

¹ Акц. О-во «Советская Энциклопедия», т. 2, Москва 1928.

Промышленные наименования сплавов	О с т а в							Воздух °C	Окислительные топочные газы °C
	C %	Si %	Cr %	Ni %	Mn %	Mo %	Cu %		
Reinatal № 7 ¹	до 0,20	1,5	25	17,5	—	—	—	1095—1130	1095—1150
„ № 4 ²	0,20	2,5	17	25,0	—	—	—	1035	1035
Allegreny Metal ³	0,20	0,50	18	8,5	0,50	—	—	925	925
Ascoloy 44 ⁴	0,20	0,50	25	17,5	1,12	—	—	1150	„
„ 55 ⁵	0,25	0,60	28	—	1,00	—	—	1175	„
„ 66 ⁶	0,12	0,43	18,5	—	0,40	—	—	900	900
Stainless N ⁷	0,15	0,35	18,0	9,0	—	—	—	900	900
„ U ⁸	0,15	0,35	19,0	9,0	—	1,50	1,50	900	900
Uniloy 3935	0,25	0,25	28,5	—	0,40	—	—	1150	—
„ 1809	0,10	0,25	17,0	—	0,40	—	—	900	—
„ Special 21—22	0,18	1,05	21,5	11,5	0,70	—	—	1150	—
„ „ 18—8	0,05	0,38	18,5	8,5	0,50	—	—	925	—
Enduro KA2	0,15	0,75	18,0	8,5	0,50	—	—	925	925
№ 1100 Alloy ⁹	0,65	1,85	22,0	23,0	0,50	—	—	1150	1150
Galite A	—	—	15,0	35,0	—	—	—	1095	1095
„ B	—	—	20,0	8,0	—	—	—	980	980
„ N ¹⁰	—	—	18,0	65,0	—	—	—	1095	1095
Duraloy A ¹¹	—	—	28,5	—	—	—	—	1150	1150
„ N	—	—	22,5	11,00	—	—	—	1150	1150
Thermaloy A и B ¹²	0,4—0,8	1,0	17,0	40,0	1,0	—	—	1095	—
„ C и D ¹³	0,4—0,5	0,4	27,5	2,5	0,5	—	—	1095	—
Q Alloy grade K1 ¹⁴	0,50	1,75	20,00	67,0	1,32	—	—	1205	1205
Xite ¹⁵	0,50	2,0	18,00	38,0	1,12	—	—	1010	1010
Firearmor ¹⁶	0,50	1,0	20,0	60,0	1,75	—	—	1095—1260	1095—1260
Fabrite № 1 ¹⁷	—	—	15,0	35,0	—	—	—	1095	1095
„ CS ¹⁸	—	—	25,0	—	—	—	—	925	925
Swaetaloy 17	—	—	18,0	8,0	—	—	—	925	925
„ 18	—	—	10,0	22,0	—	—	—	980	980
„ 19	—	—	28,0	—	—	—	—	1095	1095
„ 20	—	—	18,0	26,0	—	—	—	1095	1095
„ 21	—	—	15,0	65,0	—	—	—	1150	1150
„ 22	—	—	28,0	10,0	—	—	—	1205	1205

Примечания: ¹ Части печей, реторты, аппаратура для гидрогенизации сухой перегонки угля. — ² Ящики лифтовой промышленности. — ³ Турбинные лопатки, клапаны и т. д. — ⁴ Части печей, работающих. — ⁵ Аппаратура для молочного, бумажного и химических производств. — ⁶ Аппараты и другие детали печей, работающие при высокой температуре. — ⁷ Части печей и аппаратов, клапаны. — ⁸ Части печей, аппараты для цементации (сухой и жидкой), части (особенно при совместном действии SO₂ и высокой температуры). — ⁹ Цементационные печи, аппараты для отжига и цементации, соляные и силикатные ванны. — ¹⁰ Ящики для работы в атмосфере сернистого газа при высокой температуре.

Таблица 65

Восстано- вительные точечные газы °C	CO °C	CO ₂ °C	Углеродо- роды °C	H ₂ S °C	SO ₂ °C	SO ₃ °C	Оксиды азота °C	H ₂ , N ₂ и NH ₃ °C	Плаз- менный одной натур °C	Плаз- менный хлориды °C
1095—1150	1095—1150	1095—1150	1095—1150	1095—1150	180	—	—	540	—	—
1095	1095	1095	1095	—	—	—	—	1035	—	—
а	а	а	а	а	а	—	а	а	а	—
а	а	а	а	а	а	—	а	а	а	—
а	а	а	а	а	а	—	а	а	а	—
а	а	а	а	а	а	—	а	а	а	—
990	1205	980	815	—	—	—	815	—	—	—
990	1205	980	815	—	—	—	815	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
925	760	925	870	—	—	—	925	—	—	—
1095	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1095	1095	1095	1095	—	—	—	—	—	—	—
990	990	990	990	—	—	—	—	—	—	—
1095	1095	1095	1095	—	—	—	—	—	—	—
—	990	1150	990	1150	1150	1150	—	1150	—	—
—	990	1150	990	—	—	—	—	1150	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1205	1205	1205	1205	—	—	—	—	1095	1010	1010
1010	1010	1010	1010	—	—	—	—	1010	900	900
1095—1290	1095—1290	1095—1290	1095—1290	—	—	—	—	—	—	—
1095	955	955	—	—	—	—	—	—	—	955
—	—	—	—	925	925	925	—	—	—	—
925	925	925	925	925	925	925	925	925	925	—
990	990	990	990	990	990	990	990	990	990	—
1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035	1035	—
1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	1095	—
1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	—
1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	1205	—

для цементации, болты, цепи и рамки для нагревательных печей.—¹ Части автомобилей, оборудование для тапшиса при высокой температуре.—² Сталь особенно рекомендуется как стойкая против действия азотной ратуры для бумажного и химического производства.—³ Колосники, реторты, направляющие и цепи, а также тула для термической обработки, особенно связанной с внезапными изменениями температуры.—⁴ Части комбайнов, трубы для термопар.—⁵ Ящики для обжиге, сварочные ванны, мешалки, трубы для термопар линки и части, работающие при температуре до 1200°.—⁶ Части печей, горшки, цепи, реторты.—⁷ Части цементации, части печей, клапаны, работающие при высокой температуре.—⁸ Особенно рекомендуется для

Наименование стали	С о с т а в				Температура, до которой сталь стойка против окисления °C	Температура, до которой сталь сохраняет достаточные механические свойства °C	В каком виде сталь применяется	Области применения
	C %	Cr %	Ni %	Si %				
Высокохромистая твердая	1,0—1,2	10—12	—	—	850	700	Кованые изделия, кованые и катаные бруски	Машиностроение, клапана двигателей
Устойчивая	0,15	25—30	—	—	1250	850	Литые и кованые изделия	Химические печи, печная арматура, машиностроение, отжигательные ящики, тигли
Силикохромовая	0,4—0,6	3,5—9,0	—	3,5—4	1000	750	Литые и кованые изделия	Печная арматура, клапана, тигли, ящики
Хромоникелевая (V2A)	0,15	18—20	8—10	—	1000	800	Катаные бруски, ленты, листы, штампованные изделия, трубы, проволока	Печная арматура, тигли, муфты, реторты и др.
(Ni—Cr) 25	0,15	25	25	—	1000	900—950	Литые, катаные бруски, проволока, штампованные изделия	Тигли, муфелы, реторты, проволочка, отжигательные ящики, трубочная аппаратура, трубки пирометров
Силикохромоникелевая	0,4—0,6	10—20	25	3—4	1300	900	Катаные и кованые бруски, кованые детали машин	Клапана, детали машин

Г. В. Акимов¹ дает сортамент жароупорных сталей, приводимый нами в табл. 66.

Из рассмотрения приведенных таблиц видно, что огнестойкость, т. е. сопротивление окислению при высоких температурах, почти во всех случаях достигается введением в сталь значительных количеств хрома. Добавка никеля повышает жаропрочность, однако некоторые авторы (Френч,² Гатфильд,³ Кайзер⁴) указывают на понижение огнестойкости сталей, содержащих никель, в присутствии сернистого газа. Согласно исследованиям Гатфильда и Френча вредное влияние SO₂ сильнее всего сказывается при 800° и почти совершенно исчезает при 1000°.

ОГНЕСТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЕВОЙ СТАЛИ

Гауптман⁵ в своей работе приводит результаты испытаний влияния алюминия на огнестойкость стали, близко подходящие к результатам, полученным нами. Он наблюдал при 5—6% Al в железе быстрое уменьшение окисляемости, а при 10% Al—констатировал полную огнестойкость.

Лоунсберри и Брилер⁶ исследовали хромоалюминиевую сталь. Полученные ими результаты приведены в табл. 67.

Таблица 67

С о с т а в			Температура появления окалины °C
Al %	Cr %	Si %	
2,12—4,20	—	до 1,0	786
2,47—3,90	7,9—8,7	—	845
5,98	12,76	—	1 000

Изменение содержания углерода от 0,07% до 1% и марганца от 0,28% до 0,45% не оказывает влияния на температуру появления окалины. Влияние других элементов на огнестойкость хромоалюминиевой стали приведено в табл. 68.

Относительно влияния никеля авторами найдено следующее соотношение. Если:

$$\frac{\% \text{ Ni}}{\% \text{ Al} + \% \text{ Si} + \% \text{ Cr}} < 0,2,$$

¹ Г. В. Акимов, Нержавеющие стали и их применение, «Коррозия металлов», Труды Института прикладной минералогии, Москва 1931.

² Н. Y. French, Металлы для службы при высоких температурах, Chemical Metallurgical Engineering 33, 591 — 596, 1926.

³ N. H. Hatfield, Жаростойкие стали, Journ. Iron Steel Inst., ч. I, 115, 483, 1927.

⁴ J. E. Kaiser, Transaction of the Faraday Society 19 (1), 184, 1923.

⁵ A. Hauptmann, Жароупорность алюминиевой и алитированной стали, St. u. Eis. 3, 65, 1931.

⁶ Lounsberry и Bruler, Исследование хромоалюминиевой стали, Trans. Amer. Soc. for Steel Treating 15, 733, 1929.

Таблица 68

Элемент	Содержание	Влияние на огнестойкость
Mn	0,9—2,54	Ухудшает
V	2,13	Не влияет
W	4,91	Улучшает
Mo	1,00	Улучшает
Co	2,93	Не влияет
Cu	1,26	Не влияет

то никель понижает жароупорность хромоалюминиевой стали. Если же это отношение больше 0,2, то никель действует благоприятно.

Для выяснения влияния алюминия на химическую стойкость и в частности на огнестойкость железа были проведены 10 плавов в криптольной печи. Вес плавки — около 1 кг. Исходным материалом, подвергавшимся легированию, служило мягкое железо (подковные гвозди). Нужно отметить, что равномерное распределение алюминия в железе достигается с некоторым трудом и требует тщательного вымешивания жидкого металла, а также выдержки в тигле. Сталь со значительным содержанием алюминия густа, и литейные качества ее хуже, чем у обычных сортов стали. Понижение жидкотекучести в данном случае, несомненно, в значительной степени зависит от пленки окиси алюминия, образующейся на поверхности металла. Возможно, что, покрывая металл соответствующим шлаком, удастся несколько повысить жидкотекучесть, а также понизить угар алюминия.

Разливка металла производилась в стальные изложницы диаметром 14 мм, а затем слитки проковывались в штампах на диаметр 8 мм. Несмотря на большую хрупкость алюминиевой стали в холодном состоянии, горячая проковка ее не вызвала особых затруднений. При специальной пробе на ковкость сталь, содержащая ~10% Al, выдержала осадку за 1 удар с 14 мм до 3 мм, не обнаруживая пороков.

Из прокованных прутков вытягивались цилиндрики ($d = 6$ мм, $h = 12$ мм), поверхность которых обрабатывалась наждачной бумагой № 00.

Анализ плавов приведен в табл. 69.

Таблица 69

№ плавов	Al %	C %	Si %	Mn %	P %	S %
114	—	0,15	0,38	0,46	0,007	0,063
58	0,72	0,25	0,38	0,56	0,040	0,039
59	1,24	0,29	0,43	0,58	0,042	0,040
60	2,19	0,16	0,33	0,58	0,038	0,037
63	2,50	0,20	0,34	0,48	0,036	0,038
64	3,39	0,19	0,49	0,41	0,039	0,040
65	4,36	0,19	0,47	0,46	0,051	0,034
66	8,50	0,13	0,50	0,60	0,023	0,035
76	11,06	0,27	0,38	0,63	0,021	0,061
77	14,64	0,25	0,30	0,61	0,016	0,045

Плавка № 114 (нелегированная) служила эталоном. Для исследования огнестойкости образцы сажались в печь на шамотовых, обожженных до постоянного веса лодочках. Испытание производилось в печи на фарфоровом поддоне (неглазурованная поверхность). Вся серия образцов испытывалась одновременно, но по одному образцу от плавки, после чего испытание повторялось с дублетами. Отверстия в крышках обеспечивали свободное протекание воздуха в печи. Режим испытания был следующий: образцы помещались в нагретую печь на 2 часа, вынимались, охлаждались

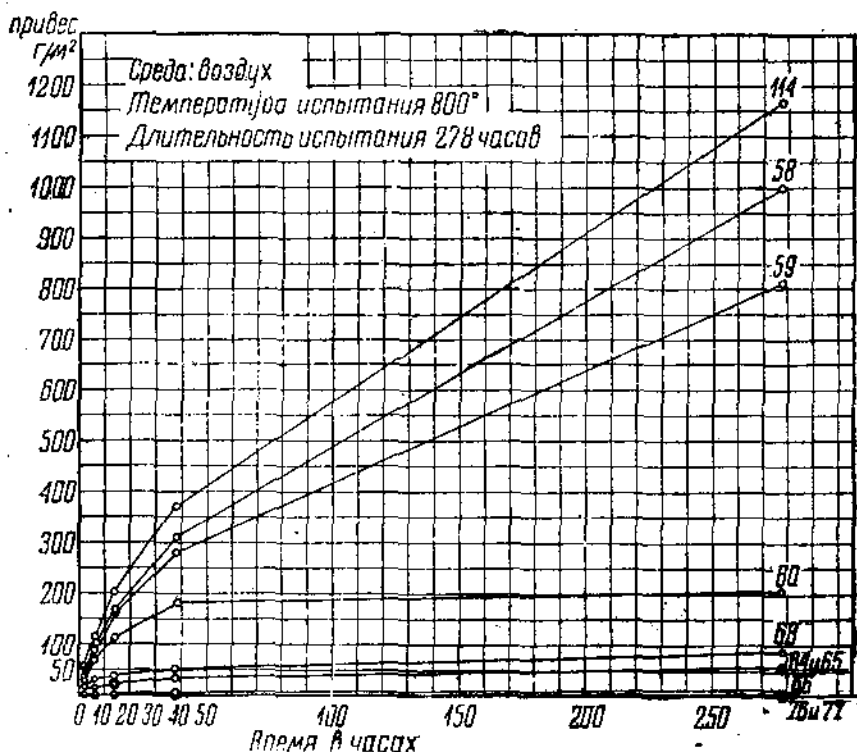


Рис. 126.

в эксикаторе и взвешивались; затем снова помещались в печь на 4 часа, охлаждались, взвешивались и т. д. Общая длительность испытания при 800° — 278 час., при 1100° — 158 час.

Результаты испытаний представлены на рис. 126 и 127 и в табл. 70.

Результаты испытания при 1100° требуют некоторого пояснения. Величина привеса у образцов № 77 и 65 изменяется несколько скачкообразно, а кроме того кривые переплетаются. Эти обстоятельства находят объяснение в условиях эксперимента. Горячая (1100°) лодочка с образцом извлекалась непосредственно на воздух. Такой резкий температурный переход конечно мог вызвать открашивание небольших, незаметных кусочков шамота и окалины с поверхности образца. При небольшом изменении веса эти открашивания могли уже ясно отклонить результат испытания в сторону уменьшения веса.

Пересечение некоторых кривых между собой в начале испытательного периода могло обусловиться образованием трещины в окалине на некоторых образцах, что облегчило доступ кислорода и тем самым ускорило окисление металла. Что касается пересечений в середине испытательного срока и распределения конечных точек не в ожидаемом (по анализу) порядке, то это объясняется прогоранием металла насквозь, т. е. превращением его нацело в окалину до конца испытания.

Изложенные обстоятельства показывают, что наиболее четкой оценкой огнестойкости могут быть данные потерь веса у образцов после удаления окалины, так как эти данные будут менее зависеть от отдельных случайностей эксперимента.

Осадка образцов под молотком, очистка окалины и последующее взвешивание их дали результаты, представленные в последних столбцах табл. 70 и на рис. 128 и 129.

Совокупность приведенных данных показывает, что огнестойкость стали, содержащей 10 — 15% Al, весьма высока (плавки № 76 и 77).

В табл. 71 приведены литературные данные относительно стойкости различных жароупорных сталей в воздухе. К сожалению имеющиеся данные недостаточно полны, и не все графы таблицы удалось заполнить.

Пересчитывая соответственно результаты наших испытаний, получаем привес для стали с 11,06% Al (плавка № 76) при 1100° — 0,158 г/м² в час, а для стали с 14,64% Al (плавка № 77) — 0,0266 г/м² в час, т. е. меньше, чем у стали Анка. Хромоникелевая и хромистая стали обладают высокой стойкостью до 900°, после чего наблюдается резкое повышение окисляемости (см. данные Г а т ф и л ь д а).

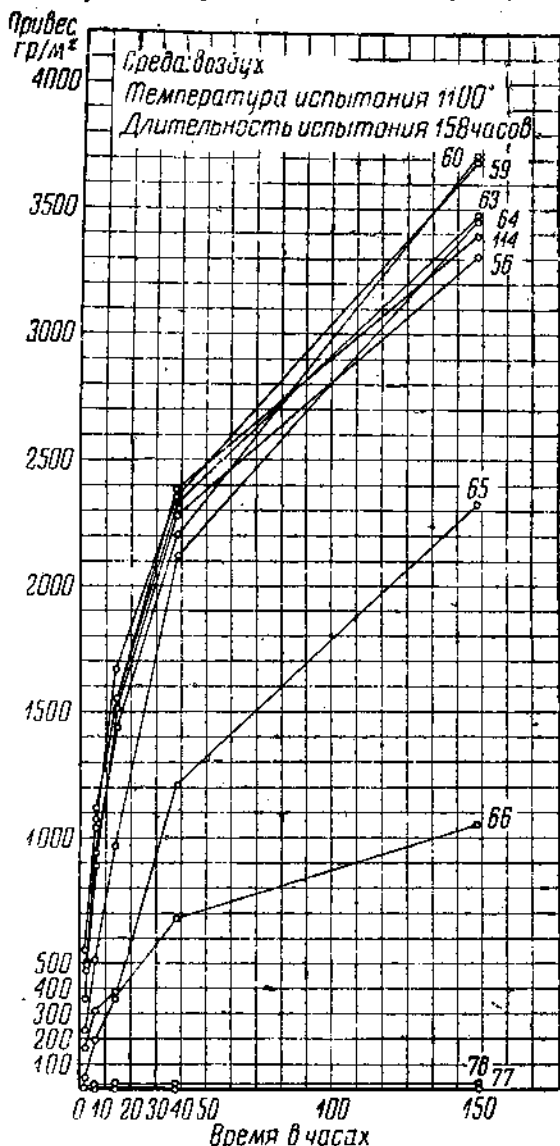


Рис. 127.

Удельные веса газов

Элемент	Кислород				Водяной пар				CO ₂				O ₂				Смесь газов	Топочные газы
	700°	800°	900°	1000°	700°	800°	900°	1000°	700°	800°	900°	1000°	700°	800°	900°	1000°		
Чистое железо	22,2	24,8	51,9	59,0	25,9	35,3	—	74,5	24,4	30,1	47,2	71,2	—	31,8	—	—	47,5	39,5
Хром	0,195	0,405	0,92	2,62	0,021	0,152	0,487	0,878	0,113	0,14	0,555	1,28	—	0,103	—	—	0,854	0,417
Никель	0,398	0,48	1,18	4,05	0,14	0,177	0,576	1,83	0,163	0,364	1,48	1,90	—	158	1,35	1,49	2,17	7,01
Кобальт	1,56	1,82	39,8	49,8	0,337	0,343	10,8	30,7	1,12	2,28	18,5	6,28	—	43,0	34,9	1,08	—	—
Медь	5,00	7,95	19,3	—	1,95	5,80	6,4	—	2,72	4,12	5,10	—	—	0,051	68,0	120,0	—	—
Вольфрам	19,30	115	Полное окисление в H ₂ O ₂	—	0,865	7,40	74,5	—	5,8	8,45	5,81	—	—	30,8	12,1	—	—	—

N₂ 67,7%
 CO₂ 5,10%
 SO₂ 0,009%
 H₂O 21,10%
 CO 5,10%

Печные газы 67,7%
 Спектральный газ 72,95%
 * Окисел образуются, но не учитываются.

Испытание огнестойкости нами было произведено в атмосфере воздуха. В табл. 72 приведены данные Гатфильда¹ о влиянии различных газовых сред на огнестойкость металлов.

На чистое железо при высоких температурах водяной пар, углекислый газ и сернистый газ действуют сильнее, чем чистый кислород. На никель чрезвычайно сильное влияние оказывает SO₂, в особенности при 800°. На хром сильнее всего действует кислород. Топочные газы влияют на железо и хром меньше, чем кислород, и только никель дает обратную картину.

Поскольку топочные газы не оказывают специфически вредного влияния на окисляемость железа, постольку мы ограничились испытанием алюминиевой стали в атмосфере воздуха. Особо вредного влияния сернистого газа на пленку окиси алюминия ожидать не приходится, так как алитированная поверхность при испытании в SO₂ (300°) оказывается весьма стойкой.

Все приведенные литературные данные о стойкости разных огнеупорных сталей еще не дают возможности провести строгого сравнения между стойкостью алюминиевой стали и теми сортами, которые уже получили то или иное промышленное распространение, ибо условия испытания в работах разных исследователей были неодинаковы.

Чтобы можно было та-

¹ N. H. Hatfield, Жаростойкие стали, Journ. Iron Steel Inst., ч. 11, 117, 573, 1928.

кое сравнение осуществить, нами были испытаны одновременно алюминиевые стали и некоторые сорта жароупорных сталей, выпускаемых фирмой Крупп. Испытание производилось в атмосфере воздуха при 1100°. Образцы помещались в холодную печь, температура поднималась до 1100° и выдерживалась на этой высоте 4—5 час.

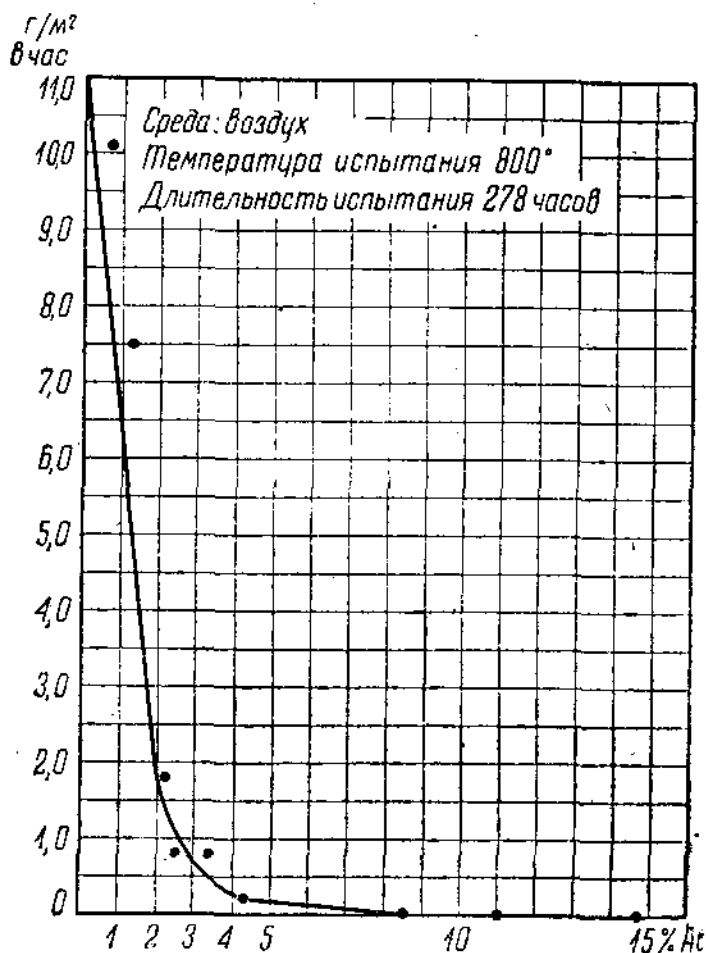


Рис. 128.

ежесуточно, после чего образцы остывали вместе с печью. На следующие сутки испытание продолжалось. Общая длительность испытания — 42 часа при 1100°. Кроме алюминиевой стали испытывалась хромистая сталь, соответствующая крупновской марке FF 30, и хромоникелевая сталь, соответствующая марке NCT3. Обе эти стали были изготовлены в Институте металлов в криптольной печи. Далее были испытаны образцы жароупорных сталей, полученных от Круппа (марки NCT6, FF 30, NCT3 и FF 18). Результаты испытания представлены в табл. 73, где окисляемость стали плавки № 77 принята за единицу.

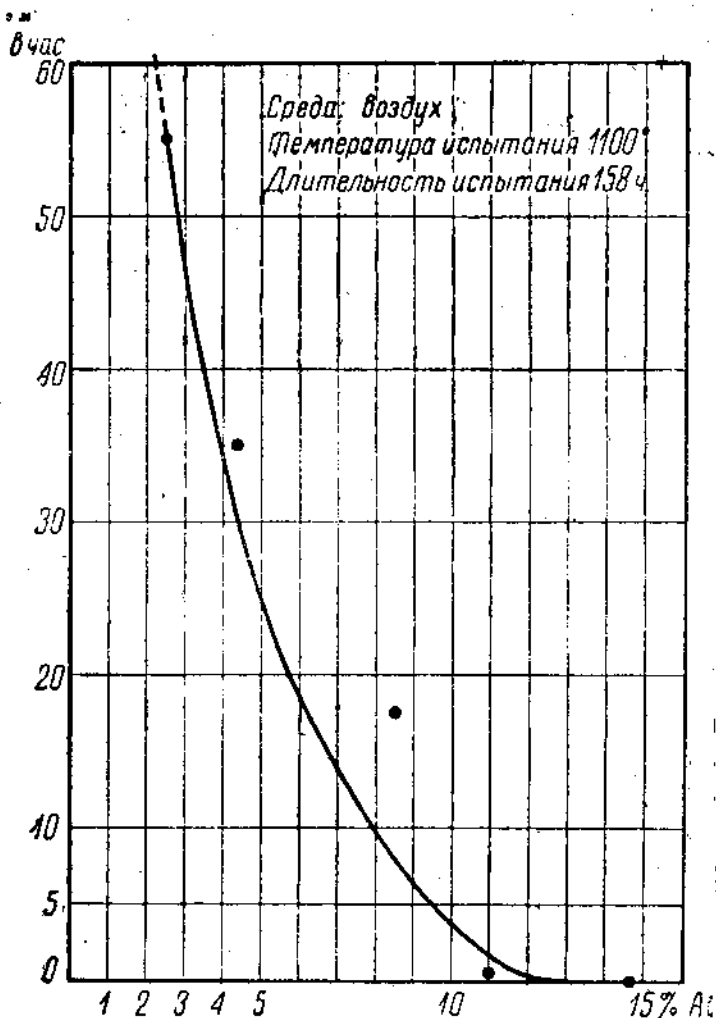


Рис. 129.

Таблица 73

№ плавки или марка стали	Al %	Окисле- мость	Примечание
77	14,64	1,0	Плавки, изготовлен- ные в Институте металлов
78	11,06	1,0	
162	12,00	1,0	
FF 30	—	4,5	
NCT 3	—	4,8	Образцы, изготовлен- ные фирмой Крупп
FF 18	—	3,9	
FF 30	—	4,2	
NCT 3	—	3,9	
NCT 6	—	4,8	

Рассматривая приведенные данные, мы видим, что сталь, легированная алюминием, обнаруживает стойкость, заметно превышающую стойкость высокохромистых и высокохромоникелевых сталей таких распространенных марок, как FF и НСТ.

Так как огнестойкость алюминиевой стали обуславливается несомненно наличием защитной пленки окиси алюминия, то возможно было ожидать от этого сплава ухудшения его цементуемости, особенно принимая во внимание понижение растворимости углерода в присутствии алюминия. Поставленный с этой целью специальный опыт подтвердил это предположение. Образцы были в общем железном чехле (труба) посажены в смесь 30% калцинированной соды и 70% древесного угля и выдержаны в течение 24 час. при температуре 1000°.

Последующее изучение микроструктуры показало, что сталь № 114 процементовалась на глубину около 1,5 мм, причем во внешней зоне науглероживание дошло до заэвтектоидного состава. Глубина проникновения углерода в легированных сталях постепенно падала по мере возрастания содержания алюминия. В последних плавках (№ 76 и 77) никаких следов цементации обнаружить не удалось.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Испытанию подвергались такие же образцы, как и для испытания огнестойкости. Перед испытанием они обезжиривались промыванием в эфире и взвешивались; по окончании испытания и удалении продуктов коррозии—взвешивались снова. Результат испытания выражался в виде потери веса в граммах на 1 м² поверхности в 1 час или за все время испытания.

Химическая стойкость алюминиевой стали изучалась в следующих средах: в азотной, уксусной и лимонной кислотах, в смеси лимонной кислоты с раствором хлористого натрия, в расплавленной сере, а также в «разъедающей» атмосфере. Выбор названных сред для испытания обуславливался теми предположениями, которые можно было сделать относительно химической стойкости алюминиевой стали.

Защищающее действие алюминия безусловно нужно отнести за счет образования на поверхности металла сплошной и достаточно плотной пленки окиси алюминия. Поэтому можно было ожидать, что в окисляющих средах, таких как азотная кислота, алюминиевая сталь обнаружит повышенную стойкость. С другой стороны факт широкого применения алюминия для изготовления хозяйственной посуды заставил нас испытать стойкость сталей в разбавленной уксусной и лимонной кислотах, как входящих в состав многих пищевых веществ, а также в смеси лимонной кислоты и хлористого натрия. Определение кислотности кислых щей, а также содержания в них хлористого натрия, проведенное в Институте металлов Е. И. Дыроном, дало возможность синтетически составить раствор, концентрация разъедающих веществ в котором соответствует кислым щам. В таком растворе была также испытана алюминиевая сталь (0,2% лимонной кислоты и 1,1% хлористого натрия). Наконец было произведено испытание в 3% растворе хлористого натрия.

Во всех названных средах образцы подвешивались на конском волосе в стаканы емкостью 600 см³, в которые наливалось 400 см³ раствора. Искусственная аэрация и перемешивание не производились.

Высокая огнестойкость алюминиевой стали в связи с весьма затрудненной цементуемостью дает основания предполагать возможность применения ее для изготовления реторт для производства сероуглерода. Однако в этом случае требуется устойчивость стали по отношению к расплавленной сере. Поэтому было поставлено соответствующее испытание с алюминиевой сталью. Образцы помещались в фарфоровый тигель с расплавленной серой (температура около 300°). Ежедневно утром сера доводилась до этой температуры и так выдерживалась до конца рабочего дня (около 7 час. ежедневно). Испытание было окончено после выдержки образцов в расплавленной сере в общей сложности 240 час.

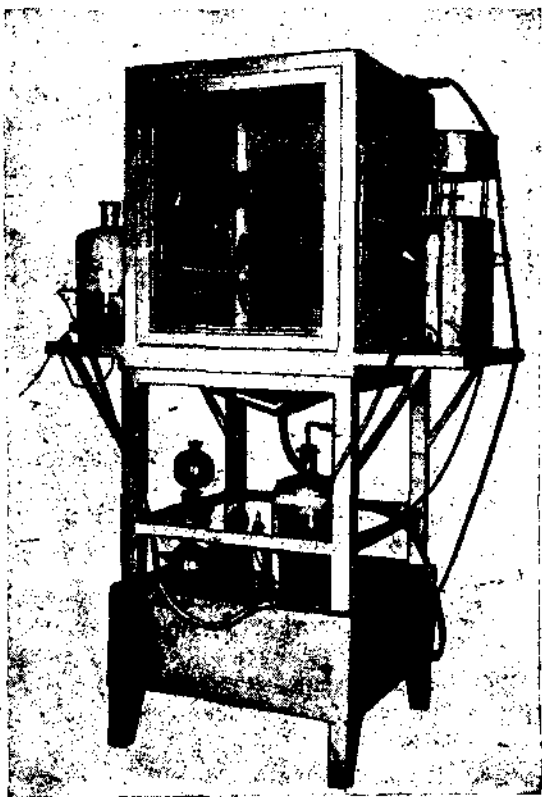


Рис. 130.

Испытание стойкости против действия атмосферы производилось в специальном приборе (рис. 130). Гросбек и Тукер,¹ исследуя стойкость оцинкованного железа, в целях ускорения опыта, подвергали его действию «сильно разъедающей атмосферы», состоящей из воздуха с добавкой 5% CO_2 и 1% SO_2 , в течение 5 час. После этого образцы в течение 1 часа обрызгивались водой и затем 18 час. сохли. Затем такой же «цикл» воспроизводился снова и т. д. При этом авторами было замечено, что характер коррозии в такой

газовой смеси весьма близок характеру коррозии в естественной атмосфере, но процессы разьедания протекают значительно скорее, что дает возможность сократить срок испытания.

Предварительные опыты, поставленные нами в газовой смеси указанного состава, показали, что в этих условиях коррозия происходит слишком быстро, и есть основания опасаться, что небольшая разница в стойкости сравниваемых металлов не будет обнаружена. Поэтому мы уменьшили концентрацию CO_2 и SO_2 в приборе и остановились на следующем составе: $\text{CO}_2 = 0,5\%$ и $\text{SO}_2 = 0,1\%$; остальное воздух. Присутствие CO_2 и SO_2 до известной степени имитирует атмосферу промышленных городов, процессы коррозии в которой происходят очень интенсивно.

¹ Groesbek и Tucker, St. u. Eis. 49, 474, 1929, реферат.

Испытуемые образцы подвешивались на конском волосе к горизонтально укрепленной стеклянной палочке в верхней части стеклянной камеры (рис. 130). Затем в камере сжигалось отweighенное количество серы, дающее нужную концентрацию SO_2 . Чтобы возместить убыль кислорода воздуха, пошедшего на образование SO_2 , в камеру вводилось/соответствующее количество кислорода из газгольдера, и таким же способом добавлялся углекислый газ. Вслед за этим газы в камере перемешивались, для чего на короткий срок включался мотор, вращающий внутри камеры вентиляторную крыльчатку. В этой атмосфере образцы находились в течение 4 час., а затем пускался дождь, который шел 1 час. Для создания дождя в верхней части камеры (выше подвешенных образцов) имеется горизонтально расположенная водопроводная трубка с тремя рядами мелких отверстий. Трубка связана резиновым шлангом с водопроводным краном. Внизу камеры находится слив.

После дождя в камере создавалось вентилятором движение воздуха в течение 1 часа. Наконец камера открывалась, и образцы высыхали. На следующие сутки весь цикл снова повторялся и т. д. Всего было проделано 26 циклов.

По окончании испытания ржавчина, покрывающая образцы, удалялась промыванием в растворе лимоннокислого аммония, после чего образцы взвешивались, и определялась потеря их веса, отнесенная к 1 м^2 .

Ф р и т ц¹ указывает на благоприятное действие прогрева до 200° на стойкость нержавеющей хромоникелевой стали. По его мнению такой прогрев способствует гомогенизации пленки окислов хрома, что делает ее химически значительно более прочной.

Поскольку на поверхности железоалюминиевых сплавов образуется пленка окислов алюминия, постольку естественно было предположить, что предварительный прогрев образцов может оказать благоприятное действие и повысить химическую стойкость. Испытание в азотной кислоте и в разъедающей атмосфере и было предпринято с образцами непрогретыми и прогретыми в течение 2 час. Температура прогрева была выбрана между 250° и 280° .

На рис. 131 представлены результаты испытания непрокаленных образцов в 20% азотной кислоте. Две точки, лежащие на одной абсциссе, соответствуют двум параллельным испытаниям.

Как видно из диаграммы, поведение алюминиевой стали в 20% азотной кислоте достаточно капризно. Точки, выражающие результаты двух параллельных испытаний, редко ложатся близко друг к другу. Мы здесь наблюдаем тот «разброс» точек, который характерен для неустойчивого поведения металла в той или иной разъедающей среде. Влияние алюминия выражено здесь недостаточно ясно, так что провести какую-либо кривую, которая выражала бы закономерность между содержанием алюминия и химической стойкостью сплава, весьма трудно. Однако все же здесь можно констатировать некоторое снижение разъедаемости стали по мере увеличения содержания алюминия (пунктирная линия). Цифры потерь веса в азотной кислоте весьма велики и во всех случаях лежат выше $1000 \text{ г}/\text{м}^2$ в час.

¹ I. Fritz, О стойкости нержавеющей стали против разбавленной серной кислоты, Krupp'sche Monatshefte, ноябрь 1931.

Результаты испытаний в 20% азотной кислоте образцов, предварительно прокаленных при 250—280°, даны на рис. 132. Прежде всего мы замечаем, что прокаливание способствовало стабилизации результатов испытания. Здесь парные точки ложатся ближе друг к другу, и влияние алюминия сказывается более ясно, чем в предыдущем случае. Любопытно, что цифры потерь для стали нелегированной и для сталей, содержащих относительно мало алюминия, лежат выше, чем в случае непрокаленных образцов. Стойкость же стали с содержанием ~ 15% Al, определенная на прокаленных образцах, несколько выше, чем у непрокаленных. Но по абсолютной величине цифры потерь и в этом случае очень велики. Неблагоприятное действие прокаливания низколегированной

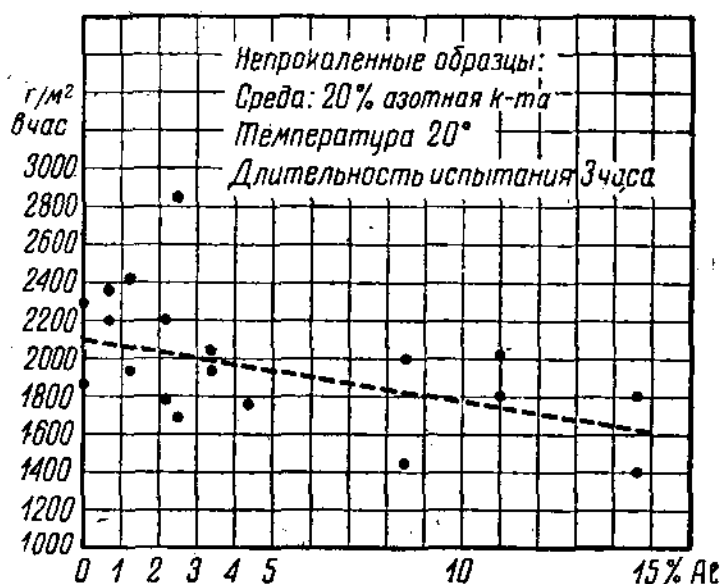


Рис. 131.

алюминиевой стали может быть объяснено образованием несплошного слоя (сетки) окислов, что, нарушая однородность реагирующей поверхности металла, ускоряет процесс разъедания. Если сравнивать сталь нелегированную со сталью, содержащей ~ 15% Al, то можно сказать, что последняя примерно в 2 раза более стойка в азотной кислоте, чем первая.

Влияние алюминия на стойкость стали в 4% уксусной кислоте дано на рис. 133. Здесь мы замечаем ясно выраженное неблагоприятное влияние алюминия, с прибавкой которого стойкость стали сильно падает. При содержании 15% Al разъедаемость стали в 12 раз больше, чем нелегированной. Потери веса в уксусной кислоте конечно много ниже, чем в азотной.

На стойкость в 4% лимонной кислоте прибавка алюминия вообще говоря оказывает весьма вредное влияние (рис. 134).

Начиная с 8% Al, разъедаемость быстро возрастает и при 15% в 6 раз превосходит разъедаемость нелегированной стали (сплошная линия на диаграмме). Но в интервале от 1% до 4% Al точки ложатся так,

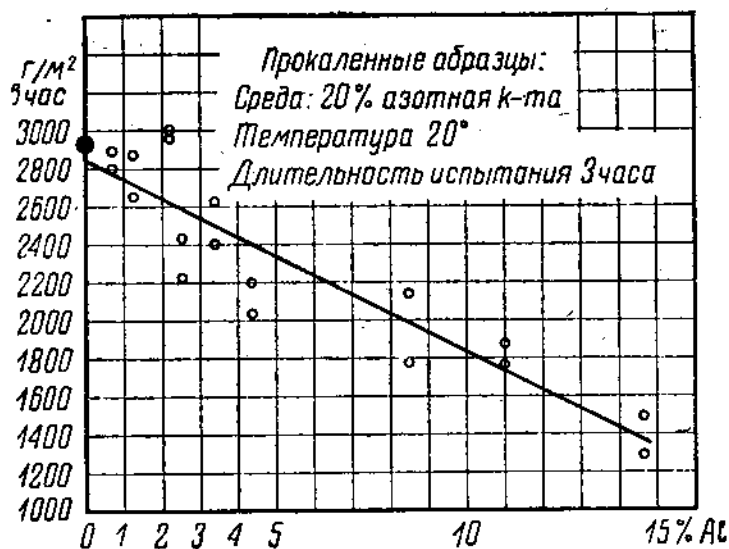


Рис. 132.

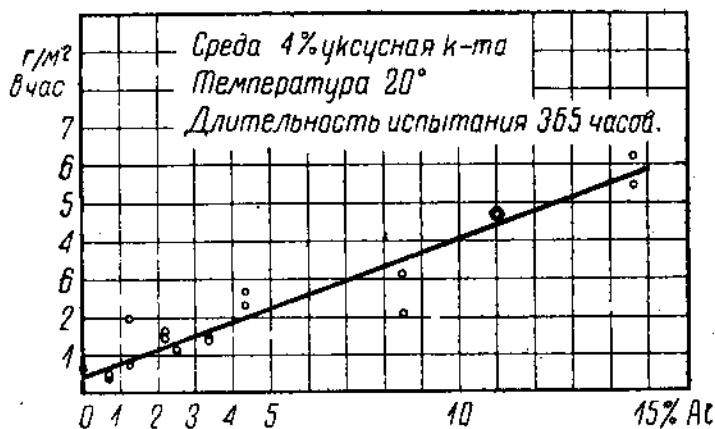


Рис. 133.

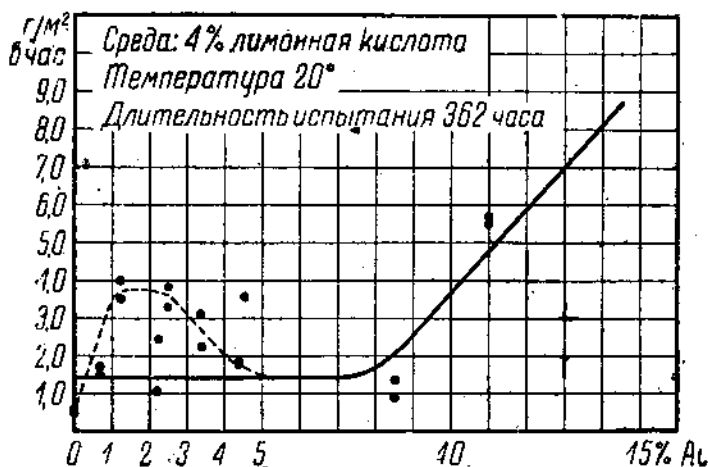


Рис. 134.

что указывают на существование какого-то довольно ясно выраженного максимума разбитаемости, которому весьма трудно дать теоретическое

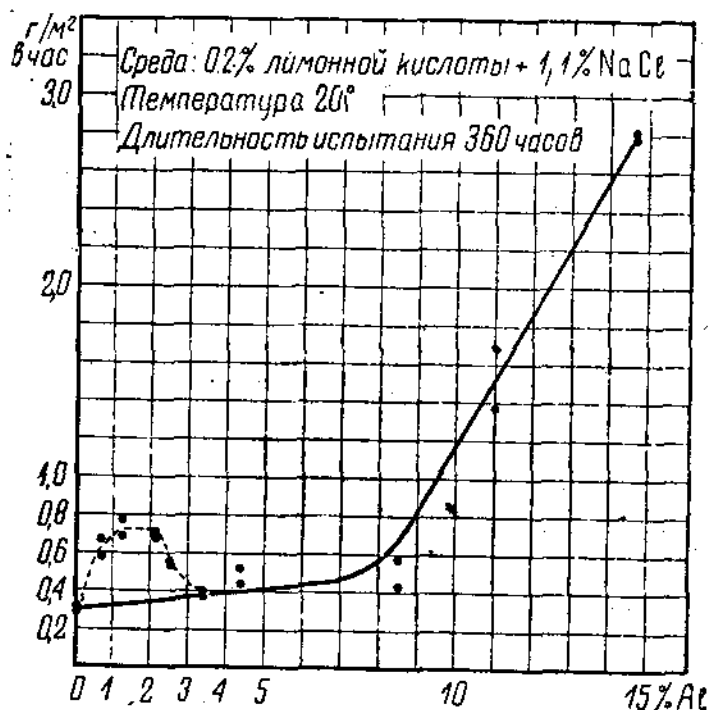


Рис. 135.

объяснение (пунктирная линия на кривой). Отнести этот результат за счет случайной неоднородности металла вряд ли возможно, ибо он про-

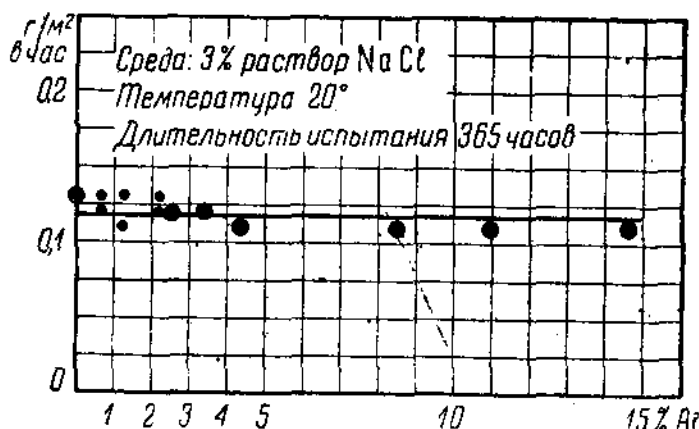


Рис. 136.

является еще раз и в более четкой форме при испытании в смеси 0,2% лимонной кислоты и 1,1% хлористого натрия (рис. 135). Здесь, как и

в предыдущем случае, мы можем отметить пагубное влияние алюминия на химическую стойкость, особенно начиная с 8% Al. Сталь, содержащая 15% Al, примерно в 9,5 раза менее стойка, чем нелегированная.

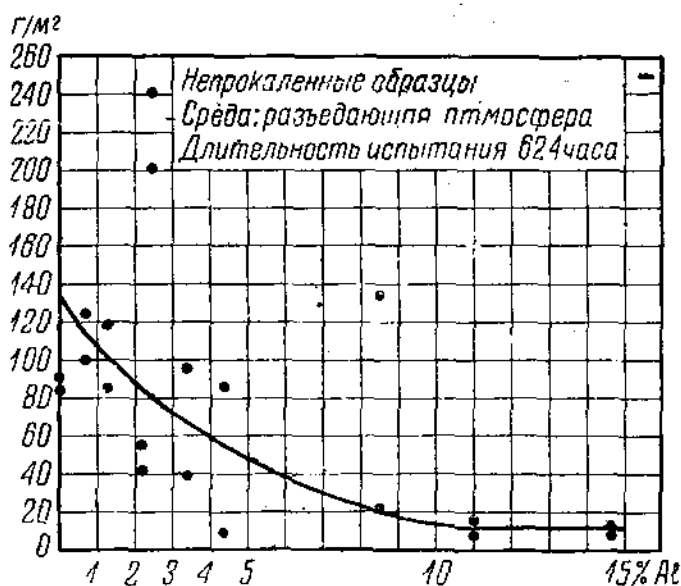


Рис. 137.

На коррозию в 3% растворе хлористого натрия прибавка алюминия не оказывает никакого влияния (рис. 136).



Рис. 138.

Из приведенных результатов испытаний мы можем сделать вывод, что алюминиевая сталь оказывается непригодной для изготовления хозяйственной посуды, ибо стойкость ее в уксусной и лимонной кислотах,

а также в смеси лимонной кислоты и хлористого натрия значительно ниже, чем у нелегированной малоуглеродистой стали.

На рис. 137 даны результаты испытания непрокаленных образцов в разъедающей атмосфере. Здесь по оси ординат отложена потеря веса в граммах на 1 м^2 за 624 часа (весь срок испытания—26 суточных циклов). В этом случае, как и при испытании в азотной кислоте, мы наблюдаем довольно большой «разброс» точек и не всегда близкое совпадение результатов параллельных испытаний. Действие алюминия сказывается вполне заметно, причем уже $\sim 10\%$ Al понижают коррозию стали в 12—14 раз.

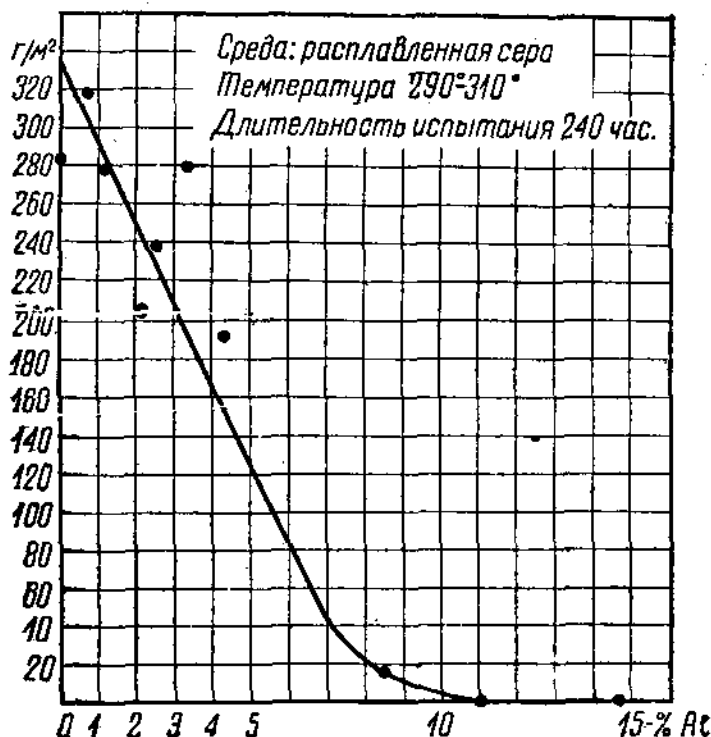


Рис. 139.

Более согласованно ложатся точки, выражающие результаты испытания в атмосфере предварительно прокаленных образцов (рис. 138). При этом потери нелегированной и относительно низко легированных сталей меньше, чем в предыдущем случае. Стойкость стали, содержащей 8—10% Al, примерно в 10 раз выше, чем у нелегированной. Несмотря на такое большое увеличение атмосферной стойкости, алюминиевая сталь ни в коем случае не может быть названа «нержавеющей». Ржавчина появляется на высоколегированных образцах уже во время первых 2—3 циклов, а иногда и раньше. Но разрушение под влиянием ржавления происходит медленнее, чем это свойственно обычной мягкой стали.

Результаты испытания в расплавленной сере представлены на рис. 139.

Внешний вид всех образцов после испытания оказался вполне удовлетворительным, но цвет низколегированного и нелегированного был

Таблица 24

№ плавки	Содержание Al %	Потеря веса g/m^2 час										Потеря веса g/m^2 за все время испытания			
		Азотная кислота 20%		Уксусная кислота 4% Длит. исп. 365 ч.	Лимонная кис- лота 4% Длит. исп. 362 ч.	Лимонная кислота 0,2% + NaCl 1,1% Длит. исп. 368 ч.	Раствор NaCl 3% Длит. исп. 365 ч.	Разъед. атмосфера		Расплавлен- ная сера Температура 300° Длит. исп. 240 ч.					
		Непро- гретые Длит. исп. 3 ч.	Про- гретые Длит. исп. 3 ч.					Непро- гретые Длит. исп. 624 ч.	Про- гретые Длит. исп. 624 ч.						
114	—	2294 1867	2934 2940	0,64 0,69	0,52 0,47	0,31 0,30	0,13 0,13	89,9 84,3	72,8 86,4	}	283				
58	0,72	2357 2200	2799 2886	0,48 0,41	1,70 1,49	0,58 0,67	0,13 0,12	124,3 100,0	49,9 48,7	}	318				
59	1,24	2425 1931	2872 2648	1,95 0,74	3,55 3,96	0,78 0,69	0,13 0,11	118,9 84,4	41,0 37,4	}	278				
60	2,19	1784 2203	2662 3001	1,46 1,63	1,06 2,44	0,71 0,68	0,12 0,13	55,7 41,8	34,0 31,8	}	204				
63	2,50	1687 2852	2212 2427	1,12 1,17	3,86 3,28	0,55 0,54	0,12 0,12	241,4 210,1	32,7 28,8	}	237				
64	3,39	2042 1928	2621 2398	1,38 1,43	2,24 3,10	0,37 0,40	0,12 0,12	95,3 38,7	26,9 20,1	}	279				
65	4,36	1756 1774	2030 2160	2,27 2,64	1,87 1,80	0,42 0,52	0,11 0,11	85,5 7,9	20,0 16,9	}	192				
66	8,50	1454 2000	1784 2140	3,12 2,07	0,92 1,34	0,58 0,43	0,11 0,11	133,7 21,3	12,7 5,7	}	16,00				
76	11,06	1800 2020	1870 1761	4,72 4,73	5,51 5,89	1,68 1,39	0,11 0,11	16,3 7,8	7,1 6,3	}	0,000				
77	14,64	1396 1812	1280 1490	6,20 5,45	8,46 8,88	2,77 2,80	0,11 0,11	12,3 8,5	12,7 5,6	}	0,000				

золотисто-зеленый. При осадке образцов ручным молотком с некоторых отваливалась корка пиритообразного хрупкого вещества. Края этих образцов под слоем оказались несколько закругленными. Такой толстый пиритообразный слой наблюдался у нелегированного образца и у образцов, содержащих до 4,36% Al. При содержании 8,5% Al слой тонкий и трудно отделим. При содержании же 11,06% и 14,64% Al вообще никакого отделимого слоя не наблюдается, хотя образцы и покрыты чрезвычайно тонким матовосерым налетом. Края этих образцов острые.

Как видно из рис. 139, образцы, содержащие свыше 10% Al, в расплавленной сере при 300° не дают потери веса, которую могли бы отметить аналитические весы.

Последнее испытание дает основания предполагать, что алюминиевая сталь окажется материалом, подходящим для изготовления реторт для производства сероуглерода. Правда материал этих реторт подвергается действию серы при температуре кипения или даже выше (пары), но по видимому соотношение в стойкости алюминиевой и нелегированной стали останется и в этом случае весьма благоприятным для первой.

В табл. 74 приведены числовые данные всех рассмотренных выше испытаний.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как уже указывалось, к жароупорным сплавам могут предъявляться требования как огнестойкости, так и жаропрочности. Последнее свойство особенно трудно достижимо, и им обладают очень немногие сорта жароупорных сталей. Гатфильд указывает, что для сталей, применяемых в машиностроении, предельное временное сопротивление при 800° должно равняться 11,2—12,8 кг/мм². Хромистые стали, содержащие 14,0—18,0% Cr и 0,07—0,09% C, имеют при 800° временное сопротивление 4,8 кг/мм²; увеличение содержания углерода повышает его до 14,9 кг/мм². Прочность силикохромовой стали, применяемой для клапанов, очень сильно падает при повышении температуры. Применяемая также для клапанов хромокобальтовая сталь, сохраняя достаточно высо-

Таблица 75

Наименование стали	Температура °C	Допускаемое безопасное рабочее напряжение кг/мм ²
Enduro KA2	815	0,525
№ 1100 Alloy	980	1,020
Calite A	1095	0,675
" B	980	1,400
" N	1095	0,800
Fahrte CS	1095	0,105
Allegheny Metal	760	0,158
Ascoloy 44	815	0,455
" 55	815	10,500
" 66	760	0,158
Stainless N	760	1,400

Таблица 76

Наименование стали	Содержание						150°			800°			900°			1000°			Автор
	C %	Cr %	Ni %	Si %	W %	Co %	Временное сопротивление кг/мм²	Удлинение %	Сжатие %	Временное сопротивление кг/мм²	Удлинение %	Сжатие %	Временное сопротивление кг/мм²	Удлинение %	Сжатие %	Временное сопротивление кг/мм²	Удлинение %		
Спленхромопелелая	0,31	17,61	20,24	3,36	—	—	71,59	50,4	48,16	26,94	28,2	70,84	18,5	46,6 (850°)	19,95	—	—	М. В. При- дачева	
Сталь Бл. (хромопелелая)	—	—	—	—	—	—	88,5	—	—	24,5	—	—	19,0	—	—	—	—	С. А. Манн	
Хропелая (термически обра- ботанная)	0,27	13,30	0,42	—	—	—	77,8	28,0	62,5	8,08	45,5	91,5	—	—	—	—	—	—	
Спленхромопелая (термически обработанная)	0,60	8,75	0,23	3,98	—	—	108,0	20,0	49,0	7,50	60,3	97,0	4,52	88,0	97,0	—	—	—	
Хромопелелая с нольфрамом (термически обработанная)	0,40	13,65	10,31	—	3,53	—	101,0	23,5	24,0	27,5	40,0	74,0	19,2	51,0	79,5	9,85	70,0	Гатфилд	
Спленхромопелая для клапанов (отожженная)	0,35	9,45	—	9,27	—	—	112,0	13,0	30,5	9,68	65,5	99,0	—	—	—	—	—	—	
Спленхромопелая для клапанов (отожженная)	0,57	8,5	—	4,07	—	—	109,5	21,0	49,0	6,3	81,6	99,3	—	—	—	—	—	—	
Хромопелелая для клапанов	1,51	13,22	1,08	—	—	5,17	87,5	13,0	16,5	20,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
Хромопелелая (термически обработанная)	0,13	17,88	7,74	—	—	—	78,0	55,0	39,17	11,95	10,4	14,5	—	—	—	—	—	—	

М. В. Придачев, Производство нержавеющей стали на заводе Электросталей и их свойств, «Коррозия металлов», Труды Института прикладной металлургии, Москва 1931.

S. A. Nafin, Journ. Inst. of Aeronautical Engineers 1, 5, 1927.

N. H. Hatfield, Жаростойкие стали, Journ. Iron Steel Inst., ч. II, 117, 578, 1928.

кое временное сопротивление, становится при повышении температуры хрупкой. Относительно хорошие механические свойства обнаруживают хромоникелевые и хромо-никель-вольфрамовые стали. Однако при боль-

шом количестве никеля и малом—хрома прочность сильно падает с повышением температуры. В табл. 75 приведены данные о прочности ряда жароупорных сталей, взятые из американских источников.¹

Состав указанных здесь сталей приведен в табл. 65. Изменения механических свойств различных жароупорных сталей в зависимости от температуры представлены в табл. 76.

Наиболее жароупорными являются силикохромоникелевые, хромоникелевые и хромо-никель-вольфрамовые стали.

Что касается алюминиевой стали, то при комнатной температуре она очень хрупка, но при высокой температуре пластична, однако прочность ее при этом сильно снижается. Механические свойства алюминиевой стали были определены в литом и ковном состоянии. В первом случае отливка была произведена в сухую песчаную форму (вес плавки 2,5 кг). Из литых брусков, диаметром 14 мм, были изготовлены разрывные образцы для пресса Гагарина (диаметр—6 мм, расстояние между головками—36 мм).

Для испытания в кованом состоянии был отлит в стальную изложницу круглый слиток весом 4 кг, диаметром 55 мм, который был прокован

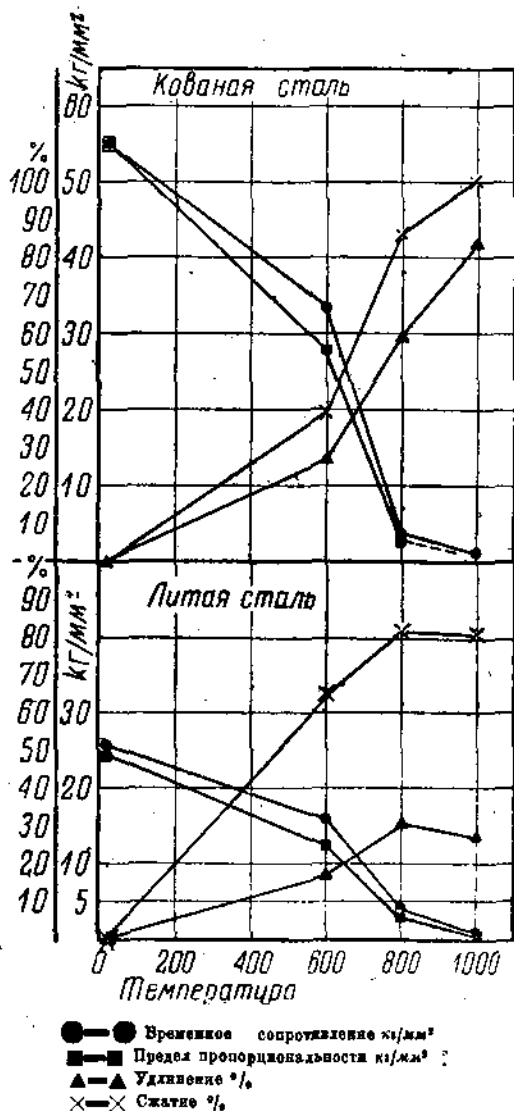


Рис. 140.

в прутки 15 мм. Из прутка были изготовлены разрывные образцы. В обеих плавках содержание алюминия—12%. Испытание производилось при комнатной температуре и при 600°, 800° и 1000°. Результаты сведены в табл. 77 и представлены в виде кривых на рис. 140.

¹ Trans. Amer. Soc. Test. Mater., ч. I, 30, 1930.

Таблица 77
Механические свойства алюминиевой стали при комнатной и повышенных температурах в литом и кованом состоянии

Состояние стали	Температура испытания					
	20°		600°		800°	
	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее
Л и т а в	Предел пропорциональности $кг/мм^2$. . .	22,7 25,8	24,25 10,7 13,9	12,30 2,8 3,2	3,00 0,47 0,80	0,535 0,77 0,77
	Временное сопротивление $кг/мм^2$. . .	22,9 28,4	25,65 15,7 16,2	15,95 4,0 4,2	4,10 24,4 29,0	0,77 26,70 80,80
	Удлинение %	—	—	18,0 15,5	30,27 79,5 82,1	—
	Сжатие %	—	—	64,0 65,5	81,45	—
К о в а н а я	Предел пропорциональности $кг/мм^2$. . .	45,7 64,2	54,95 27,8 28,8	28,30 2,6 *	2,6 —	—
	Временное сопротивление $кг/мм^2$. . .	45,7 64,2	54,95 33,4 38,6	33,50 4,2 3,4	3,80 1,1 0,7	0,90
	Удлинение %	—	—	27,10 61,2 57,5	59,35 80,7 86,2	83,45
	Сжатие %	—	—	39,50 86,2 86,2	86,20 100 100	100,00

* Предел пропорциональности неясно выражен.
* Полное сужение в месте разрыва.

Хрупкость алюминиевой стали при комнатной температуре пови-
димому в значительной степени обуславливается присутствием определен-
ной структурной составляющей, в состав которой входит углерод.
Кроме того здесь может оказать неблагоприятное влияние при-
сутствие окислов алюминия, почти неизбежное в алюминиевой стали,
которые тонкой пленкой обволакивают отдельные кристаллиты, нарушая
связь между ними. Окись алюминия может оказать вредное влияние также
в виде коагулированных шлаковых включений. Однако объяснить хруп-
кость алюминиевой стали только присутствием окислов нельзя, так
как при повышенной температуре эта сталь пластична.

При комнатной температуре сталь, легированная алюминием, имеет
сравнительно невысокие временное сопротивление и предел текучести,
в то время как удлинение ее и сжатие равны нулю. При повышении же
температуры прочность сильно падает, а пластичность возрастает, что
также не совсем желательно. Вообще же можно сказать, что алюминиевая
сталь ведет себя при повышенной температуре, как простая углероди-
стая (для последней при 900° имеем: временное сопротивление 3,2 кг/мм²,
удлинение 75%, сжатие 98%).

Согласно проведенным испытаниям алюминиевая сталь может рас-
сматриваться лишь как огнестойкая, но отнюдь не как жаропрочная.

АЛЮМИНИЙ В ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВАХ

Для определения причин, вызывающих хрупкость алюминиевой
стали при комнатной температуре, нами была исследована микрострук-
тура алюминиевой стали состава, приведенного в табл. 69.

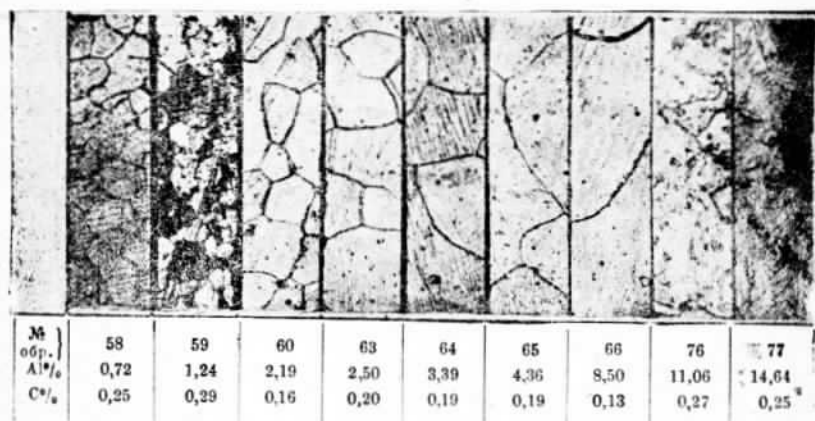


Рис. 141.

На рис. 141 представлена микроструктура кованных брусков, отож-
женных в течение 3 час. при 1000°. При содержании алюминия от 0,72%
до 8,5% влияние его сказывается только в укрупнении зерна, причем
рост зерна возрастает с увеличением содержания алюминия.

В образце № 76, содержащем 11,01% Al, появляется новая составля-
ющая, расположенная как по границам зерен, так и в середине их (рис. 142).

При травлении кипящим раствором пикрата натрия эта составляющая окрашивается в темный цвет.

После термической обработки ковального образца, заключавшейся в отжиге при 1000° (выдержка 3 часа) и последующей закалке в воде при 1100° , наблюдается переход α -железа в δ и коагулирование составляющей в крупные белые участки, расположенные по границам зерен (рис. 143).

Все шлифы протравлены 4% спиртовым раствором азотной кислоты.

Для выяснения природы новой составляющей нами были отлиты образцы с различным содержанием углерода и алю-

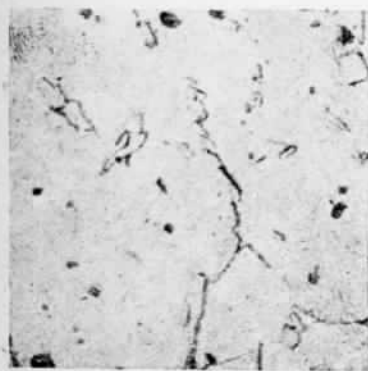


Рис. 142.

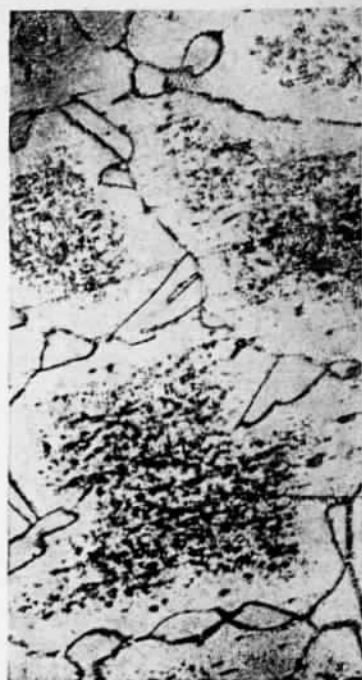


Рис. 143.

миния и изучена их микроструктура в различных состояниях. Микрофотографии приведены на рис. 144—160 и описание их в табл. 78.

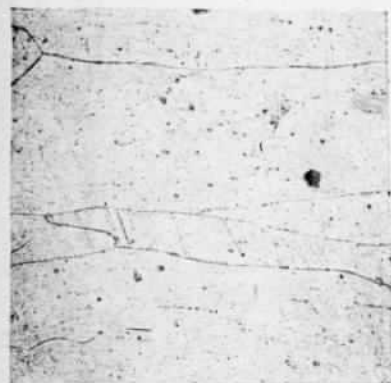


Рис. 144.

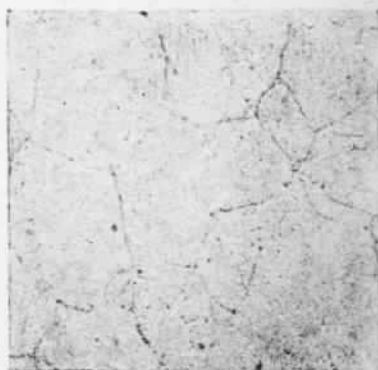


Рис. 145.

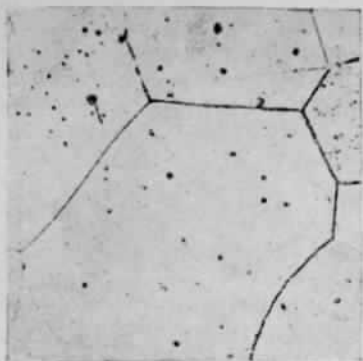


Рис. 146.

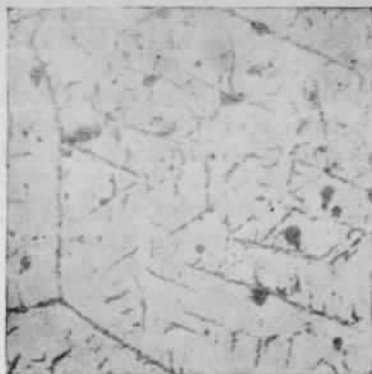


Рис. 147.



Рис. 148.

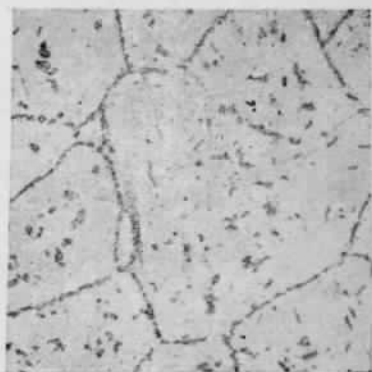


Рис. 149.

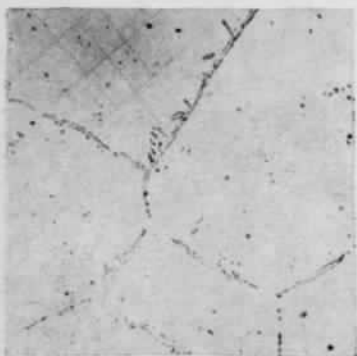


Рис. 150.

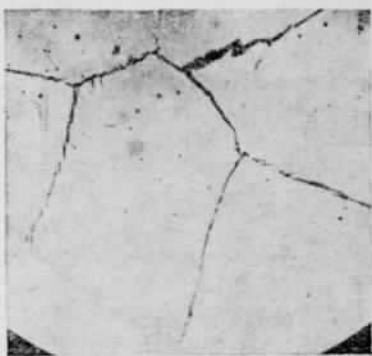


Рис. 151.

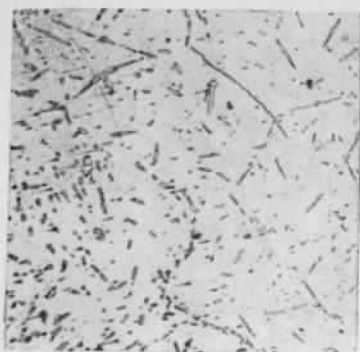


Рис. 152.

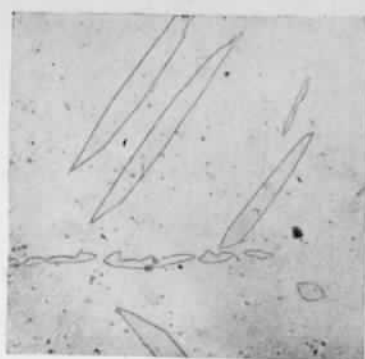


Рис. 153.

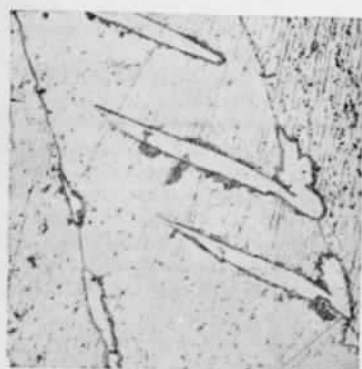


Рис. 154.



Рис. 155.

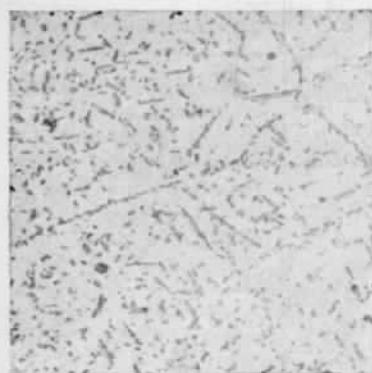


Рис. 156.



Рис. 157.



Рис. 158.



Рис. 159.

Таблица 78

№ рисунка	Содержание %		Увеличение	Травление шлифа	Состояние образца	Описание микроструктуры
	Al	C				
144	10	0,05	145	HNO ₃	Литой	Крупные кристаллы алюминиевого феррита. Снят край образца, вследствие чего кристаллы расположены радиально
145	10	0,05	145	"	Кованый	То же, что литой. Снята середина образца
146	10	0,05	145	"	Кованый, отожженный	Размер зерна несколько увеличился по сравнению с предыдущим
147	10	0,14	145	"	Литой	По границам зерен и в середине их появилась новая составляющая
148	10	0,14	145	"	Литой, отожженный ¹	Составляющая частично коагулирована и образует сетку по границам зерен
149	10	0,14	145	"	Кованый	То же, что литой до отжига
150	10	0,14	145	"	Кованый, отожженный	То же, что литой отожженный
151	10	0,14	145	Кипящий раствор пикрата натрия	То же	Сетка по границам зерен окрашивается в темный цвет

¹ Отжиг образцов производился при 1000° с выдержкой при данной температуре 3 часа. Охлаждение с печью.

№ рисунка	Содержание %		Увеличение	Травление шлифа	Состояние образца	Описание микроструктуры
	Al	C				
152	15	0,15	145	HNO ₃	Литой	Количество выделений исследуемой составляющей сильно увеличилось по сравнению с образцом, представленным на рис. 147
153	15	0,15	145	.	Литой, отожженный ¹	Слабое травление. Составляющая коагулировала в крупные включения, резко очерченные
154	15	0,15	145	"	Литой, отожженный ¹	Протравлен сильнее, чем предыдущий. Видны границы зерен алюминиевого феррита. Очертания включений составляющей более разведены, чем в слабо протравленном шлифе
155	15	0,15	145	Кипящий пикрат натрия	Литой, отожженный ¹	Составляющая окрашивается в темный цвет
156	15	0,15	145	HNO ₃	Кованный	То же, что литой до отжига
157	15	0,15	145	"	Кованный, отожженный	То же, что литой отожженный
158	10	1,5	145	.	Литой	Две составляющие приблизительно в равных количествах. Одна более блестящая и труднее протравливается, чем другая
159	10	1,5	145	Кипящий пикрат натрия	Литой	Одна из составляющих окрашивается в темный цвет
160	10	1,5	530	HNO ₃	Закаленный при 1300°	Заметно начало растворения светлой составляющей в основной массе

¹ Отжиг образцов производился при 1000° с выдержкой при данной температуре 3 часа. Охлаждение с печью.

Согласно диаграмме состояния системы Fe—Al¹ в интервале от 0% до 30% Al (см. рис. 161) мы имеем твердый раствор алюминия в железе. Область γ замкнута при 1,5% Al, переход α в δ при 10% Al совершается при 725°, при 15% Al—при 600°.

Ввиду отсутствия какого-либо соединения в двойной системе образование составляющей, наблюдаемой нами в стали, содержащей свыше 10% Al, должно быть связано с присутствием в последней углерода.



Рис. 160.

О взаимном поведении этих двух элементов в стали, в областях с малым содержанием углерода, известно очень немного. При насыщении малоуглеродистой стали алюминием в твердом состоянии, наблюдалось отеснение перлита к краю диффузионной зоны.² При закалке стали для азотирования, содержащей около 1% Al, наблюдались мелкие участки алюминиевого феррита на общем мартенситовом фоне. Оба эти факта говорят за то, что растворимость каждого из элементов в железе уменьшается от присутствия другого. Более

исследована область с высоким содержанием углерода. Из работы А. Эвереста,³ почти полностью подтвердившейся более поздней работой О. Кейля и О. Юнгвирста,⁴ следует, что алюминий, подобно кремнию, вызывает графитизацию чугуна, но влияние его не возрастает непрерывно с увеличением содержания, а падает до нуля в интервале от 11% до 18%. Эвтектическая температура при 14% Al повышается с 1145° до 1300°, а затем слегка падает: эвтектическая концентрация снижается на 0,16% С на каждый 1% Al. Точка A_{c1} слегка снижается до 3,5% Al и затем повышается. Интенсивность превращения падает. Авторы наблюдали появление двух новых составляющих: в сплавах с 5—9,5% Al — фаза I, бедная углеродом, однородная, нестойкая против кислот; при 9,6—12% Al — фаза II, совершенно не травящаяся кислотами, по мнению авторов являющаяся железоалюминиевым карбидом.

Е. Зонхен и Е. Пивоварский,⁵ сходясь в остальных своих выводах с предыдущими авторами, несколько иначе объясняют появление этих двух составляющих. При застывании жидкость вокруг первичных кристаллов твердого раствора обогащается алюминием, вследствие его вялой диффузии, до содержания, достаточного для образования химиче-

¹ N. Ageew и Olga Vehr, The Diffusion of Aluminium in to Iron, J. Inst. of Met. 64, 2, 1930.

² О. Вер и Н. Агеев, Алюмирование стали, Труды Института металлов, вып. 7, 1930.

³ A. B. Everest, Влияние алюминия на чугун, Foundry Trade J. 36, 169—173, 1927.

⁴ O. V. Keili и O. Jungwirth, О сплавах железо—алюминий—углерод, Arch. Eisenhüttenw. 4, 221, 1930; 24, 1931.

⁵ Erich Söhnchen и E. Piwowarsky, О влиянии никеля, кремния, алюминия и фосфора на растворимость углерода в жидком и твердом железе, Arch. Eisenhüttenw. 2, 111, август 1931.

ского соединения (авторы не указывают, какого именно). Белая составляющая—фаза I по О. Кейлю и О. Юнгвирсту—при 24-часовом

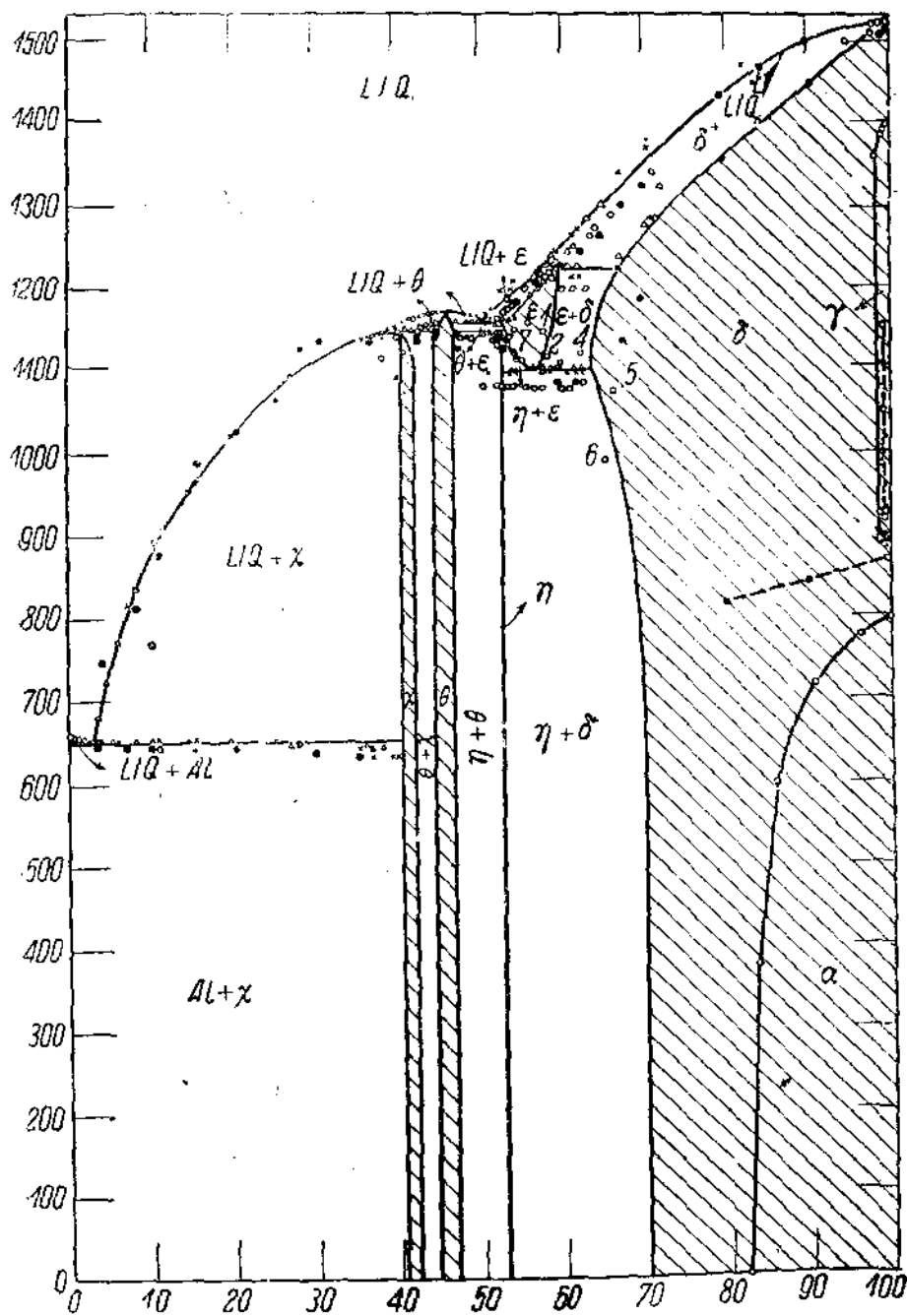


Рис. 161.

нагреве исчезла; взамен ее образовался зернистый цементит, а алюминий нацело растворился в феррите. В сплавах с 11% Al не удалось добиться исчезновения белой составляющей даже при 62-часовом нагреве. Зонен и Пивоварский возражают против признания этой составляющей за карбид, ссылаясь на трудность образования алюминиевого карбида, но такое возражение не может считаться очень веским, так как здесь мы имели бы дело не с алюминиевым карбидом Al_4C_3 , а с карбидом неизвестного нам состава, образовавшегося в специфических условиях.

В результате нашего краткого исследования стали с высоким содержанием алюминия мы однако тоже склонны не считать наблюдаемую нами составляющую за простой карбид алюминия. Количество ее чрезвычайно велико для имеющегося в наличии углерода.

При определении твердости по Мартенсу видно, что составляющая тверже основного фона, но гораздо мягче цементита (табл. 79).

Таблица 79

Испытуемый материал	Ширина черты мм	$1,28 \frac{P}{\lambda^2}$	Примечание
Феррит в стали с 0,2% С . .	0,0200	180	Данные взяты из работы по азотирова- нию стали, проведен- ной Институтом ме- таллов
Цементит	0,0054	2220	
Алюминиевый феррит в стали с 15% Al и 0,24% С	0,0171	220	
Исследуемая составляющая в алюминиевой стали	0,0115	640	

Алюминий в тех количествах, с которыми мы имеем дело в огнестойких сталях, растворяясь в железе, задерживает его в состоянии α или совершенно уничтожает переход в γ -железо, иначе говоря, снижает растворимость углерода в железе.

При застывании жидкость, окружающая кристаллы твердого раствора алюминия в железе, обогащается углеродом до содержания, достаточного для образования какой-то железо-алюминиево-углеродистой составляющей. Выделение ее, возможно, связано с остановкой около 1300° , отмеченной нами при записи кривых плавкости алюминиевой стали на пирометре Курнакова. Как отмечалось выше при определении твердости, составляющая эта хрупкая, и выделение ее по границам зерен и в середине их в значительной мере обуславливает хрупкость алюминиевой стали. Добиться уничтожения ее путем закалки при температурах до 1200° не удалось.

Попытки увеличения области γ -фаза путем легирования никелем и увеличением содержания углерода не привели к положительным результатам, так же как и легирование алюминиевой стали марганцем, кремнием и титаном с целью измельчения зерна. Из работы Л о у н с б е р р и и Б р и л е р а видно, что даже хром не в состоянии измельчить зерно при повышенном содержании алюминия.

¹ P — нагрузка (кг), λ — ширина черты (мм).

ВЫВОДЫ

1. Сталь, содержащая свыше 10% Al, обладает весьма высокой жаростойкостью в атмосфере воздуха до температуры 1100°, превышающей стойкость высоколегированных хромовых и хромоникелевых сталей.

2. Такая алюминиевая сталь проявляет высокую стойкость в отношении действия расплавленной серы (до температуры 300°), а также не подвержена цементации углеродом.

3. Алюминий понижает атмосферную коррозию стали. При содержании 8—10% Al сталь примерно в 10 раз более стойка, чем нелегированная. Благоприятное влияние оказывает предварительное прокаливание при 200°, ведущее очевидно к созданию более однородной и прочной защитной пленки.

4. На коррозию в кислотах добавка алюминия не оказывает благотворного влияния. В азотной кислоте (20%) разъедаемость от прибавки алюминия несколько снижается, однако цифры потерь веса остаются весьма большими. В уксусной кислоте (4%), в лимонной кислоте (4%) и в смеси лимонной кислоты (0,2%) с раствором хлористого натрия (1,1%) алюминий понижает химическую стойкость. На коррозию в 3% растворе хлористого натрия алюминий не оказывает никакого влияния.

5. Алюминий отрицательно влияет на механические свойства стали, чрезвычайно снижая пластичность. Это влияние равно сказывается как в литом, так и в ковном состоянии. При повышении температуры до 1000° прочность сильно снижается, но пластичность значительно возрастает. Совокупность экспериментальных данных приводит к выводу, что алюминиевая сталь является в высокой степени огнестойкой, но отнюдь не жаропрочной. Горячаяковка алюминиевой стали не представляет особых затруднений.

6. Изучение микроструктуры приводит к выводу, что прибавка алюминия до 10% сказывается лишь в увеличении размеров зерна. При содержании алюминия свыше 10% появляется новая структурная составляющая, располагающаяся после отжига по границам зерен, твердость которой значительно выше твердости алюминиевого феррита. Можно предполагать, что в этой структурной составляющей сосредоточивается углерод, вероятно в виде каких-либо сложных железоалюминиевых карбидов.

7. Хрупкость алюминиевой стали в значительной степени обуславливается присутствием этой твердой составляющей. Поэтому стремление к уничтожению хрупкости должно идти по линии возможного снижения содержания углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше был разобран ряд вопросов, касающихся влияния некоторых легирующих элементов на химическую стойкость железных и других сплавов. Здесь неполно отражены влияния таких элементов, которые уже довольно подробно исследованы (например хрома, никеля) и данные о которых можно найти в мировой литературе.

В работе отражается лишь то новое, что было сделано в СССР, в Институте металлов, в последние 2 года. Однако в приведенных исследованиях имеются все типические случаи поведения химически стойких

сплавов, вытекающие из их физико-химической природы. На примерах низколегированных чугунов и сталей можно проследить влияние лигатуры на электрохимический потенциал сплава, а также влияние малорастворимых продуктов коррозии, защищающих сплав от химического разрушения. На примере высоколегированной алюминиевой стали и сплавов, устойчивых в фосфорной кислоте, можно проследить защищающее действие пленок, влияние которых обычно сказывается при коррозии в окисляющих средах и в газах при высоких температурах.

Таким образом настоящая книга, хотя и не претендует на полное изложение всего фактического материала, которым располагает наука, изучающая химическую стойкость сплавов, но дает возможность подойти критически к данному вопросу на ряде конкретных примеров.

В заключение необходимо выразить надежду, что предлагаемый труд окажется полезным для всех, так или иначе заинтересованных проблемами химической стойкости металла, а изложенный фактический материал несколько расширит ассортимент сплавов, из которых потребитель может выбирать сплав, свойства которого отвечают предъявляемым к нему требованиям.

Сдано в набор 28 августа 1932 г.
Поступило к печати 27 января 1933 г.
Формат бумаги 82 × 94.
Количество печ. листов 11 $\frac{1}{4}$.
Количество печ. знаков в листе 53248.
Инд. МЧ-10-5-4.

Ответственный редактор Р. С. Левинер.
Технический редактор М. М. Романов.