

УДК 669.715.018.28

СПЛАВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ДЛЯ ЄМНОСТЕЙ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

Д.Ф Чернега, В.Ф. Сороченко, П.Д. Кудь

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

Досліджено вплив водневої і позапічної обробки розплаву на механічні властивості і корозійну стійкість сплаву типу АК9.

Исследовано влияние водородной и внепечной обработки расплава на механические свойства и коррозионную стойкость сплава типа АК9.

The affection a hydrogen and out-of-furnace treatment of melt on mechanical properties and corrosion resistance of alloy of type АК9.

Вступ

Широке використання водню людством, як екологічно чистого синтетичного палива, в майбутньому не визиває сумніву. Проте подальший прогрес у розвитку водневої енергетики буде визначатись ефективним зберіганням водню, зокрема на транспортних засобах. На даному етапі розвитку водневої енергетики існує п'ять промислових методів зберігання водню. Це – зберігання газоподібного водню при атмосферному тиску або близькому до нього (в газгольдерах, підземних сховищах); зберігання стисненого газоподібного водню в резервуарах високого тиску (в балонах і великомасштабних сховищах); зберігання у вигляді гідридів металів; криогенного зберігання у вигляді матеріалів, що адсорбують водень; зберігання рідкого водню.

Економічні показники промислових методів зберігання водню вказують на те, що спосіб зберігання водню у стисненому газоподібному стані знаходиться поки що на досить чільному місці. Тому даний спосіб зберігання водню набув найбільш широке застосування, оскільки він не є складним і проблематичним.

Для зберігання водню у стисненому стані (до 19,6 МПа) в Україні виготовляються резервуари об'ємом від 20 до 50 л із вуглецевих і легованих сталей. Балони спеціального призначення з робочим тиском до 61,7 МПа і об'ємом до 80 л виготовляються із високолегованих марок сталей 30ХГСА і 20ХН4ФА, які володіють високим комплексом

технологічних і механічних властивостей. Однак, цим ємностям в процесі їх експлуатації притаманна «воднева деградація», що проявляється в шкідливому впливі на механічну міцність і цілісність конструкції. Це, в свою чергу, знижує надійність резервуарів і визиває незворотну утрату водню.

Тому цим ємностям потрібна спеціальна внутрішня оболонка, яка захищала б сталю стінку від взаємодії з воднем при високому тиску, оскільки водню притаманний досить високий коефіцієнт дифузії в залізобуглецевих сплавах. Крім того, сучасні ємності характеризуються великою вагою, недостатньою корозійною стійкістю при підвищеному тиску і температурі в кислому і водневому середовищах, що, звичайно, визиває велику небезпеку при їх використанні.

Створення захисних бар'єрних оболонок на основі мідних, алюмінієвих і деяких інших металів і сплавів дозволяє в значній мірі вирішити дану проблему. В роботі [1] показано, що найбільш підходящим для створення непроникних, бар'єрних по відношенню до водню, покриттів є електролітичні і хімічні мідні, срібні і золоті покриття. Ці метали практично не розчиняють водень, непроникні для нього і не взаємодіють з ним, а тому вони можуть з успіхом використовуватись як покриття на лейнер (стінку балону) із нержавіючої сталі марки 12X18H10T, який є складовою частиною комбінованого балону для зберігання водню під високим тиском. Зовнішня оболонка такого балону виготовлена із полімерного матеріалу по традиційній технології, але вона характеризується значними затратами і складністю виготовлення.

Спростити процес виготовлення комбінованих балонів, знизити їх металоємність і собівартість можна за рахунок створення литих бар'єрних оболонок із сплаву на основі алюмінію, який характеризувався б високими механічними властивостями, малим коефіцієнтом дифузії водню, доброю герметичністю і корозійною стійкістю у водневому середовищі.

Постановка завдання

В статті ставилось завдання показати, що шляхом правильного вибору алюмінієвого сплаву і оптимізації його хімічного складу, використанням комплексної обробки розплаву, яка включає водневу і позапічну обробку комбінованим модифікатором, можна значно підвищити міцність і корозійну стійкість ливарного Al-Si-Mg сплаву і рекомендувати його як литий бар'єрний матеріал для ємностей зберігання водню.

Методика проведення експерименту

В якості об'єкта досліджень в роботі був вибраний Al-Si-Mg сплав з вмістом кремнію, що наближається до промислового алюмінієвого сплаву АК9 (ДСТУ 2839-94). Даний сплав, який в подальшому буде іменуватись як сплав типу АК9, додатково містить титан, цирконій і берилій, що вводились у розплав алюмінію під час його легування і модифікування. Сплав типу АК9 виготовлявся в печі опору СШОЛ- 1.6/12-М3 з використанням як первинних, так і вторинних шихтових матеріалів. Приготовлений в печі опору розплав при температурі 1013 ± 10 К піддавався спочатку водневій обробці протягом 3-5 хвилин водяним паром або водним розчином аміаку, а також карбамідом і гідридами металів (AlH_3 , LaAlH_4) в кількостях 0,05-0,5 % від маси розплаву. Після десятихвилинної витримки розплав зливався в керамічний тигель, установлений в термостаті, і оброблявся комбінованим модифікатором (2,4 %), в склад якого входить 16-18 % фторцирконату калію, 2,0-2,5 % бору та 80-82 % здрібненої алюмінієво-берилієвої лігатури. Потім розплав при температурі 1003 К заливався у металевий кокіль з метою отримання дослідних зразків (відповідно ГОСТ 1583-93), що використовувались при дослідженні міцності і корозійної стійкості сплаву.

Визначення хімічного складу сплаву проводилось з допомогою системи якісного емісійного спектрального аналізу МФС-8 відповідно ГОСТ 7727-81. Механічні випробування стандартних зразків сплаву проводились на розривній машині типу FP 100/1.

Дослідження впливу способів обробки розплаву на корозійну стійкість сплаву типу АК9 здійснювали відповідно до прискореної стандартної методики по ГОСТ 9.021-74 у помірно кислому розчині 3 % NaCl + 1 % HCl протягом 24 годин при температурі 298 К. Вивчення структури сплаву проводилось з використанням оптичних мікроскопів МИМ-8 і Неофот-21.

Результати досліджень

На основі аналізу літературних відомостей [2], що стосуються корозійної стійкості, водневосорбційних властивостей, коефіцієнтів дифузії водню в різних металах і сплавах, і проведення порівняльного вивчення властивостей ливарних алюмінієвих сплавів, які можуть використовуватись як захисні бар'єрні матеріали при виготовленні балонів зберігання водню, було з'ясовано, що найбільш підходящим сплавом в цьому плані є сплав системи Al-Si-Mg, який по вмісту кремнію наближається до стандартного сплаву АК9. Сплав АК9 має відмінні ливарні властивості, високу герметичність і характеризується відсутністю

гарячих усадкових раковин, хоча міцність і корозійна стійкість останнього залишається на невисокому рівні.

Механічну міцність і корозійну стійкість сплаву при виборі оптимального хімічного складу сплаву типу АК9 удалось підвищити в деякій мірі шляхом легування розплаву магнієм (до 1,5 %) і титаном (до 0,15 %), зменшенням вмісту кремнію (до 7,5-8,0 %) і заліза (до 0,3 %). Більш суттєвого підвищення механічних властивостей і корозійної стійкості сплаву було досягнуто за рахунок використання комплексної обробки розплаву, яка включала водневу обробку рідкого металу реагентами, що вміщують водень в межах 3,5-14 %, та позапічну – комбінованим модифікатором, до складу якого входить фторцирконат калію, бор та здрібнена алюмінієво-берилієва лігатура.

Ефективність комплексної обробки розплаву типу АК9 різними реагентами приведена на рис.1. Як бачимо, ефективність такої обробки слід розглядати комплексно, а саме в поєднанні водневої і позапічної обробки розплаву комбінованим модифікатором. Максимальне зміцнення сплаву досягається при поєднанні водневої обробки рідкого металу сполукою LaAlH_4 , що вміщує водень, та позапічної комбінованим модифікатором в кількості 2,4 %. Воднева обробка розплаву сполукою LaAlH_4 , яка дисоціює в інтервалі температур 873-1073 К, призводить до утворення металевого лантану і атомарного водню, який може виконувати як рафінуючу, так і модифікуючу дію, яка виражається у формуванні більш дисперсної структури і рівномірному розподіленні фаз в алюмінієвій матриці за рахунок збільшення центрів кристалізації [3]. Ефективність процесу наводнення в даному випадку буде значно вищою, чим при обробленні розплаву іншими реагентами, оскільки лантан, який відноситься до рідкісноземельних металів, виступає як додатковий легуючий елемент, зміцнюючи α -твердий розчин [4], і за рахунок цього відбувається більш суттєве підвищення тимчасового опору відливок.

Застосування позапічної обробки розплаву комбінованим модифікатором сприяє додатковому введенню у рідкий алюміній металевого цирконію, бору і берилію, що міститься у здрібненій алюмінієво-берилієвій лігатурі. Відбувається додаткове модифікування розплаву цирконієм, бором і легування дендритів α -твердого розчину берилієм. Цирконій і бор, як ефективні модифікатори, сприяють подальшому здрібненню структури і рівномірному розподіленню евтектики і інтерметалідних включень в алюмінієвій матриці, що, звичайно, відображається на подальшому зміцненні сплаву типу АК9. Так, тимчасовий опір розриву сплаву типу АК9, що пройшов водневу обробку сполукою LaAlH_4 (0,15 %) і позапічну комбінованим модифікатором (2,4 %), в порівнянні з вихідним сплавом, підвищується на 35-40 %

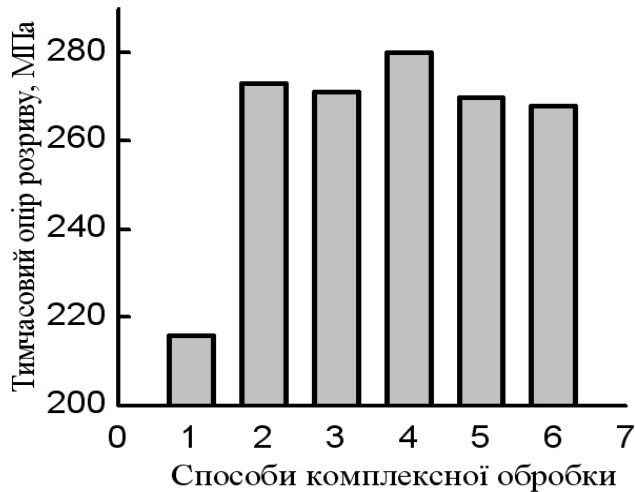


Рис.1. Тимчасовий опір розриву сплаву типу АК9 після комплексної та термічної обробки по режиму Т6:

- 1- вихідний сплав;
- 2- сплав підданий комплексній обробці (водяним паром протягом 3-5 хв. та позапічній обробці комбінованим модифікатором);
- 3- сплав підданий комплексній обробці (гідридом алюмінію у кількості 0,15% від маси розплаву та позапічній обробці комбінованим модифікатором);
- 4- сплав підданий комплексній обробці (сполукою LaAlH_4 у кількості 0,15% від маси розплаву та позапічній обробці комбінованим модифікатором);
- 5- сплав підданий комплексній обробці (карбамідом у кількості 0,15% від маси розплаву та позапічній обробці комбінованим модифікатором);
- 6- сплав підданий комплексній обробці (водним розчином аміаку протягом 3-5 хв. та позапічній обробці комбінованим модифікатором).

Наявність берилію, як поверхнево-активного металу, оказує модифікуючу дію на морфологію формування кремнію і залізовміщуючої фази, змушуючи її кристалізуватись у вигляді більш дисперсних і компактних включень, а також сприяє утворенню щільної захисної плівки, яка оберігає алюмінієву матрицю від контакту з навколишнім середовищем, сприяючи при цьому підвищенню корозійної стійкості сплаву [5,6]. Зміна корозійної стійкості сплаву типу АК9 в залежності від способу обробки рідкого металу проілюстрована на рис.2 на прикладі

поєднання водневої обробки сполукою LaAlH_4 і позапічної комбінованим модифікатором.

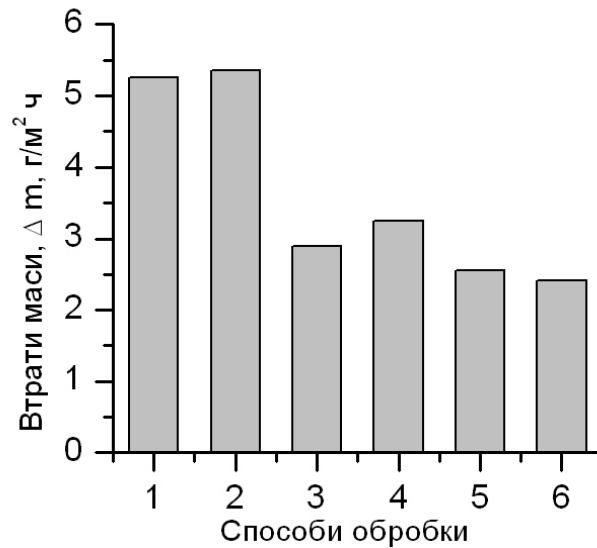


Рис. 2. Залежність корозійної стійкості алюмінієвого сплаву типу АК9 від способу обробки:

- 1- вихідний сплав у литому стані;
- 2-термооброблений по режиму Т6;
- 3- сплав підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %);
- 4- сплав підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %) та термообробці по режиму Т6;
- 5- сплав підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %) та позапічній комбінованим модифікатором (2,4 %);
- 6- сплав підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 , позапічній комбінованим модифікатором та термообробці по режиму Т6.

Максимальною корозійною стійкістю характеризується сплав, що пройшов водневу обробку сполукою LaAlH_4 і позапічну комбінованим модифікатором з подальшою термічною обробкою по режиму Т6. Масова втрата дослідними зразками в цьому випадку складає 2,4-2,5 $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ (поз. 6), тоді як у вихідного сплаву типу АК9 вона значно більша і дорівнює 5,3-5,5 $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ (поз. 1).

Висновки

Результати досліджень вказують на те, що водень, який вводиться у розплав алюмінію, різними реагентами, що вміщують водень, може використовуватись в якості легуючого або модифікуючого елементу.

Застосування водневої і позапічної обробки розплаву сприяє підвищенню міцності сплаву типу АК9 на 35-40 % і покращенню його корозійної стійкості в помірно кислому середовищі, яка супроводжується зниженням утрати маси дослідними зразками з 5,5 г/м²·час до 2,4 г/м²·час.

Література

- 1 Чертов В.М. О барьерных покрытиях нержавеющей стали // Сб. докладов 5 международной научно-технической конференции «Водородная экономика и водородная обработка материалов». Донецк.-2007.-С.871-876.
- 2 Принципи створення литих бар'єрних матеріалів на основі алюмінію для ємностей зберігання водню // Звіт про НДР, НТУУ «КПІ».-2009.-130 с.
- 3 Чернега Д.Ф., Рибак В.М. Вплив водню на структуру та властивості алюмінієвих сплавів // Збірник праць співробітників кафедри ФХОТМ, Київ, НТУУ «КПІ».-2008.- С.117-125.
- 4 Кудь П.Д. Использование стружки и повышение свойств поршневых алюминиевых сплавов АЛ25 и АК18: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук.-К, 1987.-25 с.
- 5 Белов А.Ф., Добаткин В.И., Квасов Ф.И. Промышленные алюминиевые сплавы. Справочник.-М.: Металлургия, 1984.-528 с.
- 6 Синявский В.С., Волков В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.-М.: Металлургия, 1979.-224 с.