

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

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

ЛИТЕЙНЫЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ В КАЧЕСТВЕ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ЕМКОСТЕЙ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Исследовано влияние химического состава, комплексной обработки расплава и ряда технологических операций на механическую прочность, коррозионную стойкость и свариваемость сплава типа АК8МЗ. Установлено, что он (по сравнению со сплавом типа АК9) характеризуется повышенной прочностью и свариваемостью при достаточной коррозионной стойкости, его можно рекомендовать в качестве конструкционного материала при изготовлении комбинированных емкостей хранения водорода.

Ключевые слова: расплав, легирование, комплексная обработка, коррозионная стойкость, прочность, свариваемость, термообработка.

Досліджено вплив хімічного складу, комплексної обробки розплаву та ряду технологічних операцій на міцність при розриві, корозійну стійкість і зварюваність сплаву типу АК8МЗ. Встановлено, що він (в порівнянні зі сплавом типу АК9) характеризується підвищеною міцністю і зварюваністю при достатній корозійній стійкості, його можна рекомендувати в якості конструкційного матеріалу при виготовленні комбінованих ємностей зберігання водню.

Ключові слова: розплав, легування, комплексна обробка, корозійна стійкість, міцність, зварюваність, термообробка.

The influence of chemical composition, also complex melt processing and a number of technological operations on the mechanical strength, corrosion resistance and weld ability of the alloy type АК8МЗ is investigated. Established that this alloy (compared with the alloy type АК9) characterized by high strength and weld ability with sufficient corrosion resistance. And it can be recommended as a structural material in the manufacture of combined hydrogen-storage barrels.

Keywords: melt, alloyage, complex working, corrosion resistance, durability, welding, thermal treatment.

Введение

В Украине при изготовлении сосудов высокого давления используются как обычные стали (20, 40), так и легированные (08Х13, 30ХГСА, 30ХМА, 20ХН4ФА и 08Х18Н10Т), не используются – алюминиевые и медные сплавы. Все эти стали подвержены «водородной деградации», которая проявляется при влиянии водорода на механическую прочность и целостность конструкции, что, естественно, вызывает значительные потери водорода в окружающую среду и снижает надежность резервуаров.

Алюминиевые сплавы лишены этого недостатка, поскольку при обычных температурах характеризуются минимальным коэффициентом диффузии водорода, достаточной коррозионной стойкостью и не подвергаются «водородной деградации». В работе [1] для изготовления защитных барьерных оболочек сосудов хранения водорода вместо сталей аустенитного класса предложили Al-Si-Mg сплав типа АК9, который обладает хорошей коррозионной стойкостью в умеренно кислой и водородной среде и достаточной прочностью при разрыве. Однако, при изготовлении защитных барьерных оболочек для комбинированных баллонов хранения водорода,

где внешняя силовая оболочка выполнена из полимерного материала, было выявлено, что сплав типа АК9 обладает недостаточной свариваемостью. Кроме того, прочность таких оболочек при больших давлениях (>10 МПа) в сосудах хранения водорода явно недостаточная.

С целью повышения прочности и свариваемости сплава, используемого в качестве защитной барьерной оболочки, при сохранении его герметичности предложили сплав системы Al-Si-Mg дополнительно легировать медью, магнием, титаном и марганцем, несмотря на некоторое ухудшение коррозионной стойкости литых заготовок. Для повышения эксплуатационных характеристик литых заготовок, особенно их коррозионной стойкости, сплав подвергался водородной и внепечной обработке комбинированным модификатором, в состав которого входило 16-18 % фторцирконата калия, 2,0-2,2 % В и 80-82 % измельченной алюминиево-бериллиевой лигатуры. Такой комплекс технологических операций хорошо зарекомендовал себя при создании литых барьерных оболочек из сплава типа АК9 [1, 2].

Постановка задачи

В статье ставилась задача показать, что коррозионную стойкость и свариваемость опытных образцов можно создать путем теоретического обоснования выбора алюминиевого сплава и его оптимизации химического состава на основании исследования влияния легирования и модифицирования на механические свойства, а также литейный алюминиевый сплав, который бы обладал достаточной коррозионной стойкостью, повышенной прочностью и свариваемостью, и предложить его в качестве материала для изготовления внутренних двухслойных стенок комбинированных емкостей хранения водорода, где внутренний защитный слой выполнен из сплава АК9, а внешний – АК8МЗ.

Методика проведения эксперимента

В качестве объекта исследований выбрали трехкомпонентный Al-Si-Mg сплав, который по содержанию кремния приближается к промышленному алюминиевому сплаву АК8 (ГОСТ 1583-89). Данный сплав, химический состав которого приведен в табл. 1, выплавлялся в печи сопротивления СШОЛ-1,6/12-МЗ с использованием как первичных, так и вторичных шихтовых материалов. В приготовленный в печи сопротивления расплав при температуре 1003 ± 10 К вводили легирующие присадки меди, марганца и титана в виде двойных лигатур Al-Cu (30 % Cu), Al-Mn (7,6 % Mn) и Al-Ti (4,2 % Ti). Содержание магния в сплаве увеличивали путем присадки чушкового магния марки Mg90. Расплав при температуре 1013 ± 10 К после растворения легирующих добавок подвергался водородной обработке в течение 3-5 мин водяным паром и соединением LaAlH_4 в количестве 0,05-0,25 % от массы расплава. После 10-минутной выдержки расплав сливали в керамический тигель, установленный в термостате, и подвергали модифицированию комбинированным модификатором (2,4 %), в состав которого входило 16-18 % фторцирконата калия, 2,0-2,2 % В и 80-82 % измельченной алюминиево-бериллиевой лигатуры [1]. Затем расплав при температуре 1003 ± 10 К сливали в металлический кокиль с целью получения опытных образцов согласно ГОСТу 1583-89, которые использовались при изучении механических свойств.

Химический состав сплава определяли с помощью системы качественного эмиссионного спектрального анализа МФС-8 согласно ГОСТу 7727-81. Механические испытания стандартных образцов сплава проводили на разрывной машине типа FP 100/1.

Свариваемость сплава типа АК8МЗ (по сравнению со сплавом типа АК9 [1]) исследовали при 5-кратном увеличении на образцах для механических испытаний после их разрушения и последующего соединения их половин с помощью аргонодуговой сварки.

Таблица 1. Химический состав алюминиево-кремниевомagneзиевого сплава

| Основные компоненты | | | Примеси, % не более | |
|---------------------|-----|------|------------------------|-------|
| Al | Si | Mg | Fe | Cu |
| Основа | 8,0 | 0,45 | 0,6 | < 1,0 |

Для определения коррозионной стойкости отливок с прибыльной части опытных образцов, которые использовались для механических испытаний, вырезали заготовки диаметром 18 мм и толщиной 4,0 мм, потом подвергли механической обработке и шлифованию. Полученные таким образом заготовки подвешивали на специальную штангу и опускали в умеренно кислый раствор соляной кислоты и поваренной соли. Влияние комплексной обработки на коррозионную стойкость сплава типа АК8МЗ исследовали соответственно стандартной методике (ГОСТ 9.021-74) в умеренно кислом растворе 3 % NaCl + 1 % HCl в течение 24 ч при температуре 298 К. Изучение структуры сплава проводили с использованием оптических микроскопов МИМ-7 и Неофот-21.

Результаты исследований

Известно, что **Al-Si-Mg сплавы относятся к числу герметичных литейных силуминов**, поскольку содержат большое количество эвтектики, имеют малый интервал кристаллизации и хорошие литейные свойства [3]. Учитывая эти преимущества, в качестве базового сплава для дальнейших исследований выбрали Al-Si-Mg сплав, содержащий 8,0 % Si, 0,45 % Mg, остальное – алюминий.

Для повышения прочности и особенно свариваемости этого сплава, учитывая результаты предыдущих работ [1, 2], предложили дополнительно легировать его медью, магнием, марганцем и титаном. Легирование расплава этими компонентами осуществляли таким образом, чтобы в закристаллизованном сплаве с учетом угара оказалось (в %) 3,5 Cu; 1,5 Mg; 0,25 Mn и 0,12 Ti. Кроме того, по мнению авторов работы [4], в сложнoleгированных сплавах при увеличении содержания меди, марганца, титана и других присадок замедляется диффузионная подвижность водорода с уменьшением коэффициента диффузии, что немаловажно при использовании алюминиевых сплавов в качестве конструкционного материала в емкостях хранения водорода. Для нейтрализации вредного влияния железа, упрочнения α -твердого раствора и измельчения структурных составляющих сплава вводили марганец (0,25 %) и титан (0,12 %). В результате такого легирования исследуемый сплав по содержанию легирующих компонентов приблизился к сплаву типа АК8МЗ.

С целью повышения коррозионной стойкости сплава типа АК8МЗ проводили комплексную обработку расплава, которая включала водородную и внепечную обра-

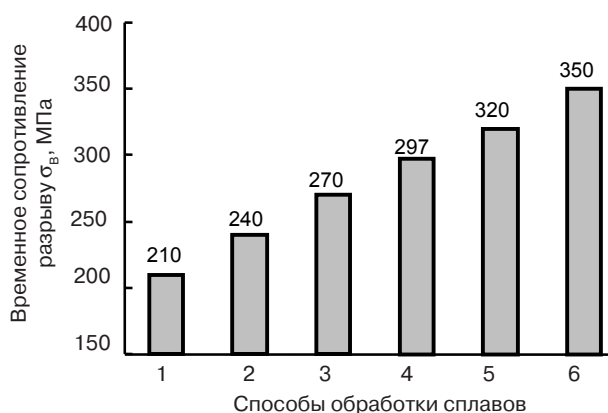


Рис. 1. Влияние комплексной обработки, сочетания комплексной и термической обработки по режиму Т5 на прочность при разрыве сплавов типа АК9 и АК8МЗ: 1 – исходный сплав типа АК9; 2 – исходный сплав типа АК8МЗ; 3 – сплав типа АК9 после комплексной обработки жидкого металла; 4 – сплав типа АК8МЗ после комплексной обработки жидкого металла; 5 – сплав типа АК9 после комплексной и термической обработки по режиму Т5; 6 – сплав типа АК8МЗ после комплексной и термической обработки по режиму Т5

ботку жидкого металла комбинированным модификатором, в состав которого входило 16-18 % фторцирконата калия, 2,0-2,2 % В и 80-82 % алюминивно-бериллиевой лигатуры. Это позволило ввести в расплав 0,12 % Zr и 0,15 % Ве. Параллельно с исследованием коррозионной стойкости сплава изучали также и свариваемость опытных образцов из этого сплава.

Эффективность комплексной обработки расплава типа АК8МЗ показана в виде сравнительной характеристики прочности опытных образцов сплавов типа АК8МЗ и АК9, которые представлены в исходном состоянии, после комплексной обработки и сочетания комплексной и термической обработок по режиму Т5 (рис. 1).

Анализ данных, приведенных на рис. 1, показал, что сплав типа

АК8МЗ в исходном состоянии превосходит по прочности (σ_b) сплав типа АК9, который был ранее предложен в качестве защитной барьерной оболочки в емкостях хранения водорода. Комплексная обработка жидкого металла и, особенно, сочетание комплексной и термической обработок исследуемых образцов из сплава типа АК8МЗ способствуют более существенному повышению их прочности по сравнению со сплавом типа АК9.

Объясняется это тем, что в процессе водородной обработки соединение LaAlH_4 диссоциирует в интервале температур 873-1073 К с образованием металлического лантана и атомарного водорода [5], который может выполнять как рафинирующее действие, так и модифицирующее [6]. Лантан как редкоземельный металл выступает в данном случае дополнительным легирующим элементом, упрочняя α -твердый раствор [7], за счет этого происходит упрочнение данного сплава. Применение внепечной обработки расплава комбинированным модификатором способствует дальнейшему упрочнению сплава в результате его модифицирования цирконием, бором и легирования α -твердого раствора бериллием. Цирконий и бор как эффективные модификаторы способствуют измельчению структуры и равномерному распределению эвтектики и интерметаллидных включений в алюминиевой матрице, что, естественно, подобно сплаву типа АК9 сейчас же отражается на упрочнении опытных образцов сплава типа АК8МЗ [1]. Применение термической обработки по режиму Т5 только усиливает механизм упрочнения исследуемых образцов сплава типа АК8МЗ в результате распада твердого раствора, который сопровождается высоким дисперсионным твердением.

Влияние комплексной обработки расплава и ряда технологических операций на коррозионную стойкость образцов сплава типа АК8МЗ (по сравнению со сплавом типа АК9) при испытании их в умеренно кислой среде 3 % NaCl + 1 % HCl показано на рис. 2.

Видно, что комплексная обработка жидкого металла повышает коррозионную стойкость сплавов, хотя коррозионная стойкость сплава типа АК8МЗ все же остается более низкой, чем сплава типа АК9. Дополнительные технологические операции, а именно термообработка по режиму Т5, пластическая деформация опытных образцов, ступенчатый режим старения и шлифование поверхности способствуют повышению коррозионной стойкости сплава типа АК8МЗ.

После проведения такого ряда технологических операций коррозионная стойкость сплава типа АК8МЗ достигает почти уровня коррозионной стойкости сплава типа АК9 после проведения комплексной обработки (потери массы составляют 2,4 г/(м²·ч)). Это расхождение составляет 0,4 г/(м²·ч) и отличается лишь на 15-18 %.

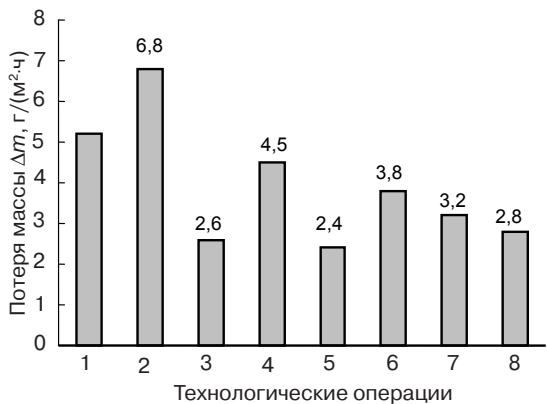


Рис. 2. Влияние технологических операций на коррозионную стойкость опытных образцов сплавов типа АК9 и АК8МЗ при испытании их в умеренно кислой среде 3 % NaCl + 1 % HCl: 1 – исходный сплав типа АК9 в литом состоянии; 2 – исходный сплав типа АК8МЗ в литом состоянии; 3 – сплав типа АК9 после комплексной обработки расплава; 4 – сплав типа АК8МЗ после комплексной обработки расплава; 5 – сплав типа АК9 после комплексной обработки расплава и термообработки по режиму Т5; 6 – сплав типа АК8МЗ после комплексной обработки расплава, ступенчатой закалки и старения; 7 – сплав типа АК8МЗ после комплексной обработки расплава, ступенчатой закалки с пластической деформацией 5 % и искусственного ступенчатого старения; 8 – сплав типа АК8МЗ после комплексной обработки расплава, ступенчатой закалки с пластической деформацией 5 % и искусственного ступенчатого старения опытных образцов с полированной поверхностью

Такое поэтапное повышение коррозионной стойкости опытных образцов после проведения технологических операций объясняется следующим образом. Водород, как «легирующий элемент», после комплексной обработки расплава способствует перераспределению структурных составляющих алюминиевой матрицы непосредственно перед кристаллизацией сплава [6]. Цирконий и бор, которые входят в состав комбинированного модификатора, существенно измельчают структуру сплава, а присутствие бериллия, как поверхностно-активного металла, приводит к выделению железосодержащих фаз в более компактной форме и образованию плотных защитных оксидных пленок вокруг кремниевой фазы и интерметаллидных включений, что, естественно, отражается на повышении коррозионной стойкости сплава [1, 2].

Ступенчатое дисперсионное твердение с выделением вторичных фаз в более дисперсной форме и пластическая деформация сопровождаются уплотнением исследуемых образцов и формированием дисперсной метастабильной θ' -фазы с меньшим электроотрицательным потенциалом, чем у стабильной θ -фазы (CuAl_2), вследствие чего уменьшается разность потенциалов между дендритами α -твердого раствора и данной фазой, которая способствует уменьшению развития межкристаллитной коррозии сплава типа АК8МЗ [8].

Поверхностная обработка исследуемых образцов шлифованием и полированием водной эмульсией оксида хрома уменьшает шероховатость их поверхности, вследствие чего понижается вероятность образования «коррозионных канавок», тормозится развитие межкристаллитной коррозии и повышается коррозионная стойкость сплава типа АК8МЗ.

При исследовании качества свариваемости опытных образцов из сплавов типа АК8МЗ и АК9 изучали сопротивление сварных швов образованию кристаллизационных трещин при сварке, их прочность и пластичность, которые, как будет подтверждено ниже, в значительной степени определяются природой основного металла и химическим составом электрода. Результаты исследований сварных соединений этих сплавов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства сварных соединений сплавов типа АК9 и АК8МЗ

| Материал | Вид электрода для сварки | Состояние основного металла | Временное сопротивление разрыву, σ_b , МПа | Относительное удлинение, δ , % | Трещиностойкость сварных соединений |
|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Сплав типа АК8МЗ | – | T5 | 352 | 4,8 | – |
| Сплав типа АК9 | – | T5 | 310 | 1,6 | – |
| Сварное соединение сплава типа АК8МЗ | проволока св. 1201 | T5 | 287 | 5,5 | трещины отсутствуют |
| Сварное соединение сплава типа АК9 | проволока св. 1201 | T5 | 230 | 2,3 | трещины в 50 % образцов |
| Сварное соединение сплава типа АК8МЗ | из сплава типа АК8МЗ | отпуск – 573 К, выдержка 1 ч | 290 | 5,6 | трещины отсутствуют |
| Сварное соединение сплава типа АК9 | из сплава типа АК9 | отпуск – 573 К, выдержка 1 ч | 242 | 1,95 | трещины в 20 % образцов |

Прочность сварных соединений опытных образцов из сплавов типа АК8МЗ и АК9, где в качестве электрода использовалась проволока сплава 1201, характеризуется заметным снижением (приблизительно на 20-28 %) по сравнению с исходными сплавами. Причем, в сплаве типа АК9 наблюдается более существенное снижение временного сопротивления разрыву с появлением кристаллизационных трещин в половине исследуемых образцов. Это указывает на то, что при сварке данного сплава нужно использовать другой электрод, проводить предварительную подготовку деталей, менять режим сварки или дополнительно заваривать дефектные места, тогда как сплав типа АК8МЗ можно довольно успешно сваривать электродами сплава 1201 без дополнительной подготовки. Очевидно, это объясняется тем, что проволока из сплава 1201 по содержанию меди и других компонентов более близка к химическому составу сплава типа АК8МЗ, тогда как в сплаве типа АК9 содержание меди не превышает 1 %.

Улучшение качества сварных соединений опытных образцов, предварительно подверженных отпуску при температуре 573 К с выдержкой в течение часа, наблюдается при использовании электродов, изготовленных из основных материалов. При медленном охлаждении сварных соединений в асбестовой ткани появление горячих кристаллизационных трещин в сплаве типа АК9 уменьшается в 2,5-2,8 раза, тогда как в сплаве типа АК8МЗ они вообще отсутствуют.

Выводы

- Дополнительное легирование трехкомпонентного сплава системы Al-Si-Mg медью, магнием, марганцем и титаном способствует повышению прочности и качества сварных соединений опытных образцов и по химическому составу приближает его к сплаву типа АК8МЗ.

- Исследовано влияние комплексной обработки расплава на прочность сплава типа АК8МЗ по сравнению со сплавом типа АК9. Установлено, что применение комплексной обработки способствует повышению прочности сплава типа АК8МЗ после проведения термообработки по режиму Т5 в среднем на 40-45 %.

- Исследовано влияние комплексной обработки расплава и ряда технологических операций на коррозионную стойкость образцов сплава типа АК8МЗ в умеренно кислой среде. Установлено, что после проведения этих технологических операций коррозионная стойкость сплава приближается к уровню коррозионной стойкости сплава типа АК9, который ранее был предложен в качестве барьерной оболочки емкостей хранения водорода.

- Алюминиевый сплав типа АК8МЗ системы Al-Si-Cu-Mg, содержащий (в %) 8,0 Si; 3,5 Cu; 1,5 Mg; 0,25 Mn; 0,12 Ti; 0,12 Zr; 0,15 Вe и остальное алюминий, обладает повышенной прочностью, свариваемостью, а также достаточной коррозионной стойкостью и может быть использован в качестве конструкционного материала при изготовлении комбинированных емкостей сбережения водорода.



Список литературы

1. Чернега Д. Ф., Кудь П. Д., Иванченко Д. В. Ливарний алюмінієвий сплав для ємностей зберігання водню // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 1. – С. 125-130.
2. Чернега Д. Ф., Сороченко В. Ф., Кудь П. Д. Влияние комплексной обработки расплава на структуру и механические свойства сплава типа АК9 // Процессы литья. – 2009. – № 6. – С.12-16.
3. Белов А. Ф., Добаткин В. И., Квасов Ф. И. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

4. Газы в цветных металлах и сплавах / Д. Ф. Чернега, О. М. Бялик, Д. Ф. Иванчук и др. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
5. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1975. – 128 с.
6. Водород – легирующий элемент алюминиевых сплавов / В. К. Афанасьев, М. В. Попова, А. Н. Прудников и др. // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2005. – № 6. – С. 36-40.
7. Кудь П. Д. Использование стружки и повышение свойств поршневых алюминиевых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1987. – 25 с.
8. Синявский В. С., Вальков В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.

УДК 669.14.018.4:539.374

Ю. Я. Скок

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПОВЫШЕНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМОЙ СТАЛИ 20Х23Н18 МИКРОЛЕГИРОВАНИЕМ*

На примере труднодеформируемой стали 20Х23Н18 показана возможность повышения деформируемости нержавеющей стали методом микролегирования комплексом элементов: бором, РЗМ, кальцием, титаном и ванадием.

Ключевые слова: микролегирование, микролегирующий элемент, пластичность, деформируемость.

На прикладі труднодеформованої сталі 20Х23Н18 показана можливість підвищення деформованості нержавіючих сталей методом мікролегуювання комплексом елементів: бором, РЗМ, кальцієм, титаном і ванадієм.

Ключові слова: мікролегуювання, мікролегуючий елемент, пластичність, деформованість.

By the example of steel 20Cr23Ni18 is shown the possibility of increasing the deformability of stainless billets using microalloying by system of elements – boron, RE, calcium, titanium and vanadium.

Keywords: microalloying, microalloying element, ductility, deformability.

Сталь 20Х23Н18 (ЭИ417 – ГОСТ 5632-72) обладает достаточно высокими жаропрочностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и поэтому применяется для изготовления деталей, которые эксплуатируются под нагрузкой при температурах до 1000 °С. Существенным недостатком стали этого типа является низкая технологическая пластичность (деформируемость) при ковке слитков и прокатке заготовок. Деформируемость стали обычно оценивают по качеству поверхности заготовок после пластической деформации по количеству и характеру поверхностных дефектов [1].

*В работе принимали участие А. Г. Ковалев, З. Л. Козлова