

УДК 669.715.018.28

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

ЛИВАРНИЙ АЛЮМІНІЄВИЙ СПЛАВ ДЛЯ ЄМНОСТЕЙ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

Вступ

Ефективне зберігання і транспортування водню є одним із завдань, успішне рішення якого визначає подальший прогрес у розвитку водневої енергетики. 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, які адсорбують водень, та зберігання рідкого водню. Аналіз даних промислових способів зберігання водню вказує на те, що спосіб зберігання водню в стисненому газоподібному стані знаходиться поки що на досить чільному місці. Тому цей спосіб зберігання водню (в подальшому як звичайний) набув найширшого застосування, оскільки він не складний і не проблематичний.

В Україні резервуари високого тиску (до 19,6 МПа) випускаються на "ММК ім. Ілліча" (м. Маріуполь) об'ємом від 20 до 50 л із вуглецевих і легованих сталей. Балони загального призначення із зовнішнім діаметром 219 мм і номінальною товщиною стінки 7,8–10 мм випускаються із вуглецевих (Д і Д_С) і легованих (30ХМА) марок сталей. Балони спеціального призначення з робочим тиском до 61,7 МПа і об'ємом до 80 л виготовляються з високолегованих марок сталей 30ХГСА і 20ХН4ФА, які мають високий комплекс технологічних та механічних властивостей. Але цим ємностям потрібна спеціальна внутрішня інертна оболонка, яка захищала б сталю стінку від взаємодії з воднем при високому тиску, оскільки у водню досить високий коефіцієнт дифузії в залізобуглецевих сплавах. Крім того, сучасні ємності характеризуються надмірною вагою, недостатньою корозійною стійкістю при підвищеному тиску і температурі в кислому та водневому середовищах, а також наявністю випадків їх руйнування, що, звичайно, викликає велику небезпеку при їх використанні.

Зараз проводяться інтенсивні науково-дослідні роботи в напрямку створення захисних бар'єрних покриттів на стінках із нержавіючої сталі, створення захисних оболонок (лейнерів) на основі мідних і алюмінієвих сплавів та розроблення принципово нових конструкцій балонів для зберігання як газоподібного, так і рідкого водню.

У праці [1] наведено технологію виготовлення непроникних для водню оболонок нанесенням срібних, золотих і мідних покриттів на лейнер із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т, який є складовою частиною комбінованого балона для зберігання водню під високим тиском. Зовнішню оболонку балону виготовлено з полімерного матеріалу за традиційною технологією. Така конструкція балона, на нашу думку, забезпечує високу надійність у процесі експлуатації, але не позбавлена значних витрат і складнощів виготовлення.

Створення литих бар'єрних оболонок з алюмінієвих сплавів, які характеризувалися б високими механічними властивостями, малим коефіцієнтом дифузії водню, невеликою вагою, достатньою герметичністю і корозійною стійкістю у водневому середовищі, дасть можливість спростити процес виготовлення балонів і знизити їх металоємність та собівартість.

Постановка задачі

У статті ставиться за мету показати, що оптимізацією хімічного складу сплаву типу АК9 і використанням водневої та позапічної обробки (комплексної) розплаву флюсовою композицією можна значно підвищити механічні властивості і корозійну стійкість ливарного сплаву Al-Si-Mg та рекомендувати його як литий бар'єрний матеріал для ємностей зберігання газоподібного водню.

Методика проведення експерименту

За об'єкт досліджень у статті було вибрано алюмінієво-кремнієво-магнієвий сплав із вмістом кремнію, який наближається до промислового алюмінієвого сплаву АК9 (ДСТУ 2839–94). Сплав типу АК9, хімічний склад якого наведено в таблиці, виплавлявся в печі опору СШОЛ-1,6/12-М3 з використанням як первинних, так і вторинних шихтових матеріалів.

Як реагенти, які використовувались у процесі водневої обробки розплаву, було випробувано п'ять речовин, що вміщують водень у межах 3–14 %. Приготовлений у печі опору розплав

Таблиця. Хімічний склад сплаву типу АК9

Основні компоненти, %							Домішки, % (не більше)				
Al	Si	Mg	Mn	Ti	Zr	Be	Fe	Cu	Cr	Ce	Інші
Основа	8,0	1,5	0,25	0,15	0,10	0,12	<0,7	1,0	<0,1	0,08	0,2

при температурі 1013 ± 10 К піддавався водневій обробці протягом 3–5 хв водяним паром або водним розчином аміаку, а також карбамідом і гідрідами металів (AlH_3 , LaAlH_4) в кількостях 0,05–0,5 % від маси розплаву. Після десятихвилинної витримки розплав зливався в керамічний тигель, установлений у термостаті, і оброблявся комплексним модифікатором (2,4 %), до складу якого входить 16–18 % фторцирконату калію, 2,0–2,5 бору та 80–82 % здрібненої алюмінієво-берилієвої лігатури. Потім він при температурі 1003 К заливався в металевий кокіль з метою отримання дослідних зразків (відповідно до ГОСТу 1583–93), що використовувались при вивченні механічних властивостей сплаву.

Визначення хімічного складу сплаву здійснювалось за допомогою системи якісного емісійного спектрального аналізу МФС-8 відповідно до ГОСТу 7727–81. Механічні властивості стандартних зразків сплаву проводились на розривній машині типу FP 100/1. Для визначення корозійної стійкості відливки з прибуткової частини дослідних зразків, які використовувались при механічних випробуваннях, вирізались заготовки діаметром 18 мм і товщиною 4 мм, які піддавались механічній обробці і шліфуванню. Одержані таким чином заготовки підвишувались на спеціальній штанзі і опускались у помірно кислий розчин соляної кислоти і повареної солі. Дослідження впливу комплексної обробки на корозійну стійкість сплаву типу АК9 здійснювались відповідно до стандартної методики за ГОСТом 9.021–74 у помірно кислому розчині 3 % NaCl + 1 % HCl протягом 24 год при температурі 298 К. Вивчення структури сплаву проводилось з використанням оптичних мікроскопів МИМ-8 і Неофот-21.

Результати досліджень

На основі узагальнення літературних даних [1, 2], які стосуються корозійної стійкості, воднесорбційних властивостей, коефіцієнтів дифузії водню в різних металах, сплавах, покриттях, і проведення порівняльного аналізу властивостей ливарних алюмінієвих сплавів, які можуть використовуватись як захисні

бар'єрні матеріали при виготовленні ємностей зберігання водню, було вирішено зупинитись на сплаві системи Al–Si–Mg, який за вмістом кремнію наближається до стандартного сплаву АК9. Даний сплав характеризується відмінними ливарними властивостями, високою герметичністю і не має гарячих усадкових раковин. До недоліків даного сплаву можна віднести недостатню корозійну стійкість у помірно кислому і водневому середовищах, а також недостатню міцність при розриві.

Підвищити механічні властивості і корозійну стійкість вдалося завдяки правильному вибору хімічного складу сплаву і його оптимізації, а також активній дії на рідкий метал, а саме поєднанням водневої і позапічної обробки розплаву комплексним модифікатором.

При виборі оптимального хімічного складу сплаву типу АК9 використовувався повний факторний експеримент (ПФЕ) типу 2^3 , де змінними факторами були вміст кремнію, магнію і титану. На основі матриці планування експериментів було проведено вісім дослідних плавок і встановлено, що з метою підвищення міцності сплаву типу АК9 необхідно зменшити вміст кремнію до 7,0–8,0 % та підвищити вміст магнію в сплаві до 1,5 %, а титану – до 0,15 %.

Щодо корозійної стійкості сплаву, то підвищити її можна за рахунок додаткового введення в розплав берилію (у процесі позапічної обробки комплексним модифікатором) або РЗМ (рідкісноземельними металами) в кількості 0,05–0,12 % та обмеження вмісту заліза (< 0,3 %) і міді (1,0 %) в шихтових матеріалах [2].

Ефективність водневої обробки розплаву типу АК9 різними реагентами наведено на рис. 1.

Можна помітити, що воднева обробка розплаву перерахованими вище реагентами підвищує тимчасовий опір розриву на 11–24 %, тоді як пластичність сплаву практично не змінюється і становить 0,8–1,2 %. Максимальне зміцнення сплаву спостерігається при обробці рідкого металу комплексною сполукою LaAlH_4 . Пояснюється це тим, що комплексна сполука LaAlH_4 дисоціює в інтервалі температур 873–1073 К з утворенням металевого лантану і атомарного водню, який може виконувати як ра-

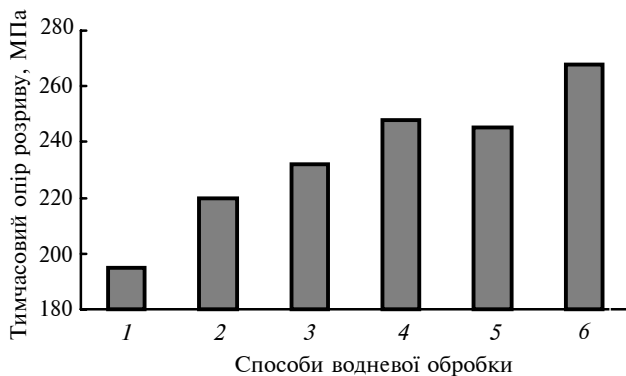


Рис. 1. Тимчасовий опір розриву сплаву типу АК9: 1 – вихідний сплав; 2 – водяним паром протягом 3–5 хв; 3 – водним розчином аміаку протягом 3–5 хв; 4 – карбамідом (0,15 %); 5 – гідридом алюмінію (0,15 %); 6 – сполукою LaAlH_4 (0,15 %)

фінуючу, так і модифікуючу дію. Ефективність процесу наводнення в даному випадку буде значно вищою, ніж при обробленні розплаву іншими реагентами, оскільки лантан, який належить до рідкісноземельних металів, виступає як додатковий легуючий елемент, зміцнюючий α -твердий розчин [3], за рахунок чого відбувається більш істотне підвищення тимчасового опору відливок.

Недостатню зміну пластичності можна пояснити тим, що сплав складнолегований, і мікрогруповання легуючих елементів є певною мірою перешкодою для дифузійного переміщення водню в рідкому металі. Як зазначали автори статті [4], у процесі водневої обробки рідкого металу спочатку наводнюється розупорядкована зона, а потім з неї водень дифундує в твердокластерні комплекси (мікрогруповання). Після наводнення розплаву водень продовжує видалятися із розупорядкованої зони в навколишнє середовище і одночасно переходить в твердокластерні комплекси, але вже значно меншою мірою, оскільки вони є додатковим бар'єром легкорухливості водню. Недостатній вміст водню в комплексах порівняно з бінарними сплавами призводить до того, що в процесі кристалізації концентрація його з боку рідкої фази значно зменшується. В середині закристалізованих каркасів кількість пухирців, сформованих із водню, що не встиг виділитись, значно зменшується і, як наслідок, зароджується менше рівномірно розподілених між дендритами пор, які можуть виконувати "функцію компенсації" розтягувальних напруг, що виникають у процесі деформації дослідних зразків.

Поєднання водневої і позапічної обробки розплаву комплексним модифікатором забезпечує більш істотне підвищення міцності (рис. 2) і корозійної стійкості сплаву.

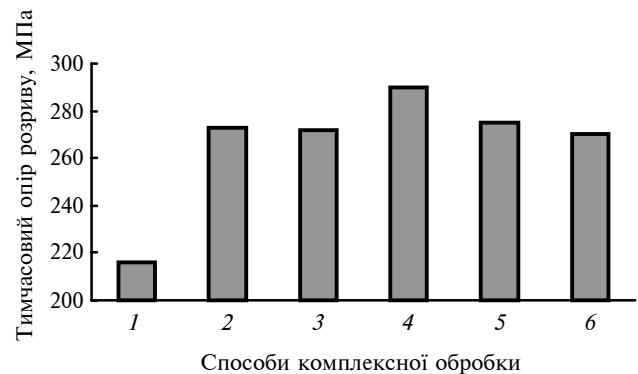


Рис. 2. Тимчасовий опір розриву сплаву типу АК9 після комплексної (водневої і позапічної) і термічної обробки (Т6): 1 – вихідний сплав; 2 – водяним паром протягом 3–5 хв і комплексним модифікатором (2,4 %); 3 – гідридом алюмінію (0,15 %) і комплексним модифікатором (2,4 %); 4 – сполукою LaAlH_4 (0,15 %) і комплексним модифікатором (2,4 %); 5 – карбамідом (0,15 %) і комплексним модифікатором (2,4 %); 6 – водним розчином аміаку протягом 3–5 хв і комплексним модифікатором (2,4 %)

В результаті позапічної обробки розплаву комплексним модифікатором додатково вводяться в розплав алюмінію фторцирконатом калію металевий цирконій, бор і берилій, що містяться в подрібненій 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 та інтерметалевих включень в алюмінієвій матриці, що, звичайно, відображається на зміцненні сплаву типу АК9.

Велику міцність має той сплав, який пройшов водневу обробку комплексною сполукою LaAlH_4 (0,15 %) і позапічну комплексним модифікатором (2,4 %), тимчасовий опір розриву якого порівняно з вихідним сплавом підвищується на 35–40 %.

Наявність берилію як поверхнево-активного металу виявляє модифікуючу дію на морфологію формування кремнію і фазу, що вміщує залізо, змушуючи її кристалізуватись у вигляді більш дисперсних і компактних включень, а також призводить до утворення щільної захисної плівки, яка оберігає алюмінієву матрицю від контакту з навколишнім середовищем [2, 5], сприяючи при цьому підвищенню корозійної стійкості сплаву (рис. 3).

Максимальна корозійна стійкість властива сплаву, який пройшов водневу обробку комплексною сполукою LaAlH_4 і позапічну ком-

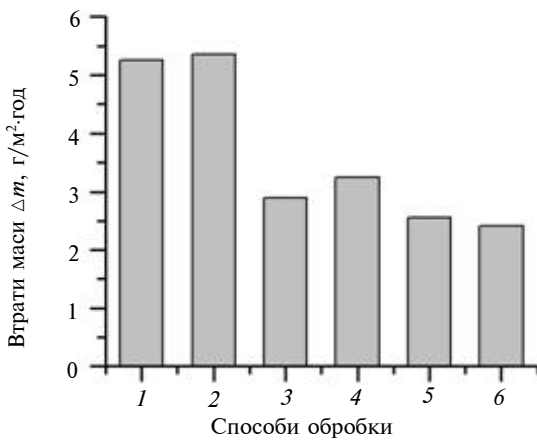


Рис. 3. Залежність корозійної стійкості алюмінієвого сплаву типу АК9 від способу обробки: 1 – вихідний сплав у литому стані; 2 – термооброблений за режимом Т6; 3 – сплав, підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %); 4 – сплав, підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %) та термообробці за режимом Т6; 5 – сплав, підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %) та позапічній комплексним модифікатором (2,4 %); 6 – сплав, підданий водневій обробці сполукою LaAlH_4 (0,15 %), позапічній обробці комплексним модифікатором (2,4 %) та термообробці за режимом Т6

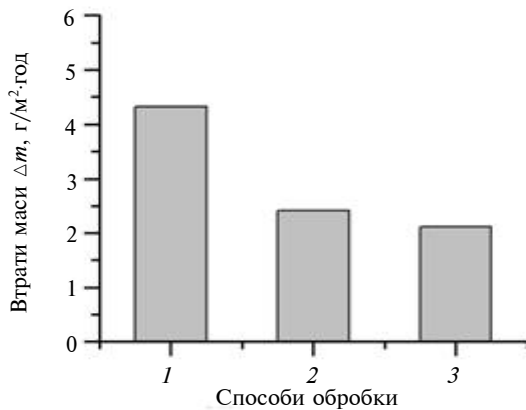


Рис. 4. Залежність корозійної стійкості дослідних зразків сплаву типу АК9 від стану їх поверхні та способу обробки рідкого металу: 1 – полірований у литому стані; 2 – полірований у литому стані після водневої обробки розплаву сполукою LaAlH_4 (0,15 %); 3 – полірований у литому стані після водневої обробки розплаву сполукою LaAlH_4 (0,15 %) та комплексним модифікатором (2,4 %)

плексним модифікатором з подальшою термічною обробкою за режимом Т6. Масова втрата

дослідними зразками в цьому випадку становить 2,40–2,50 г/м²·год, тоді як у вихідного сплаву типу АК9 вона значно більша і дорівнює 5,30–5,50 г/м²·год.

Додаткова поверхнева обробка дослідних зразків шліфуванням і поліруванням водною емульсією оксиду хрому (Cr_2O_3) сприяє подальшому підвищенню корозійної стійкості сплаву типу АК9 (рис. 4). Втрата маси останнього в помірно кислому розчині не перевищує 2,05–2,11 г/м²·год. Пояснюється це тим, що в результаті зменшення шорсткості (пористості) поверхні дослідних зразків вірогідність утворення і розвитку корозійних “канавок” різко зменшується, уповільнюється процес пітінгової і міжкристалічної корозії [5, 6], особливо при підвищеному тиску газової атмосфери в балоні, що і покращує корозійну стійкість сплавів системи Al–Si–Mg.

Висновки

Результати досліджень вказують на те, що водень, який вноситься в розплав алюмінію речовинами, насиченими ним у межах 3–14 %, може використовуватись як легуючий елемент, сприяючи при цьому підвищенню міцності і корозійної стійкості сплаву типу АК9. Встановлено, що воднева обробка розплаву наведеними вище реагентами підвищує тимчасовий опір розриву сплаву типу АК9 на 11–24 %. Поєднання водневої і позапічної обробки підвищує міцність сплаву на 35–40 % і покращує його корозійну стійкість у помірно кислому середовищі, що підтверджується зниженням втрати маси дослідними зразками з 5,5 до 2,4 г/м²·год.

На основі досліджень сплаву типу АК9 системи Al–Si–Mg, що тривають, розробляються литі бар’єрні оболонки з малою питомою масою, підвищеними механічними властивостями і корозійною стійкістю для використання їх у біметалевих та комбінованих балонах зберігання водню, що дасть можливість виготовляти резервуари нової конструкції з пониженою металоємністю і подовженим терміном їх експлуатації (науково-дослідна робота “Створення литих бар’єрних оболонок для біметалевих та комбінованих балонів зберігання водню”, інв. № 2340).

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

ЛИТЕЙНЫЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ ДЛЯ СОСУДОВ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Исследовано влияние водородной и внепечной обработки расплава на механические свойства и коррозионную стойкость сплава типа АК9. Установлено, что водородная обработка расплава водородосодержащими соединениями и внепечная обработка комплексным модификатором способствуют повышению прочности и коррозионной стойкости сплава типа АК9. Данный сплав рекомендуется в качестве материала для изготовления защитной барьерной оболочки сосуда хранения газообразного водорода.

D.F. Chernega, P.D. Kud, D.V. Ivanchenko

THE FOUNDRY ALUMINIUM ALLOY FOR HYDROGEN-STORAGE BARRELS

This study deals with the influence of hydrogen and out-of-furnace treatment of melt on mechanical properties and corrosion resistance of AK9 alloy type. We determine that the hydrogen treatment of melt by compounds and the out-of-furnace treatment by a complex modifier further the increase of strength and corrosion resistance of AK9 alloy type. This alloy is recommended as a material for making the protective barrier shell of a vessel of gaseous hydrogen storage.

1. *Чертов В.М.* О барьерных покрытиях нержавеющей стали // Сб. докл. 5-й междунар. науч.-техн. конф. "Водородная экономика и водородная обработка материалов". – Донецк, 2007. – С. 871–876.
2. *Белов А.Ф., Добаткин В.И., Квасов Ф.И.* Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.
3. *Кудь П.Д.* Использование стружки и повышение свойств поршневых алюминиевых сплавов АЛ25 и АК18: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – К., 1987. – 25 с.
4. *Котлярский Ф.М., Борисов Г.П.* О двойственной роли водорода в процессах формирования отливок из алюминиевых сплавов // Тр. ФТИМС НАН Украины, посвященные 50-летию института. – К., 2008. – С. 425–461.
5. *Синяевский В.С., Волков В.Д.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 224 с.
6. *Пилипенко А.Т., Починок В.Я., Серета И.П.* Справочник по элементарной химии. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 182–184.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
8 грудня 2009 року