

002-451

На правах рукописи

Махмадуллоев Хайрулло Амонулоевич

**СЕРЫЙ ЧУГУН СЧ20 И СИЛУМИН,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04 -Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2002 г.

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на Душанбинском арматурном заводе им. С. Орджоникидзе.



Научные руководители: доктор химических наук, член-корреспондент АН Республики Таджикистан, профессор **Ганиев И.Н.**

доктор технических наук, доцент **Хакдодов М.М.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Бадалов А.Б.** кандидат технических наук, доцент **Мухитдинов Х.М.**

Ведущая организация: Технологический Университет Таджикистана

Защита состоится « 27 » марта 2002 г. в 10 часов на заседании Диссертационного Совета К 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: guli @ academy. tajik. net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 14 » февраль 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время чугун и алюминий, как конструкционные материалы, продолжают сохранять за собой ведущее место. Это объясняется тем, что эти материалы наряду с традиционными областями применения в металлургии и машиностроении все больше применяются для отливки деталей сложной конфигурации и высокой конструкционной прочности.

Улучшение качества чугунных и алюминиевых отливок достигается различными техническими приемами наиболее распространенным из которых является модифицирование различными добавками. Модифицированием достигают повышение прочности и пластичности за счет изменения формы основных структурных составляющих чугуна и литейных алюминиевых сплавов. В чугунах при этом устраняются отбел в сечении тонких отливок, междендритный графит, анизотропия свойств за счет выравнивания структуры. В отдельных случаях модифицированием удается повысить жаропрочность и жаростойкость чугуна, коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Все это дает возможность в отдельных случаях заменить отливками из серого чугуна высоколегированный чугун, а отливками из алюминиевых сплавов чугуна и некоторые виды стали.

Модифицирование осуществляется в миксерах, либо в ковше, что в большинстве случаев не требует специального оборудования. За последние 20-25 лет значительно возрос интерес исследователей к щелочноземельным (ЩЗМ) и редкоземельным металлам (РЗМ) являющимися эффективными глобуляризаторами графита в чугунах и кремния в силуминах. Комплексное модифицирование этими металлами позволяет получить чугун не уступающей по свойствам магниевому чугуну и литейные алюминиево-кремневые сплавы с гарантированной модифицированной структурой.

В настоящей работе данный вопрос рассмотрен в контексте использования упомянутых материалов в трубопроводном арматуростроении как практически малоизученной отрасли материаловедения.

Цель работы заключается в разработке технологии модифицирования щелочноземельными и редкоземельными металлами серого чугуна СЧ20 и силумина как материала для производства трубопроводной арматуры (задвижек).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучены физико-механические и коррозионные свойства, ростоустойчивость и жаростойкость серого чугуна СЧ20, модифицированного совместно ЩЗМ и РЗМ;

- установлено модифицирующее влияние бария, стронция, сурьмы, на структуру и свойства вторичных литейных алюминиево-кремниевых сплавов, как материала для трубопроводной арматуры и демпфирующих изделий;

- показана связь между модифицирующим эффектом проявляемым указанными металлами и улучшением коррозионно-электрохимических свойств силуминов;

- на основе теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность использования модифицированных литейных алюминиевых сплавов в трубопроводном арматуростроении для литья корпусов и других узлов задвижек на Душанбинском арматурном заводе им. С. Орджоникидзе.

Научная новизна. Установлены механизм и кинетика высокотемпературного окисления силуминов, модифицированных барием, стронцием и сурьмой, их коррозионно-электрическое поведение в среде электролита 3%-ного NaCl. Расшифрован фазовый состав продуктов коррозии сплавов и установлена взаимосвязь между модифицированием структуры и акустодемпфирующими свойствами сплавов

Практическая значимость работы состоит в:

- разработке состава оптимальномодифицированных барием, стронцием и сурьмой вторичных силуминов, применительно для литья корпусов задвижек на Душанбинском арматурном заводе им. С. Орджоникидзе;

- улучшении коррозионной стойкости, ростоустойчивости и жаростойкости серого чугуна СЧ20, при модифицировании совместными добавками РЗМ и ЩЗМ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на: 2-ом Съезде литейщиков Российской Федерации (Москва, 2001 г.), конференции молодых ученых Таджикистана «Химия в начале XXI века» (Душанбе, 2000 г.), 5-ом собрании металлургов России (Краснодар, 2001 г.), Республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001 г.), научно-практическом семинаре «Пути эффективного внедрения достижений и разработок учёных Таджикистана в промышленности» (Душанбе, 2001 г.), 3-ем Международном семинаре «Новые металлургические материалы и технологии» (Карачи, Пакистан, 2001 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 8 научных статей и 2 тезиса докладов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, посвящённых обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включая 28 таблиц, 33 рисунков и 105 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе описаны особенности модифицирования чугунного литья и литейных алюминиевых сплавов модификаторами содержащими ЩЗМ и РЗМ. Рассмотрены вопросы производства и применения комплексных лигатур для модифицирования чугуна, структурообразование чугуна, содержащего ЩЗМ и РЗМ. Приведены составы и технология производства стронцийсодержащих составов, как модификаторов силуминов. Рассмотрены особенности взаимодействия стронция, бария и сурьмы с алюминием и компонентами алюминиевых сплавов.

По результатам литературного обзора сделано следующее заключение:

1. Несмотря на то, что в промышленности освоено производство комплексных лигатур и модификаторов на основе ферросилиция с добавками ЩЗМ и РЗМ, однако влияние последних, как модификаторов практически не изучено на такие важнейшие характеристики чугуна, как коррозионная стойкость в агрессивных средах, окалиностойкость (жаростойкость), ростоустойчивость и др. являющиеся главными параметрами при подборе чугуна как конструкционного материала для трубопроводной арматуры и отдельных его узлов, в частности задвижек, эксплуатируемых в различных агрессивных средах (водяной пар, кислота и щёлочь, нефть и др.).

2. Что касается литейных алюминиевых сплавов, вопросы модифицирования их натрием хорошо изучены и описаны в литературе. Менее подробно рассмотрен вопрос использования стронция как модификатора, и практически отсутствуют данные по использованию бария и сурьмы. Следует отметить, что вопросы модифицирования силуминов стронцием, барием, сурьмой применительно к материалам арматуростроения, а также как демпфирующего материала в литературе не рассмотрены. Нет сведений относительно взаимосвязи между модифициро-

- изучены физико-механические и коррозионные свойства, ростоустойчивость и жаростойкость серого чугуна СЧ20, модифицированного совместно ЩЗМ и РЗМ;

- установлено модифицирующее влияние бария, стронция, сурьмы, на структуру и свойства вторичных литейных алюминиево-кремниевых сплавов, как материала для трубопроводной арматуры и демпфирующих изделий;

- показана связь между модифицирующим эффектом проявляемым указанными металлами и улучшением коррозионно-электрохимических свойств силуминов;

- на основе теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность использования модифицированных литейных алюминиевых сплавов в трубопроводном арматуростроении для литья корпусов и других узлов задвижек на Душанбинском арматурном заводе им. С. Орджоникидзе.

Научная новизна. Установлены механизм и кинетика высокотемпературного окисления силуминов, модифицированных барием, стронцием и сурьмой, их коррозионно-электрическое поведение в среде электролита 3%-ного NaCl. Расшифрован фазовый состав продуктов коррозии сплавов и установлена взаимосвязь между модифицированием структуры и акустодемпфирующими свойствами сплавов

Практическая значимость работы состоит в:

- разработке состава оптимальномодифицированных барием, стронцием и сурьмой вторичных силуминов, применительно для литья корпусов задвижек на Душанбинском арматурном заводе им. С. Орджоникидзе;

- улучшении коррозионной стойкости, ростоустойчивости и жаростойкости серого чугуна СЧ20, при модифицировании совместными добавками РЗМ и ЩЗМ.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на: 2-ом Съезде литейщиков Российской Федерации (Москва, 2001 г.), конференции молодых ученых Таджикистана «Химия в начале XXI века» (Душанбе, 2000 г.), 5-ом собрании металлургов России (Краснодар, 2001 г.), Республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2001 г.), научно-практическом семинаре «Пути эффективного внедрения достижений и разработок учёных Таджикистана в промышленности» (Душанбе, 2001 г.), 3-ем Международном семинаре «Новые металлургические материалы и технологии» (Карачи, Пакистан, 2001 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 8 научных статей и 2 тезиса докладов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, посвящённых обзору литературы, технике эксперимента и экспериментальным исследованиям, а также выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, включая 28 таблиц, 33 рисунков и 105 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе описаны особенности модифицирования чугунного литья и литейных алюминиевых сплавов модификаторами содержащими ЩЗМ и РЗМ. Рассмотрены вопросы производства и применения комплексных лигатур для модифицирования чугуна, структурообразование чугуна, содержащего ЩЗМ и РЗМ. Приведены составы и технология производства стронцийсодержащих составов, как модификаторов силуминов. Рассмотрены особенности взаимодействия стронция, бария и сурьмы с алюминием и компонентами алюминиевых сплавов.

По результатам литературного обзора сделано следующее заключение:

1. Несмотря на то, что в промышленности освоено производство комплексных лигатур и модификаторов на основе ферросилиция с добавками ЩЗМ и РЗМ, однако влияние последних, как модификаторов практически не изучено на такие важнейшие характеристики чугуна, как коррозионная стойкость в агрессивных средах, окалинстойкость (жаростойкость), ростоустойчивость и др. являющиеся главными параметрами при подборе чугуна как конструкционного материала для трубопроводной арматуры и отдельных его узлов, в частности задвижек, эксплуатируемых в различных агрессивных средах (водяной пар, кислота и щёлочь, нефть и др.).

2. Что касается литейных алюминиевых сплавов, вопросы модифицирования их натрием хорошо изучены и описаны в литературе. Менее подробно рассмотрен вопрос использования стронция как модификатора, и практически отсутствуют данные по использованию бария и сурьмы. Следует отметить, что вопросы модифицирования силуминов стронцием, барием, сурьмой применительно к материалам арматуростроения, а также как демпфирующего материала в литературе не рассмотрены. Нет сведений относительно взаимосвязи между модифициро-

ванием структуры и акустодинамическими свойствами сплавов, их коррозионной стойкости и др. характеристика сплавов. Практически не освещены влияние переплава и длительность выдержки модифицированного расплава на физико-механические свойства сплавов и кинетика угара элемента-модификатора. Таким образом, всё это даёт основание заключить, что рассматриваемый круг вопросов является актуальным и требует изучения.

Методики исследования структуры и свойства сплавов.

Для исследования влияния модифицирующих элементов на структуру и свойства промышленных силуминов были получены сплавы типа АК7, АК9, АК12 и др. с различным содержанием бария, стронция, сурьмы. Для получения сплавов использовались лигатуры, содержащие кремний 12%, медь 50%, марганец 10%, титан 4%, барий 5%, стронций 10%. Магний и сурьма вводились в металлическом виде.

Химический состав исследованных сплавов приведён в табл.1. Каждый вариант сплава сплавлялся отдельно в открытой печи сопротивления, в графитовых или корундовых тиглях. После расплавления шихты и удаления шлака в расплав вводилась лигатура, содержащая стронций и барий.

Таблица 1.

Химический состав исследованных сплавов

Марка сплава	Содержание основных компонентов, мас.%					Содержание железа, мас.%
	Si	Cu	Mg	Mn	Ti	
АК7	7,5	-	0,32	0,35	-	0,40
АК9	8,1	-	0,59	0,25	0,08	0,23
АК12	11,1	-	-	-	-	0,83
Медистый силумин	8,0	3,0	0,25	0,30	0,12	0,36

Расплав выдерживали при температуре 720-750°C в течение 10-20 мин, затем последовательно, в два этапа, производилось рафинирование обезвоженным хлористым марганцем в количестве 0,2% от веса шихты. После снятия шлака и перемешивания расплава отливали клиновые пробы и цилиндрические образцы в кокиль, подогретый до 200°C. Пробы подвергались термообработке по режиму Т6, после чего из них изготавливались образцы для механических и коррозионных испытаний. Определялись механические свойства при комнатной и при повышенных температурах (кратковременная жаропрочность, ударная вязкость), плотность, литейные и коррозионно-электрохимические свойства сплавов.

Аналитический контроль основных компонентов литейных алюминиевых сплавов проводился спектральным методом по стандартным (эталонным) образцам. Перед получением сплавов содержание бария и стронция в лигатурах с алюминием контролировалось химическим методом анализа.

Дифференциально-термический анализ сплавов проводился на установке марки ВДТА - 8М конструкции Института металлофизики АН республики Украина с использованием корундовых тиглей. Навески для ДТА брались весом 1,3-1,5 гр. Скорости нагрева и охлаждения в зависимости от состава сплава варьировались в пределах от 10 до 40 град/мин.

Для измерения температуры преимущественно использовали платино-платинородиевую термопару предварительно отградуированную по точкам плавления и фазовым переходам реперных веществ (Sn, Al, Cu, Fe, Al₂O₃). Регистрацию термических эффектов в виде кривых нагрева и охлаждения осуществляли на двухкоординатном самописце ПДС-21.

Ошибки в измерение температуры не превышали $\pm 3\text{K}$.

Микроструктуры сплавов исследовались на металлографическом микроскопе «НЕОРНОТ-21» при увеличениях 100-500 крат. Кратковременные испытания сплавов на растяжение при повышенных температурах проводились на универсальной испытательной машине УММ-5 по общепринятой методике, заключающейся в прогреве образца без нагрузки в течение 30 мин, и в постепенном его нагружении до разрушения. Образцы изготавливались в соответствии с ГОСТ 1497-73.

Испытания образцов на ударный изгиб проводили на маятниковом копре МК-15. В результате испытаний определяли полную работу, затраченную при ударе на разрушение образца или ударную вязкость - K_c . Форма и размеры образцов соответствуют ГОСТ 9454-76. Плотность образцов определялась гидростатическим взвешиванием на аналитических весах ВЛГ-200.

Литейные свойства определялись на усовершенствованной пробе Нехендзи-Самарина, а жидкотекучесть сплавов по длине заполнения V-образного канала, свободная линейная усадка (V_t)-по усадке круглого 14 мм прутка, получаемого в вертикальном канале - зумфе.

Склонность сплавов к образованию трещин на участках торможения различной длины и пробе давала качественную оценку склонности сплавов к образованию трещин, количественная оценка производилась по абсолютным размерам ширины трещин $\Delta_{тр}$. Температура заливки составляла 750°C, кокили перед заливкой подогревались до 200°C.

Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплавов проводилось на цилиндрических образцах диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, которые перед погружением в электрохимическую ячейку шлифовали и полировали тонкой наждачной бумагой, промывали спиртом и дистиллированной водой с последующей сушкой в эксикаторе. Исследование проводили на потенциостате ПИ-50-1 с самописцем ЛКД-4-002 в среде 3%-ного электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорсеребрянный, а вспомогательным - платиновый. Для получения классических поляризационных диаграмм с активной областью растворения, активно-пассивной и пассивной областью скорость развёртки потенциала изменяли в пределах 1-20 мВ/с. Перед снятием потенциодинамических кривых исследуемые электроды предварительно поляризовали при (-2В) в течении 2 мин. для очищения поверхности электрода от оксида алюминия. Наиболее чётко область активного растворения алюминия на потенциодинамических кривых проявляется при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с. На полученных, таким образом, потенциодинамических кривых определялись потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), потенциалы и плотность токов начала пассивации ($E_{п.п.}$ и $i_{п.п.}$) и полной пассивации ($E_{п.п.}$ и $i_{п.п.}$). При этом за потенциал питтингообразования принимали значения потенциала, при котором происходит резкое увеличение плотности анодного тока. Потенциал репассивации определяли на анодной кривой при поляризации в обратном направлении из области устойчивой питтинговой коррозии. Снимались также кривые прямого и обратного хода со скоростью развёртки потенциала 1 мВ/с. Образцы сплавов потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении до резкого возрастания тока (до постоянного значения тока 5 мА), затем в обратном направлении до величины потенциала - 1500 мВ, в результате чего происходило восстановление оксидной плёнки. Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования. Ток коррозии находили графически на катодной кривой с учётом тафелевского наклона ($B_k = 0,118В$). Ускоренные испытания на общую коррозию проводили гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТом 9.017-74.

Для исследования кинетики окисления жидких металлов нами была собрана установка состоящая из печи Таммана с чехлом из оксида алюминия для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками, имеющими отверстие для газопроводящей трубы, термпары и тигля с исследуемым расплавом, подвешиваемым на платиновой нити к пружине из молибденовой

проволоки. Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла с притёртой крышкой. Для избежания вибрации и сотрясений, чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке. Изменения массы фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273-1473 К в окислительной среде в течение 1,5 часа до постоянного веса. Изучение структуры оксидной плёнки образующейся при окислении сплавов, проводили методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазовым анализом. ИК-спектры снимались на инфрактометре UR-20 в области частот 400-4000 см⁻¹.

Полученные в результате окисления плёнки измельчённые в порошок подвергались также рентгенофазовому анализу. Исследование проводили на установке ДРОН-1,5 с использованием медного К α -излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и в виде коллоидной смеси наносили на кюветку из оргстекла для снятия дифрактограмм. По сопоставлению экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговского угла с теоретически рассчитанными, определён фазовый состав продуктов окисления.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СЕРОГО ЧУГУНА СЧ-20 КОМПЛЕКСНОЙ ЛИГАТУРОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЦЗМ И РЗМ

Жаростойкость и ростоустойчивость серого чугуна СЧ-20, модифицированного ЦЗМ и РЗМ. Арматура изготовленная из чугуна, эксплуатируется при повышенных температурах и в агрессивных средах (кислота, щелочь, газ и др.). На долговечность работающей в таких условиях арматуры решающее влияние оказывают процессы взаимодействия ее с рабочей средой. Наиболее распространенный вид взаимодействия - окисление как на поверхности, так и в глубинных слоях изделия, в результате чего происходит необратимое увеличение их объема. Согласно литературным данным, основные факторы, определяющие ростоустойчивость и жаростойкость чугуна, следующие: среда, температура и характер нагрева, склонность чугуна к графитизации, форма, количество и качество графитных включений, характер металлической матрицы, плотность, газонасыщенность и т.п.

Для повышения ростоустойчивости и жаростойкости чугуна необходимо уменьшить до минимума возможность протекания процессов

графитизации и создания стабильных структур. Фазовые превращения можно предотвратить и изменением критических точек чугуна при микрорегировании некоторыми элементами. В качестве таких элементов нами были использованы совместно барий, стронций и некоторые редкоземельные элементы.

Исследовали девять плавок чугуна, модифицированного различными добавками (таблица 2).

Модифицирование чугуна добавками ЩЗМ и РЗМ проводили в литейном цехе Душанбинского арматурного завода им. С. Орджоникидзе. Чугун модифицировали при 1400°С сначала барием и стронцием, а затем РЗМ. Все компоненты вводили в расплав под колоколом и после выдержки в течении 5-7 мин. отливали стержни диаметром 30 мм для механических испытаний, из которых затем вырезали образцы диаметром 15 и длиной 100 мм.

Таблица 2

Химический состав исследованного чугуна СЧ20

Плавка	Содержание элементов, % по массе					Модификатор, % от массы жидкого металла
	C	Si	Mn	P	S	
1	2,87	2,39	0,78	0,10	0,010	Исходный чугун
2	2,78	2,53	0,84	0,13	0,013	0,2%Sr и 0,1%Y
3	3,01	2,40	0,89	0,30	0,02	0,2%Ba и 0,2%Ce
4	3,62	2,09	0,81	0,31	0,034	0,2% Sr и 0,1%La
5	2,61	2,62	0,78	0,30	0,015	0,2%Sr и 0,1%Pr
6	2,76	2,91	0,86	0,26	0,019	0,8%Sr и 0,3%Pr
7	2,66	2,23	0,86	0,27	0,03	0,8%Sr и 0,3%La
8	3,01	2,45	0,95	0,29	0,03	0,5%Ba и 0,2%Ce
9	2,70	2,73	0,88	0,12	0,01	0,5%Sr и 0,2%Y

Определение ростоустойчивости и жаростойкости. Для точного измерения линейных размеров образцов в их торцы вворачивали штифты из жаростойкой стали, которые перед испытанием полировали.

Изменение линейных размеров и жаростойкость чугунов при 500, 600 и 700°С определяли через каждые 25 ч выдержки в муфельной печи (измерение длины образца микрометром и периодическое взвешивание). Поверхность образцов, исследованных после выдержки при 500°С, зачищали и продолжали испытания при 600 и 700°С. Общее время испытаний при каждой температуре 125 ч.

Рост чугуна за первые 25-30 ч при 500 и 600°С резко увеличивается, а затем темп его удлинения несколько замедляется. При 700°С характер изменения ростоустойчивости другой. Если ростоустойчивость чугуна, модифицированного церием, иттрием и празеодимом изменяется во времени по линейному закону, то зависимость роста немодифицированного и модифицированного лантаном чугуна от времени нелинейна. Сравнение ростоустойчивости чугуна, содержащего различные добавки РЗМ и ЩЗМ, при одной и той же температуре показывает, что наибольшей ростоустойчивостью обладает чугун, содержащий иттрий, церий и лантан. Ростоустойчивость чугуна, содержащего празеодим совместно со стронцием, не превышает ростоустойчивости немодифицированного чугуна. Чугун содержащий иттрий или церий совместно со стронцием или барием, имеет в 2 раза большую ростоустойчивость, чем немодифицированный чугун. Повышение содержания бария и стронция в чугуне до 0,5-0,8% и РЗМ до 0,2-0,3% приводит к некоторому уменьшению ростоустойчивости по сравнению с немодифицированным чугуном, особенно при 700°С, но и в этом случае чугун, модифицированный иттрием, по ростоустойчивости не уступает немодифицированному чугуну.

Таким образом, совместное модифицирование барием, стронцием и РЗМ способствует повышению ростоустойчивости чугуна. При этом различные добавки РЗМ оказывают неодинаковое влияние: наиболее ростоустойчив чугун с добавками церия и иттрия и наименее – чугун, содержащий празеодим. Наибольшая ростоустойчивость цериевого и иттриевого чугуна объясняется раскисляющим и глобуляризирующим воздействием этих элементов.

Жаростойкость чугуна, содержащего 0,20%ЩЗМ и 0,10% РЗМ, за 125ч нагрева при 500, 600 и 700°С превышает жаростойкость серого чугуна без добавок. При этом чугун с добавкой церия или иттрия более жаростоек, чем чугун модифицированный лантаном и празеодимом. С увеличением содержания бария и стронция до 0,5-0,8% и РЗМ до 0,2 – 0,3% жаростойкость чугуна несколько изменяется. При 500 и 600°С немодифицированный серый чугун имеет меньшую жаростойкость, а при 700°С его жаростойкость превышает жаростойкость чугуна, модифицированного совместно стронцием и празеодимом, стронцием и лантаном

же барием и церием все изучаемые факторы повышают коррозию чугуна, то при модифицировании стронцием + неодимом и стронцием + празеодимом повышение температуры модифицирования приводит к улучшению коррозионной устойчивости чугуна. Только в первом случае введение стронция в чугун приводит к некоторому уменьшению показателей коррозии. В трёх остальных случаях способствует ухудшению показателей коррозии, в отдельных случаях модифицирования наблюдается уменьшение показателей коррозии по сравнению с исходным чугуном. Введение редкоземельного металла в чугун согласно полученным уравнениям регрессии в 5-10 раз больше повышает коррозию чугуна по сравнению с щёлочноземельными элементами. Поэтому РЗЭ следует вводить в чугун в небольшом количестве (до 0,1%).

Исследования влияния добавок бария на кинетику высокотемпературного окисления и физико-механические свойства промышленных силуминов.

Промышленные силумины типа АК12, АК9, АК7 широко используются для литья отливок ответственного назначения со сложной конфигурацией. Данные сплавы подвергаются модифицированию. Однако, в литературе нет сведений о влиянии добавок бария, как модификатора алюминисво-кремниевой эвтектики, на окисляемость расплава силумина.

Кинетику окисления сплава АК12 исследовали при температурах 973К, 1023К и 1073К. Параболический характер кинетических кривых свидетельствует, что процесс взаимодействия расплава с газовой фазой лимитируется диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $3,1 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹ при 973К до $5,05 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹ при температуре 1023К. Максимальная величина Δ g/s при окислении равняется 32,2 мг/см², минимальная-19,9 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления составляет 56,6 кДж/моль.

В целом, если проследить зависимость скорости окисления сплава АК12 от содержания модификатора - бария, при постоянной температуре, то можно отметить его рост. Так, при температуре 1073К наблюдается рост скорости окисления расплава от $5,05$ кг.м⁻².с⁻¹ до $8,78$ кг.м⁻².с⁻¹, соответственно при нулевом содержании бария и его содержании равное 0,1%. Увеличение скорости окисления сопровождается соответствующим уменьшением величины кажущейся энергии активации от 56,62 до 43,46 кДж/моль. (табл.3).

Окисление сплава АК7 исследовалось при температурах 973К, 1023К и 1073К. Процесс окисления сплава протекает по параболическо-

му закону. С увеличением температуры для всех исследованных сплавов наблюдается рост удельной массы образца Δ g/s в зависимости от времени. Скорость окисления жидкого сплава АК7 в интервале температур 973К - 1073К изменяется от $3,55 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹ до $5,93 \cdot 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления для немодифицированного сплава составляет 61,24 кДж/моль. Если сравнить параметры процесса окисления сплавов АК7 и АК9 со сплавом АК12 можно отметить, что увеличение концентрации кремния от 7% и 9% до 12% в составе сплава способствует росту скорости окисления, о чём свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации для данных сплавов, соответственно от 61,24 кДж/моль и 59,74 кДж/моль до 56,62 кДж/моль. (табл. 4).

Таблица 3.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидкого сплава АК12, легированного барием.

Содержание бария, мас. %	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления. К $\cdot 10^{-4}$, кг.м ⁻² .с ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	973	3,12	56,62
	1023	3,76	
	1073	5,05	
0,01	973	2,92	52,96
	1023	3,98	
	1073	5.45	
0,05	973	3,45	49,83
	1023	5,15	
	1073	7,92	
0,1	973	5,55	43,46
	1023	8,26	
	1073	8,78	

Таблица 4.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидкого сплава АК-7, модифицированного барием.

Содержание бария, мас. %	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,01	973 1023 1073	3,68 6,06 7,04	51,97
0,05	973 1023 1073	4,54 6,55 8,30	42,51
0,01	973 1023 1073	5,72 6,84 10,79	39,86

Проведённые исследования свидетельствуют, что добавки бария, как модификатора литейных алюминиевых сплавов в некоторой степени увеличивают окисляемость жидких сплавов. Это объясняется ухудшением защитных способностей оксидного слоя формирующегося над поверхностью расплава при его окислении. Модифицирование барием способствует увеличению количества вакансий в структуре плёнки, изменяя её фазовый состав, о чём свидетельствуют результаты исследования оксидных плёнок методами ИКС и РФА (табл. 5).

Таблица 5.

Фазовый состав и координаты ИК спектров продуктов окислений алюминиевых сплавов АК7 и АК12, модифицированных барием.

Хим. состав сплавов, мас. % (алюминий - остальное)		Частоты		Фазовый состав продуктов окисления по данным РФА
		см^{-1}	отнесённые	
Si	Ba			
7	-	455, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5
7	0,01	460, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160.	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5
7	0,1	455, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160, 412, 693, 860.	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5 + BaO
12	-	460, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160.	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5
12	0,01	460, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160.	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5
12	0,1	460, 610, 650, 1100, 700, 800, 1160, 402, 860, 1060.	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5 + BaO	α - Al_2O_3 + Al_2SiO_5 + BaO

Далее проводились исследования влияния модифицирующих добавок бария на структуру, физико-механические, литейно-технологические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение сплава АК7 и медистого силумина, составы которых приведены в табл. 1.

Модифицирование барием в количествах 0,05-0,1% сплавов АК7 и медистого силумина, приводит к повышению относительного удлинения при комнатной и повышенных температурах в 2-3 раза, ударной вязкости на 15-20% по сравнению со сплавами, не содержащими бария, что объясняется модифицирующим действием бария.

Исследования влияния добавок стронция на коррозионно-электрохимическое поведение промышленных силуминов.

Повышение механических и технологических свойств силуминов в результате модифицирования их стронцием вызывает необходимость оценки влияния его на коррозионную стойкость. Сведения о кор-

розионно-электрохимическом поведении силумина, модифицированного стронцием в литературе отсутствуют.

При прогнозировании коррозионного поведения алюминиевых сплавов важное значение имеет степень пассивации, характеризующаяся тремя параметрами: силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала пробы и протяжённостью пассивной области получаемых в результате построения потенциодинамических кривых, снятых при определённой скорости развёртки потенциала.

Для оценки влияния стронция на электрохимические свойства силуминов предварительно изучали электрохимическое поведение исходных силуминов АК7 и АК12.

В литературе указывалось, что на коррозионную стойкость сплавов типа силумин не оказывает заметного влияния содержание кремния и количество эвтектики в структуре сплавов. Значительно большую зависимость имеет коррозионная стойкость сплавов от строения эвтектики в этих сплавах (модифицированная или немодифицированная структура). Полученные электрохимические характеристики силуминов АК7 и АК12, как следует из табл.6, отличаются незначительно.

Однако, с введением стронция при незначительном изменении потенциалов коррозии и питтингообразования происходит существенное понижение плотности тока пассивации ($i_{п.п.}$). Зависимость $i_{п.п.}$ от содержания стронция в сплавах имеет экстремальный характер (табл.6 и 7).

Таблица 6
Влияние стронция на электрохимические характеристики алюминиевых сплавов АК7 и АК12. Скорость развёртки потенциала 5мВ/с.

Содержание компонентов, мас. %		$-E_{кор.}$, В	$-E_{п.п.}$, В	$-E_{п.о.}$, В	$i_{п.п.}$, А/м ²	
Si	Sr					
7,0	0,0	0,710	1,100	0,620	3,60	
	0,005	0,710	1,100	0,640	2,60	
	0,01	0,710	1,180	0,640	2,60	
	0,05	0,710	1,070	0,635	2,80	
	0,1	0,710	1,060	0,630	3,00	
	0,5	0,700	1,100	0,630	3,00	
	0,7	0,710	1,100	0,630	2,80	
	1,0	0,710	1,100	0,630	2,90	
	12,0	0,0	0,705	1,080	0,635	3,80
		0,005	0,705	1,060	0,650	2,00
0,01		0,725	1,080	0,620	2,20	
0,05		0,745	1,120	0,640	1,50	
0,1		0,720	1,150	0,650	2,00	
0,5		0,720	1,180	0,645	2,20	
0,7		0,720	1,190	0,650	2,20	
1,0		0,730	1,120	0,700	3,40	

Таблица 7.

Влияние стронция на электрохимические характеристики алюминиевого сплава АК7. Скорость развёртки потенциала 0,5 мВ/с

Содержание стронция, мас. %	$-E_{кор.}$, В	$-E_{п.о.}$, В	$-E_{реп.}$, В	$i_{п.п.}$, А/м ²
0,0	0,710	0,630	0,710	0,54
0,005	0,705	0,630	0,700	0,10
0,01	0,710	0,630	0,700	0,30
0,05	0,710	0,635	0,700	0,34
0,1	0,715	0,635	0,700	0,34
0,5	0,710	0,635	0,710	0,38
0,7	0,710	0,650	0,715	0,40
1,0	0,710	0,640	0,715	0,64

Наименьшее значение плотности тока наблюдается при введении 0,01% стронция в доэвтектический силумин АК7 и 0,05% стронция в эвтектический силумин АК12. Дальнейшее повышение добавок стронция >0,1% приводит к увеличению значений плотности тока полной пассивации.

Микроструктурные исследования показали, что максимальная дисперсность в Al-Si -вой эвтектики достигается при введении в расплав до 0,1% стронция, чем и можно объяснить понижение значений плотностей токов, характеризующих коррозионное поведение модифицированных силуминов. Более высокое содержание стронция в сплавах (>0,1%) приводит к изменению формы кристаллов эвтектического кремния от компактной округлой к игольчатой, а в структуре появляется новая фаза SrAl₂Si₂, избирательная коррозия которой приводит к повышению плотности тока пассивации. Однако, даже в этом случае, значения их электрохимических характеристик не превышают значений для исходных, не модифицированных силуминов.

Таким образом, содержание стронция до 0,1%, обеспечивающее максимум механических свойств, является оптимальным для получения модифицированных силуминов с повышенной коррозионной стойкостью.

Учитывая широкое применение в промышленности медистых силуминов, а также положительное влияние стронция на их структуру и свойства нами проводились электрохимические исследования этой группы сплавов.

Химический состав, механические и демпфирующие свойства исследованных алюминиевых сплавов

Таблица.9

№ сплава	Сплав и добавки модификатора, мас.%	Механические свойства			Демпфирующие свойства	
		σ_b , МПа	δ , %	НВ	Скорость затухания звука дз, дБ/мс	Коэффициент внутр. трения, К
0,00	AK12	192	5,2	48	2,18	
0,01	AK7	176	2,4	56	2,42	0,16
1,1	AK12+0,005Sr	194	6,0	51	2,51	0,19
1,2	+0,010Sr	198	11,0	53	2,94	0,32
1,3	+0,050Sr	206	13,0	56	3,76	0,41
1,4	+0,100Sr	212	12,0	58	4,18	0,48
1,5	+0,500Sr	203	9,0	52	3,26	0,54
1,6	AK7+0,005Sr	180	3,0	70	3,13	0,46
1,7	+0,010Sr	191	5,2	71	3,47	0,44
1,8	+0,050Sr	196	7,4	74	3,88	0,48
1,9	+0,100Sr	202	8,0	75	4,21	0,50
1,10	+0,500Sr	200	4,6	69	3,66	0,52
1,11	AK12+0,005Ba	196	6,5	54	2,81	0,46
1,12	+0,010Ba	2-1	12,0	56	3,27	0,31
1,13	+0,050Ba	206	15,2	59	3,51	0,43
1,14	+0,100Ba	211	16,5	59	4,02	0,48
1,15	+0,500Ba	205	13,4	54	3,15	0,51
1,16	AK12+0,010Sb	215	7,2	59	2,36	0,32
1,18	+0,100Sb	234	14,0	62	3,05	0,17
1,19	+0,500Sb	236	13,0	63	3,64	0,31
1,20	+1,000Sb	224	5,0	61	2,95	0,40
1,21	AK7+0,010Sb	207	3,6	72	2,63	0,30
1,22	+0,050Sb	207	4,0	76	2,92	0,22
1,23	+0,100Sb	216	5,6	77	3,46	0,28
1,24	+0,500Sb	218	7,0	79	3,85	0,36
1,25	+1,000Sb	206	4,2	75	3,08	0,45
						0,26

Так, например, у сплава Al-12%Si при модифицировании стронцием (0,5% мас.) уровень звука равен 84 дБА, т.е. ниже чем при других содержаниях, а скорость затухания звука и коэффициент внутреннего трения при этом выше и соответственно равны 3,76 и 0,48 дБ/мс.

Модифицирование Al-Si сплавов сурьмой, барием и стронцием также улучшает их механические свойства. С увеличением содержания модифицирующих элементов механические свойства сплавов сначала повышаются и затем убывают. Максимальное значение механических свойств приходится на сплавы с лучшими акустодемпфирующими свойствами.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных и установленных закономерностей, связывающих акустодемпфирующие и механические свойства, можно определить оптимальные соотношения модифицирующих элементов в промышленных силуминах: для сурьмы $0,05 \leq Sb \leq 0,5\%$ мас; для стронция $0,01 \leq Sr \leq 0,1\%$ мас; для бария $0,05 \leq Ba \leq 0,1\%$ мас.

По степени демпфирования звуковых колебаний изучаемые модификаторы располагаются в ряд Sr-Ba-Sb. При этом следует отметить, что рассеивание акустических волн происходит тем лучше, чем меньше размеры зёрен тройной эвтектики (максимальная площадь рассеивания звука). В случае использования добавок бария и стронция, как модификаторов силуминов интенсивность звукопоглощения возрастает в 2,2 раза, а при модифицировании сурьмой - в 1,7 раз.

Модифицированные силумины как конструкционные материалы для промышленной арматуры и акустодемпфирующих изделий. Конструкционные материалы основных деталей арматуры выбираются с учётом энергетических (температура, давление) и эксплуатационных (коррозионные свойства, наличие образцов и пр.) параметров рабочей среды, степени ответственности обслуживаемого арматурой объекта и требуемого уровня надёжности арматуры (безотказность, долговечность, ремонтпригодность). Набор материалов для деталей паровой, коррозионностойкой, криогенной, нефтяной арматуры при обычных условиях работы (средние параметры) в основном установлен практикой. Чугунная арматура является наиболее дешёвой, но хрупкость серого чугуна ограничивает её применение. Как показали проведённые нами исследования, даже совместное модифицирование такими дефицитными металлами, как РЗМ и ЦЗМ не решило проблему хрупкости серого чугуна СЧ-20.

Алюминиевые сплавы до сих пор использовались в основном для арматуры, работающей при температурах от -80 до +100°C. Из сплавов марок АЛ2, АЛ8 и АЛ29 изготавливается мелкая арматура, краны и детали приводов. Алюминий марки АО, сплав АД1 используется для

прокладок в арматуре для нефтепродуктов, азотной и фосфорной кислот, сернистых газов, работающих при температуре от -253 до $+150^{\circ}\text{C}$.

Дальнейшее улучшение структуры и свойств силуминов модифицированием их барием, стронцием и сурьмой, позволило значительно повысить физико-механические свойства и коррозионную стойкость данной группы сплавов. Это в свою очередь дало нам возможность использовать вторичные модифицированные силумины в качестве конструкционного материала для литья отливок корпуса, безколечного диска, крышек, рукояток и др. деталей и узлов трубопроводной задвижки. Испытание собранной задвижки марки Ду50 из алюминиевого сплава с толщиной стенки в 2 раза меньше, чем чугуна на гидростенде показало, что она способна выдержать рабочее давление более 30 МПа (пределное давление воды на стенде 30 МПа), тогда как чугунная задвижка выдерживала давление до 10 МПа. При этом вес алюминиевых узлов задвижки, по сравнению с чугунными уменьшался в 5 раз, а общий вес задвижки в 4 раза (со стальным шпинделем и латунной втулкой).

Исследование акустодемпфирующих свойств модифицированных вторичных силуминов показало, что отливки втулок из данной группы сплавов успешно могут быть использованы в качестве шумопоглощающих приспособлений в формовочных машинах при формовке моделей и стержней.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние совместных добавок РЗМ и ЩЗМ на коррозионную стойкость в среде 40%-ной серной кислоты, ростоустойчивость и жаростойкость серного чугуна СЧ20. Показано, что добавки РЗМ более эффективно улучшают коррозионную стойкость, чем ЩЗМ. Среди исследованных групп РЗМ добавки иттрия, церия и лантана способствуют улучшению ростоустойчивости и жаростойкости, что объясняется глубоким раскисляющим и глобуляризирующим действием этих элементов на графитовую составляющую структуры чугуна.

2. Методом термогравиметрии установлены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления промышленных силуминов марок АК7, АК9 и АК12, модифицированных барием, стронцием и сурьмой. Определены температурная и концентрационная зависимость скорости окисления. Показано, что малые добавки модификатора незначительно увеличивают скорость окисления жидких сплавов. Окисление всех сплавов протекает по параболическому закону.

3. Потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 1-20 мВ/с изучены электрохимические характеристики промышленных силуминов марок АК7, АК9 и АК12, модифицированных

барием, стронцием и сурьмой, в среде 3%-ного раствора NaCl. Установлена взаимосвязь между степенью модифицированности структуры (алюминиево-кремниевой составляющей структуры) и скоростью коррозии сплавов. Показано, что добавки модификаторов в пределах 0,01-0,1% (по массе) способствуют улучшению коррозионной стойкости, о чём свидетельствует уменьшение токовых показателей коррозии и сдвиг потенциала коррозии, в более положительную область. Увеличение концентрации модификатора способствует росту величин плотностей токов полной пассивации и коррозии, а также уменьшению протяжённости пассивной области на потенциодинамических кривых.

4. Методами РФА и ИК спектроскопии идентифицированы фазовые составляющие продуктов коррозии исследованных сплавов, определена их роль в процессе окисления. Установлено, что основными продуктами высокотемпературной коррозии промышленных силуминов, модифицированных барием и стронцием, являются фазы: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2SiO_5 , SrO и BaO, а сплавов модифицированных сурьмой - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2SbO_4 и Al_2SiO_5 .

5. Разработаны техническая и технологическая документации на производство опытной партии алюминиевых задвижек из модифицированных вторичных литейных алюминиевых сплавов на Душанбинском арматурном заводе им. С.Орджоникидзе. Стендовыми испытаниями показано, что алюминиевые задвижки в 4-4,5 раза гидропрочны и легче по весу, чем чугунные. Перевод производства на алюминиевые задвижки, вместо чугунных, способствует получению экономического эффекта за счёт уменьшения веса изделий, упрощения технологии плавки (уход от использования кокса и вагранки), продлению срока службы режущего инструмента, улучшению экологической обстановки и т.д. Экономический эффект от внедрения технологического цикла производства алюминиевых задвижек вместо чугунных на ДАЗ им. С.Орджоникидзе составляет 100 тыс. долларов США на 100 тыс. шт. изделий.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Хаклодов М.М., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А. Новые литейные алюминиевые сплавы не требующие модифицирования /Труды 5-го съезда литейщиков России. – М.: «Радуница», 2001, С.215-217.

2. Хаклодов М.М., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А. Состояние и перспективы развития литейного производства Таджикистана /Труды 5-го съезда литейщиков России. – М.: «Радуница», 2001, С.47-50.

3. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Хаклодов М.М., Махмадуллоев Х.А. Разработка и внедрение в производство новых литейных алюминиевых сплавов, стронцийсодержащих лигатур и модификаторов. /Сборник трудов 5-го собрания металловедов России. Краснодар, Кубань, Гос.тех.университет. 2001, С.220-221.

4. Махмадуллоев Х.А., Ганиев И.Н., Хаклодов М.М. Влияние добавок бария на структуру и свойства промышленных алюминиево-кремниевых сплавов // Вестник педагогического университета Таджикистана (серия естественных наук), 2001, №1, С.8-16.

5. Махмадуллоев Х.А., Ганиев И.Н., Хаклодов М.М. Опыт внедрения достижений науки в промышленную практику./Сборник трудов семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» - Душанбе, НПИЦентр, 2001, С.150-153.

6. Махмадуллоев Х.А., Ганиев И.Н., Хаклодов М.М. Совместное модифицирование редкоземельными и щелочноземельными металлами серого чугуна СЧ20. /Сборник трудов семинара «Внедрение разработок ученых Таджикистана в промышленность» - Душанбе, НПИЦентр, 2001, С.153-155.

7. Каргаполова Т.Б., Махмадуллоев Х.А., Ганиев И.Н., Хаклодов М.М. Барий – новый модификатор силуминов сплавов // Литейное производство, 2001, № 10, С. 9-10.

8. Махмадуллоев Х.А., Хаклодов М.М. Модифицирование алюминиево-кремниевых сплавов барием /Сборник трудов республиканской конференции «Химия в начале XXI века» - Душанбе: Дониш, 2000, С.6-7.

9. Махмадуллоев Х.А., Ганиев И.Н., Хаклодов М.М. Коррозия серого чугуна СЧ20, модифицированного совместно РЗМ и ЩЗМ. /Сборник трудов республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии», - Душанбе, 2002.

Тираж – 100 экз.
Отпечатано на ризографе