ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1973

Seria Mechanika z. 50 Nr kol. 368

Stanisław Jura, Andrzej Kowalik

Instytut Odlewniotwa

WPŁYW MODYFIKACJI NA KINETYKE UTLENIANIA STOPU AG10

Streszczenie. Przeprowadzono badania wpływu modyfikacji na przebieg procesu utleniania ciekłego stopu AG10. Stwierdzono, że zastosowanie berylu i cynku wydatnie obniża szybkość utleniania stopu i przyczynia się do znacznego zmniejszenia zgaru.

1. Wstęp

Dotąd przeprowadzono liczne badania dotyczące utleniania metali i stopów. W jednej z wcześniejszych prac [1] podano jako kryterium zwartości zgorzelin, a więc i przebiegu procesu utleniania, współczynnik φ, będący stosunkiem objętości równoważnikowych produktu reakcji i metalu. Przy $\varphi<1$ na metalu powstaje zgorzelina porowata, co charakteryzuje liniowy przebieg procesu utleniania. Przy $\varphi>1$ na metalu powstaje ścisła warstwa tlenków, hamująca dalsze utlenianie. Na skutek licznych odstępstw od podanego przebiegu utleniania ograniczono wartości φ do 2,0. W nowszych pracach [2] wykazano, że współczynnik φ nie jest miernikiem zwartości zgorzeliny, a tylko wskazuje na rodzaj naprężeń wewnętrznych panujących w warstwie zgorzeliny, podczas jej wzrostu. Późniejszym opracowaniem jest teoria Wagnera [3] utleniania metali i stopów oparta na teorii defektów kryształów jonowych i klasycznej teorii dyfuzji. Wzrost zgorzeliny wg tej teorii może odbywać się dzięki dyfuzji metalu, jak i utleniacza, bądź też w wyniku dyfuzji obu reagentów jednocześnie. Przy tym dyfuzja reagentów w zgorzelinie może odbywać się tylko w postaci jonowej. Opierając się na tej teorii wytłumienie reakcji utlenienia można osiągnąć przez zmniejszenie liczby defektów w sieci tlenku metalu. Uzyskuje się to wprowadzając dodatek stopowy o wartościowości niższej w przypadku tworzenia się na metalu tlenku typu "p" lub wyższej, gdy tworzy się tlenek typu "n". W rezultacie następuje ograniczenie dyfuzji reagentów poprzez warstwę tlenków, a szybkość utleniania metalu zmniejsza się. Tak uproszczone wytłumaczenie [4] wpływu dodatku na proces utleniania można przyjąć za obowiązujące w przypadku, gdy dodatek stopowy uczestniczy w procesie utleniania przez rozpuszczanie się tlenku metalu podstawowego. Autorzy szeregu prac [5,6] nie próbują dążyć do sformułowań ogólnych zasad wyjaśniających wpływ dodatków

stopowych na proces utleniania metali, rozpatrując tylko szczegółowe przypadki.

2. Cel i zakres badań

Problemowi utleniania metali i stopów w stanie stałym dotychczas poświęcono znacznie więcej badań niż w stanie ciekłym. Przy badaniach utleniania metali i stopów w stanie ciekłym rozrzut wyników jest znacznie większy [7]. Przyczyną tego jest znacznie większy wpływ czynników ubocznych i bardzo skomplikowany mechanizm utleniania.

Stopy aluminiowo-magnezowe w podwyższonych temperaturach silnie utleniają się. Powoduje to powstawanie znacznych strat bezzwrotnych w procesach topienia i odlewania stopów. Z tego względu postanowiono zbadać kinetykę utleniania ciekłego stopu AG10 oraz możliwość zmniejszenia szybkości jego utleniania poprzez wprowadzenie modyfikatorów.

Badaniom utleniania poddano czysty stop AG10 oraz ten sam stop z dodatkiem: 0,001%, 0,003%, 0,005%, 0,01% Be oraz 0,1% Ti, 0,1% Zn i 0,1% Cu. Próbki z każdego wytopu poddano badaniom utleniania w temperaturach: 953, 1003 i 1053°K (680, 730 i 780°C).

3. Metodyka badań

Próbki do badań wykonano ze stopu AG10, na osnowie aluminium, zawierającego 10,2% Mg; 0,02% Zn; 0,06% Fe; 0,04% Cu; 0,01% Mn oraz ślady Si.

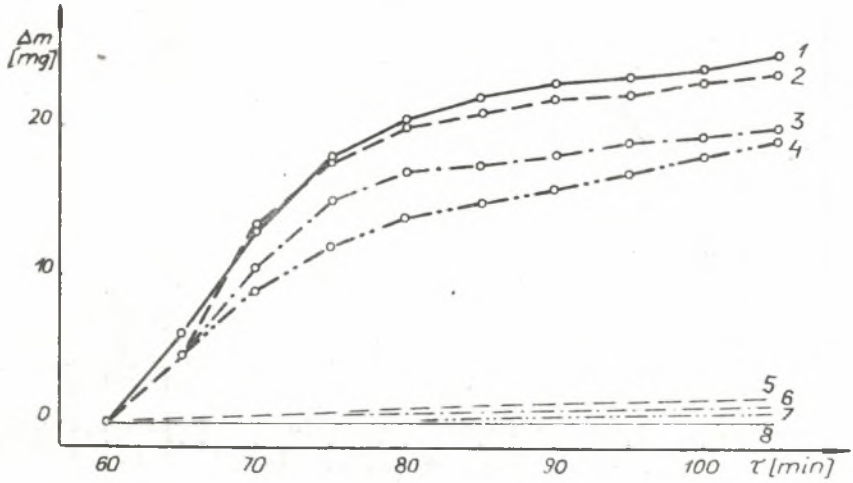
Stop umieszczony w tyglach alundowych w pojemności 0,5 kg przegrzewano w oporowym piecu laboratoryjnym do temperatury 993°K (720°C) i zalewano przy temperaturze 953°K (680°C). Dodatki modyfikujące (oprócz cynku) wprowadzono do stopu w postaci zapraw aluminiowych. Z każdego odlano do form metalowych trzy pręty. Z odlanych prętów wytoczono próbki w kształcie walca o wymiarach 18 x 13 mm. Całkowita powierzchnia próbki wynosiła ~1250 mm^2. Wszystkie próbki przed utlenianiem ważono. Badania kinetyki utleniania stopu AG10 bez i z dodatkami modyfikującymi przeprowadzono na urządzeniu termograwimetrycznym "Derivatograph".

Próbki umieszczone w tygielku z wyprażonego Al_2O_3, ustawiano na podstawce ceramicznej, zamocowanej na rurce połączonej z wagą analityczną. Po wytarowaniu próbki i zaprogramowaniu założonych parametrów aparat uruchomiono. Utlenianie próbek odbywało się przy swobodnym dostępie powietrza. Zaprogramowaną temperaturę osiągano w zależności od jej wysokości, pomiędzy 80 a 85 minutą utleniania, przy czym szybkość nagrzewania do jej osiągnięcia wynosiła ~10°C/min. Dla wszystkich prób czas nagrzewania wynosił 105 minut. Czułość wagi w zależności od przewidywanego przyrostu masy próbki wynosiła od 0,25 do 1,0 mg. Po zakończeniu badania i wyjęciu

próbek z pieca poddano je oględzinom zewnętrznym. W celu uzyskania średniego wyniku przeprowadzono po 4 pomiary dla danego wytopu przy każdej temperaturze.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

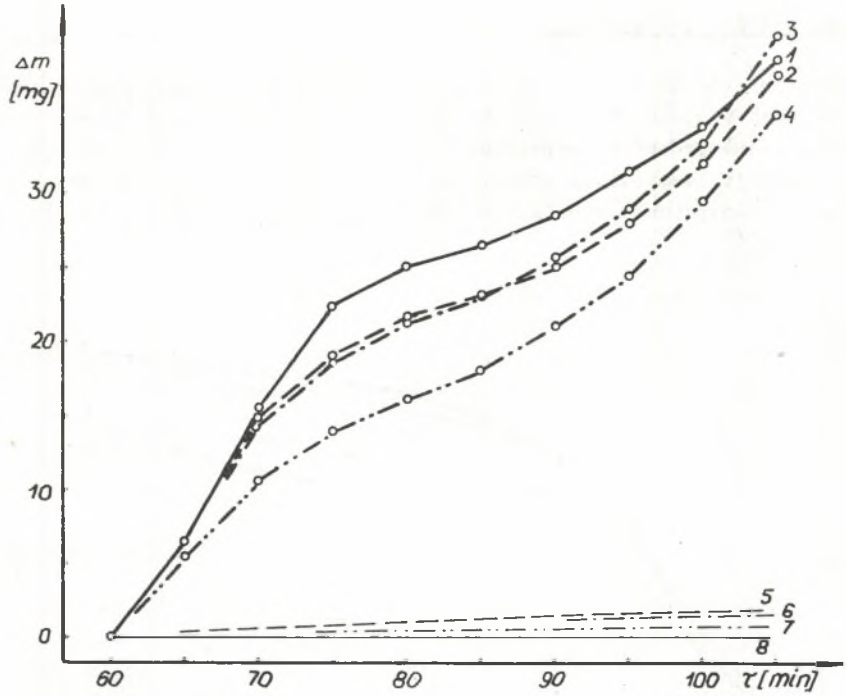
Wyniki pomiarów utleniania czystego stopu AG10 oraz stopu modyfikowanego w różnych temperaturach przedstawiono na rys. 1 do 3, zaś wykres szybkości utleniania próbek w temperaturze 1053°K - na rys. 4. Przyrost masy próbek w funkcji temperatury utleniania ilustruje rys. 5, zaś przyrost masy próbek w temperaturze 1053°K w zależności od ilości dodanego berylu - rys. 6.



Rys. 1. Wpływ dodatków modyfikujących na kinetykę utleniania stopu AG10 w temperaturze 953°K; 1-AG10; 2-0,1%Cu; 3-0,1%Ti; 4-0,1%Zn; 5-0,001%Be; 6-0,003%Be; 7-0,005%Be; 8-0,01%Be

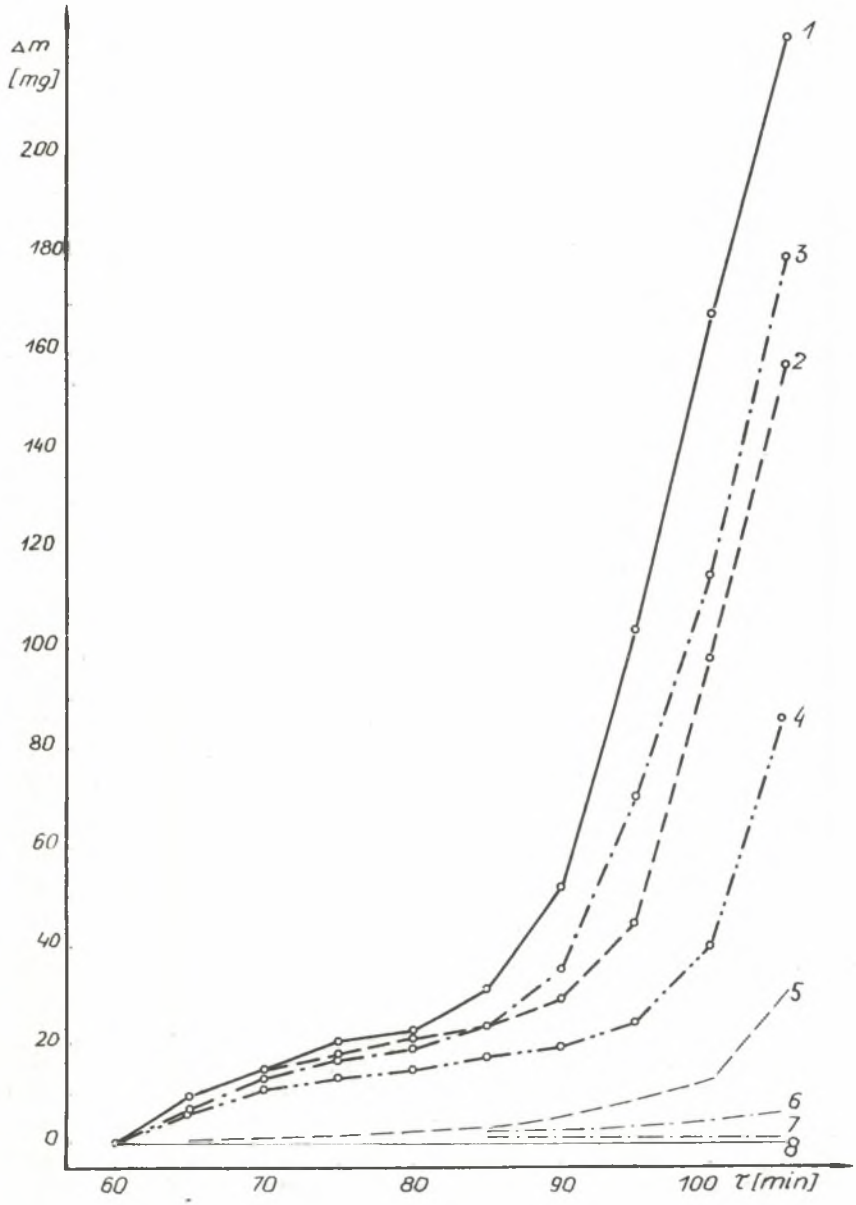
Dodatki Ti, Cu w niewielkim tylko stopniu zmniejszają szybkość utleniania stopu, a nawet przy utlenianiu próbek z dodatkiem Ti w temperaturze 1003°K zanotowano większy przyrost masy niż w przypadku utleniania próbek z czystego stopu. Dodatek cynku w ilości 0,1% spowodował znaczne zmniejszenie szybkości utleniania stopu. Podczas utleniania tego stopu w temperaturze 1053°K przyrost masy próbek jest trzykrotnie mniejszy w porównaniu z przyrostem masy próbek ze stopu niemodyfikowanego. Najsilniej z zastosowanych modyfikatorów na zmniejszenie szybkość utleniania stopu oddziaływuje beryl. Pierwiastek ten dodany w ilości 0,001% praktycznie zatrzymuje proces utleniania stopu w temperaturach 953 i 1003°K. Natomiast, dla zahamowania procesu utleniania stopu w temperaturze 1053°K ilość do-

danego berylu należy zwiększyć do 0,005%. W przypadku utleniania stopu AG10 z zawartością 0,01% Be nie stwierdzono przyrostu masy próbek w zakresie stosowanych temperatur. Oględziny zewnętrzne tych próbek wykazały powstanie nalotu o zabarwieniu żółto-złocistym. Na zgorzelinie utworzonej na próbkach z dodatkiem berylu nie zauważono mikropęknięć i szczelin.

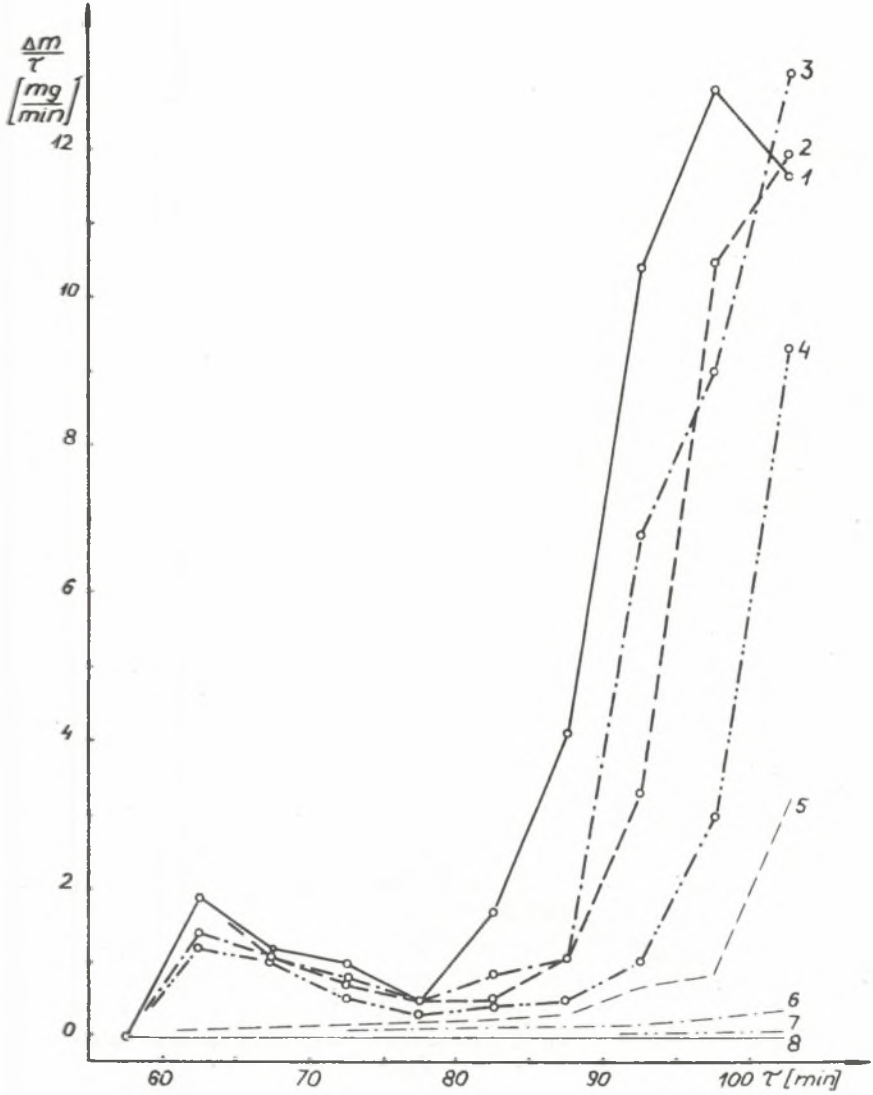


Rys. 2. Wpływ dodatków modyfikujących na kinetykę utleniania stopu AG10 w temperaturze 1003°K; 1-AG10; 2-0,1% Cu; 3-0,1% Ti; 4-0,1% Zn; 5-0,001% Be 6-0,003% Be; 7-0,005% Be; 8-0,01% Be

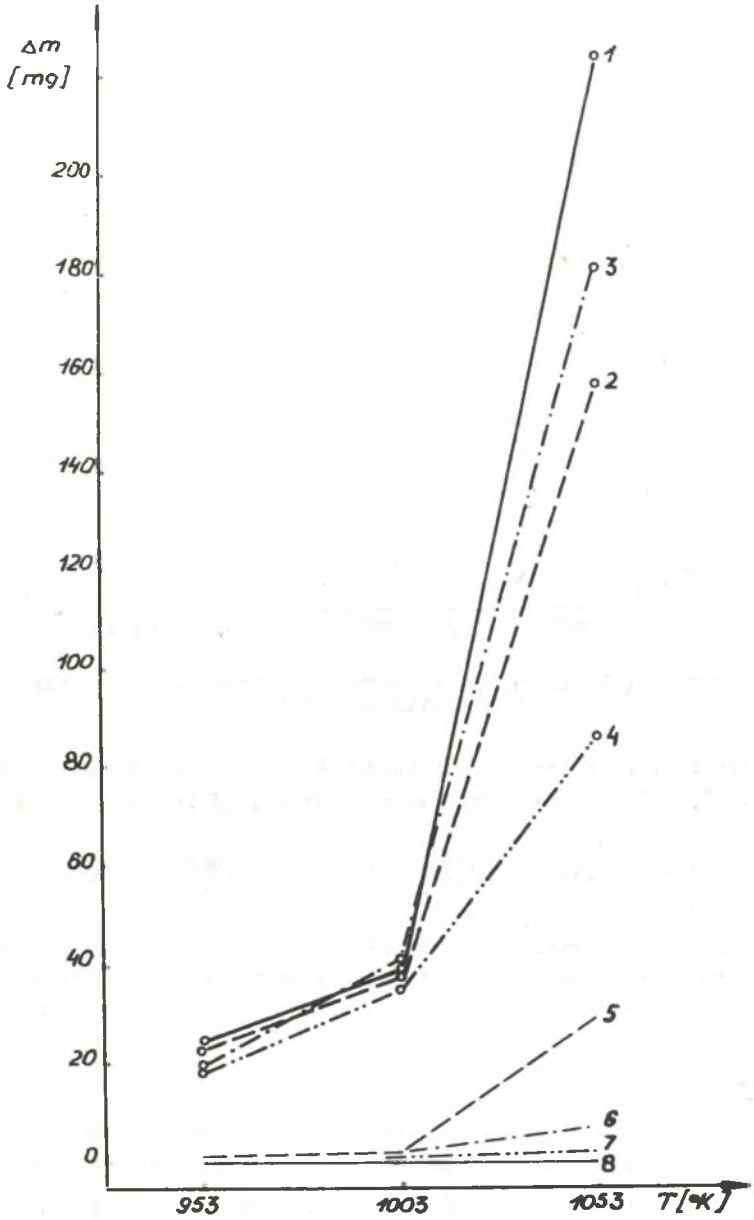
Jak wykazały badania [8], podczas utleniania stopów Al - Mg w stanie stałym, na ich powierzchni powstaje warstewka tlenków, w skład której wchodzi MgO i i spinel $MgAl_2O_4$. Powstała zwarta warstewka tlenków chroni stop przed dalszym utlenianiem. Po przekroczeniu jednak określonej temperatury szybkość utleniania gwałtownie wzrasta [4]. Zjawisko to wyjaśnia się zniszczeniem pseudomorficznej struktury warstwy tlenków. Należy przypuszczać, że dodatek berylu do stopów Al-Mg powoduje stabilizację pseudomorficznej warstewki tlenków, powstałej w niższych temperaturach. Stanowi to o zmniejszeniu szybkości utleniania stopów zarówno w stanie stałym, jak i ciekłym. Tak silny wpływ berylu na własności powierzchniowej warstwy tlenków związany jest prawdopodobnie ze znacznie większym stężeniem tego pierwiastka w zgorzelinie niż w osnowie. Powodem tego jest większa szybkość



Rys. 3. Wpływ dodatków modyfikujących na kinetykę utleniania stopu AG10 w temperaturze 1053°K: 1-AG10; 2-0,1% Cu; 3-0,1% Ti; 4-0,1% Zn; 5-0,001% Be 6-0,003% Be; 7-0,005% Be; 8-0,01% Be

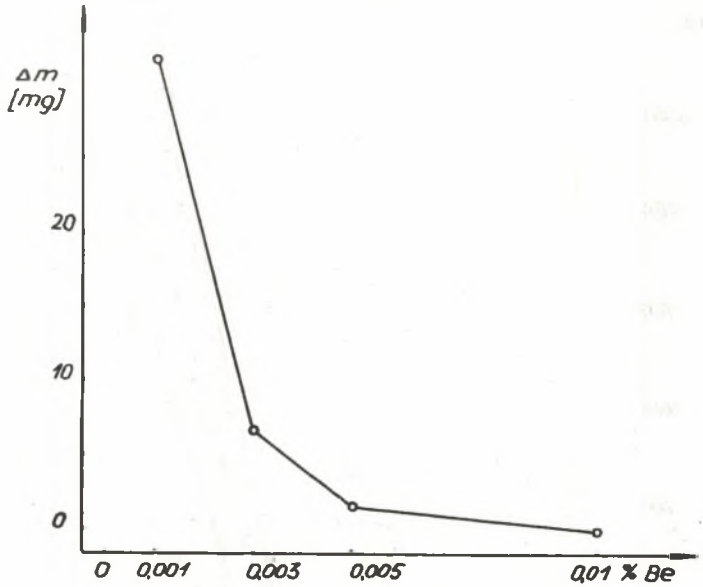


Rys. 4. Wpływ dodatków modyfikujących na szybkość utleniania stopu AG10 w temperaturze 1053°K: 1-AG10; 3-0,1% Cu; 3-0,1% Ti; 4-0,1% Zn; 5-0,001% Be; 6-0,003% Be; 7-0,005% Be; 8-0,01% Be



Rys. 5. Zależność przyrostu masy próbek od temperatury utleniania; Czas utleniania 105 min.: 1-AG10; 2-0,1% Cu; 3-0,1% Ti; 4-0,1% Zn; 5-0,001% Be; 6-0,003% Be; 7-0,005% Be; 8-0,01% Be

dyfuzji berylu zarówno w stopie, jak i w zgorzelinie oraz większe jego powinowactwo do tlenu niż podstawowych składników stopu.



Rys. 6. Wpływ zawartości berylu na skłonność stopu AG10 do utleniania w temperaturze 1053°K

Wyjaśnienie to oparte jest na porównaniu rozmiarów jonów Be^{+2} = 0,31 Å, Al^{+3} = 0,5 Å, Mg^{+2} = 0,65 Å oraz energii swobodnej tworzenia tlenków

$$F^{1053}_{BeO} = -123,8; \qquad F^{1053}_{MgO} = -117,8; \qquad F^{1053}_{Al_2O_3} = -105,3$$

Istnienie zwartej zgorzeliny na stopie AG10 z dodatkiem berylu utrudnia dyfuzję reagentów, a przez to zmniejsza szybkość reakcji utleniania.

5. Wnioski

1. W celu uniknięcia dużych strat bezzwrotnych przy przetapianiu stopu AG10, nie należy go przegrzewać zbyt wysoko, tj. powyżej 1003°K(730°C)
2. Dodatek berylu do stopu AG10 w ilości 0,001% chroni go praktycznie przed utlenianiem do temperatury 1003°K (730°C), a w ilości 0,005% – do temperatury 1053°K (780°C).
3. Dodatek 0,1% cynku znacznie wpływa na zmniejszenie szybkości utleniania stopu AG10.

4. Celem zmniejszenia strat bezzwrotnych, powstających w procesie przetapiania i odlewania, do stopu AG10 należy dodawać beryl już w trakcie wytwarzania.

LITERATURA

1. Pilling N., Bedworth R. - J. Inst. Metals, 29, 1923, 529.
2. Mrowec S. - Podstawy kinetyki utleniania metali i stopów, WNT, W-wa, 1964.
3. Wagner L. - Z. Phys. Chem., 21, 1933, 25.
4. Praca zbiorowa - Korozja, WNT, W-wa, 1966.
5. Mrowec S., Werner T. - Korozja gazowa, Wyd. Śląsk, Katowice 1965.
6. Tomaszow N.D. - Teoria korozji i ochrony metali, PWN, W-wa, 1962.
7. Balicki S. - Arch. Hutn. 6, 1961, 9.
8. Smeltzer W. - Electrochem. Soc., 103, 1956, 209.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ СПЛАВА AG 10
НА КИНЕТИКУ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Р е з ю м е

Сплав AG 10 сильно окисляется в повышенных температурах. Это вызывает возникновение значительных безвозвратных потерь в процессе переплавки. В результате проведённых исследований установлено, что модификация сплава бериллом вызывает успешное замедление процесса окисления жидкого сплава AG 10.

Значительное уменьшение скорости окисления этого сплава получено также путём введения в сплав цинка - в качестве модификатора. Проведение модификации сплава AG 10 позволяет значительно уменьшит угар.

THE EFFECT OF THE MODIFICATION OF ALLOY AG 10 UPON THE KINETICS OF ITS OXYGENATION

S u m m a r y

Alloy AG 10 oxidizes easily at raised temperatures. This brings about considerable non-returnable losses in the process of remelting. In result of investigations it has been found that the modification of this alloy with beryllium successfully retards the oxygenation of the liquid alloy AG 10. A considerable decrease of the oxidation rate of this alloy has been achieved also by introducing zinc into the alloy as a modifier. The modification of alloy AG 10 has made it possible to set down the dross to a high extent.