

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В. И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« ____ » 20 __ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследование и разработка защитных покрытий металлических форм для
литья алюминиевых сплавов

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
код и наименование направления

22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов
код и наименование магистерской программы

Научный руководитель _____ профессор, д. т. н. В. Г. Бабкин
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ М. М. Бобак
подпись, дата инициалы, фамилия

Рецензент _____ н. с. РПЦ МГД, к. т. н. И. А. Пихутин
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Красноярск 2018

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт
Кафедра «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В. И. Темных
«10» _____ 2016 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту Бобак Марьяне Марьяновне

Группа МТ 16-01М. Направление (специальность) 22.04.01 «Материало-
ведение и технологии материалов» (22.04.01.04 «Синтез и литье новых метал-
лических материалов»)

Тема выпускной квалификационной работы «Исследование и разработка
защитных покрытий металлических форм для литья алюминиевых сплавов»

Утверждена приказом по университету № 16290/с, от 22.11.2016 г.

Руководитель ВКР В. Г. Бабкин, профессор, д. т. н., кафедра МиТОМ

Перечень разделов ВКР:

- 1 обзор литературы по теме проблемы,
- 2 исходные материалы и методика исследований;
- 3 результаты опытов и их обсуждение.

Руководитель ВКР

В.Г. Бабкин

Задание принял к исполнению

М.М. Бобак

«22 » ноябрь 2016 г.

АННОТАЦИЯ

В современном литейном производстве технологией литья в металлические формы можно получать как небольшие, так и крупногабаритные отливки из черных и цветных сплавов. Однако, в силу своих характеристик, наибольшее распространение из всех цветных сплавов получили именно алюминиевые.

Для повышения стойкости литейных форм используют различные технологические мероприятия: применяют теплостойкие стали и сплавы, объемную упрочняющую и химико-термическую обработку, а также нанесение покрытий. Однако, существенного прироста стойкости металлических форм эти методы не приносят. Поэтому необходимо обратиться к детальному изучению механизма взаимодействия жидких сплавов с рабочими поверхностями форм, к выработке критериев оценки материалов, инертных по отношению к расплавам. В этом отношении наиболее обещающими могут оказаться функциональные металлические и композиционные покрытия .

В данной магистерской диссертации представлены исследования и разработка двухслойных защитных фосфатных покрытий, предназначенных для чугунных изложниц. Поэтому целью исследований является разработка основ технологии получения защитного фосфатного покрытия чугунных изложниц, применяемых для литья чушки на водоохлаждаемом литейном конвейере. В рамках данной работы проведен анализ современных литературных данных.

В ходе работы была разработана технология защиты металлических литейных форм, состоящая из двух слоев: один слой создан в процессе фосфатирования и названный грунтовым, а второй – в виде нанесенной на рабочую поверхность краски или пасты на основе алюмофосфатной связки.

В качестве грунтового слоя использовали фосфатирование в однозамещенном ортофосфате цинка. При взаимодействии фосфата цинка с металлом на поверхности образуются сложные фосфат-цинковые покрытия, которые хорошо сцепляются с металлической основой.

В качестве защитного слоя было предложено наносить краску на основе алюмофосфатной связки. Такое покрытие имеет высокий угол смачивания к расплаву алюминия, то есть не взаимодействует с жидким металлом при температуре заливки.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация по теме «Исследование и разработка защитных покрытий металлических форм для литья алюминиевых сплавов», содержит 60 листов, 20 рисунков, 8 таблиц, 28 формул, 38 используемых источников.

Ключевые слова:

ИЗЛОЖНИЦА, ЧУГУН, АЛЮМИНИЙ, ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ, ФОСФАТНАЯ СВЯЗКА, ФОСФАТИРОВАНИЕ, ФОСФАТ ЦИНКА, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, СМАЧИВАНИЕ.

Цель работы: Разработка основ технологии получения защитного фосфатного покрытия чугунных изложниц, применяемых для литья чушки на водоохлаждаемом литейном конвейере.

Задачи для исследования:

- Изучить особенности эксплуатации металлических форм при изготовлении литьих изделий из алюминиевых сплавов, проанализировать и сравнить эффективность различных покрытий для повышения стойкости металлических форм;
- Разработать технологию двухслойного покрытия, состоящего из грунтового и рабочего слоев;
- Изучить свойства покрытий и разработать рекомендации для их возможного применения в промышленности.

В ходе работы была разработана технология защиты металлических литейных форм, состоящая из двух слоев: один слой создан в процессе фосфатирования и названный грунтовым, а второй – в виде нанесенной на рабочую поверхность краски или пасты на основе алюмофосфатной связки.

В качестве грунтового слоя использовали фосфатирование в однозамещенном ортофосфате цинка. При взаимодействии фосфата цинка с металлом на поверхности образуются сложные фосфат-цинковые покрытия, которые хорошо сцепляются с металлической основой.

В качестве защитного слоя было предложено наносить краску на основе алюмофосфатной связки. Такое покрытие имеет высокий угол смачивания к расплаву алюминия, то есть не взаимодействует с жидким металлом при температуре заливки.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| 1 Обзор литературы по теме работы | 4 |
| 1.1 Причины разрушения металлических форм..... | 4 |
| 1.2 Методы повышения стойкости форм..... | 6 |
| 1.3 Материалы, используемые для покрытий | 13 |
| 1.4 Фосфатирование | 19 |
| Заключение по обзору и постановка задач для исследования..... | 32 |
| 2 Исходные материалы и методика исследований | 34 |
| 2.1 Материалы для получения фосфатных покрытий | 34 |
| 2.2 Общее понятие о фосфатировании..... | 35 |
| 2.3 Методика приготовления грунтового слоя..... | 36 |
| 2.4 Методика приготовления рабочего слоя..... | 38 |
| 2.5 Установка для определения поверхностного натяжения | 40 |
| 2.6 Установка для определения коэффициента линейного термического расширения | 42 |
| 3 Результаты опытов и их обсуждение | 44 |
| 3.1 Исследование структуры грунтового слоя | 44 |
| 3.2 Исследование структуры рабочего слоя | 45 |
| 3.3 Свойства рабочего слоя покрытия..... | 45 |
| 3.3.1 Исследование изменения линейных размеров и коэффициента термического расширения чугунов от температуры | 47 |
| 3.3.2 Исследование термостойкости образцов из чугунов..... | 49 |
| 3.3.3 Исследование изменения смачивания фосфатных покрытий расплавом алюминия..... | 50 |
| 3.3.4 Лабораторные испытания стойкости двухслойных покрытий при изготовлении опытных образцов в стальном кокиле | 53 |
| Заключение | 56 |
| Список использованных источников | 57 |

ВВЕДЕНИЕ

Скорость протекания процесса создания слитков в результате охлаждения и затвердевания расплавленного жидкого металла в изложнице представляет собой фактор, определяющий производительность литейного производства. Вследствие этого в технологических циклах промышленного производства металлических слитков процесс отвода тепловой энергии, содержащейся в заполненных расплавленным жидким металлом изложницах, обычно искусственно ускоряется путем использования некоторой охлаждающей текучей среды, в качестве которой обычно используется вода и которая вводится в контакт с наружной поверхностью изложницы. Однако, вследствие постоянного увеличения объемов производства, создание слитков может стать стадией, ограничивающей производительность завода. Вследствие этого ведутся постоянные поиски технических решений, позволяющих ускорить процесс изготовления слитков металла при сохранении требуемого качества полученных слитков [1].

Экономическая эффективность литья в металлические формы в большей степени определяется их стойкостью. В основном, они выходят из строя из-за трещин и газовой коррозии рабочей поверхности. Во время заливки металла рабочая поверхность форм мгновенно нагревается до высоких температур, в то время как ее нижележащие слои остаются сравнительно холодными. Вследствие этого в расширяющемся от нагревания слое литейной формы возникают сжимающие напряжения, а во внутренних – растягивающие. Чередующиеся пластические деформации рабочей поверхности кокиля приводят к образованию мелких трещин в виде сетки разгара, которая на определенной стадии эксплуатации затрудняет извлечение отливки из формы, ухудшает внешний вид изделия и способствует дальнейшему разрушению от газовой коррозии [2].

1 Обзор литературы по теме работы

1.1 Причины разрушения металлических форм

В современном литейном производстве технологией литья в металлические формы можно получать как небольшие, так и крупногабаритные отливки из черных и цветных сплавов. Однако, в силу своих характеристик, наибольшее распространение из всех цветных сплавов получили именно алюминиевые [3].

Для повышения стойкости литейных форм используют различные технологические мероприятия: применяют теплостойкие стали и сплавы, объемную упрочняющую и химико-термическую обработку (азотирование, цианирование, фосфатирование, сульфатирование, аллитирование, хромирование), а также нанесение покрытий. Однако, существенного прироста стойкости металлических форм эти методы не приносят. Поэтому необходимо обратиться к детальному изучению механизма взаимодействия жидких сплавов с рабочими поверхностями форм, к выработке критериев оценки материалов, инертных по отношению к расплавам. В этом отношении наиболее обещающими могут оказаться функциональные металлические и композиционные покрытия [4].

Повышение качества литых заготовок всегда было и остается одним из важнейших вопросов в машиностроении. В связи с этим не прекращаются попытки модернизации, казалось бы, отработанных десятилетиями технологических процессов производства, что, отчасти становится возможным только благодаря освоению ранее не используемых в отрасли материалов [5].

При заливке жидкого металла изложница подвергается термическому воздействию. Это приводит к возникновению значительных внутренних напряжений. Поэтому она выходит из строя, главным образом, по причине образования трещин, зарождение и развитие которых связано с неравномерностью нагрева и остывания частей изложницы водоохлаждаемого конвейера. Поэтому определение температурных полей в металлических формах является актуальной задачей в раскрытии возможностей повышения их стойкости.

На производстве экспериментальное определение температур затруднено. С наружной поверхности изложница охлаждается проточной водой, а с внутренней поверхностью контактирует расплав, что искажает результаты измерений температуры термопарой [6, 7].

Основное влияние на стойкость изложниц оказывают технология изготовления и условия эксплуатации изложниц. К ним можно отнести такие факторы, как порядковый номер заливки изложницы в цехе, время выдержки изложницы в форме до выбивки, время старения изложницы, дни до первого налива начала эксплуатации и длительность эксплуатации (темп наливов) [8].

При тепловой знакопеременной работе конструкции основным вектором поиска возможности снижения термических напряжений является уменьшение жесткости конструкции, разнотолщинности, снижение коэффициента локализации деформации, повышение пластичности сплава [7].

С учетом специфических условий работы материал изложниц должен иметь высокие значения теплопроводности, прочности и малый коэффициент линейного расширения. На работоспособность изложниц большое влияние оказывают также циклическая вязкость, температуропроводность и окалиностойкость металла [9].

В связи со всем вышеизложенным можно выделить несколько причин разрушения металлических литейных форм:

- 1 формирование сетки разгара (термической усталости);
- 2 адгезия (налипание) литейного сплава на формообразующую поверхность оснастки;
- 3 механическое разрушение металлических форм;
- 4 кавитационное разрушение под воздействием расплава;
- 5 локальное окисление формообразующей поверхности оснастки. Как правило, при литье алюминиевых сплавов это не возникает, так как данное окисление происходит, чаще всего, при температуре расплава более 800 °C [10].

Одной из основных причин выхода из строя металлических форм является возникновение сетки разгарных трещин на рабочей поверхности, контактирующей непосредственно с жидким металлом.

Причиной появления сетки разгара являются, главным образом, периодические температурные напряжения, возникающие в поверхностном слое при каждой заливке металла [11].

В условиях реального производства, как правило, действуют сразу несколько процессов, приводящих в итоге выходу оснастки из строя.

1.2 Методы повышения стойкости форм

Из анализа причин низкой стойкости металлических форм просматриваются следующие способы повышения стойкости пресс-форм:

- 1 применение более долговечных материалов;
- 2 оптимизация режимов литья;
- 3 нанесение защитных покрытий [12].

С целью повышения эффективности литья в постоянные формы цветных сплавов необходимо провести увеличение их стойкости, которое производится путем упрочнения рабочих поверхностей форм, засчет свойств поверхностного слоя. Поэтому наиболее перспективным является третий способ, что объясняется трудоемкостью получения новых материалов пресс-форм и тем, что режимы литья в настоящее время относительно хорошо исследованы.

Основными требованиями к покрытиям являются:

- кроющая способность;
- высокая адгезия к поверхности;
- термостойкость;
- износостойкость.

Адгезия покрытия к материалу изложниц и смачивание. Главный метод борьбы с налипанием литейного сплава – это образование на поверхности

металлической формы разделительного слоя, который отличается минимальной смачиваемостью рабочим расплавом [10].

Важным свойством покрытий является адгезионная прочность. Только в случае высокой адгезии покрытие успешно противостоит внешнему воздействию и длительное время сохраняет свое функциональное назначение. Существует несколько методов определения адгезионной прочности для износостойких покрытий.

Для оценки прочности сцепления покрытия с основным металлом используют метод нанесения сетки царапин. Для этого на поверхность контролируемого покрытия остриём режущего инструмента наносят сетку царапин, состоящую из квадратов. Царапины прорезают до основного металла. На контролируемой поверхности не должно быть отслаивания покрытия.

Применение метода нанесения сетки царапин достаточно ограничено, так как твердость материала острия должна быть выше твердости покрытия не менее чем на 30 %. Данный метод не подходит для высокотвёрдых многослойных, градиентных покрытий, например, для микроплазменных оксидных покрытий на вентильных металлах и сплавах [13].

Противопригарные покрытия для литья в металлическую форму обладают весьма низкой кроющей способностью, в то время как измерение краевого угла смачивания поверхностного натяжения свидетельствуют о значительных силах адгезии между наполнителем и связующим.

Один из факторов, влияющих на адгезионные свойства покрытия, форма зёрен наполнителя.

Защитные покрытия формируются при разных вариантах контакта противопригарных покрытий с поверхностью литейной формы. Наиболее распространённый параметр оценки взаимодействия – статический краевой угол смачивания. Однако подобная конфигурация системы встречается достаточно редко, более распространены варианты контакта жидкости с подложкой при образовании краевого угла натекания и отекания.

Коэффициент поверхностного натяжения, так же как краевой угол смачивания (углы натекания и отекания), напрямую зависит от концентрации наполнителя, анализ этих параметров позволяет косвенно судить о пригодности того или иного состава покрытия для конкретного материала формы [14].

Известно, что образование пригара на отливках и шероховатость их поверхности зависят от физико-химических процессов, протекающих на границе раздела расплав-литейная форма. Первым этапом физико-химического взаимодействия расплавов с материалом формы является смачивание. Для обеспечения качества поверхности отливок расплав не должен смачивать материал покрытия [15].

Свойство жидкости самопроизвольно образовывать межфазные связи в зоне контакта с поверхностью твердого тела реализуется в процессе растекания.

Растеканием называется самопроизвольный процесс распространения жидкости по поверхности конденсированных фаз.

Работу адгезии, отнесенную к единице площади контактной поверхности, определяли из уравнения:

$$w = \sigma_{жг} (1 + \cos\theta), \quad (1)$$

где $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение расплава, $\text{мДж}/\text{м}^2$;

θ – краевой угол смачивания, град.

Полученной формулой можно пользоваться при $0^\circ < \theta < 180^\circ$. Знак $\cos\theta$ определяют знаком разности $\sigma_{тг} - \sigma_{тж}$. Если разность положительна, то $0^\circ < \theta < 90^\circ$, что соответствует условию смачивания поверхности твердого тела жидкостью, которое показано на рисунке 1, а. Полное смачивание характеризуется работой адгезии $w_a = 2\sigma_{жг}$, т.е. при высоком химическом сродстве между конденсированными фазами. В этом случае работу отрыва фаз w_k , как отмечено выше, называют работой когезии. Ее можно определить при $\theta = 0$.

Если разность отрицательна, то $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Это соответствует отсутствию смачивания, что показано на рисунке 1, б.

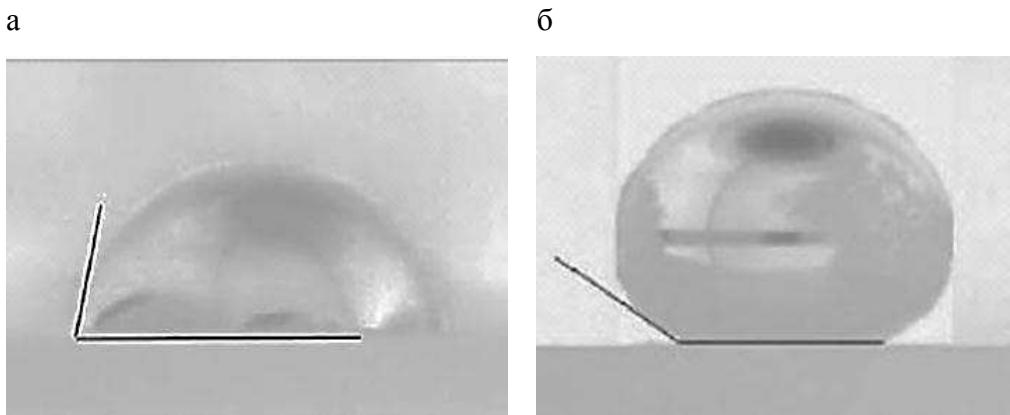


Рисунок 1 – Формы капли на поверхности твердого тела:

а – смачивание; б – несмачивание

Явления смачивания широко используются в технологии плавки и литья, при взаимодействии расплавов с футеровкой печей, при рафинировании и модификации сплавов и т.д [16].

Температурные поля формы. Для уменьшения температуры рабочей поверхности металлической литейной формы, а, следовательно, для уменьшения перепада температуры по ее сечению следует уменьшить интенсивность теплообмена между жидким металлом и контактирующей поверхностью. Этому способствует нанесение на рабочую поверхность теплоизоляционных покрытий.

Наносимые на литейную форму теплоизолирующие покрытия уменьшают воздействие тепла на материал формы и замедляют разрушение. В отличие от красок, применяемых в разовых формах, покрытия, используемые для рабочих поверхностей металлических форм, называют защитными.

Интенсивность воздействия тепла отливки на поверхность формы зависит от коэффициента теплоотдачи α , Вт/м²·°С, через многослойную плоскую стенку, состоящую из газового зазора, слоя защитного покрытия и формы, определяется по формуле:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{x_{заз}}{\lambda_{зп}} + \frac{x_{kp}}{\lambda_{kp}} + \frac{x_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (2)$$

где $x_{заз}, x_{kp}, x_2$ – толщины газовой прослойки, слоя краски, стенки формы, соответственно, м;

λ_{ϕ} – эффективная теплопроводность газовой прослойки, учитывающая передачу теплоты через газ теплопроводностью и лучеиспусканием, Вт/м²·°C;

λ_{kp} , λ_2 – теплопроводность краски и материала формы, Вт/м²·°C;

α_2 – коэффициент теплоотдачи от наружной стенки формы, Вт/м²·°C.

Если газовая прослойка, возникшая после образования на поверхности отливки прочной корки, отошедшей от стенок металлической формы вследствие усадки, отсутствует, то формула будет иметь вид:

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{x_{kp}}{\lambda_{kp}} + \frac{x_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (3)$$

Температурные поля форм для данного протекания процесса теплопередачи представлены на рисунке 2. При отсутствии защитного покрытия, как показано на рисунке 2, *a*, в начале процесса на поверхности кокиля устанавливается температура t_1 , равная температуре расплава в зоне контакта со стенкой формы. При наличии защитного слоя, что дано на рисунке 2, *б*, до температуры t_1 нагревается соприкасающаяся с расплавом поверхность покрытия.

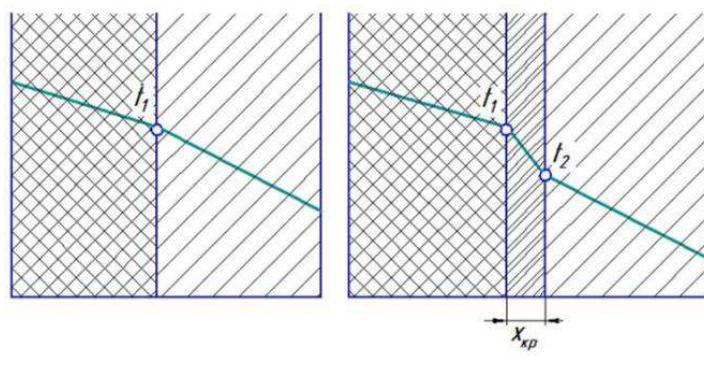


Рисунок 2 – Температурные поля металлических форм:

a – неокрашенного, *б* – окрашенного

Рабочая же поверхность формы при этом нагревается до более низкой температуры t_2 , так как коэффициент теплопроводности покрытия значительно меньше, чем материала формы. Поэтому в толще защитного покрытия образуется температурный перепад $t_1 - t_2$.

Авторы статьи [2] предлагают для металлических литьевых форм, в их случае кокилей, при литье алюминиевых сплавов использовать краску, созданную в ОДО «Эвтектика». Она представляет собой раствор, который разводится технической водой в соотношении 1 часть краски и 1–3 части воды. Нанесение краски производится с помощью системы распыления или краскопульта.

Разработчики утверждают, что данная краска обеспечивает высокую прочность сцепления с поверхностью литьевой формы, эрозионную и термическую стойкость, обладают низкой газотворностью.

Взаимодействие расплава алюминия с покрытием. По мере увеличения спроса на выплавку алюминиевых слитков, растут и требования к чистоте поставляемого сплава. Поэтому одним из важных свойств покрытия изложницы является его инертность по отношению к расплаву алюминия либо низкая адгезия расплава. Это необходимо для того, чтобы алюминий в процессе кристаллизации не загрязнился посторонними примесями.

Разрушение литьевой формы вследствие приваривания сплава к поверхности металлической формы представляет собой сложное явление, включающее, в частности, диффузию и химическое взаимодействие компонентов расплава с материалом формообразующей матрицы. На макроуровне эти процессы обычно характеризуются величиной адгезии расплава к материалу прессформы.

Снижение склонности к налипанию и привариванию, состоит в малой взаимной растворимости в твердом состоянии металла отливки в материале инструмента отсутствия низкоплавких эвтектик и активного химического взаимодействия. Для установления этого необходимо провести подробный анализ диаграмм состояния бинарных сплавов *Al-Fe*.

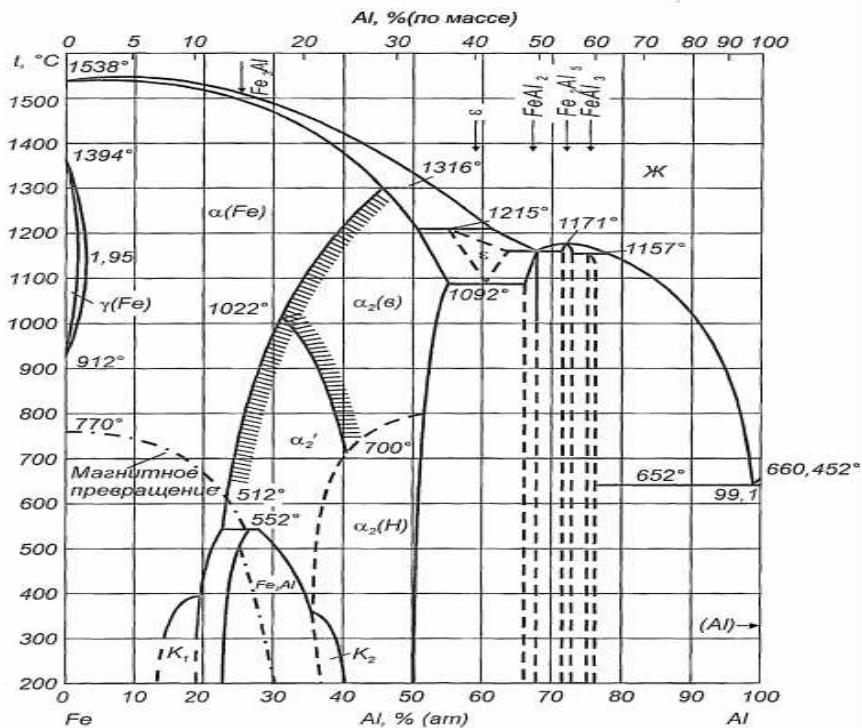


Рисунок 3 – Диаграмма состояния сплавов железа–алюминий

Анализ диаграммы состояния *Fe-Al* позволяет предположить, что при контакте пресс-формы с расплавом будет активно происходить диффузия основных компонентов, как расплава, так и материала литейной формы. В поверхностном слое будет образовываться широкая область твердых растворов, а непосредственно у поверхности контакта, где концентрация алюминия велика, будут образовываться интерметаллиды типа *FeAl*, *Fe₂Al₅*, *FeAl₃*. Диффузия *Fe* в расплав будет осуществляться путем образования и роста кристаллов интерметаллидов предположительно *Fe₂Al* и *FeAl₃* [4].

При температурах до 1000 °С алюминий слабо взаимодействует с графитом. Чистый графит до 1000 °С не смачивается расплавленным алюминием – краевой угол составляет 151 °, а при 1200 °С угол смачивания уменьшается до 38 ° и процесс растекания заканчивается через 13 мин из-за появления твердой фазы – карбида алюминия, при этом графитовая подложка растрескивается при затекании жидкого алюминия в поры графита. Отметим, что графит окисляется при высоких температурах, а его защита от окисления различными покрытиями

неэффективна.

Наилучшие результаты дает применение материалов на основе корунда с содержанием оксида алюминия не менее 90 %.

Расплавленный алюминий не смачивает при 940 °С оксид алюминия, однако с повышением температуры краевой угол резко снижается. В последующих исследованиях отмечено, что жидкий алюминий не смачивает оксид алюминия до 1250 °С. При 850–1000 °С первоначальный контактный угол составляет 127 °, в течение 5 мин он изменяется до 111 ° и остается неизменным в течение 25 мин. С повышением температуры до 1100 °С угол снижается до 94 °. При 1250 °С происходит растекание алюминия по оксиду алюминия с установлением стабильного угла в 28 °. Смачивание поверхности оксида магния жидким алюминием проведено методом лежащей капли при 900–1060 °С. Установлено три стадии смачивания: предварительная степень, непосредственно процесс смачивания и, наконец, процесс, когда θ уменьшается в связи с химической реакцией.

1.3 Материалы, используемые для покрытий

Для поверхностей металлических форм могут быть применены как постоянные или долго действующие покрытия, так и разовые. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

1 химическая инертность и кристаллохимическое сходство с алюминиевыми сплавами и высокая разгаростойкость при температурах, превышающих 1400–1500 °С;

2 высокая термостойкость с отсутствием фазовых и полиморфных превращений, сопровождающихся изменением объема при нагреве до температур заливки сплавов;

3 высокая механическая и адгезионная прочность к сплаву пресс-формы и оптимальная термоаккумулирующая способность;

4 высокие технологические свойства.

Чем выше эти свойства, тем больше можно произвести заливок расплава в пресс-форму перед повторным нанесением покрытия.

Чтобы предохранить изложницу от теплового удара заливающего металла и получить возможность регулировать интенсивность отвода тепла при кристаллизации металла в форме, на нее наносят теплоизоляционный материал.

Широко распространено в качестве теплоизоляции использование сухого кварцевого песка. Высокая теплостойкость кварца (T_p больше 1700 °C), его химическая инертность и низкая стоимость делают этот материал наиболее пригодным для изложниц.

Недостаток сыпучей теплоизоляции в том, что в поры между песчинками может проникать жидкий металл, образуя трудноудаляемый металлизованный пригар. Разумеется, чем мельче песчинки, тем меньше поры и тем меньше возможность образования такого пригара.

Исследования показали, что, чем крупнее зерна песка, тем на большей толщине образуется ровный слой теплоизоляции. Теплоизоляция может быть и иная. Это может быть слой краски с теплостойким наполнителем (цирконом, дистен-силлиманином, графитом и т.д.), слой формовочной смеси (песчано-глинистой, песчаной с жидким стеклом и др.) [17].

Группа покрытий на основе органо-неорганических материалов включает покрытия из металлоорганических и неметаллоорганических сплавов и композиций, например, металлополимерные и окисно-полимерные.

В настоящее время российские производители изделий, к примеру легкосплавных дисков и других фасонных изделий, методом литья под давлением или литья под низким давлением в большинстве своём закупают покрытия за рубежом, так как существующие немногочисленные отечественные аналоги должным образом не обеспечивают выполнения требований, предъявляемых к покрытиям [18].

Выбор материалов, используемых для приготовления защитного покрытия, обусловлен задачами, которые преследуют производства в процессе создания различных изделий.

Главные критерии выбора наполнителя – его доступность, огнеупорные свойства и химическая инертность по отношению к связующему. Связующее же должно иметь большое смачивание к материалу наполнителя.

Варианты составов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы используемых покрытий

| | | |
|----|---|---|
| 1 | Однослоенное покрытие толщиной 0,1–0,2 мм на основе пасты ГБ или циркона | |
| 2 | Облицовка: маршалит, шамот молотый, глина огнеупорная жидкое стекло, вода | Краска: паста ГБ, жидкое стекло, вода или циркон молотый, жидкое стекло, вода сверху. |
| 3 | | Краска: казеин, жидкое стекло плотностью 1,4 г/см, вода сверху. |
| 4 | Шамот; магнезит | Жидкое стекло; вода |
| 5 | Канифоль | Ацетон |
| 6 | Маршалит | Кремнезоль |
| 7 | Кварц | Кремнезоль |
| 8 | Графит | Кремнезоль |
| 9 | Перламутр | Кремнезоль |
| 10 | Алюмосиликатный цеолит | Кремнезоль |
| 11 | Мел; коллоидный графит | Вода |
| 12 | Пирофиллит; агальматолит | Соли фосфорной кислоты |

В статье [19] авторы использовали различные три состава красок для покрытия стального вкладыша в хромоникелевом кокиле. В результате проведенных экспериментов наиболее оптимальным, с точки зрения снижения температуры нагрева рабочей поверхности кокиля, а также повышения трещино- и разгаростойкости, считается состав 3.

Часто в качестве связующего используют жидкое стекло. Оно дешевое и легкодоступное, однако жидкостекольные покрытия не обладают высокими эксплуатационными свойствами.

Разработчики [20] предлагают покрытие состава 4 наносить на чугунные тигли при производстве отливок из алюминиевых сплавов способом литья под

низким давлением. Они утверждают, что такое покрытие выдержит до 20 суток непрерывной работы.

Авторы [5, 14] следующих составов в качестве связующего использовали золи кремниевой кислоты.

Краска состава 5, применяемая на производстве, несмотря на простоту изготавления, имеет ряд серьезных недостатков, таких как:

1 сложная визуальная оценка, насколько приготовленное покрытие однородно по составу;

2 выгар ацетон при малейшем повышении необходимой температуры формы, а под действием высоких температур краска, образуя тяжелые токсичные соединения, выгорает;

3 коагуляция частиц наполнителя при воздействии межмолекулярных сил, из-за чего появляются неметаллические включения;

4 образование газовой пористости, вследствие неравномерного выгорания компонентов.

Авторы статей предлагают использование покрытий составов 6–9 как замену краске из ацетона и канифоли. Как показали их исследования, они эти краски обладают низкой кроющейся способностью, происходит значительная адгезия между компонентами покрытия. Также шероховатость поверхности уменьшалась, существенно снижен брак по газовым раковинам и пригару, однако иногда в образцах присутствовала локальная рыхлota. В случае с составом 9 адгезионные свойства были ослаблены вследствие пластинчатой структуры перламутра.

Как утверждают авторы, состав 10 обладает оптимальным балансом огнеупорных качеств и адгезионных свойств. Однако он имеет низкую седиментационную устойчивость, вследствие гранулометрического состава наполнителя и губчатым строением его зерна.

Разработчики [12], анализируя покрытие состава 11, отметили, что после 15–20 заливок в краске образуется мелкая сетка трещин, наблюдается отслаивание от поверхности формы и абразивное разрушение слоя. При нанесении

новых слоев скорость образования дефектов возрастает и становится заметной после 8–10 заливок. Процесс исправления покрытий нарушает тепловой режим металлических форм, увеличивает трудоёмкость и снижает производительность установок. Их исследования показали, что нанесение на оснастку двух и более слоев также приводит к ещё большему отслаиванию и нарушению теплового режима.

Опытно-промышленная проверка покрытий состава 12, на пирофиллитовой и агальматолитовых основах в лабораторных условиях показала их высокую устойчивость при работе в течение трёх смен на установках с противодавлением, с производительностью 12–15 отливок/час. Отливки имели чистую поверхность, а также плотную и мелкозернистую структуру металла [9].

Применяют также и разделительные покрытия, которые обладают высокими технологическими и эксплуатационными свойствами: простота нанесения, высокая кроющая способность, седиментационная устойчивость, адгезия к материалу пресс-формы.

Использование графита в качестве наполнителя для покрытий повышает свойства: плотность, вязкость, седиментационная устойчивость [18].

Также в качестве составов разделительных покрытий могут служить такие компоненты как: масло Вапор, горный воск, полиметилоксановая жидкость ПМС-300.

Покрытия для механизированного нанесения обычно состоят из основы, растворителя (разбавителя), поверхностно-активных веществ и различных специальных присадок. В качестве основы используются масла, жиры, кремнийорганические материалы, графит (преимущественно в виде коллоидных препаратов), реже применяются соли. После нанесения покрытия растворитель испаряется, а на поверхности формы остается тонкая экранирующая пленка.

Авторы статьи [21] для литья алюминия под низким давлением используют в качестве наполнителя краски оксид алюминия. Авторам удалось создать такое покрытие, приведенная прочность которого в 4,5 раза превосходит зарубежные аналоги.

Также одним из способов повышения качества поверхностных слоев металлических литьевых форм является термодиффузионная или химико-термическая обработка, в результате которых на поверхности изделия образуется новый, отличающийся от сердцевины, слой.

Разработчики [22] предлагают процесс вакуумно-диффузного хромоалитирования. Несмотря на малую толщину диффузного слоя, здесь отсутствует пористость, повышается прочность в 2 раза.

Также используют метод поверхностного легирования, к примеру, проводят легирование поверхности стальных форм молибденом, так как у него коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) меньше чем у железа. Легирование молибденом и другими элементами, снижающими КЛТР железа, повышает стойкость металлических форм [11].

Авторы статьи [23] используют при литье алюминиевых сплавов алитированные покрытия для литьевых форм из никелированной стали. Жаропрочность таких форм в алюминиевом расплаве повысилась не менее чем в 5 раз.

Однако такие способы повышения стойкости является дорогостоящим и применяется только при литье ответственных изделий.

Задача металлических изделий от коррозии на стадии изготовления осуществляется с помощью водных растворов контактных ингибиторов атмосферной коррозии, обладающих пассивирующими свойствами по отношению к чистой металлической поверхности. В число наиболее распространённых составов входят неорганические водорастворимые ингибиторы: нитриты, хроматы, силикаты, фосфаты [24].

Процесс образования защитного покрытия многостадиен и протекает на границе раздела фаз «металл – жидккая среда» последующим стадиям:

- 1 подвод ионов к поверхности раздела фаз;
- 2 адсорбция ионов поверхностью металла;
- 3 химическое взаимодействие;
- 4 отвод (десорбция) побочных продуктов из зоны реакции.

Фосфатирование используется для защиты рабочей поверхности металлических форм от окисления, для уменьшения коэффициента трения и снижения налипания. Также, благодаря таким покрытиям достигается чистота поверхности, увеличивается термостойкость и стойкость металлических форм на 30–50 %. Повышение износстойкости при фосфатировании объясняют физико-химическим свойством поверхностей трения, уменьшающих склонность материала к "схватыванию" в точках контактирования.

1.4 Фосфатирование

Основные сведения о фосфатировании. Фосфорную кислоту производят двумя способами: термическим и экстракционным. Термический способ основан на окислении элементарного фосфора, полученного высокотемпературным восстановлением из природных фосфатов, с последующим его окислением и гидратацией до образующегося фосфорного ангидрида.

Экстракционный способ основан на разложении природных фосфатов кислотами (в основном серной, в меньшей степени – азотной и в незначительной степени соляной).

Существует также и третий метод азотнокислой вытяжки [25].

Фосфатные покрытия являются одним из видов конверсионных, т. е. получаемых в результате взаимодействия металла с рабочим раствором. Фосфатные слои химически связаны с металлом и состоят из сросшихся между собой мельчайших кристаллов, которые могут образовывать развитую шероховатую поверхность и обладают рядом ценных свойств. Физико-химические, хемосорбционные и адгезионные свойства фосфатных слоев обусловливают высокую способность поверхностей адсорбировать и впитывать наносимые на них краски, масла, смазки и различные пропитывающие составы [26].

Фосфатирование применяется как самостоятельное покрытие, например, антикоррозионное или электроизоляционное, так и в качестве подслоя для нанесения органических покрытий и пропитывающих составов для придания

поверхности необходимых функциональных свойств. Так, защитные свойства лакокрасочных покрытий при нанесении их на фосфатный слой значительно повышаются. Методы фосфатирования основаны на комбинации способов очистки и фосфатирования. В зависимости от способов использования растворов фосфатов щелочных металлов различают методы погружения, разбрзгивания и пескоструйной обработки. В промышленной технологии удобнее использовать методы погружения или нанесения растворов кистью как более простые и универсальные [27].

Фосфатные пленки представляют собой кристаллическую пленку трудно растворимых в воде фосфорнокислых солей железа и марганца или железа и цинка. В зависимости от состояния поверхности металла и условий фосфатирования формируются пленки толщиной от 1 до 100 мкм, мелко- или крупнозернистые, обладающие рядом весьма ценных свойств. Они устойчивы в атмосферных условиях, в смазочных маслах и органических растворителях, но разрушаются в кислотах и щелочах. Такие покрытия имеют высокое электросопротивление и выдерживают напряжение до 250 В, а после пропитки изоляционными маслами – до 1000 В. Это позволяет применять фосфатирование для получения изоляционного слоя на трансформаторных, роторных, статорных пластинах. Твердость фосфатной пленки ниже, чем стали, но несколько превышает твердость меди. Она хрупка, неустойчива против фрикционного износа, не оказывает влияния на механические и электромагнитные свойства металла. Благодаря значительной пористости фосфатные пленки хорошо удерживают масла, консистентные смазки, лаки.

Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленным металлом, и это свойство используется в технологии металлургического производства. Слой фосфатов, пропитанный смазками, благоприятно сказывается на процессах волочения проволоки, протяжки труб, штамповке.

Пропитка минеральными маслами, консистентными смазками, в особенности если они содержат добавки ингибиторов, значительно улучшает защитную способность покрытий. Наиболее широкое применение фосфатные пленки

находят в качестве грунта под лакокрасочные покрытия. Они способствуют лучшей адгезии лакокрасочного слоя к поверхности металла и в таком комбинированном варианте существенно повышают стойкость изделий против коррозии даже в жестких климатических условиях.

Фосфатированию можно подвергать углеродистые и низколегированные стали, чугун, некоторые цветные и легкие металлы. Высоколегированные стали фосфатируются с трудом, и на них образуются пленки более низкого качества, чем на углеродистых стальах. Фосфатные пленки на алюминии и магнии являются менее надежной защитой от коррозии, чем пленки, полученные электрохимическим оксидированием.

Исследования процесса фосфатирования стали показали, что формирующаяся пленка состоит как бы из двух слоев:

1 внутреннего, барьерного, небольшой толщины, гладкого, эластичного, весьма пористого, непосредственно прилегающего к металлу;

2 наружного, имеющего кристаллическое строение, хрупкого, состоящего из вторичных и третичных фосфатов и определяющего основные положительные свойства пленки.

По мере роста внешнего слоя поверхность металла изолируется от воздействия раствора, и скорость процесса постепенно уменьшается.

Толщина и структура фосфатных пленок зависят от состава обрабатываемого металла, условий фосфатирования и способа предварительной обработки поверхности деталей. В обычных растворах на полированной поверхности стали образуется мелкокристаллическая пленка толщиной 1–4 мкм, длительность процесса составляет около 30 мин. При формировании пленки крупнокристаллической структуры обеспечивается более продолжительный доступ раствора к металлу, длительность процесса увеличивается до 60–90 мин, толщина пленки достигает 10–12 мкм. Мелкокристаллические пленки вследствие их меньшей пористости характеризуются более высокой защитной способностью в коррозионных условиях, чем крупнокристаллические пленки большой толщины. Травление стали в кислотах способствует образованию крупнокристаллической

фосфатной пленки, а гидроабразивная обработка – мелкокристаллической. Соответственно изменяется и продолжительность процессах [24].

В большинстве случаев фосфатные связки используют для получения отливок в одноразовых формах. Лишь с недавнего времени начали задумываться о применении таких связок в металлические формы.

Фосфатная пленка, образованная при высоких температурах, отличается большой пористостью и шероховатостью, кроме того, ускоряется процесс образования фосфатной плёнки. Но нельзя допускать кипения раствора, так как взмучивающийся осадок осаждается на поверхности металла, плёнка адсорбирует нерастворимые фосфаты, снижаются её адгезионные и защитные свойства, ухудшается внешний вид.

Экспериментальные данные по влиянию температуры фосфатирования на качество фосфатного покрытия представлены на рисунке 4.

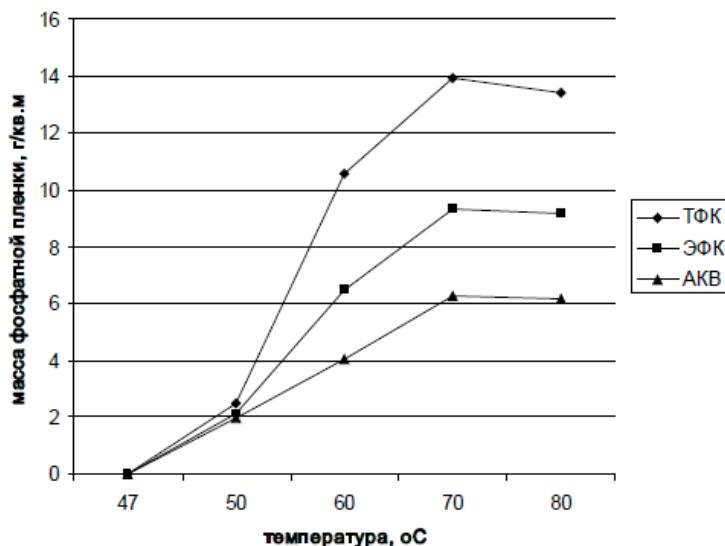


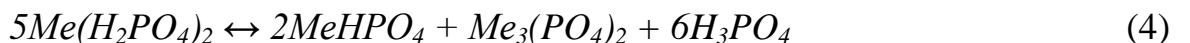
Рисунок 4 – Зависимость массы фосфатной пленки от температуры раствора фосфатирования

При анализе экспериментальных данных установлено, что образование фосфатной пленки начинается при температуре выше 48 °С. С ростом температуры происходит увеличение массы сформированной фосфатной пленки во всех исследуемых образцах фосфатирующих растворов. Очевидно, при повы-

шении температуры раствора усиливается гидролиз первичных фосфатов и повышается содержание свободной фосфорной кислоты в фосфатирующих растворах.

Повышение температуры выше 75 °С приводит к взмучиванию шлама, пленка начинает сорбировать нерастворимые фосфаты на поверхности металла, что приводит к ухудшению сцепления пленки с поверхностью и, как следствие, уменьшению массы фосфатной пленки [29].

Процесс фосфатирование черных металлов проходит в растворе солей ортофосфорной кислоты и относится к гидролизу этих однозамещенных солей по схеме:



Развитие этого процесса идет наиболее интенсивно при повышении температуры раствора.

Существует предположение, что появлению фосфатной пленки предшествуют реакции ионизации железа и выделения водорода:



Образование пленки наступает с взаимодействия металлического изделия с раствором фосфорной кислоты:



Далее равновесие реакции (7) сдвигается вправо, что приводит к последующему выпадению нерастворимых фосфатов, которые легко гидролизуются до двух- и трехзамещенных:



Выделяющаяся при реакции свободная фосфорная кислота способствует дальнейшему ходу процесса. По мере роста слоя фосфатной пленки поверхность металла изолируется от воздействия раствора и скорость процесса постепенно уменьшается. Фосфатирование заканчивается после того, как вся поверхность покроется сплошной пленкой и выделение водорода прекратится.

В случае образования пористой пленки лимитирующей стадией процесса образования является химическое взаимодействие металла с ионами раствора. Скорость роста пленки в этом случае будет постоянной, а толщина ее (y) – пропорциональной времени окисления (τ):

$$\frac{dy}{d\tau} = k \quad (10)$$

где k – константа скорости химической реакции.

Проинтегрировав полученное уравнение, получим, что толщина пленки прямо пропорциональна времени:

$$y = kr + const \quad (11)$$

В большинстве случаев значение константы пренебрежимо мало или равно нулю, поэтому увеличение толщины пленки происходит по линейному закону:

$$y = k\tau \quad (12)$$

При низких температурах скорость образования фосфатных покрытий определяется стадией взаимодействия ионов раствора с металлом.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости химической реакции и толщины пленки, тогда как скорость диффузии возрастает очень медленно, в результате чего скорость образования пленки начинает подчиняться законам диффузии. Следовательно, скорость роста пленки обратно пропорциональна ее толщине:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{k}{y} \quad (13)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим параболическую зависимость:

$$y^2 = 2k\tau + const \text{ или } y^2 = k_I\tau + const \quad (14)$$

Из уравнения следует, что скорость образования пленки определяется стадией диффузии и уменьшается во времени.

К процессам диффузии через пленку применимы основные законы диффузии:

1 диффузия пропорциональна градиенту концентрации (первый закон Фика):

$$dS = -Dq \frac{dc}{dx} \cdot d \quad (15)$$

2 изменение концентрации во времени пропорционально коэффициенту диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (16)$$

где dS – количество продиффундированного вещества (в грамм-атомах или молях);

D – коэффициент диффузии (количество вещества, диффундирующего за единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице);

q – площадь поверхности, через которую идет диффузия;

$dc/dx dc/dx$ – градиент концентрации (падение концентрации на единицу длины пути);

dt – единица времени.

З коэффициент диффузии увеличивается с повышением температуры:

$$D = KT^n \quad (17)$$

где K – коэффициент пропорциональности;

T – абсолютная температура, К;

n – показатель, зависящий от свойств системы, в которой происходит диффузия.

Чем более высокими защитными свойствами обладает пленка, тем в большей степени она затрудняет проникновение через нее действующего реагента и тем меньше скорость ее роста [25].

Составы покрытий. Для получения фосфатного покрытия, металлическое изделие необходимо либо опустить в растворы однозамещенных фосфатов или монофосфатов Fe , Mn , Zn , Ba , Ca и др, либо произвести распыление этим же раствором.

Процесс фосфатирования обусловлен гидролизом однозамещенных фосфатов металлов, в результате чего устанавливается равновесие между одно-, двух- и трехзамещенными фосфатами металлов и фосфорной кислотой. Образующаяся при этом свободная фосфорная кислота в процессе фосфатирования взаимодействует с основным металлом, в результате чего формируются труднорастворимые двух- и трехзамещенные фосфаты, являющиеся основной составляющей частью фосфатных пленок [30].

В таблице 3 приведен компонентный состав для получения данных покрытий.

Таблица 3 – Составы для проведения фосфатирования

| № п.п | Состав |
|-------|---|
| 1 | Фосфорная кислота, красная кровяная соль, танин, алюминий, вода |
| 2 | Препарат Мажеф, нитрат цинка, нитрат натрия, сахарин |
| 3 | Фосфорная кислота АТФ и ТФК, азотная кислота АКВ, оксид цинка, сульфат меди, вода |
| 4 | Фосфорная кислота, оксид цинка, нитрат натрия |
| 5 | Раствор МЕТАС |
| 6 | Госсиполовая смола, фосфорная кислота, негашеная известь, гексаметилентетрамин |
| 7 | Материал <i>Chemetall</i> , с добавлением ПАВ <i>Gardoclean S5225</i> , <i>Gardoclean H7149</i> <i>Chemetall Gardolene V6559</i> , для фосфатирования: <i>Gardobond R24TA</i> и <i>Gardobond Additive H7141</i> |
| 8 | Алюмотермический возгон; ортофосфорная кислота; вода |
| 9 | Ортофосфорная кислота; материал на основе оксида железа; синтетический калиевый фторфлогопит; борная кислота; вода |
| 10 | Пыль газоочистки электротермического производства кремния; алюмофосфатное связующее; борная кислота; вода |

Авторы патентов [31, 32] предлагают нанесение на образцы покрытия состава 1. Данные образцы прошли ускоренные климатические испытания в 3-%ном водном растворе хлорида натрия. После испытания поверхность образцов труб не имела следов коррозии, а не покрытые образцы имели сплошной по всей поверхности налет ржавчины.

В предлагаемом способе получения фосфатного покрытия любые жидкие фосфатирующие растворы наносятся методом распыления или облива на движущийся или статичный стальной прокат, имеющий температуру в момент нанесения покрытия от 100 °C до 1050 °C.

При данном способе обеспечивается качественное, химически связанное с

поверхностным слоем стали равномерное покрытие по всей поверхности про-
ката, с однородной структурой и хорошей адгезией к основному металлу.

Авторы статьи [30] в состав раствора фосфатирования 2 был введен саха-
рин, который повышает устойчивость пленки к воздействию агрессивных фак-
торов окружающей среды и является ингибитором коррозии стали.

Очевидно, что образцы, покрытые фосфатной пленкой из раствора с до-
бавкой сахарина, теряют в массе меньше, чем образцы с покрытием из тради-
ционного раствора фосфатирования. В ходе эксперимента было выявлено, что
фосфатная пленка защищает арматуру механически, следовательно, нарушение
целостности покрытия ведет к развитию процесса локальной коррозии именно
на том участке, где пленка отсутствует.

Если верить авторам [33], полученные пленки состава 3 на основе терми-
ческой и экстракционной фосфорных кислот относятся к классу А2 (тяжелые).
Данные покрытия могут быть использованы для изделий из стали, когда требу-
ется хорошая защита металлов от коррозии. Пленки, полученные на основе
АКВ, относятся к классу В (средние).

Данное покрытие может быть использовано под покраску либо под про-
масливание и для менее жестких условий эксплуатации.

При изучении влияния количества меди и состава кислот на *пористость*
покрытия наблюдали колебания значений данного показателя, однако при этом
выявились четкая закономерность по снижению пористости покрытия с увели-
чением концентрации меди в фосфатирующем растворе.

Разработчики статьи [34] используют пленки, полученные из состава 4 на
арматурной стали характеризуются невысокой коррозионной стойкостью, ма-
лой толщиной. В течение процесса фосфатирования шло наводораживание ста-
ли вследствие повышенного содержания свободной фосфорной кислоты – про-
цесс травления преобладал над процессом осаждения защитного покрытия.

Благодаря большому количеству пор покрытие на основе состава 5, воз-
можно, может применяться в качестве грунтовки перед промасливанием или
нанесением лакокрасочных покрытий для увеличения антикоррозионных

свойств (хотя производители рекомендуют её как самостоятельное покрытие). Для проверки этого предположения образцы с покрытием МЕТАС окунались в нагретое до 80 °С машинное масло. Нанесение на покрытие МЕТАС масла улучшает стойкость покрытия, однако такое же улучшение происходит и при нанесении масла на образцы стали Ст 3.

На основании исследований образцов из стали Ст 3 без покрытия с фосфатным покрытием и покрытием МЕТАС было установлено, что применение фосфатно-минеральной композиции МЕТАС в качестве защиты металлоконструкций от коррозии не только не имеет смысла, но может нанести вред и ускорить коррозионные разрушения под действием агрессивных сред.

Авторы статьи [35] предлагают использование антакоррозионного состава 6 для ускоренного фосфатирования и высыхания имеет высокую коррозионную стойкость, позволяет ускорить процесс фосфатирования и высыхания, и он приводит к растворению ржавчины и окалины, при этом не разрушается структура исходного металла.

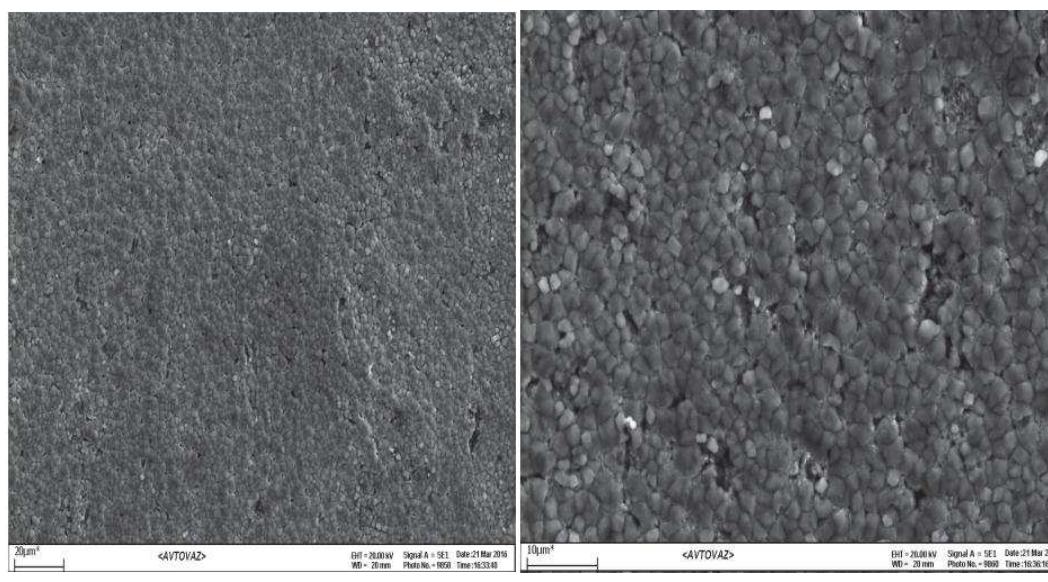
Рассматривая результаты физико-механических свойств можно утверждать, что полученные покрытия по основным показателям соответствуют требованиям, предъявляемым антакоррозионным покрытиям. Так, например, быстрое время высыхания, прочность при ударе, эластичность при изгибе, отличная адгезия, а также возможность нанесения по этим покрытиям любого лакокрасочного материала.

Характерным для всех покрытий на основе гossиполовой смолы является барьерный тип защиты, но в зависимости от добавляемых компонентов могут образоваться различные виды химических соединений, которые способствуют процессу ингибирования коррозии.

Разработчики [36] покрытия с цинк-фосфатным подслоем в составе 7 утверждают, что он способствует снижению внутренних напряжений за счет ускорения релаксационных процессов и увеличение барьерной защиты. К примеру, цинк-полимерные покрытия превосходят аналогичные полимерные покрытия в 4 раза. Это вероятно можно объяснить наличием наноразмерного цин-

ка, образующегося *in situ* в покрытии при получении указанным способом, способствующего увеличению эластичности покрытий при сохранении высокой прочности, что способствует снижению внутренних напряжений за счёт ускорения релаксационных процессов и увеличением барьерной защиты.

После испытаний оценивалось качество поверхности. Микроструктура поверхности дана на рисунке 5.



а

б

Рисунок 5 – Микроструктура цинк-фосфатного подслоя: а - x750; б – x2000

В литейном производстве при получении отливок в разовых формах из черных и цветных металлов широко используются металлофосфатные связующие. Они являются системами, которые в исходном состоянии представляют собой порошки оксидов металлов и водный раствор ортофосфорной кислоты, содержащий фосфатные функциональные группы, обеспечивающие образование кристаллогидратов (гидратов) и, как следствие, твердение композиции. Однако, в одних случаях твердение связующих композиций проявляется в нормальных условиях, а в других требуется нагрев.

Авторы патента [37] утверждают, получение алюмотермического возгонка, находящегося в составе 8, вызовет затруднения из-за ограниченной доступности исходных компонента. Получение же состава аналогичного возгону искус-

ственным путем затруднительно и потребует дополнительных затрат и оборудования.

Приготовление состава 9 требует дополнительных затрат, что повысит себестоимость покрытия и снизит экономический эффект. Кроме того, в состав введен специфический труднодоступный компонент синтетический калиевый фторфлогопит, что сужает технические возможности приготовления и использования покрытия.

Доступность компонентов состава 10 и низкая себестоимость покрытия расширяют технологические возможности его использования. В предлагаемом составе покрытия в качестве огнеупорного и прочностного компонента, обеспечивающего стойкость покрытия в условиях высоких температур и агрессивного воздействия расплава металла, используется пыль газоочистки электротермического производства кремния.

Полиморфные модификации глинозема по отношению к ортофосфатной кислоте ведут себя по-разному, что обуславливает различия в процессах твердения, а также последовательности и характере температурных превращений алюмофосфатных композиций на основе различных форм оксида алюминия. Более пассивной формой по отношению к H_3PO_4 является $\alpha\text{-}Al_2O_3$, который широко используется для получения различных видов фосфатных связующих и композиций. Нагревание образцов осуществлялось в интервале 80–400 °C со скоростью подъема температуры 2 °C/мин с часовыми выдержками при различных температурах.

Как видно из графика, показанного на рисунке 6, процесс твердения композиции с приобретением прочной структуры происходит в температурной области 120–160 °C ($\sigma_{cж} = 1,2$ МПа) и растет до значения более 2 и 3 МПа с повышением температуры до 200 и 300 °C соответственно [38].

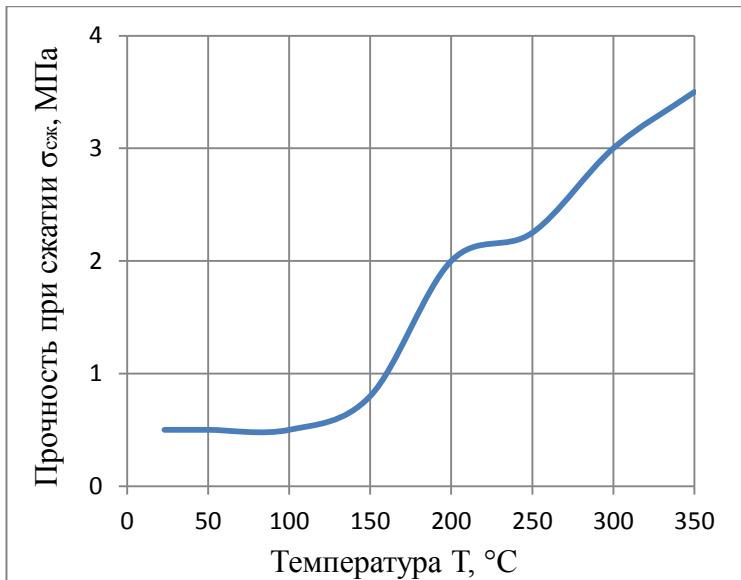


Рисунок 6 – Зависимость увеличения прочности композиции $\alpha\text{-}Al_2O_3\text{-}H_3PO_4$ от температуры

Заключение по обзору и постановка задач для исследования

Повышение качества литых заготовок всегда было и остаётся одним из важнейших вопросов в машиностроении. В связи с этим не прекращаются попытки модернизации, казалось бы, отработанных десятилетиями технологических процессов производства, что, отчасти, становится возможным только благодаря освоению ранее не используемых в отрасли материалов.

Известны различные технологии и составы создания покрытий. Наиболее часто для получения защитного покрытия применяют в основном, жидкое стекло в качестве связующего, но такое покрытие не обеспечивает необходимых свойств. Технология получения фосфатного покрытия в большей степени изучена для песчано-глинистых форм. Данные же по использованию таких покрытий для металлических форм практически отсутствуют. Известно, что оно обладает достаточной адгезией к чугунным формам, выдерживает непродолжительную нагрузку до 500 °C. Такой слой можно использовать как грунтовый и промежуточный под еще одно покрытие.

На основании литературного обзора была определена цель работы.

Цель работы: Разработка основ технологии получения защитного фос-

фатного покрытия чугунных изложниц, применяемых для литья чушки на водоохлаждаемом литейном конвейере.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Изучить особенности эксплуатации металлических форм при изготовлении литых изделий из алюминиевых сплавов, проанализировать и сравнить эффективность различных покрытий для повышения стойкости металлических форм;
- Разработать технологию двухслойного покрытия, состоящего из грунтового и рабочего слоев;
- Изучить свойства покрытий и разработать рекомендации для их возможного применения в промышленности.

2 Исходные материалы и методика исследований

2.1 Материалы для получения фосфатных покрытий

Для создания двухслойных покрытий на основе ортофосфорной кислоты были использованы следующие материалы:

1 образцы чугунные (марка ЧВГ30, ГОСТ 28394-89);

2 кокиль стальной (Ст 3, ГОСТ 380-2005)

3 кислота ортофосфорная (85 %-ная, ГОСТ 6552-80);

4 цинк (марка ЧДА, ТУ 6-09-5294-86);

5 кислота азотная (65 %-ная, ГОСТ 4461-77).

Применяемый для изготовления образцов чугун марки ЧВГ30 в соответствии с ГОСТ 28394-89 имеет химический состав, указанный в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав чугуна

| Марка чугуна | Массовая доля химических элементов, % | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|---------|----------|----------|----------|--------|
| | Углерод | Кремний | Марганец | Фосфор | Сера | МЦ50Ж3 |
| | | | | Не более | Не более | |
| ЧВГ30 | 3,3 | 2,59 | 0,66 | 0,2 | 0,15 | 0,3 |

Также использовали кокили из стали Ст3. Согласно ГОСТ 380-2005 химический состав стали приведен в таблице 4. Данная сталь относится к классу углеродистой обыкновенного качества.

Таблица 4 – Химический состав стали

| Марка стали | Массовая доля химических элементов, % | | |
|-------------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| | Углерод | Марганец | Кремний |
| Ст3сп | 0,14–0,22 | 0,40–0,65 | 0,15–0,30 |

2.2 Общее понятие о фосфатировании

Фосфатные покрытия обеспечивают отличную адгезию. Они связывают органические покрытия с металлической поверхностью. Образование фосфатной пленки начинается при температуре выше 48 °С. Выше температуры 75 °С ухудшается сцепление пленки с поверхностью.

Схема формирования фосфатной пленки



Желательно проводить фосфатирование при 50 °С, так как при этой температуре образуется меньшая толщина пленки, и высокая адгезия к металлу.

При низких температурах увеличение толщины пленки прямо пропорционально времени:

$$y = k\tau, \quad (21)$$

где y – толщина пленки;

k – коэффициент пропорциональности;

τ – время.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости химической реакции, которая протекает в диффузионном режиме. Толщина пленки возрастает с увеличением скорости образования пленки. При затруднении процесса диффузии, скорость образования пленки снижается.

Можно предварительно получить однозамещенные фосфаты *Fe*, *Zn*, *Ca* и т.д., а затем в эти растворы поместить пластинки чугуна для фосфатирования. В этом случае образующаяся пленка будет более плотная, но скорость роста пленки будет ниже.

Чтобы не происходило наводораживание металлической подложки желательно предварительно получать однозамещенные растворы фосфатов *Fe*, *Zn*, *Ca* и других.

Образование нерастворимых в воде двух- и трехзамещённых фосфатов железа, цинка и марганца происходит при погружении изделий в разбавленный раствор фосфорной кислоты с добавкой однозамещенных фосфатов металлов. В начальной стадии процесса на поверхности стальных изделий образуется тонкий слой фосфорнокислого железа, при дальнейшем протекании процесса образуются смешанные кристаллы фосфата металла. Полученные фосфатные покрытия хорошо сцепляются с металлической основой.

2.3 Методика приготовления грунтового слоя

Фосфатирование поверхности можно проводить как погружением в ванну с раствором, так и распылением состава на поверхность. Чтобы понять какое покрытие имеет необходимые характеристики, было решено провести ряд испытаний.

1 фосфатирование с использованием концентрированной кислоты.

Основу раствора для этого вида фосфатирования составляет лишь кислота, продолжительность обработки 15–25 мин. Рабочий раствор необходимо подогреть до температуры 45 °C.

2 фосфатирование с использованием однозамещенного фосфата цинка.

Цинк-фосфатный подслой способствует увеличению эластичности покрытий, что способствует снижению внутренних напряжений за счет ускорения релаксационных процессов и увеличение барьерной защиты. Цинк-полимерные покрытия превосходят аналогичные полимерные покрытия в 4 раза.

2.1 Температура раствора достигает также 45 °С. В основе раствора для холодного фосфатирования входит однозамещенный фосфат цинка $Zn(H_2PO_4)_2$. Продолжительность обработки 15–25 мин.

2.2 Отличием от предыдущего способа является повышенная температура образования покрытия, которая составляет 80–90 °С. Продолжительность обработки также различается. В данном методе она больше, то есть в пределах 30–90 мин.

3 Фосфатирование с использованием однозамещенного ортофосфата цинка и нитрата цинка.

Состав для фосфатирования с применением цинкофосфатных растворов: $Zn(H_2PO_4)_2$, $Zn(NO_3)_2$. Температура также от 47 °С, продолжительность 10–25 минут.

Большая часть фосфатов образуется на поверхности в первые минуты процесса, когда скорость нарастания фосфатов превышает скорость их растворения.

В качестве дополнительного испытания решили проверить, как будет взаимодействовать фосфатное покрытие со стальной формой, в этом случае, с кокилем. Фотография поверхности полуформ кокиля показана на рисунке 7.



Рисунок 7 – Фотография кокиля для заливки

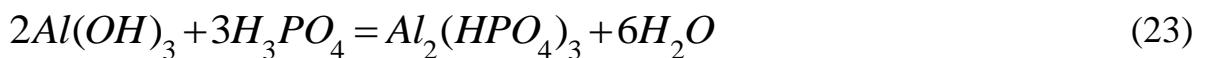
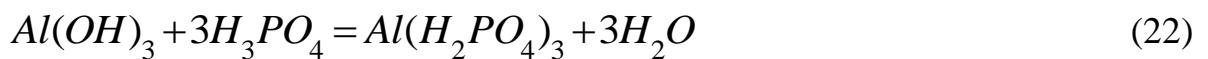
Перед проведением фосфатирования поверхность кокилей была очищена от предыдущего покрытия.

2.4 Методика приготовления рабочего слоя

Фосфатные пленки, как уже говорилось, имеют хорошую адгезию к металлу. Однако, несмотря на это, только одно их использование недостаточно для повышения стойкости форм. Для увеличения их срока службы было решено, поверх фосфатного слоя наносить еще одно защитное покрытие.

При заполнении металлической изложницы расплавом на основе алюминия, а также при их непосредственном контакте, покрытия неизбежно подвергаются тепловому, механическому и физико-химическому воздействию. При анализе этих процессов необходимо в равной степени учитывать свойства наполнителя и связующего.

Для получения алюмофосфатной связки использовали гидроксид алюминия. Связку готовили растворением $Al(OH)_3$ в 85 % ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) при температуре 85–95 °С. Алюминий находится в виде кислых солей состава $Al(H_2PO_4)_3$ или $Al_2(HPO_4)_3$:



В итоге получаются пересыщенные вязкие растворы плотностью 1,65–1,73 г³/см, которые сохраняются прозрачными достаточно долгое время. При необходимости использования алюмофосфатной связки с более низкой плотностью исходный раствор разбавляли соответствующим количеством воды.

При нагревании связок из однозамещенного и двухзамещенного фосфатов алюминия получается стабильный трехзамещенный – $AlPO_4$.

В качестве наполнителя покрытий был выбран электрокорунд, состав которого приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав электрокорунда

| Материал | Содержание компонентов, % | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------|-------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | FeO | Na ₂ O |
| Электрокорунд (ТУ 48-01-36-71) | 99,0 – 99,5 | 0,10 – 0,25 | 0,10 – 0,25 | 0,30 – 0,50 |

На основе фосфатных систем получают покрытия для защиты поверхности металлов и неметаллических материалов от окисления. Интервал рабочих температур для таких покрытий весьма широк.

В процессе исследования на один из образцов с фосфатным подслоем было нанесено покрытие на алюмофосфатной связке с корундовым наполнителем. Фотография покрытия после обжига приведена на рисунке 8. После обжига покрытие сохраняло высокую прочность.



Рисунок 8 – Макроструктура рабочего слоя чугунного образца

Недостатком таких покрытий является их пористость, что исключает применение этих покрытий в качестве защиты от газовой коррозии и коррозии от агрессивных растворов. Пористость покрытий в то же время не препятствует их применению в качестве защиты от расплавов. Также, для них характерно разупрочнение при 300–900 °C, при этом потеря прочности составляет 30–60 %.

Покрытия на основе фосфатов можно использовать для защиты поверхности металлов от различных внешних воздействий. Они имеют хорошие адгезионные характеристики и могут быть применены для защиты крупногабаритных изделий. Отвреждение покрытий, в зависимости от состава, происходит при 20 °С или при нагревании от 50 до 200. Фосфатные составы широко применяют для создания на поверхности металлов фосфатно-оксидных пленок, которые получают при температуре раствора 99–100 °С. Толщина пленок находится в пределах 1–5 мкм. Защитные свойства таких пленок выше, чем оксидных, и сохраняются при воздействии температуры 400 °С в течение 1 ч.

2.5 Установка для определения поверхностного натяжения

Для исследования механизма и кинетики процесса взаимодействия твердого вещества с металлическим расплавом разработана универсальная вакуумная установка, позволяющая в идентичных условиях изучать поверхностные свойства расплавов и кинетические характеристики межфазного взаимодействия.

Для исследований использовали установку фирмы ОАО НИИ «Изотерм», которая предназначена для измерения поверхностного натяжения расплавов методом лежащей капли; изучения кинетики растекания жидких металлов по оgneупорным материалам; изучения кинетики растворения материалов в расплавах методом врачающегося диска; изучения кинетики проникновения расплавов в пористые образцы по изменению их электрического сопротивления. Внешний вид установки показан на рисунке 8, ее технические характеристики сведены в таблицу 6.



Рисунок 8 – Внешний вид установки
для исследования взаимодействия расплавов и твердых тел

Таблица 6 – Технические характеристики установки

| Параметры | Значения |
|---|--------------------|
| Максимальные размеры тигля, мм: | |
| диаметр | 102 (6") |
| высота | 100 |
| Способ нагрева | резистивный |
| Материал нагревателя | графит |
| Предельная температура, °C | 1650 |
| Точность регулирования температуры, °C | ± 5 |
| Предельный вакуум (в чистой сухой камере), мм рт. ст. | 5×10^{-5} |
| Скорость перемещения верхнего штока, мм/мин: | |
| рабочая | 2...10 |
| маршевая | 150 |
| Величина перемещения верхнего штока, мм | 200 |
| Частота вращения верхнего штока, об/мин | 1...200 |

Продолжение таблицы 6

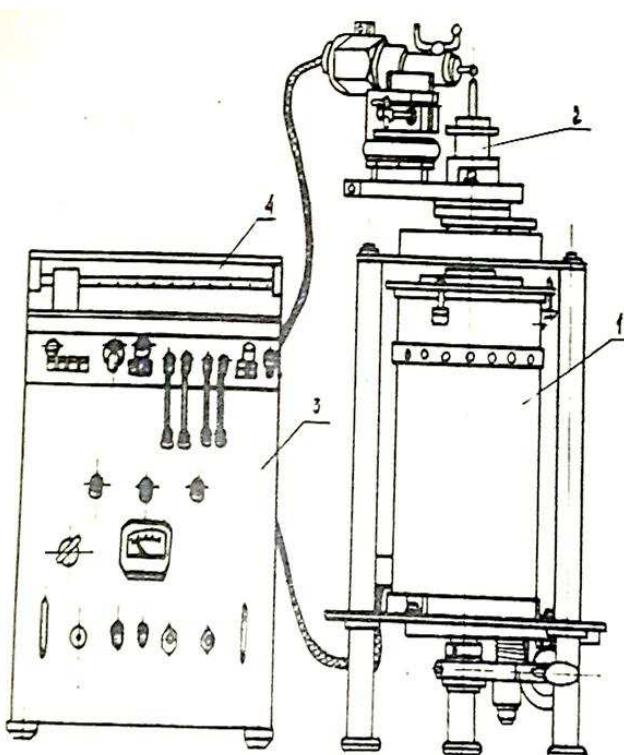
| Параметры | Значения |
|--|------------|
| Скорость перемещения нижнего штока, мм/мин | 150 |
| Мощность , кВт | 20 |
| Электропитание: | |
| нагреватель | однофазный |
| частота, Гц | 50 |
| Расход охлаждающей воды, м ³ /ч | 0,7 |
| Давление воды, МПа | 0,3 |

Установка позволяет изучать поверхностное натяжение расплавов одним из наиболее точных и широко разработанных в настоящее время методов – методом лежащей капли, который можно использовать и для изучения кинетики растекания расплавов по поверхности твердых материалов различной физико-химической природы. Конструкция установки позволяет применить метод лежащей капли с раздельным нагревом исследуемых объектов и приведением их в контакт при заданных условиях эксперимента. Такая методика исключает взаимодействие в процессе нагрева, что особенно важно в системах с образованием промежуточных фаз.

2.6 Установка для определения коэффициента линейного термического расширения

Термическое расширение образцов определяли методом дилатометра, конструкция которого представлена на рисунке 9. Дилатометр состоит из шахтной электрической печи 1, держателя испытуемого образца с измерителем удлинения 2, пульта управления 3, двухкоординатного потенциометра 4. На рисунке 10 приведена схема измерительной ячейки. Она состоит из опорной кварцевой трубки 1, кварцевого стержня-толкателя 2 и испытуемого образца 3, установленного между трубкой и толкательем. Длина кварцевой трубы равна сумме длин толкателя и испытуемого образца. Действие прибора основано на

измерении разности изменения длины образца и кварцевого стекла, значение температурного коэффициента линейного расширения которого весьма мало и хорошо изучено в различных интервалах температур.



- 1 – шахтная электрическая печь;
- 2 – держатель образца;
- 3 – пульт управления;
- 4 - потенциометр

Рисунок 9 – Основные узлы установки для определения КЛТР

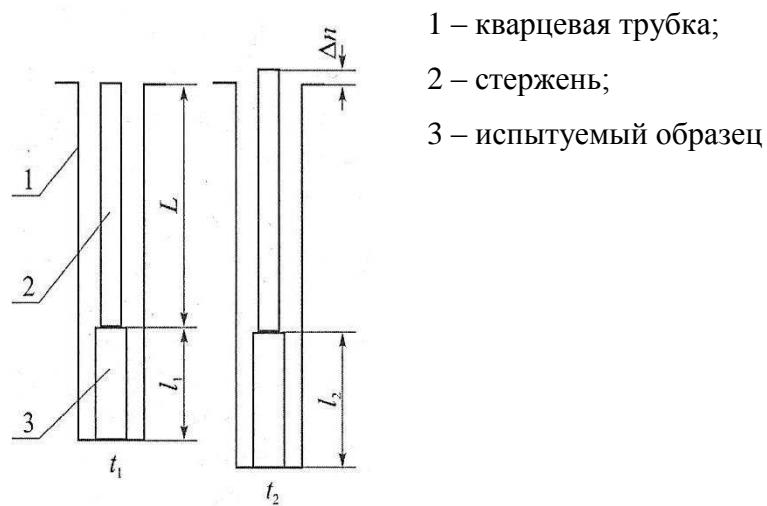


Рисунок 10 – Измерительная ячейка

3 Результаты опытов и их обсуждение

3.1 Исследование структуры грунтового слоя

На рисунке 11 показаны фотографии полученных поверхностей образцов. Под 11, *a*, дана чистая поверхность образца до фосфатирования.

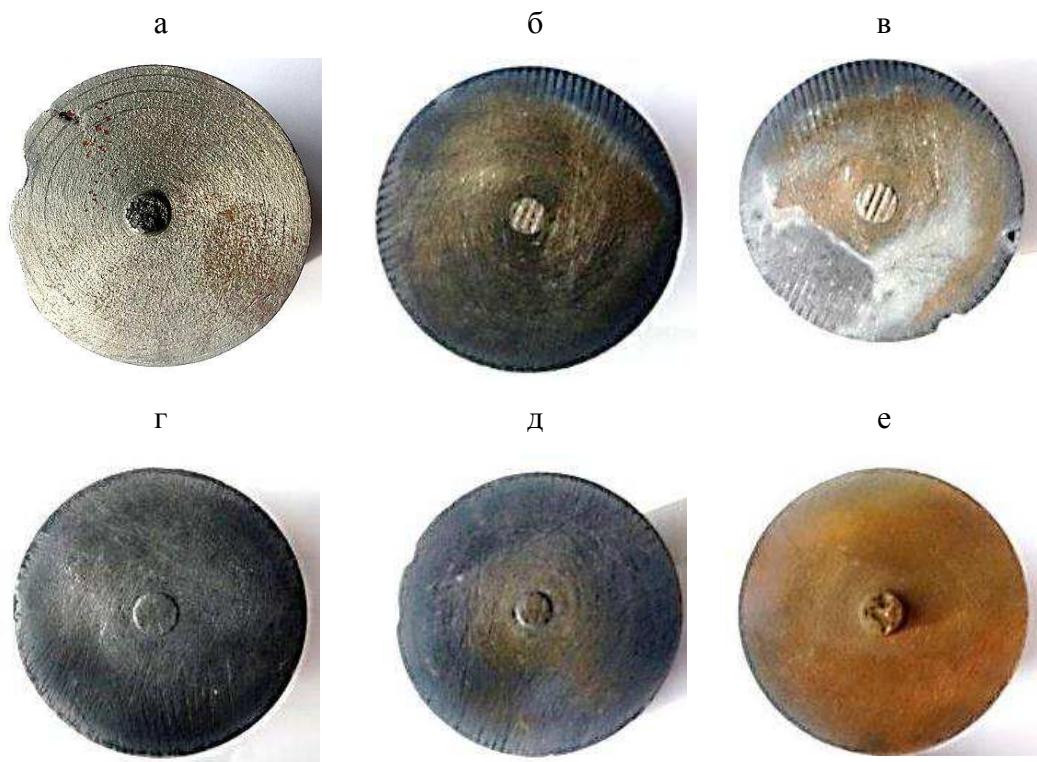


Рисунок 11 – Макроструктура фосфатированных образцов

Под *b* и *v*, проведена реакция с концентрированной 85 %-ной кислотой, но с разным временем выдержки. Под *b*, длительность составляла 15 минут, а под *v*, – 30 минут. На рисунке 11, *г* и *д*, образцы контактировали с ортофосфатом цинка, время выдержки для обоих образцов равнялось 20 минутам. Под *г*, температура раствора была 40 °С, под *д*, – 85 °С. Под 11, *е*, фосфатирование было проведено в однозамещенном ортофосфате цинка с добавлением нитрата цинка. Данный опыт был проведен вследствие упоминания в документах улучшения реакции под действием нитрата цинка. Но, как оказалось, полученное

покрытие не обладает достаточным сцеплением к материалу, поэтому при соприкосновении оставляло следы.

3.2 Исследование структуры рабочего слоя

Если связь защитного покрытия с расплавом алюминия должна быть минимальной, то прочность его сцепления с рабочей поверхностью изложницы – максимальной. Повысить адгезию защитного покрытия на фосфатной связке к поверхности изложницы можно за счет ее предварительного фосфатирования, что и было проведено над образцами.

В процессе исследования на чугунные образцы, поверхности которых предварительно подверглись фосфатированию без нагрева, и на них были нанесены покрытия на основе алюмофосфатной связке также без прокаливания, фотографии макроструктур приведены на рисунке 12 .

Даже без обжига покрытия сохраняют высокую прочность.

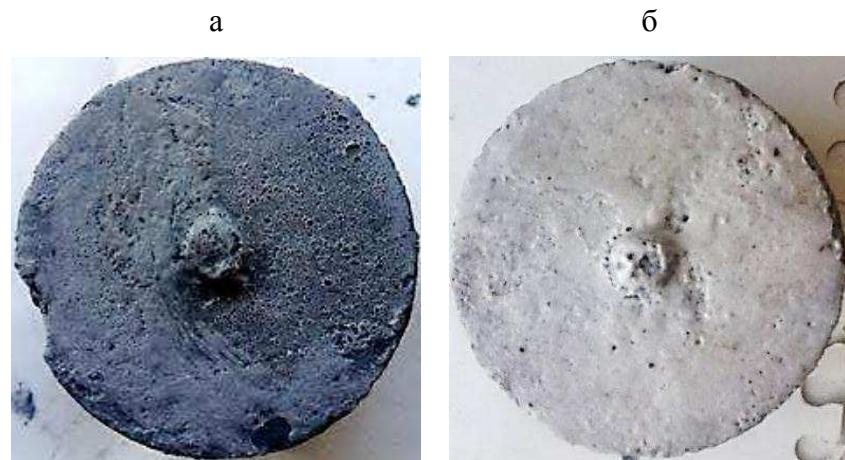


Рисунок 12 – Макроструктура поверхности образцов с рабочим слоем: а – краска; б – паста

3.3 Свойства рабочего слоя покрытия

Для повышения эксплуатационной надежности изложниц применяют теплоизоляционные защитные покрытия, которые наносят на рабочую поверх-

ность толщиной 0,3 мм. Практика показывает, что известные водные покрытия на основе различных наполнителей и связующих (бетонит, кремнезоль, жидкое стекло) имеют недостаточную адгезию к материалу изложницы и низкую эрозионную стойкость.

Ранее было показано, что электрокорунд в сочетании с фосфатной связкой имеет хорошую стойкость в контакте с металлическими расплавами и применяется в качестве противопригарных красок при изготовлении отливок в песчано-глинистых формах, а также суспензий для изготовления керамических форм по выплавляемым моделям. Их отличительной особенностью является применение в качестве связующего водного раствора ортофосфата алюминия или однозамещенного фосфата магния в сочетании с электрокорундом или другими высокоглиноземистыми наполнителями. Введение фосфатов в пасты и краски повышает их стойкость к коррозии в контакте с расплавами, а также теплостойкость и механическую прочность. В отличие от органических связующих фосфаты характеризуются малой газотворностью. Представляет интерес применение фосфатных связующих для защитных покрытий металлических форм (изложниц), применяемых для изготовления чушки из алюминиевых сплавов на водоохлаждаемом литейном конвейере.

Основные требования, предъявляемые к защитным покрытиям:

- сохранение прочности при температурах эксплуатации изложниц;
- низкий коэффициент термического расширения материала покрытия, соизмеримый с КЛТР материала изложниц;
- не смачивание покрытий расплавом на основе алюминия;
- хорошее смачивание водным раствором фосфатной связки материала изложницы;
- низкая адгезия расплава алюминия к покрытию;
- высокая адгезия покрытия к рабочей поверхности изложниц.

3.3.1 Исследование изменения линейных размеров и коэффициента термического расширения чугунов от температуры

С учетом требований оценивали некоторые свойства защитных покрытий при различных температурах. Результаты исследования прочности и термического расширения образцов, изготовленных по рецептуре покрытий, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Изменение с температурой физико-механических свойств покрытий

| Свойства | Показатели свойств при температурах, K | | | | | | |
|--|--|------|------|------|-----|-----|------|
| | 423 | 473 | 573 | 773 | 873 | 973 | 1173 |
| Прочность при сжатии, МПа | 4,52 | 3,02 | 7,74 | 8,72 | 7,0 | 6,1 | 3,78 |
| Термическое расширение, Δl , % | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 0,94 |

Из таблицы следует, что при нагревании образцов до 773 K их прочность растет, затем она снижается, однако ее абсолютная величина остается достаточно высокой. Возрастание прочности при нагреве объясняется достаточным фосфатным связыванием, сопровождающимся удалением из огнеупорного наполнителя и фосфатной связки абсорбционной и кристаллизационной влаги. Магнийфосфатная связка теряет последнюю молекулу воды при температуре около 773 K. Выше 773 K существует один тетрометаfosфат магния $Mg_2P_4O_{12}$. Характерно, что максимальная прочность образцов достигается до температур полного обезвоживания связки.

Анализ изменения размеров образцов при нагреве позволяет выделить три периода. В первом периоде, в интервале температур до 573 K, наблюдается незначительное линейное расширение материала, не превышающее 0,04 %. Во втором периоде (573–773 K) рост линейных размеров более заметен, и в третьем периоде вновь начинается незначительное изменение линейных размеров. При нагревании образцов происходит термическое расширение зерен наполнителя и усадка связующего вследствие удаления химически связанной воды. От соотношения этих процессов зависит общее изменение линейных размеров с

температурой. Низкая термическая деформация корундовых покрытий на фосфатной связке делает их стойкими к тепловому удару и образованию термических трещин. Следует отметить, что термическое расширение материала покрытий в интервале рабочих температур 773–873 K (0,2–0,4 %) соизмеримо с результатами измерений линейных размеров чугуна 0,3–0,4 %.

Проведено исследование процессов термического расширения образцов алюмофосфатной системы. Результаты опыта приведены на рисунке 13. При нагреве, что видно на кривой 1, происходит интенсивное расширение в температурной области до 300 °C связанный с расширением присутствующего в композиции гидроалюмофосфатов, изгиб на кривой в температурной области 600–700 °C – с превращением алюмофосфатов в стабильные мета- и ортоформы. При этом значение коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) уменьшается примерно в 2 раза (от значения 24 до $11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), что и показывает кривая 2.

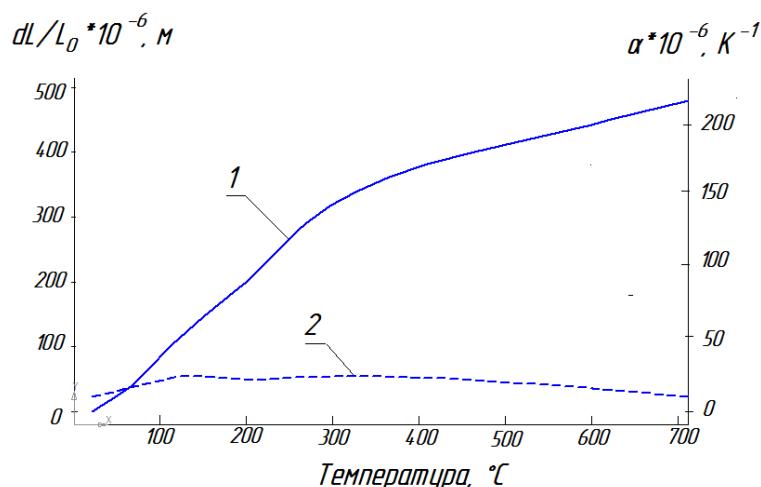


Рисунок 13 – Кривые термического расширения образцов при нагреве:

1 – изменение длины образца, 2 – КЛТР

Также было проведено исследование КЛТР синтетического чугуна, модифицированными РЗМ-содержащими лигатурами. Исследования проводили на дилатометре в диапазоне 20–950 °C с высоким расширением и точностью. Результаты исследования КЛТР (α) и относительного удлинения при нагреве

$(\Delta L/L_0)$ модифицированного чугуна ЧВГ30 приведены на рисунке 14.

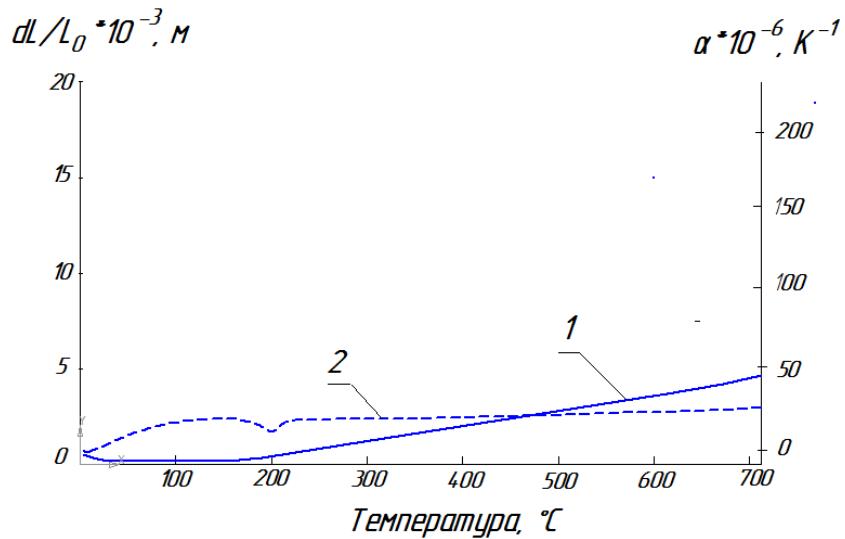


Рисунок 14 – Кривые термического расширения чугуна при нагреве:
1 – относительное удлинение, 2 – КЛТР

Модификация чугуна РЗМ-содержащей лигатурой делает неизменной КЛТР до 800 °С и минимизирует изменение линейных размеров, что видно на рисунке.

Если сравнить кривые расширения алюмофосфатной связки и чугуна, можно заметить, что КЛТР обоих материалов очень похожи и оба имеют перегиб при 201 °С. Относительное удлинение обоих образцов также увеличивается при нагреве. Удлинение образца из синтетического чугуна при 700 °С равно 5 мм, а алюмофосфатного образца – 0,5 мм.

3.3.2 Исследование термостойкости образцов из чугунов

Далее образцы из чугуна с защитным покрытием испытывали на термостойкость, которую определяли по количеству теплосмен в режиме нагрев-охлаждение. Образцы с покрытием вводили в печь при температуре 800 °С, выдерживали в течение 2-х минут и вынимали из печи для охлаждения на воздухе. Затем образцы вновь помещали в печь, выдерживали 2 минуты и вновь охлаждали на воздухе. Эксперимент проводили до разрушения покрытия. Результаты

ты эксперимента показаны на рисунке 15. Образец, на котором была краска, выдержало 10 теплосмен, а образец покрытый пастой – 8.



Рисунок 15 – Макроструктура поверхности образцов после опыта: а – краска; б – паста

3.3.3 Исследование изменения смачивания фосфатных покрытий расплавом алюминия

Важной характеристикой покрытий является их смачивание расплавом на основе алюминия. Опыты показали, что корунд хуже смачивается расплавом алюминия по сравнению с другими исследованными материалами, что показано на рисунке 16.

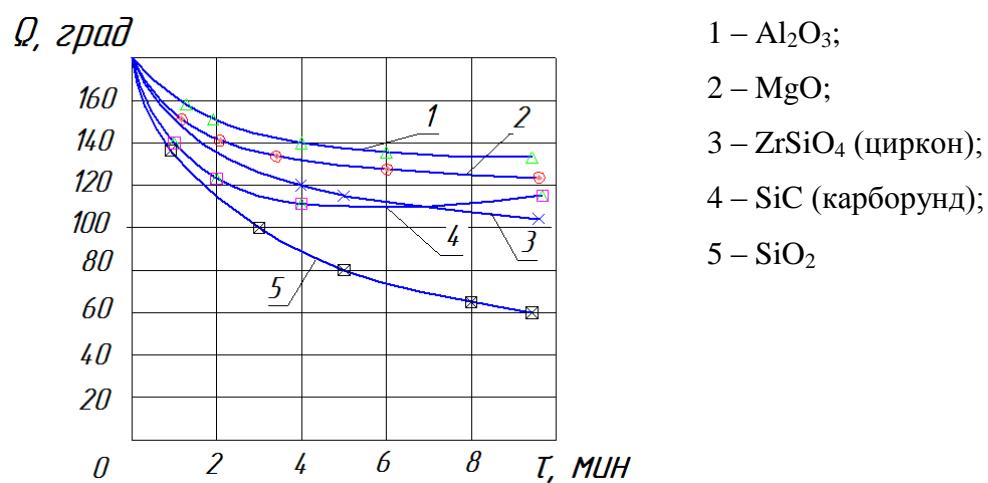


Рисунок 16 – Изменение контактных углов во времени при растекании алюминия по огнеупорным материалам

На примере алюминиевого расплава изучили температурную зависимость краевых углов огнеупорных композиций. Результаты опытов приведены на рисунке 17. Для этой системы характерна сильная зависимость краевых углов от температуры. Как и в случае с прошлым рисунком, здесь также можно увидеть, что композиция на основе корунд и фосфатной связки хуже смачивается расплавом алюминия. При достижении 900 °C краевой угол резко падает и уже при 1040 °C этот состав начинает взаимодействовать с алюминием.

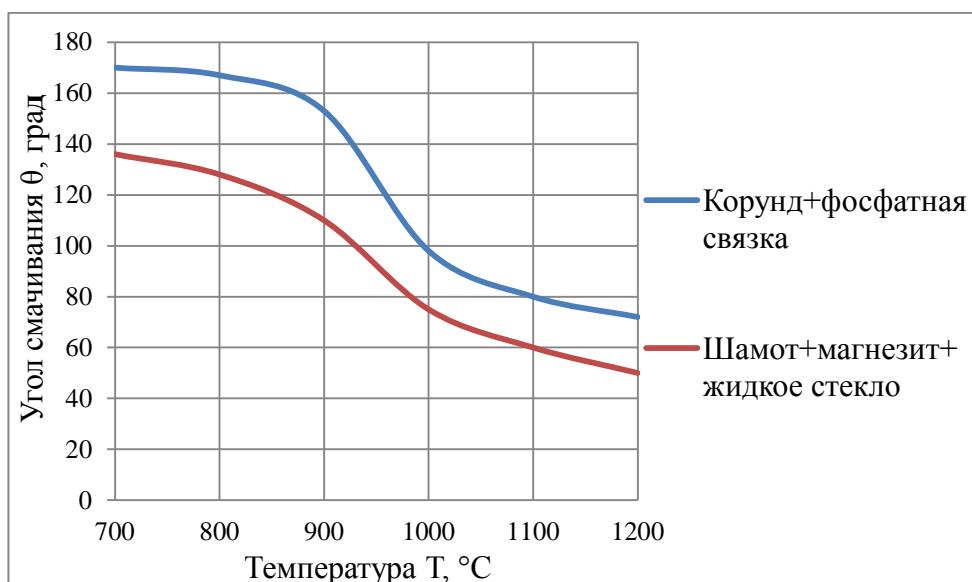


Рисунок 17 – Политермы углов смачивания алюминием образцов из огнеупорных материалов

Для литья алюминия в формы максимальная температура составляет 750 °C, поэтому композиция корунд–фосфатная связка, несмотря на снижение контактного угла, подходит в качестве рабочего покрытия металлических форм.

Как и в исследовании, результаты которого приведены на рисунке 16, использованные составы огнеупорных композиций взяты на основании более ранних исследований, проведенных кафедрой на заводе «Крамз».

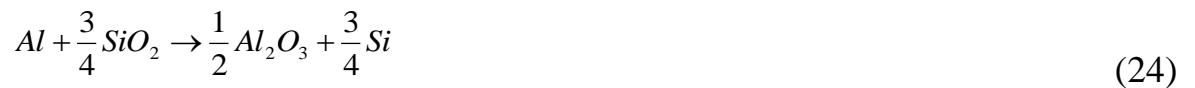
Определенное влияние на смачивание покрытия оказывает связующее в его составе. Изучили смачивание образцов из композиций: наполнитель–связующее. В качестве наполнителя в композиции состава (1) приняли высоко-

глиноземистый шамот с добавлением тонкомолотого магнезита, а в составе (2) – электрокорунд. В первом составе связующим является жидкое стекло, а во втором – фосфатная связка. Результаты опытов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Квазиравновесные углы смачивания и работа адгезии в системе алюминиевый расплав-материал покрытия

| Расплав | Поверхностное натяжение, МДж/м ² | Номер композиции | Угол смачивания, град | Работа адгезии, МДж/м ² |
|----------|---|------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Алюминий | 805 | 1 | 68 | 1107 |
| | | 2 | 100 | 665 |

Из таблицы следует, что наибольший угол образуется на образцах из композиций корунд-фосфатная связка, а наименьший – на образцах со связующим жидким стеклом. Соответственно работа адгезии материала покрытия на фосфатной связке наименьшая. Высокая адгезия алюминия к покрытию на жидком стекле объясняется взаимодействием компонентов жидкого стекла с расплавом алюминия.



$$\Delta G_{1100}^{\circ} = -137,9 \frac{КДж}{моль} \quad (25)$$



$$\Delta G_{1100}^{\circ} = -289,3 \frac{КДж}{моль} \quad (27)$$

Протекание реакций приводит к образованию новых промежуточных фаз. В результате снижается межфазная поверхностная энергия и улучшается сма-

чивание, а, следовательно, и возрастает адгезия, которую определили из уравнения:

$$W = \sigma_{\text{жс}} (1 + \cos \theta), \quad (28)$$

где $\sigma_{\text{жс}}$ – поверхностное натяжение расплава алюминия,

θ – краевой угол смачивания расплавом твердой поверхности.

Когда расплав хорошо раскислен и не происходит его окисление в процессе заливки и при контакте с поверхностью литейной формы, прочность сцепления покрытия с металлом определяется поверхностными силами на границе раздела фаз и для случая контакта твердой и жидкой фаз – величиной работы адгезии, которая зависит от поверхностного натяжения заливаемого в форму расплава и смачивания ими материала покрытия.

3.3.4 Лабораторные испытания стойкости двухслойных покрытий при изготовлении опытных образцов в стальном кокиле

В процессе исследования на образцы, поверхности которых сначала подверглись фосфатированию без нагрева, и на них были нанесены покрытия на основе алюмофосфатной связке также без прокаливания, фотографии макроструктур приведены на рисунке 18. Рабочее покрытие, нанесенное на стальной кокиль, испытывали при заливке алюминиевого сплава. Результаты опыта показаны на рисунке 19.

После двух заливок расплава, сплав АД31, происходило частичное отслоение рабочего слоя, в то время как грунтовый слой полностью сохранился и имел прочное сцепление с материалом кокиля. Следует отметить, что испытание покрытия происходило при высоком перегреве расплава, температура достигала 800 °С, и ударном воздействии на кокиль при извлечении отливки. В условиях завода реальные изложницы охлаждаются с помощью воды, а выбив-

ка из нее происходит за счёт опрокидывания изложницы при передвижении конвейера. В этом случае температура сплава не поднимается выше 750 °C.

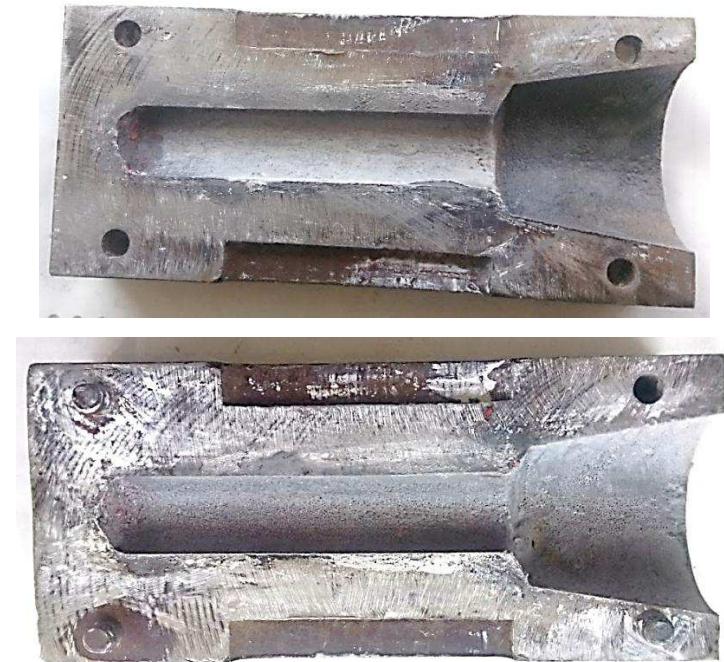


Рисунок 18 – Макроструктура поверхности кокиля с нанесенным рабочим слоем

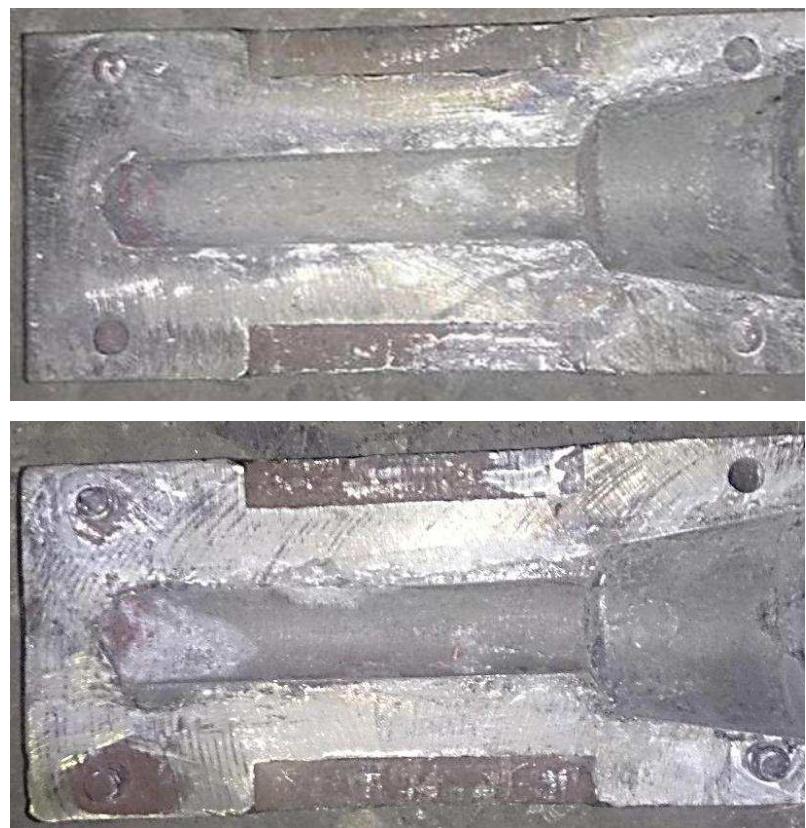


Рисунок 19 – Макроструктура поверхности полуформ кокиля после заливки

На рисунке 20 показана отливка, полученная заливкой в кокиль с нанесенным защитным покрытием. Поверхность отливки оказалась чистой, без каких-либо следов.



Рисунок 20 – Внешний вид отливки

Отметим также, что повысить адгезию рабочего слоя краски к грунтовому слою можно за счет оптимизации его состава, которое в данной работе не проводилось. Основное внимание в исследованиях было уделено оценке эксплуатационных свойств рабочего слоя покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выяснили, что одним из важных свойств покрытия изложницы является его инертность по отношению к расплаву алюминия либо низкая адгезия расплава. Это необходимо для того, чтобы алюминий в процессе кристаллизации не загрязнился посторонними примесями.

2. Как показали исследования смачивания расплавом алюминия огнеупорных материалов, применяемых в качестве наполнителей защитных покрытий, электрокорунд хуже смачивается алюминием и имеет к нему наименьшую адгезию, что и позволило использовать его в качестве наполнителя для покрытия.

3. Была разработана технология защиты металлических литьевых форм, состоящая из двух слоев: один слой создан в процессе фосфатирования и названный грунтовым, а второй – в виде нанесенной на рабочую поверхность краски или пасты на основе алюмофосфатной связки.

4. В качестве грунтового слоя использовали фосфатирование в однозамещенном ортофосфате цинка. При взаимодействии фосфата цинка с металлом на поверхности образуются сложные фосфат-цинковые покрытия, которые хорошо сцепляются с металлической основой.

5. Двухслойное покрытие на чугунных образцах показало хорошую термостойкость. Без взаимодействия с алюминием оно выдержало не менее 8 теплосмен.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Пат. 2335375 Российской Федерации, МПК В 22 D 3/00. Изложница для литья металлов с ускоренным охлаждением и слитки, получаемые с использованием такой изложницы / Т. Спадон, Р. Рей-Фландрэн ; заявитель и патентообладатель Алюминиум Пешинэ. – № 2005129119/02 ; заявл. 17.02.04 ; опубл. 10.10.08, Бюл. № 28. – 16 с.

2 Королев С.П., Шешко А.Г., Михайловская Т.В. Кокильные краски для литья цветных и черных сплавов / Литейное производство – 2008. №11 – С. 30–32.

3 Садоха М. А. Производство отливок из алюминиевых сплавов литьем в кокиль / Литейное производство – 2017. №1 – С. 18–22.

4 Денисов П. Ю. Взаимодействие сплавов алюминия с материалом пресс-форм и функциональными покрытиями 2005 – 110 с.

5 Кузнецов Р. В., Мартынов К. В., Гоциридзе А. В. Новое алюмосиликатное покрытие для получения качественных кокильных заготовок / Литейное производство – 2015. №8 – С. 27–29.

6 Иванов. М. А, Швецов, В. И., Кулаков Б.А. Температурные поля изложницы при литье однотонных блоков цинка / М. А, Иванов // Вестн. Южно-Урал. Ун-та. Сер. Металлургия. – 2005. – №10. – С. 99–101.

7 Иванов. М. А, К вопросу образования трещин в двухтонных чугунных изложницах при литье цинковых блоков // М. А, Иванов//Литейные процессы.– 2012. – №11. – С. 46–50.

8 Миляев А. Ф., Никитин Ю. П., Кадников С. В., Тимофеев В. А., Матвеев А. Н. Влияние параметров эксплуатации на стойкость изложниц из ваграночного чугуна // Теория и технология металлургического производства. – 2014. – №2. – С. 77–80.

9 Гиршович Н. Г. Справочник по чугунному литью / Ленинград Машиностроение 1978, 758 с.

10 Юрков И.И., Аникин М.В. Повышение стойкости пресс-форм и кокиляй для литья цветных сплавов / Литейное производство – 2014. №8– С. 38–40.

11 Титов А.В., Гейко М.А., Щербаков. Повышение стойкости металлических форм методом поверхностного легирования / Технология металлов 2013. №12 – С. 24–25.

12 Лившиц В.Б., Кушнир А.П. Защитные покрытия пресс-форм для получения алюминиевого литья / Дизайн. Теория и практика–2015. №21–С. 7–13.

13 Кирбиженкова В.В., Снежко А.А., Коток О.И. Анализ методов контроля адгезионной прочности покрытий С. 369–371.

14 Кузнецов Р.В., Мартынов К.В. Водные противопригарные покрытия с мелкодисперсными наполнителями / Литейное производство – 2015. №2 – С. 25–28.

15 Гильманшина Т.Р., Бабкин В.Г., Лыткина С.И., Баранов В.Н., Худоногов С.А. Исследование свойств противопригарных покрытий для чугунного литья на основе химически и механохимически активированных графитов /Оgneупоры и техническая керамика. 2014. № 9 – С. 7–10.

16 Поверхностные явления в литейных процессах: учеб.-метод. Пособие [Электронный ресурс] / В.Г. Бабкин. – Электрон.дан. – Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2013.

17 Семенов П. В. Теплоизоляционное покрытие изложниц при центробежном литье / Литейное производство – 2007. №1 – С. 26–27.

18 Барбицкий П. Ю., Богданова Т. А., Гильманшина Т. Р., Довженко Н. Н., Чеглаков А. В., Лыткина С. И., Косович А. А., Партико Е. Г. Исследование влияния качества графита на покрытия пресс-форм для литья под низким давлением / С. 663–667.

19 Мамедов А.Т., Джадаров Э.Г., Поладов Н.Г. Влияние конструкции и теплоизоляционных покрытий на стойкость кокиля /Прогрессивные технологии и системы машиностроения – 2011. № 1 – С. 206–208.

20 Афонаськин А. В, Быстров М. В, Меркушев А. Г. Эффективное защитное покрытие чугунных тиглей при производстве отливок из алюминиевых

сплавов способом литья под низким регулируемым давлением / Литейщик России – 2011. №4 – С. 29–30.

21 Косович А.А., Гильманшина Т.Р., Богданова Т.А., Партико Е.Г., Крицкий Д.Ю. Теплоизолирующие покрытия для литья легкосплавных колес под низким давлением / Литейное производство – 2017. №1 – С. 14–17.

22 Коваленко В. А., Коваленко Д. В. Высокостойкие покрытия для пресс-форм литья под давлением цветных сплавов / Литейное производство – 2001. №5 – С. 31–32.

23 Ковтунов А. И., Острянко А. М. Свойства жаростойких кокильных покрытий, полученных алитированием никелированной стали/ Литейное производство – 2017. №6 – С. 21–23.

24 Грилихес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов / Ленинград: Машиностроение. 1985. С. 96.

25 Эвенчик С. Д., Бродский А. А. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Москва: Химия. 1987. С. 464.

26 Голынко-Вольфсон, С.Л. Химические основы технологии применения фосфатных связок и покрытий. – Ленинград: Химия, 1968. – 191 с.

27 Тулинов А.Б., Шубенков А.В. Влияние модифицирования поверхности на адгезионную прочность соединений металлов с композиционными материалами / Сервис в России и за рубежом. – 2014. №1 – С. 138–144.

28 Власова Е. В., Коваленков. Л., Коток В. А., Власов С. Ф. Исследование механизма формирования и свойств триполифосфатных покрытий на стальной основе /Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2016. № 5 – С. 33–40.

29 Акаева Т. К., Родин О. Н., Гунин В. В., Акаев О. П. Оптимизация режимов фосфатирования составами на основе фосфорной кислоты / Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова – 2014. № 5 – С. 39–41.

30 Федосов С. В., Румянцева В. Е., Румянцева К. Е., Коновалова В. С., Шестеркин М. Е. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / Вестник гражданских инженеров – 2012. №2 – С. 79–82.

31 Пат. 2335578 Российская Федерация, МПК С 23 С 22/07. Состав для фосфатирования металлической поверхности / заявитель и патенто-обладатель ООО "Производственно-коммерческая фирма Союз". – № 2005120417/02; заявл. 30.06.05 ; опубл. 10.01. 07, Бюл. № 28 – 4 с.

32 Пат. 2296183 Российская Федерация, МПК С 23 С 22/07. Способ получения фосфатного покрытия на стальной поверхности / заявитель и патенто-обладатель. Р. П. Виниченко, В. Е. Кобяков, К. А. Ююкин – № 2004117375/02 ; заявл. 07.06.04 ; опубл. 27.03.08, Бюл. № 9. – 4 с.

33 Акаева Т.К., Акаев О.П., Родин О.Н, Найман Е.А. Фосфатирование стальных изделий составами на основе фосфорной кислоты / Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова – 2013. №4 – С. 8–12.

34 Немыкина О.В., Давыдкин М.В. Исследование коррозионной стойкости стали после нанесения фосфатного покрытия МЕТАС / Вестник ИрГТУ – 2013. №3 – С. 85–88.

35 Жуманиязов М.Ж., Курамбаев Ш.Р. Антикоррозионный состав для ускоренного фосфатирования металлов / Технические науки – от теории к практике. 2013. № 20 – С. 105–109.

36 Павлов А.В., Квасников М.Ю., Баранов Н.О., Зеленская А.Д. Подготовка стальной поверхности перед нанесением цинк-полимерных лакокрасочных покрытий методом катодногоэлектроосаждения / Успехи в химии и химической технологии – 2016. №10 – С. 67–69.

37 Пат. 2088368 Российская Федерация, МПК В 22 С 3/00. Защитное покрытие для металлических поверхностей / заявитель и патенто-обладатель ОАО Братский алюминиевый завод. – № 95100577/02; заявл. 12.01.95 ; опубл. 27.08. 97, Бюл. № 28 – 4 с.

38 Бакунов В.С., Халиков Р.М., Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Шаяхметов А.К. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве / Огнеупоры и техническая керамика – 2016. №3 – С. 24–27.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт
Кафедра «Материаловедения и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
Б. И. Темных
подпись инициалы, фамилия
«25 » 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Исследование и разработка защитных покрытий металлических форм
для литья алюминиевых сплавов»

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
22.04.01.04 Синтез и литьё новых металлических материалов

Научный руководитель Бабкин 25.06.18 профессор, д.т.н
подпись, дата должность, ученая степень В.Г. Бабкин
инициалы, фамилия

Выпускник Бобак 25.06.18.
подпись, дата М.М. Бобак
инициалы, фамилия

Рецензент Пихутин н.с. РПЦ МГД, к.т.н
подпись, дата И.А. Пихутин
инициалы, фамилия

25.06.2018г

Красноярск 2018