На правах рукописи

Нгуен Хонг Шыонг

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ВЫБОР ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРЕСС-ФОРМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ ПЛАСТМАСС

Специальность: 05.02.01 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2006 г

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана.

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент
Пучков Юрий Александрович

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Абраимов Николай Васильевич
Кандидат технических наук
Хохлатова Лариса Багратовна

Ведущая организа[ц] ...ловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится ... ...сов на заседании диссертационного ... 0-00 ... м государственном техническом ун...вер... ...осква, 2-я ...

Ва... ...чатью орг... ..., 2-я Бау...

С... ...Э. Бау... Тел...

Авт...

Уче... дис... канд... ...И.

У1757991
Нгуен Хонг Шыонг
Исследование коррозионной стойкости и выбор деформируемых алюминиевых сплавов и по...
2006
У 1757991

ВОЗВРАТИТЕ КНИГУ НЕ ПОЗЖЕ
обозначенного здесь срока

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пресс-формы из алюминиевых сплавов широко применяются для получения изделий из вспенивающихся пластмасс. Их используют для изготовления элементов тепло- и звукоизоляции, моделей для литья, упаковок и т.д. Теплопроводность алюминиевых сплавов выше теплопроводности сталей, что позволяет сократить продолжительность нагрева паром и охлаждения водой пресс-формы и в несколько раз снизить продолжительность формовки изделий. Благодаря низким затратам на обработку резанием, шлифование, термообработку затраты на изготовление алюминиевых пресс-форм ниже, чем стальных. Продолжительность эксплуатации пресс-форм из алюминиевых сплавов в основном ограничена их недостаточно высокой коррозионной стойкостью. Причиной выхода из строя пресс-форм является развитие в их поверхностной зоне язвенной коррозии и коррозионной усталости.

Для производства крупногабаритных фасонных изделий требуются сложные по техническому исполнению, дорогостоящие пресс-формы. В настоящее время большое количество пресс-форм закупается за границей. Разнообразие типоразмеров и конструктивных особенностей пресс-форм, условий их эксплуатации осложняют выбор материала пресс-форм. Разработка научных основ выбора сплавов, режимов их термической обработки, а также выбора антикоррозионных покрытий для пресс-форм является актуальной задачей.

Цель работы. Целью диссертационной работы является увеличение коррозионной стойкости алюминиевых пресс-форм за счет выбора перспективных сплавов и покрытий.

Для достижения этой цели сформулированы и решены **следующие задачи.**

1. Сбор и анализ данных о режимах эксплуатации, химическом составе и характере разрушения сплавов пресс-форм.

2. Исследование расчетными и экспериментальными методами влияния внешних (состава технологической воды; температуры пресс-форм, скорости их нагрева и охлаждения) и внутренних факторов (состава и структуры выбранных для исследования сплавов и покрытий) на коррозию пресс-форм.

3. Исследование расчетным методом влияния режимов нагрева и охлаждения на теплонапряженное состояние пресс-форм.

4 Разработка методики выбора сплавов и покрытий для алюминиевых рм и выдача рекомендаций по выбору перспективных сплавов и й.

учная новизна.

Установлено, что при эксплуатации пресс-форм в технологической личивается содержание хлора, меди и натрия и наблюдается ее

МГТУ
им.Н.Э.Баумана
Библиотека

НТБ МГТУ им. Н.Э.Баумана
1757991
Нгуен Хонг Шьонг Исследова

защелачивание. Исследовано влияние этих факторов на коррозионную стойкость применяемых и перспективных алюминиевых сплавов. Показано, что указанное изменение состава технологической воды приводит к распассивации сплавов пресс-форм и ускорению их общей и местной коррозии.

2. Показано, что в щелочной и хлорсодержащей воде питтинг преимущественно развивается вблизи катодных крупных, неравномерно распределенных, некогерентно связанных с твердым раствором включений интерметаллидов $Al_6FeCuZn$ (в сплаве В91Т3), AlSiFe (в сплаве АД31Т), $CuAl_2$ (в немецком сплаве AlCu4) и вследствие локального растворения скоагулированных анодных включений (Mg_2Al_3, Mg_2Si, $MgZn_2$).

3. Расчетами и экспериментально показано, что при эксплуатации пресс-форм напряжения в их поверхностной зоне изменяются циклически, что при наличии концентраторов напряжений в виде питтинга и межкристаллитной коррозии приводит к развитию коррозионной усталости.

4. Сформулированы требования к химическому составу и структуре сплавов для пресс-форм. Сплавы должны быть коррозионно-стойкими, термически обработанными на минимальную склонность к местным видам коррозии. Внутри группы коррозионно-стойких сплавов предпочтительны сплавы с пониженным содержанием меди. Сплавы должны состоять из однородного, близкого по составу к равновесному твердого раствора с равномерно распределенными в нем мелкодисперсными включениями.

Практическая ценность работы.

1. Сформулированы требования к характеристикам технологического процесса (составу технологической воды, скорости нагрева и охлаждения пресс-форм), определяющим скорость коррозии сплавов.

2. Разработаны технологические режимы нанесения перспективных антикоррозионных аморфных хромоуглеродных покрытий на алюминиевые сплавы, исследован состав, структура и свойства этих покрытий.

3. Разработана расчетно-экспериментальная методика выбора сплавов и покрытий для пресс-форм. В качестве сплавов для пресс-форм без покрытий рекомендованы АД31Т, В91Т3, АК4-1Т1. Среди покрытий для наиболее сложных по геометрии пресс-форм рекомендованы химические никель-фосфорные; для менее сложных по геометрии пресс-форм - гальванические хромоуглеродные покрытия, ионно-плазменные покрытия из нитрида титана, а также покрытия, получаемые микродуговым оксидированием.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании и эксплуатации оборудования для производства изделий из вспенивающихся пластмасс.

Достоверность результатов работы. Достоверность подтверждена методами статистической обработки результатов экспериментов.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены и обсуждены на научных семинарах кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э.

Баумана, а также на Международном симпозиуме «175 лет МГТУ им. Н.Э. Баумана. Образование через науку» (Москва, 2005 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в двух статьях и тезисе доклада, указанных в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 185 страницах, содержит 74 рисунков и 16 таблиц. Библиография включает 84 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Проведен анализ эксплуатации и разрушения алюминиевых пресс-форм. Показана актуальности темы, изложены цель, научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Дан аналитический обзор, посвященный обсуждению особенностей и механизмов коррозии алюминиевых сплавов и влиянию коррозионных поражений на их стойкость, а также возможности использования для изготовления пресс-форм различных коррозионно-стойких алюминиевых сплавов. Проанализированы возможность применения различных антикоррозионных покрытий и способы их нанесения. На основе проведенного анализа сформулированы задачи исследования, изложенные выше.

Глава 2. Приведены материалы и методика исследований. Исследования проводили на образцах из деформируемых алюминиевых сплавов (ГОСТ 4784-97) различных систем. Образцы из сплавов АМг4, АМг6, В95, АК4-1, вырезаны из плит, образцы из сплавов АД31, В91 вырезаны из листов. Сведения о применяемых режимах термообработки на минимальную склонность к местным видам коррозии и структуре сплавов приведены в табл. 1.

В целях защиты от коррозии на сплавы нанесли гальваническое хромоуглеродное, химическое никельфосфорное, ионно-плазменное покрытие из нитрида титана и покрытие из оксида алюминия методом микродугового оксидирования. В качестве подложки для нанесения покрытий использовали образцы размером 10 х 30 х 3 мм из сплавов АМг6М, В95Т2, АК4-1Т1 и АД31Т, термообработанных по режимам, приведенным в табл. 1.

При нанесении гальванических покрытий на алюминиевые сплавы возникают затруднения, прежде всего, из-за наличия на их поверхности оксидной пленки, препятствующей прочному сцеплению покрытия со сплавом. Для нанесения на алюминиевые сплавы покрытий требуются специальные условия подготовки поверхности, обеспечивающие не только удаление жировых и окисных загрязнений, но и защиту металла от окисления во время нанесения покрытия. Подготовка поверхности включала следующие операции: шлифование, обезжиривание и активирование. Активирование проводили в растворе состава: $NiSO_4$ х $7H_2O$ – 45…55 г/л; NaCl или NH_4Cl – 25…35 г/л; H_3PO_4 – 750…790 мл/л; H_2O (дистиллированная) – 215…225 мл/л.

После каждой операции проводили промывку последовательно в проточной горячей, холодной и дистиллированной воде.

Таблица 1.

Режимы термической обработки и структура исследованных сплавов

Марка сплава	Режим термической обработки	Дисперсные включения упрочняющей фазы
АМг4М	Отжиг при 310...325 °С в течение 1 ч, охл. с выдержкой при 250...260 °С в течение 1 ч	-
АМг6М		$\beta(Al_3Mg_2)$
В95Т2	Закалка с 465...475 °С; старение: 115 °С, 5 ч + + 165 °С, 10 ч	$S'(Al_2CuMg) + M(MgZn_2)$
В91Т3	Закалка с 465 °С в воду; старение: 100 °С, 6 ч + 170 °С, 6 ч	$M(MgZn_2) + S'(Al_2CuMg)$
АД31Т	Закалка с 510...535 °С в воду; естественное старение	β"(ЗГП)
АК4-1Т1	Закалка с 525...535 °С в воду с температурой 75...90 °С; старение: 190...200 °С, 8 ч	$S(Al_2CuMg)$ + + $S'(Al_2CuMg)$

Никельфосфорное покрытие наносили в ванне состава : $NiSO_4$ x 7H2O - 20 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ - 50 г/л; NaH_2PO_2 x H_2O - 25 г/л; CH_3COOH - 20 мл/л; NH_4OH - 12 мл/л; $NaNO_2$ - 0,03 г/л; при плотности загрузки - 1 $дм^2$/л и температуре 88...92 °С. Хромоуглеродное покрытие наносили в электролите состава: CrO_3 – 100 г/л; серная кислота – 54 г/л; муравьиная кислота (85 %-ный водный раствор) - 20 г/л при плотности тока 30...50 $А/дм^2$, температуре 25...35 °С и pH – 3...4. Режим ионно-плазменного нанесения покрытия из нитрида титана: ток испарения 200...300 А, напряжение 150 В, температура процесса 180...200 °С. Микродуговое оксидирование проводили в электролите состава: Na_2O x SiO_2 - 6 г/л; KOH - 2 г/л, в дистиллированной воде при плотности тока 2 $кА/м^2$, напряжении 380 В, частоте тока 50 Гц.

Металлографическое исследование сплавов и покрытий выполнено на микроскопе «Неофот 21». Микрорентгеноспектральное исследование проведено на приборе Camebax Microbeam, оснащенном энергодисперсионным анализатором LINK 860, а также Camscan 4D, оснащенном энергодисперсионным анализатором Inca 16. Теплонапряженное состояние пресс-форм и покрытий изучали расчетным методом с помощью программного комплекса ANSYS. В целях выявления причин коррозионного разрушения пресс-форм были исследованы химический состав воды и состав накипи на поверхности пресс-формы. С помощью программы ТЕРРА исследовано влияние составов сплавов, покрытий и технологической воды на состав продуктов коррозии. Структуру и фазовый состав сплавов и покрытий изучали рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3. Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н на поперечных полированных шлифах в середине (по толщине) покрытия. Коррозионную стойкость сплавов и покрытий исследовали с помощью потенциостата П5827М в

технологической оборотной воде, растворах NaCl с концентрацией 0,01; 0,02; 0,04; 58 г/л NaCl; в растворах соляной кислоты и едкого натрия с различными значениями водородного показателя, а также в 5 % растворе H_2SO_4, путем построения и обработки анодных и катодных поляризационных кривых. При измерении pH иономером ЭВ-74 в качестве контрольных использовали стандартные буферные растворы. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод. Скорость изменения потенциала при потенциодинамическом исследовании составляла 0,030 мВ/мин. Скорость коррозии рассчитывали с использованием уравнения Тафеля, закона Фарадея и программного обеспечения, разработанного на кафедре «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Блеск покрытий оценивали визуально по трехбалльной шкале.

Глава 3. Приведены результаты термодинамических расчетов в целях определения продуктов коррозии, образующихся на поверхности пресс-форм при эксплуатации. Расчеты выполнены с помощью программы ТЕРРА. При выборе соотношения долей реагентов (воды и сплава) исходили из того, что большое количество воды участвует в разрушении сравнительно тонкого поверхностного слоя сплава, и в воде образуется идеальный раствор продуктов коррозии. Условно принимали, что 1000000 молей воды реагируют с одним молем сплава. Содержание кислорода в охлаждающей воде принимали равным его растворимости в воде при 35 °С. Термодинамические расчеты выполнены на основе данных химического анализа воды. Был выполнен химический анализ воды перед ее механической очисткой, после механической очистки, после химической очистки, а также технологической воды из градирни. Водородный показатель не изменился после механической очистки и составлял 7,7. Химическая очистка несколько увеличила pH (до 7,87). В градирне при несвоевременном сбросе воды pH увеличивается с 7,87 до 9,2, содержание хлоридов - с 2,22 до 4,48 мг/дм^3, меди - с 0,002 до 0,12 мг/дм^3, железа - с <0,1 до 0,22 мг/дм^3. Защелачивание воды связано с уменьшением в ней при нагреве угольной кислоты и протеканием катодных реакций.

Алюминий является амфотерным металлом и коррозионно-стоек в сравнительно узком диапазоне водородного показателя pH. С использованием программы TERRA определены количественные зависимости продуктов коррозии алюминиевых сплавов от водородного показателя воды. При расчете полагали, что содержание соляной кислоты (ионов водорода, хлора) равно 10^{-pH} моль/л. Соответственно содержание едкого натра (ионов натрия и гидроксильных групп) в одном моле воды принимали равным $10^{-(14-pH)}$ моль/л. Расчеты выполнены для сплавов АД31, АК4-1, В91, взаимодействующих с водой при температурах в диапазоне 20...100 °С. Термодинамический анализ показал, что пассивирующая алюминиевые сплавы гидроокись алюминия появляется в диапазоне 4,5...8,5 pH (рис. 1). При pH < 4,5 возможно образование распассивирующих сплав хлоридов и оксихлоридов, а при pH > 8,5

возможна распассивация за счет образования растворимых алюминатов и силикатов натрия. При взаимодействии с водой при pH > 8,5 цинк- и магнийсодержащих сплавов, например В91, возможно образование $Zn(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, пассивирующих сплав. При взаимодействии с водой при pH > 8,5 никель- и железосодержащих сплавов, например АК4-1, возможно образование $Ni(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, также пассивирующих сплав. С ростом температуры при взаимодействии сплавов с водой при pH < 4,5 возможно увеличение доли растворимых оксихлоридов. Термодинамические расчеты дают широкую гамму веществ, образующихся при взаимодействии конкретной воды со сплавом пресс-формы. Результаты расчета могут быть использованы как для принятия решения о возможности использования воды и сплавов пресс-форм, так и для поиска мероприятий, снижающих скорость коррозии пресс-форм. В частности, при защелачивании и накоплении в оборотной воде ионов меди целесообразен частичный или полный сброс воды из градирни.

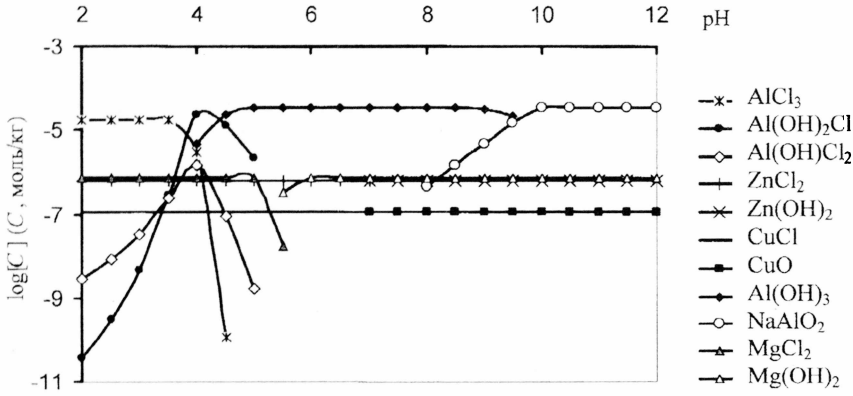


Рис. 1. Влияние водородного показателя pH воды на содержание в ней продуктов коррозии сплава В91 при температуре 344 К. Исходное содержание NaCl в воде 4,48 мг/л

Термодинамический анализ показал, что никельфосфорные, хромоуглеродные покрытии, а также покрытия из нитрида титана существенно расширяют область значений pH, при которых пресс-форма, находясь в пассивном состоянии, имеет высокую коррозионную стойкость.

Глава 4. Представлены результаты исследования напряженного состояния пресс-форм и покрытий. Анализ напряженного состояния пресс-форм выполнен с применением программного комплекса ANSYS.

Анализ напряженного состояния выполнен для пресс-форм, используемых при производстве несъемной опалубки из пенополистирола. В качестве сплавов при расчете были выбраны деформируемые сплавы АД31 и

В91. Расчеты проводили для продолжительностей нагрева (с 35 до 75 °С) и охлаждения (с 75 до 35 °С) пресс-форм 30, 60 и 90 с. Результаты расчета показали (рис. 2), что изменение напряжений имеет знакопеременный циклический характер. Нагрев пресс-формы приводит к появлению на внешней поверхности сжимающих напряжений, а на внутренней поверхности – растягивающих напряжений. При охлаждении пресс-форм на их внешней поверхности возникают напряжения растяжения, на внутренней – сжатия. Уровень напряжений увеличивается с ростом скорости нагрева и охлаждения. Амплитудные значения напряжений $\sigma_a = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2$ при нагреве и охлаждении пресс-формы за различное время приведены на рис. 2, б.



а б

Рис. 2. Изменение тангенциальных напряжений и амплитудных значений напряжений в центре границы поперечного сечения пресс-формы:
а – текущие значения напряжений при охлаждении пресс-формы за 30 с;
б – амплитудные значения напряжений пресс-формы при различной продолжительности времени нагрева и охлаждения

Уровень напряжений в пресс-форме из сплава В91 несколько выше, чем в пресс-форме из АД31, что объясняется более низким коэффициентом теплопроводности сплава В91.

Выполнены также расчеты внутренних напряжений в сплаве АД31 с покрытиями. Значения коэффициентов термического расширения, модулей упругости, коэффициентов Пуассона фаз покрытий, а также результаты расчета внутренних напряжений $\sigma_п$ в покрытиях толщиной 10 мкм и в алюминиевом сплаве $\sigma_м$ толщиной 100000 мкм при температуре 50 °С приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Характеристики покрытий и внутренние напряжения в сплаве и покрытиях

	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	E, ГПа	μ	$\sigma_м$, МПа	$\sigma_п$, МПа
TiN	9,8	251	0,25	0,24	-230
Cr	6,2	280	0,31	0,35	-352
Ni	13,3	200	0,31	0,15	-149
Al_2O_3	8,4	361	0,22	0,35	-351

Результаты расчетов показали, что из-за малого значения отношения толщины покрытия к толщине сплава внутренние напряжения в сплаве незначительны. Наибольшие внутренние напряжения возникают в хромоуглеродных покрытиях и покрытиях из оксида алюминия, для которых коэффициенты термического расширения в наибольшей степени отличаются от коэффициента термического расширения сплава. Наименьшие внутренние напряжения возникают в никельфосфорных покрытиях. При увеличении толщины покрытия значения внутренних напряжений в нем уменьшаются, а в подложке - увеличиваются.

Глава 5. Изучено влияние технологических факторов на коррозионную стойкость применяемых и перспективных алюминиевых сплавов. Предложена методика выбора сплавов для пресс-форм. Исследован химический состав и структура элементов импортных алюминиевых пресс-форм после 300 тысяч рабочих циклов. Фланец первой пресс-формы изготовлен из деформируемого сплава системы Al-Mn-Mg (табл. 3), а сама пресс-форма изготовлена из литейного сплава системы Al-Si-Cu-Zn. Вторая пресс-форма выполнена из деформируемого алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si. Из результатов микрорентгеноспектрального анализа и литературных источников следует, что для изготовления пресс-форм используются сплавы с пониженным содержанием Cu. Сплавы легируют переходными металлами, оказывающими модифицирующее и антирекристаллизационное действие (титан, цирконий, марганец, хром), увеличивающими запас пластичности (титан, цирконий). В ряде случаев используют сплавы, легированные железом и никелем для придания им теплостойкости.

Металлографическим анализом в зернах сплава AlCu4 системы Al-Cu (Германия) обнаруживаются многочисленные включения, предположительно, стабильной фазы $CuAl_2$. В зерне включения мелкодисперсные и имеют диаметр около 0,5 мкм. Наиболее крупные включения $CuAl_2$ образуются на границах зерен, где скорость диффузии больше. Вокруг трещин и на самих трещинах наблюдаются ямки, образовавшиеся, вероятно, в местах расположения наиболее крупных включений фазы $CuAl_2$, выпавших при приготовлении шлифа. В твердом растворе, прилегающем к границам зерен, понижено содержание меди. Разрушение сплава, кроме язвенного, носит межкристаллитный характер. Границы зерна, обедненные медью, являются анодами по

отношению к телу зерна и подвержены, вследствие этого, электрохимической межкристаллитной коррозии.

Таблица 3.

Химический состав элементов импортных пресс-форм

Элементы пресс-формы	Состав сплава, % (по массе)								
	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Mn	Ti	Cr
Фланец первой пресс-формы	97,8	-	0,4	-	0.6	-	0,8	-	-
	97,7	-	0,5	-	0,8	-	0,6	-	-
Тело первой пресс-формы	83,0	2,4	-	11,2	0,7	2,1	-	-	0,2
	84,3	2,2	-	10,0	0,9	1,8	-	-	
Тело второй пресс-формы	95,8	<0,15	1,6	1,2	0,5	-	0,6	<0,15	0.2
Ограничитель второй пресс-формы	95,5	4,2	<0,15	-	0,2	-	-	-	-
	95,4	4,3	-	<0,15	0,2	-	-	-	-

Показано, что увеличение в воде концентрации поваренной соли NaCl с 0,01 до 0,04 г/л приводит к увеличению скорости коррозии в 6 - 8 раз (рис. 3, а). При этом наблюдается снижение потенциала транспассивации $E_{тп}$, потенциала коррозии $E_{кор}$ и их разности $(E_{тп} - E_{кор})$. На скорость коррозии сильное влияние оказывает также водородный показатель среды. Наиболее низкая скорость коррозии наблюдается в воде с 5,5 < pH < 7,5 (рис. 3, б). При увеличении pH с 6 до 10 скорость коррозии увеличивается в 8 - 15 раз, при этом наблюдается заметное снижение потенциала коррозии. При понижении pH с 6 до 4 скорость коррозии увеличивается в 3,5 - 6 раз. Увеличение в воде

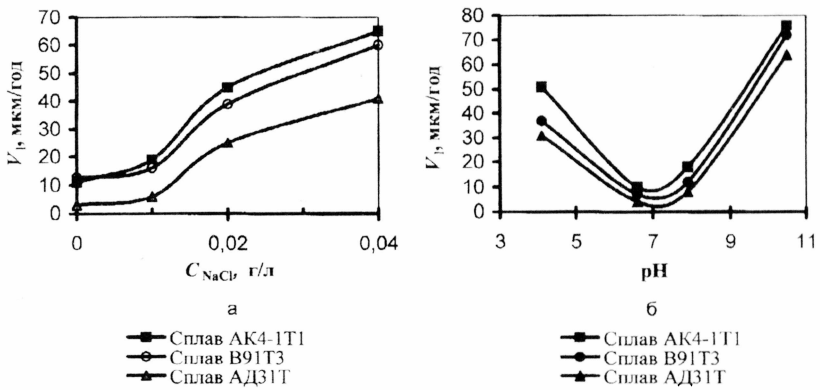


Рис. 3. Влияние концентрации поваренной соли C_{NaCl} (а) и pH среды (б) на скорость коррозии сплавов

концентрации меди с 1 до 5 мг/л увеличивает скорость коррозии в 10 раз (на 2 балла), увеличение концентрации железа с 2 до 6 мг/л не изменяет балла

коррозии.

Как видно из результатов коррозионных испытаний, проведенных в условиях, приближенных к эксплуатационным (рис. 4), в порядке уменьшения удельного изменения массы после 3609 циклов испытания сплавы располагаются в следующий ряд: АК4-1Т1, АК4-1Т1 с анодированным покрытием, АМг4М, В91Т3, АМг2П, АД31Т. Однако сплав АМг4М в наибольшей степени склонен к питтингу.



Рис. 4. Удельное изменение массы образцов после 609 (черный) и 3609 (белый) циклов испытаний (1 - АК4-1Т1 без покрытия; 2 - АК4-1Т1 с анодированным покрытием; 3 -АМг2П; 4 - АМг4М; 5 - В91Т3; 6 - АД31Т)

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что на поверхности сплава В91Т3 питтинг преимущественно развивается вблизи включений $Al_6FeCuZn$, на поверхности сплава АД31Т - вблизи включений AlSiFe; на поверхности сплава АК4-1Т1, вблизи включений $NiFeAl_9$, питтинг практически не развивается. Питтинг в основном развивается вблизи крупных, неравномерно распределенных, некогерентных катодных включений. Питтинг может также возникать вследствие локального растворения скоагулированных анодных включений (Mg_2Al_3, Mg_2Si, $MgZn_2$).

Анодированное покрытие на сплаве АК4-1Т1 к концу испытаний (3609 циклов) практически исчерпало свои защитные функции и визуально и металлографически не обнаружено.

Выбор сплава для пресс-форм целесообразно проводить в такой последовательности. На первом этапе расчетным методом (например, используя программный комплекс ANSYS) для конкретных пресс-формы и условий эксплуатации предлагается определить амплитудные значения напряжений; далее определить требования к пределу выносливости $\sigma_{-1} > \sqrt{2}(K_\sigma)_д \sigma_a n_в$, где коэффициент концентрации напряжений $(K_\sigma)_д = (\frac{K_\sigma}{\varepsilon_\sigma} + \frac{1}{\beta_{кор}} - 1)\frac{1}{\beta_{кор}}$. При расчете следует воспользоваться рекомендациями, по которым при поражении поверхности алюминиевого сплава местной коррозией $\beta_{кор}$ = 0,3. При защите сплава антикоррозионным покрытием, не подверженным местной коррозии, значение $\beta_{кор}$ может быть увеличено до 1. Среди коррозионно-стойких алюминиевых сплавов необходимо выбрать сплавы, предел выносливости которых превышает расчетное значение. Далее определить коэффициент запаса прочности по формуле

Таблица 4.

Критерии выбора и сравнительный анализ деформируемых сплавов для пресс-форм

Сплав	Частные оценки параметра оптимизации										Обобщенный параметр оптимизации, баллы
	Конструкционная прочность, баллы						Теплофизические свойства, баллы (α, λ)	Технологические характеристики, баллы		Стоимость сплава, баллы	
	Прочность (σ_{-1})	Надежность (δ, KCU)	Коррозионная стойкость					Обрабатываемость резанием	Шлифуемость		
			В кислых и щелочных средах		В хлоридных средах						
			Общ.	ПК	Общ.	ПК					
	Весовой коэффициент										
	(0,15)	(0,1)	(0,075)	(0,075)	(0,075)	(0,075)	(0,05)	(0,2)	(0,05)	(0,15)	
АМцМ	1/0,15	5/0,50	5/0,375	5/0,375	5/0,375	5/0,375	3/0,15	1/0,2	2/0,10	5/0,75	3,35
АМг4М	5/0,75	4/0,40	4/0,30	1/0,075	4/0,30	1/0,075	2/0,10	3/0,6	3/0,15	4/0,60	3,35
АД31Т	4/0,60	5/0,50	5/0,375	4/0,30	5/0,375	5/0,375	3/0,15	3/0,6	3/0,15	5/0,75	4,175
АД35Т	5/0,75	3/0,30	5/0,375	4/0,30	5/0,375	5/0,375	3/0,15	3/0,6	3/0,15	4/0,60	3,975
В91Т3	5/0,75	3/0,30	4/0,3	4/0,30	4/0,30	3/0,225	3/0,15	3/0,6	4/0,20	3/0,45	3,575
В95Т2	5/0,75	3/0,30	3/0,225	1/0,075	3/0,30	1/0,075	4/0,20	4/0,8	5/0,25	2/0,30	3,275
АК4-1Т1	5/0.75	2/0,20	3/0,225	2/0,15	3/0,30	2/0,15	4/0,20	4/0,8	4/0,20	3/0,45	3,425

$n_в = \frac{\sigma_{-1}\beta_{упр}}{(K_\sigma)_д \sigma_a}$. При отсутствии данных по значению предела выносливости выбранного сплава надо использовать зависимости предела выносливости от временного сопротивления при испытаниях в воде и в сухом воздухе, взятые из справочной литературы.

Из сплавов, удовлетворяющих требованиям по коэффициенту запаса, предпочтение следует отдавать тем, которые имеют более высокий комплекс эксплуатационных и технологических характеристик, менее дефицитны и имеют лучшие экономические показатели. Пример балльной оценки сплавов приведен в табл. 4. Окончательный выбор сплава возможен на основе результатов экономического расчета.

В случае, если ни один из сплавов не удовлетворяет требованиям по коррозионной стойкости, следует применять защитные покрытия.

Глава 6 посвящена исследованию и выбору антикоррозионных покрытий для пресс-форм. Приведены сравнительные результаты коррозионных испытаний четырех перспективных видов покрытий: химического никельфосфорного, электрохимического хромоуглеродного, ионно-плазменного из нитрида титана и покрытия, полученного методом микродугового оксидирования.

При исследовании рентгеноструктурным методом на дифрактограммах никельфосфорных и хромоуглеродных покрытий выявлено гало, характерное для аморфного состояния материалов. Острые пики - результат взаимодействия рентгеновского излучения со сплавом. После термической обработки (отжига при температуре 200 °С в течение 1,5 ч) гало сохраняется. Твердость аморфных никельфосфорных и хромоуглеродных покрытий существенно выше, чем никелевых и хромовых поликристаллических покрытий, и в отличие от последних, увеличивается при термообработке, что свидетельствует об их аморфном состоянии непосредственно после нанесения. На дифрактограммах покрытий из TiN, из-за малой толщины покрытий наряду с пиками от фазы TiN, наблюдаются пики от фаз, входящих в состав сплава подложки. На дифрактограммах покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, - пики от γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3.

Содержание компонентов в покрытиях определяли микрорентгеноспектральным анализом (МРСА). По данным МРСА хромоуглеродных покрытий, содержание углерода и хрома в них составляло соответственно 6 и 94 %. Содержание фосфора и никеля в никельфосфорных покрытиях составляло соответственно 13,9 и 86,1 %.

С использованием методов математического планирования и обработки экспериментов установлена зависимость толщины аморфных хромоуглеродных покрытий от технологических параметров их нанесения. Режимы и результаты нанесения хромоуглеродных покрытий представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Режимы нанесения и свойства хромоуглеродных покрытий

Режим нанесения покрытия	Температура t, °С	Плотность тока i, А/дм^2	Толщина покрытия s, мкм*	Блеск покрытия, баллы
1	25	40	13,8 ± 0,6	2
2	30	40	15,5 ± 0,5	3
3	35	40	3,0 ± 0,1	1
4	30	30	3,0 ± 0,1	1
5	30	50	10,8 ± 0,4	3

*$s = -0,28t^2 - 0,086i^2 + 15,96t + 7,27i - 360,9$.

Никельфосфорные и хромоуглеродные покрытия имеют ровную блестящую поверхность. Отслаиваний, вздутий и трещин в покрытиях на всех исследуемых сплавах, за исключением сплава АД31Т, не обнаружено. Вероятной причиной пониженной адгезии хромоуглеродных покрытий на сплаве АД31Т является повышенная способность к пассивации этого сплава.

По коррозионным потерям в 3 %-ном растворе NaCl сплавы с никельфосфорным покрытием не отличаются от сплавов, на которые они были нанесены, но значительно превосходят сплавы без покрытия по стойкости к язвенной коррозии.

Сплавы АМг6, В95 и АК4-1 с хромоуглеродным покрытием обладают высокой коррозионной стойкостью в хлоридных средах. Это покрытие понижает скорость коррозии данных сплавов на 3 - 5 баллов в 3%-ном растворе NaCl. Расчетная скорость коррозии сплавов с хромоуглеродным покрытием при температуре 20 °С составляет 1...2 мкм/год, при температуре 65 °С – 5...6 мкм/год. Повышенная коррозионная стойкость хромоуглеродных покрытий объясняется высокой долей ковалентной связи, структурной однородностью из-за отсутствия в них линейных и поверхностных дефектов, а также высокой склонностью к пассивации.

Потенциодинамические исследования показали, что коррозионная стойкость в 3 %-ном растворе NaCl исследованных сплавов с покрытием из нитрида титана на 2 - 4 балла выше, а у сплавов с МДО-покрытием на 4 - 6 баллов выше, чем у этих сплавов без покрытия. МДО-покрытия по толщине значительно превосходят остальные покрытия. После их нанесения увеличивается шероховатость поверхности и необходимо проводить шлифование. Покрытия из нитрида титана увеличивают коррозионную стойкость при отсутствии в них сквозной пористости. Сквозная пористость пропадает при толщине покрытия более 6...10 мкм или в тонких покрытиях при сепарировании крупнокапельной фазы.

Хромоуглеродные, никельфосфорные покрытия, МДО-покрытия, а также покрытия из TiN значительно увеличивают твердость на поверхности

изделий из алюминиевых сплавов.

Микротвердость хромоуглеродных, никельфосфорных, МДО-покрытий и покрытий из TiN составляет соответственно 946 $HV_{0,1}$, 560 $HV_{0,1}$ 2290 $HV_{0,1}$ и 1900 $HV_{0,1}$. Дополнительным резервом повышения твердости является термообработка (рис. 5). После отжига - выдержки при 200 °С в течение 1,5 ч, микротвердость хромоуглеродных покрытий составляет 1072 $HV_{0,1}$, а никельфосфорных покрытий - 795 $HV_{0,1}$, что, вероятно, связано с началом раскристаллизации покрытий. Отслаивания и вздутия покрытий после отжига не наблюдалось, что свидетельствует об удовлетворительной сцепляемости покрытий со сплавами.

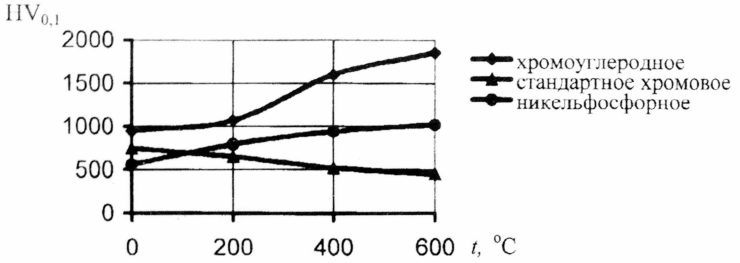


Рис. 5. Зависимость микротвердости от температуры отжига

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что во время технологического цикла в оборотной технологической воде увеличивается содержание хлора, меди, натрия и наблюдается ее защелачивание.

2. Выполненный с применением специально разработанной методики термодинамический анализ показал, что в среде близкой к нейтральной, при pH – 4,5…8,5, возможно образование гидроокиси алюминия, пассивирующей алюминиевые сплавы. В кислой хлорсодержащей среде, при pH < 4,5, возможно образование распассивирующих сплавы хлоридов и оксихлоридов, а в щелочной среде, при pH > 8,5, возможна распассивация за счет образования растворимых алюминатов и силикатов натрия. При взаимодействии с водой цинк- и магнийсодержащих сплавов, например В91, в щелочной среде возможно образование $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, пассивирующих сплав. Снижение коррозионной стойкости при pH > 8,5 возможно также частично компенсировать и у сплава АК4-1 за счет накопления на его поверхности гидроокисей железа и никеля.

3. Исследовано влияние pH воды, содержания в ней хлора, меди на коррозионную стойкость сплавов АД31Т, АК4-1Т1, В91Т3. Увеличение в воде концентрации поваренной соли NaCl с 0,01 до 0,04 г/л приводит к увеличению скорости коррозии этих сплавов на один балл. Наиболее низкая скорость коррозии наблюдается в воде с 5,5 < pH < 7,5. При увеличении pH с

6 до 10 скорость коррозии увеличивается на 2 - 3 балла. Увеличение в воде концентрации меди с 1 до 5 мг/л увеличивает скорость коррозии на 2 балла.

4. Показано, что в щелочной и хлорсодержащей воде на поверхности сплава В91Т3 питтинг преимущественно развивается вблизи включений $Al_6FeCuZn$; на поверхности сплава АД31Т - вблизи включений AlSiFe; на поверхности сплава АК4-1Т1, вблизи включений $NiFeAl_9$, питтинг практически не развивается. Питтинг в основном развивается вблизи крупных, неравномерно распределенных, некогерентных катодных включений. Питтинг может также возникать вследствие локального растворения скоагулированных анодных включений (Mg_2Al_3, Mg_2Si, $MgZn_2$).

5. Расчетами и экспериментально показано, что при эксплуатации пресс-форм напряжения в их поверхностной зоне изменяются циклически, что при наличии концентраторов напряжений в виде питтинга и межкристаллитной коррозии приводит к развитию коррозионной усталости.

6. Сформулированы требования к химическому составу и структуре сплавов для пресс-форм. Сплавы должны быть термически обработанными на минимальную склонность к местным видам коррозии. Внутри группы коррозионно-стойких сплавов предпочтительны сплавы с пониженным содержанием меди. Сплавы должны состоять из однородного, близкого по составу к равновесному твердого раствора с равномерно распределенными в нем мелкодисперсными включениями.

7. Разработаны технологические режимы нанесения аморфных хромоуглеродных покрытий на алюминиевые сплавы электрохимическим методом. Эти покрытия существенно отличаются от хромовых гальванических покрытий наличием в них аморфитизирующей добавки - углерода в количестве до 6 %. Это покрытие понижает скорость коррозии исследованных сплавов на 3-5 баллов в 3%-ном растворе NaCl и на 4-5 баллов в 5%-ном растворе H_2SO_4. Показано, что хромоуглеродные покрытия характеризуются достаточно высокой пластичностью и адгезионной прочностью на сплавах АМг6М, АК4-1Т1 и В95Т2.

8. Проведены сравнительные испытания на коррозионную стойкость аморфных никельфосфорных покрытий, ионно-плазменных покрытий из нитрида титана, МДО-покрытий, получаемых микродуговым оксидированием на сплавах АМг6М, В95Т2, АД31Т и АК4-1Т1. Показано, что эти покрытия характеризуются достаточно высокой пластичностью и адгезионной прочностью. Никельфосфорные покрытия, незначительно влияя на скорость общей коррозии, увеличивают стойкость алюминиевых сплавов к местной коррозии. Повышение коррозионной стойкости изделий с никельфосфорными покрытиями возможно при нанесении на их поверхность хромоуглеродных покрытий. Микродуговое оксидирование и ионно-плазменные покрытия из нитрида титана увеличивают коррозионную стойкость в 3 %-ном растворе NaCl исследованных сплавов соответственно на 4 - 6 и на 2 - 4 балла.

9. Установлено, что хромоуглеродные, никельфосфорные, МДО-покрытия, а также покрытия из TiN значительно увеличивают твердость на поверхности изделий из алюминиевых сплавов. Микротвердость хромоуглеродных, никельфосфорных, МДО-покрытий и покрытий из TiN составляет соответственно 946 $HV_{0,1}$, 560 $HV_{0,1}$, 2290 $HV_{0,1}$ и 1900 $HV_{0,1}$. Дополнительным резервом повышения твердости хромоуглеродных и никельфосфорных покрытий является термообработка. После отжига (выдержки при 200 °С в течение 1,5 ч) микротвердость хромоуглеродных покрытий составляет 1072 $HV_{0,1}$, а никельфосфорных покрытий - 795 $HV_{0,1}$.

10. Расчетным методом, с применением программного комплекса ANSYS, исследовано теплонапряженное состояние пресс-форм. Наиболее опасные растягивающие напряжения возникают на внешней поверхности пресс-форм на начальном этапе охлаждения. Амплитудные значения напряжений растут с увеличением интенсивности охлаждения и нагрева. Расчеты могут быть использованы для определения параметров эксплуатации и выбора сплавов и покрытий для пресс-форм.

11. Предложена расчетно-экспериментальная методика выбора сплавов и покрытий для алюминиевых пресс-форм. Методика включает расчет амплитудных значений напряжений, определение требований к пределу коррозионной выносливости сплава, а также выбор сплавов и покрытий с учетом их эксплуатационных, технологических и экономических характеристик. В качестве сплавов для пресс-форм без покрытий рекомендованы АД31Т, В91Т3 и АК4-1Т1. Среди покрытий для сложных по геометрии пресс-форм рекомендованы химические никельфосфорные; для менее сложных по геометрии пресс-форм - гальванические хромоуглеродные покрытия, ионно-плазменные покрытия из нитрида титана, а также покрытия, получаемые микродуговым оксидированием.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Исследование структуры и коррозионной долговечности пресс-форм из алюминиевых сплавов/ Ю.А. Пучков, В.А. Ларкин, Ш.Х. Нгуен и др //МиТОМ. - 2004. - № 12. - С. 7 - 12.
2. Пучков Ю.А., Нгуен Ш.Х., Березина С.Л. Исследование структуры и свойств никельфосфорных и хромоуглеродных защитных покрытий для алюминиевых пресс-форм //Заготовительное производство. -2006. -№ 3. - С. 47 - 51.
3. Пучков Ю.А., Нгуен Ш.Х. Увеличение долговечности пресс-форм из алюминиевых сплавов для производства изделий из вспенивающихся пластмасс//Образование через науку: Тез. докл. Международного симпозиума, посвященного 175-летию МГТУ им. Н.Э. Баумана. – М., 2005. - С. 273.