

DOI: <https://doi.org/10.37129/2313-7509.2020.13.2.84-88>

УДК 621.762

А.В. Павлишко, к.т.н., доц.**Ю.І. Бабич**, к.т.н., доц.**О.С. Лопаков****О.Г. Павлишко***Одеський національний політехнічний університет, Україна*

МОДЕЛЮВАННЯ ПРИ ФОРМУВАННІ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ПАРОУТВОРЮЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ

Робота присвячена моделюванню формування покриттів різноманітних складних деталей на основі пароутворюючих компонентів. Проведені дослідження показують, що сульфатні солі магнію, кальцію або цинку, можна застосовувати в якості пароутворюючих компонентів покриттів як окремо, так і спільно в певних поєднаннях між ними. В досліді в якості засипок застосовувались суміші з трьох складових: нейтральної, технологічної та пароутворюючої. В якості нейтральної і одночасно теплопровідної складової засипки застосовувався залізний порошок, а в якості технологічної і ще більш теплопровідної складової мідний порошок. Експериментально встановлювався раціональний зміст пароутворюючої сульфатної солі. В якості об'єктів покриття застосовувалися пластини з алюмінію завтовшки 1 мм. Проведені експериментальні дослідження засипок з пароутворюючою складовою з сірчаноокислого цинку показали високу активність їх взаємодії з алюмінієм і міддю. Було виявлено, якщо в основному складі засипки знаходиться мідь, яка взаємодіє з парами сірчаноокислого кальцію і частково переноситься разом з ним на поверхню деталі, то забезпечується висока рівномірність покриття, ніж при використанні міді тільки в додатковій засипці. Також відомо, що в ряду захисних покриттів, за важливістю і масштабом важливе місце займає цинк. У зв'язку з цим була розглянута сульфатна сіль цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Експериментальне дослідження засипок з різними співвідношеннями сульфатних солей показало, що в одній засипці доцільно застосовувати дві солі (якщо наприклад, магнію і кальцію або магнію і цинку). При цьому більш приоритетною складовою засипки є сіль кальцію, яка утворює з алюмінієм і магнієм (згідно з експериментальними даними) евтектичний сплав. Таким чином, для практичних цілей, виходячи з отриманих даних, можна використовувати кілька засипок. Також було доведено, що в якості додаткової (контактної) засипки у вигляді тонкого шару навколо деталі доцільніше застосовувати не мідний порошок, а суміш порошків міді і титану евтектичного складу $Cu-22\%Ti$. Розглянуто питання встановлення можливості застосування порошкового магнію або його сульфатної солі в якості пароутворюючих складових покриттів, що наносяться на алюміній в вакуумному середовищі.

Ключові слова: пароутворюючі компоненти, засипка, формування покриття.

Постановка проблеми

Одним із важливих питань, пов'язаних з виготовленням техніки воєнного призначення, є вибір матеріалів, з яких виготовляються різноманітні деталі бронетехніки, захисні засоби і т.п. До таких матеріалів пред'являються високі вимоги по надійності, якості, довготривалості. В тому числі ці вимоги відносяться і до покриття різноманітних складових комплектуючих деталей. Одним з таких прикладів можливо розглянути питання формування покриття на основі пароутворюючих елементів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Дослідження показують, що в якості пароутворюючих компонентів покриттів можна застосовувати сульфатні солі не тільки магнію, але також кальцію або цинку, як окремо, так і спільно в певних поєднаннях між ними [1].

Широке застосування в модифікації алебастру знайшов сульфат кальцію $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, який отримують зневодненням до $0,5H_2O$ при $T=500$ °C [2]. Експериментально встановлено, що в якості пароутворюючих складових в складах різних нейтральних засипок можуть застосовуватися обидві модифікації сульфату кальцію, але при істотній різниці значень тиску в вакуумі в робочій камері. При використанні засипки з алебастром, зневоднення останнього якраз збігається з оптимальною температурою нанесення покриття на алюмінієві деталі (500-540 °C), що призводить до різкого

ослаблення вакууму до 10-1 мм рт.ст. на тривалий час (більше 1 год.), тобто більше тривалості протікання самого процесу покриття. Тому в якості пароутворюючої складової сульфатно-кальцієві засипки (після ряду контрольних перевірок) бажано застосовувати сіль $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ температура плавлення якої становить всього 128 °С [3].

У дослідях в якості засипок застосовувалися суміші з трьох складових: нейтральної, технологічної та парообразуючої.

В якості нейтральної і одночасно теплопровідної складової засипки застосовувався залізний порошок, а в якості технологічної і ще більш теплопровідної складової (до температури утворення покриття) – мідний порошок.

Раціональний зміст пароутворюючої сульфатної солі встановлювався експериментально (табл. 1).

Таблиця 1

Дослідницькі склади засипок з пароутворюючої складової з сульфату кальцію (гіпсу і алебастру)

№ п/п	Основний склад засипки	Додатковий склад засипки з тонкого шару навколо деталі
1	10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 20%Cu - 70%Fe	Cu - 22% Ti
2	15% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 30%Cu - 55%Fe	Cu - 22% Ti
3	Те ж саме	Не використовується
4	20% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 30%Cu - 50%Fe	Cu
5	Те ж саме	Не використовується
6	20% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 80%Fe (Без Cu в зас.)	Cu - 22% Ti
7	40% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 30%Cu - 30%Fe	Не використовується
8	40% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.5%Mg - 59,5%Fe	Cu
9	70% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.5%Mg - 29,5%Fe	Cu - 22% Ti
10	80% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.5%Mg - 19,5%Fe	Cu - 22% Ti

Примітка: Як об'єкти покриття застосовувалися пластини з алюмінію завтовшки 1 мм.

Виклад основного матеріалу дослідження

Згідно з проведеним аналізом протікання процесів покриття і візуальної оцінки формованого шару на пластинках з алюмінію встановлено, що зміст 10-15% сірчанокислового кальцію в засипках даного типу є достатнім. Покриття має померанчево-золотистий колір. У міру збільшення вмісту сірчанокислового кальцію в засипці покриття набуває зеленуватий, а потім зелений відтінок.

Мідь, що знаходиться в основному складі засипки, взаємодіє з парами сірчанокислового кальцію і частково переноситься разом з ними на поверхню деталей, в результаті чого забезпечується більш висока рівномірність покриття, ніж при використанні міді тільки в додатковій засипці, в зв'язку з різним ступенем усадки останньої зверху і знизу деталі (пластини).

Відомо, що в ряду захисних покриттів за важливістю і масштабам перше місце займає цинк. Тільки на захист сталі йде 40% світового виробництва цинку [2].

З алюмінієм цинк утворює евтектичний сплав при 5% алюмінію ($T_e=382$ °С), але з оксидом алюмінію не взаємодіє без добавки міді, тобто непридатний без неї для розчинення оксидної плівки на деталях з алюмінію.

У зв'язку з цим зацікавлення представляє сульфатна сіль цинку $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тому що її основний компонент – цинк – відноситься до II групи елементів, але розташований нижче магнію і кальцію, а отже, його сульфатна сіль має меншу, ніж у них, термостійкість. За даними [3] температура плавлення солі сірчанокислового цинку $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ становить 280°С, при подальшому підвищенні температури до 600°С вона частково розкладається, утворюючи $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO}$, а при 740°С – розкладається повністю з виділенням SO_3 , SO_2 і O_2 [4].

В ряду сульфатів I групи елементів (табл. 2) сіль цинку по термостійкості займає останнє місце, що обумовлюється низькою спорідненістю цинку до сірки і кисню, в порівнянні з кальцієм і магнієм. Так, по убутному спорідненості до сірки, цинк знаходиться на 4 місці (Ca-Mg-Mn-Zn-Al-Cu), а до кисню на 6 місці (Ca-Mg-Al-Si-Mn-Zn-Fe-Co-Ni).

Таблиця 2

Оцінка термостійкості сульфатних солей II групи елементів

№ п/п	Найменування солі	Температура плавлення, °С			Примітка
		Металу	Дигидрату	Сульфату	
1	SrSO ₄	770	–	1605	При 1580 °С починає розпадатися
2	BaSO ₄		–	1580	
3	CaSO ₄ *H ₂ O	851	128 (до 1,5 H ₂ O) 163 (до 2 H ₂ O)	1297	При T>500 °С проходить повне видалення води з алебастру
4	MgSO ₄ *7H ₂ O	651	150	1127	
5	CdSO ₄ *7H ₂ O	321	–	1000	
6	ZnSO ₄ *7H ₂ O	419	280	740	При 600 °С проходить проміжний розклад (ZnSO ₄ *ZnO)

Проведені експериментальні дослідження засипок з пароутворюючою складовою з сірчаноокислого цинку показали високу активність їх взаємодії з алюмінієм і міддю (табл. 3). Оптимальна температура формування покриття становить 500-550 °С. При цьому забарвленні покриття на основі міді забезпечується тільки при T=548 °С коли мідь з алюмінієм утворює евтектику (при 67% Cu).

Таблиця 3

Дослідницькі склади засипок з пароутворюючої складовою з сірчаноокислого цинку ZnSO₄*7H₂O

№ п/п	Основний склад засипки	Додатковий склад засипки (у вигляді контактного шару порошкової суміші)
1	3%ZnSO ₄ *7H ₂ O-97%SiC	Cu-22%Ti
2	6% ZnSO ₄ *7H ₂ O-44%Ni-50%SiC	Cu-22%Ti
3	10% ZnSO ₄ *7H ₂ O-40%Cu-50%SiC	Не використовувався
4	10% ZnSO ₄ *7H ₂ O-60%Ni-30%SiO ₂	Cu-22%Ti
5	20% ZnSO ₄ *7H ₂ O-40%Cu-50%SiC	Не використовувався

У разі відсутності міліні в основному складі засипки при температурі близько 540 °С відбувається утворення покриття з дрібною комірчастою структурою (табл. 3, п. 4), а при більш низькій температурі (500-530 °С) утворюється покриття сріблястого кольору

Експериментальне дослідження засипок з різними співвідношеннями сульфатних солей (табл. 4) показало, що доцільно застосовувати в одній засипці дві солі, наприклад, магнію і кальцію або магнію і цинку. Магнієва сіль забезпечує розчинення оксидної плівки на деталях з алюмінію, а солі кальцію або цинку зменшують активність технологічного металу (міді) при взаємодії з алюмінієм і, тим самим, не допускають спучування поверхневого шару металу в зв'язку з кавітаційним впливом на нього водяної пари. При цьому більш пріоритетною складовою засипки є сіль кальцію, яка утворює з алюмінієм і магнієм (згідно з експериментальними даними) евтектичний сплав (табл. 1, п. 10).

Таблиця 4

Дослідницькі склади засипок з комбінованими складами сульфатних солей

№ п/п	Основний склад засипки	Додатковий склад засипки (у вигляді контактного шару)
1	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-10%ZnSO ₄ *7H ₂ O-40%Cu-40%SiC	Cu
2	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-20%ZnSO ₄ *7H ₂ O-30%Cu-40%SiO ₂	Cu-22%Ti
3	20%MgSO ₄ *7H ₂ O-15%ZnSO ₄ *7H ₂ O-30%Cu-35%SiC	Cu-22%Ti
4	8%MgSO ₄ *7H ₂ O-8%ZnSO ₄ *2H ₂ O-54%Cu-30%SiO ₂	Cu
5	12%MgSO ₄ *7H ₂ O-10%ZnSO ₄ *2H ₂ O-38%Cu-38%SiC	Cu-22%Ti
6	20%MgSO ₄ *7H ₂ O-20%ZnSO ₄ *2H ₂ O-30%Cu-30%Fe	Cu
7	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-20%ZnSO ₄ *2H ₂ O-50%Fe	Cu-22%Ti

Температура розчинення міді в даному сплаві не перевищує 510-540 °С, тобто відповідає забарвленню евтектики з металевих компонентів магнію і кальцію (510 °С).

У разі спільного використання солей магнію і цинку для розчинення міді в їх сплаві потрібна вища температура (близько 550 °С), яка відповідає евтектичному сплаву міді з алюмінієм (548 °С). При більш низьких температурах в цьому складі забарвлення покриття на основі міді не спостерігається.

Таким чином, виходячи з отриманих даних, для практичних цілей можна використовувати кілька засипок (табл. 5), в залежності від необхідного кольору покриття

Таблиця 5

Рекомендований склад засипок для декоративного покриття деталей з алюмінію

№ п/п	Склад засипки	Колір покриття
1	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-10%ZnSO ₄ *7H ₂ O-30%Cu-50%Fe	Світло-золотистий
2	10%CaSO ₄ *7H ₂ O-10%ZnSO ₄ *7H ₂ O-30%Cu-50%Fe	Зеленовато-померанчевий
3	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-10%CaSO ₄ *2H ₂ O-30%Cu-50%Fe	Золотистий
4	10%MgSO ₄ *7H ₂ O-6%CaSO ₄ *2H ₂ O-10%ZnSO ₄ *7H ₂ O-30%Cu-50%Fe	Золотистий

Висновки

В якості додаткової (контактної) засипки у вигляді тонкого шару навколо деталі доцільніше застосовувати не мідний порошок, а суміш порошоків міді і титану евтектичного складу Cu-22%Ti.

Список використаних джерел

1. Чернієнко В.В., Шевцов С.М., Соболев С.Ю. Розробка технології евтектичного покриття деталей з алюмінію / Одес. держ. політехн. ун-т. - Деп. в ДНТБ Укр 12.08.96, № 1672 – Ук 96. – 8 с. – Одеса, 1996.
2. Популярна бібліотека хімічних елементів. 4.1. – М.: Наука, 1983. – 576 с.
3. Горонівській І.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Короткий довідник з хімії. – К.: Наук, думка, 1987. – 230 с.
4. Мельников В.П. Лужноземельні метали і підгрупа цинку. – М.: Просвещение, 1977. – 144 с.

Рецензент: Якімов О.О., д.т.н., професор, Одеський національний політехнічний університет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПАРООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А. Павлышко, Ю. Бабич, А. Лопак, Е. Павлышко

Работа посвящена моделированию формирования покрытий различных сложных деталей на основе парообразующих компонентов. Проведенные исследования показывают, что сульфатные соли магния, кальция или цинка, можно применять в качестве парообразующих компонентов покрытий как отдельно, так и совместно в определенных сочетаниях между ними. В опытах в качестве засыпок применялись смеси из трех составляющих: нейтральной, технологической и парообразующих. В качестве нейтральной и одновременно теплопроводной составляющей засыпки использовался железный порошок, а в качестве технологической и еще более теплопроводной составляющей медный порошок. Экспериментально устанавливался рациональный смысл парообразующих серной соли. В качестве объектов покрытия применялись пластины из алюминия толщиной 1 мм. Проведенные экспериментальные исследования засыпок с парообразующих составляющей из сернокислого цинка показали высокую активность их взаимодействия с алюминием и медью. Было обнаружено, если в основном составе засыпки находится медь, которая взаимодействует с парами СИРЧЕ-нокислого кальция и частично переносится вместе с ним на поверхность детали, то обеспечивается высокая равно-мерность покрытия, чем при использовании меди только в дополнительной засыпке. Также известно, что в ряду защитных покрытий, по важности и масштабу место занимает цинк. В связи с этим была рассмотрена сульфатная соль цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Экспериментальное исследование засыпок с различными соотношениями сульфатных солей показало, что в одной засыпке целесообразно применять две соли (как то например, магния и кальция или магния и цинка). При этом более приоритетной составляющей засыпки является соль кальция, которая образует с алюминием и магнием (согласно экспериментальным данным) эвтектический сплав. Таким образом, для практических целей, исходя из полученных данных, можно использовать несколько засыпок. Также было доказано, что в качестве дополнительной (контактной) засыпки в виде тонкого слоя вокруг детали целесообразнее применять медный порошок, а смесь порошков меди и титана эвтектического состава Cu-22% Ti. Рассмотрены вопросы установления возможности применения порошкового магния или его серной соли в качестве парообразующих составляющих покрытий, наносимых на алюминий в вакуумной среде.

Ключевые слова: парообразующие компоненты, засыпка, формирование покрытия.

MODELING OF COATING FORMATION ON THE BASIS OF VAPOR-FORMING COMPONENTS

A. Pavlyshko, Y. Babych, O. Lopakov, O. Pavlyshko

The work is devoted to modeling the formation of coatings of various complex parts on the basis of steam-forming components. Studies have shown that magnesium, calcium or zinc sulfate salts can be used as vapor-forming components of coatings, both individually and together in certain combinations between them. In the experiments, mixtures of three components were used as backfills: neutral, technological and steam-forming. Iron powder was used as the neutral and simultaneously heat conducting component of the backfill, and copper powder as the process and even more heat conducting component. The rational content of the steam-forming sulfate salt was experimentally established. 1 mm thick aluminum plates were used as the coating objects. Conducted experimental studies of backfill with the vapor-forming component of zinc sulfate showed a high activity of their interaction with aluminum and copper. It was found that if the main composition of the backfill is copper, which interacts with pairs of calcium sulfate and partially transferred with it to the surface of the workpiece, then provides a high uniformity of coverage than when using copper only in the backfill. It is also known that in a number of protective coatings, zinc plays an important role in importance and scale. In this connection, the zinc sulfate salt of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ was considered. An experimental study of backfills with different ratios of sulfate salts showed that it is advisable to use two salts in one backfill (such as magnesium and calcium or magnesium and zinc). The more priority component of the backfill is calcium salt, which forms with eutectic alloy with aluminum and magnesium (according to experimental data). Thus, for practical purposes, based on the data obtained, you can use multiple backfills. It was also proved that it is more expedient not to use copper powder but a mixture of copper and titanium powders of eutectic composition Cu-22% Ti as an additional (co-contact) backfill in the form of a thin layer around the workpiece. The question of establishing the possibility of using powder magnesium or its sulfate salt as a vapor-forming component coatings applied to aluminum in a vacuum environment is considered

Keywords: vapor-forming components, backfill, coating formation.