

05.16.04

Н 627

На правах рукописи

Никифоров Павел Алексеевич

ТЕХНОЛОГИЯ СКОРОСТНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ
ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ

Специальность 05. 16. 04 – «Литейное производство»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск 2000

Работа выполнена на кафедре литьевого производства Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Б.А.Кулаков.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор В.А. Смолко,
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник Е.Ф.Аверьянов

Ведущее предприятие – ОАО «ЧТЗ», г. Челябинск.

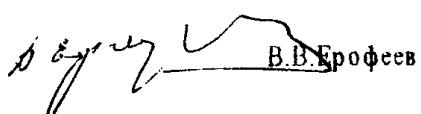
Защита состоится « 23 » июня 2000 г., в 14 ч 00 мин. на
заседании специализированного совета Д.053.13.08 Южно-Уральского
государственного университета.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации,
просим направить по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,
ЮУрГУ, ученый совет университета. Тел. 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ

Автореферат разослан « 22 » 05 2000 г.

Ученый секретарь
специализированного совета Д.053.13.08
доктор технических наук, профессор


V.B. Krofesov

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные требования к развитию литейных технологий связаны с повышением качества литых изделий, увеличением производительности труда, снижением себестоимости продукции, улучшением экологии окружающей среды.

С этих позиций перспективным является прогрессивный способ изготовления керамических форм методом электрофореза, так как он обеспечивает увеличение производительности процесса формообразования, повышение качества отливок, сокращение расхода дорогостоящих литейных связующих материалов, улучшение экологии производства.

В отечественной и зарубежной литературе приводятся публикации, которые свидетельствуют о больших нереализованных возможностях применения электрофореза взамен ряда дорогостоящих технологий, основанных на получении многослойных, более 4-5 слоев, керамических оболочек в литье по выплавляемым моделям, изготовлении объемных керамических форм из огеливаемых этилсиликатных суспензий по ШОУ-процессу и других.

Ускорить развитие электрофореза в литейном производстве можно при разработке и применении высокоэффективных электропроводных покрытий (ЭП) для разовых и постоянных моделей, потенциалообразующих веществ (ПОВ), проявляющих связующие свойства, а также рациональных технологических способов и режимов электрофореза при изготовлении керамических форм.

Цель работы. Исследовать процессы формирования электрофоретических осадков на выплавляемых и металлических моделях, разработать применительно к ним высокоэффективные электропроводные покрытия, потенциалообразующие вещества с высокими связующими свойствами для электрофоретических суспензий, технологические способы скоростного электрофоретического изготовления керамических форм.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать взаимодействие щелочных и жидкостекольных электропроводных покрытий (ЭП) с электрофоретическими супензиями (ЭФС) и осадками из них при проведении электрофореза, разработать способ повышения их электропроводности при скоростном формировании на выплавляемых моделях;
- изучить механизм и закономерности упрочнения электрофоретических осадков на разных стадиях технологии изготовления оболочковых форм электрофорезом по выплавляемым моделям;
- исследовать физико-химические процессы, протекающие на границе металла с ЭФС при проведении электрофореза;
- исследовать и разработать для металлических моделей высокоэффективные защитные покрытия, исключающие при проведении электрофореза электрохимическую коррозию на их контактной с ЭФС поверхности;
- исследовать и разработать новые составы электрофоретических супензий, обеспечивающих высокую эффективность электрофореза и повышение прочностных свойств керамических форм, получаемых электрофорезом по металлическим моделям;
- разработать варианты технологий скоростного изготовления керамических форм электрофорезом по металлическим моделям.

Основные положения, представляемые к защите:

- результаты исследования электропроводности щелочных и жидкостекольных коагуляционных электропроводных покрытий;
- результаты анализа химического состава электрофоретических осадков, полученных на щелочных и жидкостекольных ЭП;
- результаты дилатометрии керамики при нагреве и охлаждении;
- оптимизированные составы жидкостекольного коагуляционного ЭП и ЭФС для изготовления оболочковых форм электрофорезом по выплавляемым моделям;

- результаты исследования взаимодействия металлов с ЭФС при электрофорезе и причин затрудненного съема оболочек с металлических моделей;
- результаты исследования и выбора эффективных защитных электропроводных покрытий для металлических моделей;
- варианты технологий скоростного изготовления керамических форм по выплавляемым и металлическим моделям.

Научная новизна. Установлено, что ЭП из концентрированных 40%-х щелочей (КОН, NaОН) при первом же приеме электрофореза насыщает ЭФС щелочным соединением и увеличивает pH с 7,8-8,2 до 10,5-11,5 ед., что уменьшает возможность использования ее для повторного электрофореза из-за ухудшения исходных свойств. Длительная сушка щелочного ЭП не устраняет это явление. Разработанное жидкостекольное ЭП, полученное путем скоростного коагуляционного упрочнения при обработке в растворе хлористого кальция, имеет в сравнении с щелочным ЭП на 15-18% более высокую электропроводность и повышает pH ЭФС до 8,8-9,2 ед. лишь после 8-10 приемов электрофореза. Установлен механизм упрочнения ЭФ осадков при электрофорезе, который связан с уплотнением твердой дисперсной фазы ЭФС на электропроводном слое модели и образованием в ней прочных коагуляционных связей при воздействии ионов кальция из ЭП.

Определено, что причиной затрудненного съема оболочек с металлических моделей является электрохимическая коррозия металла на границе с ЭФС, которая разрушает контактную поверхность металлических моделей и повышает адгезию к ней ЭФ осадков. Установлено, что эффективной защитой металлических моделей от электрохимической коррозии при электрофорезе могут быть барьерные одноразовые покрытия в виде тонких пленок минерального масла или дисперсных электропроводных порошков, например в виде графита. Даны гипотезы, что передача электричества от металла с порошковым ЭП к ЭФС при электрофорезе происходит путем пробоя и многочисленных коммутаций

между частицами электро проводного порошка. Поэтому покрытия назвали **одноразовыми коммутационными защитными ЭП.**

Установлено, что высококремнеземные колloidные растворы – «кремнезоли» проявляют при электрофорезе более высокое электродинамическое давление, что определяет их повышенные потенциалообразующие свойства в сравнении с известными ПОВ. Вместе с тем, кремнезоли проявляют высокие связующие свойства при упрочнении керамических форм, получаемых электрофорезом. Поэтому они применены в качестве основной дисперсионной среды в ЭФС при изготовлении керамических форм электрофорезом по металлическим моделям.

Практическая значимость работы и реализация ее в промышленности.

Разработан состав и способ скоростного формирования высокоэффективного жидкостекольного коагуляционного ЭП на выплавляемых моделях, исключающего ухудшение свойств ЭФС при электрофорезе. Высокая эффективность указанного ЭП связана с сравнительно высокой его электропроводностью и высокой скоростью коагуляционного упрочнения на моделях, что позволяет увеличить эффективность электрофореза и сократить по времени цикл изготовления керамических форм. Разработан состав ЭФС с 15%-ной добавкой микрокремнезема МК-85, который обеспечивает повышение прочностных свойств ЭФ осадков и исключает пластическую деформацию оболочек при прокаливании и заливке их металлом. При этом обеспечивается возможность прокалки и заливки форм без опорного наполнителя.

Разработан состав одноразового коммутационного защитного ЭП на основе аморфного графита и способ его формирования на металлических моделях, которое обеспечивает их защиту от электрохимической коррозии и легкий съем готовых оболочек с моделей.

Разработан состав ЭФС на основе кремнезолей, который обеспечивает высокий эффект электрофореза при изготовлении керамических форм по металлическим моделям взамен известного ШОУ-процесса на огеливаемых

этилсиликатных суспензиях. Предложены различные варианты скоростной технологии изготовления оболочковых форм электрофорезом по металлическим моделям.

Промышленное испытание и внедрение технологии проведено на Челябинских заводах ОАО «ЧеЗИП», ОАО «Станкомаш» и ОАО «Курганмашзавод». Получен экономический эффект от внедрения 120 тысяч руб. в ценах 1999 г.

Апробация работы. Работа докладывалась в 1984 г. на научно-техническом семинаре по проблеме развития электрофореза в литейном производстве в МДНТП г. Москва; в 1986 г. в комитете точного литья НТО Машпром, г. Москва; на региональных научно-технических конференциях НТО Машпром и УДНТП в 1988, 1990 г., г. Челябинск; на ежегодных научно - технических конференциях Южно-Уральского государственного университета.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и получено 8 изобретений на составы ЭФС, способы формирования на моделях электропроводных покрытий и изготовления керамических форм по выплавляемым и металлическим моделям, а также на приборы и методы изготовления образцов и измерения эффективности электрофореза.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 27 таблиц, 56 рисунков, состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературных источников из 70 наименований и приложений.

Приборы и методики исследования. Для проведения электрофореза применены промышленный и лабораторный электролизеры. Для исследования электрических режимов электрофореза и электрохимических сил разработаны и применены приборы, защищенные авторскими свидетельствами на изобретение: № 1073600 «Устройство для изготовления керамических образцов методом электрофореза» и № 884831 «Устройство

для измерения электродинамического давления суспензии при электрофорезе». Использована модернизированная установка для определения усилия съема оболочек с металлических моделей после электрофореза. Измерение влажности электрофоретических осадков и кинетики их сушки после электрофореза проводили на массоизмерительном приборе модели «Denver instrument Co»(США) с микропроцессорным управлением. Для исследования состояния поверхности металлических электродов после электрофореза использовали микроскоп МИМ-7. Высокотемпературные деформации керамики исследовали на дилатометре модели Q – 1500 Д. В исследованиях также использованы стандартные приборы и методики, применяемые для контроля керамических материалов и формовочных смесей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ показал, что одним из перспективных направлений в специальных способах является литье в керамические формы по разовым и постоянным моделям. Применение керамических форм обеспечивает получение высококачественных отливок по размерной точности и чистоте их поверхности. Наибольшее распространение получил способ литья в керамические формы, получаемые по выплавляемым моделям (ЛВМ), который основан на использовании в качестве связующего материала гидролизованного раствора этилсиликата (ГРЭТС). Однако, из-за высокой стоимости и дефицитности этилсиликата (ЭТС) на производстве стремятся применять более дешевые варианты технологии ЛВМ, включающие использование наряду с ЭТС в качестве связующего жидкое стекло, фосфатные связующие соединения, кремнезоли. Применение известного способа изготовления точного литья в керамические формы из огеливаемых ЭТС-сuspений по ШОУ-процессу также в настоящее время сокращается из-за высокой стоимости и дефицитности ЭТС.

Исходя из изложенного, большой интерес представляет процесс изготовления керамических форм методом электрофоретического осаждения

огнеупорных масс из водных суспензий, разработанный коллективом ученых и производственников под руководством д.т.н., профессора И.В.Рыжкова. Электрофоретическое осаждение огнеупорных масс (ЭФО-процесс) из водных суспензий происходит под действием электрохимических сил, возникающих при электрофорезе заряженных частицах твердой фазы. Особенность ЭФО-процесса состоит в том, что за один прием электрофореза (1-1,5 минут) на модельный блок осаждается слой огнеупорной массы заданной толщины от 3-х до 20 мм. При необходимости толщина слоя огнеупорного осадка может быть увеличена за счет повышения напряжения тока, изменения свойств суспензии. Для повышения эффективности электрофореза в состав ЭФС вводятся потенциалообразующие вещества (ПОВ), которые увеличивают общий заряд частиц твердой фазы и электрохимическую силу в ней межчастичного давления.

Исследование свойств щелочных концентрированных и жидкостекольных коагуляционных электропроводных покрытий для выплавляемых моделей

В настоящее время распространение ЭФО-процесса сдерживается из-за ряда недостатков в известной технологии с применением электропроводных покрытий на основе концентрированных 40%-х щелочей. Эти недостатки связаны с необходимостью длительной сушки как самих щелочных ЭП, так и осаждаемой электрофорезом огнеупорной массы. При этом в силу высокой активности щелочей и малой прочности щелочного ЭП на модели при электрофорезе происходит его частичное разрушение (растворение) и насыщение ЭФС щелочью, что уменьшает возможность использования ее для повторного электрофореза из-за существенного снижения величины диэлектрической проницаемости.

Показателем изменения диэлектрической проницаемости ЭФС при насыщении ее щелочными ионами может служить изменение pH дисперсионной среды.

Исследования показали, что уже после первого приема электрофореза при использовании щелочных ЭП без предварительной сушки pH остающейся суспензии повышается с 7,8 ед. до 10,5 – 11,5 ед., что приводит к снижению электрокинетического давления ЭФС при осаждении твердой фазы. При этом снижается эффективность электрофореза, которую обычно оценивают по удельному выходу осадка на модели и его остаточной влажности. На рис. 1. приведены графики изменения выхода осадка (1) и остаточной влажности (2) от изменения pH суспензии, полученные в эксперименте на металлической модели, чтобы исключить влияние щелочного покрытия, применяемого на выплавляемых моделях. С повышением pH ЭФС выход

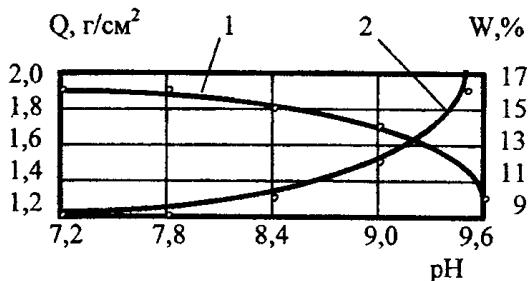


Рис.1. Графики изменения выхода осадка и остаточной влажности от pH суспензии : 1- выход осадка; 2-влажность

осадка уменьшается, а остаточная влажность возрастает. Поэтому электропроводные покрытия необходимо сушить. Но даже длительная сушка щелочных ЭП существенно не снижает его отрицательное воздействие на свойства ЭФС при проведении электрофореза.

В связи с этим в работе предложено новое электропроводное покрытие на основе жидкого стекла. Однако, как показало исследование, при использовании для упрочнения воздушной сушки более 1-1,5 часов жидкостекольное ЭП снижает свою электропроводность по сравнению с исходным состоянием, что оказалось неприемлемым для использования. Поэтому в работе применено так называемое коагуляционное упрочнение жидкостекольного ЭП в растворах электролитов. Установлено, что при коагуляционном упрочнении в растворах хлористых солей, например в

растворе хлористого кальция, жидкостекольное ЭП повышает свою электропроводность на 15-18% по сравнению с исходной электропроводностью щелочного ЭП и сохраняет ее неизменной даже при возможной длительной выдержке на воздухе, хотя оно может применяться без предварительной сушки. На рис.2. представлены графики изменения тока электрофореза при напряжении 70 вольт от длительности предварительной сушки жидкостекольных коагуляционных ЭП, обработанных соляной кислотой и ее солями. Как видно, через 1,5 часа сушки ЭП ток электрофореза практически не меняется.

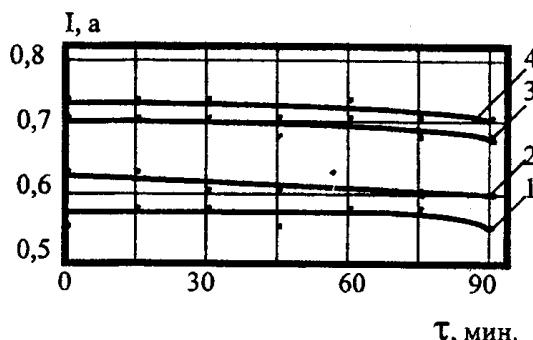


Рис.2. Изменение тока электрофореза от длительности предварительной сушки коагуляционного жидкостекольного ЭП: 1- AlCl_3 ; 2- HCl ;
3- NH_4Cl ; 4- CaCl_2

Поэтому, случайные производственные задержки в пределах 1,5-2 часов не смогут существенно повлиять на эффективность электрофореза. Наилучшие результаты получены при коагуляционной обработке жидкостекольно ЭП в водном растворе хлористого кальция.

Анализ механизма формирования жидкостекольного коагуляционного ЭП показал, что его электропроводность определяется содержанием раствора хлористого кальция в порах сконгелированного кремнегеля и остатков щелочного соединения из сконгелированного жидкого стекла. Химический анализ показал, что после коагуляционного упрочнения жидкостекольного ЭП в нем содержится до 3-3,5 мас.% оксида кальция в пересчете на сухой

остаток. При этом, чем больше концентрация CaCl_2 в обработочном растворе, тем выше содержание его в покрытии и тем больше электропроводность при электрофорезе. Интенсивно электропроводность жидкостекольного ЭП увеличивается при повышении концентрации CaCl_2 в обработочном растворе до 30%. Затем повышение электропроводности замедляется. Поэтому за оптимальную концентрацию приняли 30%-ный раствор. При коагулировании жидкостекольное ЭП приобретает достаточно высокую прочность, чтобы препятствовать разрушению при погружении модели в ЭФС и не насыщает ее щелочными соединениями. Это обеспечивает сохранение исходных свойств ЭФС после нескольких (8-10) приемов электрофореза и лишь требуется восполнение в ней твердого наполнительного материала. При оптимизации состава жидкостекольного коагуляционного ЭП установлено, что электропроводность его возрастает с увеличением плотности и снижении модуля исходного жидкого стекла. Однако при снижении модуля и увеличении плотности жидкого стекла возрастает влияние ЭП на увеличение pH остающейся после электрофореза суспензии. По результатам исследования установлены оптимальные значения плотности жидкого стекла $1200\text{-}1250 \text{ кг}/\text{м}^3$ и его модуля $3,0\text{--}3,5$ ед., при которых достигается необходимая электропроводность и прочность ЭП и до минимума снижается его влияние на свойства остающейся после электрофореза суспензии.

Установлено, что основное упрочнение электрофоретического осадка на модели с ЭП происходит за счет уплотнения твердой фазы на покрытии и упрочнения ее счет действия Ван-Дер-Ваальсовых сил между ее дисперсными частицами. При этом в процессе электрофореза ионы кальция и натрия из ЭП проникают в осаждаемый на модели слой твердой фазы, насыщают его и переводят межчастичные связи в необратимое состояние. Однако, при использовании жидкостекольных ЭП упрочнение электрофоретических осадков за счет насыщения их щелочными соединениями происходит в меньшей степени, чем при использовании

щелочных ЭП. Поэтому для повышения структурной прочности электрофоретических осадков применили смесь крупнозернистых и мелкозернистых добавок в ЭФС огнеупорных материалов в виде обожженного кварцевого песка и микрокремнезема марки МК-85. Структурная прочность керамики возрастает с применением в ней материалов с различной зерновой фракцией. При использовании в ЭФС пылевидного кварца с преобладающим размером зерен 40-50 мкм добавки крупнозернистого кварцевого песка марки 2К₁0,03 с преобладающим размером около 0,3 мм и микрокремнезема марки МК-85 с размером зерен от 1 до 0,01 мкм приводят к образованию при электрофорезе высокоплотных и мелкопористых электрофоретических осадков, прочность которых возрастает на 25-30 %, а остаточная влажность уменьшается до 3 - 3,5 %. Поэтому после электрофореза оболочки можно сразу или после кратковременной (1-1,5 часа) сушки на воздухе направлять на выплавку моделей. Оптимальное содержание комбинированной добавки из кварцевого песка и микрокремнезема в ЭФС составляет 12 - 15 мас.% при их соотношении, как 70 к 30 % по объему.

Дополнительное упрочнение электрофоретические осадки на жидкостекольных ЭП получают при выплавке моделей из оболочек в горячем растворе хлористого кальция, применяемой по известной технологии ЧГЗ и других заводов. Уплотненная электрофорезом оболочка при выплавке моделей в растворе хлористого кальция насыщается дополнительно ионами кальция. В процессе прокалки оболочек происходит твердофазное спекание керамики при взаимодействии кальция с кремнеземом наполнителя. Дилатометрические исследования показали, что заметно пластическая деформация керамики на жидкостекольном коагуляционном ЭП начинается при температурах 950-980⁰С, тогда, как на щелочных ЭП она начинается при 750-780⁰С. При этом прочность керамики в нагретом состоянии на жидкостекольных ЭП примерно в 1,5-2 раза выше, чем у керамики на щелочном ЭП. В табл. 1 приведены сравнительные данные по прочности оболочек на щелочном и жидкостекольном ЭП.

Таблица 1

Прочность формооболочек

Вид покрытия	Прочность при изгибе, Мпа			
	После ЭФО-процесса	После выплавки моделей	При 900 ⁰ С и выдержке 30 минут	После прокалки и Охлаждения
Оболочка на щелочном ЭП	1,6	1,2	1,8	8,8
Оболочка на жидкостекольн. Коагуляц. ЭП	2,4	2,8	4,4	4,7

По результатам исследования разработаны оптимальные составы жидкостекольного коагуляционного ЭП (1) и электрофоретической супензии (2), приведенные в табл.2.

Таблица 2

Состав покрытия и супензии

Наименование компонентов	Содержание компонентов, мас.%	
	Жидкостекольное коагуляционное ЭП	Электрофоретическая супензия
Пылевидный кварц КП-1	Основа	основа
Кварцевый песок	-	15
Микрокремнезем марки МК-85	15	15
Жидкое стекло с модулем 3 ед. и плотностью 1250 кг/м3	22-25	-
Вода водопроводная	-	22,5
Потенциалообразующее - ГМФН	-	0,8
ПАВ- сульфонол	0,02	0,02

Таким образом, разработанное жидкостекольное коагуляционное ЭП позволяет сократить по времени производственный цикл изготовления

электрофорезом оболочковых форм по выплавляемым моделям, исключить ухудшение свойств остающейся после электрофореза супензии и, тем самым, сократить непроизводительный расход формовочных материалов, устраниТЬ опасность пластической деформации оболочек при прокаливании и заливке их металлом, что обеспечивает достижение высокой размерной точности оболочковых форм и отливок и повышение качества их поверхности за счет снижения общего содержания оксида натрия в керамическом материале.

Исследование адгезии электрофоретических осадков к металлическим моделям и разработка способа их защиты

При изготовлении керамических форм по металлическим моделям проблемой является затрудненный съем и разрушение при съеме электрофоретических осадков. Эксперименты показали, что при использовании металлических моделей электрофоретические осадки получаются более плотными и прочными по сравнению с осадками на выплавляемых моделях с щелочным или жидкостекольным ЭП. Однако при съеме оболочек с моделей происходит их разрушение по слою материала. При этом часть материала в виде тонкого слоя остается на модели. Основной причиной высокой адгезии материала оболочек к поверхности металлических моделей являются электрохимические процессы, протекающие при электрофорезе на границе металла с супензией. Результатом этих процессов является электрохимическая коррозия металла, продукты которой прочно связываются с материалом оболочки. Исследования показали, что наиболее сильно электрохимической коррозии подвергаются модели из железосодержащих и алюминиевых сплавов, меньше – из хромоникелевых, молибденовых и титановых сплавов.

Исследование под микроскопом моделей из углеродистой стали, серого чугуна и силумина после удаления приставшей керамики показало, что их поверхность уже после первого приема электрофореза на 25-40 % поражена кавернами, в которых находятся оксиды металла моделей и фосфатные соединения от применяемых в ЭФС фосфатных ПОВ. После повторных

приемов электрофореза площадь поражения контактной поверхности моделей продуктами коррозии увеличивается. При этом усилие съема мало изменяется и определяется прочностью осажденного материала.

Для защиты металлических моделей от электрохимической коррозии исследовали три группы различных по характеру покрытий: жидкые, плавящиеся при слабом нагреве и порошкообразные. Установлено, что из жидких удовлетворительные результаты дают покрытия из технического глицерина и минерального масла марки МВП. Жидкие покрытия наносятся на модель окунанием или путем пульверизации. Однако, жидкые покрытия несколько снижают ток электрофореза по металлическим моделям, но он всегда был выше тока, развиваемого при электрофорезе на щелочном или жидкостекольном ЭП, применяемых на выплавляемых моделях.

Из всех исследованных покрытий наилучший результат получен при использовании порошкообразных электропроводных материалов в виде дисперсных графитов с размером частиц от 1 до 10 мкм. Исследования показали, что порошковые покрытия обеспечивают не только легкий съем оболочек с металлических моделей, но и полностью исключают электрохимическую коррозию их контактной поверхности. Легкое отделение оболочки от металлической модели объясняется наличием в контактной зоне ее с моделью тонкого слоя сухого графита, который не смачивается высокоплотной суспензией и обеспечивает хорошее скольжение при съеме осажденного материала. Установлено, что аморфный черный и серебристый графиты хорошо проводят электрический ток. В начальный момент электрофореза (1-2 сек.) после включения источника тока наблюдается скачкообразные колебания стрелки амперметра, но затем ток стабилизируется. Это свидетельствует о том, что в самом начале электрофореза графитовый порошок на модели не имеет достаточной плотности и пропускает ток путем пробоя и многочисленных коммутаций между дисперсными частицами материала. Однако затем он прижимается к

модели сусpenзией под действием электрокинетических сил твердой заряженной фазы и обеспечивает более равномерное течение тока. Можно предположить, что и при этом передача электричества происходит путем пробоя и многочисленных коммутаций между дисперсными частицами несколько уплотненного слоя графита. При съеме оболочки с модели часть графита переходит на ее контактную поверхность и для повторного приема электрофореза необходимо наносить на модель новое покрытие. Поэтому порошковое графитовое покрытие названо *одноразовым коммутационным защитным ЭП*. Исследование показало, что дисперсный серебристый плохо удерживается на модели, поэтому при его использовании модель необходимо протирать маслом или глицерином. Аморфный черный графит хорошо наносится на металлическую модель путем погружения в него или припыливанием. При этом на модели образуется тонкий равномерный слой толщиной 10-20 мкм (замерено под микроскопом). Как установлено, этого оказывается достаточно для защиты модели от электрохимической коррозии при проведении электрофореза и легкого съема оболочки. Для сравнения проведено при прочих равных условиях испытание двух электродов-моделей из углеродистой стали: один из которых № 1 использовался без покрытия, другой - № 2 с графитовым ЭП. Исследование под микроскопом показало, что поверхность электрода № 1 после первого же приема электрофореза на 40 % была поражена коррозией, а на электроде № 2 не обнаружено даже следов коррозии после 20 приемов электрофореза.

В работе не ставилась задача изучения этого явления, но можно предположить, что отсутствие коррозии на модели с графитовым покрытием после проведения электрофореза связано с особым механизмом передачи электричества через слой сухого графита путем многочисленных коммутаций в его дисперсных частицах.

Графитовое защитное ЭП рекомендовано для внедрения при изготовлении керамических форм электрофорезом по металлическим моделям.

Исследование электрофоретических суспензий на основе кремнезолей для изготовления керамических форм электрофорезом по металлическим моделям

При работе с металлическими моделями установлено, что прочность осадков на них связана как с воздействием электрофореза, так и с содержанием ПОВ, которые вводятся в ЭФС для усиления электрокинетического потенциала дисперсной фазы. Однако, учитывая, что на металлических моделях не применяются щелочные или жидкостекольные ЭП, которые являются дополнительными упрочнителями электрофоретических осадков, необходимо было исследовать упрочняющее действие ПОВ. В качестве ПОВ в литературе рекомендованы фосфатные соединения натрия: гексаметофосфат натрия (ГМФН) - $(Na_3PO_3)_6$; тринатрийпирофосфат (ТНПФ) – Na_3HPO_7 ; триполифосфат натрия (ТПФН) – $Na_5P_3O_{10}$. На приборе ЭДД проверили изменение электродинамического давления (ЭДД) суспензии на модель при увеличении содержания ПОВ в ЭФС. Установлено, что величина ЭДД, измеряемая в мм. В. с., с увеличением содержания ПОВ, например ГМФН, до 0,8 мас.% возрастает при напряжении 70 В с 30 до 35 мм.В.с., затем снижается до 7-8 мм.В.с. при увеличении ПОВ до 2,5 мас.%. Это показывает, что оптимальное содержание ГМФН составляет 0,8 мас.%, выше которого снижается эффективность ЭФО-процесса. Это связано с тем, что чрезмерное увеличение в ЭФС содержания ПОВ величина диэлектрической проницаемости суспензии снижается. Таким образом, ПОВ в виде фосфатов натрия не могут существенно увеличить прочность керамических форм из-за малого их содержания.

В связи с этим, в работе исследованы высококремнеземные коллоидные растворы в виде «кремнезолей» (КЗ), которые характеризуются большим содержанием коллоидного кремнезема (до 30 мас.%) с высоким зарядом коллоидных частиц и малым содержанием щелочного иона натрия (от 0,5 до 1,2 %). Поэтому КЗ при электрофорезе проявляет высокие значения ЭДД. Из исследованных 5 марок КЗ наилучший результат получен на КЗ

марки «Сиалит 30-60» и «Сиалит 20-25». Установлено, что КЗ, например марки «Сиалит 30-60» с модулем 60 ед., увеличивает ЭДД при полной замене воды на КЗ до 115 мм.В.с., что почти в 4 раза выше, чем на фосфатных ПОВ. Это свидетельствует о высоком заряде мицелл коллоидных частиц кремнезема. Вместе с тем, КЗ при электрофорезе и воздушной сушке проявляет высокие связующие свойства за счет содержания большого количества коллоидного кремнезема, упрочняющегося за счет концентрационной коагуляции в процессе электрофореза. Таким образом, КЗ при электрофорезе проявляет как свойство ПОВ, так и свойство связующего материала. Для повышения плотности упаковки зерновой структуры керамики на пылевидном кварце применили 15%-ю комбинированную добавку мелкозерновой фракции наполнителя в виде смеси в равных долях микрокремнезема МК-85 и пылевидного шамота.

В работе проверены различные варианты изготовления керамических форм. Способ погружения, по которому металлическая модель с графитовым порошковым ЭП погружается в ЭФС с последующим осаждением оболочки электрофорезом. Слоевой способ, по которому между моделью и контрмоделью в виде металлической сетки заливается ЭФС и формируется керамическая оболочка. Бункерный способ включает операцию закрепления модели на емкости с ЭФС и проведение электрофореза при повороте ее на 180⁰, когда ЭФС покрывает модель. После возвращения емкости в исходное состояние производится съем готовой оболочки. При использовании указанных способов получаемые оболочки после сушки и, в некоторых случаях, прокалки собираются в единую форму и заливаются металлом.

Испытаны варианты использования ЭФО-процесса для формирования облицованных керамикой песчаных форм и кокилей при изготовлении крупных стальных отливок с высокими требованиями к их качеству: корпуса задвижек для нефте-химической промышленности, рабочих колес насосов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Известные щелочные ЭП не удовлетворяют производство, так как требуют длительной сушки оболочек и ухудшают исходные свойства ЭФС. При

проводении ЭФО-процесса на щелочных ЭП pH суспензии увеличивается с 7,8 до 10,5-11,5 ед., что снижает величину диэлектрической проницаемости ЭФС и эффективность процесса в целом.

2. Предложенное и исследованное жидкостекольное коагуляционное ЭП увеличивает электропроводность на 15-18% по сравнению с щелочными ЭП, уменьшает его влияние на изменение исходных свойств ЭФС и обеспечивают сокращение цикла формообразования. При этом электропроводность жидкостекольных ЭП увеличивается за счет насыщения скоагулированной структуры кремнегеля хлористым кальцием, который применен как коагулянт жидкого стекла и упрочнитель электрофоретических осадков.

3. Определен механизм упрочнения оболочек при электрофорезе и последующей выплавке моделей, который показывает, что упрочнение твердой фазы происходит за счет уплотнения структуры и образования Ван-Дер-Ваальсовых сил, а также за счет насыщения структуры кальцием из ЭП и при выплавке моделей в растворе хлористого кальция. Дополнительное упрочнение электрофоретических осадков достигается применением 15%-ной комбинированной добавки твердой фазы с разнородной зерновой структурой в виде смеси кварцевого песка и микрокремнезема в соотношении 70 на 30%.

4. Исследованные жидкостекольные ЭП и ЭФС обеспечивают формирование керамики с высокой огнеупорностью, связанной с уменьшением натриевых соединений, являющихся сильными плавнями для силикатной керамики, и присутствием кальция, способствующего твердофазному упрочнению при высоких температурах. Дилатометрические измерения показали, что керамика, полученная электрофорезом на щелочных ЭП, начинает проявлять пластическую деформацию уже при температурах 750-780⁰С, тогда как керамика на жидкостекольном коагуляционном ЭП - при 950-980⁰С. Прочность керамики на щелочном ЭП при этих температурах в 2-2,5 раза меньше прочности керамики на жидкостекольном ЭП. Это снижает опасность пластической деформации керамики с жидкостекольным ЭП при высоких

температурах, что позволяет производить прокалку и заливку форм без опорного наполнителя.

5. При электрофорезе на контактной поверхности металлических моделей происходит электрохимическая коррозия, которая является основной причиной затрудненного съема оболочек. Продукты коррозии в виде оксидов металлов взаимодействуют с фосфатами натрия ПОВ из суспензии и вызывают повышение адгезии осадков к металлу. При измерении усилия съема оболочек установлено, что отделение оболочки от металла происходит по материалу керамики и связано с его прочностью. На модели же прочно удерживается тонкий слой керамического материала. Особенно высокая прочность адгезии наблюдается на моделях из железосодержащих сплавов и силуминов. Химический анализ показал, что на контактной поверхности этих моделей в значительных количествах присутствуют прочные соединения фосфатов железа и алюминия.

6. При проведении электрофореза контактная поверхность металлических моделей подвергается коррозионному разрушению. Исследования показали, что уже после первого же приема электрофореза модели из углеродистой стали и силумина на 25-45% поражаются коррозией. С увеличением числа приемов электрофореза интенсивность коррозионного разрушения возрастает. Для защиты моделей от коррозии необходимы покрытия, которые обеспечили бы также легкий съем оболочек с моделей. Из исследованных трех групп покрытий: жидких, плавящихся и порошковых наилучшие результаты достигаются при использовании: из жидких - технического глицерина и минерального масла, из порошковых - аморфного дисперсного графита.

7. Осадки, получаемые электрофорезом по металлическим моделям, сравнительно слабо упрочняются фосфатными ПОВ, так как их предельное содержание в ЭФС составляет всего 0,8 мас.%. Увеличение фосфатных ПОВ выше этого предела приводит к снижению ЭДД и эффективности ЭФО-процесса. Поэтому взамен фосфатных ПОВ исследованы и применены

кремнезоли (КЗ), которые содержат большое количество коллоидного кремнезема с высоким отрицательным зарядом и малое содержание гидроксида натрия, которое обычно снижает эффективность ЭФО-процесса. Поэтому КЗ при электрофорезе проявляют свойства ПОВ и высокоэффективного упрочнителя. Из исследованных 5 марок КЗ наилучшие результаты получены на «Сиалите 30-60» с силикатным модулем 60 ед.

8. Разработаны, испытаны и частично внедрены различные варианты технологии электрофореза по металлическим моделям: способ погружения, бункерный, слоевой способы, применение керамики для облицовки песчаных форм и кокилей.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Никифоров П.А., Бандуркин В.В. и др. Способ нанесения покрытия на модель. А.с. на изобретение № 623633, кл. B22C 23/02, 1978.
2. Никифоров П.А., Мяснянкин Н.В. и др. Способ изготовления литейных форм по разовым моделям. А.с.на изобретение № 703216, кл. B22C 9/04, 1979.
3. Никифоров П.А., Бандуркин В.В. Способ изготовления керамических форм методом электрофоретического осаждения и устройство для его осуществления. А.с.на изобр. № 747910,кл. B22C 9/04, C25Д 1/12, 1980.
4. Никифоров П.А., Дрягин Ю.А. Суспензия для изготовления литейных форм методом электрофореза. А.с. на изобр. № 919226, кл. B22C 9/04, 1981.
5. Никифоров П.А., Дрягин Ю.А. Устройство для электрофоретического изготовления керамических изделий. А.с.№ 884831, кл. B22C 9/04, 1981.
6. Никифоров П.А., Бандуркин В.В. Способ изготовления керамических литейных форм электрофорезом. А.с. № 966985, кл. B22C 9/04, 1982.
7. Никифоров П.А., Дрягин Ю.А. Устройство для изготовления керамических образцов методом электрофореза. А.с. № 1073600, кл. C25D 17/10, 1984.

8. Никифоров П.А., Бандуркин В.В. Способ изготовления оболочковых литейных форм. А.с. № 949916, кл. B22C 9/00, 1983.
9. Исследование отечественных кремнезолей марки «Сиалит» для изготовления керамических форм в литье по выплавляемым и постоянным моделям / Кулаков Б.А., Никифоров П.А., Южно-Ур.гос. ун-т, Челябинск, 2000.-21 с.- Библиогр.12 назв./ Деп. в ВИНИТИ , № 866-В00.
10. Изготовление оболочковых форм методом электрофореза по постоянным моделям/ Кулаков Б.А., Никифоров П.А., Южно-Ур.гос. ун-т, Челябинск, 2000.- 19 с.-ил.-Библиогр.7 назв./ Деп.в ВИНИТИ, № 867-В00.
11. Суспензия на основе кремнезолей для изготовления оболочковых форм методом электрофореза по постоянным моделям / Кулаков Б.А., Никифоров П.А., Южно-Ур.гос. ун-т, Челябинск, 2000.- 15 с.- Библиогр. 3 назв./ Деп. в ВИНИТИ, № 864 – В00.
12. Изготовление оболочковых форм из пастообразных активных суспензий методом электрофореза / Кулаков Б.А., Никифоров П.А., Южно - Ур. гос. ун-т, Челябинск, 2000.-18 с.-Библиогр. 6 назв./Деп. в ВИНИТИ, № 865.-В00.