

Д. М. Кукуй, Ф. И. Рудницкий, Ю. А. Николайчик

Белорусский национальный технический университет, Минск (Республика Беларусь)

Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств противопопригарных покрытий, модифицированных наноструктурированными материалами

Изучены физико-механические и эксплуатационные свойства алюмосиликатных противопопригарных покрытий, модифицированных наноструктурированным бемитом.

Ключевые слова: отливка, пригар, покрытие, наноструктура, модификатор, бемит

Изготовление высококачественных отливок с низкой себестоимостью – главная задача литейщиков. Ее решение возможно прежде всего при условии получения поверхности отливок надлежащей чистоты и без литейных дефектов. Несмотря на достаточно богатую научную базу, накопленную учеными-литейщиками по изучению природы образования дефектов поверхности отливок и разносторонние подходы к их профилактике, большинство исследователей сходятся во мнении, что при прочих равных условиях для обеспечения высокого качества поверхности отливок (практически при любом технологическом способе их изготовления) применение противопопригарных покрытий – одно из самых эффективных средств [1-3].

Сегодня насчитывают более 400 различных составов противопопригарных покрытий, которые применяют в практике литейных цехов. Однако, в определенных случаях, даже при высокой цене поставки, они не всегда обеспечивают требуемый противопопригарный эффект.

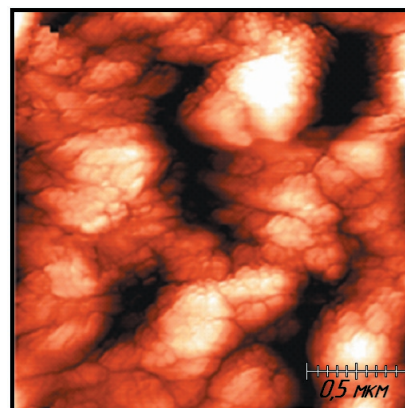
С целью совершенствования технологии получения и применения эффективных противопопригарных покрытий в настоящей работе проведены исследования физико-механических (технологических) и эксплуатационных (высокотемпературных) свойств противопопригарных покрытий при их модифицировании наноструктурированными материалами. В составе таких покрытий использованы следующие компоненты: базовый наполнитель – высокоогнеупорный алюмосиликат ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), фракции 30-50 мкм; связующее – поливинилацетатная дисперсия (ПВАД); дисперсионная среда – водный раствор алифатического изопропилового спирта (АИПС). В качестве модификатора использован тонкодисперсный материал – наноструктурированный бемит ($Al(OH)_3$), получаемый путем гидротермального синтеза.

Результаты исследований образцов наноструктурированного бемита, которые получены с использованием атомно-силовой и трансмиссионной микроскопии материала, дали возможность установить, что он представляет собой ультрадисперсный порошок волокнистого строения, состоящий из микроагломератов размером от 1 до 3 мкм (рис. 1, а). Структура

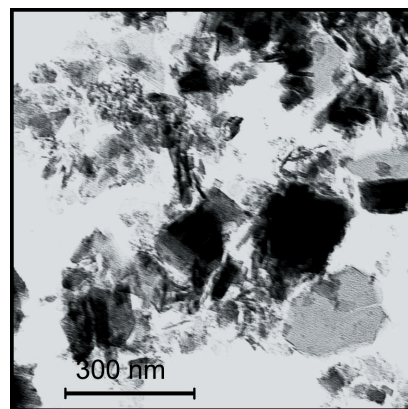
волокон представлена очень тонкими разупорядоченными пластинчатыми частицами средним размером 50-150 нм (рис. 1, б), кристаллическая структура которых неоднородна и представлена как изолированными монокристаллами, так и агрегатами с сильно аморфизированной кристаллической решеткой.

Эти исследования дали возможность предположить, что такое тонкое строение материала (наноструктурированного бемита) должно сказаться на физико-механических и эксплуатационных свойствах противопопригарных покрытий.

В результате экспериментов по исследованию технологических свойств, которые проведены по методике согласно ГОСТ 10772-78, а также аппроксими-



а



б

Рис. 1. Топография поверхности (а) и наноструктура (б) бемита

мации численных значений результатов экспериментов полиномами установили зависимости 1.1-1.5, описывающие свойства покрытия при изменении концентрации наноструктурированного бемита:

$$\delta = 0,0203x^3 - 0,1268x^2 + 0,2563x + 0,5762; \quad (1.1)$$

$$h = -0,0031x^3 + 0,0212x^2 - 0,0723x + 0,5312; \quad (1.2)$$

$$\eta = 0,2444x^3 - 1,5369x^2 + 3,1853x + 21,252; \quad (1.3)$$

$$\sigma = -0,162x^2 + 0,894x + 1,9373; \quad (1.4)$$

$$C = -0,0833x^2 + 1,15x + 96,008, \quad (1.5)$$

где δ – толщина красочного слоя, мм; h – проникающая способность, мм; η – вязкость, с; σ – прочность слоя покрытия к истиранию, кг/мм; C – седиментационная устойчивость покрытия, %; x – концентрация наноструктурированного модификатора, %.

Рассчитанные значения коэффициентов детерминации для уравнений 1.1-1.5 (таблица) свидетельствуют о том, что установленные закономерности достаточно точно описывают изменение свойств противопригарного покрытия в зависимости от содержания наноструктурированного бемита.

Анализ результатов экспериментов подтверждает, что увеличение концентрации наномодификатора приводит к более интенсивному росту вязкости. Такие изменения связаны с тем, что наномодификатор частично адсорбирует воду, входящую в состав растворителя, а также требует повышенного расхода жидких составляющих покрытия, идущих на смачивание его высокой удельной поверхности. При увеличении концентрации наноструктурированного модификатора от 1 до 5 % вязкость покрытия принимает значения от 20,56 до 23,85 с, что в свою очередь определяет изменение толщины слоя покрытия

(от 0,73 до 1,22 мм) и проникающей способности от (0,45 до 0,31 мм). Установлено, что при введении в состав композиции наноструктурированного бемита, обладающего высокой удельной поверхностью, происходит повышение вязкости противопригарного покрытия и формирование структурированного коллоидного раствора, в котором созданы условия, препятствующие оседанию наполнителя. При концентрации наноструктурированного бемита 5 % седиментационная устойчивость возрастает до 99 %.

Изучение прочности противопригарных покрытий подтверждает, что введение оптимального количества наноструктурированного модификатора дает возможность повысить прочность противопригарных покрытий на истирание до 3,2 кг/мм. Установлено, что увеличение концентрации наноструктурированного бемита более 5 % снижает прочность покрытий до недопустимо минимальных значений – 0,4 кг/мм.

Анализ морфологии противопригарных покрытий с использованием метода электронной микроскопии (рис. 2) подтвердило, что изменение прочности связано с качественным преобразованием их микроструктуры.

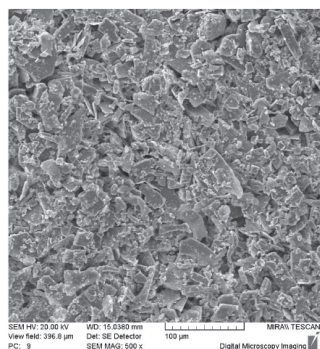
На рис. 2 видно, что модифицированное наноструктурированным бемитом покрытие, обладающее в жидком состоянии более высокой однородностью, формирует при отверждении пленки с большим числом адгезионных контактов между наполнителем и связующим. При концентрации наноструктурированного бемита в пределах до 5 % происходит его усвоение в полимерной матрице связующего, тем самым повышается когезионная прочность манжет связующего. В итоге, модифицированное покрытие

приобретает более высокие прочностные характеристики.

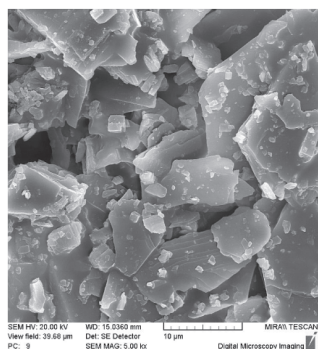
Исследование эксплуатационных свойств противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, проводили с использованием технологических проб «ступенчатая плита». Проба представляет собой плиту переменного контура, без внутренних полостей и поднутрений. Ступенчатое изменение

Достоверность аппроксимации результатов экспериментов физико-механических свойств покрытия математическими зависимостями 1.1-1.5

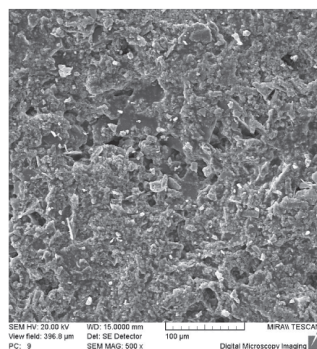
| Свойство покрытия | Зависимость | Коэффициент детерминации R^2 |
|----------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Толщина красочного слоя, мм | 1.1 | 0,9733 |
| Проникающая способность, мм | 1.2 | 0,9855 |
| Вязкость, с | 1.3 | 0,9846 |
| Прочность к истиранию, кг/мм | 1.4 | 0,9332 |
| Седиментационная устойчивость, % | 1.5 | 0,9891 |



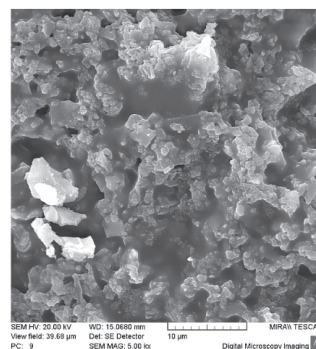
а



б



в



г

Рис. 2. Микроструктура противопригарных покрытий: без модификатора, $\times 500$ (а); без модификатора, $\times 5000$ (б); модифицированное, $\times 500$ (в); модифицированное, $\times 5000$ (г)

вертикального размера стенки дает возможность изучить степень развития процессов контактного взаимодействия расплава и литейной формы, а также вероятность образования дефектов поверхности в зависимости от его значения (толщина стенки изменяется от 10 до 50 мм).

В результате экспериментов установлено (рис. 3), что на всех поверхностях «ступенчатой плиты», окрашенной противопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом, пригар отсутствует.

В питателе со стороны окрашенной формы образуется усадочная раковина. На поверхности отливки без покрытия при увеличении толщины стенки от 10 до 50 мм площадь отливки, пораженная пригаром, увеличивается от 15 до 75 % соответственно, кроме того в отливке, на площадке с толщиной стенки 50 мм, со стороны верхней полуформы образуется сосредоточенная усадочная раковина.

Компьютерное моделирование процессов, происходящих в литейной форме (рис. 4), проведенное при начальных и граничных условиях, соответствующих натурному эксперименту, дало возможность проанализировать причины образования пригара и усадочных дефектов.

Установлено, что в процессе заполнения литейной формы расплавом (который происходит за 3,7 с) изменение температуры в контрольных точках на ступенях пробы с толщиной стенки отливки 10-50 мм носит скачкообразный характер. В неокрашенной части литейной формы в контрольных точках на ступенях с различной толщиной стенки температура достигала значений от 1281 °С (толщина стенки 10 мм) до 1298 °С (толщина стенки 50 мм) (рис. 4, а). В части литейной формы, защищенной противопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом, наблюдали аналогичное скачкообразное увеличение температуры, однако ее максимум во всех контрольных точках не превышал 1149 °С (формы заливали СЧ-20, температура заливки 1320 °С). Расчет процесса затвердевания расплава показал, что темп затвердевания отливки, получаемой в неокрашенную форму, более интенсивен – падение температуры до 1000 °С происходит за 285, 495 и 560 с (для участков с толщиной стенки 10, 30, 50 мм соответственно), в то же время, в окрашенной форме температура падает до этого же значения более медленно (350, 580 и 690 с). Такой характер изменения температуры приводит к тому, что прилегающие слои неокрашенной части литейной формы прогреваются до более высоких температур и на большую глубину, чем в части литейной

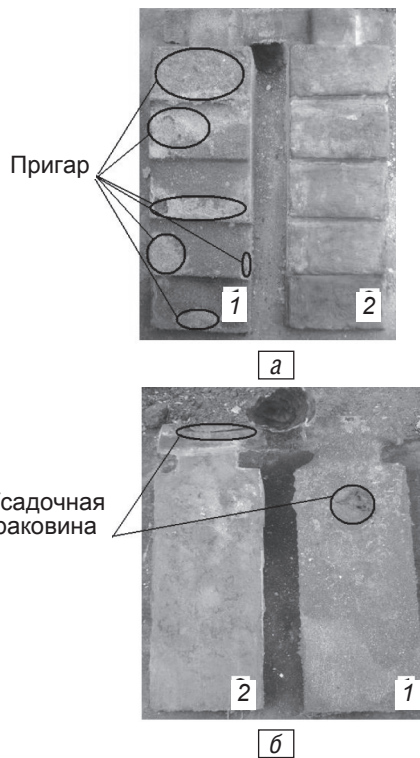


Рис. 3. Отливка «ступенчатая плита»: вид снизу (а); вид сверху (б); 1 – отливка, полученная в неокрашенную форму; 2 – отливка, полученная в окрашенную форму противопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом

формы, окрашенной противопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом, при этом граница раздела «отливка – литейная форма» размывается и не имеет четких очертаний [4]. Температура поверхностных слоев неокрашенной литейной формы превышает температуру солидус расплава ($T_{\text{сол}} = 1163,1 \text{ } ^\circ\text{C}$), что согласно [3-8] дает ему возможность фильтроваться в капилляры литейной формы и при полном затвердевании образовывать на поверхности отливки металлизи-

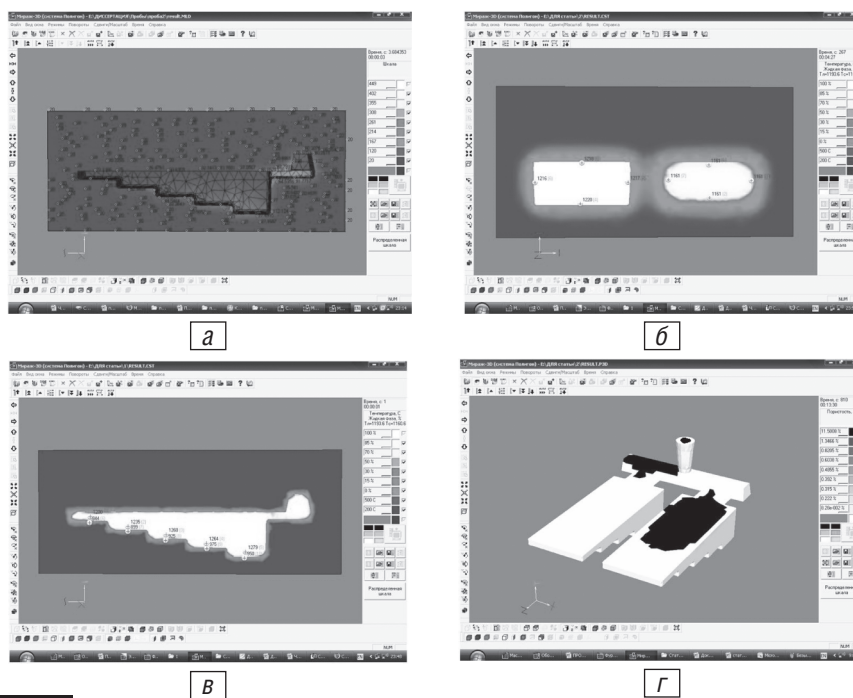


Рис. 4. Результаты моделирования: распределение температуры в форме в процессе заполнения (а), затвердевания (продольное сечение) (б), затвердевания (поперечное сечение) (в); места вероятного образования усадочных дефектов (г)

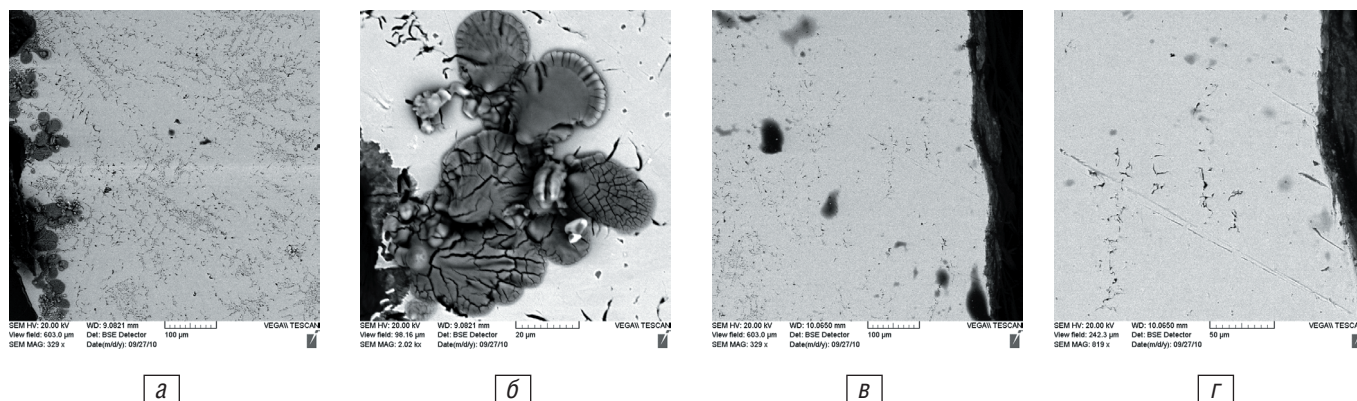


Рис. 5. Микроструктура приповерхностных зон отливок «ступенчатая плита»: в неокрашенную форму (а, б); в форму, окрашенную противопопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом (в, г); (а, в), $\times 330$; б, $\times 2000$; г, $\times 820$

рованный пригар. Кроме того, высокие температуры контактной зоны формы определяют возможность интенсивного протекания химических реакций взаимодействия оксидов расплава с материалом литейной формы, в результате чего образуется химический пригар. Анализ микроструктуры приповерхностных зон отливок «ступенчатая плита» подтвердил (рис. 5), что в приповерхностной зоне отливки, полученной в неокрашенную форму, присутствуют включения кварцевых песчинок, плакированных силикатной фазой (рис. 5, а, б).

В исследованных образцах отливок, полученных с применением противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, инородных включений не обнаружено (рис. 5, в, г). Таким образом, причинами образования пригара на отливке, полученной в неокрашенную форму, являются высокие температуры контактных слоев литейной формы и связанное с этим интенсивное развитие процессов контактного взаимодействия. При использовании противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, на пути теплового потока, направленного в литейную форму, создается дополнительное высокое термическое сопротивление, что дает возможность снизить на нее тепловую нагрузку и, как следствие, предотвратить развитие процессов контактного взаимодействия и тем самым защитить отливку от пригара. Исходя из анализа динамики образования усадочных дефектов (рис. 4, г) можно сделать вывод о том, что разница во времени затвердевания отливок, получаемых в окрашенную и неокрашенную части литейной формы, дает возможность расплаву из литниковой системы питать место образования сосредоточенной усадочной раковины и тем самым сместить место ее образования из отливки в литниковую систему.

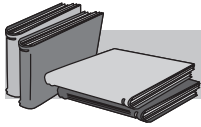
Выводы

1. В результате проведенных исследований изучена структура и свойства наноструктурированного бемита – модификатора противопопригарных покрытий. Установлено, что материал представляет собой

ультрадисперсный порошок волокнистого строения, состоящий из микроагломератов размером от 1 до 3 мкм. Структура волокон состоит из очень тонких разупорядоченных пластинчатых частиц средних размеров (50-150 нм), кристаллическая структура которых неоднородна и представлена как изолированными монокристаллами, так и агрегатами с сильно аморфизированной кристаллической решеткой.

2. Изучены физико-механические свойства противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, и установлены математические закономерности их формирования. Показано, что при оптимальной концентрации (до 5 %) наноструктурированного бемита в составе покрытия его прочность на истирание повышается до 3,2 кг/мм, что связано с изменением микроструктуры покрытий, повышением когезионной прочности манжет связующего и увеличением числа адгезионных контактов «связующее – огнеупорный наполнитель». Установлено, что увеличение концентрации наномодификатора приводит к более интенсивному росту вязкости. На основании результатов исследований определена предельно максимальная концентрация наноструктурированного бемита, которая составляет 5 %. Показано, что модифицированное покрытие обладает более высокой седиментационной устойчивостью.

3. Исследование эксплуатационных свойств (эффективности) противопопригарного покрытия с использованием технологической пробы «ступенчатая плита» дало возможность установить, что покрытие позволяет получать отливки с толщиной стенки 10-50 мм с чистой поверхностью и без литейных дефектов. Установлено, что противопопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом, создает в контактной зоне «расплав – литейная форма» высокое термическое сопротивление, а это снижает тепловую нагрузку на литейную форму и, как следствие, предотвращает процессы капиллярной фильтрации расплава, а также исключает протекание химико-термических реакций взаимодействия оксидов расплава и материала формы, являющихся первопричинами образования пригара на поверхности отливок.



ЛИТЕРАТУРА

1. Оболенцев Ф. Д. Качество литых поверхностей. – М.: Машгиз, 1961. – 183 с.
2. Сварика А. А. Покрытия литейных форм. – М.: Машиностроение, 1977. – 216 с.
3. Валисовский И. В. Пригар на отливках. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.
4. Цибрик А. Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма. – К.: Наук. думка, 1977. – 211 с.
5. Валисовский И. В. Исследование некоторых поверхностных явлений на границе раздела жидкий металл – литейная форма // Сб. науч. тр. ЦНИИТМАШ. – 1960. – № 6. – С. 56-57.
6. Валисовский И. В., Чеботарев И. Е. Поровая структура формовочных смесей // Литейн. произв-во. – 1979. – № 12. – С. 11-13.
7. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
8. Васильев В. А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. – 320 с.

Анотація

Кукуй Д. М., Рудницький Ф. І., Ніколайчик Ю. А.

Дослідження фізико-механічних та експлуатаційних властивостей протипригарних покриттів, модифікованих наноструктурованими матеріалами

Вивчено фізико-механічні та експлуатаційні властивості алюмосилікатних протипригарних покриттів, модифікованих наноструктурованим бемітом.

Ключові слова

відливка, пригар, покриття, наноструктура, модифікатор, беміт

Summary

Kukui D. M., Rudnitski F. I., Nikolaichik Yu. A

The investigations of physical-mechanical and performance properties of the refractory coatings modified by nanostructured materials

The physical-mechanical and performance properties of aluminosilicate refractory coatings, modified nanostructured boehmite are investigated.

Keywords

cast, burnt-on, coat, nanostructure, modifier, boehmite

Поступила 28.03.13

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ!

В редакцию журнала «*Металл и литье Украины*»
принимаются рукописи на *русском* языке
и при наличии номера УДК.

Статьи обязательно должны содержать
на **3-х языках** (*русском, украинском и английском*)
фамилии, имена, отчества авторов,
название статьи, аннотации, ключевые слова