

Д.М. Кукуй, д.т.н., профессор, зав. кафедрой, Ф.И. Рудницкий, к.т.н., доцент, Ю.А. Николайчик, ассистент (Белорусский национальный технический университет, Республика Беларусь, г. Минск)

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

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

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

Вивчені фізико-механічні і експлуатаційні властивості алюмосилікатних протипригарних покриттів, модифікованих наноструктурованим бемітом.

Ключові слова: оливка, пригар, покриття, наноструктура, модифікатор.

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

Keywords: cast, burnt-on, coat, nanostructure, modifier.

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, необходимо отметить, что большинство исследователей сходятся во мнении, что при прочих равных условиях для обеспечения высокого качества поверхности отливок (практически при любом технологическом способе их изготовления) применение противопригарных покрытий – одно из самых эффективных средств [1-3].

Сегодня насчитывается более 400 различных составов противопригарных покрытий, которые применяются в практике литейных цехов. Однако, в определенных случаях, даже при высокой цене поставки они не всегда обеспечивают требуемый противопригарный эффект.

В настоящей работе с целью совершенствования технологии получения и применения эффек-

тивных противопригарных покрытий были проведены исследования физико-механических (технологических) и эксплуатационных (высокотемпературных) свойств противопригарных покрытий при их модифицировании наноструктурированными материалами. В составе таких покрытий использованы следующие компоненты: базовый наполнитель – высокоогнеупорный алюмосиликат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), фракции 30 – 50 мкм; связующее – поливинилацетатная дисперсия (ПВАД); дисперсионная среда – водный раствор алифатического изопропилового спирта (АИПС). В качестве модификатора использован тонкодисперсный материал – наноструктурированный

бемит (AlOOH), получаемый путем гидротермального синтеза.

Результаты исследований образцов наноструктурированного бемита, которые получены с использованием атомно-силовой и трансмиссионной микроскопии материала, позволили 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



Рис. 1. Топография поверхности и наноструктура бемита:
а – топография поверхности наноструктурированного бемита;
б – наноструктура бемита

агрегатами с сильно аморфизированной кристаллической решеткой.

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

В результате экспериментов по исследованию технологических свойств, которые проведены по методике согласно ГОСТ 10772-78, а также аппроксимация численных значений результатов экспериментов полиномами позволили установить зависимости (1) – (5), описывающие свойства покрытия при изменении концентрации наноструктурированного бемита:

$$\delta = 0,0203 x^3 - 0,1268x^2 + 0,2563 x + 0,5762; \quad (1)$$

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

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

$$\sigma = -0,162 x^2 + 0,894 x + 1,9373; \quad (4)$$

$$C = -0,0833x^2 + 1,15 x + 96,008; \quad (5)$$

где δ – толщина покрытия, 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) – (5) (таблица) показывают, что установленные закономерности достаточно точно описывают изменение свойств противопригарного покрытия в зависимости от содержания наноструктурированного бемита.

Анализ результатов экспериментов показывает, 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

Таблица. Достоверность аппроксимации результатов экспериментов физико-механических свойств покрытия математическими зависимостями (1) – (5)

Свойство покрытия	Зависимость	Коэффициент детерминации R ²
Толщина красочного слоя, мм	(1)	0,9733
Проникающая способность, мм	(2)	0,9855
Вязкость, с	(3)	0,9846
Прочность к истиранию, кг/мм	(4)	0,9332
Седиментационная устойчивость, %	(5)	0,9891

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 %.

Исследование прочности противопригарных покрытий показывает, что введение оптимального количества наноструктурированного модификатора позволяет 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.

Исследование морфологии противопригарных покрытий с использованием метода электронной

микроскопии (рис. 2) позволило установить, что изменение прочности связано с качественным преобразованием их микроструктуры.

Из рис. 2 видно, что модифицированное наноструктурированным бемитом покрытие (далее – модифицированное 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 связующего. В итоге, модифицированное покрытие обладает более высокими прочностными характеристиками.

Исследование эксплуатационных свойств противопригарного модифицированного покрытия проводили с использованием технологической пробы «ступенчатая плита». Проба представляет собой плиту переменного контура, без внутренних полостей и поднутрений. Ступенчатое изменение вертикального размера стенки позволяет изучить степень развития процессов контактного взаимодей-

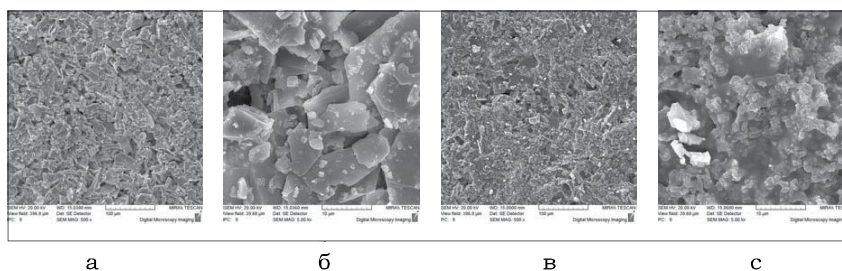


Рис. 2. Микроструктура противопригарных покрытий: без модификатора а - ($\times 500$); б - ($\times 5000$); модифицированное в - ($\times 500$); з - ($\times 5000$)

ствия расплава с литейной формой и оценить вероятность образования дефектов поверхности в зависимости от ее значения (толщина стенки изменяется от 10 до 50 мм).

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

В питателе со стороны окрашенной формы образуется усадочная раковина. На поверхности отливок 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, позволило проанализировать причины образования пригара и усадочных дефектов.

Установлено, что в процессе заполнения литейной формы расплавом, которое 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 до-

стигает значений от 1281 (толщина стенки 10 мм) до 1298 °С (толщина стенки 50 мм) (рис. 4, а). В части литейной формы, защищенной противопригарным модифицированным покрытием, наблюдается аналогичное скачкообразное увеличение температуры, однако ее максимум во всех контрольных точках не превышает 1149 °С (формы заливались чугуном 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 формы, окрашенной противопригарным модифицированным покрытием. При этом граница раздела «отливка – литейная форма» размывается и не имеет четких очертаний [4]. Температура поверхностных слоев неокрашенной литейной формы превышает температуру солидуса расплава ($T_{сол}=1163,1^{\circ}\text{C}$), что согласно [3-8] позволяет ему фильтроваться в капилляры литейной формы и при полном затвердевании образовывать на поверхности отливки металлизированный 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» показывает (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 противопригарного модифицированного покрытия, иностранных включений не обнаружено

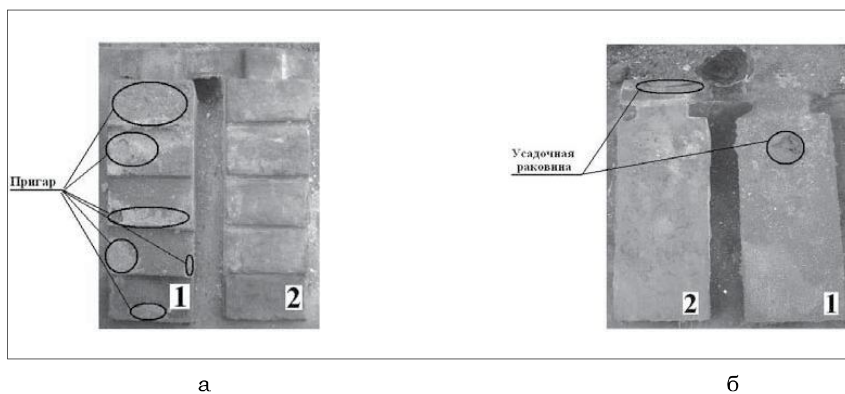


Рис. 3. Отливка «Ступенчатая плита»: а – вид снизу; б – вид сверху; 1 – отливка, полученная в неокрашенную форму; 2 – отливка, полученная в окрашенную форму противопригарным модифицированным покрытием

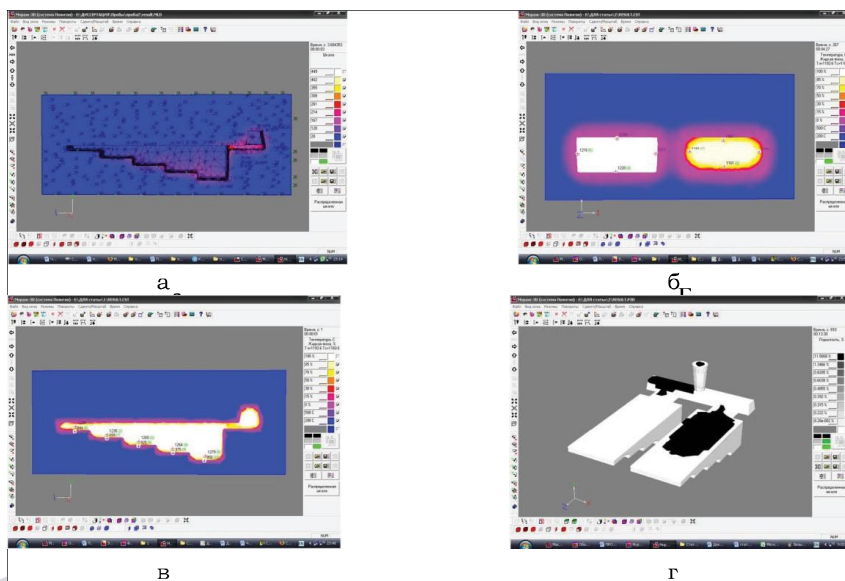


Рис. 4. Результаты моделирования: распределение температуры в форме в процессе заполнения (а) и затвердевания в продольном сечении (б); в поперечном сечении (в); г – места вероятного образования усадочных дефектов

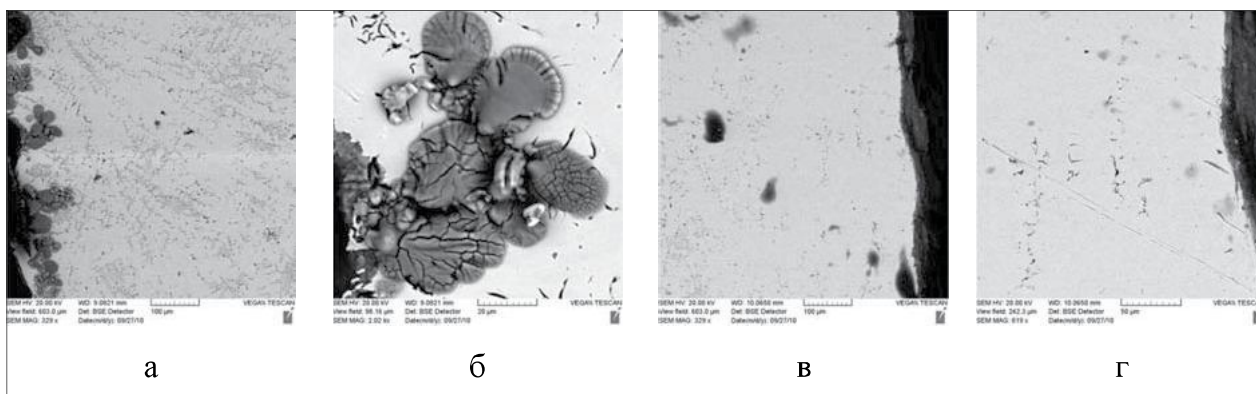


Рис. 5. Микроструктура приповерхностных зон отливок «ступенчатая плита»: а, б – в неокрашенной форме; в, г – в форме, окрашенной противопригарным модифицированным покрытием; а, в – $\times 330$; б, г – $\times 820$

(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 противопригарного модифицированного покрытия на пути теплового потока, направленного в литейную форму, создается дополнительное высокое термическое сопротивление, что позволяет снизить на нее тепловую нагрузку и, как следствие, предотвратить развитие процессов контактного взаимодействия и тем самым защитить отливку от пригара. Анализ динамики образования усадочных дефектов показывает (рис. 4, г), что разница во времени затвердевания отливок, получаемых в окрашенную и неокрашенную части литейной формы, позволяет 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 противопригарных покрытий. Установлено, что материал модификатора представляет собой ультрадисперсный порошок волокнистого строения, состоящий из микроагломератов размером от 1 до 3 мкм. Структура волокон состоит из очень тонких разупорядоченных пластинчатых частиц

средним размером 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 модифицированного противопригарного покрытия и установлены математические закономерности их формирования. При оптимальной концентрации (до 5%) наноструктурированного бемита в составе покрытия его прочность на истирание повышается до 3,2 кг/мм, что обусловлено 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) модифицированного противопригарного покрытия с использованием технологической пробы «ступенчатая плита» позволило установить, что покрытие позволяет получать отливки с толщиной стенки 10–50 мм с чистой поверхностью и без литейных дефектов. Покрытие создает в контактной зоне «расплав – литейная форма» высокое

термическое сопротивление, что позволяет снизить тепловую нагрузку на литейную форму и, как следствие, предотвратить процессы капиллярной фильтрации расплава, а так же исключить протекание химико-термических реакций взаимодействия оксидов расплава и материала формы, являющихся первопричинами образования пригара на поверхности отливок.

Список литературы:

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