



УДК 621.74

Поступила 13.11.2014

А. В. БАТАЙЧУК, В. В. МУДРЫЙ, БНТУ,
научный руководитель канд. техн. наук Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, БНТУ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

Рассмотрены вопросы повышения эффективности противопригарных покрытий литейных форм путем применения в их составах наноструктурированных модификаторов, обладающих более высокой каталитической и реакционной способностью, что позволяет интенсифицировать первичный и вторичный синтез высокотемперостойкой фазы в противопригарном покрытии.

Matters of efficiency increase of antipenetration washes of casting molds by application in their compositions the nanostructured modifiers having higher catalytic and reactionary ability that enables to intensify primary and secondary synthesis of high-heat-resistant phase in antipenetration wash are considered.

В настоящее время в Республике Беларусь насчитывается около 135 действующих литейных цехов и участков общей мощностью более 400 тыс. т отливок в год. Из них на отливки из стали и чугуна, изготавливаемые в разовые песчаные формы, приходится около 80% общего объема. Такие цифры обусловлены высокой производительностью и универсальностью процесса изготовления отливок в разовых песчаных формах, который позволяет получать отливки массой от нескольких граммов до десятков тонн. Одним из недостатков такой технологии является недостаточно высокое качество поверхности отливок, обусловленное образованием различных дефектов поверхности, из которых пригар является самым распространенным. Очистка отливок от пригара вызывает дополнительные затраты материальных и трудовых ресурсов, которые могут достигать 40–60 % от общего объема трудоемкости изготовления, что, в итоге, существенно увеличивает себестоимость готовых изделий и снижает их конкурентоспособность.

Как известно, использование противопригарных покрытий одно из самых эффективных средств предупреждения пригара – самого распространенного поверхностного дефекта литых изделий [1, 2]. В большинстве случаев выбор покрытий осуществляется экспериментально в производственных условиях. Это можно объяснить тем, что процессы, происходящие в форме, очень сложные и протекают в полной взаимосвязи друг с другом, чаще всего в течение короткого промежутка

времени, с большими скоростями и носят нестационарный характер, что, в свою очередь, создает дополнительные трудности при проведении исследований и анализе результатов [3].

Сегодня при производстве отливок используется большое разнообразие противопригарных покрытий на основе высокоогнеупорных наполнителей и связующих материалов, как правило, из класса высокомолекулярных органических соединений. Применение углеводородных связующих обусловлено тем, что они позволяют создавать многокомпонентные системы (суспензии) с легко регулируемыми технологическими параметрами (плотность, вязкость), а также высокими физико-механическими свойствами (кроющая способность, толщина слоя, седиментационная устойчивость). Существенным недостатком органических связующих является то, что эти материалы имеют низкие температуры деструкции, что приводит к разупрочнению и разрушению (эрозии) слоя противопригарного покрытия под воздействием высоких температур заливаемого расплава. Анализ литературных данных и практического опыта показывает, что образование дефектов поверхности (в частном случае, пригара) происходит именно при высоких температурах в периоды заливки и кристаллизации расплава, когда активно протекают процессы контактного взаимодействия, вызывающие ряд явлений (капиллярная фильтрация расплава в поры формы, химические реакции на границе раздела фаз, деформация и разрушение

литейной формы) – основных первоначальных причин образования дефектов поверхности.

В связи с этим задача повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий не только актуальна, но требует конкретных решений. В свою очередь, механизм повышения прочности противопопригарного покрытия может быть реализован за счет раскрытия возможностей основного компонента – огнеупорного наполнителя. В этом случае высокие температуры взаимодействия в контактной зоне расплав – литейная форма будут являться не разрушающим фактором, а выступят в роли необходимых условий для формирования прочности противопопригарного покрытия при высоких температурах. Анализ способов повышения высокотемпературной прочности изделий, работающих в условиях наиболее близко сопоставимых с технологией изготовления отливок, показывает, что реализация указанного механизма возможна при использовании в противопопригарных покрытиях наполнителей из класса естественных муллитобразователей (алюмосиликатов).

Сегодня минерал муллит получает широкое распространение в современной технике, так как обладает достаточно ценными индивидуальными физико-механическими свойствами при высоких температурах, которые обусловлены в первую очередь тем, что в процессе синтеза минерал способен формировать армирующий каркас в виде нитевидных кристаллов, который сообщает базовой матрице изделия дополнительную механическую прочность [4, 5].

К сожалению, промышленных месторождений муллита не разведовано, поэтому в основном его получают синтетическим путем. Анализ известных способов синтеза муллита (кристаллизация из расплава, кристаллизация из газовой фазы, метод пламенного распыления, метод совместного осаждения гелей и другие) показывает, что наиболее вероятно реализуемым для противопопригарных покрытий является метод твердофазного синтеза [4], когда его образование возможно из естественного алюмосиликатного муллитобразователя путем первичного и вторичного синтеза.

Необходимо отметить, что основными при повышении высокотемпературной прочности противопопригарного покрытия являются температурно-кинетические параметры образования муллита из алюмосиликата. Известно, что интенсификация процесса синтеза муллита возможна за счет использования различных добавок-модификаторов, таких, как соли щелочных и щелочноземельных металлов, фториды металлов и др. К наиболее эф-

фективным следует отнести введение в состав композиций оксида алюминия, который увеличивает суммарный выход муллита за счет повышения глиноземистого модуля и позволяет связать высвобождаемую в результате первичного синтеза муллита стеклофазу во вторичный муллит.

В настоящей работе с целью исследования возможности повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий было изучено влияние ультрадисперсных (наноструктурированных) материалов на прочностные свойства противопопригарных покрытий. В качестве базового наполнителя противопопригарных покрытий использовался безводный алюмосиликат – дистен-силлиманит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), наиболее часто применяемый в составах противопопригарных покрытий при изготовлении стальных отливок. В качестве модификатора противопопригарных покрытий использовали наноструктурированный порошок бемита ($AlOOH$). Применение $AlOOH$ обусловлено тем, что при нагревании до $285^\circ C$ материал диспергируется за счет удаления химически связанной воды с образованием шпинели дефектного типа $\gamma-Al_2O_3$, размеры частиц которой сопоставимы с длиной единичного волокна бемита 50–100 нм.

Исследование процессов образования муллита, определяющих формирование высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий, проводили на предварительно подготовленных образцах, которые подвергали нагреву в лабораторной муфельной печи ПЛ 10/16 с хромит-лантановыми нагревателями и максимальной температурой нагрева $1600^\circ C$. Прочность противопопригарных покрытий определяли по методу, основанному на разрушающем действии струи кварцевого песка, направленной на окрашенную подложку. За меру прочности противопопригарного покрытия принимали массу песка, которая была израсходована на истирание покрытия, отнесенную к толщине слоя [6]. С целью определения необходимого и достаточного количества наномодификатора в составе противопопригарного покрытия, а также снижения количества опытов было применено математическое планирование полнофакторного эксперимента 2^3 . При этом переменными факторами были выбраны температура (T), время выдержки противопопригарного покрытия в печи (τ) и количество наноструктурированного бемита (C) в составе противопопригарного покрытия. Локальная область определения переменных факторов была установлена из нижеследующих априорных соображений. При зафиксированном значении концентрации базового наполнителя (дистен-силлиманита) 45% содержание наноструктурированного бемита варьи-

ровали в установленном ранее диапазоне оптимальной концентрации (1–5%). Диапазон изменения температуры выбран от 1000 до 1500 °С из тех соображений, что именно в этом интервале активно протекают процессы контактного взаимодействия расплава и литейной формы, приводящие к образованию дефектов поверхности отливок [3, 7]. Время выдержки варьировали от 1 до 10 мин, так как этот временной промежуток для большинства типоразмеров отливок наиболее полно характеризует периоды заполнения литейной формы и застывания расплава. Интервалы варьирования переменных факторов и их значения в натуральном масштабе на основном, верхнем и нижних уровнях приведены в табл. 1.

Таблица 1. Уровни факторов

Уровень варьирования	Переменные факторы		
	температура T , °С	время τ , мин	количество модификатора C , %
Основной	1250	5,5	3
Интервал варьирования	250	4,5	2
Верхний	1500	10	5
Нижний	1000	1	1

План экспериментов в кодовом и натуральном масштабах приведен в табл. 2. Путем расчета значения критерия Кохрена (G) [8] была проверена однородность ряда построчных дисперсий результатов опытов. Расчетное значение составило $G_{расч} = 0,126$. Табличное значение критерия, найденное исходя из выбранного доверительного интервала $\alpha = 0,05$, числа степеней свободы $f = 2$ и числа опытов 8, равно $G_{табл} = 0,516$ [8].

Поскольку выполняется условие $G_{расч} < G_{табл}$ [8], ряд дисперсий результатов экспериментов по определению прочности противопригарных покрытий можно считать однородным. В табл. 2 приведены средние значения результатов определения прочности противопригарных покрытий по результатам трех измерений.

Таблица 2. План экспериментов 2³ в кодовом и натуральном масштабах и результаты экспериментов

Номер опыта	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Функция отклика \bar{Y}
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	
1	–	–	–	1000	1	1	0,342
2	+	–	–	1500	1	1	3,471
3	–	+	–	1000	10	1	0,156
4	+	+	–	1500	10	1	4,647
5	–	–	+	1000	1	5	0,435
6	+	–	+	1500	1	5	4,128
7	–	+	+	1000	10	5	0,204
8	+	+	+	1500	10	5	6,973

В результате регрессионного анализа, выполненного с использованием пакета Microsoft Excel 2010, была установлена зависимость функции отклика Y (прочности противопригарного покрытия σ) от переменных факторов X_i (температуры T , времени выдержки τ и количества наноструктурированного модификатора C):

$$\sigma = -9,89311 + 0,00904T + 0,10011\tau + 0,19525C. (1)$$

Коэффициент детерминации R^2 составил 0,913, что говорит о достаточно точном описании зависимостью (1) характера изменения прочности противопригарных покрытий.

На основании уравнения (1) (с целью более детального изучения влияния наноструктурированного модификатора на прочность противопригарных покрытий) были построены поверхности отклика (рис. 1) с использованием пакета STATISTICA 7 при содержании наноструктурированного модификатора в противопригарных покрытиях от 1 до 5% с интервалом варьирования 0,8. Уравнения поверхностей, характеризующие изменение прочности противопригарных покрытий при изменении концентрации наноструктурированного модификатора, представлены выражениями:

$$\sigma = -9,6979 + 0,1001T + 0,009\tau, (2)$$

$$\sigma = -9,5417 + 0,1001T + 0,009\tau, (3)$$

$$\sigma = -9,3855 + 0,1001T + 0,009\tau, (4)$$

$$\sigma = -9,2293 + 0,1001T + 0,009\tau, (5)$$

$$\sigma = -9,2293 + 0,1001T + 0,009\tau, (6)$$

$$\sigma = -9,0733 + 0,1001T + 0,009\tau, (7)$$

$$\sigma = -8,9169 + 0,1001T + 0,009\tau. (8)$$

Анализ уравнений (2)–(8) показывает, что наноструктурированный модификатор оказывает прямое влияние на высокотемпературную прочность противопригарных покрытий. Из рис. 1, а–г видно, что в диапазоне концентраций 1–4% при минимальных температурах и времени взаимодействия возможно разупрочнение покрытий (прочности отклика пересекают горизонтальную плоскость). В диапазоне концентраций 4–5% (рис. 1, д–е) прочность противопригарных покрытий при аналогичных температурах и времени выдержки формируется на необходимом и достаточном уровне (более 0,5 кг/мм [6]) и продолжает расти с увеличением температуры и времени выдержки до максимальных значений (5,5–5,7 кг/мм). Таким образом, оптимальное содержание наноструктурированного модификатора должно находиться в диапазоне 4–5%.

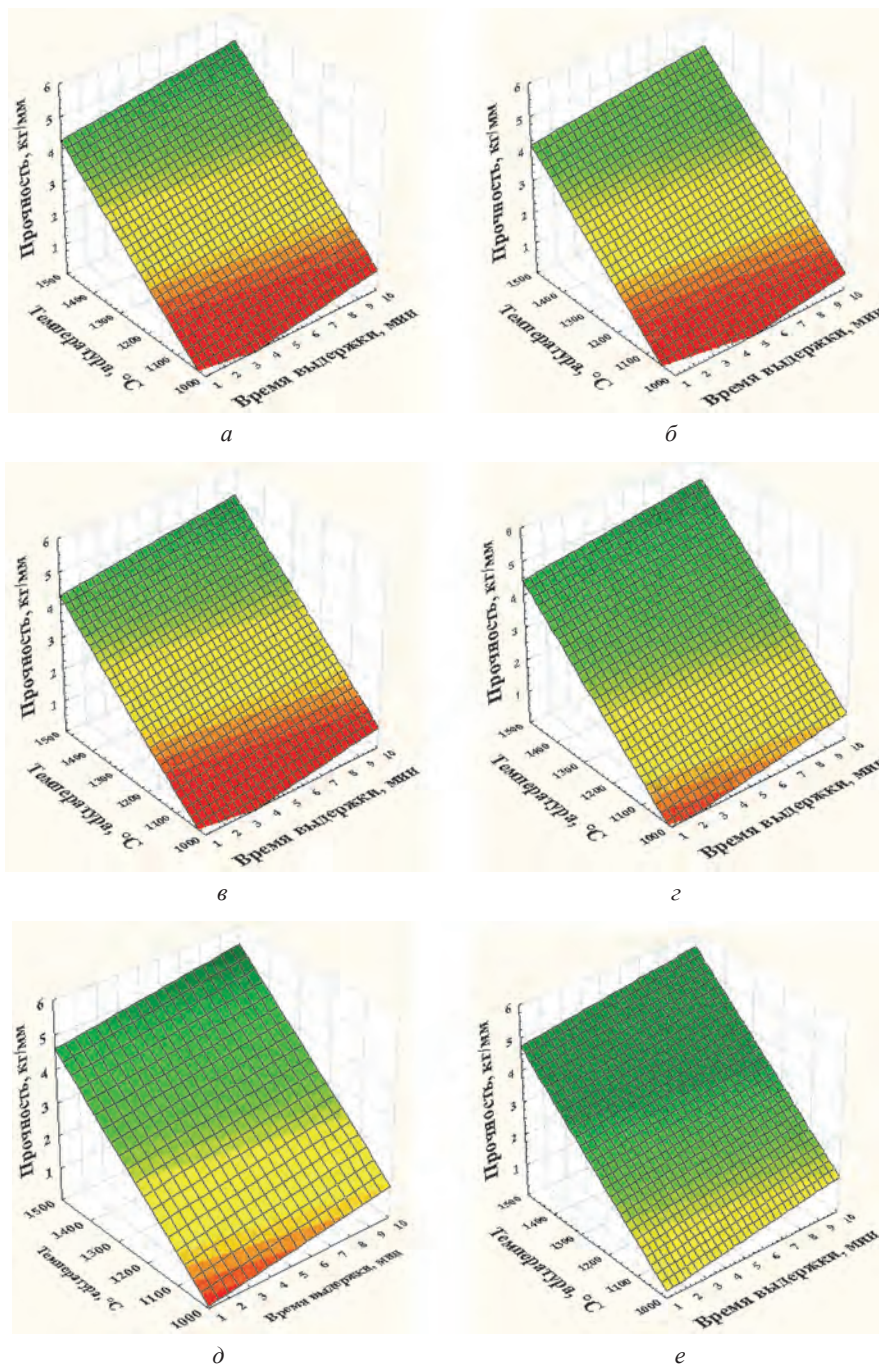


Рис. 1. Поверхности отклика, характеризующие изменение высокотемпературной прочности противопожарных покрытий, в зависимости от температуры и времени выдержки при различных концентрациях наноструктурированного модификатора: а – 1% AlOOH; б – 1,8; в – 2,6; г – 3,4; д – 4,2; е – 5% AlOOH

Далее в работе были изучены термокинетические параметры образования муллитовой фазы, определяющей формирование высокотемпературной прочности противопожарных покрытий. Исследования выполнены в два этапа. На первом был изучен временной интервал образования муллита. Для этого образцы противопожарных покрытий с содержанием модификатора 4,5% (среднее значение из установленного оптимального диапазона концентраций) выдерживали в печи, предварительно разогретой до 1500 °С, в течение 1, 4 и 10 мин.

Второй этап исследований был необходим для изучения температурного интервала образования муллита. Аналогичные образцы покрытий нагревали от 1000 до 1500 °С со скоростью 50 °С/мин. Для сравнительного анализа исследовали противопожарные покрытия без модификатора, а также с добавкой грубодисперсного γ -Al₂O₃ (4,5%). Количество образующегося муллита фиксировали рентгенофазовым анализом.

По полученным данным были построены кривые, характеризующие динамику образования мул-

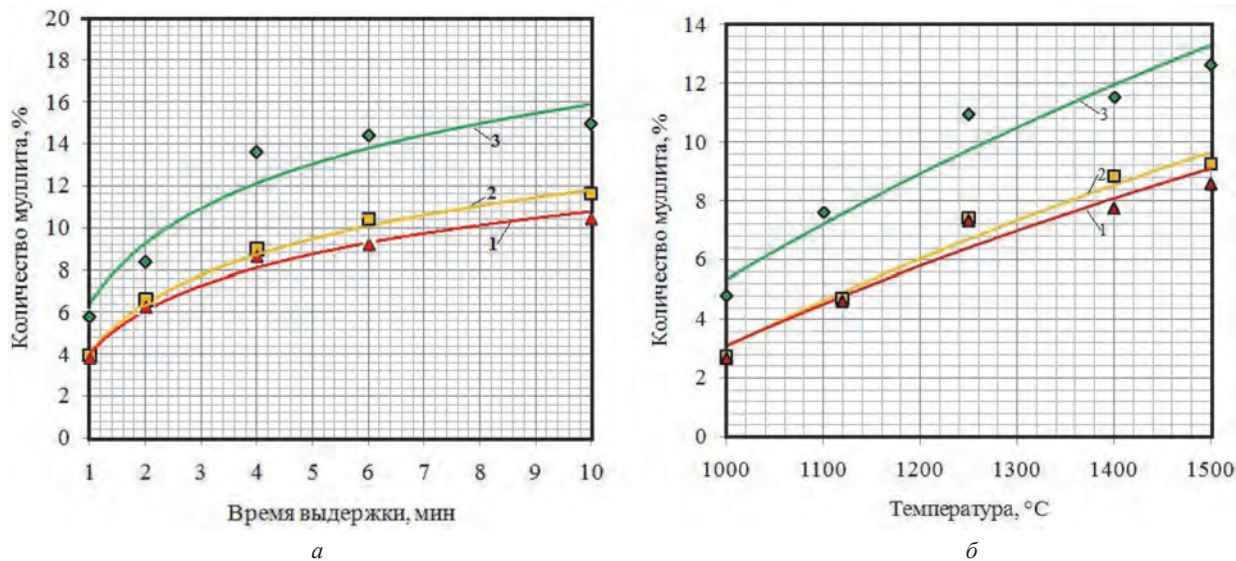


Рис. 2. Термокинетические зависимости образования муллита в противопопригарных покрытиях: *a* – выдержка при 1500 °С; *б* – нагрев вместе с печью; 1 – без модификатора; 2 – с грубодисперсным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – с наноструктурированным AlOOH

лита в зависимости от времени выдержки (рис. 2, *a*) и температуры (рис. 2, *б*). Построение кривых выполняли с использованием пакета Microsoft Excel 2010 путем добавления линий тренда и аппроксимации значений логарифмическими уравнениями.

Установлены зависимости, описывающие динамику образования муллита в противопопригарных покрытиях от времени выдержки τ и температуры T :

$$C_1 = 4,1211\ln(\tau) + 6,4026, \quad (9)$$

$$C_1 = 3,3551\ln(\tau) + 4,0679, \quad (10)$$

$$C_1 = 2,9157\ln(\tau) + 4,0515, \quad (11)$$

$$C_1 = 19,615\ln(T) - 130,14, \quad (12)$$

$$C_1 = 16,215\ln(T) - 108,92, \quad (13)$$

$$C_1 = 14,783\ln(T) - 99,006, \quad (14)$$

где C_1 – количество муллита в противопопригарном покрытии.

Коэффициент детерминации R^2 для уравнений (9)–(14) составил 0,929; 0,996; 0,979; 0,934; 0,963 и 0,932 соответственно.

Анализ результатов исследований показывает, что образование муллита происходит во всех исследуемых противопопригарных покрытиях и связано, в первую очередь, с его первичным синтезом из дистена (кианита). Содержание второй составляющей базового наполнителя (силлиманита) остается практически на неизменном уровне из-за того, что муллитизация силлиманита происходит

при более высоких температурах [9, 10]. Это создает некоторый запас повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий при температурах более 1500 °С. Характер образования муллита в противопопригарных покрытиях с добавкой грубодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кривая 2, рис. 2, *a, б*) аналогичен его характеру образования без модификатора, что говорит об определенных затруднениях первичного и вторичного синтеза. Из рис. 2, *a, б* (кривая 3) видно, что наноструктурированный модификатор не только увеличивает суммарный выход муллита более чем на 50%, что возможно при активном вторичном синтезе, но также увеличивает скорость его образования в 1,4 раза, интенсифицируя первичный синтез за счет повышения глиноземистого модуля, что, в итоге, способствует упрочнению противопопригарного покрытия при минимальных температурах и времени выдержки.

Таким образом, результаты исследований показывают, что применение в составах противопопригарных покрытий наноструктурированного модификатора, обладающего более высокой каталитической и реакционной способностью, позволяет интенсифицировать первичный и вторичный синтез муллита и, тем самым, определяет повышение прочности противопопригарного покрытия при высоких температурах и в целом их эффективность при профилактике дефектов поверхности отливок.

Литература

1. Оболенцев Ф. Д. Качество литых поверхностей / Ф. Д. Оболенцев. М.: Машгиз, 1961.
2. Сварика А. А. Покрытия литейных форм / А. А. Сварика. М.: Машиностроение, 1977.
3. Цибрик А. Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма / А. Н. Цибрик. Киев: Наукова думка, 1977.

4. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. М.: Машиностроение, 1978.
5. Грошева В. М. Синтетический муллит и материалы на его основе / В. М. Грошева, Д. М. Карпинос, В. М. Панасевич. Харьков: Техника, 1971.
6. Формовочные материалы и технология литейной формы / С. С. Жуковский [и др.]. М.: Машиностроение, 1993.
7. Валисовский И. В. Пригар на отливках / И. В. Валисовский. М.: Машиностроение, 1983.
8. Новик Ф. С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф. С. Новик, Я. Б. Асов. М.: Машиностроение, 1980.
9. Исследование изменений в дистен-силлиманитовом концентрате при нагреве / С. А. Жихаревич [и др.] // Огнеупоры. 1966. № 10. С. 40–46.
10. Кочетова А. П. Муллитизация и спекание дистен-силлиманитового концентрата и свойства изделий на его основе / А. П. Кочетова, Н. В. Питак, С. В. Баранова // Огнеупоры. 1967. № 11. С. 38–42.