

ГЛАВА 12 ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОКРЫТИЙ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

¹Марукович Е.И., ²Николайчик Ю.А.

*Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь,
e-mail: maruko46@mail.ru*

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,
e-mail: foundry@bntu.by*

Введение

Различного рода покрытия (например, коррозионно-, термо- и износостойкое, светоотражающие, самоочищающиеся, несмачивающиеся и др.) находят широкое применение в промышленности, а их использование позволяет получить значительный экономический эффект. В связи с этим методы получения покрытий и сегодня являются предметом многих исследований и изобретений. В тоже время, к сожалению, не так много исследований выполняется в области покрытий литейных форм. Однако, их применение при производстве отливок является одним из важнейших условий обеспечения точности и получения высокого качества поверхности литья, особенно точности и качества поверхности внутренних полостей отливки, которые формируются литейными стержнями. Поэтому, большинство литейщиков сходятся во едином мнении, что при прочих равных условиях для обеспечения высокого качества поверхности отливок (практически при любом технологическом способе их изготовления) применение литейных покрытий – одно из самых эффективных средств [1-3].

Анализ процессов в контактной зоне «расплав-литейная форма».

В процессе формирования отливки (заливке формы и ее затвердевании) при контакте расплава с литейной формой или стержнем на границе их раздела протекает широкая гамма физико-химических процессов взаимодействия (теплофизические, термохимические и гидрогазодинамические) природа и кинетика которых определяют формирование свойств отливки, в том числе и качества ее поверхности. В общем плане взаимодействие компонентов в системе «расплав – литейная форма – окружающая атмосфера» определяются перепадом температуры, изменением агрегатного состояния соединений, тепломассопереносом, фазовыми переходами и механическим разрушением материалов. Физико-химические процессы в контактной зоне «расплав-литейная форма» как правило протекают в полной взаимосвязи друг с другом, чаще всего в течении короткого промежутка времени с очень большими скоростями и имеют нестационарный характер.

Анализ показывает, что среди известных теорий и гипотез, которые не только в определенных случаях адекватно отражают природу взаимодействия расплава и литейной формы, но и объясняют первопричины образования дефектов поверхности отливок, необходимо выделить три основополагающих направления [4-8]:

- первое направление связано с изучением термохимических процессов на границе раздела «расплав – литейная форма»;
- второе заключается в исследовании параметров теплообмена между отливкой и литейной формой и связанных с ним физических процессов;
- третье в изучении гидродинамических процессов взаимодействия в контактной зоне «расплав – литейная форма».

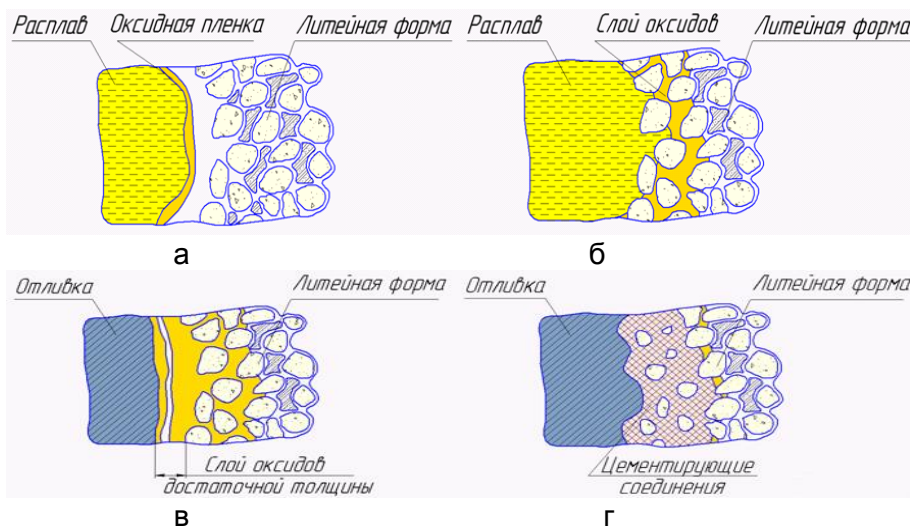
К первому направлению необходимо отнести три основные теории: окислительную теорию (включая теорию нулевой зоны и зазора); ориентационного соответствия; промежуточных соединений. Общим в названных теоретических подходах считается то, что природа образования пригара на поверхности отливок из стали и чугуна одинакова, а ключевая его причина – это окислительные процессы, протекающие при заливке. При этом связующим звеном между отливкой и формой являются продукты химических реакций оксидов расплава с материалом литейной формы. Принято считать, что в результате такого химического взаимодействия при высоких температурах образуются комплексные соединения, подобные некоторым природным минералам, которые имеют более низкую температуру плавления, чем

температуры заливки формы железоуглеродистыми сплавами. С точки зрения кристаллохимического строения авторы работ [9–12] установили, что образующиеся промежуточные соединения в процессе затвердевания формируют кристаллические решетки, схожие по параметрам как с металлом отливки, так и с материалом литейной формы. В большинстве случаев промежуточными соединениями являются мета- и ортосиликаты металлов, такие, как метасиликат железа – пироксен (FeSiO_4), ортосиликат железа – фаялит (Fe_2SiO_4), а также метасиликат марганца – родонит (MnSiO_4) и ортосиликат марганца – тефроит (Mn_2SiO_4). Более того исследователи, которые анализировали прочность сцепления металла с литейной формой, установили, что в процессе термохимического взаимодействия, кроме указанных силикатов, также возможно образование и эвтектик, например, состава $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, которые значительно повышают прочность пригарных корок.

Необходимо отметить, что на основании вышеописанных теоретических подходов, объясняющих механизм образования пригара, их авторы неразрывно разрабатывали и методы его профилактики, основанные на регулировании окислительных процессов в контактной зоне. Здесь необходимо выделить два различных подхода решения проблемы:

- первый заключается в увеличении степени окисления расплава в процессе взаимодействия с литейной формой, что реализуется путем применения в составах противпригарных покрытий, а также формовочных смесей модифицирующих добавок материалов-окислителей;
- второй основывается на процессе восстановления оксидов расплава, путем создания в контактной зоне «расплав – литейная форма» восстановительной атмосферы.

Оба направления основаны на схеме контактного взаимодействия расплава и литейной формы (рисунок 1.1).



а – этап окисления расплава в период заполнения литейной формы; б – этап фильтрации расплава в капилляры литейной формы; в – этап формирования оксидной пленки; г – этап образования легкоплавких цементующих соединений типа фаялита
Рисунок 1.1 – Схема многостадийного процесса взаимодействия расплава и литейной формы

Считается, что процесс образования пригара состоит из нескольких этапов: окисление расплава атмосферой литейной формы в период заполнения (рисунок 1.1, а); фильтрация окисленного расплава в капилляры литейной формы (рисунок 1.1, б); образование в контактной зоне «расплав – литейная форма» оксидной пленки (рисунок 1.1, в) и цементующих соединений (рисунок 1.1, г). Если скорость образования оксидов будет превышать скорость их расхода на образование цементующих соединений, то на границе раздела формируется зазор (слой оксидов достаточной толщины), по которому пригарная корка легко отделяется от отливки.

Необходимо отметить, что в качестве модификаторов противопригарных покрытий, которые обеспечивают реализацию первого подхода, предлагается использовать соли и оксиды металлов, которые обладают сильными окислительными свойствами (например, перманганат калия ($KMnO_4$), пятиокись ванадия (V_2O_5) в комбинации с сульфатом натрия (Na_2SO_4)).

Для создания восстановительной атмосферы в контактной зоне «расплав – литейная форма» (реализация второго варианта подхода) в первую очередь актуально использование в составах противопригарных покрытий как модификаторов, так и базовых наполнителей, углеродсодержащих материалов, например, аморфного и кристаллического графита, пироуглерода, шунгита. Также известно о применении карбонатов щелочноземельных металлов ($CaCO_3$, $ZnCO_3$), которые, разлагаясь при высокой температуре, образуют значительное количество газообразных продуктов (CO и CO_2), способствующих созданию в контактной зоне «расплав – литейная форма» восстановительной атмосферы.

К наиболее значимому достижению авторов, исследовавших способы управления окислительными процессами в контактной зоне «расплав – литейная форма», следует отнести введение понятия «легкоотделимый пригар» и связанные с ним описания методов его количественной оценки.

При наглядных преимуществах окислительной теории следует отметить, что ей характерны и существенные недостатки. Например, в окислительной теории нет методик расчетов, которые позволили бы определить, каким из путей необходимо идти для получения в контактной зоне «расплав – литейная форма» слоя оксидов железа оптимальной толщины, так как их получение сопряжено с определенными трудностями и зависит от многих факторов (химического состава сплава, температуры заливки, природы модификаторов и других). Частичные ответы на эти вопросы получены рядом авторов, но они носят сугубо эмпирический характер и требуют выявления взаимосвязи друг с другом. Так, например, автор работы [13] приводит эмпирическую зависимость по определению коэффициента диффузии оксидов железа на поверхности кварца:

$$D = 16,46 e^{-\frac{18250}{T}}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (1.1)$$

где T – температура, К.

Некоторые авторы [10, 13] для оценки толщины образующейся оксидной пленки предлагают использовать уравнение химической реакции первого порядка:

$$\frac{dh}{dt} = K_v C, \quad (1.2)$$

где h – толщина образующейся оксидной пленки, м;

t – продолжительность окисления, с;

K_v – константа скорости химической реакции окисления;

C – концентрация окислителя, %.

В этом случае толщина оксидной пленки определяется только двумя факторами: скоростью химической реакции окисления и концентрацией модификатора-окислителя.

Очевидно, что приведенные модели, в том числе (1.1), (1.2), необходимо не только обобщать в многокомпонентный комплекс для создания единой модели, но и они должны быть тщательно проверены в реальных условиях, что при огромном числе переменных факторов требует колоссального числа натуральных экспериментов и является трудноосуществимым процессом.

С другой стороны, при профилактике пригара, может быть реализован иной подход, который заключается в создании в контактной зоне «расплав – литейная форма» условий, при которых химическое взаимодействие оксидов расплава с материалом литейной формы отсутствует. Это возможно путем создания на поверхности литейной формы прочного защитного слоя в виде противопригарного покрытия, базовый наполнитель которого химически инертен к оксидам расплава.

Для применения в практике литейного производства одними из таких материалов являются минералы системы $Al_2O_3-SiO_2$ (алюмосиликаты). Они являются одними из самых распространенных сырьевых материалов в природе и составляют до 50 % массы земной коры [14]. Аллюмосиликаты, не содержащие химически связанной кристаллической воды, являются тугоплавкими, термически стойкими соединениями. В связи с этим алюмосиликаты – это самый распространенный сырьевой материал, использующийся для получения огнеупорных изделий и специальной керамики, работающей в самых тяжелых условиях (химически агрессивных средах, при высоких температурах под воздействием статических и динамических нагрузок). Очевидно, что такие условия наиболее сопоставимы с технологией изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов.

Применение безводных алюмосиликатов в качестве сырья для производства ответственных изделий обусловлено в первую очередь тем, что под воздействием температуры эти материалы склонны к образованию единственного термодинамически устойчивого соединения в системе $Al_2O_3-SiO_2$ [15] – муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). При высокой огнеупорности муллита 1830 °С он химически устойчив к различным агрессивным средам, включая расплавы металлов. К сожалению, промышленных месторождений муллита в настоящее время не разведано, поэтому, в основном, его получают синтетическим путем при обжиге алюмосиликатов. Известно [16], что муллитовые изделия обладают достаточно высокой механической прочностью при высоких температурах.

Возможность применения муллита как средства профилактики пригара на отливках достаточно интересно не только с точки зрения термохимических процессов контактного взаимодействия расплава и литейной формы, но и теплофизики этих процессов. Так, анализ работ авторов, изучавших природу образования пригара именно со стороны теплофизического аспекта, показывает, что к основным факторам образования пригара необходимо отнести деформацию и разрушение литейной формы в период заливки и кристаллизации расплава. Исследователи связывают эту причину с различными теплофизическими процессами (например, ударным характером испарения влаги [7], возникновением нелинейных растягивающих и сжимающих напряжений при расширении кварцевого песка [9] и другими).

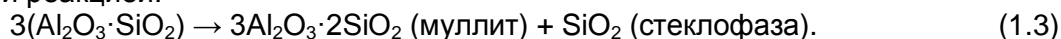
Необходимо отметить, что в периоды заливки и кристаллизации расплава противоположное покрытие, находящееся на поверхности литейной формы, в первую очередь испытывает такую разрушающую нагрузку. В связи с этим защитный противоположный слой должен обладать достаточной прочностью во всем интервале температур взаимодействия. Очевидно, что сообщение дополнительной прочности поверхностному слою литейной формы при формировании муллита может защитить ее от разрушения при высоких температурах.

Процесс повышения прочности противоположного 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 высокотемпературной прочности противоположного покрытия. Как уже было отмечено, реализация указанного механизма возможна при использовании в противоположном покрытии огнеупорного наполнителя из класса естественных муллитообразователей (аллюмосиликатов).

Следует отметить, что муллит является весьма ценным материалом для современной техники, так как обладает высокими прочностными свойствами при повышенных температурах, которые обусловлены в первую очередь тем, что в процессе синтеза минерал формирует армирующий каркас в виде нитевидных кристаллов, который сообщает базовой матрице дополнительную механическую прочность. В источниках [16, 17] отмечается, что ударная вязкость армированной нитевидными кристаллами базовой матрицы существенно выше, чем неармированной. Это обусловлено совокупным действием двух механизмов: 1) нитевидные волокна влияют на распределение механических напряжений, уменьшая их концентрацию [16];

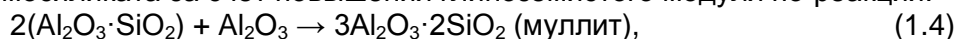
2) если даже волокна не смогут предохранить матрицу от растрескивания под действием сильного теплового удара, то они, как минимум, ограничат распространение трещин и предотвратят разрушение конструкции, которая зачастую еще способна работать, несмотря на наличие трещин [16].

Анализ способов синтеза муллита (кристаллизация из расплава, газовой фазы, методы пламенного распыления, совместного осаждения гелей и другие) показывает, что наиболее вероятно реализуемым для противопопригарных покрытий является метод твердофазного синтеза [63]. В этом случае формирование муллита возможно из естественного алюмосиликатного муллитообразователя. Этот процесс описывается химической реакцией:

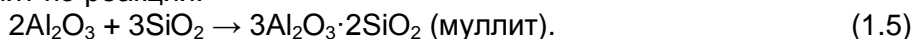


Под действием температуры структура исходного алюмосиликата посредством полиморфных превращений перестраивается в структуру муллита с выделением сводной стеклофазы. Реакция (1.3) характеризует прямой синтез муллита.

Теоретический выход муллита по реакции (1.3) различен и зависит от природы минерала, например для каолинита ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) составляет около 40 % [18]. В связи с этим в технологии огнеупорной керамики известны способы интенсификации получения муллита из алюмосиликатного сырья за счет использования различных добавок-модификаторов, таких, как соли щелочных и щелочноземельных металлов, фториды металлов и других. К наиболее эффективным следует отнести способ введения в состав композиций оксида алюминия, который интенсифицирует выход муллита из алюмосиликата за счет повышения глиноземистого модуля по реакции:



и связывает высвобождаемую в результате первичного синтеза муллита стеклофазу во вторичный муллит по реакции:



Необходимо отметить, что процесс вторичного синтеза муллита при реализации возможного механизма повышения прочности противопопригарного покрытия является довольно важным по нескольким причинам. Первая заключается в том, что стеклофаза, выделившаяся в результате реакции (1.3), находится в высокоактивном химическом состоянии, способном к более интенсивному взаимодействию с оксидами расплава, что является одной из причин образования пригара на поверхности отливки. С другой стороны, связывание стеклофазы оксидом алюминия увеличивает суммарную долю образующегося муллита, однако, как показывает анализ, реакция (1.5), как и (1.4), протекает достаточно медленно, что недопустимо для жестких условий контактного взаимодействия расплава и противопопригарного покрытия. Поэтому весьма актуальным является вопрос интенсификации процессов муллитообразования за счет использования нового класса материалов – наноструктурированных, которые обладают каталитической и реакционной способностью на несколько порядков выше, чем аналогичные грубодисперсные.

Анализ физико-химических превращений алюмосиликатного наполнителя при нагреве противопопригарного покрытия показывает, что наряду с деструктивными процессами возможны и противоположные явления – формирование матрицы муллита игольчатого строения. Такая матрица теоретически будет способна не только образовать дискретную взаимосвязь частиц наполнителя, обеспечив достаточную когезионную прочность противопопригарного покрытия при высоких температурах, но и, обладая химическим сродством к основному материалу литейной формы (кварц), создать адгезионную связь покрытия и литейной формы.

Таким образом анализ процессов, происходящих в контактной зоне «расплав – литейная форма» показывает, что одним из эффективных способов повышения качества поверхности отливок является создание на поверхности литейной формы высокопрочного эрозионностойкого защитного слоя противопопригарного покрытия, изолирующего ее от открытые капилляры и предотвращающего фильтрацию в них

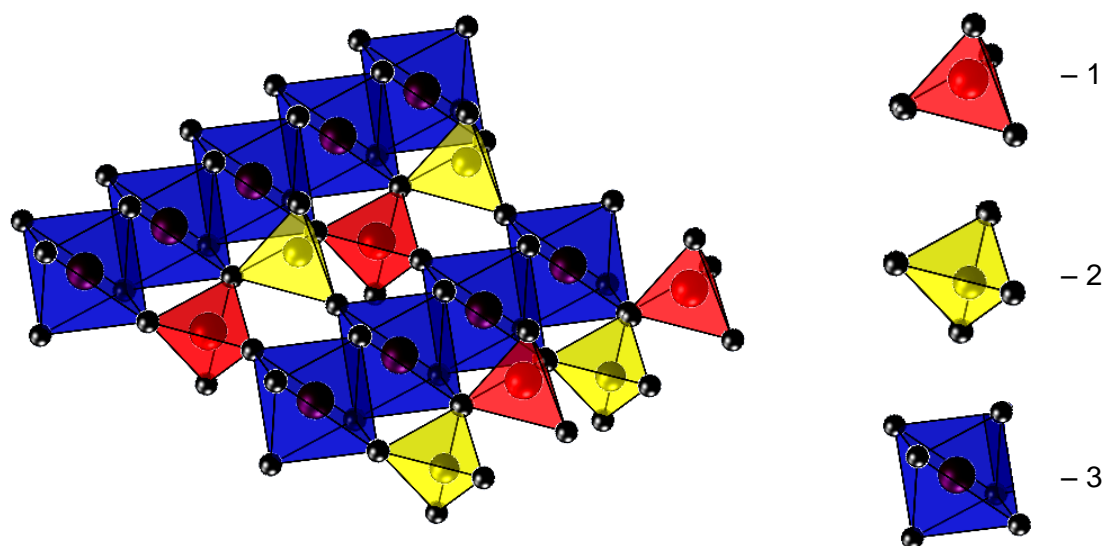
расплава. При этом установлено, что противопопригарное покрытие должно обладать высокой термостойкостью, которая может быть обеспечена искусственным синтезом в период контактного взаимодействия расплава и литейной формы муллитоподобных минералов.

Исследование закономерностей формирования структурно-реологических свойств противопопригарных покрытий.

Как уже было отмечено, необходимым условием реализации механизма повышения высокотемпературной прочности является получение в структуре противопопригарного покрытия достаточного количества муллита – синтетического материала с термостойкостью, превышающей предельные значения температур заливки железоуглеродистых сплавов.

В процессе анализа работ по твердофазному синтезу муллита [16, 19–23] было выявлено, что механизм его образования достаточно сложный и реализуется на наноуровне, когда кристаллическая структура минерала формируется из химически родственных муллиту прототипов. К таким материалам следует отнести большую группу алюмосиликатных минералов, однако наиболее близкие аналоги могут быть найдены при анализе микроструктуры муллита, которая представляет собой пространственную кристаллическую решетку, состоящую из цепей, образованных октаэдрами кислорода вокруг части ионов алюминия, соединенных ребрами (рисунок 3.1). Другая часть ионов алюминия и ионов кремния образует с кислородом тетраэдры. Известно [16, 20–23], что цепочки октаэдров $[\text{AlO}_6]^{9-}$ в структуре муллита расположены параллельно оси С и соединены друг с другом через цепочки тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, а октаэдрические вакансии распределены статистически. Определяющим условием формирования кристаллической решетки муллита является то, что алюмокислородные комплексы муллитообразователя должны находиться частично в четвертной и частично в шестерной координации [20].

Из большой группы алюмосиликатных соединений, содержащих в своей структуре комплексы $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, одним из наиболее близких аналогов муллита является природный минерал – дистен-силлиманит.



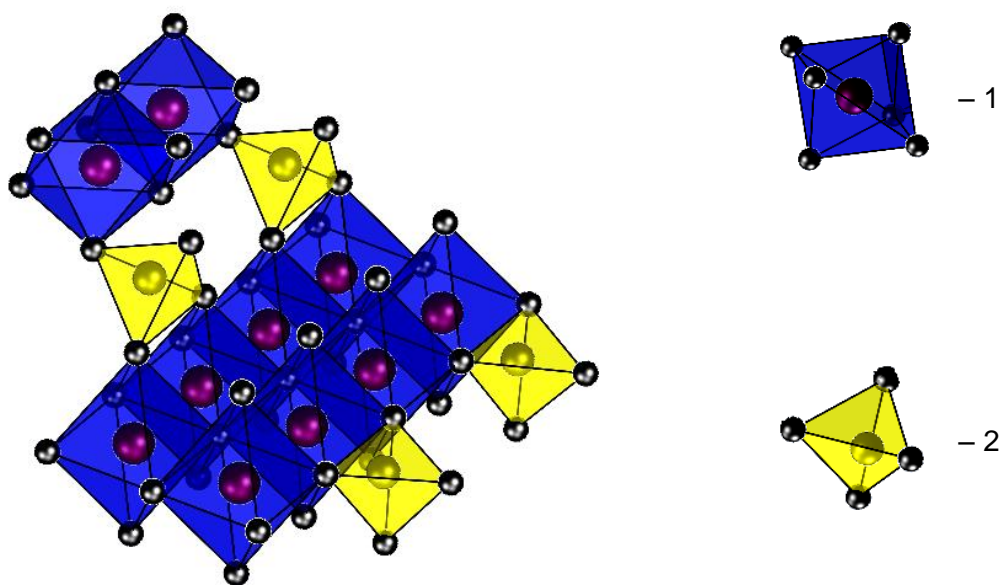
1 – тетраэдр $[\text{AlO}_4]^{5-}$; 2 – тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$; 3 – октаэдр $[\text{AlO}_6]^{9-}$
Рисунок 1.2 – Элемент кристаллической структуры муллита

Анализ физико-химических характеристик дистен-силлиманита показывает, что это комплексное соединение, состоящее из двух минералов: кианита (дистена) и силлиманита. Содержание кианита и силлиманита в минерале различно и зависит от

месторождения. Кианит и силлиманит имеют один и тот же химический состав и являются модификациями одного алюмосиликатного соединения с общей химической формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. При названных общих чертах минералы имеют принципиальные отличия в строении кристаллов, что находит прямое отражение в процессе их муллитизации.

Структура силлиманита наиболее близка к структуре муллита (содержит все структурные комплексы муллита), а отличается лишь большей упорядоченностью кристаллической решетки. Образование муллита из силлиманита происходит при плавной дестабилизации структуры силлиманита с выделением SiO_2 , что возможно при достаточно высоких температурах (1600–1750 °С) [24]. Само превращение протекает в объеме зерна силлиманита, а кристаллы муллита образуются мелкими с тончайшими выделениями на них стекловидного вещества [25].

В отличие от силлиманита в основе структуры кианита лежит искаженная плотнейшая кубическая упаковка атомов кислорода со слоями, параллельными плоскости (110) (рисунок 1.3). При этом ионы алюминия занимают только октаэдрические пустоты, а ионы кремния – тетраэдрические. Часть октаэдров $[\text{AlO}_6]^{9-}$ формирует цепочки рутилового типа. Другая часть октаэдров находится вне цепочек. Конструкции, составленные из октаэдров, соединяются изолированными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Такая структура кристаллической решетки кианита, отличающаяся от структуры муллита (рисунок 1.2) отсутствием тетраэдров $[\text{AlO}_4]^{5-}$, определяет более низкую термическую стабильность минерала и возможность замены части тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$.



1 – октаэдр $[\text{AlO}_6]^{9-}$; 2 – тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Рисунок 1.3 – Элемент кристаллической структуры кианита

В связи с этим образование муллита из кианита протекает при более низких температурах (900–1400 °С), чем из силлиманита, и начинается от поверхности зерна, распространяясь к его центральной части [25]. Процессу характерны две параллельные стадии [26]:

– химическое разложение минерала, в результате чего частично образуются алюмокислородные комплексы с четвертной координацией $[\text{AlO}_4]^{5-}$, необходимые для построения кристаллической решетки муллита;

– образование алюмосиликата, имеющего состав муллита, но структуру дефектного силлиманита, которая в итоге за счет стабилизации выделившимся SiO_2 преобразуется в структуру муллита.

Необходимо отметить, что аналогичные процессы протекают и с базовым наполнителем противопопригарных покрытий в период взаимодействия с расплавом. Учитывая то, что дистен-силлиманит – широко распространенный высокоогнеупорный материал, актуальным вопросом является возможность повышения его термостойкости при использовании в составах противопопригарных покрытий для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов, что возможно за счет регулирования процесса структурообразования в период высокотемпературного взаимодействия с расплавом. На основании изложенных данных видно, что одна из составляющих дистен-силлиманита – минерал кианит – имеет большой потенциал превращений в высокотемпературное соединение, что в свою очередь определяет возможность повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий.

Как уже было отмечено, образование муллита из кианита протекает на уровне, соизмеримом с параметрами кристаллической решетки, размеры которой сопоставимы с нанометровым диапазоном. В связи с этим, что очевидно, более эффективная интенсификация муллитообразования кианита возможна при воздействии на аналогичном уровне (наноуровне) путем модифицирования материалами, которые способны к активному взаимодействию в параметрах кристаллической решетки, – наноматериалами.

Анализ известных способов интенсификации твердофазного синтеза муллита из кианита [26, 28] показывает, что они направлены на создание условий в зоне реакции, обеспечивающих формирование достаточного количества алюминатных комплексов с четвертной координацией $[\text{AlO}_4]^{5-}$, которые необходимы для построения кристаллической решетки муллита.

Необходимо отметить, что один из самых распространенных приемов интенсификации муллитообразования кианита – это модифицирование щелочными минерализаторами [16, 28]. Известно [20], что формирование алюминатных комплексов с четвертной координацией происходит путем преобразования тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в $[\text{AlO}_4]^{5-}$ за счет замены катиона кремния (Si^{4+}) катионом алюминия (Al^{3+}) по механизму изоморфного замещения, что возможно из-за близости ионных радиусов катионов ($R_{\text{Si}^{4+}} = 0,0042$ нм, $R_{\text{Al}^{3+}} = 0,0051$ нм). В этом случае примеси катионов щелочных металлов Me^+ (Na^+ , K^+ , Li^+) выступают фактором искажения электронной плотности комплекса $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и являются компенсаторами заряда частично большей электроотрицательности комплекса $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Этот процесс достаточно трудоемкий и требует большого количества энергии, что сказывается на температурно-временных параметрах образования муллита. Одним из недостатков описанного приема модифицирования является то, что при введении большого количества щелочей процесс образования муллита затрудняется по причине формирования на базе аниона $[\text{SiO}_4]^{4-}$ индивидуальных кристаллических решеток легкоплавких соединений, которые так же являются одной из основных причин образования пригара на отливках [2]. Гипотетически такой процесс оказывается более реализуемым, так как при прямом синтезе муллита выделяется избыточное количество SiO_2 . В связи с этим применение такого класса модификаторов в составах противопопригарных покрытий оказывается крайне нежелательным.

С другой стороны, может быть реализован иной подход, исключающий необходимость применения минерализаторов и заключающийся в том, что в зону реакции муллитизации доставляются готовые алюминатные комплексы $[\text{AlO}_4]^{5-}$ путем модифицирования материалами, содержащими в своем составе названные структурные единицы.

Анализ кристаллической структуры близких муллиту по химическому составу материалов показывает, что алюминатные комплексы $[\text{AlO}_4]^{5-}$ могут быть найдены в структуре оксида алюминия Al_2O_3 . Сегодня известны две наиболее широко

распространенные фазы Al_2O_3 : корундовая $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинель дефектного типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29]. Кристаллическая решетка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена только октаэдрическими алюминатными комплексами $[\text{AlO}_6]^{9-}$, поэтому такая модификация является довольно стабильной. Трансформация комплексов $[\text{AlO}_6]^{9-}$ в $[\text{AlO}_4]^{5-}$ протекает лишь при наличии химического катализатора и требует мощного энергетического воздействия [29]. Очевидно, что этим обусловлена высокотемпературная (1600–1700 °С) и длительная (4–6 ч) термическая обработка шихтовых составов муллитовых огнеупорных изделий, в которых в качестве модификатора используется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19]. На основании таких данных можно полагать, что применение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве модификатора не даст возможности интенсификации синтеза муллита в противопопригарном покрытии, когда условия, необходимые для образования комплексов $[\text{AlO}_4]^{5-}$, изначально не могут быть созданы.

В отличие от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллическая структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена как алюминатными комплексами октаэдрической координации $[\text{AlO}_6]^{9-}$, так и тетраэдрическими $[\text{AlO}_4]^{5-}$, где катионы алюминия (Al^{3+}) занимают 2/3 и 1/3 из 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических позиций. Такая структура кристаллической решетки определяет более высокую реакционную способность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29–31].

Важно отметить, что интенсификация процесса формирования кристаллической решетки муллита при модифицировании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможна при активном участии комплексов $[\text{AlO}_4]^{5-}$ в процессе синтеза. Это условие может быть реализовано при использовании наноматериалов, в частности нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Известно [110–112], что высокая скорость диффузионного обмена реакций с наноматериалами обусловлена тем, что значительная доля атомов, находящихся на поверхности наночастиц, обладает неполным числом связей, что, безусловно, будет способствовать более интенсивному участию комплексов $[\text{AlO}_4]^{5-}$ в построении кристаллической решетки муллита.

Теоретически необходимость применения нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для интенсификации синтеза муллита в противопопригарном покрытии также вытекает из того, что вследствие огромной суммарной удельной поверхности наноматериала в зоне реакции будет обеспечена максимальная площадь соприкосновения между реагентами, что вызовет объемное протекание реакций в противопопригарном покрытии. Также благодаря малому размеру частиц реакции синтеза с участием наномодификатора (нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) будут характеризоваться короткими диффузионными расстояниями и высокими движущими силами, что приведет к снижению температуры синтеза и увеличению скорости реакции. Например, в работе [32] показано, что образование муллита на поверхности кварца при взаимодействии с нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эффективным размером около 5 нм протекает со скоростью в сотни раз превышающей значения скорости, характерной для реакций с участием грубодисперсных материалов.

Необходимо отметить, что повышенная каталитическая активность и высокая реакционная способность нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ порождают другую проблему – низкую стабильность материала в ультрадисперсном состоянии, что вызывает трудности с его хранением и практическим применением.

Сегодня для решения такой проблемы применяют методы, основанные на использовании слабых агрегатированных наноструктур (наноструктурированных порошков), которые содержат в своем строении структурные наноэлементы и при небольшом внешнем воздействии разлагаются на нанообъекты. Известно [33, 34], что нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть получен пиролитическим разложением одноводного гидроксида алюминия (бемита – AlOOH).

В связи с этим в качестве модификатора противопопригарного покрытия в работе использован наноструктурированный порошок бемита (AlOOH), который получают методом гидротермального окисления промышленных порошков алюминия марки АСД-4, АСД-6 (ТУ 48-5-226-87 [35]), а в качестве базового наполнителя противопопригарных покрытий (мулитообразователя) использован концентрат дистенсиллиманитовый порошкообразный марки КДСП (ТУ У 14-10-017 [27]), который получают путем помола природной руды в пароструйных мельницах. Дисперсионная

среда для приготовления противопригарных покрытий представляла собой водно-спиртовой раствор поливинилацетатной дисперсии.

В результате исследования структурно-реологических свойств покрытий установлены зависимости, описывающие изменение их свойств при увеличении концентрации наноструктурированного бемита:

$$\delta = 0,0203x^3 - 0,1268x^2 + 0,2563x + 0,5762; \quad (1.6)$$

$$h = -0,0031x^3 + 0,0212x^2 - 0,0723x + 0,5312; \quad (1.7)$$

$$\eta = 0,2444x^3 - 1,5369x^2 + 3,1853x + 21,252; \quad (1.8)$$

$$\sigma = -0,162x^2 + 0,894x + 1,9373; \quad (1.9)$$

$$C = -0,0833x^2 + 1,15x + 96,008, \quad (1.10)$$

где δ – толщина красочного слоя, мм;

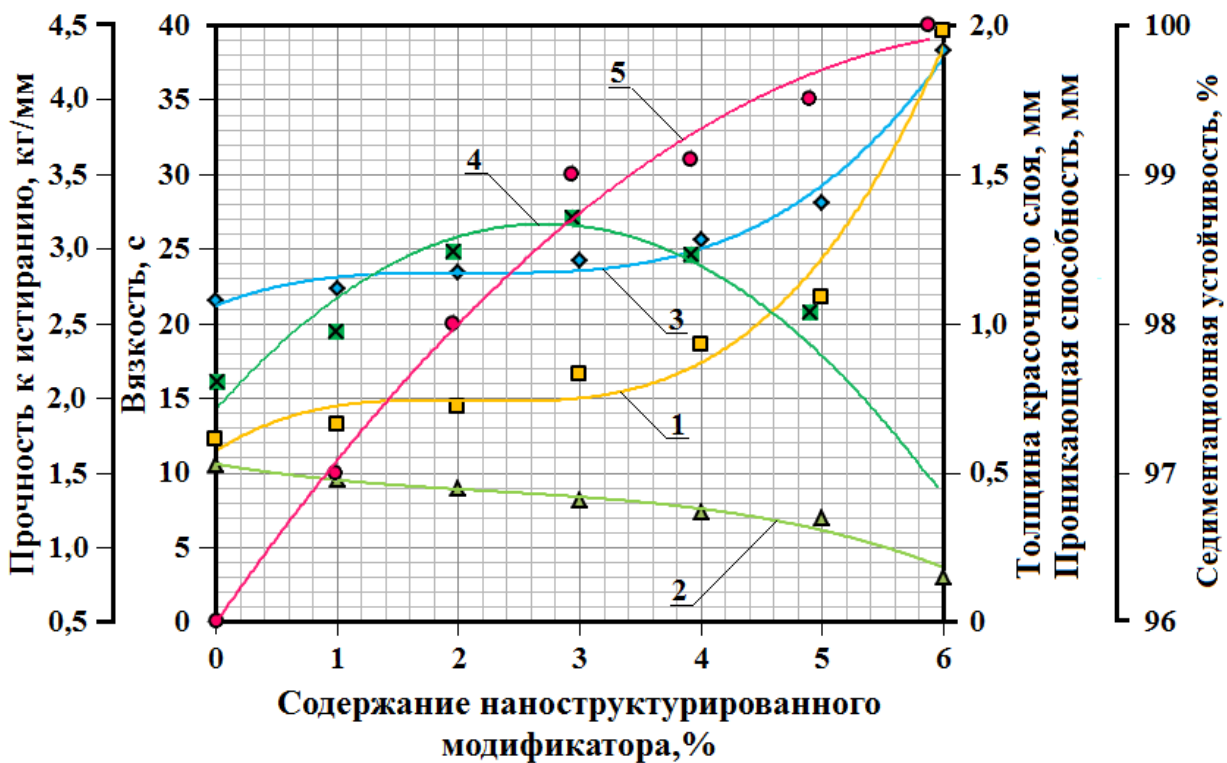
h – проникающая способность, мм;

η – вязкость, с;

ρ – плотность, кг/м³;

x – концентрация наноструктурированного модификатора, %.

Построение кривых (рисунок 1.6), описывающих значения изучаемых показателей, выполнено с использованием пакета Microsoft Excel 2010 путем добавления линий тренда.



1 – толщина красочного слоя; 2 – проникающая способность;

3 – вязкость; 4 – прочность к истиранию; 5 – седиментационная устойчивость

Рисунок 1.4 – Физико-механические свойства противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом

Достоверность аппроксимации оценивали по величине коэффициента детерминации R^2 . Достоверность аппроксимации результатов экспериментов приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Достоверность аппроксимации результатов экспериментов физико-механических свойств покрытия математическими зависимостями (1.6)–(1.10)

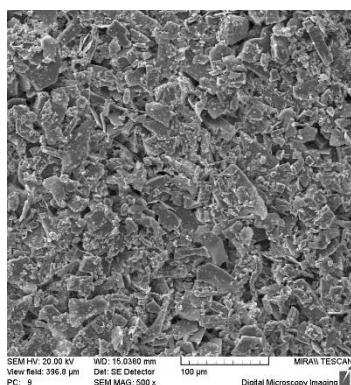
Свойство покрытия	Зависимость	Коэффициент детерминации R ²
Толщина красочного слоя, мм	(1.6)	0,9733
Проникающая способность, мм	(1.7)	0,9855
Вязкость, с	(1.8)	0,9846
Прочность к истиранию, кг/мм	(1.9)	0,9332
Седиментационная устойчивость, %	(1.10)	0,9891

Установлено, что увеличение концентрации наномодификатора ведет к более интенсивному росту вязкости покрытия. 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.

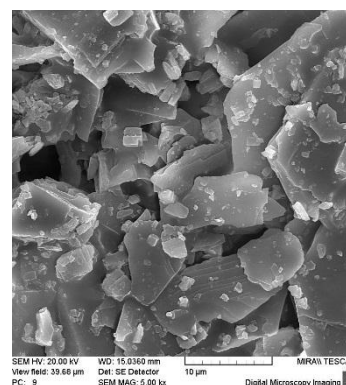
Из рисунка 1.4 видно, что при увеличении концентрации наноструктурированного модификатора более 5 % вязкость покрытия принимает значения, не соответствующие оптимальному диапазону (более 23,85 с), что в свою очередь приводит к увеличению толщины красочного слоя и снижению проникающей способности. Однако при концентрации наноструктурированного бемита в пределах до 5 % толщина красочного слоя и проникающая способность принимают необходимые и достаточные значения: $\delta = 1,21$ мм и $h = 0,31$ мм.

Увеличение вязкости противопопригарного покрытия приводит к повышению его седиментационной устойчивости (кривая 5, рисунок 3.6), что хорошо согласуется с известными данными, когда противопопригарные покрытия большей вязкости имеют более высокую однородность и меньшую склонность к расслоению. При концентрации наноструктурированного бемита 5 % седиментационная устойчивость возрастает до 99 %.

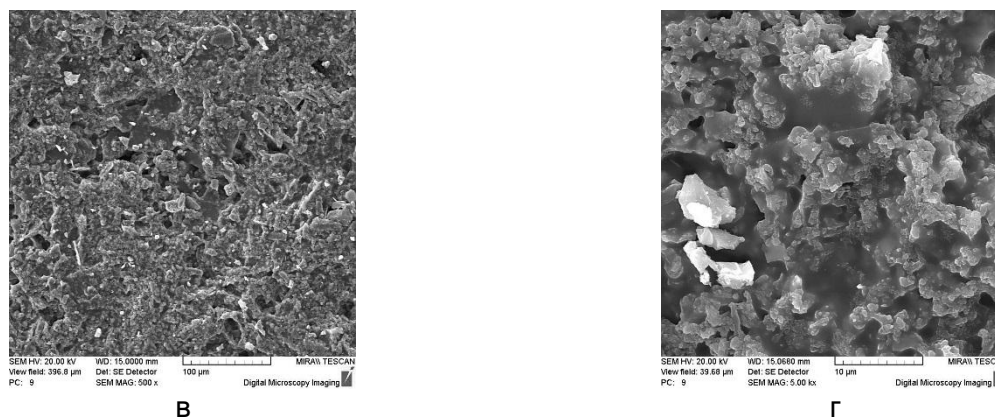
Исследование прочности противопопригарных покрытий показывает (кривая 4, рисунок 1.4), что добавка наноструктурированного модификатора до 3 % увеличивает прочность до 3,2 кг/мм. Дальнейшее увеличение концентрации наноструктурированного бемита снижает прочность покрытий и при концентрации более 5 % приводит ее к падению до недопустимо минимальных значений 0,4 кг/мм. При содержании наномодификатора 3–5 % прочность покрытия составляет 2,9–2,3 кг/мм, что превышает предельно минимальное граничное значение в 1,5 кг/мм. Исследование морфологии противопопригарных покрытий (рисунок 1.6) позволило установить, что изменение прочности связано с качественным преобразованием их микроструктуры.



а



б



а – без модификатора ($\times 500$); б – без модификатора ($\times 5000$);
 в – модифицированное ($\times 500$); г – модифицированное ($\times 5000$)
 Рисунок 1.5 – Микроструктура противопожарных покрытий

Из рисунка 1.5 видно, что модифицированное наноструктурированным бемитом покрытие, обладающее в жидком состоянии высокой однородностью, формирует при отверждении пленки с большим числом адгезионных контактов между наполнителем и связующим. При концентрации наноструктурированного бемита до 5 % происходит его усвоение в полимерной матрице ПВАД, тем самым повышается когезионная прочность манжет связующего. В итоге, модифицированное покрытие обладает более высокими прочностными и трибологическими характеристиками.

Исследование закономерностей формирования высокотемпературных свойств покрытий

Исследование процессов образования муллита, определяющих формирование высокотемпературной прочности противопожарных 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 °С. Прочность противопожарных покрытий определяли по методу, основанному на разрушающем действии струи кварцевого песка, направленной на окрашенную подложку. За меру прочности противопожарного покрытия принимали массу песка, которая была израсходована на истирание покрытия, отнесенную к толщине слоя. С целью определения необходимого и достаточного количества наномодификатора в составе противопожарного покрытия, а также снижения количества опытов было применено математическое планирование полнофакторного эксперимента 2³. При этом переменными факторами были выбраны температура (T), время выдержки противопожарного покрытия в печи (τ) и количество наноструктурированного бемита (C) в составе противопожарного покрытия. Локальная область определения переменных факторов была установлена из нижеследующих априорных соображений. При зафиксированном значении концентрации базового наполнителя (дистен-силлиманита) 45 %, содержание наноструктурированного бемита варьировали 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. 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 затвердевания расплава. Интервалы варьирования переменных факторов и их значения в натуральном масштабе на основном, верхнем и нижних уровнях приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Уровни факторов

Уровни варьирования	Переменные факторы		
	температура T , °C	время t , 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 таблице 1.2. Путем расчета значения критерия Кохрена (G) [36] 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 $G^{табл} = 0,516$ [36].

Поскольку выполняется условие $G^{расч} < G^{табл}$ [36], ряд дисперсий результатов экспериментов по определению прочности противополопригарных покрытий можно считать однородным. В таблице 1.3 приведены средние значения результатов определения прочности противополопригарных покрытий по результатам трех измерений.

Таблица 1.3 – План экспериментов 2^3 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 MicrosoftExel 2010, была установлена зависимость функции отклика Y (прочности противополопригарного покрытия, σ) от переменных факторов X_i (температуры T , времени выдержки t и количества наноструктурированного модификатора C):

$$\sigma = -9,89311 + 0,00904T + 0,10011t + 0,19525C. \quad (1.11)$$

Коэффициент детерминации R^2 составил 0,913, что говорит о достаточно точном описании зависимостью (1.11) характера изменения прочности противополопригарных покрытий.

На основании уравнения (1.11) (с целью более детального изучения влияния наноструктурированного модификатора на прочность противопопригарных покрытий) были построены поверхности отклика (рисунок 1.6) с использованием пакета STATISTICA 7 при содержании наноструктурированного модификатора в противопопригарных покрытиях от 1 до 5 % с интервалом варьирования 0,8. Уравнения поверхностей, характеризующие изменение прочности противопопригарных покрытий при изменении концентрации наноструктурированного модификатора, представлены выражениями:

$$\sigma = -9,6979 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.12)$$

$$\sigma = -9,5417 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.13)$$

$$\sigma = -9,3855 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.14)$$

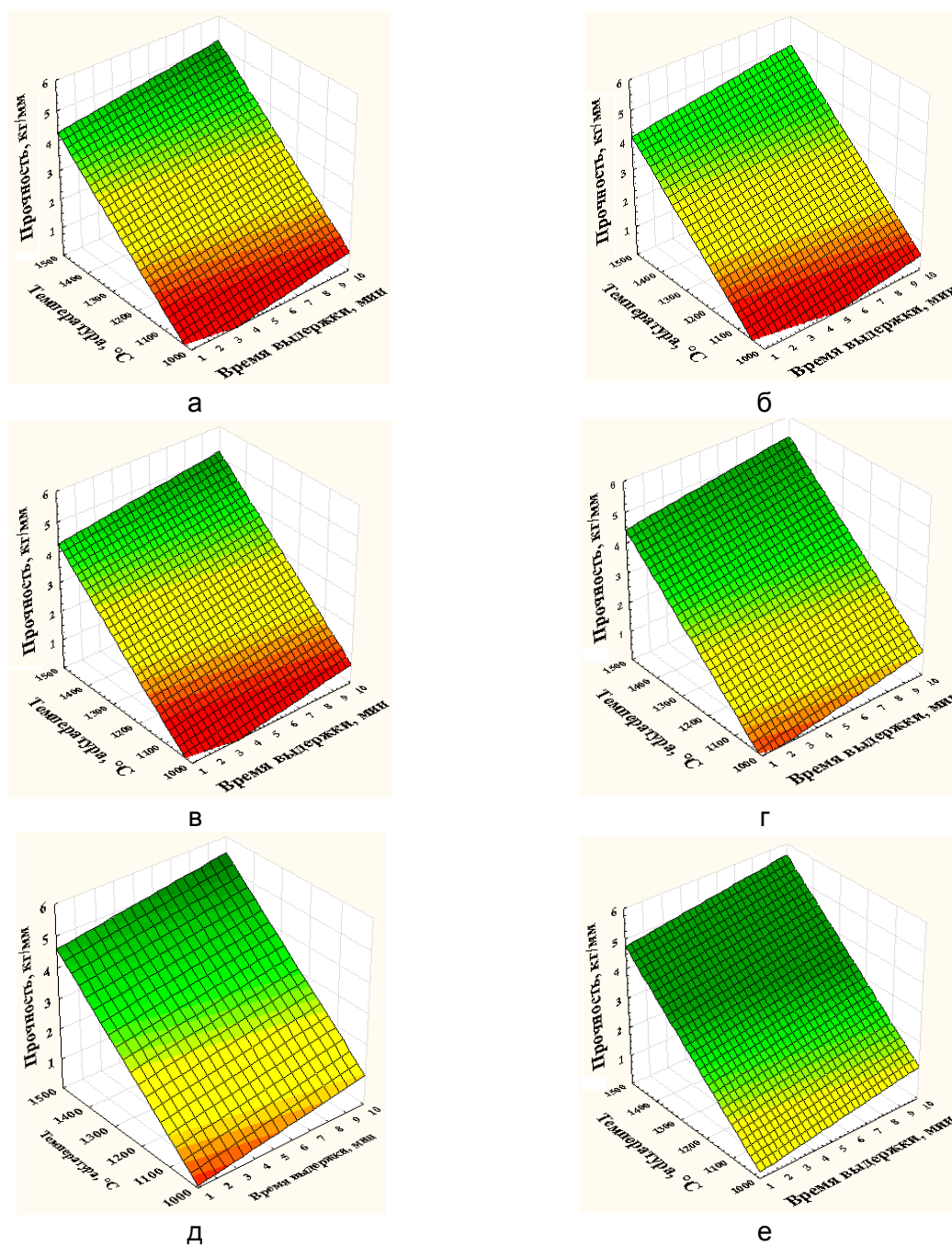
$$\sigma = -9,2293 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.15)$$

$$\sigma = -9,2293 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.16)$$

$$\sigma = -9,0733 + 0,1001 T + 0,009t; \quad (1.17)$$

$$\sigma = -8,9169 + 0,1001 T + 0,009t. \quad (1.18)$$

Анализ уравнений (1.12)–(1.18) показывает, что наноструктурированный модификатор оказывает прямое влияние на высокотемпературную прочность противопопригарных покрытий. Из рисунков 4.6, а–г видно, что в диапазоне концентраций от 1 до 4 % при минимальных температурах и времени взаимодействия возможно разупрочнение покрытий (поверхности отклика пересекают горизонтальную плоскость). В диапазоне концентраций 4–5 % (рисунок 4.6, д–е) прочность противопопригарных покрытий при аналогичных температурах и времени выдержки формируется на необходимом и достаточном уровне (более 0,5 кг/мм) 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 %.



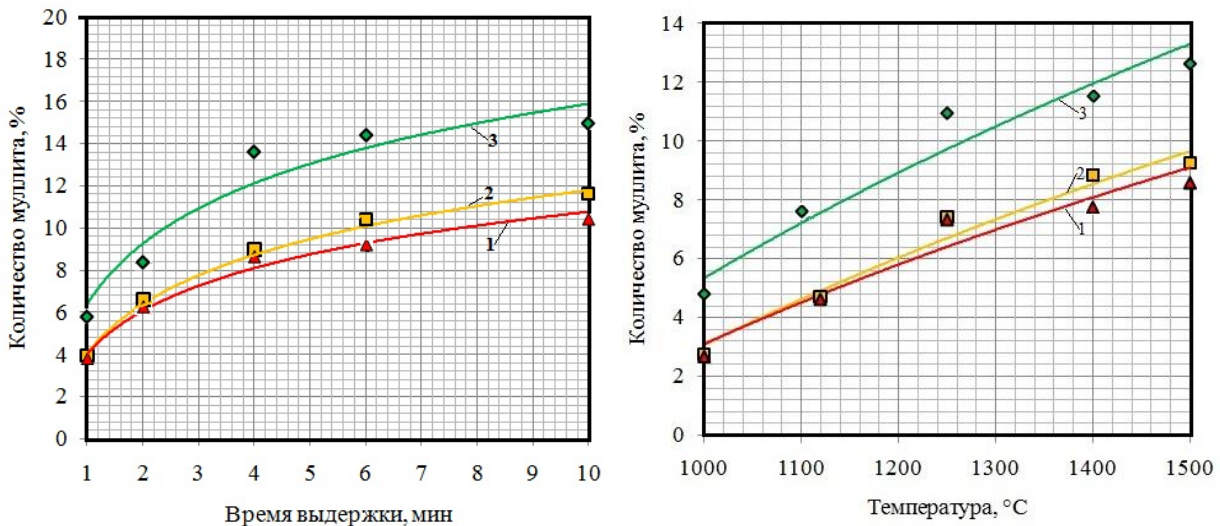
а – 1 % AlOON; б – 1,8 % AlOON; в – 2,6 % AlOON;
 г – 3,4 % AlOON; д – 4,2 % AlOON; е – 5 % AlOON

Рисунок 1.6 – Поверхности отклика, характеризующие изменение высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий, в зависимости от температуры и времени выдержки при различных концентрациях наноструктурированного модификатора

Далее в работе были изучены термокинетические параметры образования муллитовой фазы, определяющей формирование высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий. Исследования выполнены в два этапа. На первом был изучен временной интервал образования муллита. Для этого образцы противопопригарных 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 противопопригарные покрытия без модификатора, а также с добавкой грубодисперсного γ - Al_2O_3 (4,5 %). Количество образующегося муллита фиксировали рентгенофазовым анализом.

По полученным данным были построены кривые, характеризующие динамику образования муллита в зависимости от времени выдержки (рисунок 1.6, а) и температуры (рисунок 1.6, б). Построение кривых выполняли с использованием пакета Microsoft Excel 2010 путем добавления линий тренда и аппроксимации значений логарифмическими уравнениями.



а

б

а – выдержка при 1500 °С; б – нагрев вместе с печью
1 – без модификатора; 2 – с грубодисперсным γ - Al_2O_3 ;
3 – с наноструктурированным AlOOH

Рисунок 1.7 – Термокинетические зависимости образования муллита в противопопригарных покрытиях

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

$$C = 4,1211 \ln(\tau) + 6,4026; \quad (1.19)$$

$$C = 3,3551 \ln(\tau) + 4,0679; \quad (1.20)$$

$$C = 2,9157 \ln(\tau) + 4,0515; \quad (1.21)$$

$$C = 19,615 \ln(T) - 130,14; \quad (1.22)$$

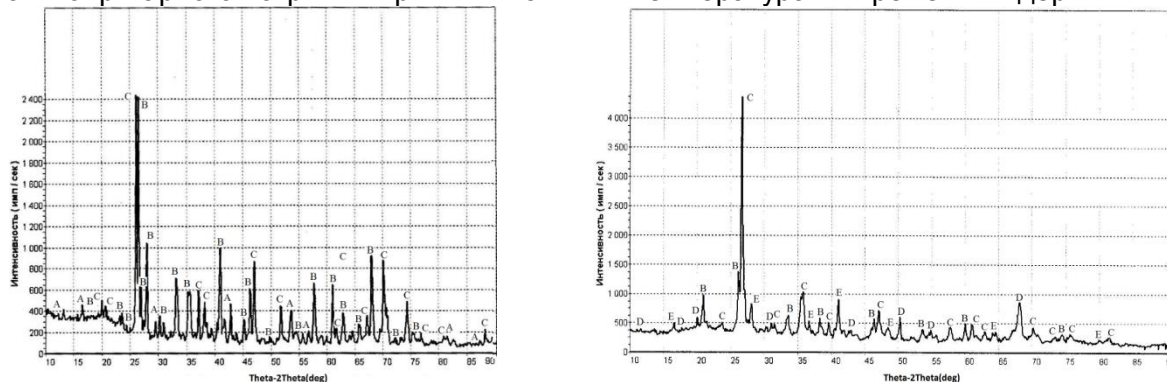
$$C = 16,215 \ln(T) - 108,92; \quad (1.23)$$

$$C = 14,783 \ln(T) - 99,006. \quad (1.24)$$

Коэффициент детерминации R^2 для уравнений (1.19)–(1.24) составил 0,929; 0,996; 0,979; 0,934; 0,963 и 0,932 соответственно.

Анализ рентгенограмм (рисунок 1.8) 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 [24, 25]. Это создает некоторый запас повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий при температурах более 1500 °С. Характер образования муллита в противопопригарных покрытиях с добавкой грубодисперсного γ - Al_2O_3 (кривая 2, рисунок 1.7) аналогичен его характеру образования без модификатора, что говорит об определенных затруднениях первичного и вторичного синтеза. Из рисунков 1.7, а, 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.



а – до нагрева; б – после нагрева до 1500 °С

А – бемит ($AlO(OH)$); В – дистен ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$);
 С – силлиманит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$); D – муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); E – кварц (SiO_2)

Рисунок 1.8 – Рентгенограммы противопопригарных покрытий

Таким образом, результаты исследований показывают, что применение наноструктурированного модификатора, обладающего более высокой каталитической и реакционной способностью, позволяет интенсифицировать первичный и вторичный синтез муллита и тем самым повысить прочность противопопригарного покрытия при высоких температурах.

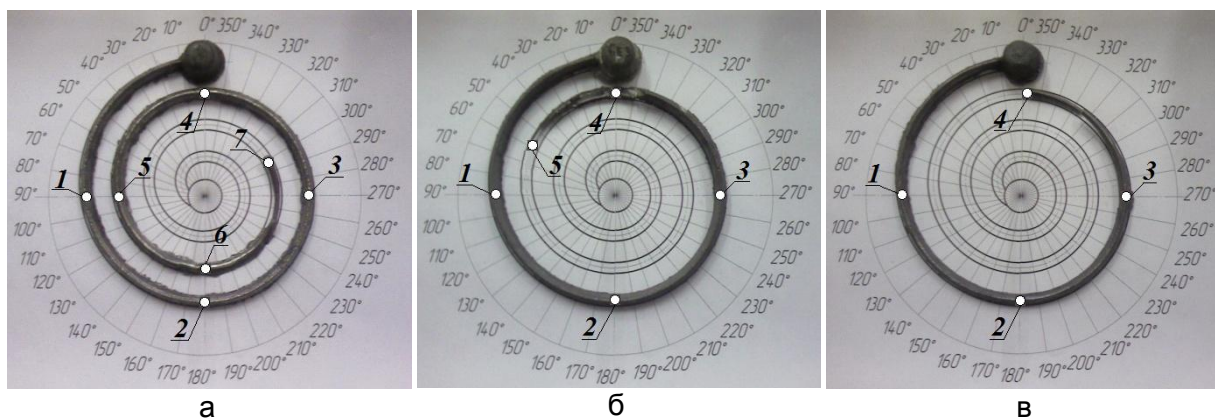
На следующем этапе исследований были выполнены эксперименты, которые позволили изучить условия формирования будущего качества поверхности отливок при использовании противопопригарных покрытий. Исследование влияния противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, на гидродинамические особенности заполнения литейной формы изучали на технологической пробе спиральной формы –спираль Керри(ГОСТ 16438-70[37]). Для выполнения сравнительного анализа параллельно в опыте использовали неокрашенную литейную форму и противопопригарное покрытие без модификатора. Общий вид полуформ низа спирали Керри приведен на рисунке 1.9.



а – противопопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом; б – противопопригарное покрытие без модификатора; в – неокрашенная форма

Рисунок 1.9 – Общий вид полуформ спирали Керри

В результате экспериментов установлено (рисунок 1.10), что применение противопопригарных покрытий оказывает влияние на протекание процесса заполнения литейной формы расплавом.



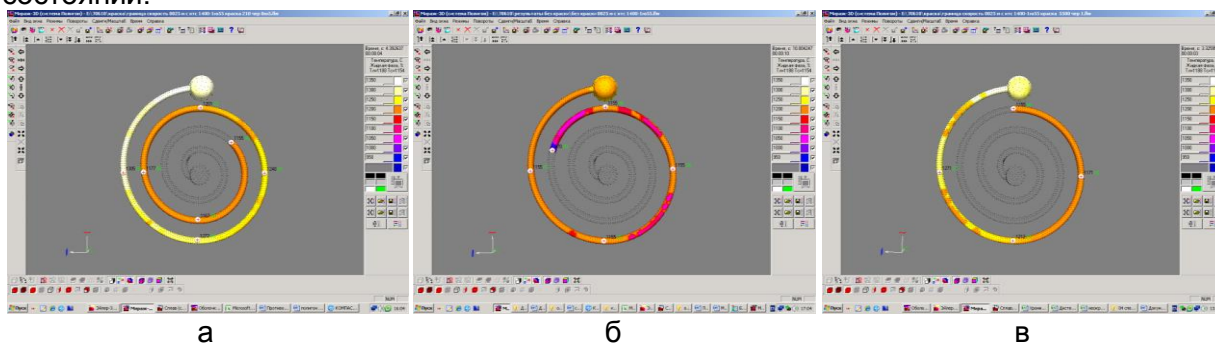
а – противопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом; б – противопригарное покрытие без модификатора; в – неокрашенная форма
1–7 – контрольные точки на спирали Керри
Рисунок 1.10 – Спирали Керри, полученные в эксперименте

Значения показателей пути, пройденного расплавом по спирали Керри, приведены в таблице 1.4. Погрешность измерений не превышала 5 %.

Таблица 1.4 – Результаты экспериментов по заполнению литейной формы

Литейная форма	Угол, пройденный расплавом, град	Длина пути, пройденного расплавом, мм
Окрашено противопригарным покрытием, модифицированным наноструктурированным бемитом	662	851
Окрашено противопригарным покрытием без модификатора	453	661
Не окрашено	356	524

Компьютерное моделирование процессов гидродинамики заполнения технологических проб при начальных и граничных условиях, соответствующих натурному эксперименту (рисунок 1.11), позволило выявить факторы, оказывающие влияние на результат экспериментов. Они заключаются в том, что противопригарные покрытия снижают скорость падения температуры расплава при его движении по спирали, тем самым увеличивается время пребывания расплава в жидкотекучем состоянии.



а – противопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом; б – противопригарное покрытие без модификатора; в – неокрашенная форма
Рисунок 1.11 – Результаты моделирования процессов заполнения

Из таблицы 1.4 видно, что противопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом, позволяет получить спираль на 190 мм (28 %) больше, чем с покрытием без модификатора, и на 327 мм (60 %) больше, чем в неокрашенную форму.

Анализ динамики изменения температуры в неокрашенной форме в контрольных точках спирали номер 1, 2, 3, 4 (рисунок 1.10, в) с координатами 90° ($L = 154$ мм), 180° ($L = 284$ мм), 270° ($L = 797$ мм), 360° ($L = 529$ мм) соответственно показывает (рисунок 1.12), что расплав движется неравномерным пульсирующим потоком.

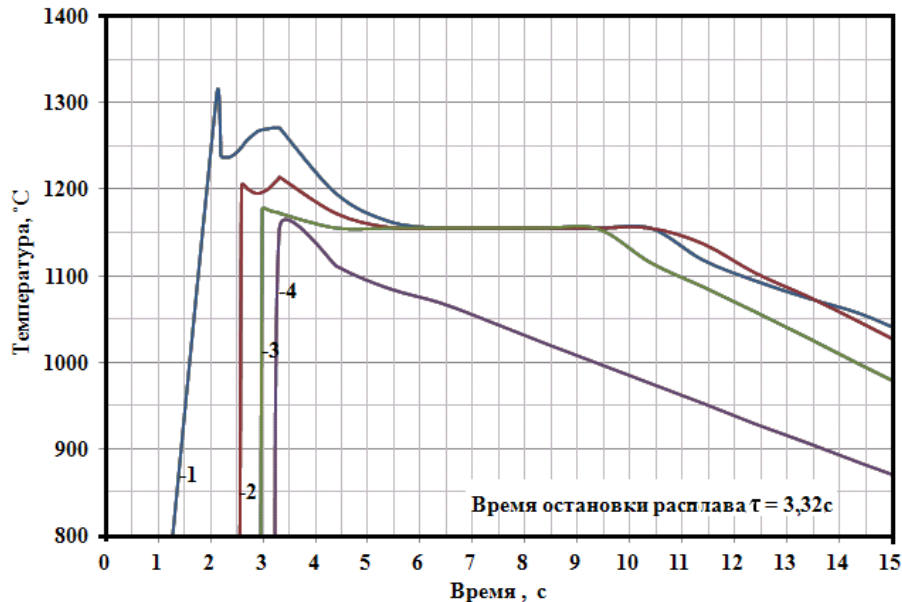


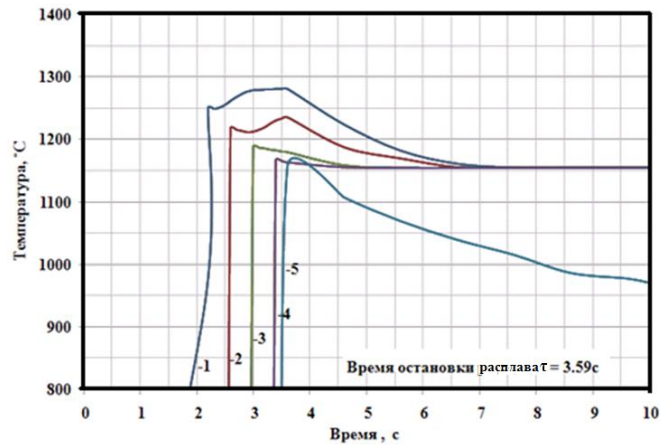
Рисунок 1.12 – Динамика изменения температуры в контрольных точках на спирали Керри в неокрашенной форме

В процессе заполнения до полной остановки расплава ($\tau = 3,32$ с) амплитуда колебаний температуры носит ударный характер – достигает высоких значений в короткие промежутки времени. В контрольной точке 1 наблюдаются два отчетливых пика (кривая 1, рисунок 1.12), характеризующих колебательный характер процесса заполнения. Из рисунка 1.12 видно, что после увеличения температуры, близкой к температуре заливки, практически мгновенно (за 0,2 с) происходит ее падение на 81°C , а затем повышение за 0,69 с на 38°C . Аналогичные колебания температуры наблюдаются и в контрольной точке 2 (кривая 2; рисунок 1.12), однако их амплитуда меньше, чем в первом случае (падение температуры составляет 16°C , рост температуры 25°C).

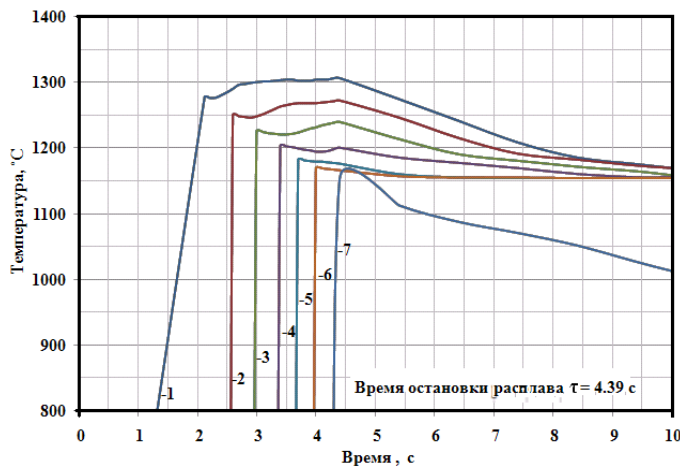
В контрольной точке 3 температура достигает значения $T = 1180^\circ\text{C}$, которая близка к температуре ликвидус расплава ($T_{\text{лик}} = 1188^\circ\text{C}$), и повторных колебаний не наблюдается. Движение расплава продолжается до температуры нулевой жидкотекучести ($T = 1154^\circ\text{C}$) (контрольная точка 4). После его остановки пульсации температуры отсутствуют и она монотонно убывает. Исходя из вышеизложенного, механизм заполнения неокрашенной формы спирали Керри можно представить следующим образом. Во временной промежуток от 0 до 2,1 с перегретый поток расплава, поступая из литниковой системы, под действием гидростатического напора стремительно перемещается вперед на некоторую максимальную длину. Головная часть потока, соприкасаясь с холодными стенками формы, интенсивно охлаждается. При этом в пристеночном слое в некоторый промежуток времени начинается образование тонких пленок металла на мениске, которые ломаются движущимся потоком и захватываются им. В промежуток времени от 2,1 до 2,3 с происходит скачкообразное падение температуры, связанное с повышением вязкости расплава, снижением скорости потока и интенсификации кристаллизации на самом мениске.

Такое резкое замедление потока приводит к быстрому нарастанию напора и эффекту гидравлического удара. В результате чего происходит повторный скачок температуры в период от 2,3 с до 2,98 с. Возникшая при торможении потока корочка твердого металла разламывается вновь ускоряющимся потоком, поступающим из литниковой системы. В промежуток времени от 2,98 до 3,2 с скорость потока существенно замедляется и при достижении необходимого количества твердой фазы на мениске поток полностью останавливается.

В результате моделирования установлено, что противопопригарные покрытия изменяют характер движения расплава. Время его пребывания в жидкотекучем состоянии увеличивается на 0,39 с (в 1,1 раза) при использовании немодифицированного противопопригарного покрытия и на 1,19 с (в 1,3 раза) для противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, что позволяет получить лучшие результаты по заполняемости литейной формы. Характерные пики пульсации температуры сглаживаются и нивелируются во времени. При использовании немодифицированного противопопригарного покрытия колебания температуры более отчетливо просматриваются (рисунок 1.13, а), чем при использовании противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом (рисунок 1.13, б).



а



б

а – немодифицированное противопопригарное покрытие; б – противопопригарное покрытие, модифицированное наноструктурированным бемитом

1–7 – контрольные точки на спирали Керри

Рисунок 1.13 – Динамика изменения температуры в контрольных точках на спирали Керри в форме, окрашенной противопопригарными покрытиями

При этом необходимо отметить, что разрушающее действие гидравлического удара сводится к минимуму при использовании немодифицированного противопригарного покрытия и практически отсутствует при использовании противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом. Изменения скорости падения температуры расплава обусловлены тем, что противопригарные покрытия создают в контактной зоне «расплав–литейная форма» определенное термическое сопротивление тепловому потоку, которое характеризуется эффективным коэффициентом теплопередачи $\beta_{кр}$ [38, 39]. Для противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, термическое сопротивление выше, чем у немодифицированного. В результате компьютерного моделирования методом подбора входных параметров установлено, что для немодифицированного противопригарного покрытия коэффициент $\beta_{кр}$ составил 318 Вт/(м²·К), а для противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, –187 Вт/(м²·К). Выполненные исследования показали, что модифицирование покрытий наноструктурированным бемитом позволяет существенно увеличить формозаполняемость, что, согласно известным данным [40], значительно снижает вероятность образования таких поверхностных дефектов отливок, как недоливы, неслитины и спаи, и в дополнение позволяет использовать такое покрытие при изготовлении тонкостенных отливок с высокими ребрами.

Заключение.

В результате выполненных исследований показано, что повышение качества поверхности отливок из железоуглеродистых сплавов возможно за счет использования высокоэффективных противопригарных покрытий, модифицированных наноструктурированным материалом. Так же выполненный анализ процессов, происходящих в контактной зоне «расплав–литейная форма», позволил установить основные причины образования дефектов поверхности отливок из железоуглеродистых сплавов и определить пути их устранения за счет создания на поверхности литейной формы высокопрочного эрозионностойкого защитного слоя противопригарного покрытия, изолирующего ее открытые капилляры и предотвращающего фильтрацию в них расплава. При этом установлено, что противопригарное покрытие должно обладать высокой термостойкостью, которая может быть обеспечена искусственным синтезом в период контактного взаимодействия расплава и литейной формы муллитоподобных минералов.

Установлены закономерности формирования при высоких температурах прочности противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом, связанные с тем, что при оптимальном содержании наноструктурированного бемита (4–5 %) в диапазоне температур 1000–1500 °С увеличивается в 1,4 раза скорость образования муллитовой фазы, а ее количество в противопригарном покрытии возрастает более чем в 2 раза, что, в конечном итоге, приводит к интенсификации образования термо- и эрозионностойкого противопригарного покрытия в зоне контакта «расплав – литейная форма».

Установлено, что образующаяся в диапазоне температур от 1000–1500 °С муллитовая фаза, обладающая низкой теплопроводностью, создает в полости литейной формы возможность сохранения температуры заливаемого расплава, что увеличивает формозаполняемость на 28 % по сравнению с противопригарным покрытием без модификатора и более чем на 60 %, чем в неокрашенную форму, что в итоге позволяет использовать такое покрытие при изготовлении тонкостенных отливок с высоким ребрами.

Список литературы.

1. Nwaogu, U.C., Foundry Coating Technology: A Review / U.C.Nwaogu, N.S. Tiedje, // Materials Sciences and Application, 2011, v. 2. - P. 1143-1160.
2. Оболенцев, Ф.Д. Качество литых поверхностей / Ф.Д.Оболенцев. –М.: Машгиз, 1961. – 183 с.

3. Сварика, А.А. Покрытия литейных форм / А.А.Сварика. –М.: Машиностроение, 1977.– 216 с.
4. Куманин, И.Б. Вопросы теории литейных процессов / И.Б.Куманин – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
5. Дорошенко, С.П. Взаимодействие песчаной формы с отливкой / С.П.Дорошенко – Киев: УМК ВО, 1991. – 63с.
6. Васин, Ю.П. Окислительные смеси в конвейерном производстве стального литья / Ю.П.Васин, З.Я.Иткис. – Челябинск: Южно-Уральск. кн. изд-во, 1973. – 154 с.
7. Петриченко, А.М. Термостойкость литейных форм /А.М.Петриченко, А.А.Померанец, В.В.Парфенова.– М.: Машиностроение, 1982. – 232с.
8. Цибрик, А.Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма / А.Н.Цибрик. –Киев: Наукова думка, 1977. – 211 с.
9. Рыжков, И.В. О природе пригара и мерах его предупреждения /И.В.Рыжков, Б.А. Носков // Труды ХПИ. – Харьков, 1961. – № 21. – С 12–18.
10. Васин, Ю.П. Термодинамический анализ химических реакций в литейной форме /Ю.П.Васин, П.В.Черногоров // Литейное производство.–1960.–№4.–С. 21–25.
11. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней: а.с. SU 1044407 А–1983, А.М. Милов, Д.М. Кукуй, Е.И.Бельский, И.М.Распонин, А.В.Нечаев, В.С.Макаренко, В.С.Прикота, М.М.Петухов, П.П.Ковалев, М.В.Жельнис, А.П.Костюченко, И.И.Аудицкас.
12. Состав для получения противопригарного покрытия на литейных формах и стержнях: а.с. SU 1215831 А.–1986, Н.Н.Варава, Л.А.Большаков, Ю.Д.Кузьмин, В.С.Алексеев, Л.Г.Грибов.
13. Васильев, В.А. Физико-химические основы литейного производства / В.А.Васильев.– М.: Изд-во МГТУ, 1994. –320 с.
14. Годовиков, А.А. Минералогия /А. А. Годовиков.–М.:Недра, 1975. – 520 с.
15. Бобкова, Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н.М.Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 304 с.
16. Грошева, В.М.Синтетический муллит и материалы на его основе / В.М.Грошева, Д.М. Карпинос, В.М.Панасевич/ – Харьков: Техника, 1971 – 56 с.
17. Синтез минералов: в 2 т. / редкол. Ю.М.Путилин [и др.]– М.: Недра 1987. – 256 с.
18. Егорова, Е.Ю. Алюмосиликатные керамические материалы на основе природного сырья Сибирского региона; автореф. дис. ... кан. техн. наук:05.17.11/Е.Ю.Егорова:Томск. политех. ун-т.–Томск, 2007. – 20с.
19. Белогурова, О.А.Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах /О.А.Белогурова, Н.Н.Гришин // Огнеупоры и техническая керамика – 2010. – №7–8. – С.48–55.
20. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья /Ваканова Т.В.[и др.]// Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №7–8. – С.74–80.
21. Абдрахимова, Е.С. К вопросу о муллите /Е.С.Абдрахимова, В.З.Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. –С. 40–45.
22. Sundaresan, S. Mullitization of diphasic aluminosilicate gels /S.Sundaresan, I.Aksay // J. Am. Soc. – 1991. – V. 74. – P. 2388–2392.
23. Tkalcec, E. Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components /E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass / Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – P. 1465–1475.
24. Исследование изменений в дистен-силлиманитовом концентрате при нагреве /С.А. Жихаревич [и др.] // Огнеупоры. – 1966. – № 10. – С. 40–46.

25. 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.
26. Кащеев, И.Д. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание /И.Д. Кащеев /– М: Теплотехник, 2004. – 352 с.
27. Концентрат дистен-силлиманитовый порошкообразный. Технические условия: ТУ У 14-10-017
28. Kochetova, A. Mullitization and sintering of kyanite-sillimanite concentrate and the properties of the refractories produced from the material /A.Kochetova, N.Pitak, S.Baranova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2000. V. 19. – P. 446–450.
29. Зацепин, Д.А. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3 /Д.А.Зацепин, В.М. Черкашенко, Э.З.Курмаев // Физика твердого тела, том 46. – 2004. – № 11. – С. 2064–2068.
30. Афанасов, И.М. Высокотемпературные керамические волокна. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»/И.М.Афанасов, Б.И.Лазорьяк. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 51 с.
31. Rozita, Y. An investigation of commercial gamma- Al_2O_3 nanoparticles / Y.Rozita, R.Brydson, A. Scott // Journal of Physics: Conference Series 241. – 2010. – P. 1–5.
32. Фазаобразование в кремнийкислородной наноразмерной пленке на поверхности оксида алюминия /В.В.Гусаров[и др.] // Письма ЖТФ, том 24, 1998. – №1. – С. 7–8.
33. Шефер, К.И. Анализ дефектов в структурах гидроксидов и оксидов алюминия на основе рентгенографических данных: автореф. дис. ... кан. хим. наук: 02.00.04/ К.И.Шефер; Учр. Рос. акад. наук Инст. катализа им Г.К. Борескова СО РАН.– Новосибирск, 2008. – 19с.
34. Кулько, Е.В. Физико-химические свойства оксида алюминия, получаемого на основе продукта центробежно-термической активации гидраргиллита, и катализаторы глубокого гидрообессеривания дизельных топлив: автореф. дис. ... кан. техн. наук: 02.00.15 /Е.В.Кулько; Учр. Рос. акад. наук Инст. катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2008. – 22 с.
35. Порошок алюминиевый. Технические условия: ТУ 48-5-226-87.
36. Новик, Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф.С. Новик, Я.Б. Асов. – М.: Машиностроение, 1980. – 304 с.
37. Формы песчаная и металлическая для получения проб жидкотекучести металлов: ГОСТ 16438-70. Введ. 01.01.72 – М: ИПК издательство стандартов, 1999. – 42 с.
38. Вейник, А.И. Испытание кокильных красок на теплопроводность / А.И. Вейник. – М.: Машгиз, 1956. – 231 с.
39. Вейник, А.И. Расчет отливки / А.И. Вейник. – М.: Машиностроение, 1964. – 403 с.
40. Винокуров, В.К. Механизм движения жидкого металла в литейных формах тонкостенных отливок / В.К. Винокуров // Металлургия: Респ. межвед. сб. науч. тр. – Минск: Высш.шк., 1972. – Вып. 2. – С. 39–40.