European Commission
TEMPUS

The influence of the nanostructured modifier quantity on high-strength antipenetration coatings is analyzed and optimum range of its concentration (4,5%) is set.

Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, БНТУ

Научный руководитель д-р техн. наук, проф. Д. М. КУКУЙ, БНТУ

УДК 621.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОЧНОСТИ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Известно, что использование противопригарных покрытий одно из самых эффективных средств предупреждения пригара – самого распространенного поверхностного дефекта литых изделий [1, 2]. В настоящее время 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 первопричин образования дефектов поверхности. Поэтому задача повышения высокотемпературной прочности про-

отивопригарных покрытий не только актуальна, но требует конкретных решений.

В связи с этим в настоящей работе для исследования возможности повышения высокотемпературной прочности противопригарных покрытий было изучено влияние ультрадисперсных (наноструктурированных) материалов на прочностные свойства противопригарных покрытий. В качестве базового наполнителя противопригарных покрытий использовали безводный алюмосиликат – дистен-силлиманит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), наиболее часто применяемый в составах противопригарных покрытий при изготовлении стальных отливок, в качестве модификатора противопригарных покрытий – наноструктурированный порошок бемита ($AlOON$).

С целью выявления зависимости высокотемпературной прочности противопригарных покрытий от факторов, определяющих ее формирование, а также для снижения количества экспериментов было выполнено математическое планирование полнофакторного эксперимента 2^3 . При этом переменными факторами были выбраны температура (T), время выдержки противопригарного покрытия в печи (τ) и количество наноструктурированного модификатора (бемита ($AlOON$)) (C) в составе противопригарного покрытия. Локальная область определения переменных факторов была установлена из следующих априорных соображений. Концентрация твердофазной основы (наполнителя и модификатора) должна находиться в диапазоне оптимальной концентрации (40–50%), когда при заданном содержании связующего можно получить необходимые значения реологических

свойств (плотность, вязкость, седиментационная устойчивость, кроющая способность и др.), определяющих полученную суспензию как противопопригарное покрытие. При зафиксированном значении концентрации базового наполнителя (дистенсиллиманита) 45% содержание наноструктурированного бемита варьировали от 1–5% (при увеличении содержания бемита более 5% фиксировался резкий рост вязкости и искажение физико-механических свойств суспензий). Диапазон изменения температуры выбран 1000–1500 °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 кристаллизации расплава. Интервалы варьирования переменных факторов и их значения в натуральном масштабе на основном, верхнем и нижних уровнях приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Уровни факторов

Уровень варьирования	Переменные факторы		
	температура T , °С	время τ , с	количество модификатора C , %
Основной	1250	4,5	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. В соответствии с выбранным планом было выполнено восемь опытов. Измерение прочности противопопригарных покрытий проводили на трех пластинах для каждого состава. Путем расчета значения критерия Кохрена (G) [3] была проверена однородность ряда построчных дис-

Т а б л и ц а 2. 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

персий результатов опытов. Расчетное значение составило $G^{\text{расч}} = 0,126$. Табличное значение критерия, найденное исходя из выбранного доверительного интервала $\alpha = 0,05$, числа степеней свободы $f = 2$ и числа опытов 8, равно $G^{\text{табл}} = 0,516$ [3].

Поскольку выполняется условие $G^{\text{расч}} < G^{\text{табл}}$ [3], ряд дисперсий результатов экспериментов по определению прочности противопопригарных покрытий можно считать однородным. В табл. 2 приведены средние значения результатов определения прочности противопопригарных покрытий по данным трех измерений.

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

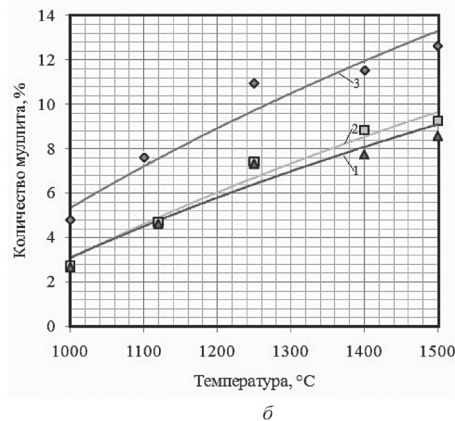
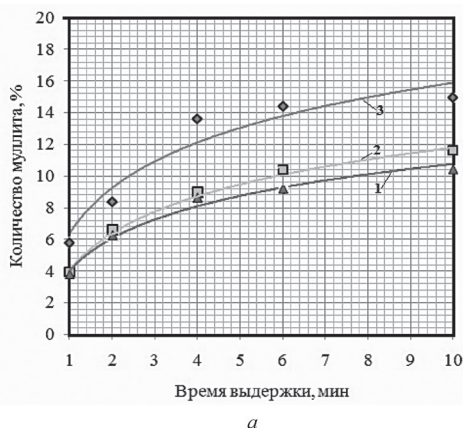
$$\sigma = -9,89311 + 0,00904T + 0,10011\tau + 0,19525C, \quad (1)$$

где σ – прочность красочного слоя, кг/мм; T – температура, °С; τ – время выдержки, с; C – концентрация наноструктурированного модификатора, %.

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

Детальный анализ уравнения (1), выполненный при содержании наноструктурированного модификатора в противопопригарных покрытиях от 1 до 5% с интервалом варьирования 0,8, позволил установить, что в диапазоне концентраций 1–4% при минимальных температурах и времени взаимодействия возможно разупрочнение покрытий, но при концентрации наномодификатора 4 – 5% прочность противопопригарных покрытий при аналогичных температурах и времени выдержки формируется на необходимом и достаточном уровне (более 0,5 кг/мм [4]) и продолжает расти с увеличением температуры и времени выдержки до максимальных значений (5,49 – 5,65 кг/мм).

Рентгенофазовым анализом установлено, что прочность противопопригарных покрытий зависит от количества образующегося в период контактного взаимодействия расплава и литейной формы минерала муллита. В связи с этим далее были изучены термокинетические параметры образования муллитовой фазы. 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



Термокинетические зависимости образования муллита в противопопригарных покрытиях: 1 – без модификатора; 2 – с грубодисперсным Al_2O_3 ; 3 – с наноструктурированным $AlOOH$; а – выдержка при 1500; б – нагрев вместе с печью

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 в экспериментах использовали противопопригарные покрытия без модификатора, а также с добавкой грубодисперсного Al_2O_3 (4,5%).

По полученным данным были построены кривые, характеризующие динамику образования муллита в зависимости от времени выдержки (см. рисунок, а) и температуры (см. рисунок, б). Построение кривых выполняли с использованием пакета Microsoft Excel 2010 путем добавления линий тренда и аппроксимации значений логарифмическими уравнениями. Достоверность аппроксимации оценивали по величине коэффициента детерминации R^2 . Уравнения, описывающие количество образующегося муллита в противопопригарных покрытиях в зависимости от времени выдержки и температуры, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Зависимости, характеризующие термокинетические параметры образования муллита в противопопригарных покрытиях

Уравнение	Коэффициент детерминации
$C = 4,1211 \ln(\tau) + 6,4026$	0,929
$C = 3,3551 \ln(\tau) + 4,0679$	0,996
$C = 2,9157 \ln(\tau) + 4,0515$	0,979
$C = 19,615 \ln(T) - 130,14$	0,934
$C = 16,215 \ln(T) - 108,92$	0,963
$C = 14,783 \ln(T) + 99,006$	0,932

Примечание. C – количество образующегося муллита, %; τ – время выдержки, с; T – температура, °С.

Рентгенофазовый анализ показал, что образование муллита возможно 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 (можно полагать, что муллитизация силлиманита происходит при более высоких температурах, что в некоторой степени создает запас повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий при температурах более 1500 °С). Характер образования муллита в противопопригарных покрытиях с добавкой грубодисперсного Al_2O_3 (см. рисунок, кривая 1) аналогичен характеру образования без модификатора, что говорит об определенных затруднениях первичного и вторичного синтеза. Из рисунка (кривая 3) видно, что наноструктурированный модификатор не только увеличивает суммарный выход муллита на 5%, что возможно при активном вторичном синтезе, но также увеличивает скорость его образования, интенсифицируя первичный синтез за счет повышения глиноземистого модуля. Необходимо отметить, что процесс вторичного синтеза муллита является довольно актуальным по нескольким причинам. Первая заключается в том, что стеклофаза, выделившаяся в результате первичного синтеза, находится в высокоактивном химическом состоянии, способном к более интенсивному взаимодействию с оксидами расплава, что служит одной из причин образования пригара на поверхности отливки. С другой стороны, связывание стеклофазы оксидом алюминия увеличивает суммарную долю образующегося муллита и способствует упрочнению противопопригарного покрытия при минимальных температурах и времени выдержки.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование противопопригарных покрытий наноструктурированным бемитом увеличивает высокотемпературную прочность проти-

вопригарных покрытий до 5,49 – 5,65 кг/мм. Выявлена закономерность, описывающая взаимосвязь переменных факторов (температуры, времени и концентрации наноструктурированного модификатора) с высокотемпературной прочностью противопопригарных покрытий.

Проанализировано влияние количества наноструктурированного модификатора на высокотем-

пературную прочность противопопригарных покрытий и установлен оптимальный диапазон его концентрации (4–5%).

Изучены температурно-кинетические параметры образования муллита в противопопригарных покрытиях. Установлено, что наноструктурированный модификатор интенсифицирует первичный и вторичный синтез муллита.

Литература

1. Пригар на отливках / И. В. Валисовский. М.: Машиностроение, 1983.
2. Покрытия литейных форм / А. А. Сварика. М.: Машиностроение, 1977.
3. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф. С. Новик, Я. Б. Асов. М.: Машиностроение, 1980.
4. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справ. / С. С. Жуковский, Г. А. Анисович, Н. И. Давыдов и др. М.: Машиностроение, 1993.