



For the first time ways of increase of high-temperature durability of nonstick covering due to disclosing of possibilities of the basic component – a fire-resistant filler are offered.

Д. М. КУКУЙ, Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, М. А. БЕЙНЕР, БНТУ, Л. В. СУДНИК, ГНПО ИПМ НАН Беларуси
УДК 621.74

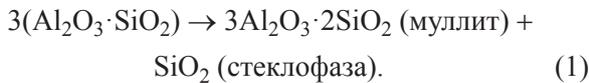
ПОВЫШЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОЧНОСТИ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

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.

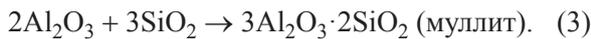
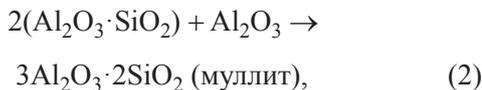
В связи с этим задача повышения высокотемпературной прочности противопригарных покры-

тий является весьма актуальной и требует конкретных решений. Нами впервые предложены пути повышения высокотемпературной прочности противопригарного покрытия за счет раскрытия возможностей основного компонента – огнеупорного наполнителя. В этом случае высокие температуры взаимодействия в контактной зоне расплав – литейная форма являются не разрушающим фактором, а выступают в роли необходимых физических факторов, катализирующих процессы формирования прочности противопригарного покрытия при высоких температурах. Реализация таких процессов возможна при использовании в противопригарных покрытиях наполнителей из класса естественных муллитобразователей (алюмосиликатов). Минерал муллит достаточно широко известен в современной технике, так как обладает рядом уникальных физико-механических свойств при высоких температурах, которые обусловлены в первую очередь тем, что в процессе синтеза минерал способен формировать армирующий каркас в виде нитевидных кристаллов, сообщающий базовой матрице изделия дополнительную механическую прочность [3, 4]. Учитывая, что природных месторождений муллита не разведано, его получают синтетическим путем. Анализ известных способов синтеза муллита (кристаллизация из расплава, кристаллизация из газовой фазы, метод пламенного распыления, метод совместного осаждения гелей и др.) показывает, что наиболее вероятно реализуемым в условиях работы противопригарных покрытий является метод твердофазного синтеза [3, 5–7]. В данном случае образование муллита (как было отмечено выше) возможно из естественного алюмосиликатного муллитобразователя. Этот

процесс может быть описан химической реакцией [7], для протекания которой необходимо соблюдение ряда необходимых, в первую очередь температурно-кинетических условий:



Кроме того, известно, что интенсификация процесса синтеза муллита возможна в результате использования различных добавок-модификаторов, таких, как соли щелочных и щелочноземельных металлов, фториды металлов и др. Наиболее эффективным средством интенсификации этого процесса служит оксид алюминия, который может увеличить суммарный выход муллита за счет повышения глиноземистого модуля и позволяет связать высвобождаемую в результате первичного синтеза муллита стеклофазу во вторичный муллит [3]:



Как показывают результаты работ [8–11], основным фактором интенсификации реакций (2), (3) является химическая активность оксида алюминия, определяемая показателем свободной энергии, напрямую связанным с гранулометрическим составом материала.

В связи с этим в настоящей работе с целью исследования возможности повышения высокотемпературной прочности противопопригарных покры-

тий было изучено влияние ультрадисперсных (наноструктурированных) материалов на прочностные свойства противопопригарных покрытий, в которых основным наполнителем является безводный алюмосиликат – дистен-силлиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), наиболее часто применяемый в составах противопопригарных покрытий при изготовлении стальных отливок. В качестве модификатора-катализатора процесса муллитообразования противопопригарных покрытий использован наноструктурированный порошок-бемит (AlOOH). Применение AlOOH обусловлено тем, что при нагревании до 285°C (рис. 1, а) материал диспергируется за счет удаления химически связанной воды с образованием шпинели дефектного типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, размеры частиц которой сопоставимы с длиной единичного волокна бемита 50–100 нм (рис. 1, б).

Оценка энергетического состояния нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выполненная путем сравнения его рентгенограммы*** (рис. 2, а) с рентгенограммой (рис. 2, б) грубодисперсного (30–50 мкм) оксида алюминия марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75), показывает, что поверхностная активность наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при физико-химических взаимодействиях на порядки выше, чем у частиц оксида алюминия марки ЧДА, что, безусловно, должно способствовать интенсификации процесса твердофазного синтеза муллита в противопопригарном покрытии. Сравнение характеристических пиков на рентгенограммах при углах отражения от 30 до 40° показывает, что степень кристалличности у грубодисперсного оксида алюминия достаточно высокая (интенсивность пи-

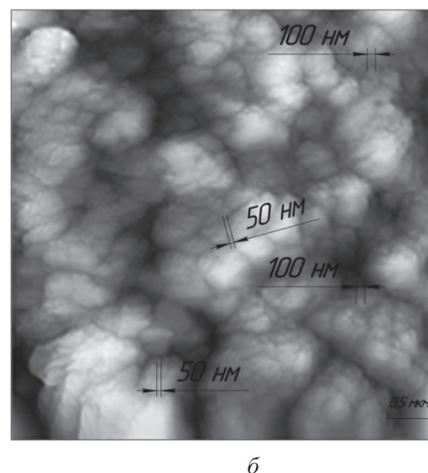
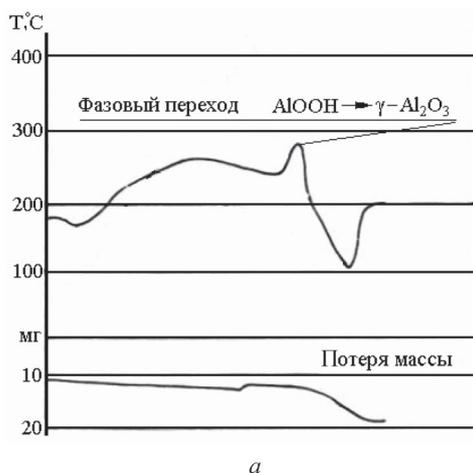


Рис. 1. Результаты микроструктурных исследований наноструктурированного бемита (AlOOH): а – дериватограмма наноструктурированного бемита (AlOOH)*; б – топография поверхности наноструктурированного бемита (AlOOH)**

* Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе системы Паулик-Эрден со скоростью нагрева образца $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ и максимальной температурой нагрева 1500°C .

** Атомно-силовая микроскопия выполнена на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе «NT-206».

*** Рентгеноструктурный анализ выполнен при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с регистрацией $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $1,5405 \text{ \AA}$.

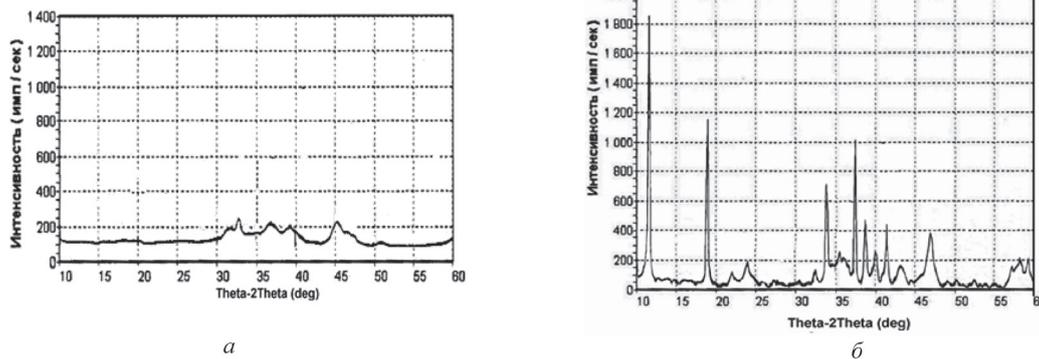


Рис. 2. Рентгенограммы оксида алюминия: а – нано γ - Al_2O_3 ; б – Al_2O_3 марки ЧДА

ков колеблется от 550 до 1100 ед.), а ширина пиков составляет 3–4 мм. В то же время кристаллическая решетка наноструктурированного γ - Al_2O_3 сильно аморфизирована (интенсивность аналогичных пиков колеблется от 275 до 250 ед.). Ширина пиков существенно больше (7–10 мм), что свидетельствует о большем количестве микроискажений в кристаллической структуре материала и увеличении запаса свободной энергии.

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 максимальной температурой нагрева 1600 °С. 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 [12].

С целью выявления зависимости высокотемпературной прочности противопопригарных 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 противопопригарного покрытия в печи (τ) и количество наноструктурированного модификатора (бемита (AlOOH)) (C) в составе противопопригарного покрытия. Локальная область определения переменных факторов была установлена из нижеследующих 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 до 5% (при увеличении содержания бемита более 5% фиксировался резкий рост вязкости и резкое ухудшение 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.

План экспериментов в кодовом и натуральном масштабах приведен в табл. 2. Путем расчета значения критерия Кохрена (G) [13] была проверена однородность ряда построчных дисперсий 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 $G^{\text{табл}} = 0,516$ [13].

Таблица 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

Поскольку выполняется условие $G_{расч} < G_{табл}$ [13], ряд дисперсий результатов экспериментов по определению прочности противопригарных покрытий можно считать однородным. В табл. 2 приведены средние значения результатов определения прочности противопригарных покрытий по данным трех измерений.

Т а б л и ц а 2. План экспериментов 2³ в кодовом и натуральном масштабах и результаты экспериментов

Номер опыта	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Функция отклика
	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 (температура T , времени выдержки τ и количества наноструктурированного модификатора C):

$$\sigma = -9,89311 + 0,00904T + 0,10011\tau + 0,19525C. \quad (4)$$

Коэффициент детерминации R^2 составил 0,913, что говорит о достаточно точном описании зависимостью (4) характера изменения прочности противопригарных покрытий. На основании уравнения (4) с целью более детального изучения влияния наноструктурированного модификатора на прочность противопригарных покрытий были построены поверхности отклика, характеризующие изменение прочности противопригарных покрытий при заданной концентрации наноструктурированного модификатора. Построение поверхностей выполнено с использованием пакета STATISTICA 7. Поверхности построены 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, представим в виде

$$\sigma = -9,6979 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (5)$$

$$\sigma = -9,5417 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (6)$$

$$\sigma = -9,3855 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (7)$$

$$\sigma = -9,2293 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (8)$$

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

$$\sigma = -9,0733 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (10)$$

$$\sigma = -8,9169 + 0,1001T + 0,009\tau, \quad (11)$$

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

Анализ уравнений (5)–(11) показывает, что наноструктурированный модификатор оказывает прямое влияние на высокотемпературную прочность противопригарных покрытий (рис. 3). Из рис. 3, a – z видно, что в диапазоне его концентраций 1–4%, при минимальных температурах и времени взаимодействия возможно разупрочнение покрытий (поверхности отклика пересекают горизонтальную плоскость). В диапазоне концентраций 4–5% (рис. 3, d – e) прочность противопригарных покрытий при аналогичных температурах и времени выдержки формируется на необходимом и достаточном уровне (более 0,5 кг/мм [12]) и продолжает расти с увеличением температуры и времени выдержки до максимальных значений (5,49–5,65 кг/мм). Таким образом, оптимальное содержание наноструктурированного модификатора должно находиться в диапазоне 4–5%.

Далее в работе были изучены термокинетические параметры образования муллитовой фазы, определяющей формирование высокотемпературной прочности противопригарных покрытий. Исследования выполнены в два этапа. На первом был изучен временной интервал образования муллита. Для этого образцы противопригарных покрытий с содержанием модификатора 4,5% (среднее значение из установленного оптимального диапазона концентраций) выдерживали в печи, предварительно разогретой до 1500 °C 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 °C со скоростью 50 °C/мин. Для сравнительного анализа исследовали противопригарные покрытия без модификатора, а также с добавкой грубодисперсного Al₂O₃ (4,5%). Количество образующегося муллита фиксировали рентгенофазовым анализом.

По полученным данным были построены кривые, характеризующие динамику образования муллита в зависимости от времени выдержки (рис. 4, a) и температуры (рис. 4, b). Построение кривых выполняли с использованием пакета Microsoft Excel 2010

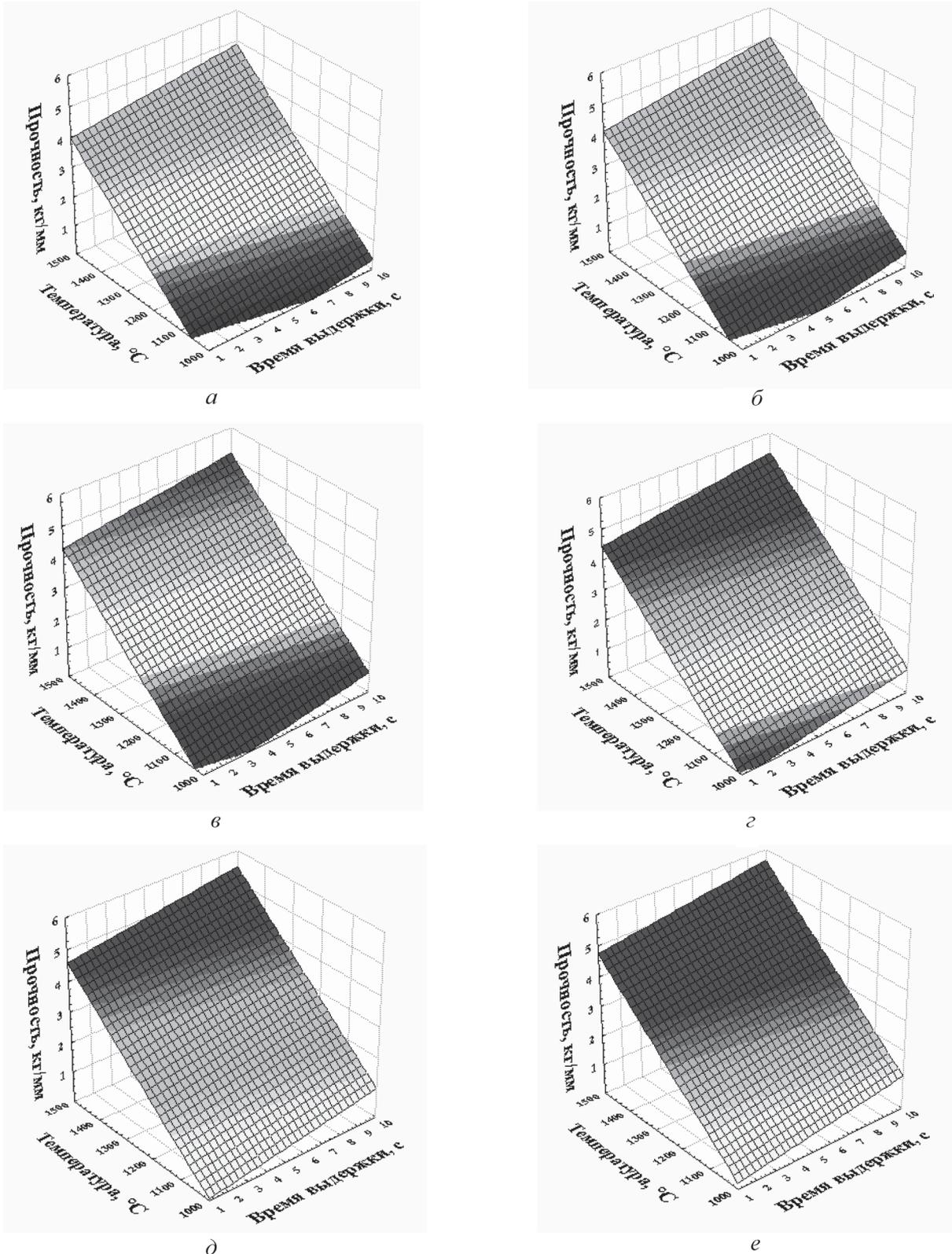


Рис. 3. Поверхности отклика, характеризующие изменение высокотемпературной прочности противопожарных покрытий в зависимости от температуры и времени выдержки при различных концентрациях наноструктурированного модификатора: а – 1% AlOOH; б – 1,8; в – 2,6; г – 3,4; д – 4,2; е – 5% AlOOH

путем добавления линий тренда и аппроксимации значений логарифмическими уравнениями. Достоверность аппроксимации оценивали по величине коэффициента детерминации R^2 . Уравнения, опи-

сывающие количество образующегося муллита в противопожарных покрытиях в зависимости времени выдержки τ и температуры, приведены в табл. 3.

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

Уравнение	Коэффициент детерминации	Порядковый номер
$C = 4,1211 \ln(\tau) + 6,4026$	0,929	(12)
$C = 3,3551 \ln(\tau) + 4,0679$	0,996	(13)
$C = 2,9157 \ln(\tau) + 4,0515$	0,979	(14)
$C = 19,615 \ln(T) - 130,14$	0,934	(15)
$C = 16,215 \ln(T) - 108,92$	0,963	(16)
$C = 14,783 \ln(T) + 99,006$	0,932	(17)

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

Анализ рентгенограмм (рис. 5) 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 (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 °C). Характер образования муллита в противопопригарных покрытиях с добавкой грубодисперсного Al_2O_3 (см. рис. 4, кривая 1) аналогичен характеру образования без модификатора, что говорит об определенных затруднениях первичного и вторичного синтеза. Из рис. 4 (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, интенсифицируя первичный синтез за счет повышения глиноземистого модуля. Это происходит потому, что стеклофаза, выделившаяся в результате реакции (1), 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 алю-

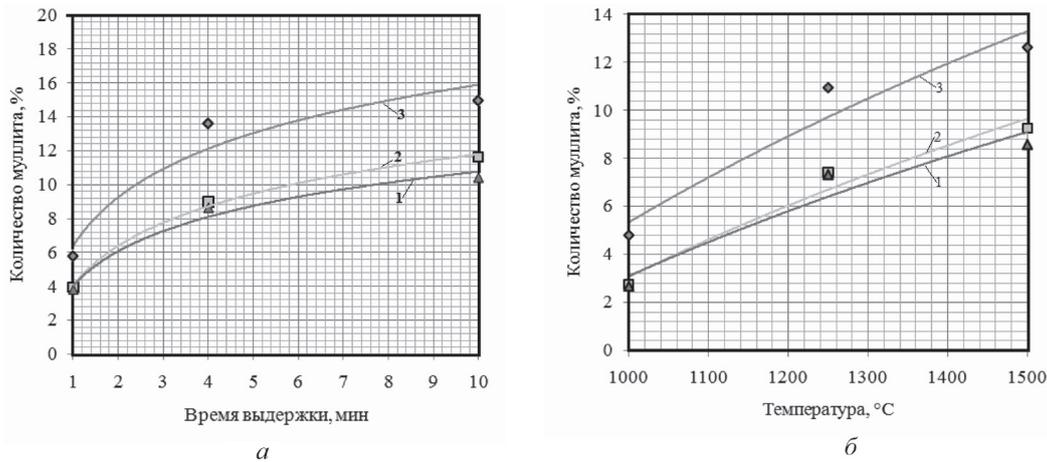


Рис. 4. Термокинетические зависимости образования муллита в противопопригарных покрытиях: 1 – без модификатора; 2 – с Al_2O_3 марки ЧДА; 3 – с наноструктурированным $AlOOH$; а – выдержка при 1500 °C; б – нагрев вместе с печью

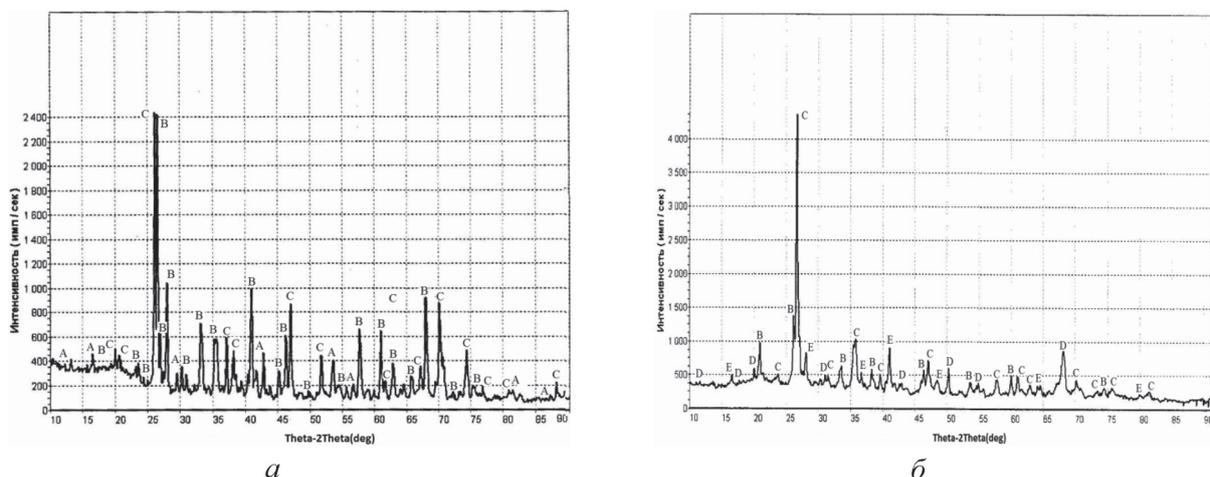


Рис. 5. Рентгенограммы противопопригарных покрытий: А – бемит ($AlOOH$); В – дистен ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$); С – силлиманит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$); D – муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); E – кварц (SiO_2); а – до нагревания; б – после нагревания до 1500 °C

миния увеличивает суммарную долю образующегося муллита и способствует упрочнению противопригарного покрытия при минимальных температурах и времени выдержки.

На основании выполненных исследований был предложен механизм повышения высокотемпературной прочности (МПВП) противопригарных покрытий (рис. 6).

При нанесении на поверхность литейной формы противопригарное покрытие формирует слой определенной толщины (рис. 6, а). Важно отметить, что часть противопригарного покрытия, проникая в межзеренное пространство, будет создавать защитный слой и в приповерхностной зоне литейной формы, упрочняя ее. Далее (рис. 6, б) в период взаимодействия с расплавом (заливка



Рис. 6. Схема механизма повышения высокотемпературной прочности противопригарных покрытий: а – до взаимодействия с расплавом; б – в период взаимодействия

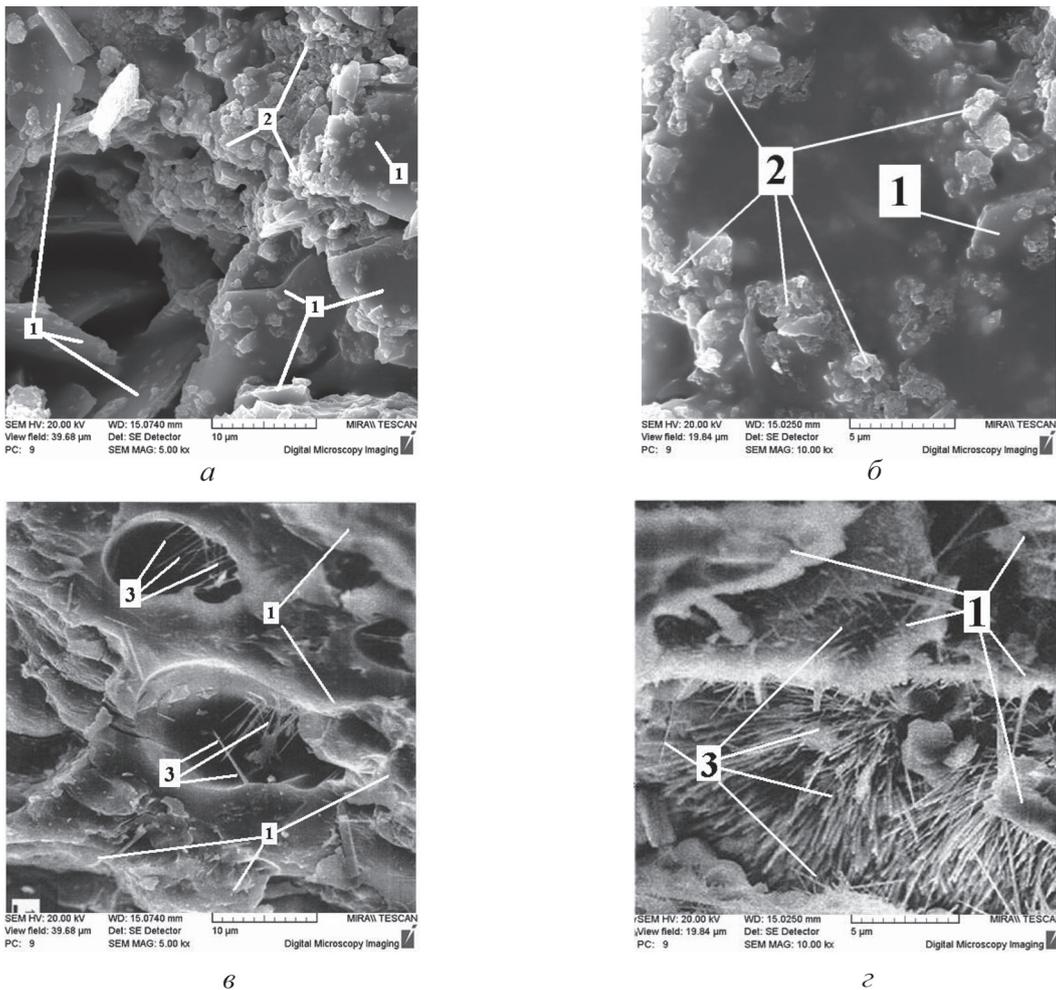


Рис. 7. Микроструктура противопригарных покрытий: 1 – зерно алумосиликатного наполнителя; 2 – наноструктурированный модификатор; 3 – габитусы муллита игольчатого строения; а, б – до взаимодействия с расплавом; в, г – после взаимодействия; а, в – $\times 5000$; б, г – $\times 10000$

и кристаллизация) высокотемпературная прочность противопригарного покрытия будет формироваться образующимся муллитом игольчатой формы, который обеспечивает формирование как повышенной когезионной, так и адгезионной прочности в контакте с кварцевым наполнителем формы и стержня.

Исследование микроструктуры противопригарных покрытий до и после высокотемпературных превращений (рис. 7), выполненной на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Miga» фирмы «Teskan», позволило еще раз подтвердить гипотетическую модель и результаты экспериментальных данных по повышению прочности противопригарного покрытия в период заливки формы расплавом и кристаллизации отливки.

Выводы

На основании проведенных исследований предложен механизм повышения высокотемпературной прочности противопригарных покрытий. Показано, что его реализация возможна при образовании в структуре покрытия муллита игольчатого строения. С помощью современных аналитических ме-

тодов анализа, а также физико-механических свойств покрытий доказана адекватность гипотетической модели формирования высокотемпературной прочности противопригарных покрытий.

Установлено, что модифицирование противопригарных покрытий наноструктурированным бемитом увеличивает высокотемпературную прочность противопригарных покрытий более чем на 60% (до 5,49–5,65 кг/мм). Выявлена закономерность, описывающая взаимосвязь переменных факторов (температуры, времени и концентрации наноструктурированного модификатора) с высокотемпературной прочностью противопригарных покрытий.

Проанализировано влияние количества наноструктурированного модификатора на высокотемпературную прочность противопригарных покрытий и установлен оптимальный диапазон его концентрации (4–5%). Изучены температурно-кинетические параметры образования муллита в противопригарных 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. Синтетический муллит и материалы на его основе / В. М. Грошева, Д. М. Карпинос, В. М. Панасевич. Харьков: Техника, 1971.
4. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. М.: Машиностроение, 1978.
5. Активация процесса синтеза муллита и спекания алюмосиликатной керамики на основе огнеупорного глинистого сырья / Т. В. Ваканова, А. А. Решетова, В. М. Погребенков, В. И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 7–8. С. 74–80.
6. Муллитовые изделия для лещади доменных печей / В. П. Мигаль, А. П. Маргишвили, В. В. Скурихин, Н. Н. Клопова, А. А. Коваленко // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 3. С. 39–42.
7. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах / О. А. Белогурова, Н. Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7–8. С. 48–55.
8. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3 / Д. А. Зацепин, В. М. Черкашенко, Э. З. Курмаев // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 2064–2068.
9. Фазообразование в кремнийкислородной наноразмерной пленке на поверхности оксида алюминия / В. В. Гусаров, А. А. Малков, Ж. Н. Ишутина, А. А. Малыгин // Письма ЖТФ. 1998. Т. 24. № 1. С. 7–8.
10. Novel mullite synthesis based on alumina nanoparticles and a preceramic polymer / E. Bernardo, P. Colombo // J. Am. Soc. 2006. Vol. 89. P. 1577–1583.
11. An investigation of commercial gamma- Al_2O_3 nanoparticles / Y Rozita, R. Brydson, A. J. // J. of Physics: Conference Series. 2010.
12. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справ. / С. С. Жуковский, Г. А. Анисович, Н. И. Давыдов и др. М.: Машиностроение, 1993.
13. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф. С. Новик, Я. Б. Асов. М.: Машиностроение, 1980.