



УДК 621.74

Поступила 04.04.2014

Д. М. КУКУЙ, Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, БНТУ

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ В ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Обсуждены вопросы возможности повышения эффективности противопригарных покрытий путем использования в их составах наноматериалов. Наноматериалы позволяют интенсифицировать протекание реакций образования эрозионноустойчивой фазы муллита, которая повышает высокотемпературную когезионную прочность противопригарных покрытий.

Matters on possibility of increase of efficiency the nonstick coverings by means of using nanomaterials in their structures of are discussed. Nanomaterials enable to intensify course of reactions of formation of erosion-resistant phase of mullite which increases high-temperature cohesive solidity of the nonstick coverings.

Образование дефектов поверхности отливок

Хорошо известно, что противопригарные покрытия являются одним из наиболее эффективных средств в предотвращении образования дефектов поверхности отливок, таких, как фильтрация металла, пригар (результат химических реакций на границе «металл-литейная форма»); просечки и эрозия литейной формы или стержня (результат термических превращений кварцевого песка) [1, 2]. В некоторых случаях противопригарные покрытия могут защитить отливку от образования металлургических дефектов.

Сегодня в литейном производстве используется большое разнообразие водных и самовысыхающих противопригарных покрытий на основе высокоогнеупорных наполнителей, высокомолекулярных органических связующих и других компонентов. Использование органических связующих позволяет создавать мультикомпонентные системы (суспензии) с легко регулируемыми технологическими параметрами (плотность, вязкость) и физико-механическими свойствами (кроющая способность, толщина слоя, седиментационная устойчивость и др.). Но у большинства органических связующих существует важный недостаток – низкая температура деструкции. В результате в период взаимодействия между расплавом и литейной формой или стержнем (периоды заливки формы и затвердевания отливки) когезионная прочность противопригарного покрытия снижается. Деструкция органического связующего приводит к тому,

что противопригарное покрытие разрушается и частички огнеупорного наполнителя смываются потоком металла с поверхности литейной формы или стержня. Таким образом, поверхность литейной формы становится незащищенной от агрессивного воздействия расплава. В результате увеличивается вероятность образования дефектов поверхности.

Синтез высокотемпературной фазы в противопригарном покрытии для увеличения его когезионной прочности

В настоящей статье описана возможность повышения высокотемпературной когезионной прочности противопригарных покрытий за счет использования наноматериалов для синтеза высокотемпературной фазы (муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) в противопригарном покрытии. В этом случае высокая температура в контактной зоне «металл-литейная форма» является неразрушающим фактором в течение периода взаимодействия. Высокая температура – это главный фактор процесса образования муллита в противопригарном покрытии, если используется композиция, состоящая из алюмосиликатного огнеупорного наполнителя ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и наноструктурированного бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$). Применение муллита в противопригарном покрытии достаточно интересно с точки зрения его исключительных свойств. Прежде всего муллит – это единственное стабильное соединение ($T_{\text{пл}} \sim 1890^\circ\text{C}$) в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Муллит – материал, обла-

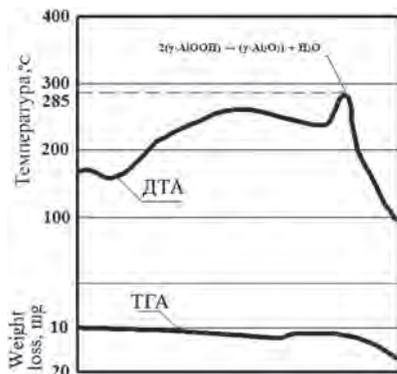
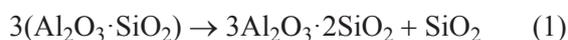


Рис. 1. ДТА and TGA наноструктурированного бемита

дающий повышенными высокотемпературными свойствами, такими, как высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения, низкая теплопроводность, высокая термическая и эрозивная стойкость [4, 5]. В настоящее время муллит получают разнообразными высокотехнологичными методами, включающими гель-золь-технологии [6], химический синтез [7], гидролиз [8] и др. Для противопопригарных покрытий, предназначенных для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов (отливки из стали и чугуна), получение муллита возможно по методу химического синтеза потому, что температуры заливки этих сплавов достаточно высокие (1280–1650 °С). Это благоприятные условия для повышения когезионной прочности противопопригарных покрытий, если использовать в их составах алюмосиликатные огнеупорные наполнители. Три минерала из группы силлиманита (кианит, андалузит и силлиманит) имеют общую химическую формулу $(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ и содержат 63,2% Al_2O_3 [9]. В процессе образования при температуре 980–1650 °С они превращаются в муллит с соотношением 3:2, при этом происходит выделение кремнекислородной фазы по реакции:



В связи с этим для получения муллита содержание оксида алюминия должно быть увеличено по реакции 2:



В настоящей работе для изготовления экспериментальных составов противопопригарных покрытий использовали молотый минерал дистен-силлиманит, который содержит около 68% кианита и 32% силлиманита. В качестве добавки, увеличивающей содержание оксида алюминия, использовали наноструктурированный бемит ($\gamma-AlOOH$). Необходимо отметить, что муллит формируется между огнеупорными частичками в игольчатой форме. Иглы

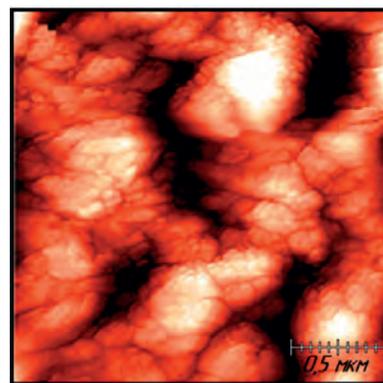


Рис. 2. Топография поверхности наноструктурированного бемита

муллита формируют связь между огнеупорными частичками и предотвращают разрушение противопопригарного покрытия в течение периодов заливки формы и затвердевания отливки.

Исследование свойств наноструктурированного бемита

В настоящей работе использовали наноструктурированный бемит, который получают методом гидротермального синтеза. Наноструктурированный бемит разлагается при нагревании (при 285 °С) с образованием новой нанофазы ($\gamma-Al_2O_3$) по уравнению:



Это было установлено термогравиметрическим анализом (рис. 1).

Исследование образцов наноструктурированного бемита атомно-силовой микроскопии (атомно-силовой микроскоп «NT-206») позволило установить (рис. 2), что материал представляет собой ультрадисперсный порошок с волокнистой структурой, состоящий из элементарных частиц размером 1–3 мкм.

Анализ структуры волокон, выполненный с использованием метода трансмиссионной микроскопии (трансмиссионный микроскоп «JEM-100»), позволил установить, что волокна состоят из очень тонких разупорядоченных пластинчатых частиц

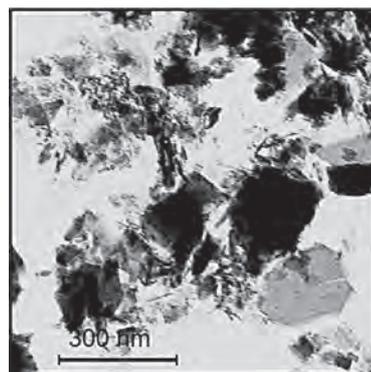


Рис. 3. Наноструктура бемита

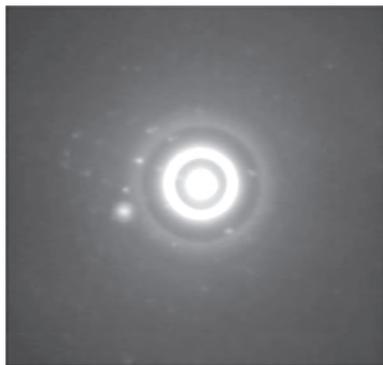


Рис. 4. Электронограмма наноструктурированного бемита средним размером 50–150 нм (рис. 3), кристаллическая структура которых неоднородна и представлена как изолированными монокристаллами, так и структурами с сильно аморфизированной кристаллической решеткой (рис. 4), что свидетельствует о большом количестве микроискажений в кристаллической структуре материала и увеличении запаса свободной энергии, необходимой для протекания реакций образования муллита в противопопригарных покрытиях, в период взаимодействия расплава и литейной формы.

Образование муллита в противопопригарных покрытиях

Исследования процессов образования муллита были выполнены с использованием математического планирования полнофакторного эксперимента 2^3 , установлена необходимая и достаточная концентрация наноструктурированного модификатора (4–5%), обеспечивающая в диапазоне температур 1000–1500 °С увеличение скорости образования муллитовой фазы в 1,4 раза, а ее количества в 2 раза, что, в свою очередь, приводит в период взаимодействия расплава и литейной формы к увеличению когезионной и адгезионной прочности противопопригарного покрытия на 60%. Установлена зависимость высокотемпературной прочности противопопригарного покрытия (σ) от количества наноструктурированного бемита (C , %), темпера-

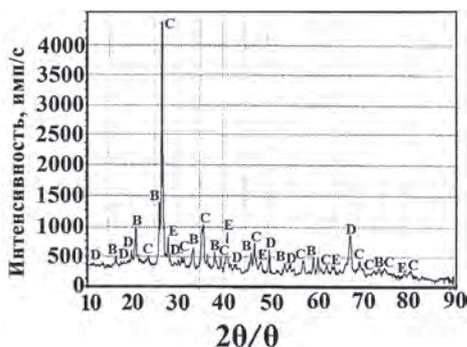


Рис. 6. Рентгенограмма противопопригарного покрытия после взаимодействия с расплавом: *B* – кянит, *C* – силлиманит, *D* – муллит, *E* – кварц

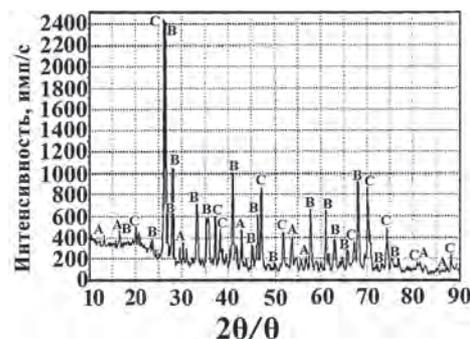


Рис. 5. Рентгенограмма противопопригарного покрытия после взаимодействия с расплавом: *A* – наноструктурированный бемит; *B* – кянит; *C* – силлиманит

туры (T , °С) и времени контактного взаимодействия на границе раздела «расплав – литейная форма» (τ , s):

$$\sigma = -9,89 + 0,01T + 0,10\tau + 0,19C. \quad (4)$$

Рентгенофазовым анализом (DRON-3M) образцов противопопригарных покрытий до взаимодействия с расплавом (рис. 5) и после взаимодействия (рис. 6) было установлено, что муллит противопопригарного покрытия образуется из кянита, согласно реакции (1), и при взаимодействии активной кремнекислородной фазы (SiO_2) с нанофазой $\gamma-Al_2O_3$ (реакция (2)).

Исследование микроструктуры противопопригарных покрытий (электронный микроскоп «TESCAN») до высокотемпературного взаимодействия (рис. 7, а) и после (рис. 7, б) позволило установить, что в период контактного взаимодействия, когда прочность противопопригарного покрытия не может быть обеспечена связующим из-за его деструкции, она формируется за счет интенсифицированных наноструктурированным бемитом процессов образования из кянита новой высокопрочной фазы – муллита в виде игольчатых габитусов, которые образуют дискретную взаимосвязь частичек термодинамически устойчивого при этих температурах силлиманита, тем самым, обеспечивая увеличение

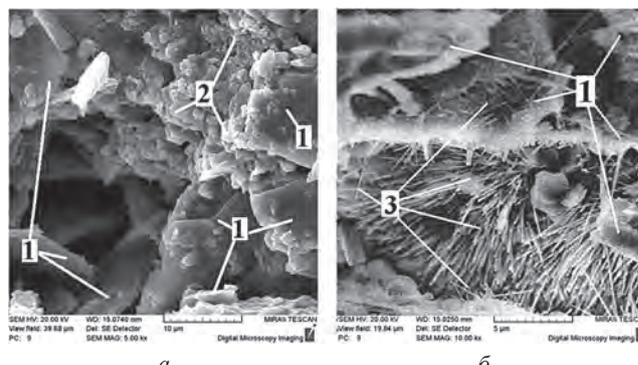


Рис. 7. Микроструктура противопопригарного покрытия до (а) и после (б) взаимодействия: *1* – кянит и силлиманит; *2* – наноструктурированный бемит; *3* – муллит

суммарной когезионной прочности противопригарного покрытия.

Выводы

В результате проведенной работы были разработаны пути повышения эффективности алюмосиликатных противопригарных покрытий за счет ис-

пользования в их составах наноструктурированного бемита. Показано, что наноструктурированный бемит позволяет интенсифицировать процесс формирования в противопригарных покрытиях высокотемпературной фазы (муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) в период взаимодействия между расплавом и литейной формой или стержнем.

Литература

1. http://www.foundrymag.com/zone/refractories/news/77970/coatings_go_beyond_appearance_to_provide_quality_control (24 January, 2008).
2. New sol-gel refractory coatings on chemically-bonded sand cores for foundry applications to improve casting surface quality. / Nwaogu, Ugochukwu Chibuzoh; Poulsen, T.; Stage, R. K.; Bischoff, C.; Tiedje, Niels Skat. In: Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 205. No. 16. P. 4035–4044.
3. http://www.ductile.org/magazine/2004_1/coating.ht (30 January, 2004).
4. Tkalcic E. Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components / E. Tkalcic, H. Ivankovic, R. Nass // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 1465–1475.
5. Doppalapudi D. Structure of mullite coatings grown by chemical vapor desposition / D. Doppalapudi, S. N. Basu // Material science and engineering A231. 1998. P. 48–54.
6. Li D. X., Thomson W. T. // J. Mat. Res. 1990. Vol. 5. N 9. 1963–1969.
7. Okada K., Otsuka N. // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69. N 9. 652–656.
8. Pask J. A., Zhang X. W., Tomasia A. P., Yoldos B. E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70. N. 10. 704–707.
9. Schneider H. Thermal expansion of mullite. Journal of American Ceramic Society. 1990. Vol. 37. P. 2073–2076.