



The regularities of formation of the nonstick covering properties on the basis of high-refractory aluminosilicate filler at modifying of coating with nanostructured materials (AlOOH) were studied.

Д. М. КУКУЙ, Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, Р. С. ФИЛИМОНЕНКО, БНТУ

УДК 621.74

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Физико-механические и технологические свойства противопригарных покрытий определяются структурой, природой и количеством входящих в их состав компонентов. Формирование свойств противопригарных покрытий происходит уже в процессе приготовления, когда во всем объеме суспензии протекают когезионно-адгезионные процессы, определяющие будущие эксплуатационные свойства и эффективность покрытий в целом.

В настоящей работе были изучены и установлены закономерности формирования свойств противопригарного покрытия на основе высокоогнеупорного алюмосиликатного наполнителя ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) при модифицировании покрытия наноструктурированным материалом (AlOOH). В качестве связующего противопригарных покрытий использована поливинилацетатная дисперсия (ПВАД), дисперсионная среда – водный раствор алифатического изопропилового спирта (АИПС).

Вначале исследований была выполнена оптимизация количества компонентов в составе противопригарного покрытия. При этом параметрами оптимизации были такие свойства покрытия, как вязкость, плотность, проникающая способность, толщина слоя покрытия, прочность к истиранию, седиментационная устойчивость и газотворная способность.

На первом этапе экспериментов был определен диапазон оптимальной концентрации огнеупорного наполнителя (ОКН). Измерения указанных выше свойств противопригарного покрытия проводили по стандартным методикам. Путем аппроксимации значений результатов экспериментов полиномиальными уравнениями получены зависимости:

$$\delta = 0,0007x_1^2 - 0,0191x_1 + 0,1094, \quad (1)$$

$$h = 0,0006x_1^2 - 0,0926x_1 + 3,5037, \quad (2)$$

$$\eta = 0,0069x_1^2 - 0,0829x_1 + 11,223, \quad (3)$$

$$\rho = 0,1371x_1^2 + 2,1724x_1 + 926,46, \quad (4)$$

где δ – толщина красочного слоя, мм; h – проникающая способность, мм; η – вязкость, с; ρ – плотность, $кг/м^3$; x_1 – концентрация огнеупорного наполнителя, %.

Зависимости (1)–(4) в графической форме приведены на рис. 1. Построение кривых, описывающих значения изучаемых показателей, выполнено с использованием пакета Microsoft Excel 2010 путем добавления линий тренда. Достоверность аппроксимации оценивали по величине коэффициента детерминации R^2 , который для (1)–(4) составил 0,9878, 0,9976, 0,9806, 0,9927 соответственно, что говорит о достаточно точном описании установленными зависимостями характера изменения исследуемых свойств.

Анализ кривых 1–4 (рис. 1) показывает, что увеличение концентрации наполнителя в составе

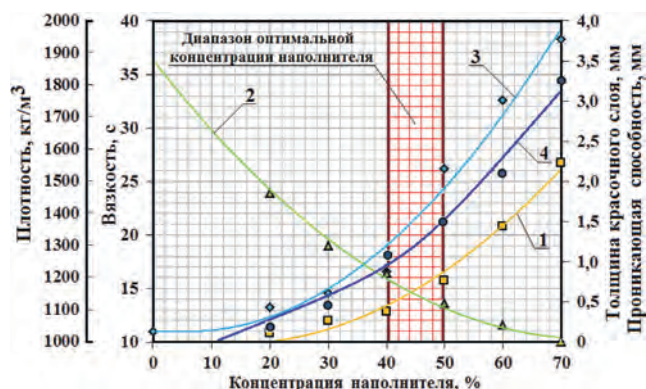


Рис 1. Физико-механические свойства противопригарного покрытия в зависимости от содержания огнеупорного наполнителя: 1 – толщина красочного слоя; 2 – проникающая способность; 3 – вязкость; 4 – плотность

покрытия ведет к параболическому росту вязкости и плотности покрытия, что в свою очередь определяет увеличение толщины слоя покрытия на поверхности литейной формы и снижение проникающей способности. Установлено, что при концентрации наполнителя более 70% суспензия переходит в пастообразное состояние, которое характеризуется отсутствием способности к истечению через вискозиметр, что вызывает трудности с нанесением покрытия на поверхность литейной формы равномерным слоем без разводов и подтеков.

Критические значения оптимальной концентрации наполнителя, при которых покрытие соответствует необходимым требованиям, были определены из следующих условий. Проникающая способность противопригарного покрытия принята равной двум диаметрам наполнителя формовочной смеси, что позволяет исключить фильтрацию расплава в капилляры литейной формы и предотвратить образование механического пригара [1, 2], а также создать необходимо достаточную зону для адгезионного взаимодействия противопригарного покрытия и литейной формы. При однородности кварцевого песка 80% и среднем размере зерна 0,2 мм $h = 0,4$ мм. Из уравнения (1) находим, что предельно максимальная концентрация наполнителя $x_1 = 49,2\%$, при этом толщина красочного слоя на поверхности литейной формы принимает значение 1,0 мм, что, согласно [3], для большинства типоразмеров отливок является достаточным для эффективной профилактики образования пригара. Исключение составляют случаи изготовления толстостенных отливок, когда требуется большая толщина красочного слоя [4–7]. Это условие может быть выполнено при нанесении покрытия в несколько слоев. Минимально достаточная толщина слоя покрытия, необходимая для предотвращения пригара, принята равной 0,5 мм. Из уравнения (1) находим, что предельно минимальная концентрация наполнителя $x_1 = 40,9\%$, при этом проникающая способность составляет 0,7 мм. Таким образом, область ОКН может быть определена диапазоном от 40,9 до 49,2% (рис. 1). По результатам исследования вязкости и плотности противопригарного покрытия установлено, что в диапазоне оптимальной концентрации η изменяется от 19 до 24 с, а ρ принимает значения от 1245 до 1365 кг/м³.

На втором этапе исследований в установленном диапазоне ОКН были изучены и определены закономерности формирования прочности и газотворной способности противопригарных покрытий. Путем обработки результатов экспериментов с использованием способа, аналогичного описанному выше, получены зависимости:

$$\sigma = 0,2291x_2^2 - 0,6779x_2 + 1,0382, \quad (5)$$

$$\Gamma = 2,2781x_2^2 - 9,1363x_2 + 66,911, \quad (6)$$

где σ – прочность слоя покрытия к истиранию, кг/мм; Γ – газотворная способность, см³/г; x_2 – концентрация связующего, %.

Зависимости (5)–(6) использованы для определения оптимального диапазона концентрации связующего (ПВАД). В графической форме они приведены на рис. 2. Коэффициент детерминации R^2 для этих зависимостей составил 0,9974 и 0,9926 соответственно.

Необходимое и достаточное количество связующего (ПВАД) было установлено исходя из следующих граничных условий. Известно [8], что покрытия считаются пригодными для применения в случае, если прочность красочного слоя к истиранию превышает 1,5 кг/мм. В то же время более эффективными считаются покрытия, у которых газотворная способность не превышает 70 см³/г [9]. Из уравнения (5) находим, что прочность красочного слоя принимает необходимые значения при содержании связующего в составе композиции более 3,5%, при этом допустимая газотворная способность покрытия может быть обеспечена при содержании связующего менее 4,3% (найденно из уравнения (6)). Таким образом, диапазон оптимальной концентрации ПВАД определен локальной областью 3,5–4,3% (рис. 2).

На втором этапе исследований была изучена стабильность противопригарных покрытий. Установлено, что при заданном содержании связующего и огнеупорного наполнителя седиментационная устойчивость противопригарных покрытий зависит от концентрации изопропилового спирта в во-

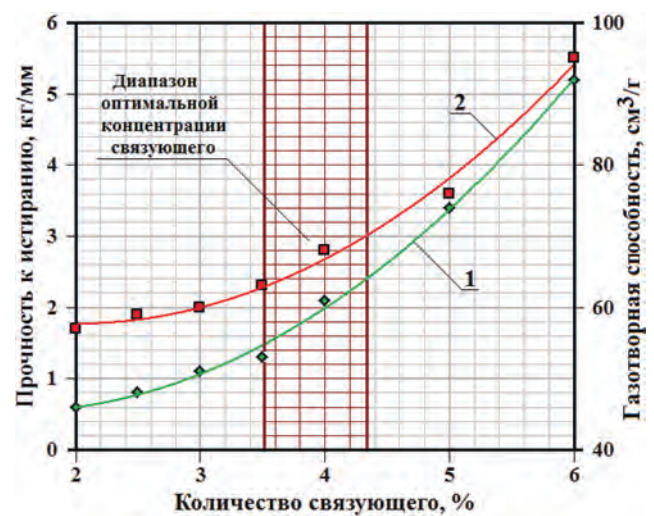


Рис. 2. Изменение прочности к истиранию и газотворной способности покрытия в зависимости от содержания связующего: 1 – прочность к истиранию; 2 – газотворная способность

дном растворе (рис. 3) и характеризуется сложным процессом структурирования суспензии. Аппроксимация результатов экспериментов позволила установить зависимость:

$$C = -0,0008x_3^3 - 0,151x_3^2 + 9,4269x_3 - 91,548, \quad (7)$$

где C – седиментационная устойчивость покрытия, %; x_3 – концентрация алифатического изопропилового спирта, %.

Выражение (7) описывает изменение седиментационной устойчивости. Коэффициент детерминации R^2 для (7) равен 0,9992.

Анализ зависимости (7) показывает, что с ростом концентрации АИПС до 50% седиментационная устойчивость покрытия увеличивается до 96%. Такие изменения связаны с тем, что по мере увеличения концентрации АИПС во всем объеме суспензии образуется устойчивая разветвленная сетка ПВАД, которая удерживает частицы наполнителя во взвешенном состоянии. Образование такой структуры ПВАД происходит, когда стадия неограниченного растворения полимера переходит в частичную, сопровождающуюся набуханием и образованием геля [9, 10] (рис. 3).

Увеличение концентрации АИПС более 50% снижает растворимость связующего вплоть до стадии ограниченного растворения и коагуляции [9–11], при этом в структуре суспензии образуются области с локальной концентрацией связующего, а вся система характеризуется неоднородностью, что, в итоге, приводит к снижению седиментационной устойчивости противопопригарного покрытия (рис. 3). Таким образом, для обеспечения стабильности противопопригарного покрытия при заданном содержании огнеупорного наполнителя и связующего необходимо, чтобы концентрация АИПС в водном растворе составляла 50%.

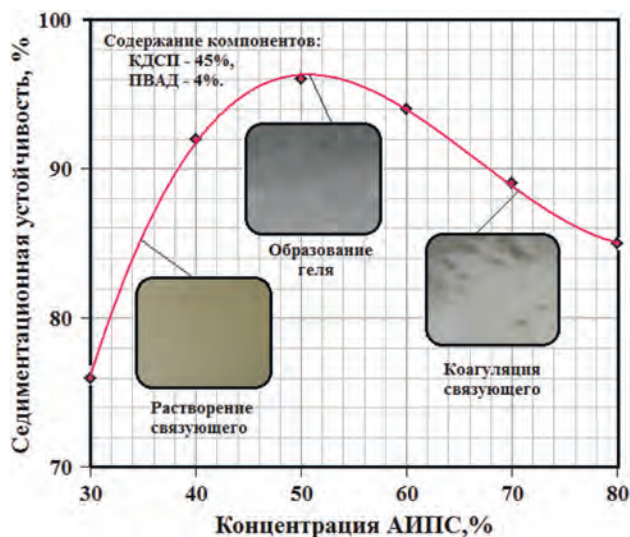


Рис. 3. Седиментационная устойчивость

На следующем этапе исследований в установленных диапазонах концентрации основных компонентов изучено влияние наноструктурированного модификатора на физико-механические свойства противопопригарного покрытия. Определены зависимости, описывающие изменение свойств покрытия при увеличении концентрации наноструктурированного бемита:

$$\delta = 0,0203x_4^3 - 0,1268x_4^2 + 0,2563x_4 + 0,5762, \quad (8)$$

$$h = -0,0031x_4^3 + 0,0212x_4^2 - 0,0723x_4 + 0,5312, \quad (9)$$

$$\eta = 0,2444x_4^3 - 1,5369x_4^2 + 3,1853x_4 + 21,252, \quad (10)$$

$$\sigma = -0,162x_4^2 + 0,894x_4 + 1,9373, \quad (11)$$

$$C = -0,0833x_4^2 + 1,15x_4 + 96,008, \quad (12)$$

где x_4 – концентрация наноструктурированного модификатора, %.

Достоверность аппроксимации результатов экспериментов приведена в таблице, результаты экспериментов в графической форме представлены на рис. 4.

Достоверность аппроксимации результатов экспериментов физико-механических свойств покрытия математическими зависимостями (8)–(12)

Свойство покрытия	Зависимость	Коэффициент детерминации R^2
Толщина красочного слоя, мм	(8)	0,9733
Проникающая способность, мм	(9)	0,9855
Вязкость, с	(10)	0,9846
Прочность к истиранию, кг/мм	(11)	0,9332
Седиментационная устойчивость, %	(12)	0,9891

Установлено, что использование наноструктурированного бемита приводит к качественным изменениям исследуемых свойств противопопригарного покрытия. Увеличение концентрации наномодификатора ведет к более интенсивному росту вязкости, характер изменения которой (10) описывается кубической параболой в отличие от ранее установленной квадратичной зависимости (3). 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 рис. 4 видно, что при увеличении концентрации наноструктурированного модификатора более 5% вязкость покрытия принимает значения, не соответствующие ранее установленному 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



Рис. 4. Физико-механические свойства противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным бемитом: 1 – толщина красочного слоя; 2 – проникающая способность; 3 – вязкость; 4 – прочность к истиранию; 5 – седиментационная устойчивость

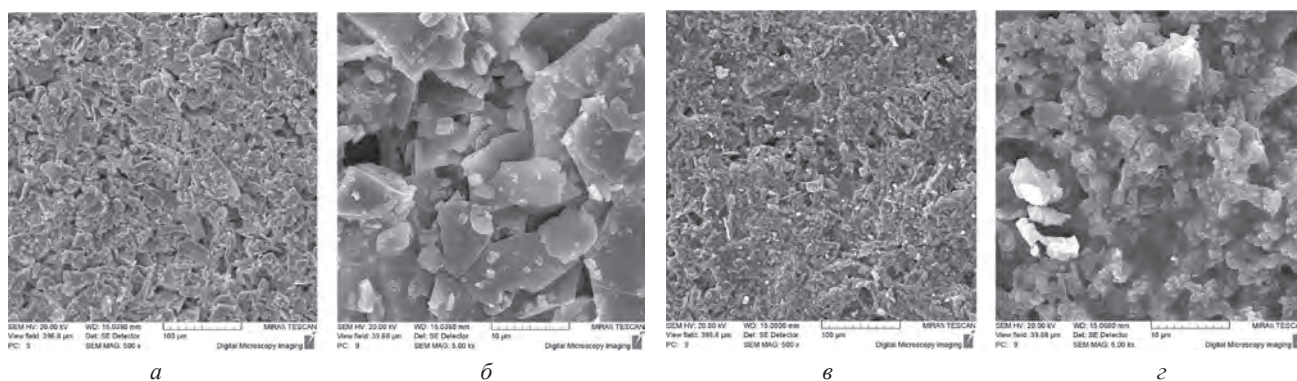


Рис. 5. Микроструктура противопригарных покрытий: а, б – немодифицированное (а – $\times 500$; б – $\times 5000$); в, з – модифицированное (в – $\times 500$; з – $\times 5000$)

слоя и проникающая способность принимают необходимые и достаточные значения: $\delta = 1,21$ мм и $h = 0,31$ мм.

Увеличение вязкости противопригарного покрытия приводит к повышению его седиментационной устойчивости (кривая 5, рис. 4), что хорошо согласуется с известными данными [12, 13], когда противопригарные покрытия большей вязкости имеют более высокую однородность и меньшую склонность к расслоению. При концентрации наноструктурированного бемита 5% седиментационная устойчивость возрастает до 99%.

Исследование прочности противопригарных покрытий показывает (кривая 4, рис. 4), что добавка наноструктурированного модификатора до 3% увеличивает прочность до 3,2 кг/мм. Дальнейшее повышение 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 [8]. Исследование морфологии противопригарных покрытий (рис. 5) позволило установить, что изменение прочности связано с качественным преобразованием их микроструктуры.

Из рисунка 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.

Таким образом, на основании выполненного комплекса исследований установлены закономерности формирования физико-механических свойств противопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным материалом, на основании которых определен оптимальный диапазон концентраций компонентов. Установлено, что пре-

дельно минимальная концентрация огнеупорного алюмосиликатного наполнителя составляет 40,9%, а максимальная – 49,2%; диапазон оптимальной концентрации поливинилацетатного связующего определен локальной областью от 3,5 до 4,3%; для обеспечения стабильности системы необходимая концентрация алифатического изопропилового спирта в водном растворе составляет 50%.

Изучение физико-механических свойств противоположного покрытия показало, что модифицирование наноструктурированным бемитом позволяет качественно изменить исследуемые свойства. Установлено, что увеличение концентрации наномодификатора приводит к более интенсивно-

му росту вязкости, характер изменения которой преобразуется с квадратичного в кубический. На основании результатов исследований определена предельно максимальная концентрация наноструктурированного бемита, которая составляет 5%. Показано, что модифицированное покрытие обладает более высокой седиментационной устойчивостью (99%). Также применение модификатора приводит к качественному изменению микроструктуры противоположного покрытия, что определяет увеличение прочности покрытия на 25% (с 2,4 до 3,2 кг/мм) за счет повышения когезионной прочности манжет связующего и увеличения числа адгезионных контактов.

Литература

1. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов / И. Б. Куманин. М.: Машиностроение, 1976.
2. Валисовский И. В. Пригар на отливках / И. В. Валисовский. М.: Машиностроение, 1983.
3. Ткаченко К. М. Противопригарные покрытия для форм стержней / К. М. Ткаченко, Л. Ф. Кемлер, Н. И. Давыдов. М.: Машиностроение, 1968.
4. Степанов А. А. Качество и пути повышения эффективности применения формовочных кварцевых песков / А. А. Степанов. Л.: Знание, 1970.
5. Кривошеев В. Н. Уменьшение пригара на стальных отливках / В. Н. Кривошеев // Литейное производство. 1964. № 3. С. 35.
6. Гейсин О. М. Изучение образования пригара по технологической пробе / О. М. Гейсин // Литейное производство. 1964. № 6. С. 37–38.
7. Липецкая Ю. А. Противопригарные покрытия на основе пирофиллита для литья сплавов по газифицируемым моделям: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев, 2006.
8. Формовочные материалы и технология литейной формы / С. С. Жуковский [и др.]. М.: Машиностроение, 1993.
9. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособ. для вузов / И. И. Тугов. М.: Химия, 1989.
10. Кузьмичев В. И. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе / В. И. Кузьмичев, Р. К. Абрамян, М. П. Чагин. М.: Химия, 1986.
11. Сутягин В. М. Химия и физика полимеров: Учеб. пособ. / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. Томск: Изд-во ТПУ, 2003.
12. Рыжков И. В. О природе пригара и мерах его предупреждения / И. В. Рыжков, Б. А. Носков // Тр. ХПИ. Харьков, 1961. № 21. С. 12–18.
13. Давыдов Н. И. Литейные противопригарные покрытия / Н. И. Давыдов. М.: Машиностроение, 2009.