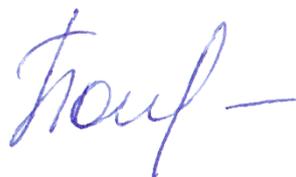


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова»



На правах рукописи

Понамарева Татьяна Борисовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ  
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СОСТАВОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
КАЧЕСТВЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛИВОК**

2.6.3. Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –  
Кандидат технических наук, доцент  
Феоктистов Николай Александрович

Магнитогорск – 2025

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЯХ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПРИГАРА НА СТАЛЬНЫХ ОТЛИВКАХ .....	11
1.1 Пригар .....	11
1.2 Причины, вызывающие пригар .....	13
1.3 Взаимодействие литейной формы с отливкой .....	14
1.4 Противопригарные покрытия.....	20
1.5 Материалы, используемые в противопригарных покрытиях.....	24
1.6 Толщина слоя покрытия и способы окрашивания .....	30
1.7 Свойства противопригарных покрытий .....	32
1.8 Ресурсосберегающие технологии использования вторичных, недефицитных, синтетических материалов в противопригарных покрытиях взамен природного сырья .....	35
Глава 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	41
2.1 Методы исследования .....	41
2.1.1 Условная вязкость.....	41
2.1.2 Плотность .....	41
2.1.3 Седиментационная устойчивость.....	41
2.1.4 Газопроницаемость.....	42
2.1.5 Прочность к истиранию.....	43
2.1.6 Толщина окрашенного слоя .....	45
2.1.7 Глубина проникновения .....	45
2.1.8 Газотворность покрытия.....	45
2.1.9 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).....	47
2.1.10 Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	47
2.1.11 Гранулометрический анализ.....	48
2.1.12 Электронно-микроскопические исследования .....	48
2.1.13 Рентгенофазовый анализ.....	48
2.1.14 Синхронный термический анализ .....	49
2.1.15 Шероховатость поверхности отливки .....	49
2.2 Методика планирования эксперимента.....	50

Глава 3 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ЦИРКОНОВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	54
3.1 Исследование качества водного цирконового противопригарного покрытия .....	55
3.2 Исследование качества неводного цирконового противопригарного покрытия .....	62
3.3 Характеристика сырьевых материалов и исследование их физико-механических свойств.....	66
3.3.1 Цирконовый концентрат.....	66
3.3.2 Метакаолин.....	70
3.3.3 Отходы алюмохромового катализатора ИМ-2201 .....	74
3.3.4 Декстрин .....	77
3.3.5 Поливинилбутираль.....	78
3.3.6 Фенолоформальдегидная смола .....	80
3.3.7 Бентонит .....	82
Глава 4 РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СТАЛЬНОГО ЛИТЬЯ .....	90
4.1 Разработка водного противопригарного покрытия на основе комбинированного наполнителя, состоящего из циркона и метакаолина .....	90
4.1.1 Определение рационального состава водного противопригарного покрытия.....	95
4.1.2 Применение метакаолина для синтеза высокотемпературной фазы в противопригарных покрытиях .....	103
4.1.3 Исследование физико-химических процессов при высокотемпературном нагреве покрытия .....	106
4.2 Разработка состава неводного противопригарного покрытия для стального литья на основе отходов алюмохромового катализатора .....	108
4.2.1 Выбор состава неводного противопригарного покрытия для холоднотвердеющих форм .....	108
4.2.2 Определение рационального состава неводного противопригарного покрытия.....	113
4.2.3 Исследования физико-химических превращений в покрытии на основе алюмохромового наполнителя .....	120
Глава 5 ЛАБОРАТОРНЫЕ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ .....	125

5.1 Лабораторные испытания .....	125
5.1.1 Приготовление водных и неводных противопопригарных покрытий .....	125
5.1.2 Изготовление отливок с применением песчано-глинистых и холоднотвердеющих форм .....	125
5.1.3 Исследование шероховатости поверхности отливок .....	130
5.2 Производственные испытания результатов исследований .....	132
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	153
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	155
БЛАГОДАРНОСТИ .....	156

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Литейное производство является одной из основных заготовительных баз машиностроительного комплекса. В настоящее время в РФ порядка 30% всего объема производства литых заготовок изготавливается в песчано-глинистых формах (ПГФ) и 70% – в формах из холоднотвердеющих смесей (ХТС). На поверхности стальных отливок, особенно сложной конфигурации и имеющих большие габаритные размеры, часто возникает пригар, предупреждение которого, как правило, осуществляется с помощью нанесения на поверхность литейной формы специальных противопригарных покрытий (ПП), защищающих рабочие поверхности формы от непосредственного соприкосновения с расплавом металла, препятствующих его проникновению в поры смеси и химическому взаимодействию оксидов металла с материалом формы.

Традиционно в качестве таких покрытий при производстве стальных отливок используют ПП на основе высокоогнеупорного наполнителя – цирконового концентрата. Многолетняя практика производства литых изделий показала, что применение ПП устраняет необходимость дополнительных работ по очистке поверхности на крупных отливках. В то же время цирконовый концентрат является дорогостоящим, остродефицитным и импортным сырьем. В связи с этим разработка новых составов противопригарных покрытий для стального литья на основе недефицитных огнеупорных материалов из класса промышленных отходов [1, 2] или комбинированных (смесевых) наполнителей, обеспечивающих требуемую чистоту поверхности отливки и снижение её себестоимости, является актуальной задачей литейного производства.

**Степень разработанности темы исследования.** Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование, которое является обобщением теоретических и практических результатов по вопросам защиты поверхности стальной отливки от образования пригара. Анализ причин образования

пригара, процессов, протекающих в зоне контакта отливка–литейная форма, показал необходимость повышения высокотемпературной прочности применяемых водных противопопригарных покрытий на основе цирконового концентрата, а также разработки новых неводных составов ПП на основе недефицитных промышленных отходов.

**Объект исследования** – противопопригарные покрытия для литейных форм из песчано-глинистых и холоднотвердеющих смесей.

**Предмет исследования** – технологические и рабочие свойства противопопригарных покрытий разного компонентного состава.

**Цель работы** – разработка научно-обоснованных технологических решений для создания новых противопопригарных покрытий, обеспечивающих требуемое качество поверхности отливок при снижении затрат на изготовление литейной формы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать не нормируемые в технических условиях физико-химические свойства промышленно выпускаемых цирконовых противопопригарных покрытий на водной и органической основах, наряду с нормируемыми показателями;

- разработать научно-обоснованное техническое решение по увеличению высокотемпературной прочности цирконового покрытия на водной основе;

- разработать состав нового неводного (органического) покрытия для литейных форм из ХТС на основе вторичных материалов;

- провести лабораторные и опытно-промышленные испытания разработанных противопопригарных покрытий и их влияние на качество отливок.

**Научная новизна:**

1. Предложена математическая модель, устанавливающая взаимосвязь основных технологических свойств противопопригарного покрытия: вязкости, плотности, толщины и прочности слоя к истиранию от компонентного состава.

Выявлено, что требуемый комплекс свойств, обеспечивающий получение всей номенклатуры литья по массе, возможно достичь при следующем компонентном составе:

- для водного покрытия: метакаолин 18,0–22,0%; цирконовый концентрат 28,0–31,0%; бентонит 2,5–4,5%; декстрин 1,3–1,7%; вода – остальное;

- для неводного покрытия: отработанный катализатор 45–55%, поливинилбутираль 0,9–1,2%, модифицированная фенолформальдегидная смола СФПР-050 1,0–2,0%, изопропиловый спирт – остальное.

2. Установлено влияние метакаолина на высокотемпературную прочность противопопригарного покрытия на водной основе для разработки его нового состава с комбинированным наполнителем, что обеспечило требуемую чистоту поверхности крупногабаритного литья. Доказано, что формирование высокотемпературной прочности покрытия происходит в период контактного взаимодействия расплава и литейной формы за счет образования новой муллитовой фазы ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), формирующей термостойкий слой, приводящий к увеличению прочности при температуре 1500 °С на 30-60 % (с 3,0 кг/мм до 4,1 – 4,9 кг/мм).

3. Разработана новая методика дифференцированного определения газотворности противопопригарного покрытия, отличающаяся от известной разделением источников газообразования и позволившая определить, что наибольшее отрицательное влияние на качество поверхности литого изделия оказывает газотворная способность противопопригарного покрытия за счет испарения воды. Выявлено, что отсутствие газовых дефектов на поверхности литых изделий обеспечивается при испарении воды из покрытия не более 5 см<sup>3</sup>/г.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Разработаны и обоснованы составы противопопригарных покрытий: с комбинированным наполнителем (метакаолин и циркон) для песчано-глинистых форм (водное ПП) и на основе отработанного алюмохромового катализатора (ОАК) для форм из ХТС (неводное ПП).

2. Снижена стоимость ПП в 2,5 раза для песчано-глинистых форм при использовании комбинированного наполнителя.

3. Увеличена высокотемпературная прочность защитного покрытия на 60 % при комбинированном использовании цирконового концентрата с метакаолином.

4. Выявлено, что неводное покрытие на основе ОАК защищает поверхность от образования пригара на средних и мелких отливках.

5. Разработанные противопригарные покрытия прошли промышленные испытания в литейном цехе ООО «Механоремонтный комплекс» на стальных шлаковых чашах объемом 16 м<sup>3</sup>, «корпус подшипника» и «зуб ковша экскаватора». На состав водного противопригарного покрытия на основе комбинированного наполнителя (метакаолин и циркон) получен патент РФ №2671520.

**Методология и методы исследования.** Условную вязкость, плотность ПП, седиментационную устойчивость, газопроницаемость, прочность к истиранию, глубину проникновения проводили по стандартным методикам. Кроющую способность определяли по методике, представленной в патентной литературе. Толщину покровного слоя и газотворную способность определяли методиками, разработанными в исследовательской лаборатории МГТУ им. Г.И. Носова (г. Магнитогорск). Химический состав всех компонентов существующих и разрабатываемых противопригарных покрытий анализировали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Quant`X Термо Техно по стандартной методике, описанной в ГОСТ Р 55410-2013. Химический состав отливки определяли на оптико-эмиссионном спектрометре SPECTRO MAХх (Германия) по ГОСТ Р 54153-2010. Изучение морфологии поверхности образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6490LV, рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000. Синхронный термический анализ (СТА), включающий дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и определение потери массы (ТГ), проводили на приборе STA 499 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Шероховатость поверхности отливок определяли на

оптическом профилометре Contour GT K1. Все представленные методы исследований проведены в исследовательских лабораториях МГТУ. Гранулометрический анализ на анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Великобритания) проведен ЗАО «Урал-Омега».

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты разработки новых составов противопригарных покрытий взамен серийно применяемых цирконовых покрытий для снижения их стоимости.

2. Результаты исследований свойств разработанных противопригарных покрытий с комбинированным наполнителем метакаолином и цирконовым концентратом и на основе отходов алюмохромового катализатора для внедрения в технологический процесс на литейных предприятиях РФ.

3. Новая методика дифференцированного определения газотворности противопригарного покрытия для количественной оценки влияния его компонентного состава на разные источники газообразования.

**Степень достоверности научных положений и полученных результатов обоснована:**

- применением современных методов исследования противопригарных покрытий на сертифицированном оборудовании, численного моделирования и статистической обработки данных;

- сравнением и подтверждением расчетных данных с результатами физических экспериментов и образцов, а также сопоставлением результатов исследований с известными результатами в этой области;

- практической реализацией и подтверждением эффективности полученных научных результатов при разработке технических и технологических решений в условиях действующего литейного производства;

Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат. ВУЗ».

Результаты работы апробированы на 76, 78, 80-й международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы современной

науки, техники и образования», ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» (г. Магнитогорск, 2018-2022 гг.).

**Личный вклад автора:** заключается в научной постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, в разработке методик исследования и обработке экспериментальных данных, в анализе полученных результатов и в формировании выводов, заключений, написании научных статей, а также участии в опытно-промышленных испытаниях покрытий.

Настоящая работа является продолжением научно-исследовательских работ, выполняемых на кафедре «Литейные процессы и материаловедение» ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» в рамках научно-исследовательских работ с ООО «Механоремонтный комплекс» ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Включенные в диссертацию и выносимые на защиту результаты представляют собой часть общих результатов научно-исследовательских работ по рассматриваемой проблеме, которые были выполнены автором с соавторами и были получены непосредственно автором или при его ведущем участии.

**Публикации.** По теме исследования было опубликовано 15 статей, в том числе 10 статей в журналах научных трудов, рекомендованных для публикаций материалов диссертаций ВАК РФ, из них 2 статьи опубликованы в журналах категории К3 и 8 статей в журналах категории К2, а также одна статья – в издании, входящем в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне, соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.3. Литейное производство (технические науки): 1, 17.

**Структура и объем работы.** Диссертация представлена на 156 страницах, включая 46 таблиц, 47 рисунков, 120 источников литературы. Структура работы включает введение, 5 глав, основные выводы, список использованных источников и приложения.

# Глава 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЯХ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПРИГАРА НА СТАЛЬНЫХ ОТЛИВКАХ

## 1.1 Пригар

Пригар (по ГОСТ 19200 – 80) – дефект поверхности, возникший в результате контакта формовочных материалов с расплавленным металлом, представляет собой специфический трудноотделяемый слой на поверхности отливки.

Наличие пригара на отливках ухудшает товарный вид изделия и приводит к дополнительным мероприятиям по его устранению. Пригар оценивают качественно и количественно [3, 4].

Пригар, согласно классификации И.Б. Куманина [5], подразделяют на три вида: механический, химический и термический, но принятое разделение условно. Оно позволяет определить вид пригара, который является преобладающим, для принятия мер по его устранению. В основном пригар на отливке образуется комплексно, так как причины образования пригара взаимосвязаны.

Механический пригар на отливке образуется в результате фильтрации жидкого металла в поры формы. Этот вид пригара происходит, если металл проникает в поры формы на глубину не меньше диаметра зерна формовочной смеси. Залитый в форму металл соприкасается с ее холодными стенками, охлаждается и образуется затвердевшая корка на поверхности отливки. Формирование затвердевшей корочки зависит от размеров литой заготовки. Если отливка толстостенная, крупная, то под действием тепла залитого металла произойдет расплавление затвердевшей корочки, и с поверхностью формы снова будет контактировать жидкий металл, но уже более длительное время. Это приведет к тому, что металл сможет проникнуть в поры формы и на поверхности отливки образуется сетка из компонентов формовочного материала и металла [6-8]. Такой пригар удаляют вырубкой только с поверхностным слоем отливки.

При получении тонкостенных отливок прилегающий слой залитого металла к форме будет быстрее охлаждаться, что приведет к образованию затвердевшей корочки, а тепла от объема залитого металла будет недостаточно, чтобы расплавить затвердевшую часть металла для контакта вновь образовавшейся жидкой фазы с материалом формы. В этом случае механический пригар не образуется.

Химический пригар образуется в результате физико-химического взаимодействия материала формы, металла и оксидов металла, образовавшихся при заливке [9]. При этом зерна песка в основном связываются с оксидами железа и с образовавшимися легкоплавкими силикатами железа.

Образование оксидов в сплаве проходит двумя путями:

- в процессе заливки – заполнение литейной формы металлом чаще всего осуществляется в воздушной или газовой среде, заливка в вакууме используется редко. Поэтому в большинстве случаев во время заливки металл контактирует с атмосферным воздухом, вытесняя его из полости формы. Во время контакта металла с воздухом происходит его окисление;

- при окислении затвердевающей корочки металла.

Пригар не образуется в двух случаях: на сильно окисленной поверхности металла или на неокисленной поверхности. Если поверхность металла не окислена, то взаимодействия оксидов кремния с неокисленным металлом произойти не может. Если поверхность сильно окислена, то оксиды металла вступают во взаимодействие с оксидами формы, образуя толстую пригарную корку, которая легко отделяется от поверхности металла.

Термический пригар возникает при оплавлении материала формы под действием тепла заливаемого металла. Такой вид пригара встречается редко, так как он появляется при использовании формовочных материалов с недостаточно высокой огнеупорностью. Этот вид пригара легко удаляется с поверхности отливки, но в результате образования термического пригара поверхность отливки имеет неровную поверхность с газовыми раковинами, так как процесс сопровождается газовыделением.

## 1.2 Причины, вызывающие пригар

Основное назначение литейной формы заключается в обеспечении формирования высококачественной отливки с точным воспроизведением конструктивных особенностей и размеров в соответствии с предъявляемыми требованиями к качеству готовых литых изделий. Одним из факторов неполного воспроизведения является возникновение дефектов поверхности [9], в частности пригара.

Замечено, что пригар на внутренних частях поверхности отливки больше, чем на внешних. Это связано с тем, что охлаждение металла с внешних частей отливки происходит быстрее, чем с внутренних, и во внутренних полостях отливки металл остается жидким более длительное время. В процессе заливки металла в форму форма прогревается медленно, а нарастание затвердевшей корочки происходит быстро. Следовательно, процесс образования пригара в основном возникает в период контакта формы с полужатвердевшим металлом.

Увеличение толщины слоя пригара будет происходить до момента затвердевания связки между песком и отливкой. Кроме температуры заливки, на формирование пригара оказывают влияние и другие факторы, возникающие при заполнении формы металлом: длительность заливки, продолжительность затвердевания, толщина и конфигурация отливки и т.д.

Длительность заливки обусловлена массой отливки: чем крупнее отливка, тем больше требуется времени на заливку жидкого металла в форму. Продолжительность затвердевания регламентируется химическим составом сплава, длительное затвердевание может привести к расплавлению затвердевшей корочки, которая успела образоваться на поверхности раздела металл – литейная форма.

У отливок сложной конфигурации могут наблюдаться «тепловые узлы», что приводит к более длительному контакту затвердевшей поверхности с жидкой частью отливки.

Внешние факторы, оказывающие влияние на образование пригарной корки: огнеупорность формовочных материалов, газопроницаемость смеси, теплоаккумулирующая способность формы, химический и зерновой состав формовочной смеси, металлостатическое давление, соотношение коэффициентов сжатия и расширения: металл-формовочные материалы и др. [7].

Влияние всех вышеперечисленных факторов, которые определяют характер и величину пригара, не всегда получается учесть. Взаимодействие металла с формой – это сложный процесс, который зависит от взаимодействия конкретных формовочных материалов, контактирующих с заливаемым металлом определенной марки. Одни и те же формовочные материалы при заливке разных сплавов ведут себя по-разному, так же как и при разливке одного сплава в формы с различными характеристиками компонентов смеси. Поэтому изучение процесса пригарообразования проходит по различным направлениям для того, чтобы дать оценку противопригарной стойкости формовочной смеси в сочетании с характеристиками заливаемого металла.

### **1.3 Взаимодействие литейной формы с отливкой**

Наиболее сложные процессы в формовочных смесях протекают при заливке сплава в форму, в период затвердевания и охлаждения отливки. С точки зрения формирования отливки важными являются тепловые, физические и физико-химические процессы [10, 11].

**Тепловое взаимодействие** между формой и отливкой начинается с момента попадания жидкого металла в форму и сопровождается нагревом формы. В результате прогрева формы теплом залитого металла при температуре 100-150°C происходит испарение свободной и связанной влаги, с повышением температуры до 150-600°C из формы удаляется кристаллогидратная и конституционная влага, а также наблюдается деструкция органических и разложение неорганических веществ [12]. В результате теплофизического взаимодействия рас-

плава с литейной формой в период заливки и кристаллизации, происходит деформация и разрушение приповерхностных слоев литейной формы. То же происходит и при прогреве формы.

Гидростатическое давление расплава сможет выдержать только образовавшаяся корка затвердевшего расплава достаточной толщины, тогда к моменту разупрочнения поверхностных слоев не произойдет деформация корки в сторону формы.

Тепловые процессы, протекающие между формой и залитым в нее металлом, связаны с теплофизическими свойствами применяемых формовочных материалов. Основное влияние оказывает термостойкость наполнителя и связующего, используемых в качестве формовочных материалов. Теплообмен между отливкой и формой можно регулировать нанесением ПП на поверхность формы [13].

**Физические процессы**, протекающие в зоне «литейная форма – расплав». Форма во время заливки металла воспринимает ферростатическое давление [14]. Если давление расплава в литейной форме будет меньше критического давления проникновения расплава, то проникновение металла в поры формы осуществляться не будет:

Критическое давление проникновения расплава зависит от газового противодействия и капиллярных сил. Значение газового противодействия невелико, поэтому им можно пренебречь. Тогда определить критическое давление проникновения можно по формуле:

$$p_{кр} = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r}, \quad (1.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкого металла;  $\theta$  – краевой угол смачивания расплавом материала формы;  $r$  – радиус капилляра (пор) формы.

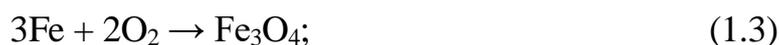
Из формулы (1.1) можно сделать вывод, что проникновению металла в поры формы способствует хорошее смачивание формы металлом (при условии  $\cos\theta > 0$ ), уменьшение поверхностного натяжения и увеличение размера пор ли-

тейной формы. Значение краевого угла смачивания зависит от химического состава металла, температуры заливки, сродства металла к формовочным материалам, а также от окисления металла в процессе заливки и во время его охлаждения [15].

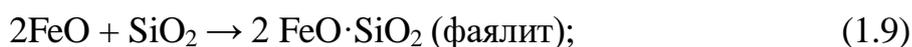
В период охлаждения залитого металла в форму происходит дальнейшее его окисление, это улучшает смачиваемость формы металлом, что приводит к созданию подходящих условий для проникновения расплава в поры формы [16].

Влияние **физико-химических процессов**, протекающих на границе: литейная форма – расплав, связано со смачиваемостью жидким металлом литейной формы. В процессе заливки жидкого металла происходит окисление и на поверхности расплава образуется пленка из оксидов железа. В свою очередь, образовавшаяся пленка повышает смачиваемость поверхности расплава. Процесс взаимодействия литейной формы с расплавом с точки зрения протекания химических процессов состоит в окислении поверхности металла и во взаимодействии окисленного железа с компонентами литейной формы. В результате такого взаимодействия образуются легкоплавкие силикаты [17].

Известно, что при высоких температурах, окисление железа происходит очень быстро, толщина окисленной пленки в 1 мкм образуется за одну секунду [18, 19]. По диаграмме состояния Fe-O [20] при окислении образуются три оксида железа: FeO с температурой плавления 1693 К; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $T_{пл} = 1838$  К и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $T_{пл}$  выше 1823 К). Окисление железа в процессе заливки проходит по следующим реакциям:



Анализ реакций взаимодействия оксида Fe (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) с кварцем (наполнителем песчано-глинистой формы) показывает, что образование твердых растворов силикатов железа возможно лишь в частной области [21], поэтому только оксиды FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  участвуют во взаимодействии с оксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Взаимодействия оксидов железа FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $\text{SiO}_2$  проходят по химическим реакциям:



Нужно отметить, что образующиеся ортосиликат ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и метасиликаты ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) железа обладают подвижностью в контактной зоне и способностью проникать в поры литейной формы, так как имеют низкую температуру плавления:  $T_{\text{пл}}(\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) = 1493 \text{ К}$  и  $T_{\text{пл}}(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) = 1490 \text{ К}$ . Это приводит к образованию пригара на поверхности отливок [22].

Образование пригара происходит следующим образом: при взаимодействии оксида железа (II) с кремнеземом формы образуются жидкоподвижные соединения, это приводит к повышению количества связанного песка с отливкой, что увеличит толщину пригарной корки [23].

В процессе химического взаимодействия между оксидами железа FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с оксидом кремния кроме указанных продуктов реакций возможно образование эвтектик  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ;  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , которые повышают прочность образовавшихся пригарных корок [24].

Исходя из описанных теоретических процессов, происходящих в зоне контакта «металл – литейная форма», о механизме образования пригара, разрабатывают меры, которые основывают на регулировании окислительных процессов на границе контакта.

Считают [14], что процесс образования пригара состоит из нескольких этапов: окисление расплава в период заполнения формы (рисунок 1.1, а); фильтрация окисленного расплава в капилляры литейной формы (рисунок 1.1, б); образование оксидной пленки в зоне контакта «расплав-литейная форма» (рисунок 1.1, в) и образование цементирующих соединений (рисунок 1.1, г).

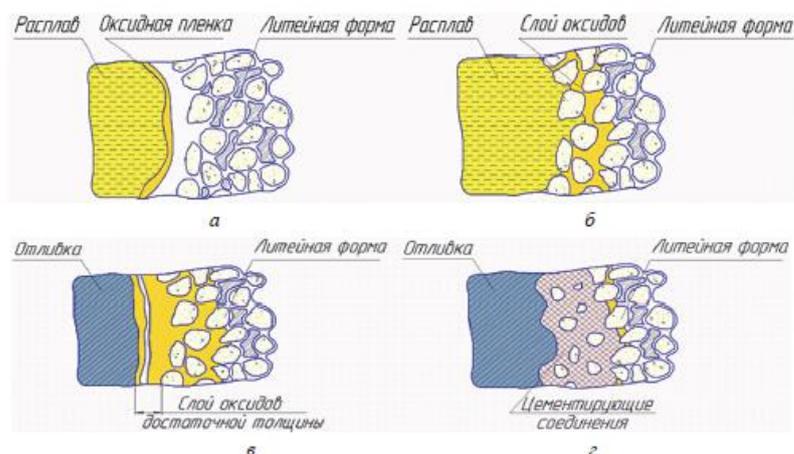


Рисунок 1.1 – Схема взаимодействия расплава и литейной формы

Если скорость образования оксидов на границе металл – форма будет превышать скорость их расхода на образование цементирующих соединений, то в контактной зоне успеет образоваться слой оксидов достаточной толщины, что приведет к образованию зазора, по которому слой пригара сможет легко отделяться от отливки [24].

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 др.).

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 противопопригарного покрытия, базовый наполнитель которого химически инертен к оксидам расплава. Для применения в практике литейного производства одними из таких материалов являются минералы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  (алюмосиликаты). 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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  – муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [25]. При высокой огнеупорности муллита  $1830^\circ\text{C}$  он химически устойчив к различным агрессивным средам, включая расплавы металлов, и 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. 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, необходимо создать условия в контактной зоне литейная «форма – металл» для предупреждения образования поверхностных дефектов и получения отливок с чистой поверхностью, самым распространенным и действенным является нанесение противопопригарных покрытий на поверхность форм и стержней [26-29]. Качество формы (поверхностная прочность, шероховатость и др.) определяется технологическими свойствами покрытия.

Использование ПП приводит к уменьшению либо полному предотвращению проникновения расплава в литейную форму. Такого эффекта можно добиться только при правильно подобранном покрытии, в котором будут учтены

вид расплава, температура заливки, химическая инертность к расплаву, коэффициент теплового расширения, условия сушки покрытия, газопроницаемость и газотворность формы и покрытия [30].

#### **1.4 Противопригарные покрытия**

Существуют разные способы защиты поверхности отливки от образования пригара. На поверхность литейной формы наносят сухие покрытия – припылы, это огнеупорный материал, измельченный в пудру, нанесенный на поверхность формы. Другими способами защиты поверхности отливки от пригара могут быть водосодержащие покрытия – пасты и натирки, их используют при литье тонкостенных отливок. Использование припылов, паст, натирок не нашло широкого применения в промышленных условиях. На производстве для защиты отливок от пригара получили распространение противопригарные покрытия.

Применение ПП обеспечивает буферный слой, который отделяет залитый металл от взаимодействия с материалом литейной формы и стержня [31-33]. Под противопригарным покрытием понимают разделительный слой, который наносят на поверхность формы или стержня для того, чтобы улучшить поверхность отливки и придать заданные свойства [34, 35].

При заливке жидкого металла в полость формы на границе взаимодействия (рисунок 1.2) возникают большие тепловые нагрузки. В результате этого происходит резкое охлаждение металла в зоне контакта, что приводит к образованию затвердевшей корочки.

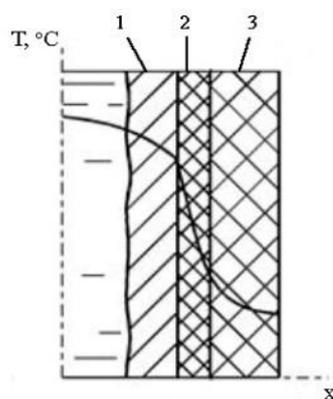


Рисунок 1.2 – Граница контакта отливка-слой ПП-литейная форма [36]:

1 – отливка; 2 – слой противопригарного покрытия; 3 – литейная форма

На рисунке 1.2 схематично изображена граница контакта отливки с формой. Как видно из рисунка, перепад температур в отливке и в форме намного меньше перепада в слое ПП. Это означает, что покрытие испытывает основные температурные перепады. Поэтому она должна обладать высокой термостойкостью.

Обязательным требованием, предъявляемым к ПП, является сохранение сплошного слоя покрытия после высушивания и во время заливки сплава в форму. Слой должен быть ровным, без подтеков и трещин.

Противопригарные покрытия в зависимости от способа отверждения делятся на три группы [37]:

- твердеющие при тепловой сушке, растворителем является вода;
- самотвердеющие водные системы, растворитель – вода, но упрочнение происходит в естественных условиях;
- неводные (органические), в качестве растворителя используются органические летучие вещества.

При выборе типа покрытия ориентируются на применяемую формовочную смесь и на технические возможности производства. Особенности производства на участке изготовления и окрашивания форм и стержней накладывают свои ограничения, например санитарно-гигиенические условия (отсутствие вытяжных систем) при использовании покрытия на органических растворителях.

Покрyтия, твердеющие при тепловой сушке, с водой в качестве растворителя, наиболее популярны в литейном производстве. Широкое распространение водных ПП обусловлено простотой их приготовления, не требует дополнительного оснащения аспирационными установками на участках приготовления и нанесения покрытий на литейные формы. Для изготовления таких покрытий в качестве связующего используют вещества:

– *Органические*: декстрин, патока или крахмал, мочевиноформальдегидные смолы (МФ-17, М-70, М1-62 и КФЖ) и лигносульфонаты технические, при нагреве которых до температуры 400°С наблюдается потеря способности связывать частицы у фурановых смол (КФ-35, КФ-90, БС-40, БС-70) – 500–600°С. Поэтому применение этих материалов в ПП возможно при совместном их введении с другими материалами, обладающими связующими свойствами при более высоких температурах.

Возможно применение гидролизованного раствора этилсиликата (при содержании  $\text{SiO}_2 < 25\%$ ), но его широкое применение ограничивает высокая стоимость [38].

– *Неорганические*: жидкое стекло, применяется с высоким силикатным модулем; сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) разлагается при 600–700°С и сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ ) разлагается в интервале 950–1100°С. Использование данных сульфатов в качестве связующих позволит сохранить прочность нанесенного покрытия при высокотемпературном нагреве [39].

Применение покрытий на жидком стекле имеет серьезный недостаток, во время сушки формы с нанесенным на нее покрытием уже при 200°С теряется влага, это приводит к формированию хрупкой пленки, что влечет образование трещин. Поэтому при разработке покрытий на жидком стекле в ПП добавляют компоненты, структурирующие систему, например бентонитовую глину.

В водных противопожарных покрытиях используют в качестве связующего, вместе с бентонитовой глиной, триполифосфат натрия, достоинство которого в ПП заключается в его дефлокулирующих и диспергирующих свойствах,

что дает возможность получения гомогенных покрытий за счет повышения суспензирующих свойств бентонита. Кроме того, при использовании триполифосфата натрия в покрытиях необходимо добавлять мочевины для повышения его вяжущих свойств.

В самотвердеющих покрытиях применяют в основном металлофосфатные связующие. Они хорошо сочетаются с высокоогнеупорными наполнителями: цирконом, электрокорундом и дистен-силлиманитом. Покрытия, приготовленные на металлофосфатных связующих, не отслаиваются и не растрескиваются при высоких температурах, поэтому хорошо противостоят образованию оксидов металла на отливках и их проникновению сквозь покрытия в поры формовочной смеси. Доступная стоимость и недефицитность связующих обеспечат покрытиям на металлофосфатной связке широкое распространение.

Самотвердеющие покрытия с водой в качестве растворителя не нашли широкого применения из-за протекающих процессов гидратации при отверждении нанесенного слоя на форму. Часть воды в процессе твердения на воздухе остается в связанном виде в порах смеси. Наличие воды разупрочняет форму и может привести к образованию газовых дефектов и ужимин. Дополнительной трудностью при работе с самотвердеющими покрытиями является наличие взаимоисключающих требований: покрытие должно иметь хорошую живучесть для равномерного нанесения и определения соответствия полученных свойств покрытия требуемым по ТУ, а также ПП должно обладать высокой скоростью формирования прочности. Все эти требования приводят к возникновению затруднений в работе с этими покрытиями.

Неводные (органические) покрытия отличаются тем, что в качестве растворителя используют органические вещества. Ранее наиболее известными были покрытия на основе связующего и суспензирующего компонента – поливинилбутираля (ПВБ), но такие композиции имели существенные недостатки, связанные с невозможностью создания тиксотропных свойств покрытия. Поэтому в покрытиях на основе ПВБ необходимо вводить структурирующую добавку. Также известно, что ПВБ обладает низкой термостойкостью, для ее повышения вводят:

кремнийорганическую смолу, ортофосфорную кислоту, карбамидо-фурановую смолу КФ-90. Время, затрачиваемое на высыхание покрытий на основе ПВБ, составляет 60-90 мин. Применение полиизобутилена, бентона (гидрофобный бентонит) и аэросила в качестве суспензирующих веществ позволяет ускорить процесс отверждения окрашенного слоя до 1-2 мин за счет возможности поджигать покрытие без образования пузырей на покрытии. Использование Форлак-А и Форлак-Б в приготовлении самовысыхающих противопожарных покрытий удобно, так как это готовая основа, требующая добавления только огнеупорного наполнителя [15].

Неводные (органические) ПП получили широкое распространение в связи с внедрением быстротвердеющих смесей. Особые свойства этих смесей обуславливают применение покрытий, не требующих просушки. Их недостаток – горючесть.

### **1.5 Материалы, используемые в противопожарных покрытиях**

В исходном состоянии (до нанесения на форму) покрытия представляют собой порошки, растворы, суспензии или пасты. Наиболее широко используют покрытия в виде суспензий, состоящих из наполнителя, связующего и суспензирующего вещества, а также растворителя.

#### **Наполнители**

Основным компонентом противопожарного покрытия является наполнитель, так как он является противопожарной основой. Наполнители представляют собой порошкообразные полидисперсные материалы. В покрытиях следует использовать наполнители с частицами менее 100 мкм [40], причем преобладающий размер частиц должен находиться в пределах 20–50 мкм. Классификация наполнителей представлена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Классификация наполнителей ПП [25]

К минеральным наполнителям относятся огнеупорные безуглеродистые материалы, различающиеся по степени огнеупорности (см. рисунок 1.3), которая в большинстве случаев является доминирующим критерием выбора минерального наполнителя. Наибольшее применение в ПП получили следующие наполнители: цирконовый концентрат, магнезит, хромомагнезит, хромит, электрокорунд, дистен-силлиманитовый концентрат, пылевидный кварц (маршаллит) [41, 42].

Согласно химической природе наполнителя, покрытия (водные и неводные) делятся на кислые, нейтральные и основные.

Зерновую основу кислых покрытий представляют кислые огнеупорные материалы: пылевидный кварц, дистен-силлиманит. К нейтральным относятся покрытия, в состав которых входит цирконовый концентрат, хромит и электрокорунд. Наполнителями в основных покрытиях служат хромомагнезит, магнезит, оливин, тальк.

Цирконовый концентрат – наиболее часто используемый наполнитель для стального литья. Как противопожарный материал он характеризуется высокой огнеупорностью, хорошей теплопроводностью, низким коэффициентом линейного расширения, химической инертностью. Обладает нейтральной кислотностью, поэтому хорошо совмещается с различными связующими, синтетическими

смолами. Форма, покрытая противопопригарным покрытием на основе циркона, не смачивается жидкой сталью и не вступает с ней в химические реакции (ни с железом, ни с легирующими элементами), что позволяет получать отливки с чистой поверхностью, без пригара, а также соответствие геометрических размеров. Это дорогой и дефицитный материал, поэтому применяется в покрытиях для крупных и ответственных отливок. Циркон из-за содержания в нем радиоактивных примесей тория и урана является экологическим небезопасным материалом [25].

Магнезит имеет одну из самых высоких температур плавления, выше 2500°C. На 80–85% состоит из периклаза MgO, остальное – примеси CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Чем выше содержание периклаза в магнезите металлургическом, тем более высокой огнеупорностью он будет обладать. Магнезит металлургический инертен к оксидам марганца, поэтому его используют при получении высокомарганцовистых отливок.

Хромомагнезит (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) имеет высокую температуру плавления 2000°C. Получают после обжига смеси, состоящей из 30–50% металлургического магнезита и 50–70% хромитовой руды. Как правило, хромомагнезитовый порошок получают из отходов печной футеровки плавильных агрегатов, измельченной до нужной крупности. Оксиды железа образуют с хромомагнезитом тугоплавкие и малоподвижные соединения, которые препятствуют проникновению металла вглубь формы. Обычно его применяют в качестве наполнителя противопопригарных покрытий для крупных высоколегированных стальных отливок.

Хромит (хромитовый железняк) – продукт измельчения горной породы без примесей пустой породы (магния и алюминия), которые снижают температуру плавления. Однако при использовании хромита надо иметь в виду, что при взаимодействии с зернами кварца температура плавления снижается до 1300-1400°C, что приводит к образованию пригара на отливках. Поэтому покрытия на его основе рекомендуют наносить пульверизатором во избежание смешивания создаваемого защитного слоя с формовочной смесью, что зачастую оказывается труд-

новыполнимым условием. Применение его в противопригарных покрытиях возможно только при использовании формовочных материалов, не содержащих кварца.

Электрокорунд состоит из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (глинозема  $\alpha$ -модификации), имеет температуру плавления 1970-2000°C, с низким коэффициентом линейного расширения, при высоких температурах не претерпевает фазовых превращений и не вступает во взаимодействие с оксидами железа. Использование его как наполнителя в покрытиях дает высокий противопригарный эффект, отливки имеют чистую поверхность без пригара, но из-за высокой стоимости и дефицитности широкого применения не нашел [15, 25].

Дистен-силлиманитовый концентрат представляет собой природную смесь двух минералов – дистена и силлиманита. Выпускается материал в виде концентратов двух марок: КДСЗ (зерна) и КДСП (порошок). При нагреве до 1300-1350°C происходит фазовое превращение и дистен-силлиманит переходит в муллит. Применяют в противопригарных покрытиях при получении крупных отливок из высоколегированных, в том числе марганцовистых сталей.

Маршалит – кварц пылевидный ( $\text{SiO}_2$ ), образуется при измельчении в шаровых мельницах чистого кварца-песка или кварцита. Молотый пылевидный кварц выпускают, согласно ГОСТ 9077-82, трех марок: КП-1, КП-2 и КП-3. Кварц при температуре 575°C претерпевает полиморфные превращения (переход из  $\beta$ -модификации в  $\alpha$ -модификацию), сопровождающиеся резким увеличением объема, что может приводить к образованию трещин в ПП. Более того, он активен к оксидам расплава. В связи с этим область его применения в качестве ПП ограничена.

В качестве самостоятельного наполнителя противопригарных покрытий из углеродистых используется скрытокристаллический графит. Покрытия на его основе не всегда обеспечивают получение качественной поверхности крупных и толстостенных чугуновых отливок. Поэтому он часто используется совместно с другими углеродистыми материалами – древесным и каменным углем, коксами, кристаллическим графитом.

К комплексным наполнителям относятся композиционные материалы, содержащие минеральные и углеродистые составляющие.

Наиболее часто используют искусственные композиционные наполнители, в которых минеральные материалы совмещены с углеродистыми (талек с графитом или коксом, пиррофиллит с графитом, шамот с графитом и др.). Такие наполнители позволяют получать необходимые качества противопригарного покрытия для изготовления чугунных отливок, различных по массе и толщине стенки.

К подгруппе естественных композитов относят шунгиты – осадочные углеродосодержащие породы. Они весьма разнообразны по составу и содержат шунгитовую (углеродистую) и минеральную составляющие и представляют собой углерод-силикатную композицию с высокой плотностью и развитым контактом между углеродом и силикатными минералами. При этом в зависимости от разновидности шунгитов содержание углерода в них изменяется от десятых долей до 98%.

Отметим, что углеродистые и комплексные наполнители используют в покрытиях для чугунных отливок [43], минеральные (в основном высоко- и среднеогнеупорные) – для стального литья.

Таким образом, выбор того или иного наполнителя в составах ПП зависит в первую очередь от марки сплава, заливаемого в форму, и габаритов отливки, что определяется его огнеупорностью. При этом он должен обладать химической устойчивостью при высокотемпературном нагреве, не смачиваться металлом и быть инертным к расплаву и его оксидам [25, 41].

Кроме вышеперечисленных наполнителей (см. рисунок 1.3), в последнее время стали использовать для стального литья смесевые (комбинированные) наполнители [44, 45], обеспечивающие повышение качества поверхности отливки за счет увеличения термостойкости покрытия. Например, для литейных песчаных и металлических форм смесь цирконового и хромитового порошков, дистен-силиманита и оливина, магнезитового и хромитового порошков. Комбинирование в составе противопригарных покрытий различных наполнителей

обеспечивает широкий диапазон теплофизических, физико-химических свойств, адгезионного взаимодействия, что способствует практически полному устранению поверхностных дефектов, за исключением смесевых засоров.

### **Связующие вещества**

Связующие в противопопригарных покрытиях являются важным компонентом. Основная их задача заключается в создании прочных связей между частицами наполнителя, а также в способности покрытия удерживаться на поверхности литейной формы, в процессе нанесения, сушки и во время заливки металла в форму [46].

Связующие вещества по способу отверждения в ПП делятся на:

- отверждаемые в результате тепловой сушки;
- высыхающие в результате испарения либо в результате протекающих химических реакций.

На расход связующего оказывают влияние крупность помола и форма зерен наполнителя. При измельчении огнеупорных материалов нужно правильно выбирать мельницы для измельчения, в которых зерна после обработки будут иметь округлую форму (например, шаровые мельницы). Если использовать другие мельницы для измельчения наполнителя, то на выходе могут образовываться зерна осколочной формы, что приведет к увеличению расхода связующего [15]. Чрезмерное измельчение наполнителя также повышает расход связующего.

### **Суспензирующие компоненты**

Основная задача суспензирующих веществ противопопригарных покрытий заключается в создании седиментационной устойчивости разведенного покрытия, предупреждении его быстрого расслаивания. В качестве суспензирующих веществ используют материалы с хорошими тиксотропными свойствами и набухающей способностью. Некоторые используемые вещества обладают суспензирующими свойствами – декстрин, крахмал, КМЦ, ПВА, ПВБ, Форлак-А, Форлак-Б.

Для водных ПП самым распространенным суспензирующим компонентом является бентонит. При использовании неводных покрытий в качестве суспензирующих веществ применяют бентон.

### **Растворители**

В качестве растворителя в литейных покрытиях применяют воду и различные органические растворяющие вещества. К основным характеристикам растворителей относятся: растворяющая способность, температура кипения, скорость испарения, взрывоопасность, токсичность.

Для водных и самотвердеющих покрытий вода является растворителем, для неводных (органических) применяют органические жидкости. При выборе растворителя для неводных покрытий учитывают растворяющую способность связующего с применяемым растворителем [15], а также скорость их растворения и время, затрачиваемое на испарения растворителя с поверхности формы.

## **1.6 Толщина слоя покрытия и способы окрашивания**

На эффективность защитного противопопригарного слоя, нанесенного на форму, оказывает влияние толщина слоя покрытия и надежность ее сцепления с материалом формы. Окрашивание форм проводят в один, два или три слоя, количество нанесенных слоев зависит от крупности получаемой отливки. Для мелкого и среднего литья окрашивание проводят в один слой, для крупного литья на форму наносят два слоя, при наличии тепловых узлов красят в три слоя [47-49]. При производстве отливок с толщиной стенок до 20 мм наносят слой покрытия не больше 1 мм, для толщины стенки 35–40 мм окрашенный слой составляет 1,0–1,5 мм [50].

Основным условием получения заданных свойств ПП является образование покровного и проникшего слоев покрытия. Проникший слой обеспечивает упрочнение поверхностных слоев формы за счет проникновения в межзеренное пространство формовочной смеси. Благодаря слою покрытия, проникшему в

поры формы, возникает дополнительная защита металла от образования пригара, так как этот слой препятствует проникновению металла в поры формы.

Крупные частицы огнеупорного материала формируют поверхностный слой, мелкие, которые способны проникнуть в межзеренное пространство формовочной смеси, формируют проникший слой [40]. Проникающая способность зависит преимущественно от размера частиц формовочного материала. Использование формовочных материалов с небольшим количеством мелкодисперсных компонентов (проведение очистки оборотной смеси от мелкодисперсной пыли) приводит к увеличению количества пор в формовочной смеси, а также увеличивает межзеренное пространство, в этом случае толщина проникшего слоя будет выше [51].

Благодаря высокой проникающей способности, слой покрытия, нанесенный на поверхность формы, прочно удерживается и при заливке металла не смывается с поверхности, выполняя свои защитные функции [52].

Выбор способа окрашивания формы определяется технологическими свойствами ПП (вязкость, плотность), основным условием при выборе способа нанесения покрытия является получение одинаковой толщины окрашенного слоя. При нанесении покрытий, в состав которых входят органические растворители, способ окрашивания формы выбирается таким образом, чтобы обеспечить минимально возможную концентрацию вредных примесей, удовлетворять требованиям со стороны охраны труда [53].

Существуют четыре способа нанесения ПП на поверхность формы: кисть, пульверизатор, окунание и облив. Окрашивание кистью дает прочное сцепление покрытия с формой, защитное покрытие как бы «втирается» в поры формы, что приводит к образованию проникшего слоя достаточной толщины.

Использование пульверизатора позволяет повысить скорость окрашивания, таким способом удобно проводить окрашивание форм мелких отливок, так как формируется незначительный слой покрытия на поверхности.

Окунание используют для окрашивания небольшого размера стержней, которые можно опустить в емкость ручную, прочность сцепления слоя покрытия с окрашиваемым материалом низкая.

Окрашивание обливом используют для ХТС, оно имеет достоинства такие же, как и при окунании – равномерность толщины нанесенного покрытия, но в случае облива есть серьезный недостаток – громоздкая механизация процесса, пожароопасность.

При использовании покрытий на водной основе после нанесения слоя на поверхность формы или стержня проводят тепловую сушку. После нанесения первого слоя форма неводного противопопригарного покрытия высыхает на воздухе и после этого, если требуется, наносится дополнительный слой. Наиболее предпочтительный способ окрашивания – окрашивание кистью (или размочаленной веревкой, так называемый «помочок»), при данном способе затраты времени на окрашивание выше, но благодаря созданию проникшего слоя достаточной толщины в поры формы получается надежное защитное покрытие [54].

### **1.7 Свойства противопопригарных покрытий**

В процессе приготовления противопопригарных покрытий во всем объеме суспензии возникают адгезионно-когезионные связи между частицами, входящими в состав покрытия [27]. В настоящее время при разработке составов ПП используют разнообразные огнеупорные наполнители и связующие, но основным остается модель взаимодействия связующего с наполнителем, которая заключается в формировании оболочки связующего вокруг зерен наполнителя (рисунки 1.4).

В каждом компоненте внутри одной фазы (связующее и наполнитель) возникают когезионные связи, помимо этого на границе «наполнитель – связующее», образуется адгезионное взаимодействие [55].

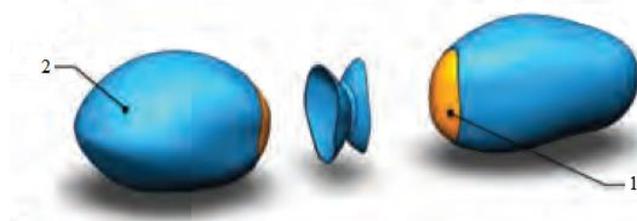


Рисунок 1.4 – Модель формирования оболочки связующего вокруг зерен огнеупорного наполнителя: 1 – зерно огнеупорного наполнителя; 2 – оболочка связующего [56]

Технологические и защитные свойства зависят от состава противоприварного покрытия. Выбор компонентов и определение их концентраций в покрытии осуществляют экспериментально. Это связано с тем, что процессы взаимодействия ПП с заливаемым металлом протекают с высокой скоростью и зависят от большого количества факторов, возникающих при заполнении формы. Эти особенности накладывают дополнительные трудности в разработке составов и в дальнейших исследованиях [57].

Для создания ПП, способного выполнить защитные функции отливки, определяют характеристики покрытия в разведенном и отвержденном виде и при высокотемпературном нагреве.

На первом этапе приготовления покрытия после соединения всех компонентов, входящих в состав суспензии, определяют соответствие технологической инструкции по параметрам:

- компонентный состав;
- способ и время перемешивания;
- количество слоев и способ нанесения на поверхность формы.

После нанесения покрытия на форму определяющими становятся:

- условия сушки покрытия;
- получение ровного защитного слоя без трещин, потеков и отслоений;
- взаимодействие материала формы с покрытием.

И на заключительном этапе взаимодействия во время заливки жидкого металла основными факторами являются:

- влияние высокотемпературного нагрева на свойства покрытия;
- взаимодействие залитого металла с покрытием при высоких температурах.

В процессе приготовления разведенное покрытие должно обладать стабильными технологическими свойствами. К ним относят: условную вязкость, плотность, седиментационную устойчивость, газопроницаемость и кроющую способность.

После окрашивания литейной формы противопригарным покрытием и отверждения проявляются защитные свойства: прочность слоя к истиранию и гигроскопичность. Рабочие свойства проявляются во время высокотемпературного воздействия на покрытие при заливке металла в форму. К ним относят термочувствительность и газотворную способность [41].

Условную вязкость в противопригарных покрытиях определяют для установления способности суспензии деформироваться при окрашивании. В состав покрытий входят компоненты, которые в состоянии покоя образуют пространственные структуры, определяющие направление течения разведенного покрытия. Вязкость оказывает влияние на кроющую способность, толщину защитного слоя и равномерность нанесения покрытия на литейную форму.

Плотность разведенного покрытия косвенно показывает количество твердой фазы в суспензии. На плотность покрытия оказывает влияние плотность всех входящих в состав компонентов. В связи с тем, что количество наполнителя является преобладающим, можно принять, что плотность ПП зависит от плотности наполнителя.

Седиментационная устойчивость определяет скорости осаждения твердых частиц в суспензии, показывает величину расслоения покрытия за выбранный интервал времени. В большей степени седиментационная устойчивость зависит от дисперсности наполнителя и вязкости покрытия.

Газопроницаемость – способность покрытия препятствовать фильтрации газов в металл. Образование газов возникает в формовочных материалах в результате высокотемпературного воздействия в процессе заливки.

Кроющая способность – равномерность распределения слоя покрытия по поверхности формы с образованием слоя, способного выполнить защитные функции. В зависимости от выбранного способа нанесения ПП к кроющей способности предъявляют разные требования. При использовании кисти покрытие должно обладать текучестью и на окрашенной поверхности не оставлять полосы. Ярко выраженные тиксотропные свойства требуются при нанесении покрытия обливом или окунанием.

Прочность отвержденного слоя зависит от адгезии суспензии к формовочным материалам и когезионных сил, возникающих в покрытии после сушки. Прочность слоя покрытия к истиранию важна при сборке форм перед заливкой.

Гигроскопичность – свойство высушенного покрытия поглощать водяные пары из атмосферы. Покрытия на водной основе имеют большую предрасположенность к поглощению влаги, чем неводные (органические). Гигроскопичность покрытия важна при работе в цехах, в которых с момента отверждения покрытия до заливки металла проходит длительное время (до 12 ч).

Термопрочность – стойкость покрытия к образованию трещин при высокотемпературном нагреве и нерушимость покрытия при заливке металла. На термопрочность покрытия оказывают влияние термическая устойчивость наполнителя и связующего, а также термическое расширение наполнителя.

Газотворная способность – способность к деструкции компонентов, входящих в состав противопопригарного покрытия. В процессе заливки при высокотемпературном воздействии жидкого металла происходит разложение органических компонентов покрытия, что влечет за собой выделение газов.

### **1.8 Ресурсосберегающие технологии использования вторичных, не дефицитных, синтетических материалов в противопопригарных покрытиях взамен природного сырья**

Как никогда острыми в настоящий момент становятся вопросы нехватки материальных источников для обеспечения нормальной работы производств. В

то же время все более нарастают проблемы складирования и утилизации отходов, в состав которых входит большое количество дефицитных металлов. Разработка технологий, позволяющих применять вторичные ресурсы, с одной стороны, решает актуальные проблемы литейного производства, например борьбы с пригаром на отливках, а с другой – задачи утилизации техногенных отходов и улучшения экологической обстановки особенно при обращении с промышленными отходами [58, 59], так как они вызывают в различных случаях [2] механическое, химическое, физическое, биологическое и радиационное загрязнения окружающей среды.

Однако промышленные отходы неоднородны и не отличаются постоянством химического и минералогического состава. Даже при совпадении качественного состава отходов количественное соотношение их компонентов может сильно отличаться, давая разные свойства. Различные соотношения компонентов в отходах могут образовывать как механическую смесь, так и сложные минералы.

При выборе промышленных отходов учитывают [60]:

1. Состав отходов: вещественный (качественный и количественный), минералогический.
2. Стабильность состава отходов.
3. Происхождение (органические и неорганические) и химическую активность отходов.
4. Термодинамический анализ о возможных физико-химических процессах для оценки поведения отходов при использовании в ПП.
5. Безопасность отходов для жизни и здоровья человека.
6. Экологическую безопасность ПП с применением отходов.
7. Экономическую целесообразность применения отходов в ПП.
8. Удобство подготовки отходов к применению в ПП.

В настоящее время в качестве наполнителей противопоригарных покрытий используют высокодисперсные шлаки различных производств [61, 62], которые

благодаря наличию высокотеплопроводящих оксидов оказывают захлаживающее действие на поверхностные слои жидкого металла и предотвращают образование пригара. В патентах [63] и [64] описаны составы ПП соответственно с использованием отходов водовоздушной грануляции шлака углеродистого перелдального феррохрома и кремнистой пыли газоочисток от выплавки ферросплавов.

Нашли применение в покрытиях и шламы различных производств [65]. Так, абразивные и хромитовые шламы повышают противопопригарные свойства покрытий. Использование пирофилита, являющегося отходом сланцевых руд, позволяет заменять дефицитный циркон. Имеют высокие эксплуатационные свойства покрытия на основе отходов производства шлифованных материалов – шламы электрокорунда (ШЭК) [66]. Покрытия ЭС-1 и ЭС-2 содержат, кроме ШЭК, связующее, суспензирующую и другие добавки и используются взамен более дорогой цирконовой пасты ЦП-2.

Заслуживают внимания противопопригарные покрытия, содержащие отходы гальванического производства (ОГП) (ванн травления и ванн фосфатирования) [67, 68], отходы производства металлургического доломита в виде доломитовой муки [69], пылевидные отходы производства электротехнического периклаза [70], пыль электрофильтров, установленных над обжигowymi печами огнеупорного производства [71], отходы очистки газов металлургического производства и производства карбида кремния [72].

Огнеупорным наполнителем противопопригарных покрытий при получении отливок из высокомарганцовистых и других высоколегированных сталей может служить зернистый материал, получаемый дроблением отходов и боя магнетитовых изделий [73].

В изготовлении ПП стержней чугуновых и стальных отливок могут применяться суспензии из кремнеземсодержащих отходов (некондиционных песков, боя и лома шамотных изделий, отработанных формовочных и стержневых смесей) [47], а также совместные отходы металлургического производства из группы, содержащей ваграночный и феррохромовый шлаки [74].

Наиболее востребованными являются отходы отработанного алюмохромового катализатора при производстве синтетического каучука (ИМ-2201), они имеют стабильный химический состав и готовы к использованию в виде поставки, так как не требуют предварительного дополнительного помола, просева и других операций подготовки для приготовления противопопригарных покрытий. Огнеупорность материала равна 1900–1950°C, термическое расширение при нагреве до 1200°C составляет порядка 1%. Гранулометрический состав 85% алюмохромового порошка составляет фракция < 30 мкм, частицы имеют округлую форму, что для использования в качестве наполнителя наиболее предпочтительно, так как оскольчатые частицы повышают расход связующего [15].

Исследованиями [1, 2, 75] подтверждена целесообразность применения в качестве наполнителей противопопригарных покрытий для чугунного и стального литья недефицитного и доступного материала – отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201. Разработана серия ПП на основе отработанного катализатора ИМ-2201 на кремний-органическом [1], жидкостекольном [75], формовочной огнеупорной глины и технического лигносульфоната [2], связующих. Применение в качестве наполнителя материала ИМ-2201 повышает поверхностную прочность противопопригарных покрытий как на неорганическом, так и на органическом связующем для мелкого и среднего чугунного и стального литья.

Однако, в отличие от минеральных наполнителей, ни один из вышепредставленных отходов так и не используют для серийного производства ПП.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1**

1. По результатам аналитического обзора имеющейся информации установлено, что борьба с пригаром путем нанесения противопопригарных покрытий на поверхность форм и стержней является самым распространенным и действенным способом его предупреждения. Благодаря многолетней практике производ-

ства литых металлических изделий с использованием различных форм, установлены основные требования к противопригарным покрытиям: высокая седиментационная устойчивость, то есть способность не расслаиваться после перемешивания компонентов и в течение определенного времени вплоть до применения; хорошая кроющая способность, стабильность свойств, высокая живучесть, быть нетоксичными, малогазотворными, способствовать покрытию форм и стержней равномерным слоем заданной толщины. Покрытие должно хорошо сцепляться с поверхностью формы, образовывать прочный, непроницаемый для металла и оксидов слой. Кроме того, во время заливки и при затвердевании металла в ПП не должны возникать трещины и крупные поры, слой покрытия не должен смываться струей жидкого металла и надежно предохранять форму от проникновения расплава в ее поры, обладать огнеупорностью более высокой, чем температура заливки и химической инертностью к оксидам, образующимся на поверхности отливки.

2. Показано, что эффективность противопригарных покрытий определяется в основном свойствами специального огнеупорного наполнителя. При выборе огнеупорных наполнителей для покрытий в основном учитываются следующие свойства:

- огнеупорность;
- плотность;
- коэффициент теплового расширения;
- тип зерна и гранулометрический состав;
- химическая активность с расплавленным металлом;
- совместимость с другими ингредиентами покрытия;
- влияние на обслуживающий персонал и окружающую среду;
- низкая стоимость и недефицитность.

Известные минеральные наполнители (цирконовый концентрат, дистен-силлиманит, электрокорунд и др.) дороги и дефицитны, а некоторые экологически небезопасны и обладают технологическими недостатками, в частности при

получении высококачественных стальных отливок при усложнении их конфигурации и увеличении габаритов.

3. Установлено, что в периоды заливки и кристаллизации расплава противоположное покрытие, находящееся на поверхности литейной формы, в первую очередь испытывает большие тепловые и механические нагрузки. Достаточной термостойкостью во всем интервале температур взаимодействия могут обладать противоположные покрытия в случае использования огнеупорного наполнителя из класса естественных муллитобразователей (алюмосиликатов).

4. Предлагается с целью ресурсосбережения применять материалы техногенного происхождения, поскольку они могут быть дешевле и технологичнее, в частности отработанный алюмохромовый катализатор при производстве синтетического каучука.

## Глава 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Методы исследования

При изучении существующих противопопригарных покрытий и разработке новых составов исследовали следующие свойства.

#### 2.1.1 Условная вязкость

Условную вязкость разведенного покрытия определяли с помощью вискозиметра ВЗ-246 по методике, представленной в ГОСТ 8420-2022. Значение условной вязкости вычисляли по формуле

$$X = t \cdot K, \quad (2.1)$$

где  $t$  – среднее арифметическое значение результатов трех определений времени истечения покрытия, с;  $K$  – поправочный коэффициент, установленный по результатам проведенной поверки вискозиметра.

#### 2.1.2 Плотность

Плотность разведенного покрытия определяли методом взвешивания по ГОСТ 10772-78. Значение плотности вычисляли по формуле

$$\rho = \frac{m_3 - m_{\text{п}}}{V}, \quad (2.2)$$

где  $m_3$  – масса заполненного мерного цилиндра, г;  $m_{\text{п}}$  – масса пустого мерного цилиндра, г;  $V$  – объем мерного цилиндра, см<sup>3</sup>.

#### 2.1.3 Седиментационная устойчивость

Определение седиментационной устойчивости покрытия проводили в соответствии с методом, указанным в ГОСТ 10772-78. Устойчивость ПП к расслаиванию за три часа вычисляли по формуле

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 100}{V_1}, \quad (2.3)$$

где  $V_1$  – объем залитого покрытия в цилиндр, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем осветленной части покрытия в цилиндре, см<sup>3</sup>.

### 2.1.4 Газопроницаемость

В соответствии с ГОСТ 23409.6-78 из формовочной смеси подготовили образцы в неразъемной металлической гильзе (рисунок 2.1), размеры гильзы: высота 120 мм, внутренний диаметр 50 мм. С помощью лабораторного копра провели уплотнение трехкратным ударом груза. По методике, указанной в источнике [15], на гильзу наклеивали синтетическую ткань, на которую нанесли слой ПП методом окунания на 2 с. После этого гильзу с окрашенной тканью переворачивали и высушивали в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 50°C.

Оценку газопроницаемой способности покрытия проводили с помощью прибора, представленного на рисунке 2.2.

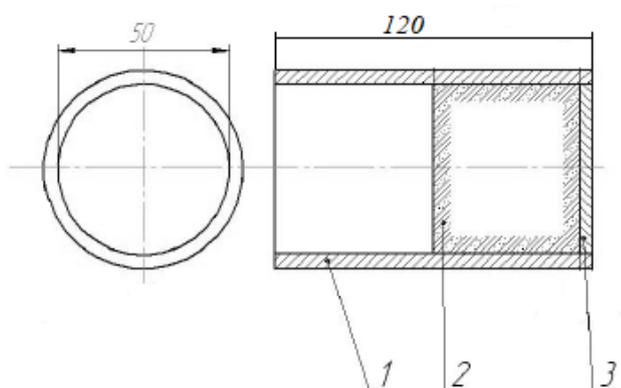


Рисунок 2.1 – Схема образца в гильзе для определения газопроницаемости:

1 – неразъемная гильза; 2 – уплотненный образец; 3 – окрашенная ткань

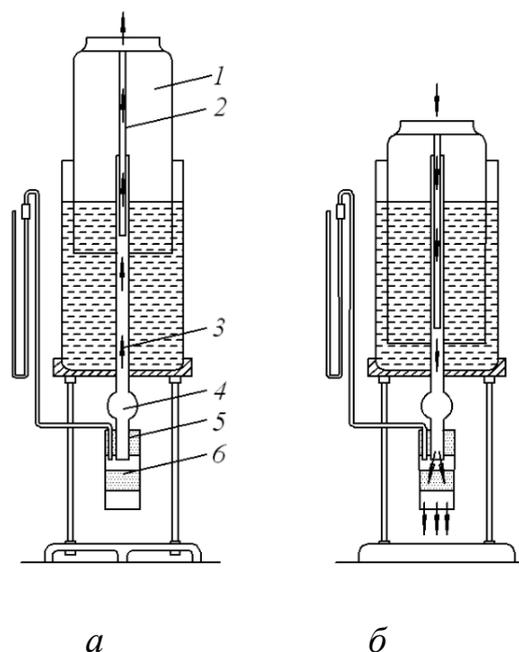


Рисунок 2.2 – Прибор для определения газопроницаемости формовочных смесей:

а – колокол в поднятом положении; б – колокол в опущенном положении;

1 – плавающий колокол; 2, 3 – трубки; 4 – трехходовый кран;

5 – резиновая пробка; 6 – испытуемый образец

Через образец пропускали воздух объемом  $2000 \text{ см}^3$  под давлением  $980,7 \text{ Па}$ . Показание газопроницаемости до и после окрашивания фиксировали по показаниям прибора. Газопроницаемость слоя покрытия рассчитывали по формуле

$$K = \frac{b}{\frac{h+b}{K_2} - \frac{h}{K_1}}, \quad (2.4)$$

где  $b$  – толщина слоя покрытия, мм;  $h$  – высота неокрашенного образца, мм;  $K_1$  – газопроницаемость неокрашенного образца;  $K_2$  – газопроницаемость окрашенного образца.

### 2.1.5 Прочность к истиранию

Прочность высушенного слоя к истиранию определяли по методике, представленной в ГОСТ 10772-78.

Стеклянную пластину размерами 120×60 мм и толщиной 2 мм сушили при 105°С в течение 10 мин. В мерный цилиндр набирали 100 мл противопригарного покрытия и проводили окрашивание обливом пластины, установленной под углом 45°. Окрашенную пластину сушили в горизонтальном положении при 150°С в течение 20 мин в сушильном шкафу. После охлаждения до 20°С измеряли толщину окрашенной пластины в трех местах. В вискозиметр засыпали формовочный песок, просеянный через набор сит. Использовали песок, прошедший через сито № 063, но оставшийся на сите № 0315. Устанавливали вискозиметр на расстоянии 70 см от подставки с окрашенной пластиной (рисунок 2.3), а под подставкой включали источник света мощностью 10 Вт. После подготовительных мероприятий открывали отверстие на вискозиметре для проведения испытания покрытия на прочность.

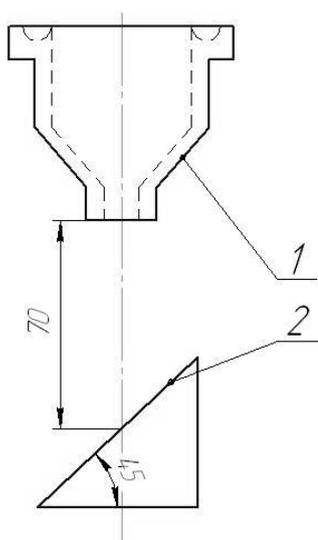


Рисунок 2.3 – Схематичное изображение определения прочности к истиранию:  
1 – вискозиметр ВЗ-246; 2 – подставка с установленной стеклянной пластиной

На пластину сыпался песок до появления неокрашенного пятна на стекле размером 1,5-2,0 мм, после этого истирание прекращали, закрывая отверстие вискозиметра. Часть песка, прошедшую через вискозиметр, взвешивали. Прочность рассчитывали по формуле

$$R = \frac{m}{l_1 - l}, \quad (2.5)$$

где  $m$  – масса прошедшего песка через вискозиметр, кг;  $l_1$  – среднее арифметическое толщины стеклянной окрашенной пластины, мм;  $l$  – среднее арифметическое толщины стеклянной неокрашенной пластины, мм.

### **2.1.6 Толщина окрашенного слоя**

Толщину окрашенного слоя покрытия определяли следующим образом. Навеску песчано-глинистой формовочной смеси массой 5 г без добавления воды спрессовали на автоматическом прессе с усилием 1 т. Измерили высоту полученного образца микрометром в трех местах и после этого провели окрашивание кистью в два слоя. Исходя из ранее установленной температуры сушки покрытия для удаления гидратной и кристаллизационной влаги из покрытия сушили окрашенные образцы при температуре 300°C в течение 30 мин в муфельной печи СНОЛ 10-10, затем образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После этого измеряли толщину покрытия в трех местах. За высоту окрашенного и неокрашенного образцов принимали среднее арифметическое трех измерений. Толщину окрашенного слоя определяли по формуле

$$\delta = h_o - h_n, \quad (2.6)$$

где  $h_o$  – высота окрашенного образца, мм;  $h_n$  – высота неокрашенного образца, мм.

### **2.1.7 Глубина проникновения**

Глубину проникновения покрытия в формовочную смесь определяли на изломе окрашенного и высушенного образца с помощью микроскопа, снабженного окулярным микрометром – МЕИЛ TECHNO RZ.

### **2.1.8 Газотворность покрытия**

Газотворность покрытия определяли на анализаторе углерода и воды ELTRA CW 800M MULTIPHASE [76]. Прибор позволяет определять различные

виды углерода и воду в органических и неорганических материалах. Метод основан на одноступенчатом или многоступенчатом нагреве пробы в печи сопротивления до температуры 1000°C в потоке нейтрального газа или кислорода и определении количества образовавшихся газообразного оксида углерода и паров воды методом инфракрасной абсорбции.

Исследование противопригарного покрытия на определение газотворной способности предполагает использование предварительно высушенной суспензии при температуре  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Определение необходимой массы навески для проведения анализа выбирают исходя из данных таблицы 2.1.

Таблица 2.1 – Выбор массы образца для анализа

Массовая доля (H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub> ), %	Масса, г
От 0,01 до 0,05 вкл.	3–2
Св. 0,05 " 0,50 "	2–1
" 0,50 " 1,0 "	1,0–0,5
" 1,0 " 5,0 "	0,5–0,1

Образец помещали в кварцевую или фарфоровую лодочку, предварительно прокаленную при 1000°C, взвешивали с погрешностью не более  $\pm 1$  мг и массу вводили в память анализатора. Далее лодочку с навеской перемещали в нагретую часть печи. При температуре 1000°C из образца выделяются газы, которые с потоком азота (кислорода) проходят пылевую ловушку, потом в детектор для анализа воды и затем для удаления воды в осушитель. После этого попадают на инфракрасный твердотельный детектор для анализа углерода, находящегося в виде соединений CO<sub>2</sub>. На табло прибора выводятся результаты в процентах.

Газотворность  $\Gamma$ , см<sup>3</sup>/г, определяют по формуле:

$$\Gamma = \Gamma(\text{CO}_2) + \Gamma(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10 \cdot C_1 \cdot m \cdot V}{M(\text{CO}_2)} + \frac{10 \cdot C_2 \cdot m \cdot V_m}{M(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.7)$$

где  $\Gamma(\text{CO}_2)$  – газотворность за счет образования и выделения диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) из покрытия, см<sup>3</sup>/г;  $\Gamma(\text{H}_2\text{O})$  – газотворность за счет испарения разных видов воды из покрытия, см<sup>3</sup>/г;  $C_1$  – массовая доля диоксида углерода, %;  $C_2$  – массовая

доля воды, %;  $m$  – масса образца, г;  $V_m$  – молярный объём одного моля газа, м<sup>3</sup>/моль;  $M(\text{CO}_2)$  – молярная масса диоксида углерода, моль/г;  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса воды, моль/г.

Перед проведением анализа проводят градуировку анализатора по импортным стандартным образцам состава твердых материалов, которые имеют аттестат соответствия по массовой доле  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методика универсальна, менее трудозатратна, позволяет получать достоверные результаты с высокой точностью, что подтверждено сравнительным анализом с существующей методикой. Относительная погрешность ( $\delta$ ) измерения газотворности по разработанной методике равна 10%, существующей – 15%. Данную методику можно использовать как альтернативу методике по ГОСТ 23409.12-78.

### ***2.1.9 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)***

Химический состав всех компонентов, выбранных для разработки новых составов покрытий и изучения существующих, определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Термо Техно Quant`X (США).

Источник возбуждения – рентгеновская трубка мощностью 50 Вт, материал анода – Rh с бериллиевым окошком. Спектрометр характеризуется высокой точностью и воспроизводимостью измерений. В соответствии с ГОСТ Р 55410-2013 определяли химический состав огнеупорного сырья, используемого для противопопригарных покрытий.

Градуировочные графики построены по стандартным образцам состава огнеупорных материалов и по заранее проанализированным производственным пробам, состав которых определяли стандартизованными химическими методами.

### ***2.1.10 Атомно-эмиссионный спектральный анализ***

Химический состав отливки определяли на оптико-эмиссионном спектрометре SPECTRO MAХх (Германия) с искровым источником возбуждения спектра по ГОСТ Р 54153-2010. Отбор и подготовку проб к анализу проводили по

ГОСТ 7565-81. Поверхность пробы, предназначенной для анализа, затачивали на плоскость. На поверхности не допускаются раковины, шлаковые включения, цвета побежалости и другие дефекты.

### ***2.1.11 Гранулометрический анализ***

Гранулометрический состав исследуемых образцов противопопригарных покрытий и ее составляющих определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Великобритания). Метод основан на том, что частицы, находящиеся в дисперсионной среде, проходят через сфокусированный лазерный луч. Происходит рассеивание света и при помощи набора светочувствительных детекторов регистрируется угловое распределение интенсивности.

### ***2.1.12 Электронно-микроскопические исследования***

Изучение морфологии поверхности образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6490LV с системой микроанализа для растрового электронного микроскопа JEOL JSM- 6490LV INCA Energy 450 x-MAX 50 Premium, HKL Premium EBSD System Nordlys II 2 S Oxford InstrumentsLtd, позволяющим производить точечный элементный анализ поверхности. Принцип действия микроскопа заключается в том, что путем последовательного преобразования вторичного эмиссионного потока, получаемого при бомбардировке поверхности исследуемого образца электронами, в более мощный поток заряженных частиц, направляемый на электронно-лучевую трубку, получается изображение с большой степенью разрешения. Получаемые таким образом визуальные фотографические изображения микроструктуры материала позволяют выявить особенности морфологии и строения его составляющих.

### ***2.1.13 Рентгенофазовый анализ***

Рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в  $\text{CrK}\alpha$  – излучении со стандартным фильтром  $\text{K}\beta$ -излу-

чения. Съемку дифракционного спектра производили в интервале углов дифракции 30–140° с шагом 0,01° при напряжении 40 кВ, силе тока 30 мА. Анализ проводился методом прямого измерения интенсивности дифракционного спектра в режиме непрерывной регистрации со скоростью сканирования счетчика 1 град/мин. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью оригинального программного обеспечения Shimadzu «Search match» совместно с лицензионной базой ICDD PDF-2.

#### ***2.1.14 Синхронный термический анализ***

Синхронный термический анализ (СТА), включающий дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и определение потери массы (ТГ), проводили на приборе STA 499 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Съемку проводили в условиях непрерывного нагрева навески образцов массой 11–12 мг в среде аргона или атмосфере воздуха в закрытом корундовом тигле при температуре от 25 до 1400°C со скоростью 10 °C/мин. Эталонном сравнения служил пустой корундовый тигель. Обработка данных сканирования образцов по температуре осуществляли на стандартном программном обеспечении Proteus Software с помощью предварительно записанных файлов коррекции и предварительно откалиброванных по реперным точкам: температурам ( $T$ , °C) плавления (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au). Разрешение ТГ: 0,025 мкг, разрешение ДСК < 1 мкВ/мг.

#### ***2.1.15 Шероховатость поверхности отливки***

Шероховатость поверхности отливок после окрашивания ПГФ производили на оптическом профилометре Contour GT K1 (фирма Bruker, США). Принцип действия профилометра основан на интерференции световых пучков лазерного излучения, отраженного от опорного зеркала и поверхности измеряемого изделия. Интерференционные картины регистрируются, оцифровываются и обрабатываются. Таким образом определяется разность хода, которая соответствует измеряемому профилю поверхности.

## 2.2 Методика планирования эксперимента

Определение рационального состава противопригарных покрытий проводили с использованием математического планирования эксперимента. Провели полный факторный эксперимент  $2^3$  для получения линейной модели вида

$$y = \varepsilon_0 + \sum_{i=1}^c b_i x_i \quad (2.8)$$

где в качестве переменных факторов были выбраны компоненты, входящие в состав противопригарного покрытия, а именно для водного ПП: соотношение цирконового концентрата и метакаолина ( $x_1$ ), декстрин ( $x_2$ ), бентонит ( $x_3$ ); для неводной ПП: ОАК ( $x_1$ ), ФФС ( $x_2$ ), ПВБ ( $x_3$ ) (таблица 2.2). Функциями отклика стали: вязкость ( $y_1$ ), плотность ( $y_2$ ), толщина окрашенного слоя ( $y_3$ ) и прочность ( $y_4$ ).

Каждую переменную варьировали на двух уровнях по верхнему (максимальному) и нижнему (минимальному) значению, выбор интервала варьирования основан на литературных данных и нормативно-технической документации, используемых для цирконовых противопригарных покрытий как допустимые значения для получения требуемых свойств.

В соответствии с планом эксперимента проводилось 8 опытов по три измерения в каждом (см. таблицу 2.2).

Таблица 2.2 – План экспериментов  $2^3$

Кодовый масштаб	Номер опыта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$x_1$	-	+	-	+	-	+	-	+
$x_2$	-	-	+	+	-	-	+	+
$x_3$	-	-	-	-	+	+	+	+

Измерения проводили в случайной последовательности для исключения систематической ошибки. Для каждой серии опытов определяли среднее значение и дисперсию воспроизводимости. Дисперсию воспроизводимости находили по формуле

$$S^2\{y\} = \frac{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}{f}, \quad (2.9)$$

где  $y$  – результат опыта;  $\bar{y}$  – среднее арифметическое значение результатов опытов;  $f$  – число степеней свободы ( $f = m - 1$ ,  $m$  – количество параллельных опытов), в нашем случае  $f = 2$ .

Однородность ряда дисперсии проверяли по критерию Кохрена по формуле

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\{y\}}^2 \max}{\sum_{i=1}^n S_{\{y\}}^2}, \quad (2.10)$$

где  $S_{\{y\}}^2 \max$  – наибольшая в ряду дисперсия;  $\sum_{i=1}^n S_{\{y\}}^2$  – сумма дисперсий проведенных серий опытов.

Оценку однородности дисперсии проводили в сравнении с табличным значением  $G_{\text{табл}}$  (приложение)  $G_{\text{табл}} = 0,516$  ( $\alpha = 0,05$ ,  $N = 8$ ;  $f = n - 1 = 2$ ) [77]. Рассчитанное значение  $G_{\text{расч}}$  сравнивали с табличным  $G_{\text{табл}}$  и если выполнялось условие однородности ряда дисперсии  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ , то ряд дисперсий результатов экспериментов считают однородным.

Дисперсию опыта определяли по формуле

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_{\{y\}}^2}{N}, \quad (2.11)$$

где  $N$  – число опытов.

Число степеней свободы:

$$f_1 = N (n - 1) = 8 (3 - 1) = 16, \quad (2.12)$$

где  $n$  – число повторений.

Коэффициенты регрессии определяли по формуле

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \bar{y}_i}{N}, \quad (2.13)$$

где  $X_i$  – кодированные значения варьируемых факторов;  $\bar{y}_i$  – средние арифметические значения функций отклика.

После вычисления коэффициентов проводили проверку значимости полученных коэффициентов по формуле

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_o^2}{nN}. \quad (2.14)$$

Среднеквадратичная ошибка оценки коэффициентов регрессии определяется как

$$S_{b_i} = \sqrt{S_{b_i}^2}. \quad (2.15)$$

При уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и числе степеней свободы  $f_1 = 16$  из приложения [77] определяли табличное критическое значение  $t$ -критерия:

$$t_{\alpha;f_1} = 2,12 \text{ (критерий Стьюдента).}$$

Тогда доверительный интервал коэффициентов регрессии составит

$$\Delta_{b_i} = t_{\alpha;f_1} \cdot S_{b_i}. \quad (2.16)$$

Коэффициенты, абсолютная величина которых равна доверительному интервалу или больше его, являются статистически значимыми [78]. Статистически незначимые коэффициенты исключали из уравнений регрессии.

После реализации полного факторного эксперимента  $2^3$  получили уравнения регрессии и провели его проверку на адекватность.

Для проверки адекватности были проведены сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений и посчитана дисперсия неадекватности по формуле

$$S_{\text{неад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i (y_{i \text{ расч}} - y_{i \text{ эксп}})^2}{f_2}. \quad (2.17)$$

$f_2 = N - k$ , где  $k$  – количество значимых коэффициентов уравнения.

Гипотезу об адекватности проверяли с помощью  $F$ -критерия (критерия Фишера):

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{неад}}^2}{S_0^2}. \quad (2.18)$$

Если полученное расчетное значение  $F$ -критерия меньше табличного значения, то модель считается адекватной.

От уравнений в кодированном виде перешли к уравнениям с натуральными значениями. Переход к переменным в натуральном виде осуществляли подстановкой:

$$x_i = \frac{X_i - x_{0y}}{\Delta x}, \quad (2.19)$$

где  $x_i$  – переменная в натуральном виде;  $x_{0y}$  – значение переменной, соответствующее основному уровню;  $\Delta x$  – шаг варьирования.

Результатом выполненных математических вычислений являются получения уравнений регрессии, описывающие зависимость свойств разрабатываемого состава от количества компонентов, входящих в состав.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

При проведении экспериментальных исследований использовались стандартные методики (ГОСТ 10772-78, ГОСТ 9378-93, ГОСТ 28177-89) и современные методы анализа, включая термический, рентгеновскую дифрактометрию, ИК-спектрометрию, электронную микроскопию, лазерную дифракцию, планирование эксперимента с применением полного факторного эксперимента  $2^3$  и разработанную методику определения газотворности противопопригарного покрытия.

### Глава 3 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ЦИРКОНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Широко распространенные в литейном производстве противопригарные покрытия не всегда способны в полной мере отвечать высоким требованиям производства. Таким образом, разработка и исследование новых составов литейных ПП является одной из актуальных задач получения отливок высокого качества.

Традиционно при разработке новых составов покрытий проводят сравнительную характеристику физико-механических свойств разработанных составов с промышленно применяемым цирконовым противопригарным покрытием. При этом физико-механические свойства нового разрабатываемого покрытия должны быть на уровне или лучше существующего ПП. Такой подход обеспечивает качество поверхности стальных отливок требованиям технических условий и направлен на повышение конкурентоспособности литейной продукции.

Противопригарные покрытия производятся по ГОСТ 10772 или техническим условиям. В них нормируют такие показатели покрытия, как условная вязкость, плотность, седиментационная устойчивость, прочность слоя покрытия к истиранию и кроющая способность, её определяют визуально (внешний вид нанесенного, высушенного и охлажденного слоя должен быть ровным, без включений и трещин).

Однако эти показатели [79-84], основанные на физико-механических свойствах покрытий, лишь частично характеризуют ее качество. Поэтому часто при соответствии всех нормируемых показателей требованию технической документации наблюдается пригар. Это объясняется тем, что на эффективность применения ПП при производстве отливок оказывают в большей степени рабочие и технологические свойства покрытий, которые не нормируются при поставке продукции. Отметим, рабочие свойства проявляются во время высокотемпературного воздействия на покрытие при заливке металла в форму. К ним относят термическую устойчивость и газотворную способность, которые сообщают базовой матрице дополнительную механическую прочность.

На количественные характеристики, определённые для серийно выпускаемых покрытий и способствующие получению качественной поверхности, ориентировались в дальнейшем при совершенствовании существующих, а также разработке новых составов противопригарных покрытий.

В связи с вышесказанным были выбраны в качестве объекта исследования противопригарные цирконовые покрытия (водное и неводное), применяемые в настоящее время в литейных цехах: водное цирконовое покрытие Ц-1 (ТИ 3-313-ЛС-18-2014) для окрашивания форм из песчано-глинистой смеси и неводное (органическое) цирконовое покрытие ЛК-22Ц (ТУ 2223-003-81482096-2017) для форм из холоднотвердеющих смесей (ХТС).

### **3.1 Исследование качества водного цирконового противопригарного покрытия**

Результаты исследования физико-механических и рабочих свойств ПП представлены в таблице 3.1. Эти показатели являются наиболее информативными и объективно характеризуют качество и технологические свойства противопригарного покрытия.

По результатам испытаний цирконовое покрытие Ц-1 при соответствии нормируемых показателей требованиям ТИ 3-313-ЛС-18-2014 имеет достаточную толщину окрашенного слоя (1,0 мм) и глубину проникновения (2 мм), что согласуется с литературными данными (для ПГФ оптимальная толщина слоя покрытия составляет 0,3–1,0 мм, глубина проникновения 2–3 мм) [53]. Благодаря высокой проникающей способности слой покрытия, выполняя свои защитные функции, прочно удерживается на поверхности формы и не смывается с поверхности при заливке металла.

Таблица 3.1 – Физико-механические характеристики покрытия Ц-1

Наименование показателя	Значение определяемой характеристики	Требования ТИ 3-313-ЛС-18-2014
Условная вязкость разведенного покрытия при температуре (20±2) °С, с	13,5	13-14
Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	1,80	1,7-1,8
Седиментационная устойчивость разведенного покрытия, %	93	не менее 92
Прочность слоя покрытия к истиранию при температуре (20±2) °С, кг/мм	2,2	не менее 1,5
Толщина окрашенного слоя, мм	1,0	-*
Глубина проникновения, мм	2,0	-*
Газотворность, см <sup>3</sup> /г	14,3	-*
Газопроницаемость, ед.	50	-*

\*Не нормируются в технической документации.

Результаты сравнения химического состава противопопригарного покрытия (таблица 3.2) с химическим составом цирконового концентрата показали, что состав ПШ достаточно близок к составу цирконового концентрата (ТУ 1762-002-58914756-2005), но отличается от него повышенным содержанием оксида алюминия (1,47 %), что связано с наличием в покрытии бентонита. Однако содержание оксида алюминия не превышает нормируемой величины для циркона по ТУ 14-10-015-98, которая составляет 1,8%.

Таблица 3.2 – Химический состав

Массовая доля компонента, %	Цирконовое покрытие	Цирконовый концентрат	
		ТУ 1762-002-58914756-2005	ТУ 14-10-015-98
ZrO <sub>2</sub>	60,4	Не менее 60,0	Не менее 65,0
SiO <sub>2</sub>	35,4	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	Не более 1,0	Не более 0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,47	Не более 1,0	Не более 1,8
HfO <sub>2</sub>	0,68	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,28	Не более 4,0	Не более 0,3
CaO	0,15		-
Na <sub>2</sub> O	0,16	-	-
K <sub>2</sub> O	0,17	-	-

Таким образом, исследованиями установлено, что цирконовое покрытие по химическому составу соответствует цирконовому концентрату, что обеспечивает ему высокую стойкость к термической диссоциации.

Особый интерес представляют данные об элементном составе на поверхности и распределении отдельных минералогических составляющих в общей массе вещества. Очевидно, что в материале могут быть места с повышенной концентрацией отдельных минералов или элементов, что в значительной степени влияет на интенсивность взаимодействия циркона, как наполнителя со связующим материалом.

Применяя спектральный микрохиманализ поверхности цирконового покрытия после сушки и прокалки, было обнаружено содержание следующих химических элементов, которые приведены в таблице 3.3. При исследованиях проводили выбор участков поверхности покрытия при различных увеличениях, а затем осуществляли микрохиманализ отдельных частиц на поверхности.

По результатам спектрального микрохиманализа на поверхности покрытия после сушки были обнаружены следующие химические элементы: углерод,

цирконий, кремний, алюминий, кислород. Цирконий, кремний и кислород – составляющие минерала циркона, который является основой цирконового концентрата. Наличие алюминия можно объяснить, во-первых, присутствием бентонита в противопригарном покрытии и, во-вторых, примесей в цирконовом концентрате. Что касается углерода, то его наличие можно объяснить присутствием декстрина, являющегося органическим связующим покрытия.

Таблица 3.3 – Микрхиманализ поверхности противопригарного покрытия на основе цирконового концентрата

Спектр		Содержание элементов, %				
		O	Zr	Si	Al	C
1	после сушки	44,60	24,14	10,65	2,74	~1,88
2		43,70	24,33	9,15	1,74	~1,48
3		47,62	22,21	12,15	3,80	~1,22
4		43,03	18,33	9,34	2,57	~1,52
1	после про- калки	50,22	33,15	13,22	2,85	-
2		52,05	32,22	12,42	3,31	-
3		49,78	34,98	12,35	2,79	-

Таким образом, каждая частица циркона адсорбирует на своей поверхности органическое и неорганическое связующее, что обеспечивает прочность покрытия после сушки и прокалики. Следует отметить, что на поверхности покрытия после прокалики углерод отсутствует. Это связано с выгоранием декстрина. Однако наличие циркона, кремния, алюминия и кислорода свидетельствует о присутствии на поверхности покрытия после прокалики циркона и бентонита, являющегося минеральным высокотемпературным связующим.

Необходимо отметить, что в покрытии после сушки имеются места с повышенной концентрацией отдельных минералов или элементов, что в значительной степени влияет на интенсивность взаимодействия циркона, как наполнителя

со связующими материалами. Однако после прокалки покрытия элементы находятся в практически постоянных количественных соотношениях, об этом можно судить и по относительной величине пиков спектрограмм (рисунки 3.1, 3.2).

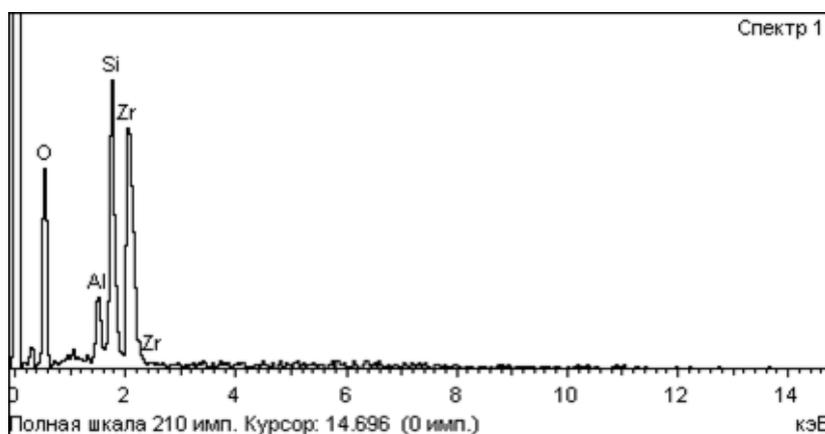


Рисунок 3.1 – Спектрограмма отдельных частиц цирконового покрытия  
(спектр 1)

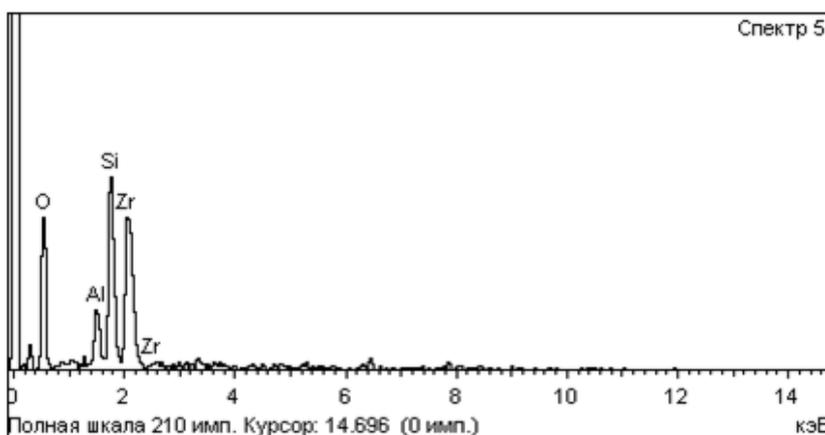


Рисунок 3.2 – Спектрограмма отдельных частиц цирконового покрытия  
(спектр 5)

Постоянство химического состава в каждой отдельной частице покрытия свидетельствует о его однородности, что способствует высокой прочности покрытия.

Кроме химического состава, значительное влияние на свойства покрытий оказывают явления, происходящие в них при высоких температурах.

Поведение при высокотемпературном нагреве цирконового покрытия изучено в окислительной среде термическим методом и представлено на рисунке

3.3. На кривой ДСК отчетливо фиксируются пять термических эффектов (два эндотермических и три экзотермических), которые сопровождают потери массы практически до температуры 1000°C (см. ТГ-кривую).

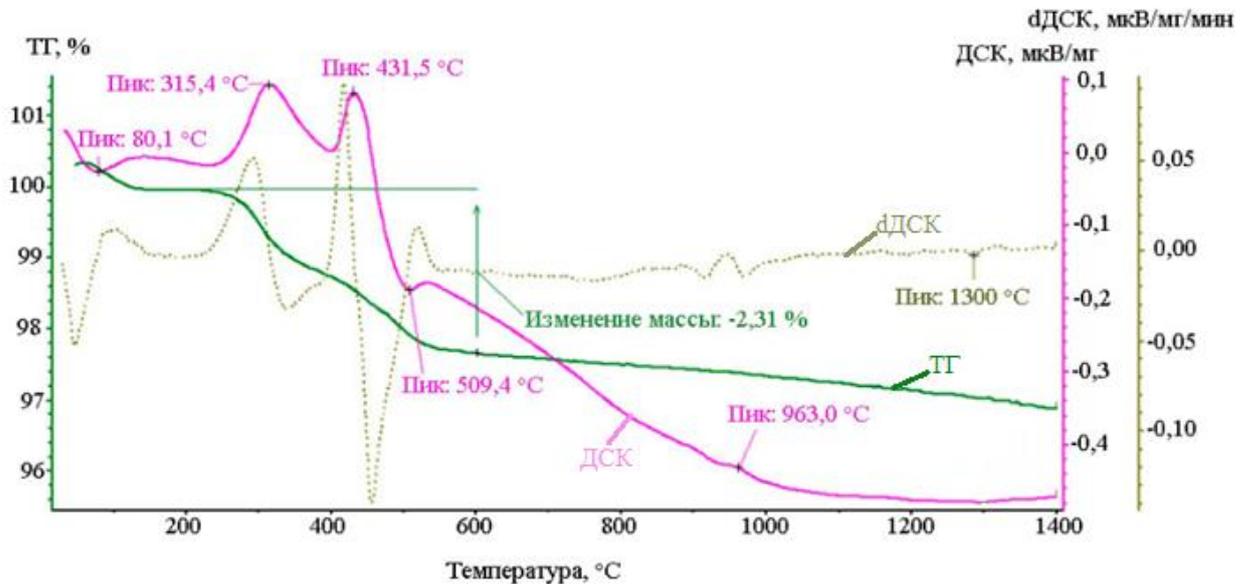


Рисунок 3.3 – Термограмма цирконового покрытия

С учетом литературных данных, первые два экзотермических эффекта (при 315 и 432°C) на ДСК-кривой покрытия принадлежит декстрину, первый и второй эндотермические пики (при 80 и 509°C) соответствуют удалению физически и химически-связанной воды бентонита соответственно, третий экзотермический пик при 963°C – кристаллизации шпинели. Процессы окисления декстрина и дегидратации бентонита сопровождаются потерями массы, которые зафиксированы на ТГ-кривой в диапазоне температур 150–600°C и составляют 2,31% и они в большей степени связаны с выгоранием декстрина и определяют газотворную способность покрытия.

Таким образом, при высокотемпературном нагреве покрытия преобладающим процессом является окисление декстрина, а наличие трех пиков бентонита показывает, что межмолекулярного взаимодействия между компонентами покрытия при нагреве до 1200°C не происходит. Отметим, что при нагреве свыше 1200°C на ДСК-кривой отсутствуют явно выраженные термические пики. Од-

нако на dДСК-кривой зафиксирован при 1300°C незначительный пик, свидетельствующий о начале спекания кромок мелких частиц циркона с легкоплавкими примесями, например бентонита, что приводит к увеличению прочности покрытия (рисунок 3.4), которую оценивали по величине твердости [85] после сушки при 130°C и прокалики при 400, 900, 1200 и 1400°C, взамен общепринятой методики по ГОСТ 10772-78, основанной на определении количества песка, необходимого для снятия слоя покрытия с поверхности стекла. Фактически при этих испытаниях, как считают авторы работы [85], определяется износостойкость покрытия. Известна для минеральных материалов зависимость между износостойкостью и твердостью. Так как высушенные покрытия представляют собой минеральные материалы, состоящие из термостойкого наполнителя и связующего, то прочность (износостойкость) покрытий связана в основном с количеством связующего при низких температурах, а при высоких – со спекаемостью или количеством минерального высокотемпературного связующего.

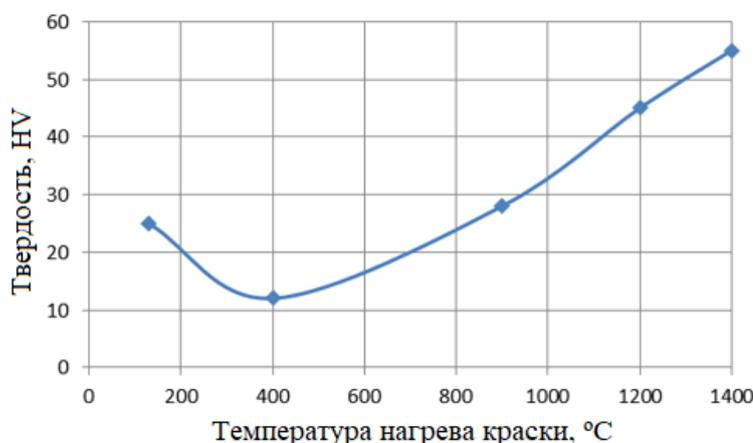


Рисунок 3.4 – Изменение твердости по мере увеличения температуры прокалики для цирконового покрытия

Полученные данные свидетельствуют, что покрытие на основе декстрина в качестве связующего теряет прочность уже после нагревания до 400°C, что связано с выгоранием органического связующего. Дальнейшее повышение твердости после прокалики выше 900°C и после нагревания выше 1300°C связано с бентонитом. Он берет на себя функции связующего и обеспечивает высокие значения прочности (твердости) покрытия [86].

Проведенные результаты исследования показали, что свойства цирконового покрытия Ц-1 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к качеству противопригарных покрытий.

Однако недостатком противопригарного покрытия является то, что состав содержит дорогостоящий компонент, к которому относится циркон, применяемый в качестве огнеупорного наполнителя, а также при его использовании на особо крупных отливках недостаточная высокотемпературная прочность покрытия из-за длительного воздействия высоких температур (1500–1600°C).

### **3.2 Исследование качества неводного цирконового противопригарного покрытия**

Литейное неводное покрытие ЛК-22Ц ООО «ЛаккаХим-Ока» производится по ТУ 2223-003-81482096-2017, в котором нормируются следующие показатели качества (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Свойства неводного цирконового покрытия ЛК-22Ц

Наименование показателя	Значение определяемой характеристики
Условная вязкость разведенного покрытия при температуре (20± 2) °С, с	16-25
Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	1,70-2,10
Седиментационная устойчивость разведенного покрытия, %, не менее	98
Прочность слоя покрытия к истиранию при температуре (20 ± 2) °С, кг/мм, не менее	2,5

По результатам испытаний (таблица 3.5) нормируемые показатели неводного покрытия ЛК-22Ц соответствуют требованиям ТУ 2223-003-81482096-2017.

Таблица 3.5 – Физико-механические характеристики покрытия ЛК-22Ц

Наименование показателя	Значение определяемой характеристики
Условная вязкость разведенного покрытия при температуре (20±2) °С, с	17,2
Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	1,80
Седиментационная устойчивость разведенного покрытия, %	98
Прочность слоя покрытия к истиранию при температуре (20±2) °С, кг/мм	2,5
Толщина окрашенного слоя, мм	0,8
Глубина проникновения, мм	2,0
Газотворность, см <sup>3</sup> /г	14,6
Газопроницаемость, ед	50

Кроме того, покрытие имеет достаточную толщину окрашенного слоя (0,8 мм) и глубину проникновения (2 мм), что гарантирует высокие противопопригарные свойства.

Электронно-микроскопические исследования показали, что на поверхности отвержденного покрытия (рисунок 3.5) на основе цирконового концентрата не обнаружены видимые трещины и сколы, что обеспечивает высокую прочность окрашенного слоя покрытия при сборке и кантовке.

В таблице 3.6 приведены значения результатов микрохиманализа поверхности противопопригарного покрытия после отверждения на воздухе (спектры № 1–4) и прокалки при 1000°С (спектры № 5, 6).

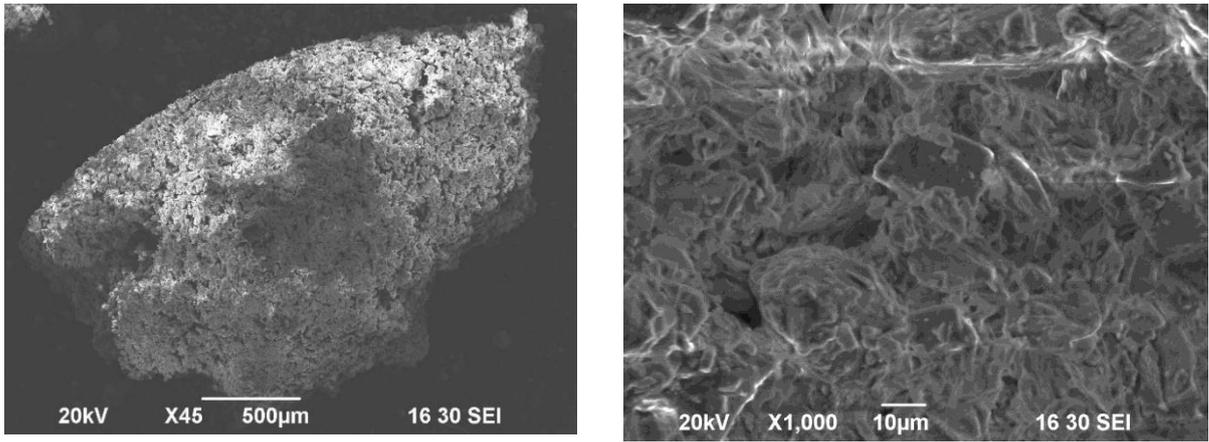


Рисунок 3.5 – Область поверхности противопожарного покрытия на основе цирконового концентрата при различных увеличениях

Таблица 3.6 – Микрохиманализ поверхности противопожарного покрытия ЛК-22Ц

Спектр	Содержание элементов, %			
	O	Zr	Si	C
1	48,60	19,84	12,25	~0,88
2	49,70	19,34	12,15	~0,48
3	48,62	18,91	12,75	~0,52
4	50,03	18,33	12,34	~0,32
5	52,22	21,15	17,12	-
6	49,05	17,22	19,20	-

По результатам спектрального микрохиманализа на поверхности покрытия после отверждения обнаружены химические элементы: углерод, цирконий, кремний, кислород. Цирконий, кремний и кислород – составляющие минерала циркона и они практически равномерно распределены по поверхности покрытия вместе с углеродом. Что касается углерода, то он входит в состав органического связующего. Однако после прокалики покрытия углерод отсутствует, что свидетельствует о его выгорании, а на поверхности покрытия остаются элементы, характерные для циркона.

Этот вывод подтверждают результаты термического анализа. На термограмме покрытия ЛК-22Ц (рисунок 3.6) фиксируется экзотермический эффект в диапазоне температур 200-700°C с максимумом пика при 341°C, соответствующий выгоранию связующего. Процесс его выгорания сопровождается потерями массы, которые составляют порядка 1,35%.

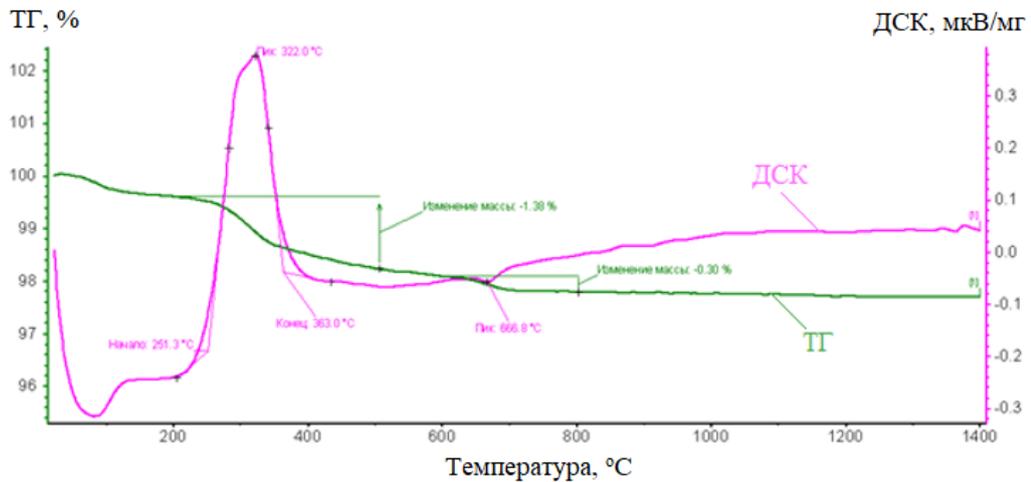


Рисунок 3.6 – Термограмма покрытия ЛК-22Ц

Отсутствие каких-либо эффектов и потери массы при температуре выше 700°C на кривой ДСК и ТГ свидетельствуют о термической устойчивости покрытия на основе циркона.

Химический состав покрытия ЛК-22Ц определен рентгенофлуоресцентным методом и представлен в таблице 3.7. Из неё следует, что он соответствует химическому составу концентрата цирконового по ТУ 1762-002-58914756-2005 и обеспечивает покрытию высокие противопопригарные свойства за счет высокой термостойкости циркона.

Таблица 3.7 – Химический состав противопопригарного покрытия ЛК-22Ц

Массовая доля компонента, %	ЛК-22Ц	ТУ 1762-002-58914756-2005
ZrO <sub>2</sub>	67,4	Не менее 60,0
SiO <sub>2</sub>	28,5	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	Не более 1,0
TiO <sub>2</sub>	0,32	Не более 4,0
HfO <sub>2</sub>	0,87	-
CaO	0,15	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	Не более 1,0
ИМПШ*	1,5	

\* ИМПШ – изменение массы при прокаливании, определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 2642.2-2014.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что исследуемое неводное противопригарное покрытие имеет физико-механические характеристики, удовлетворяющие требованиям нормативно-технической документации, и рабочие свойства, обеспечивающие достаточную толщину окрашенного слоя (0,8 мм) и проникающую способность (2 мм), что гарантирует высокие противопригарные свойства.

Однако дороговизна и дефицитность циркона явилось причиной его замены на отходы отработанного алюмосиликатного катализатора ИМ-2201.

### **3.3 Характеристика сырьевых материалов и исследование их физико-механических свойств**

Формовочные материалы оказывают существенное влияние на точность отливки и шероховатость ее поверхности, структуру и свойства литейных сплавов, вероятность развития многих дефектов. Поэтому, прежде чем приступить к разработке состава противопригарного покрытия, необходимо иметь максимум сведений о компонентах, используемых для ее изготовления. С учетом высоких требований, предъявляемых как к качеству противопригарных покрытий, так и к наполнителям, при выборе исходных материалов для ПП учитывали не только нормативные показатели качества, но и результаты собственных исследований этих материалов (наполнителей, связующих и т.д.).

#### ***3.3.1 Цирконовый концентрат***

Известно, что цирконовый концентрат подвержен термической диссоциации в твердой фазе на составляющие оксиды [87, 88]. Температура начала диссоциации циркона зависит от степени его чистоты, то есть наличия в его составе примесей. В зависимости от географии месторождения и фирмы-производителя состав сопутствующих примесей значительно отличается, между тем он оказывает большое влияние на физико-механические свойства цирконового концентрата.

Проведены исследования четырех порошков цирконового концентрата различных производителей. Методами рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что по химическому составу все исследуемые концентраты соответствуют требованиям ТУ 14-10-015-98 (таблица 3.8). При этом содержание оксида алюминия в концентрате различное и колеблется от 0,85 до 1,73% [89].

Таблица 3.8 – Химический состав цирконового концентрата марки КЦП 45

Массовая доля компонента, %	Поставщик				
	№1	№2	№3	№4	Норма по ТУ 14-10-015-98
ZrO <sub>2</sub>	65,5	65,0	65,8	65,1	не менее 65,0
HfO <sub>2</sub>	0,29	0,39	0,59	0,75	
SiO <sub>2</sub>	33,0	32,8	33,8	32,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,09	0,08	0,09	не более 0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	1,73	0,05	1,65	не более 1,8
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,19	0,29	0,15	не более 0,3
CaO	0,09	0,19	0,15	0,21	

В связи с тем, что оксид алюминия в дальнейшем участвует в реакции образования вторичного муллита (гл. 4), выбрали в качестве наполнителя для приготовления разрабатываемого ПП цирконовый концентрат марки КЦП 45, в котором содержание оксида алюминия составляет не менее 1,7%. Далее исследовали его на стойкость к диссоциации рентгенофазовым и термическим методами.

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 3.7) цирконового концентрата после прокалки при 1600°C показали, что на дифрактограмме местоположение пиков соответствует только линиям ZrSiO<sub>4</sub>, рентгеновские линии других соединений, в частности оксидов ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>, образующихся при его диссоциации, не обнаружены.

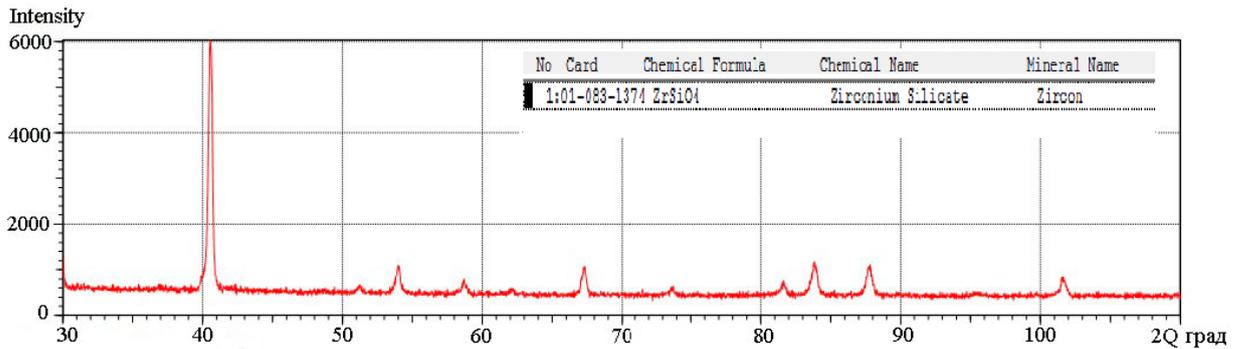


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма цирконового концентрата поставщика № 2 после прокалики 1600°C

На кривой ДСК (рисунок 3.8) цирконового концентрата наблюдается отсутствие каких-либо термических эффектов, на кривой ТГ – потери массы, что подтверждает его высокую термическую стойкость к диссоциации.

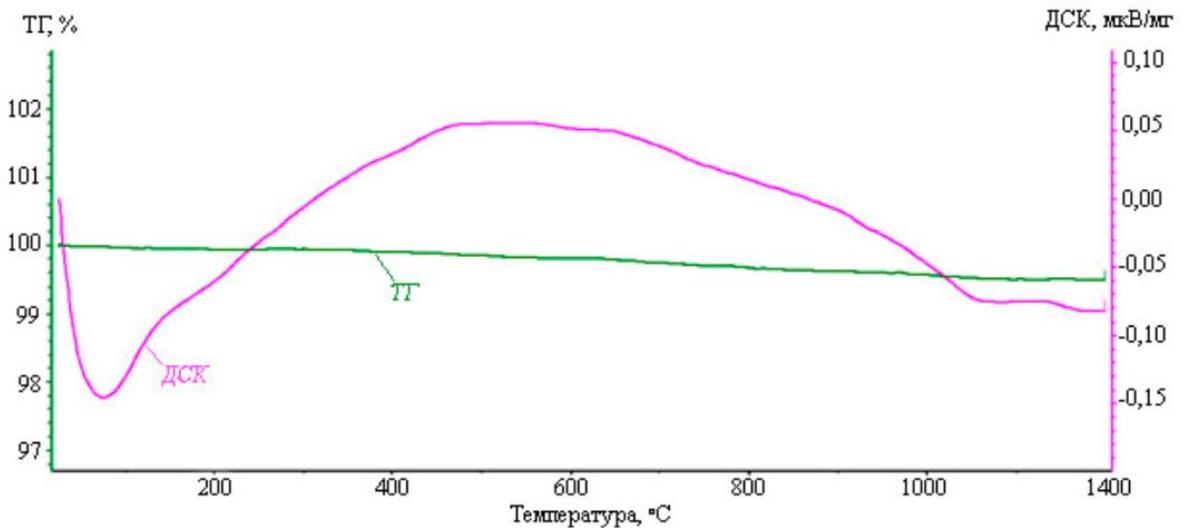


Рисунок 3.8 – Термограмма цирконового концентрата КЦП 45 (поставщик № 2)

По результатам исследования гранулометрического состава (рисунок 3.9) установили, что цирконовый концентрат представляет собой полидисперсную систему, состоящую из частиц различного размера – от 0,63 до 120 мкм. При этом средний объемный диаметр частиц равен 30,60 мкм, средняя удельная поверхность составляет 1135 см<sup>2</sup>/г при плотности образца 4600–4700 кг/м<sup>3</sup>.

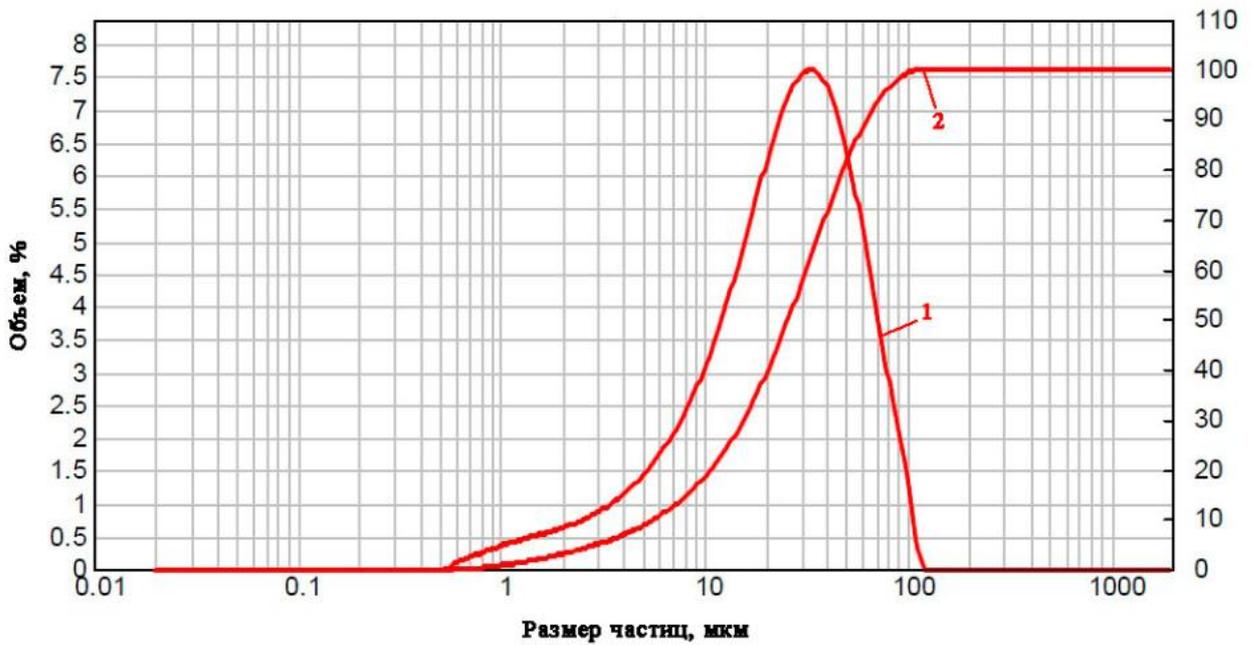


Рисунок 3.9 – Гранулометрический состав порошка цирконового концентрата, полученный комплексной системой Mastersizer 2000:

1 – распределение частиц относительно объема фракции; 2 – интегральное распределение частиц в зависимости от общего объема фракции

Из распределения частиц по размерам (таблица 3.9) видно, что большая часть приходится на частицы размером 10-30 мкм и их содержание от общего числа составляет 55%. Кроме того, присутствуют частицы размером менее одного мкм и более 63 мкм – около 12%, фракции 1-10 мкм – 15%.

Таблица 3.9 – Гранулометрический состав наполнителя КЦП 45, %

Составляющие, мкм	> 63	50-63	40-50	10-30	1-10	< 1
Содержание, %	11	10	7	55	16	0,7

Отметим, что мелкие фракции (менее 10 мкм) наполнителя определяют такую важную характеристику покрытия, как прочность сцепления с поверхностью формы или стержня, фракции с размером зерна 30–40 мкм – высокую седиментационную устойчивость состава ПП и требуемую газопроницаемость нанесенного на форму слоя [90].

Таким образом, обеспечить требуемые характеристики цирконового ПП и отсутствие пригара возможно только при использовании наполнителя цирконового концентрата марки КЦП 45 (поставщика № 2), химический и зерновой состав которого приведены в таблицах 3.8 и 3.9.

### **3.3.2 Метакаолин**

Метакаолин – это искусственный, экологически чистый минерал, специально производимый из каолинитов путем обжига в температурном диапазоне 650–750°C. Он представляет собой высокодисперсный алюмосиликатный материал ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), содержащий аморфные модификации оксида алюминия и оксида кремния [91, 92]. Этот огнеупорный алюмосиликатный материал нами был предложен в качестве компонента в составе комбинированного наполнителя совместно с цирконом.

Исследованию свойств метакаолина с целью оценки эффективности его применения в качестве наполнителя и посвящены дальнейшие исследования.

Отметим, что в составе метакаолина различных поставщиков возможно до 8-10% гидрослюда в виде игл и тонких пластинок и 3–5% кварца [93]. Эти компоненты являются нежелательными в составе МК, так как кварц реагирует с оксидами железа с образованием ферросиликатов и способствует образованию пригара, слюда снижает температуру плавления метакаолина. Наиболее приемлемым по содержанию слюды (2,5–3%) является метакаолин марки МКЖЛ месторождения Журавлиный Лог, содержание кварца в нем составляет 3,5–5%. Учитывая, что огнеупорный наполнитель в покрытиях не должен реагировать с материалом формы, метакаолин марки МКЖЛ-1 производства ЗАО «Пласт-Рифей» был выбран для дальнейших исследований.

Существенное влияние на качество поверхности отливок оказывают фазовые и химические превращения в огнеупорном наполнителе, которые зависят от химического и минералогического состава.

Результаты рентгеноструктурного анализа образца метакаолина МКЖЛ-1 в виде дифрактограммы представлены на рисунке 3.10.

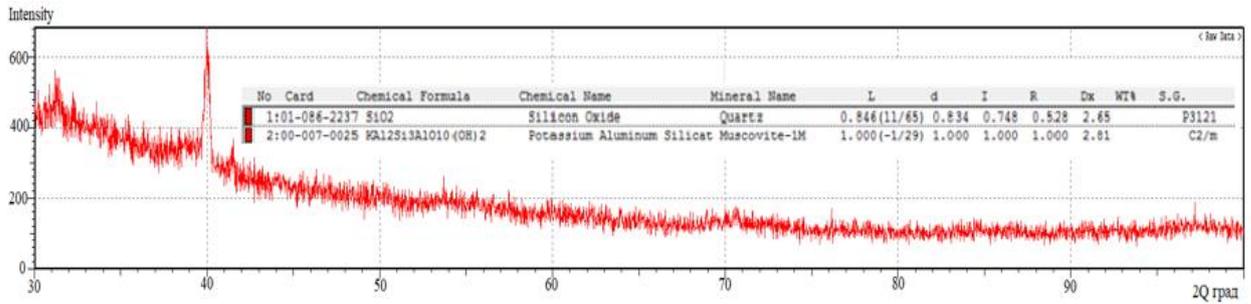


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма метакаолина МКЖЛ-1

Отсутствие на дифрактограмме (см. рисунок 3.10) максимальных отражений каолинита свидетельствует о том, что минералогический состав метакаолина МКЖЛ-1 представлен практически полностью аморфизованным каолинитом, что соответствует требованиям ГОСТ Р 56178–2014. Кристаллическая фаза метакаолина представлена слюдой и кварцем. Отсутствие кристаллических новообразований (муллита, кристобалита) на дифрактограмме свидетельствуют, что обжиг каолина произведен при температуре ниже 950 °С, что согласуется с результатами термического анализа.

На кривой ДСК (рисунок 3.11) образование муллита зафиксировано в диапазоне температур 950–1050°С в виде экзотермического эффекта с максимумом пика при 989°С. Плавлению слюды соответствует незначительный эндотермический эффект при температуре 930°С. Остаточный каолин из-за низкого его содержания не обнаружен, на кривой ДСК отсутствует эндотермический эффект при температуре 550-650°С. При этом зафиксированы на кривой ТГ потери массы в диапазоне температур 600-800°С и они составили 0,77%. Величина потери массы не превышает их нормируемое значение по ТУ 5729-097-12615988-2013 (таблица 3.10).

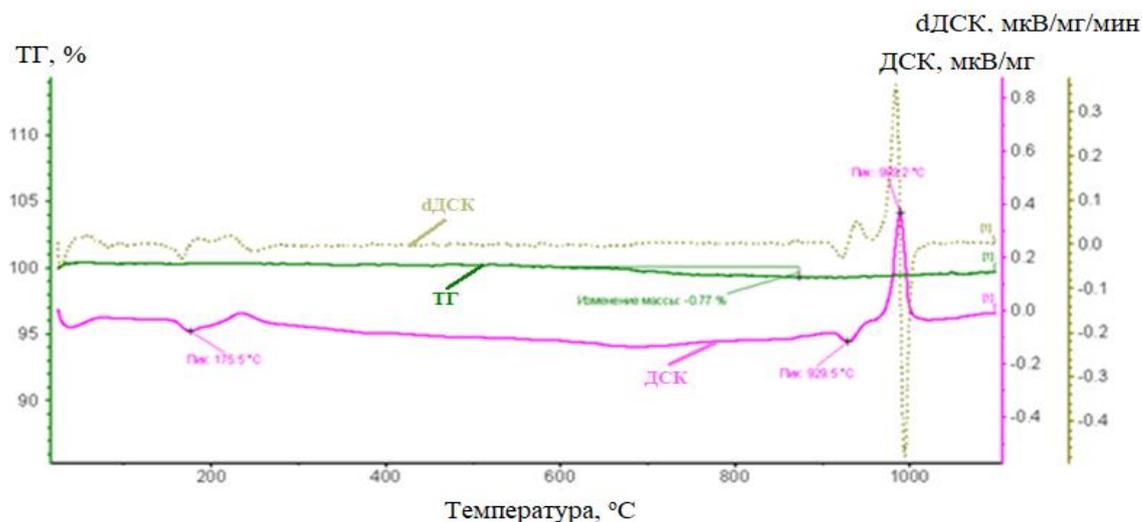


Рисунок 3.11 – Термограмма метакАОлина МКЖЛ-1

Однако из данных таблицы 3.10 видно, что величина ИМПП, как и другие показатели, соответствует нормируемым требованиям, но колеблется в широком диапазоне – от 0,2 до 1,3%.

Таблица 3.10 – Химический состав метакАОлина МКЖЛ-1, %

Образец	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ИМПП
Норма по ТУ 5729- 097-12615988- 2013	42-43	53-54	0,4-0,8	0,3-0,5	0,15	0,8- 1,1	0,05	до 1,5
№1	42,3	53,7	0,4	0,3	0,05	0,9	0,03	0,8
№2	42,5	53,5	0,4	0,4	0,05	0,8	0,01	0,5
№3	43,0	53,5	0,6	0,5	0,07	0,8	0,01	0,3
№4	42,2	53,7	0,7	0,4	0,10	1,0	0,05	0,2
№5	42,7	53,2	0,7	0,4	0,12	0,9	0,02	1,3

\*ИМПП – изменение массы при прокаливании, определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 2642.2-2014.

Отметим, что ИМПП свидетельствуют, что в составе МК есть компоненты, влияющие на газотворность противопопригарного покрытия. Это может быть хи-

мически связанная вода (конституционная), выделяемая в процессе дегидратации остаточного каолина и примесные минералы, такие как кальцит, доломит, фосфаты, гипс и др. Важно отметить, что именно вода оказывает значительное влияние на газотворность покрытия. При испарении 1 см<sup>3</sup> воды выделяется 1200-1500 см<sup>3</sup> пара [94], который влияет на образование газовых раковин в отливках. Отсюда ее содержание в метакаолине должно быть минимальным.

Содержание воды и диоксида углерода определили методом инфракрасной спектроскопии на анализаторе CW 800M [91] (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Содержание конституционной воды и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в метакаолине, %

Образец	Массовая доля CO <sub>2</sub> , %	Массовая доля воды, % (900 °C)
№1	0,21	0,35
№2	0,13	0,85
№3	0,18	0,66
№4	0,05	0,11
№5	0,25	1,10

Согласно данным таблицы 3.11, содержание воды в зависимости от партии колеблется от 0,11 до 1,10%, диоксида углерода – от 0,05 до 0,25%. Исходя из этого, для приготовления разрабатываемого состава покрытия величина ИМПП в метакаолине не должна превышать 0,5 %.

Исследования гранулометрического состава метакаолина МКЖЛ-1 (рисунок 3.12), показали что 100% частиц имеет средний размер от 0,5 до 10 мкм.

Таким образом, по результатам исследования было установлено, что метакаолин является огнеупорным высокодисперсным материалом, имеет стабильный химический состав; технологичность как формовочного материала, подготовка которого не требует энергозатрат, химическую инертность в отношении песчано-глинистой формовочной смеси, минимальное количество химически связанной воды, в процессе нагрева образует минерал муллит и, следовательно,

относится к естественным природным муллитизаторам, как и дистен-силлиманит, широко используемый в качестве наполнителя ПП. С учетом этого его можно использовать в качестве огнеупорного наполнителя [95].

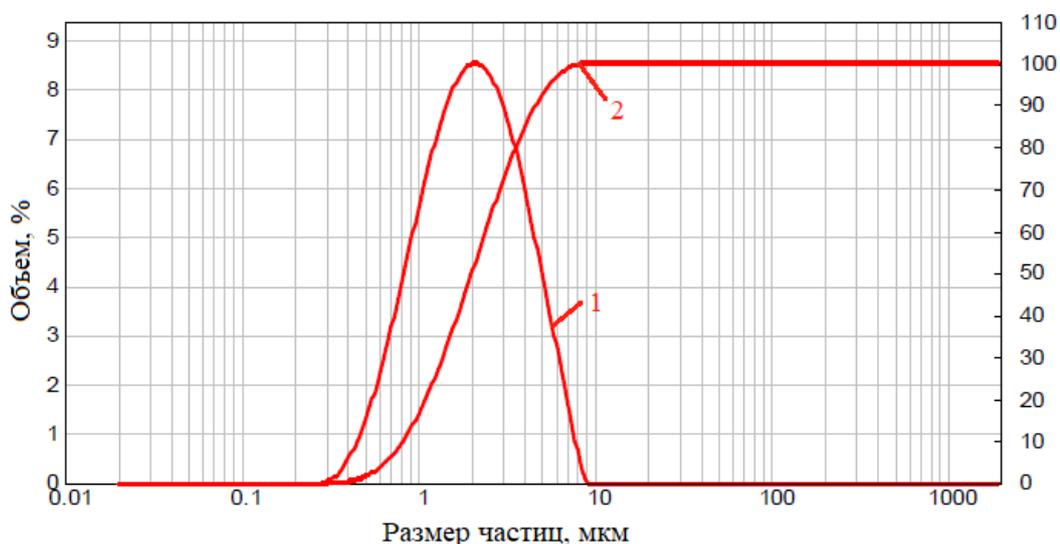


Рисунок 3.12 – Гранулометрический состав метакаолина МКЖЛ-1:

1 – распределение частиц относительно объема фракции; 2 – интегральное распределение частиц в зависимости от общего объема фракции

Принимая во внимание [96], что ультрадисперсный размер (от 0,5 до 10 микрон) частиц метакаолина обуславливает его высокую водопотребность, то его использовали не в качестве самостоятельного наполнителя, а в составе комбинированного, совместно с цирконом.

### 3.3.3 Отходы алюмохромового катализатора ИМ-2201

Проведены исследования химического состава отхода алюмохромового катализатора ИМ-2201 (ОАК) различных производителей (таблица 3.12). Из таблицы видно, что отход ОАК содержит оксида хрома (III) порядка 17–18%, что близко к составу бедных хромитовых руд. Положительным отличием отработанного катализатора в сравнении с хромитовыми рудами, в которых содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  колеблется от 12 до 20%, является постоянство химического состава, что важно при разработке противопригарного покрытия.

Таблица 3.12 – Химический состав ОАК

Поставщик	Содержание компонента, мас. %								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ИМПП*
№1	65,1	12,0	17,4	0,04	1,51	0,018	1,53	0,12	2,09
№2	65,0	12,2	17,2	0,07	1,45	0,010	1,35	0,14	1,94
№3	65,3	11,9	17,1	0,06	1,49	0,015	1,48	0,10	2,05

ИМПП\* – изменение массы при прокаливании, определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 2642.2-2014.

В результате проведенного фазового анализа (рисунок 3.13) установили, что отход алюмохромового катализатора состоит из рентгеноаморфной фазы, состоящей из неустойчивой фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кристаллическая часть отходов представлена оксидом алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и оксидом хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), свободный кварц (SiO<sub>2</sub>) – отсутствует.

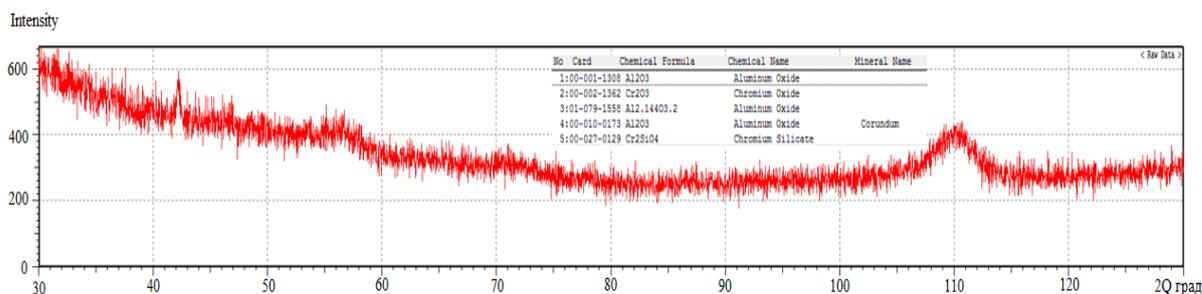


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма ОАК ИМ-2201

Таким образом, в ОАК отсутствуют фазы, в частности свободный кварц, способные вступить во взаимодействие с железом и его оксидами.

Гранулометрический состав ИМ-2201 представлен на рисунке 3.14 и в таблице 3.13.

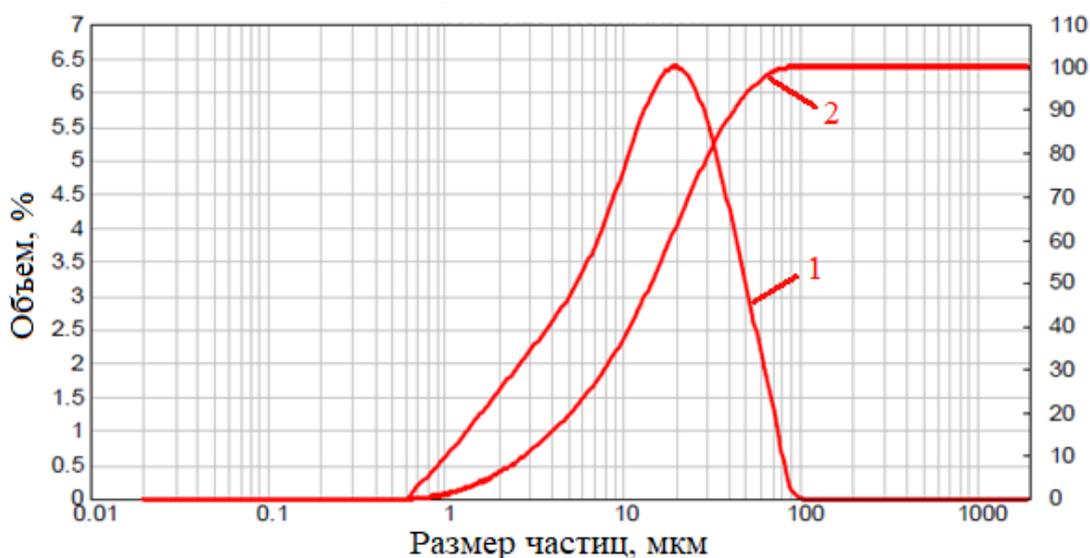


Рисунок 3.14 – Гранулометрический состав ОАК:

1 – распределение частиц относительно объема фракции; 2 – интегральное распределение частиц в зависимости от общего объема фракции

Таблица 3.13 – Гранулометрический состав наполнителя ОАК ИМ-2201, %

Составляющие, мкм	> 63	50-63	40-50	10-30	1-10	< 1
Содержание, %	2,5	15,3	7,7	43,8	25,7	0,5

Результаты исследований показали, что алюмохромовый порошок можно отнести к разряду высокоогнеупорных мелкодисперсных наполнителей. Он не требует предварительного дополнительного помола, просева и других операций подготовки и готов к использованию в виде поставки [97].

Кроме того, продукт допущен к использованию в качестве огнеупорного наполнителя в противопопригарных покрытиях, не дефицитен. В настоящее время ИМ-2201 применяют на десяти предприятиях России для получения изобутилена путем дегидрирования изобутана в «кипящем» слое катализатора. С одной установки дегидрирования в месяц образуется 162 т отходов катализаторов [98]. Прогнозируемое увеличение потребностей в синтетическом каучуке приведет к повышению количества отработанного алюмохромового катализатора. Существу-

ющие отходы складировать в шламохранилищах, которые занимают большие площади и с каждым годом их количество увеличивается. В связи с этим вопросы утилизации имеют первостепенную значимость.

### 3.3.4 Декстрин

Декстрин является высокомолекулярным полимером с разветвлённой структурой, имеет кислородсодержащие циклические элементы с кислородным мостиком  $-O-$  (связь  $-C-O-C-$ ) и функциональные гидроксильные ( $-OH$ ), гидроксиметилловые ( $-CH_2OH$ ) и спиртовые ( $-C-OH$ ) группы. Эти элементы структуры декстрина являются функциональными и оказывают воздействие на реологические свойства неорганических вяжущих материалов [99]. Благодаря этим функциональным группам декстрин обеспечивает надежное склеивание зерен огнеупорного наполнителя противопопригарного покрытия и сцепления с поверхностью формы. Элементный состав декстрина представлен в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Элементный состав декстрина на сухое вещество

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
C	43,9	Ca	0,10
O	49,5	Cl	0,07
H	6,0	S	0,005
P	0,008	Fe	0,015
K	0,009	Ti	0,005

Содержание углерода определяли ИК-спектрометрическим методом, водорода – расчетным методом по количеству воды, образующейся при окислении декстрина, минеральных компонентов – рентгенофлуоресцентным методом.

Как видно из данных таблицы 3.14, в составе декстрина минеральные компоненты присутствуют в незначительном количестве, что обеспечивает низкое содержание золы (0,30%), соответствующее требованиям ГОСТ 6034–2014 (не более 0,60%), которое не влияет на качество противопопригарного покрытия.

Изменение состава декстрина в процессе нагрева исследовали термическим методом, термограмма представлена на рисунке 3.15.

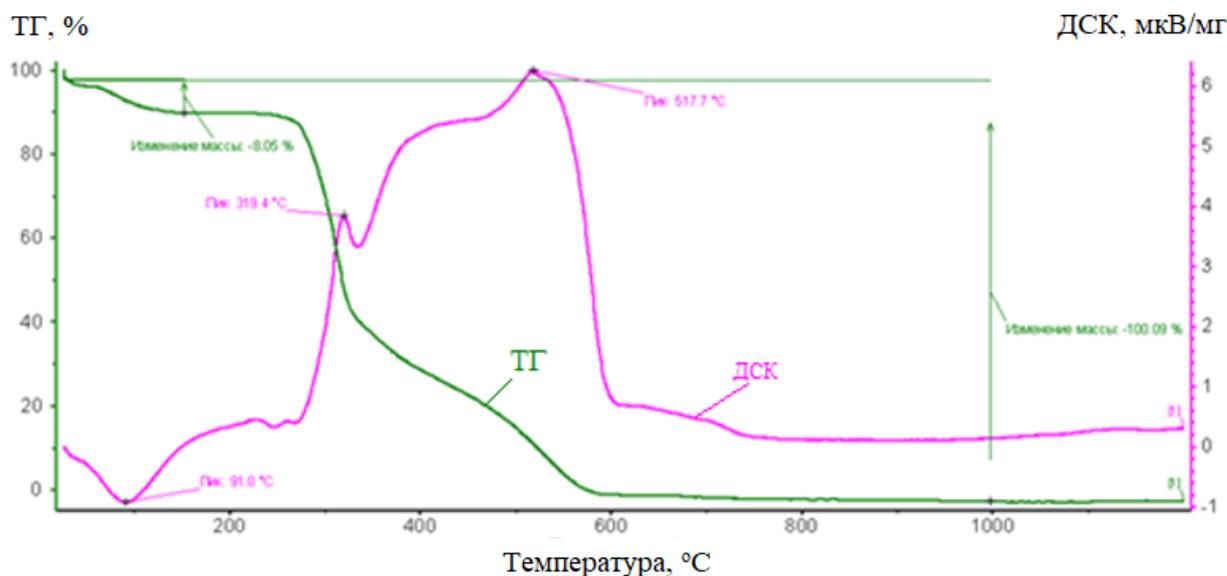


Рисунок 3.15 – Термограмма декстрина

На кривой ДСК декстрина наблюдали один эндотермический эффект в диапазоне температур 60-200°C (с максимумом пика 91°C), обусловленный потерей адсорбционной воды (8,05%). Свыше 200°C происходит его окисление (экзотермический процесс). В результате этого процесса на кривой ДСК в интервале температур 250-700°C видны два экзотермических пика при температурах 319 и 518°C, сопровождающиеся потерей массы, которая зафиксирована на кривой ТГ, и ее величина составляет около 92%.

### 3.3.5 Поливинилбутираль

В качестве исследуемого материала использовался поливинилбутираль (ПВБ) марки КА высший сорт ГОСТ 9439-85 в виде белого высокодисперсного порошка (поставщик ЗАО «Химическое предприятие Волна», г. Москва). Данная марка ПВБ относится к клеевым маркам, предназначенным для изготовления противопригарных покрытий. ПВБ полимеризуется после испарения растворителя при комнатной температуре и придает слою покрытия высокую прочность

на истирание, хорошо стабилизирует уже при содержании 3-4% массы дисперсионной среды самые тяжелые наполнители. Благодаря таким высоким свойствам при комнатной температуре это связующее широко применяют в литейном производстве. Вместе с тем исследованиями доказано, что ПВБ полностью выгорает уже в интервале температур 200–600°C при термоокислительной деструкции (рисунок 3.16).

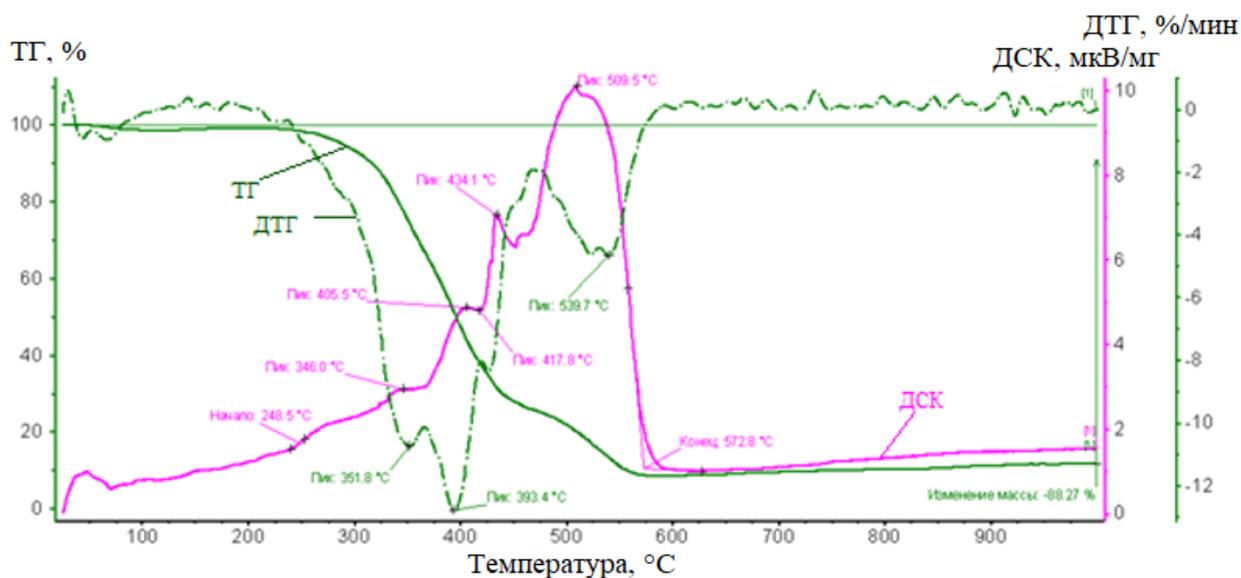


Рисунок 3.16 – Термограмма ПВБ

### 3.3.6 Фенолоформальдегидная смола

Проведено термоаналитическое исследование образцов фенолоформальдегидных смол: порошкообразной СФПР-050 и жидкой марки «Эгида 200». Термограммы смол представлены на рисунках 3.17, 3.18.

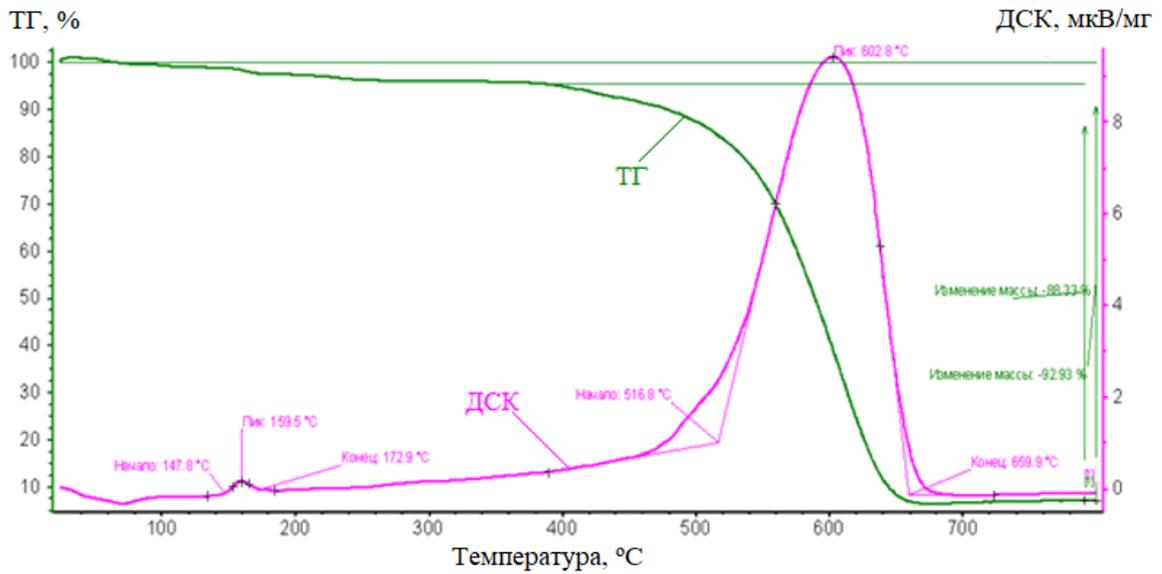


Рисунок 3.17 – Термограмма смолы порошкообразной СФПР-050 (нагрев со скоростью 10 °C/мин в среде воздуха)

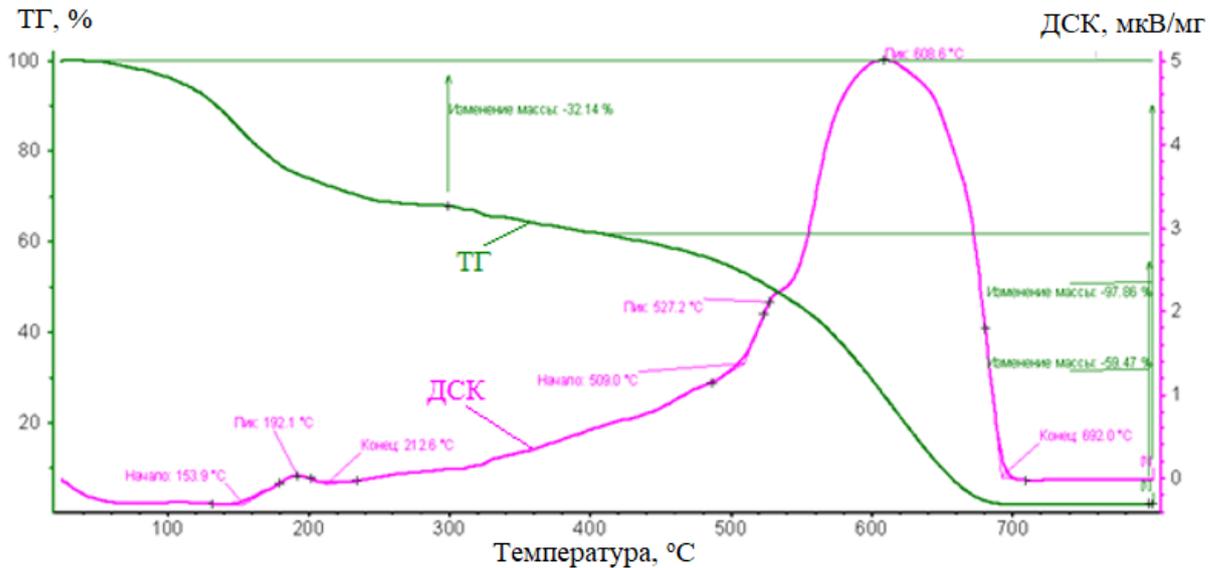


Рисунок 3.18 – Термограмма смолы жидкой марки Эгида 200 (нагрев со скоростью 10 °C/мин в среде воздуха)

На кривой ДСК смолы СФПР-050 фиксируются два экзотермических эффекта с максимумами пиков при 160 и 603°C. Первый экзотермический эффект соответствует температурному интервалу отверждения связующего (148-173°C), второй – термоокислительной деструкции полимера, протекающей в диапазоне температур 517–660°C и сопровождающейся потерями массы (88%). При этом общие потери массы составляют 93%.

При исследовании жидкой смолы марки «Эгида 200» с помощью кривой ДСК выявили, что отверждение связующего протекает в диапазоне температур 154–213°C с максимумом пика при 192°C. При этом процесс отверждения сопровождается испарением растворителя, что подтверждается потерями массы, которые фиксируются на кривой ТГ и их величина составляет 32%. Термоокислительная деструкция отвержденного фенолформальдегидного полимера протекает в два этапа с максимумами при 527 и 609°C и потерями массы (60%) в диапазоне температур 509–692°C, приводящими в итоге практически к полному разложению полимера. При этом общие потери массы составляют 98%.

По результатам исследования установили, что отверждение смолы марки «Эгида 200» протекает при более высокой температуре (192°C), чем смолы СФПР-050 (160°C).

Отметим, что после термоокислительной деструкции отвержденных смол остается зола. Её содержание для СФПР-050 составляет порядка 7%, «Эгиды 200» – 2%. Наличие золы в составе смол подтверждает присутствие неорганических компонентов. Рентгенофлуоресцентным методом в составе золы обнаружен кремний, что свидетельствует о модифицировании смол кремнийорганическими соединениями.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 3.19) показал, что данные композиции смол, термообработанные при температуре 190°C, рентгеноаморфны, но содержат SiO<sub>2</sub> из кремнийорганического соединения. Причем интенсивность рефлексов, характерных для оксида кремния, выше для СФПР-050.

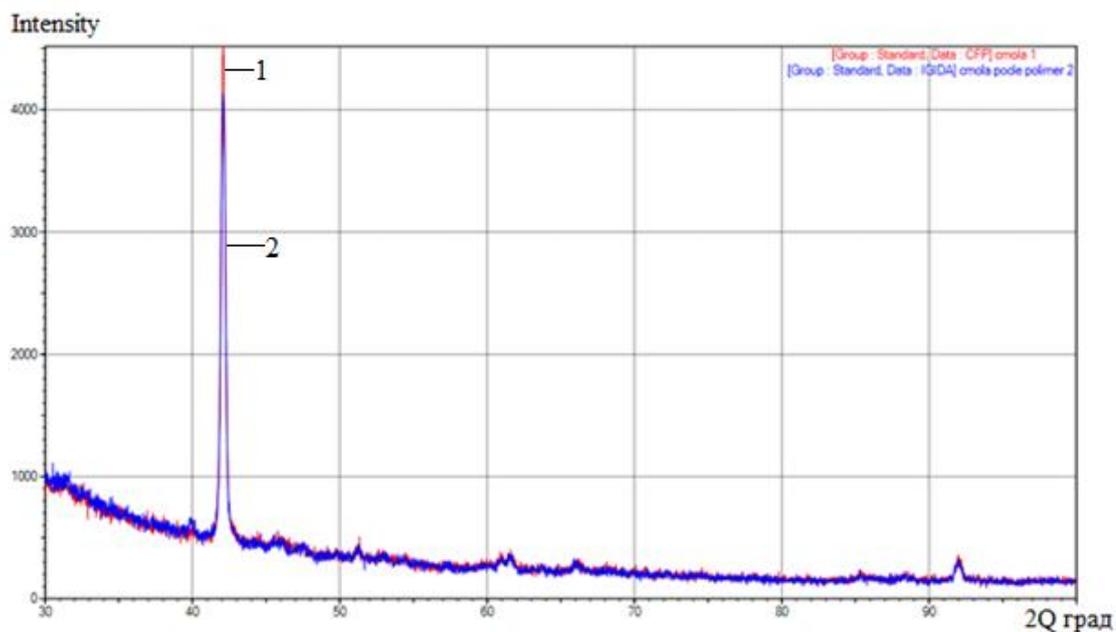


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма смол СФПР–050 (1 – красный спектр) и «Эгида 200» (2 – синий спектр), термообработанных при 190°С

Величина коксового остатка составила для смолы СФПР–050 – 55%, для смолы «Эгида 200» – 50%.

По результатам исследования в качестве связующего для неводного противопожарного покрытия была выбрана порошкообразная фенолоформальдегидная смола СФПР-050.

### 3.3.7 Бентонит

Проведенный анализ химического состава бентонитов (таблица 3.15) показывает, что их характеризует высокое (62,5–70,1%) содержание кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ). Он присутствует в глинах в связанном и свободном состояниях. Связанный – входит в состав глинообразующих минералов, свободный представлен кварцевым песком. Кварц, являясь инертным материалом, снижает связующую способность, пластичность, усадку и увеличивает газопроницаемость [101]. Глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в составе глинообразующих минералов и, как правило, повышает прочность и огнеупорность противопожарного покрытия. По содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в прокаленном состоянии бентонит производителей № 1, 2 и 4 относят к полукислым глинам, производителя № 3 – кислым. Необходимо отметить

высокое содержание оксидов железа (5,31–8,10 %), особенно для бентонита (поставщиков № 3 и 4). Однако их содержание не превышает нормируемую ГОСТ 28177-89 величину 12%.

Таблица 3.15 – Химический состав бентонитов разных производителей (на прокаленное вещество)

Массовая доля компонента, %	Бентонит			
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	67,3	62,5	70,1	66,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,6	18,6	12,2	19,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,31	7,26	8,10	7,42
MgO	3,74	2,40	1,05	2,35
CaO	1,09	1,22	3,37	4,09
Na <sub>2</sub> O	4,70	3,85	1,30	0,01
K <sub>2</sub> O	2,44	0,16	1,11	0,93
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,66	0,82	0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,041	0,39	0,28	0,53
ИМПШ	7,20	8,31	8,09	8,81

\*ИМПШ – изменение массы при прокаливании, определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 2642.2-2014.

Кроме того, в составе бентонита содержатся щелочные (K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) и щелочноземельные (MgO и CaO) оксиды. Они могут входить в состав как самой глины и играют роль обменных катионов в межплоскостном пространстве монтмориллонита, так и примесей. Наибольшее количество оксидов натрия и калия (в сумме около 7%) содержится в бентоните поставщика № 1. Что касается содержания оксидов кальция и магния, то их содержание колеблется от 1,09 до 4,09 и 1,05–3,74% соответственно.

Повышенное содержание щелочных оксидов вероятнее всего свидетельствует о том, что бентониты поставщиков №1 и 2 являются щелочными, а поставщиков №3 и 4 – щелочноземельным, так как содержат повышенное содержание оксидов кальция и магния.

Типичные Ca–Mg–бентониты обладают большими значениями порового пространства по сравнению с Na-бентонитом, поэтому для них характерна менее выраженная способность к набуханию, а сам процесс замедлен и в основном зависит от степени диссоциации монтмориллонитов. Щелочноземельные бентониты, как правило, уступают по качеству щелочным бентонитам. Их характеризует меньшая гидрофильность и связующая способность.

Согласно результатам исследования, представленным в таблице 3.16, видно, что в зависимости от природы поверхностно-активных (обменных) катионов, резко меняется набухаемость при смачивании водой. Исследования показали, что набухаемость образцов № 1 и 2 составляет 26 и 20 см<sup>3</sup> соответственно, при этом коллоидальность – 80 и 60%. Чем выше показатель коллоидальности, тем сильнее глина набухает и противостоит оседанию частиц. Из этого следует, что и глинистая суспензия будет обладать высокой седиментационной устойчивостью и сохранять свое исходное распределение частиц по объёму с течением времени. Кроме того, высокая степень набухания и, как следствие, высокая пластичность предполагает для этих образцов бентонита более высокую связующую способность в сравнении с образцами № 3 и 4, имеющими низкую набухаемость (6–10 см<sup>3</sup>) и коллоидальность (10–15%).

Таблица 3.16 – Зависимость набухающих свойств и коллоидальности бентонита в зависимости от природы обменного катиона

Маркировка пробы (производитель)	Вид бентонита	Набухаемость, увеличение в объеме, см <sup>3</sup> , 2 г бентонита в 100 см <sup>3</sup> воды	Коллоидальность по ГОСТ 28177-89, %
1	Na-бентонит	26,0	85,0
2	Na-бентонит	20,0	60,0
3	Ca–Mg–бентониты	6,0	10,0
4	Ca–Mg–бентониты	10,0	15,0

Результаты исследования подтвердили литературные данные, что лучшим связующим веществом (из глинистых) для противопожарных покрытий является натриевый бентонит, имеющий наибольшую связующую способность, высокую огнеупорность, он хорошо набухает в воде и образует устойчивую эмульсию.

В связи с этим далее исследовали натриевые бентонитовые порошкообразные глины производителей №1 и 2. Их рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунках 3.20, 3.21.

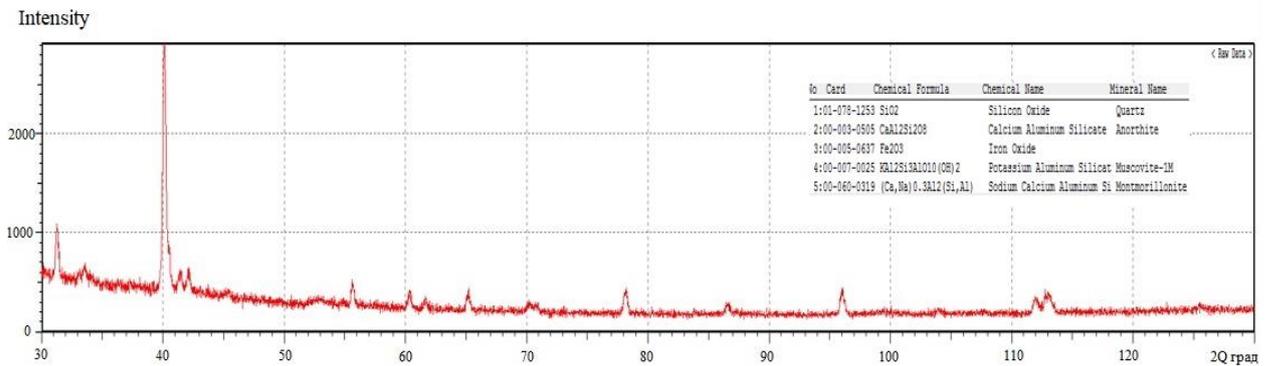


Рисунок 3.20 – Дифрактограмма бентонита (производитель № 1)

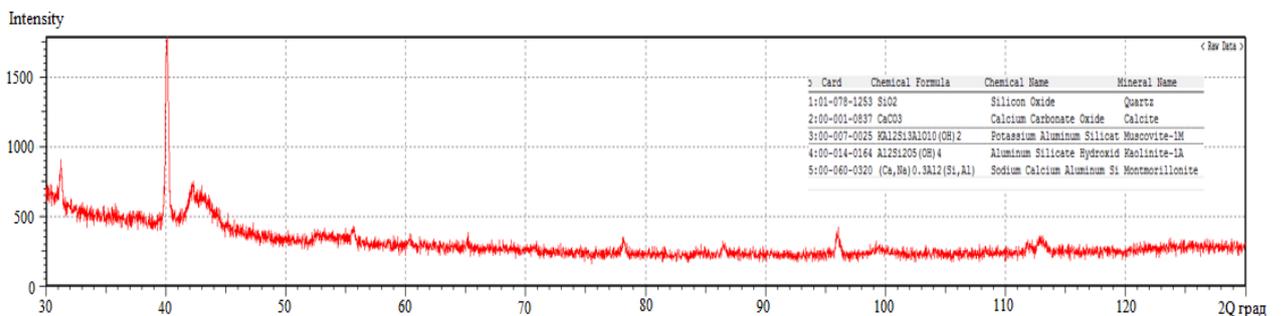


Рисунок 3.21 – Дифрактограмма бентонита (производитель № 2)

Минералогический состав бентонита производителей № 1 и 2 представлен в основном монтмориллонитом, кварцем, слюдой. Кроме того, в составе бентонита производителя № 1 обнаружен оксид железа, производителя № 2 – кальцит и каолинит.

Учитывая, что исследуемые бентониты содержат значительное количество оксида железа, порядка 5,3–8,1% (см. таблицу 3.15), то можно предположить, что железо в бентоните № 2 входит в состав монтмориллонита. Известно [102, 103],

что бентониты, содержащие железо в кристаллической решетке монтмориллонита, характеризует низкая термостойкость. Для определения особенности влияния железа на термические свойства бентонитов, провели термический анализ (рисунки 3.22,3.23).

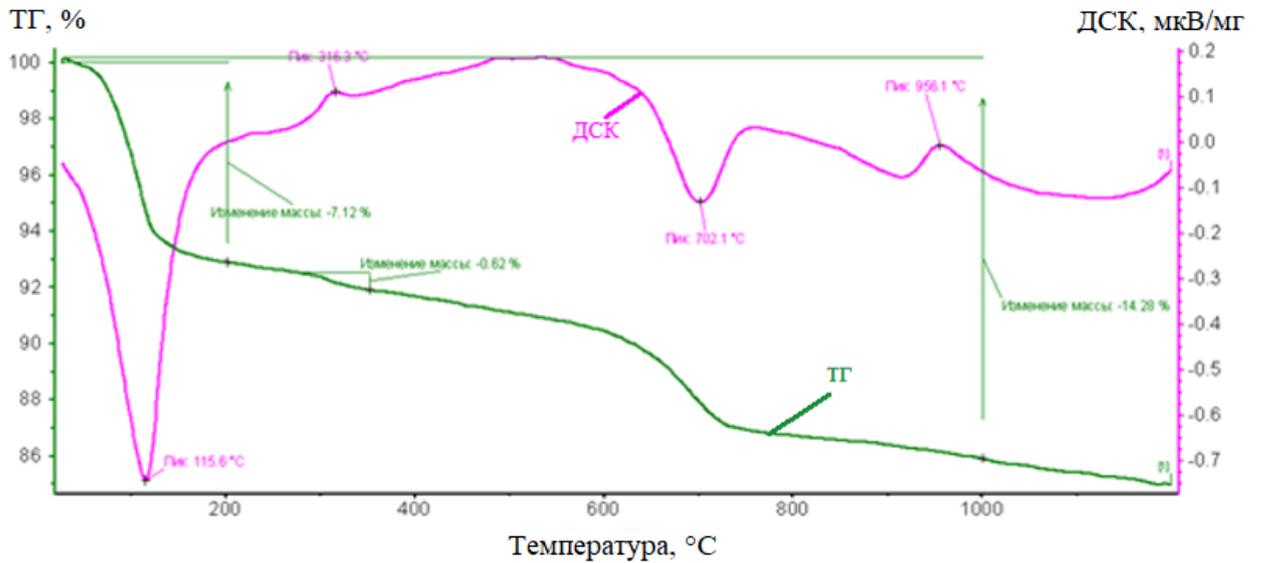


Рисунок 3.22 – Термограмма бентонита (производитель № 1)

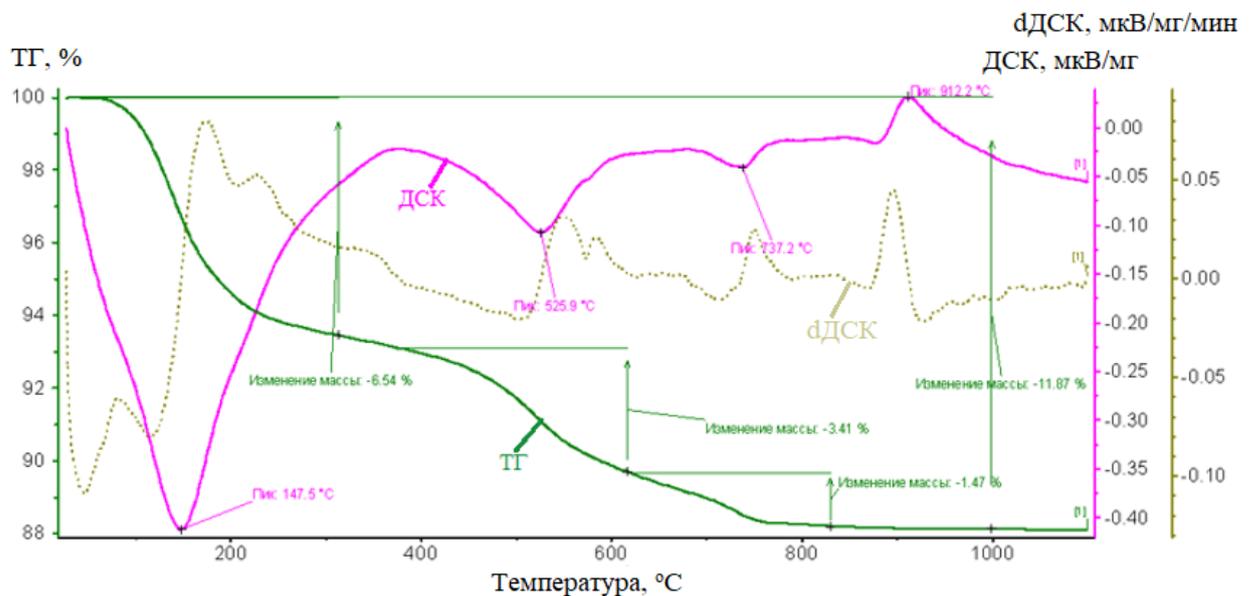


Рисунок 3.23 – Термограмма бентонита (производитель № 2)

На всех кривых ДСК исследуемых бентонитов в диапазоне температур 50–250°C зафиксировали первый интенсивный эндотермический эффект, связанный с выделением свободной и физически связанной воды в структуре минерала. Их

максимумы составляют 116–148°C. Что касается второго эндотермического эффекта, характерного для выделения конституционной гидроксильной воды, то он при различных температурах: 702°C (см. рисунок 3.22) и 526°C (см. рисунок 3.23). Второй эндотермический эффект характеризует термическую устойчивость минерала и зависит от соотношения Al, Fe и Mg в октаэдрических слоях решетки. Изоморфное замещение алюминия железом способствует понижению температуры максимума этого эффекта, а алюминия магнием – повышению. Эффект с максимумом пика при 526°C характерен для железистого монтмориллонита, при 702°C – Al-монтмориллониту. Это свидетельствует, что бентониты относятся к разным разновидностям монтмориллонита: поставщика № 1 – к Al-монтмориллониту, поставщика № 2 – к железистому монтмориллониту. Третий эндоэффект в бентоните поставщика № 2 обусловлен диссоциацией кальцита, присутствующего в пробе. Слабый экзотермический эффект в области 900-960°C характеризует полное разрушение слоистого силиката.

По кривым ТГ и ДТГ рассчитали содержание адсорбционной, конституционной воды в структуре минерала (таблица 3.17). Из нее следует, что содержание адсорбционной воды находится в пределах 6,8–7,1% и соответствует требованиям ГОСТ 28177-89, конституционной 3,7–5,3%, наибольшее ее содержание отмечено для бентонита поставщика № 2.

Таблица 3.17 – Результаты термоаналитического исследования

Наименование материала	Содержание H <sub>2</sub> O, %		Максимумы ДСК, °C		Соответствие термостойкости ГОСТ 28177-89, ед.
	адсорбционная	конституционная	1-й	2-й	
Поставщик №1	7,1	5,3	116	702	1
Поставщик №2	6,8	3,7	148	526	0,4

Следует отметить, что бентонит поставщика № 2 будет иметь более низкую термостойкость, чем поставщика № 1, у которого второй пик эндотермиче-

ского эффекта укладывается в интервал 680–720°C [101, 104]. Этот вывод подтверждают результаты определения термической устойчивости по ГОСТ 28177-89 (см. таблицу 3.17).

Структурные и кристаллохимические особенности исследуемых щелочных бентонитов объясняют их разные физико-химические свойства: бентонит поставщика №1 имеет высокую коллоидальность (85%) и термостойкость (1 ед.), напротив, бентонит поставщика №2 – меньшую коллоидальность (60%) и низкую термостойкость (0,4 ед.). Исходя из этого, в качестве связующего и стабилизатора противопопригарного покрытия был выбран щелочной бентонит марки П1Т<sub>1</sub> поставщика № 1.

Таким образом, совместное применение стандартизованных и современных методов исследования формовочных материалов позволило исключить некачественное и выбрать оптимальное сырье для получения противопопригарного покрытия, что обеспечит изготовление стальных отливок высокого качества без поверхностных дефектов.

Выбор материалов повышенной чистоты, а также более четкое понимание их свойств и рабочих характеристик открывают возможности для создания новых, более эффективных ПП, которые будут способны заменить существующие и расширить их ассортимент.

### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3**

1. Экспериментально определены физико-механические свойства (плотность, вязкость, седиментационная устойчивость, кроющая способность, толщина окрашенного слоя, глубина проникновения, прочность слоя покрытия к истиранию, газотворная способность и газопроницаемость) промышленно применяемых водных и неводных цирконовых противопопригарных покрытий, наиболее полно характеризующие их качество.

2. Электронно-микроскопическими и термоаналитическими исследованиями установлена роль бентонита в повышении прочностных характеристик водного противопопригарного покрытия, который после выгорания декстрина берет на себя функции связующего и обеспечивает высокотемпературную прочность покрытия за счет спекания легкоплавких примесей бентонита с частицами циркона.

3. Рентгенофлуоресцентным методом анализа подтверждено, что химический состав водного цирконового противопопригарного покрытия близок к составу цирконового концентрата, неводного покрытия – полностью ему соответствует.

4. Определены температурные интервалы разнообразных протекающих термических превращений цирконового противопопригарного покрытия (водного и неводного) при высокотемпературном нагреве, оказывающее влияние на его прочность.

5. Для разработки и приготовления водного противопопригарного покрытия выбраны в качестве исходных следующие материалы: цирконовый концентрат марки КЦП 45 с содержанием примесей (оксида железа до 0,09% и оксида алюминия не менее 1,7%), со средним размером частиц от 0,63 до 120 мкм, из которых около 60% размером до 30 мкм; метакаолин марки МКЖЛ-1 со средним размером частиц от 0,5 до 10 мкм, с низким содержанием оксида железа, конституционной влаги (не более 0,5%), свободного кварца и слюды; щелочной бентонит с высокой термостойкостью и связующей способностью марки ПТ<sub>1</sub> с коллоидальностью не менее 80% и кукурузный жёлтый декстрин первого сорта с термостойкостью не менее 300°C.

6. Для разработки и приготовления неводного противопопригарного покрытия выбраны в качестве исходных материалов отходы отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201, имеющего в своем составе до 90% оксидов алюминия и хрома, со средним размером частиц от 0,5 до 100 мкм, из которых больше 60% размером до 30 мкм; поливинилбутираль (марки КА или КБ) и фенолоформальдегидная смола СФПР-050, модифицированная кремнийорганическими соединениями с высоким коксовым остатком (55%).

## Глава 4 РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СТАЛЬНОГО ЛИТЬЯ

### 4.1 Разработка водного противопригарного покрытия на основе комбинированного наполнителя, состоящего из циркона и метакаолина

При разработке нового состава покрытия за основу был взят состав ПП Ц-1, который представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Компонентный состав применяемого цирконового покрытия [81]

Наименование компонентов	Количество компонентов, мас. %
Циркон	62 – 77
Бентонит	3 – 5
Декстрин	1 – 3
Вода	Остальное до 100 % и необходимой плотности

Для выбора концентрации метакаолина и циркона, которые должны обеспечивать высокую седиментационную устойчивость, хорошую кроющую способность и противопригарность покрытия, были приготовлены несколько вариантов составов противопригарного покрытия (таблица 4.2). При этом бентонита и декстрина взято в количестве, не превышающем их содержание в покрытии Ц-1.

Таблица 4.2 – Опытные составы противопригарных покрытий

Номер состава	Массовая доля компонента, %				
	Циркон	Метакаолин	Бентонит	Декстрин	Сумма циркона и метакаолина
1	27,0	17,0	2,2	1,10	44,0
2	25,0	16,5	1,5	1,25	41,5
3	28,0	22,0	2,5	1,30	50,0
4	29,5	20,5	3,0	1,50	50,0
5	31,0	18,0	4,5	1,70	49,0
6	32,0	23,5	4,7	1,80	55,5
7	34,0	23,0	5,0	1,90	57,0

Выбор количества ингредиентов обусловлен тем, что при меньшем содержании циркона снижается прочность ПП на истирание покрытия, а при большем – резко падает седиментационная устойчивость, ухудшается кроющая способность. При увеличении метакаолина свыше 23% повышается его водопотребность, что приводит к увеличению количества воды в составе покрытия и ее загущению.

Качественные характеристики разрабатываемого противопопригарного покрытия в сравнении с покрытием Ц-1 представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Физико-химические свойства

Номер состава	Показатели			
	Пригар (от площади отливки), %	Седиментационная устойчивость, %	Условная вязкость, с	Кроющая способность,
1	2,50	92	11,7	Растекается
2	3,00	93	11,5	Растекается
3	0,11	100	12,6	Ровный
4	0,002	100	13,0	Ровный
5	0,001	100	13,3	Ровный
6	3,23	93	14,2	Неравномерный слой
7	3,75	94	15,5	Неравномерный слой
Ц-1	0,15	92	13,0	Ровный

Из данных таблицы 4.3 видно, что использовать составы № 1 и 2 для приготовления ПП нецелесообразно, так как это приводит к ухудшению кроющей способности (покрытие растекалось), на поверхности отливок наблюдался пригар. У составов № 6 и 7 наблюдалось снижение седиментационной устойчивости, что привело к ухудшению кроющей способности, кроме того, повысилась вязкость, тем самым затрудняя получение ровного покровного слоя, наблюдали пригар (см. таблицу 4.3).

Анализ результатов проведенных исследований показал, что противопопригарное покрытие № 3-5, по сравнению с покрытием Ц-1, имеет улучшенные показатели качества, а именно высокую седиментационную устойчивость (100%), кроющую способность, на поверхности отливок практически отсутствовал пригар. Эти покрытия можно считать седиментационно-устойчивыми, так как в течение двадцати четырех часов максимальное расслоение покрытия, после девяти часов стабильности, происходит в пределах от 2 до 15% (рисунок 4.1) по высоте опытного образца, что вполне допустимо при работе с покрытиями в производственных условиях и не требует прибегать к частому их перемешиванию в течение рабочей смены.

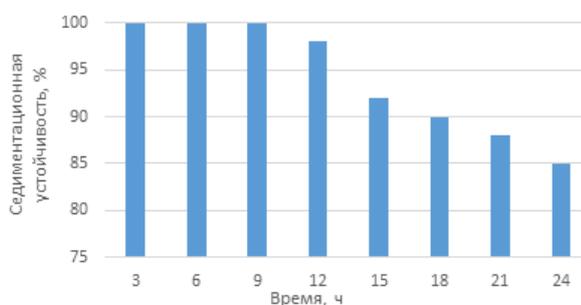


Рисунок 4.1 – Зависимость седиментационной устойчивости противопопригарного покрытия составов № 3-5 от времени

Высокую седиментационную устойчивость (100 %) покрытия в большей степени при заданном содержании связующего и огнеупорного наполнителя циркона обеспечивает метакаолин (рисунок 4.2).

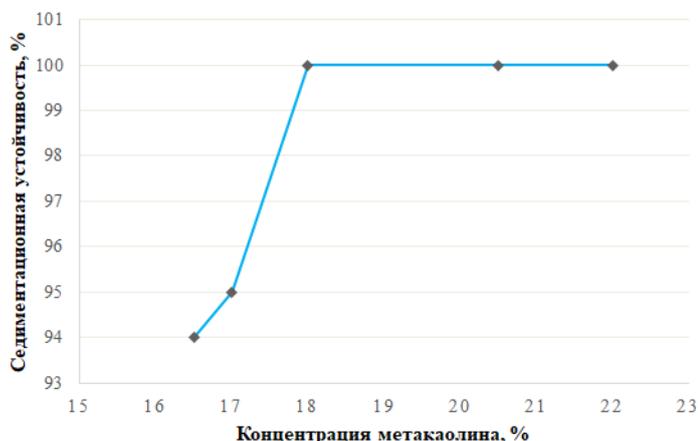


Рисунок 4.2 – Зависимость седиментационной устойчивости покрытия от содержания МК

Анализ кривой показывает, что с ростом концентрации от 18 до 22% седиментационная устойчивость покрытия увеличивается до 100%. Такие изменения связаны с тем, что по мере увеличения концентрации МК во всем объеме суспензии образуется устойчивая структура, которая удерживает частицы наполнителя во взвешенном состоянии. Образование такой структуры происходит благодаря тому, что мелкие частицы МК могут помещаться между цирконовыми зёрнами, уменьшают водоотделение и приводят к более однородной микроструктуре [105, 106]. Увеличение концентрации МК более 22% приводит к образованию пастообразной структуры, которая характеризуется отсутствием способности к истечению через вискозиметр, это вызывает трудности с нанесением покрытия на поверхность литейной формы равномерным слоем без разводов и подтеков, то есть приводит к ухудшению кроющей способности. Отсюда для обеспечения стабильности противопригарного покрытия при заданном содержании огнеупорного наполнителя циркона и связующего (декстрина и бентонита) необходимо, чтобы концентрация МК в водном растворе не превышала 22,0%. В графической форме зависимости плотности и вязкости покрытия от содержания наполнителя представлены на рисунке 4.3.

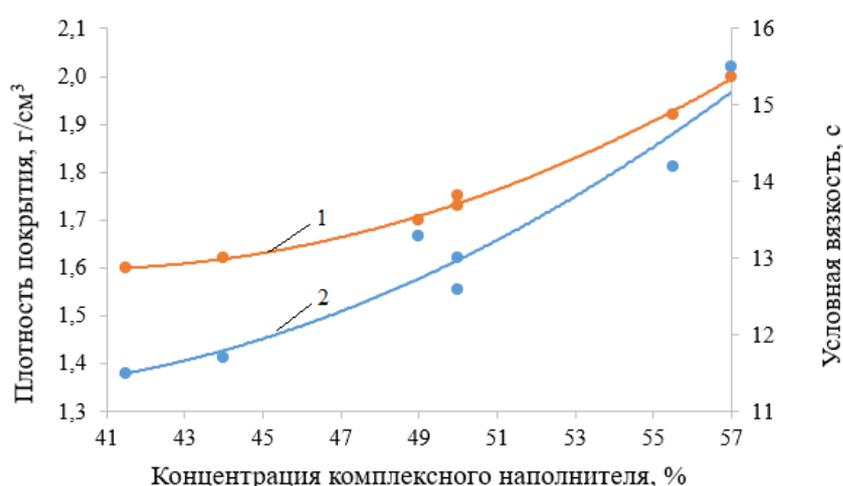


Рисунок 4.3 – Технологические свойства противопригарного покрытия в зависимости от суммарного содержания наполнителя (циркона и МК):

1 – плотность; 2 – условная вязкость

Анализ кривых 1–2 (см. рисунок 4.3) показывает, что увеличение концентрации наполнителя в составе покрытия ведет к росту вязкости и плотности, что, в свою очередь, определяет увеличение толщины слоя покрытия на поверхности литейной формы и, как следствие, к снижению проникающей способности.

На рисунке 4.4 представлены в графической форме зависимости изменения прочности к истиранию и газотворности покрытия от содержания связующего декстрина. Необходимое и достаточное количество связующего декстрина было установлено исходя из следующих граничных условий. Согласно ГОСТ 10772-78, покрытия считаются пригодными для применения в случае, если прочность слоя покрытия к истиранию составляет не менее 2,0 кг/мм. В то же время более эффективными считаются покрытия, у которых газотворность не превышает 70 см<sup>3</sup>/г [107]. Однако для стального литья критическое значение газотворной способности смеси составляет примерно 15 см<sup>3</sup>/г [76]. Исходя из этого, диапазон концентрации декстрина составляет 1,3–1,7%.

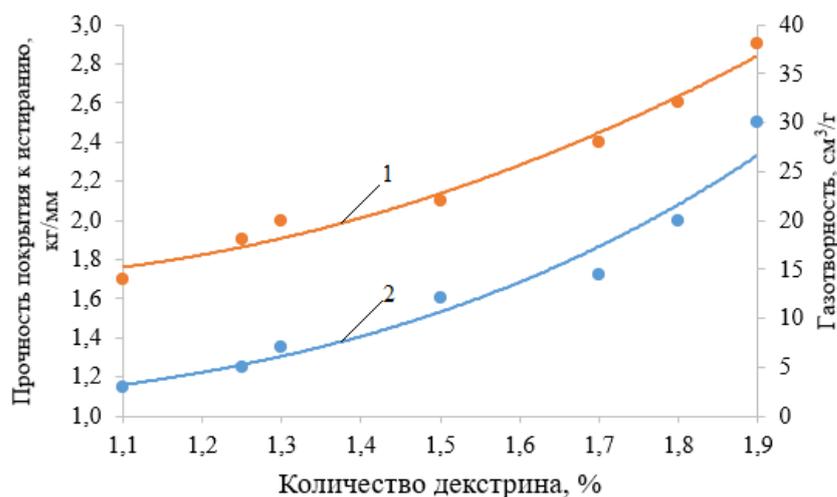


Рисунок 4.4 – Изменение прочности покрытия к истиранию и газотворности покрытия в зависимости от содержания связующего:

1 – прочность покрытия к истиранию; 2 – газотворность

На основании выполненного комплекса исследований и учета анализа литературных данных определен широкий диапазон концентраций компонентов покрытия (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Диапазон концентраций компонентов разрабатываемого покрытия

Наименование компонентов	Количество компонентов, мас. %
Цирконовый порошок	25,0 – 32,0
Метакаолин	16,5 – 23,5
Бентонит	2,5 – 4,5
Декстрин	1,3 – 1,7
Вода	Остальное до 100 % и необходимой плотности

#### ***4.1.1 Определение рационального состава водного противопригарного покрытия***

Нахождение рационального состава ПП с обеспечением нескольких критериев требуемого уровня качества осуществлялось с использованием трехфакторного эксперимента типа  $2^3$ .

Параметры оптимизации и их граничные значения представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Параметры оптимизации и их граничные значения

Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Граничное значение функции отклика
$Y_1$	Условная вязкость разведенного покрытия по вискозиметру ВЗ-246, с	12,0-13,5
$Y_2$	Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	Не менее 1,65
$Y_3$	Толщина окрашенного слоя, мм	Не менее 0,9

Граничное значение функции отклика (вязкости и плотности) были выбраны исходя из требований к этим показателям по ТИ 3-313-ЛС-18-2014 и ГОСТ 10772-78 соответственно, толщины слоя (0,9 мм) согласно [108], так как для большинства типоразмеров отливок она является достаточной для эффективной профилактики образования пригара.

Уровни и интервалы варьирования независимых переменных приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Факторы и уровни факторов независимых переменных

Уровни	Переменные факторы		
	(X <sub>1</sub> ) МК/Ц	(X <sub>2</sub> ) бентонит	(X <sub>3</sub> ) декстрин
Основной (X <sub>i0</sub> )	0,7	3,5	1,5
Интервал варьирования (ΔX <sub>i</sub> )	0,1	1,5	0,4
Верхний (x <sub>i</sub> = + 1)	0,8	5,0	1,9
Нижний (x <sub>i</sub> = - 1)	0,6	2,0	1,1

При определении основного уровня и интервала варьирования был принят во внимание диапазон концентраций компонентов, выбранный предварительно по результатам исследования, представленным в таблице 4.1. При этом соотношения МК/Ц в зависимости от содержания метакаолина (МК) и циркона (Ц) в составе комбинированного наполнителя приведены на рисунке 4.5.

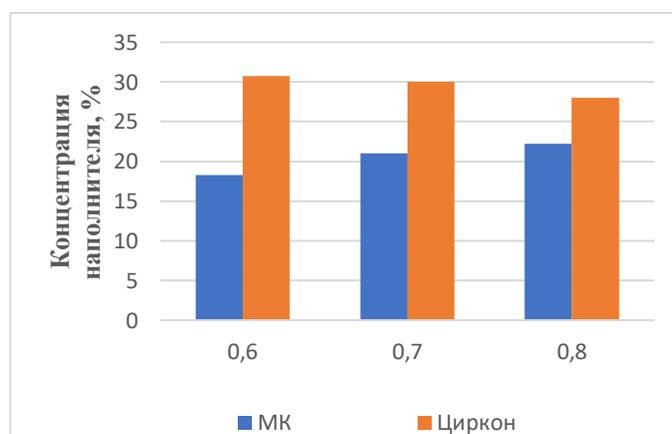


Рисунок 4.5 – Содержание циркона и метакаолина в смесевом наполнителе в зависимости от уровней фактора

Далее, согласно разработанному плану эксперимента, были получены экспериментальные данные для вязкости, плотности и толщины окрашенного слоя (таблица 4.7) по методикам, представленным в главе 2.

Таблица 4.7 – План экспериментов  $2^3$  в кодовом и натуральном масштабах и результаты экспериментов

Номер опыта	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Функция отклика		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{Y}_1$	$\bar{Y}_2$	$\bar{Y}_3$
1	–	–	–	0,60	2,0	1,1	11,1	1,42	0,7
2	+	–	–	0,80	2,0	1,1	11,7	1,61	0,87
3	-	+	–	0,60	5,0	1,1	12,4	1,55	0,98
4	+	+	–	0,80	5,0	1,1	13,3	1,70	1,05
5	-	–	+	0,60	2,0	1,9	11,4	1,50	0,74
6	+	–	+	0,80	2,0	1,9	11,8	1,71	0,92
7	-	+	+	0,60	5,0	1,9	13,3	1,69	1,1
8	+	+	+	0,80	5,0	1,9	13,5	1,81	1,13

Путем расчета значения критерия Кохрена ( $G$ ) [77]. была проверена однородность ряда построчных дисперсий результатов опытов. Поскольку выполняется условие  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$  (таблица 4.8), ряд дисперсий результатов экспериментов по определению вязкости, плотности и толщины окрашенного слоя покрытия можно считать однородным. В таблице 4.8 приведены средние значения результатов определения вышеперечисленных показателей по результатам трех измерений.

Таблица 4.8 – Результаты статистического анализа уравнения регрессии

№	Наименование	Расчетные значения		
		Вязкость	Плотность	Толщина
1	Дисперсия воспроизводимости	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,41$	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,0106$	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,0060$
2	Критерий Кохрена (расчетное значение)	$G_{\text{расч}} = 0,22$	$G_{\text{расч}} = 0,198$	$G_{\text{расч}} = 0,217$
3	Условие однородности	$G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ выполняется ( $G_{\text{табл}} = 0,516$ )		
4	Дисперсия воспроизводимости (ошибка опыта)	$S_o^2 = 0,051$	$S_o^2 = 0,0013$	$S_o^2 = 0,00075$
5	Дисперсия коэффициентов регрессии	$S_{b_i}^2 = 0,002125;$ $S_{b_i} = 0,046$	$S_{b_i}^2 = 0,000054;$ $S_{b_i} = 0,0074$	$S_{b_i}^2 = 0,00003125;$ $S_{b_i} = 0,0056$
6	Доверительный интервал коэффициентов регрессии	$\Delta_{b_i} = 0,098$	$\Delta_{b_i} = 0,016$	$\Delta_{b_i} = 0,013$
7	Дисперсия неадекватности	$S_{\text{неад}}^2 = 0,09375$	$S_{\text{неад}}^2 = 0,000937$	$S_{\text{неад}}^2 = 0,000638$
8	Критерий Фишера (расчетное значение)	$F_{\text{расч}} = 1,84$	$F_{\text{расч}} = 0,72$	$F_{\text{расч}} = 0,85$
9	Критерий Фишера (табличное значение)	$F_{\text{табл}} = 3,29$ ( $\alpha=0,05; f_2=3; f_I=16$ )	$F_{\text{табл}} = 3,29$ ( $\alpha=0,05; f_2=3; f_I=16$ )	$F_{\text{табл}} = 3,68$ ( $\alpha=0,05; f_2=2; f_I=16$ )
10	Условие адекватности	$F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ выполняется, гипотеза об адекватности модели не отвергается		

Для построения математической модели изучаемого процесса создали расширенную матрицу планирования эксперимента (см. таблицу 2.2 в главе 2), рассчитали коэффициенты регрессии и их значимость с помощью доверительных интервалов  $\Delta_{bi}$  представленных в таблице 4.6 [77].

Значимые коэффициенты уравнений (переменных в кодированном виде) представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Коэффициенты регрессионных уравнений

Функция отклика	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
$\bar{Y}_1$	12,313	0,263	0,813	0,188		-0,113	
$\bar{Y}_2$	1,624	0,084	0,064	0,054	-0,016		
$\bar{Y}_3$	0,936	0,056	0,129	0,036	-0,031		0,014

Полученные коэффициенты уравнений указывают силу влияния каждого фактора на параметр оптимизации.

Все три фактора влияют на функции отклика  $Y_1$  (вязкости),  $Y_2$  (плотности) и  $Y_3$  (толщины окрашенного слоя). Однако наибольшее влияние на вязкость оказывает бентонит, на плотность – соотношение метакаолина и циркона в комбинированном наполнителе. Парное взаимодействие факторов для всех функций отклика незначительное.

В качестве моделей после отсева незначимых коэффициентов получили уравнения регрессии в кодированном виде:

$$y_1 = 12,313 + 0,263x_1 + 0,813x_2 + 0,188x_3 - 0,113x_1x_3 ; \quad (4.1)$$

$$y_2 = 1,624 + 0,084x_1 + 0,064x_2 + 0,054x_3 - 0,016x_1x_2 ; \quad (4.2)$$

$$y_3 = 0,936 + 0,056x_1 + 0,129x_2 + 0,036x_3 - 0,031x_1x_2 + 0,014x_2x_3. \quad (4.3)$$

Для полученных уравнений регрессии проводили проверку их адекватности с помощью критерия Фишера ( $F$ -критерий). Так как условие  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$  выполняется, то гипотеза об адекватности модели (4.1)-(4.3) не отвергается.

В натуральных значениях факторов уравнение имеет вид

$$y_1 = 4,37875 + 7,6175X_1 + 0,542X_2 + 2,7975X_3 - 3,325X_1X_3; \quad (4.4)$$

$$y_2 = 0,422 + 1,214X_1 + 0,118X_2 + 0,135X_3 - 0,107X_1X_2; \quad (4.5)$$

$$y_3 = -0,28575 + 1,295X_1 + 0,1985X_2 + 0,0095X_3 - 0,21X_1X_2 + 0,023X_2X_3. \quad (4.6)$$

По полученным уравнениям (4.4)–(4.6) и в соответствии с принятыми граничными значениями функций отклика (см. таблицу 4.6) установили рациональные области значений исследованных компонентов (таблица 4.10), что подтверждено патентом [109].

Таблица 4.10 – Компонентный состав водного противопригарного покрытия

Наименование компонентов	Количество компонентов, мас. %
Цирконовый порошок	28,0 – 31,0
Метакаолин	18,0 – 22,0
Бентонит	2,5 – 4,5
Декстрин	1,3 – 1,7
Вода	Остальное до 100 % и необходимой плотности

Таким образом, с применением методов математического планирования эксперимента был разработан состав водного противопригарного покрытия.

Комплексная оценка технологических свойств (таблица 4.11) разработанного ПП проводилась по методикам, представленным в главе 2 в сравнении со свойствами промышленно применяемого цирконового покрытия.

Таблица 4.11 – Свойства противопригарных покрытий

Наименование физико-механических характеристик	Разработанное покрытие	Цирконовое покрытие Ц-1
Условная вязкость разведенного покрытия при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ , с	13,0	13,5
Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	1,70	1,80
Седиментационная устойчивость разведенного покрытия, %	100	93
Прочность слоя покрытия к истиранию при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ , кг/мм	2,5	2,2
Толщина окрашенного слоя, мм	1,0	1,0
Глубина проникновения, мм	2,0	2,0
Газотворность, см <sup>3</sup> /г	13,8	14,3
Газопроницаемость, ед.	60	50

Анализ результатов проведенных исследований показал, что состав разработанного противопригарного покрытия дает улучшенные показатели качества, а именно высокую седиментационную устойчивость (100 %), лучшую газопроницаемость (60 ед.) и более высокую прочность слоя покрытия к истиранию (2,5 кг/мм) по сравнению с цирконовым покрытием Ц-1 (93 %, 50 ед., 2,2 кг/мм соответственно). Глубина проникновения покрытия и толщина окрашенного слоя находятся на одном уровне с покрытием Ц-1.

Более низкая седиментационная устойчивость покрытия Ц-1 по сравнению с разработанным связана с тем, что цирконовый наполнитель в отличие от метакаолина обладает относительно большим удельным весом и размером зерен, поэтому склонен к оседанию и при отсутствии постоянного перемешивания приводит к быстрому расслаиванию покрытия, снижению кроющей способности и, как следствие, возможности появления пригара.

Известно [76], что наиболее опасным источником газовой выделения, влияющим на образование газовых дефектов на поверхности отливки, является

вода, так как при испарении 1 см<sup>3</sup> воды выделяется 1200 – 1450 см<sup>3</sup> водяного пара, что может привести к дефектам газового происхождения на поверхности отливки. Отмечено некоторое снижение, как общей газотворности разрабатываемого покрытия (13,8 см<sup>3</sup>/г), так и газотворности за счет испарения воды (3,5 см<sup>3</sup>/г) в сравнении с покрытием Ц-1 (14,3 см<sup>3</sup>/г и 4,5 см<sup>3</sup>/г) (таблица 4.12), что снижает риски образования дефектов газового происхождения (пористость, раковины). Источниками газообразования в разрабатываемом ПП являются процессы, связанные с испарением остаточной (химически связанной) воды из метакаолина и окислением (горением) органического компонента (декстрина) с образованием влаги и оксида углерода (СО<sub>2</sub>).

Таблица 4.12 – Результаты дифференцированного определения газотворности водного противопопригарного покрытия

Наименование	Газотворность покрытия, см <sup>3</sup> /г		
	Г(Н <sub>2</sub> О)	Г(СО <sub>2</sub> )	Г
Разрабатываемое водное покрытие	3,5	10,3	13,8
Ц-1	4,5	9,8	14,3

Таким образом, с применением связующего декстрина и бентонита разработано противопопригарное покрытие на основе комплексного наполнителя – циркона и метакаолина, которое по физико-техническим и эксплуатационным свойствам не уступает промышленно применяемым противопопригарным цирконовым покрытиям, а по седиментационной устойчивости и прочности слоя покрытия к истиранию превосходит его.

Получаемые сведения о прочности слоя покрытия к истиранию характеризуют лишь прочность покрытий при нормальных условиях (температура (20±2) °С) и не отражают свойства защитного слоя в момент заливки формы расплавом. Поэтому были определены прочностные характеристики противопопригарного покрытия на предварительно подготовленных образцах, которые подвергали нагреву в лабораторной муфельной печи ПЛ 10/16 с хромит-лантановыми нагревателями и максимальной температурой нагрева 1600°С.

#### ***4.1.2 Применение метакаолина для синтеза высокотемпературной фазы в противопопригарных покрытиях***

При повышении высокотемпературной прочности к истиранию ПП основными являются температурно-кинетические параметры образования муллита из метакаолина. Поэтому для анализа эффективности его введения в качестве наполнителя в состав цирконового противопопригарного покрытия были выбраны следующие факторы: температура ( $X_1$ ), время выдержки покрытия в высокотемпературной печи ( $X_2$ ) и количество метакаолина в ПП ( $X_3$ ). В качестве функции отклика выбрана прочность слоя покрытия к истиранию.

Диапазон изменения температуры выбран от 1000 до 1500°C из тех соображений, что именно в этом интервале одновременно протекают процессы образования муллита и контактного взаимодействия расплава с литейной формой, 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 образование затвердевшей корочки металла [110]. При постоянном значении концентрации циркона 30%, бентонита 3% и декстрина 1,5% варьировали содержание метакаолина в диапазоне концентраций 14–22%.

Установлена зависимость высокотемпературной прочности к истиранию ПП от температуры  $X_1$ , °C, времени контактного взаимодействия на границе раздела «расплав – литейная форма»  $X_2$ , мин, и от количества метакаолина  $X_3$ , %, в кодированном (4.7) и натуральном (4.8) виде:

$$y = 3,026 + 0,739x_1 + 0,407x_2 + 0,811x_3 + 0,225x_1x_2; \quad (4.7)$$

$$y = 0,0019X_1 - 0,1596X_2 + 0,2028X_3 + 0,0002X_1X_2 - 3,4409. \quad (4.8)$$

Анализ полученных коэффициентов значимости факторов уравнения (4.7) показал, что на высокотемпературную прочность к истиранию ПП оказывают влияние все три фактора (рисунок 4.6). При этом наибольшее влияние

оказывают концентрация метакаолина и температура, что логично, так как с ростом температуры количество муллита непрерывно увеличивается и достигает максимума при температуре 1350–1400°С [110]. Длительная выдержка и увеличение температуры способствуют росту кристаллов муллита. Совокупность температуры и времени оказывает менее сильное влияние на высокотемпературную прочность покрытия.

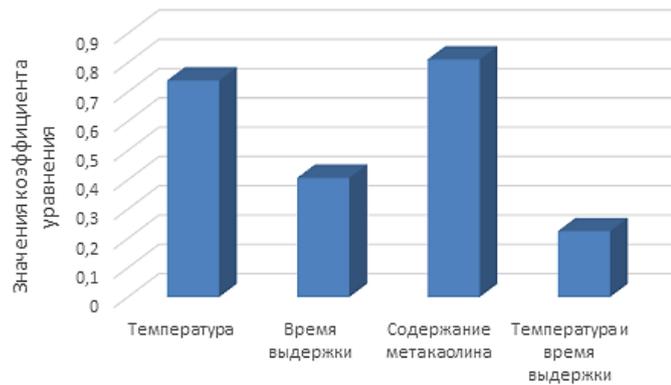


Рисунок 4.6 – Влияние температурно-кинетических параметров на прочность покрытия к истиранию ПП

Проанализировали при минимальной температуре 1000°С влияние количества метакаолина на высокотемпературную прочность к истиранию (рисунок 4.7), из которого видно, что при концентрации метакаолина 14% и при минимальном времени нахождения окрашенной подложки в печи (1 мин) прочность противопригарного покрытия составила 1,3 кг/мм, что ниже прочности цирконового покрытия нормируемой (не менее 2,0 кг/мм) по ГОСТ 10772-78. Это может привести к разупрочнению покрытия при заливке металлом. В диапазоне концентраций 18–22% прочность противопригарного покрытия при аналогичных температурах и времени выдержки формируется на необходимом и достаточном уровне 2,2 и 3,0 кг/мм соответственно и продолжает расти с увеличением времени выдержки (10 мин) до значений (2,5–3,3 кг/мм). Исходя из этого, содержание метакаолина должно находиться в диапазоне 18–22%.

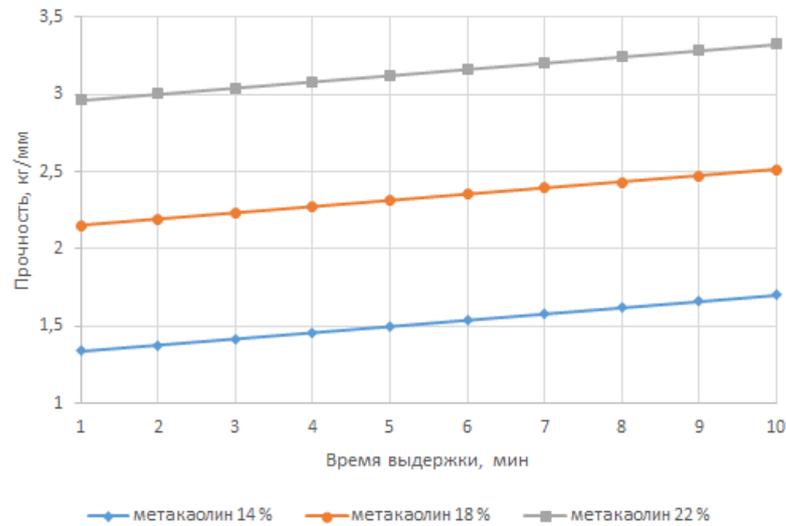


Рисунок 4.7 – Зависимость высокотемпературной прочности к истиранию ПП от времени выдержки и содержания метакаолина при температуре 1000°C

При максимальной температуре образования муллита 1500°C и времени выдержке 10 мин прочность покрытия к истиранию составила 4,1 и 4,9 кг/мм при концентрации метакаолина соответственно 18 и 22% (рисунок 4.8), без метакаолина – 3,0 кг/мм.

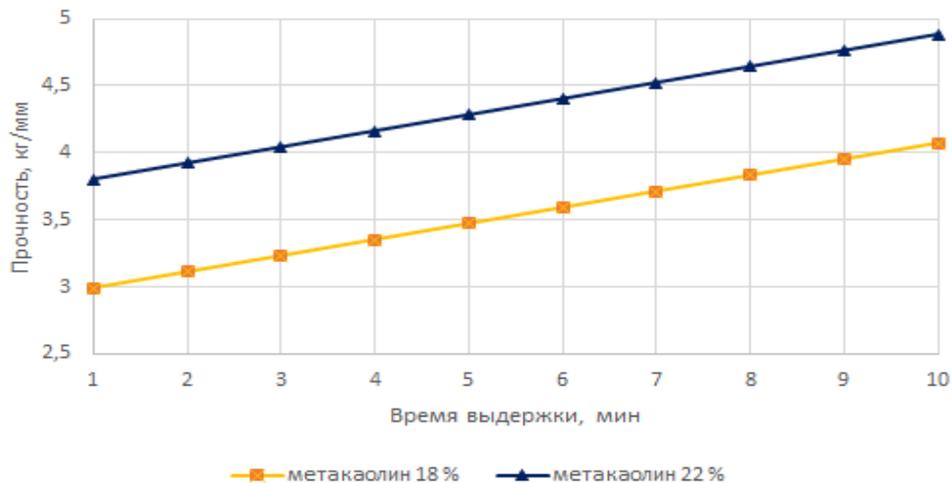


Рисунок 4.8 – Зависимость высокотемпературной прочности к истиранию от времени выдержки и содержания метакаолина при температуре 1500°C

Полученные результаты по повышению высокотемпературной прочности покрытия к истиранию согласуются с данными работы [111], согласно им

при нагреве выше 1200°C термодинамическая возможность получения муллита увеличивается до температуры 1527°C. Отсюда высокая температура – это главный фактор процесса образования муллита в противопригарном покрытии. Поэтому достаточно высокие температуры взаимодействия в контактной зоне «расплав – литейная форма» будут являться не разрушающим фактором, а выступят в роли необходимых для формирования высокотемпературной когезионной прочности для противопригарных покрытий, предназначенных для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов, если использовать метакаолин.

#### ***4.1.3 Исследование физико-химических процессов при высокотемпературном нагреве покрытия***

Для изучения физико-химических процессов, происходящих в покрытии при высокотемпературном нагреве, были проведены исследования термическими методами: ДСК и ТГ (рисунок 4.9).

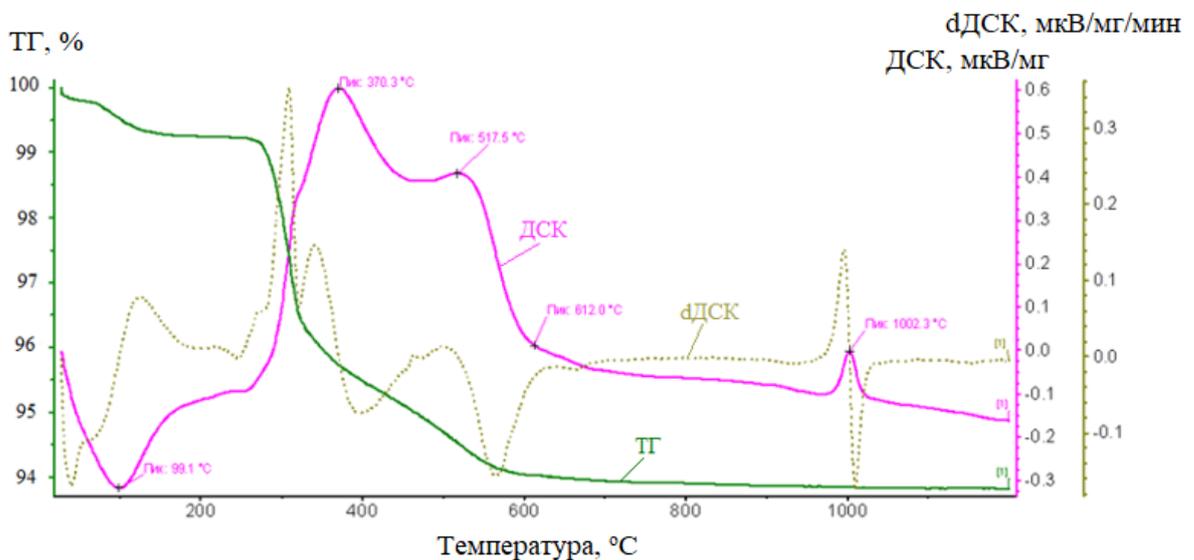


Рисунок 4.9 – Термограмма противопригарного покрытия

На кривой ДСК покрытия фиксируются один эндотермический эффект с максимумом пика при 99°C, соответствующий удалению воды и несколько экзотермических эффектов. Экзотермические эффекты, наблюдаемые в диапазоне

температур 250–600°C, с максимумами пика при 371 и 518°C соответствуют ступенчатому выгоранию связующего декстрина. Перегиб при температуре 600°C соответствует удалению конституционной воды из минералов, слагающих бентонит. Процессы окисления органического и дегидратация неорганического связующих сопровождаются потерей массы в диапазоне температур от 240 до 800°C (см. кривую ТГ на рисунке 4.9). Дальнейшее нагревание приводит к появлению экзотермического эффекта при 1003°C, обусловленного процессами синтеза муллитоподобной фазы из метакаолина [112].

Таким образом, установили по данным термического анализа температурные интервалы выгорания связующего (250–600°C) и образования муллита (950–1050°C), оказывающих влияние на формирование термостойкости покрытия.

Повышению высокотемпературной прочности покрытия способствует образование муллита из метакаолина по реакции



Образование кристобалита происходит из-за избытка несвязанного кремнезема (в муллите  $\text{Al/Si} = 3$ , тогда как в исходном каолините  $\text{Al/Si} = 2$ ).

Высвобождаемый в результате первичного синтеза муллита кристобалит возможно связать во вторичный муллит оксидом алюминия, входящим в состав цирконового концентрата (см. таблицу 3.8) по реакции, протекающей выше 1200°C:



Количество фазы муллита и кристобалита в ПП определили с помощью методик, представленных в ГОСТ 24704-2015 «Изделия огнеупорные корундовые и высокоглиноземистые. Технические условия».

Для этого были приготовлены образцы противопопригарных покрытий (на высушенное при 150°C вещество) с содержанием метакаолина 36% и цирконового концентрата 54% (с разным содержанием оксида алюминия). Для приготовления образца № 1 был взят циркон, в котором содержание алюминия

составило 0,1%, для образца №2 – 1,75%. Образцы №№1-2 выдерживали в печи, предварительно разогретой до 1500°C, в течение 10 мин. Результаты исследования представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Количественное определение фаз муллита и кристобалита

Маркировка	Массовая доля фазы, %	
	Муллит	Кристобалит
Образец №1	18,2	11,1
Образец №2	21,3	9,8

Из данных таблицы 4.13 следует, что содержание муллита в образце № 2 выше, а кристобалита меньше, чем в образце № 1. Следовательно, можно предположить, что в образце № 2 при температуре 1500°C протекает реакция (4.10).

Таким образом, по результатам исследования установили, что образование муллита в исследуемом противопригарном покрытии связано в первую очередь с его первичным синтезом из метакаолина и затем со вторичным синтезом муллита путем взаимодействия кристобалита с оксидом алюминия, входящим в состав циркона, что увеличивает суммарную долю образующегося муллита и способствует упрочнению противопригарного покрытия.

## **4.2 Разработка состава неводного противопригарного покрытия для стального литья на основе отходов алюмохромового катализатора**

### ***4.2.1 Выбор состава неводного противопригарного покрытия для холоднотвердеющих форм***

В настоящее время известны преимущественно водные противопригарные покрытия на основе отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201 (ОАК) для стержней и форм чугуновых и стальных отливок [1, 75, 113, 114, 115], которые представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Составы противопригарных покрытий

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, %				
	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4	Состав № 5
ОАК ИМ-2201	85,0-87,0	40,0-41,0	41,1-42,0	64,2-65,0	56,0-63,0
Шамот	-	-	11,8-12,5	-	
Пылевидный кварц	-	4,5-5,0	-	-	
Формовочная огнеупорная глина	2,0-3,0	6,5-7,0	-	-	
Технический лигносульфонат	4,0-5,0	-	-	-	
Бентонит	-	-	3,0-4,0	0,70-1,00	
Декстрин	-	-	3,0-3,5	1,65-2,00	
Жидкое стекло	-	1,5-4,0	-		
Лак					37,0-44,0
Вода техническая	Остальное				

Как видно из данных таблицы 4.14, содержание алюмосиликатного катализатора ИМ-2201 в покрытиях варьируется от 40 до 87%, что сказывается на технологических свойствах.

Высокое содержание наполнителя (85,0-87,0%) и малое количества воды является недостатком противопригарного покрытия № 1 из-за высокой вязкости и затруднения последующего качественного нанесения ПП на поверхность форм и стержней. Кроме того, большая толщина покрытия, связанная с высокой вязкостью, не обеспечивает требуемую величину припуска на механообработку для песчаных форм. Невысокое содержание ОАК ИМ-2201 (40-41%) в покрытии составов № 2 и 3 снижает его противопригарный эффект, что приводит к пригару.

Что касается состава неводного покрытия № 5, то в качестве лака для противопопригарных покрытий использовалась кремнийорганическая добавка с растворителем. Однако он не обеспечивает получения литейных покрытий с высокими технологическими характеристиками и противопопригарными свойствами, а именно высокой термической прочностью. Покрытие рекомендовано для мелких и средних (до 300 кг) отливок.

Вышепредставленные составы ПП не нашли широкого применения в литейном производстве.

На протяжении многих лет известны композиции неводных покрытий на основе поливинилбутирала (ПВБ) – высокополимера, одновременно выполняющего функции связующего и суспензирующего компонентов. Вместе с тем исследованиями доказано, что поливинилбутираль имеет низкую термостойкость. Учитывая это, поливинилбутираль применяют в покрытиях только в небольших количествах, обеспечивающих достаточную устойчивость суспензии, и в сочетании с более стойкими связующими, например с фенолоформальдегидными смолами. Количество ПВБ выбирают в случае совместного применения с ФФС – 1,9-2,5%, без ФФС – 2-3% [116].

Исходя из анализа литературных данных и результатов собственных исследований (составы № 3 и 4), были выбраны для разрабатываемого неводного противопопригарного покрытия в качестве огнеупорного наполнителя алюмохромовый порошок отработанного катализатора ИМ-2201, являющегося отходом производства синтетического каучука, связующего – поливинилбутираль в комбинации с модифицированной фенолоформальдегидной смолой марки СФПР–050 и растворителя – изопропиловый спирт. Следует отметить, что ФФС СФПР–050 содержит в своем составе кремнийорганические соединения (см. раздел 3.3.6).

В настоящее время смола СФПР–050 применяется в качестве связующего для производства периклазоуглеродистых огнеупоров, которые используются для футеровки сталеплавильных печей. Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов при их эксплуатации

предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золею на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке. Сшивание полисилоксановых связей  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  кремнийорганического соединения со связями «резитной» структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь прочностных [117].

На первом этапе экспериментов был определен диапазон концентрации огнеупорного наполнителя. Для этого содержание алюмосиликатного катализатора ИМ-2201 варьировали в широком диапазоне – от 40 до 90%. При этом концентрация ПВБ и ФФС была постоянной и составила 1,5 и 2,0% соответственно. Зависимости технологических свойств ПП в графической форме приведены на рисунке 4.10.

Анализ кривых *a-g* на рисунке 4.10 показывает, что увеличение концентрации наполнителя в составе покрытия ведет к параболическому росту вязкости и увеличению плотности покрытия, что, в свою очередь, определяет увеличение толщины слоя покрытия на поверхности литейной формы и, как следствие, 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. Кроме того, снижается прочность покрытия (см. рисунок 4.10, г), вероятнее всего из-за недостаточного количества связующих компонентов.

Критерием выбора концентрации наполнителя явились толщина слоя ПП и его прочность. Их критические значения, при которых покрытие соответствует необходимым требованиям, были определены из следующих условий. Прочность покрытия не менее 2,5 кг/мм (ТУ 2223-003-81482096-2017), минимально достаточная толщина слоя покрытия, необходимая для предотвращения пригара, – 0,5 мм [108].

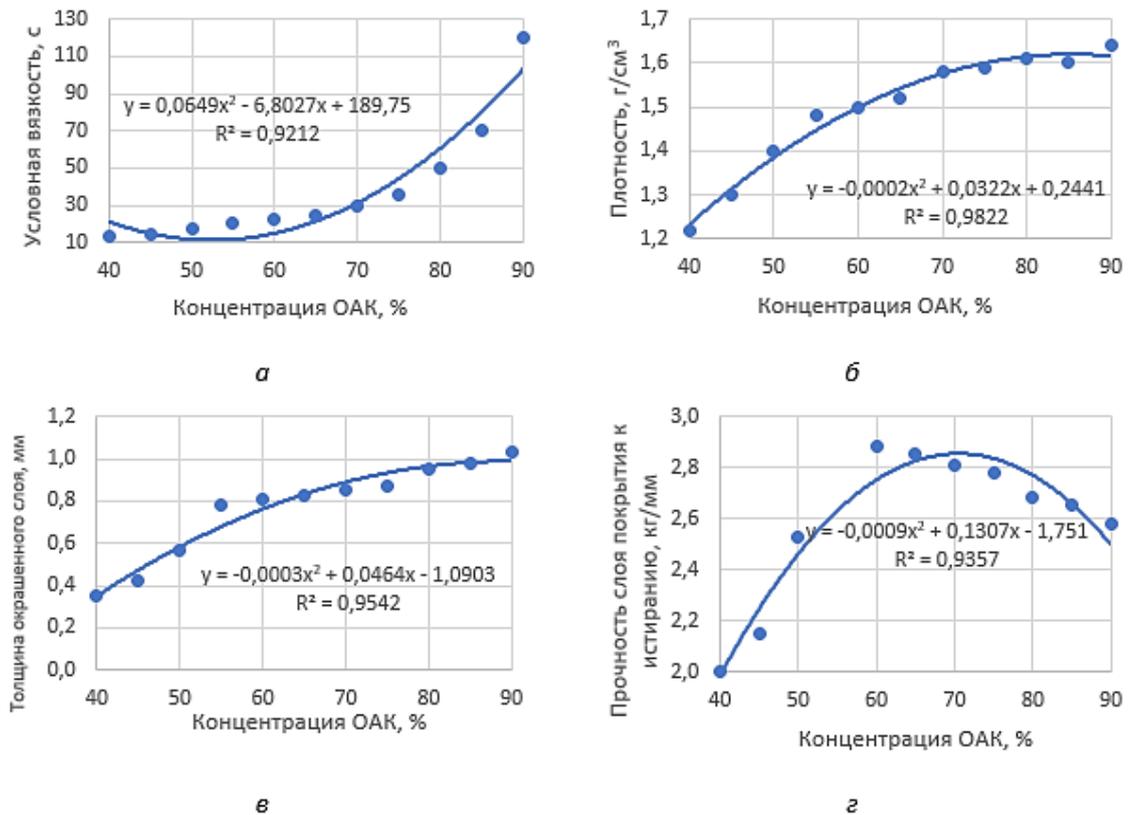


Рисунок 4.10 – Зависимости технологических свойств ПП от количества ОАК:

а – условной вязкости; б – плотности; в – толщины окрашенного слоя;

г – прочности слоя покрытия к истиранию

Таким образом, на основе литературного обзора и результатов собственных исследований [1, 75, 108, 113, 114, 115] предложен состав противопопригарного неводного (органического) покрытия (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Компонентный состав неводного покрытия для ХТС

Компоненты покрытия	Состав, мас. %
ОАК ИМ-2201	43-57
Поливинилбутираль	0,8-1,2
Фенолоформальдегидная смола СФПР-050	0,8-2,2
Изопропиловый спирт	До 100% и необходимой плотности

В разрабатываемом противопопригарном покрытии количество огнеупорного наполнителя выбрано 43-57%, фенолформальдегидной смолы (СФПР-

050) – 0,8-2,2%, так как дальнейшее увеличение содержания смолы в покрытии повышает его газотворность [75]. Количество ПВБ принято 0,8-1,2%, так как при содержании ПВБ ниже нижнего предела снижается термостойкость покрытия, а выше верхнего предела ухудшаются противопопригарные свойства [116].

Однако для приготовления наиболее эффективных покрытий требуется оптимизация их компонентного состава.

#### **4.2.2 Определение рационального состава неводного противопригарного покрытия**

В ходе эксперимента варьировали три переменных фактора: количество отходов алюмохромового катализатора  $X_1$ ; количество связующих фенолоформальдегидной смолы  $X_2$  и поливинилбутираля  $X_3$ .

В качестве функции отклика были выбраны параметры (таблица 4.16), которые являются наиболее информативными, объективно характеризующими качество и технологические свойства противопригарного покрытия и не требующими длительных и трудоемких испытаний.

Таблица 4.16 – Параметры оптимизации и их граничные значения

Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Граничное значение функции отклика
$y_1$	Условная вязкость разведенного покрытия по вискозиметру ВЗ-246, с	Не менее 16
$y_2$	Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	Не менее 1,4
$y_3$	Толщина окрашенного слоя, мм	Не менее 0,5
$y_4$	Прочность покрытия к истиранию, кг/мм	Не менее 2,5

Основной уровень и интервал варьирования по каждому переменному фактору, верхний и нижний уровень в натуральных и кодированных обозначениях приведены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Уровни планирования эксперимента

Уровень варьирования	Переменные факторы		
	( $X_1$ ) ОАК	( $X_2$ ) ФФС	( $X_3$ ) ПВБ
Основной ( $X_{i0}$ )	50	1,5	1
Интервал варьирования ( $\Delta X_i$ )	5	0,5	0,2
Верхний ( $x_i = + 1$ )	55	2,0	1,2
Нижний ( $x_i = - 1$ )	45	1,0	0,8

Исследуемые составы и план эксперимента представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – План экспериментов  $2^3$  в кодовом и натуральном масштабах и результаты экспериментов

Номер опыта	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Функция отклика			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{y}_1$	$\bar{y}_2$	$\bar{y}_3$	$\bar{y}_4$
1	–	–	–	45	1	0,8	14,1	1,22	0,41	2,030
2	+	–	–	55	1	0,8	14,7	1,40	0,52	2,118
3	–	+	–	45	2	0,8	15,2	1,31	0,44	2,394
4	+	+	–	55	2	0,8	15,8	1,48	0,61	2,489
5	–	–	+	45	1	1,2	17,1	1,30	0,49	2,509
6	+	–	+	55	1	1,2	17,9	1,45	0,67	2,638
7	–	+	+	45	2	1,2	19,0	1,37	0,55	2,817
8	+	+	+	55	2	1,2	20,2	1,60	0,80	2,984

Рассчитали значения критерия Кохрена ( $G$ ), проверили однородность ряда построчных дисперсий результатов опытов. Поскольку выполняется условие  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$  (таблица 4.19), то можно считать однородным ряд дисперсий результатов экспериментов по определению вязкости, плотности, толщины и прочности покрытия. В таблице 4.18 приведены средние значения результатов определения вышеперечисленных показателей по результатам трех измерений.

Таблица 4.19 – Результаты статистического анализа уравнения регрессии

№	Наименование	Расчетные значения			
		Вязкость	Плотность	Толщина	Прочность
1	Дисперсия воспроизводимости	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,81$	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,0087$	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,0069$	$\sum_{i=1}^n S^2\{y\} = 0,0403$
2	Критерий Кохрена (расчетное значение)	$G_{расч} = 0,235$	$G_{расч} = 0,184$	$G_{расч} = 0,232$	$G_{расч} = 0,278$
3	Условие однородности	$G_{расч} < G_{табл}$ выполняется ( $G_{табл} = 0,516$ )			
4	Дисперсия воспроизводимости (ошибка опыта)	$S_o^2 = 0,101$	$S_o^2 = 0,0011$	$S_o^2 = 0,00086$	$S_o^2 = 0,0050$
5	Дисперсия коэффициентов регрессии	$S_{b_i}^2 = 0,0042;$ $S_{b_i} = 0,065$	$S_{b_i}^2 = 0,000046;$ $S_{b_i} = 0,0068$	$S_{b_i}^2 = 0,000036;$ $S_{b_i} = 0,006$	$S_{b_i}^2 = 0,00021;$ $S_{b_i} = 0,014$
6	Доверительный интервал коэффициентов регрессии	$\Delta_{b_i} = 0,14$	$\Delta_{b_i} = 0,014$	$\Delta_{b_i} = 0,013$	$\Delta_{b_i} = 0,030$
7	Дисперсия неадекватности	$S_{неад}^2 = 0,12$	$S_{неад}^2 = 0,0016$	$S_{неад}^2 = 0,00094$	$S_{неад}^2 = 0,0021$
8	Критерий Фишера (расчетное значение)	$F_{расч} = 1,19$	$F_{расч} = 1,45$	$F_{расч} = 1,09$	$F_{расч} = 0,42$
9	Критерий Фишера (табличное значение)	$F_{табл} = 3,29$ ( $\alpha=0,05; f_2=3; f_l=16$ )	$F_{табл} = 3,06$ ( $\alpha=0,05; f_2=4; f_l=16$ )	$F_{табл} = 3,68$ ( $\alpha=0,05; f_2=2; f_l=16$ )	$F_{табл} = 3,06$ ( $\alpha=0,05; f_2=4; f_l=16$ )
10	Условие адекватности	$F_{расч} < F_{табл}$ выполняется, гипотеза об адекватности модели не отвергается			

Для построения математической модели изучаемого процесса создали матрицу планирования эксперимента (см. таблицу 2.2 в главе 2), рассчитали коэффициенты регрессии и определили их значимость (см. таблицу 4.19) [77].

Значимые коэффициенты уравнений (переменных в кодированном виде), абсолютная величина которых равна доверительному интервалу или больше его, представлены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 – Коэффициенты регрессионных уравнений

Функция отклика	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
$\bar{Y}_1$	16,75	0,40	0,80	1,80			0,25
$\bar{Y}_2$	1,391	0,091	0,049	0,039			
$\bar{Y}_3$	0,561	0,089	0,039	0,066	0,016	0,019	
$\bar{Y}_4$	2,497	0,060	0,174	0,240			

Полученные коэффициенты уравнений указывают силу влияния каждого фактора на параметр оптимизации.

Все три фактора влияют на функции отклика  $Y_1$  (вязкости),  $Y_2$  (плотности),  $Y_3$  (толщины окрашенного слоя) и  $Y_4$  (прочность покрытия к истиранию). Однако наибольшее влияние на вязкость и прочность оказывает ПВБ, на плотность и толщину окрашенного слоя – количество ОАК. Парное взаимодействие факторов для всех функций отклика незначительное.

В результате обработки экспериментальных данных были созданы математические модели в виде уравнения, связывающего параметры оптимизации: вязкости (1), плотности (2), толщины окрашенного слоя (3) и прочности (4) с переменными факторами в кодированных значениях (4.11)–(4.14) и в натуральных (4.15)–(4.18).

В кодированных значениях факторов уравнения имеют следующий вид:

$$Y_1 = 16,75 + 0,40x_1 + 0,80x_2 + 1,80x_3 + 0,25x_2x_3 ; \quad (4.11)$$

$$Y_2 = 1,391 + 0,091x_1 + 0,049x_2 + 0,039x_3; \quad (4.12)$$

$$Y_3 = 0,561 + 0,089x_1 + 0,039x_2 + 0,066x_3 + 0,016x_1x_2 + 0,019x_1x_3; \quad (4.13)$$

$$Y_4 = 2,497 + 0,060x_1 + 0,174x_2 + 0,240x_3. \quad (4.14)$$

Для проверки адекватностей полученных моделей в кодированном виде воспользовались  $F$ -критерием. Результаты рассчитанных и табличных значений представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Сопоставление расчетных и табличных значений  $F$ -критерия

Технологические свойства	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{таб}}$
Вязкость	1,19	3,29
Плотность	1,45	3,06
Толщина окрашенного слоя	1,09	3,68
Прочность покрытия	0,42	3,06

Из таблицы 4.21 видно, что для всех технологических свойств, выбранных в качестве параметров оптимизации, выполняется условие  $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ . Таким образом, гипотеза об адекватности моделей не отвергается для всех полученных уравнений.

В уравнении регрессии от кодированных значений перешли к натуральным. В натуральных значениях факторов уравнения имеют вид:

$$y_1 = 5,1 + 0,08X_1 - 0,9X_2 + 5,25X_3 + 2,5X_2X_3; \quad (4.15)$$

$$y_2 = 0,139 + 0,0182X_1 + 0,098X_2 + 0,195X_3; \quad (4.16)$$

$$y_3 = 0,654 - 0,0108X_1 - 0,242X_2 - 0,62X_3 + 0,0064X_1X_2 + 0,019X_1X_3; \quad (4.17)$$

$$y_4 = 0,175 + 0,012X_1 + 0,348X_2 + 1,2X_3. \quad (4.18)$$

По полученным уравнениям (4.15)–(4.18) и в соответствии с принятыми граничными значениями функций отклика определен оптимальный диапазон концентраций компонентов покрытия, представленный в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Компонентный состав разработанного неводного противопригарного покрытия [108]

Наименование компонентов	Количество компонентов, мас. %
Отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201	45-55
Поливинилбутираль	0,9-1,2
Фенолоформальдегидная смола СФПР–050	1,0-2,0
Изопропиловый спирт	Остальное до 100 % и необходимой плотности

Таким образом, методом математического планирования эксперимента определен состав неводного противопригарного покрытия на основе отработанного алюмохромового катализатора с заданными технологическими свойствами.

Комплексная оценка технологических свойств разработанного ПП проводилась в сравнении со свойствами неводного цирконового покрытия ЛК-22Ц (таблица 4.23).

Результаты сравнительного анализа показали, что физико-механические и технологические (за исключением газотворности) показатели разработанного состава покрытия на основе отходов алюмохромового катализатора ИМ-2201 находятся на одном уровне с применяемым цирконовым ПП. Это предполагает возможность замены ЛК-22Ц на разработанный состав противопригарного покрытия.

Таблица 4.23 – Свойства неводных противопригарных покрытий для ХТС

Наименование физико-механических характеристик	Разработанное покрытие	Цирконовое покрытие ЛК-22Ц
Условная вязкость разведенного покрытия при температуре (20±2)°С, с	17,0	17,2
Плотность разведенного покрытия, г/см <sup>3</sup>	1,75	1,80
Седиментационная устойчивость разведенного покрытия, %	98	98
Прочность слоя покрытия к истиранию при температуре (20±2) °С, кг/мм	2,6	2,5
Толщина окрашенного слоя, мм	0,8	0,8
Глубина проникновения, мм	2,0	2,0
Газотворность, см <sup>3</sup> /г	13,5	14,6
Газопроницаемость, ед.	55	50

Результаты дифференцированного определения газотворности неводного покрытия, представленные в таблице 4.24, показали низкое содержание газотворности за счет испарения воды в сравнении с покрытием ЛК-22Ц.

Таблица 4.24 – Газотворность неводного противопригарного покрытия

Наименование	Газотворность, см <sup>3</sup> /г		
	Г(Н <sub>2</sub> О)	Г(СО <sub>2</sub> )	Г
Разрабатываемое покрытие	3,0	10,5	13,5
ЛК-22Ц	4,2	10,4	14,6

### 4.2.3 Исследования физико-химических превращений в покрытии на основе алюмохромового наполнителя

Термограмма ПП на основе алюмохромового наполнителя с приведенными на ней термогравиметрической (ТГ) кривой и кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ДСК представлена на рисунке 4.11.

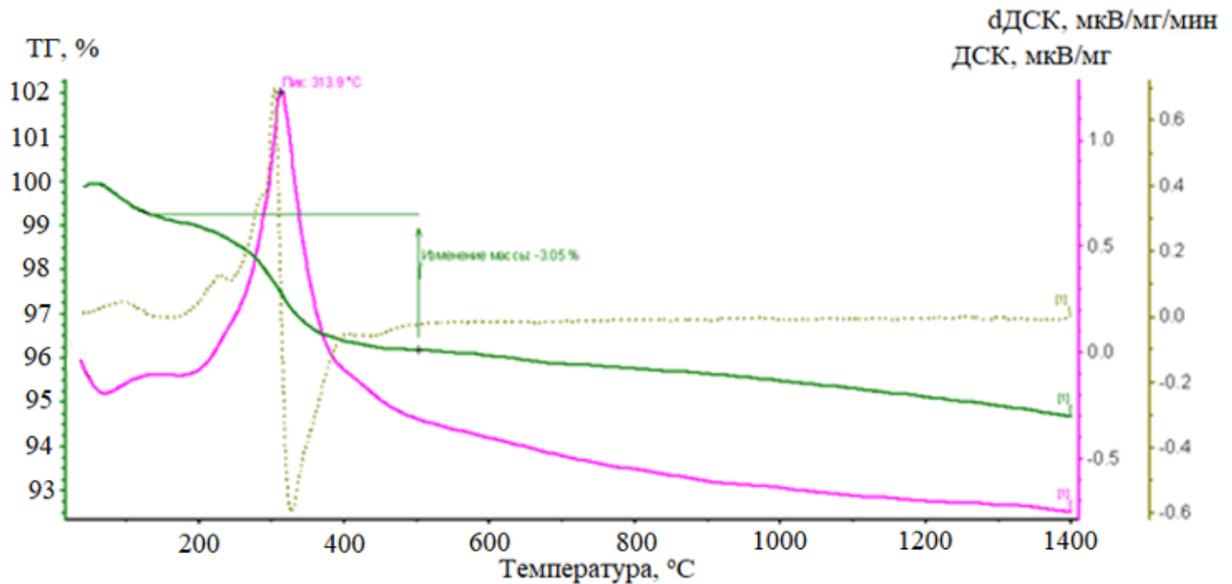


Рисунок 4.11 – Термограмма ПП на основе алюмохромового наполнителя  
в атмосфере воздуха

На кривой ДСК в диапазоне 200–550°C наблюдается экзотермический эффект с максимумом пика при 314°C, связанный с процессами отверждения ФФС и ее коксованием, выгоранием связующего ПВБ, но это не означает, что связанная этой смолой минеральная масса самопроизвольно разрушается. При этом потери массы составили 3%. В диапазоне 500–1400°C наблюдается отсутствие каких-либо эндотермических или экзотермических эффектов на кривой ДСК и dДСК. При этом в этом температурном интервале отмечаются незначительные потери массы, величина которых составляет 1% и связана с выгоранием коксового остатка ФФС.

Прочность неводных противопожарных покрытий формируется после испарения органического растворителя за счет сополимеризации ПВБ и смолы. Связующая композиция смола–ПВБ способствует при нагреве до 600-

700°C сохранению прочности слоя противопригарного покрытия за счет образованием коксового остатка при термодеструкции смолы, который связывает зерна наполнителя покрытия. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегиновой смолы вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом карбонизации смолы. Образующийся карбид кремния в процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы, при взаимодействии органо-неорганического комплекса  $-(CH_3)-(SiO_2)_n$  и продуктов карбонизации смолы затрудняют доступ кислорода в полости резитной структуры и способствует уменьшению выхода CO и CO<sub>2</sub> [117].

Таким образом, модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением и золею на его основе приводит к увеличению выхода коксового остатка, замедлению его окисления в процессе высокотемпературного нагрева и тем самым способствует повышению высокотемпературной прочности покрытия.

Результаты сравнения кривых ДСК (рисунок 4.12) исследуемого покрытия (1) с цирконовым (2) показали, что физико-химические процессы в алюмохромовом покрытии протекают в одном и том же температурном интервале (200–550°C), что и в цирконовом покрытии. При этом в диапазоне температур 550–1400°C у обоих покрытий отсутствуют какие-либо превращения, что свидетельствует об их устойчивости до температуры 1400°C.

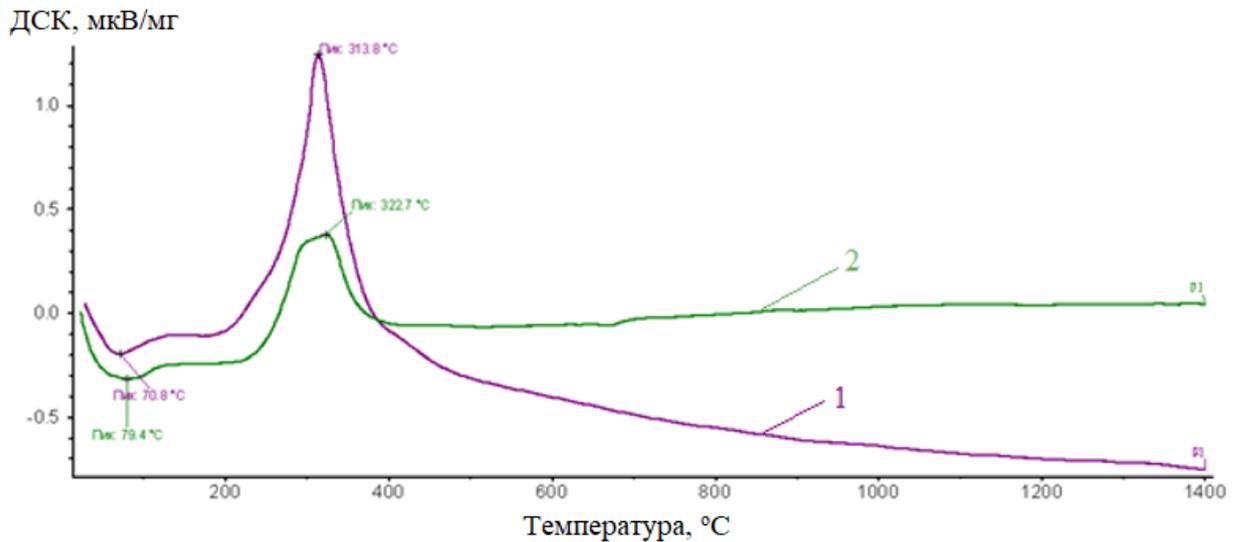


Рисунок 4.12 – Кривая ДСК противопригарного покрытия:

1 – на основе ОАК; 2 – на основе цирконового концентрата

Таким образом, установили, что разработанный состав неводного противопригарного покрытия имеет термическую стойкость, соответствующую цирконовому покрытию ЛК-22Ц. В результате использования разработанного защитного покрытия отливка будет иметь чистую поверхность без пригара.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Предложен новый состав водного противопригарного покрытия на основе комплексного наполнителя, представляющего собой смесь циркона и метакаолина, и связующих – декстрина и бентонита, обеспечивающий высокую чистоту поверхности стальных отливок.

2. С применением методов математического планирования эксперимента определен рациональный состав водного противопригарного покрытия (циркон 28,0–31,0%, метакаолин 18–22%, бентонит 2,5–4,5%, декстрин 1,3–1,7%, вода – до 100% и оптимальной плотности).

3. Определены физическо-механические и технологические свойства разработанного водного противопригарного покрытия. Они составляют: плотность – 1,70 кг/м<sup>3</sup>, прочность на истирание 2,5 кг/мм, условная вязкость – 13,0

с, газопроницаемость – 60 ед., седиментационная устойчивость – 100%, газотворная способность 13,8 см<sup>3</sup>/г.

4. Установлено, что применение метакаолина в составе комплексного наполнителя приводит к повышению высокотемпературной прочности покрытия за счет образующегося муллита, который формирует повышенную когезионную и адгезионную прочность в контакте с кварцевым наполнителем формы (4,1 и 4,9 кг/мм) в сравнении с цирконовым покрытием (3,0 кг/мм) на 60%.

5. Разработанное противопригарное покрытие можно рекомендовать для изготовления стальных отливок типа чаш и шлаковень при литье в ПГФ взамен применяемого цирконового покрытия с существенным экономическим эффектом и улучшением качества отливок.

6. Предложен новый состав неводного противопригарного покрытия на основе отработанного алюмохромового катализатора и связующего – поливинилбутирала в комбинации с модифицированной фенолоформальдегидной смолой марки СФПР-050 и растворителя – изопропилового спирта, обеспечивающий высокую чистоту поверхности стальных отливок при литье в ХТФ.

7. С применением методов математического планирования эксперимента были получены математические зависимости вязкости, плотности, толщины красочного слоя и прочности от количества огнеупорного наполнителя алюмохромового порошка, связующего поливинилбутирала и фенолоформальдегидной смолы. На основании полученных уравнений выбраны соотношения между связующим и наполнителем, которые были использованы при составлении рецептуры покрытия (отработанный алюмохромовый катализатор 45,0–55,0%, поливинилбутираль 0,9–1,2%, ФФС СФПР–050 1,0–2,0%, изопропиловый спирт – до 100% и необходимой плотности), обеспечивающие наилучшие технологические свойства покрытию.

8. Определены физическо-механические и технологические свойства разработанного неводного противопригарного покрытия. Они составляют: плотность – 1,75 кг/м<sup>3</sup>, прочность на истирание – 2,6 кг/мм, условная вязкость

– 17 с, газопроницаемость – 55 ед., седиментационная устойчивость – 98 %, газотворная способность – 13,5 см<sup>3</sup>/г.

9. Установлено методами термического анализа, что применение отработанного алюмохромового катализатора в качестве наполнителя ПП позволяет повысить термическую стойкость противопригарного покрытия и снизить пригар на отливках, так как в системе «оксид алюминия – оксид кремния (IV) – оксид хрома (III)» не образуются химические соединения, способствующие образованию химического пригара.

10. Внедрение предлагаемого состава неводного противопригарного покрытия позволит улучшить качество поверхности отливок за счет снижения и ликвидации пригара, расширить сырьевую базу огнеупорных материалов для покрытий и снизить стоимость покрытия. Это позволит полностью избавиться от внешней сырьевой зависимости по закупке цирконового концентрата, в разы уменьшить транспортные издержки и получить экономический эффект за счет снижения себестоимости производства отливок.

## **Глава 5 ЛАБОРАТОРНЫЕ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

### **5.1 Лабораторные испытания**

#### ***5.1.1 Приготовление водных и неводных противопопригарных покрытий***

Приготовление водного ПП предусматривает добавление тщательно перемешанных компонентов в воду. Поэтому вначале предварительно измельченные порошкообразные материалы цирконовый порошок, бентонит, метакаолин и декстрин тщательно перемешивали в течение 5-10 мин. Затем в емкость наливали воду в количестве 2/3 части от планируемого объема и при постоянном перемешивании засыпали сухую перемешанную смесь компонентов и добавляли оставшуюся часть воды и размешивали до получения однородной массы. После этого покрытие оставляли для стабилизации свойств (набухания бентонита) на 1 ч.

Приготовление неводного противопопригарного покрытия на основе наполнителя ОАК осуществлялось в следующей последовательности. Вначале готовили 4%-й поливинилбутиральный лак путем растворения в течение суток ПВБ в изопропиловом спирте. Необходимое количество готового лака заливали в закрытую емкость, затем добавляли при непрерывном перемешивании фенолоформальдегидную смолу и отходы алюмохромового катализатора. Перемешивание осуществлялось в течение 30 мин до получения однородной суспензии. Разбавление ПП до требуемой плотности проводилось изопропиловым спиртом.

#### ***5.1.2 Изготовление отливок с применением песчано-глинистых и холоднотвердеющих форм***

После приготовления составов противопопригарных покрытий их последовательно наносили ручным способом – кистью, в один слой на ПГФ и ХТС, в которых получали стальные отливки плиты размерами 100×65×10 мм и куб размерами 40×40×40 и 100×100×100 мм.

В составе формовочного материала для песчано-глинистой формы использовался свежий, предварительно высушенный и просеянный песок и глина. Соотношение этих компонентов подобрано таким образом, чтобы физико-механические свойства соответствовали формовочным материалам, используемым в промышленных условиях: сухой кварцевый песок – 1900 г (95%), формовочная глина – 100 г (5%), вода – 80 г (4% от массы смеси песка и глины).

Для формирования прочного защитного слоя проводили тепловую сушку окрашенной формы при температуре 250°C в сушильном шкафу в течение 2-3 ч.

ХТС-процесс характеризуется отверждением состава без термического воздействия и дополнительной просушки смеси. Смесь готовили для ХТС с применением технологии альфа-сет-процесса [118]. В качестве связующего применялась резольная фенолформальдегидная щелочная водорастворимая смола Альфабонд 8531 и отвердитель марки Т-00 (производства ООО «Уралхимпласт – Хюттенес Альбертус»). На 100 весовых частей кварцевого песка по ГОСТ 29234.0–91 добавляли 1,6% от массы песка связующего Альфабонд 8531, смесь тщательно перемешивали на протяжении 60 с, потом к этой смеси добавляли отвердитель марки Т-00 26,0% от массы смолы и снова тщательно перемешивали в течение 120 с. Смесь заливали в пресс-форму и отверждали в течение 20 мин. Окрашивали кистью.

Предварительно окрашенные и высушенные формы заливали металлом (таблица 5.1), который выплавляли в индукционной печи ИСТ-006 с основной футеровкой.

Таблица 5.1 – Химический состав и температура заливки стали

Марка стали	T, °C	Массовая доля, %							
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
25Л	1550-1560	0,28	0,35	0,58	0,010	0,015	0,010	0,015	0,021
110Г13Л	1490-1510	1,22	0,78	13,5	0,025	0,030	0,055	0,66	0,036
40Х13Л	1520-1530	0,41	0,40	0,62	0,015	0,025	12,8	0,011	0,010

После полного остывания из форм извлекали отливки и осматривали на предмет образования пригара. Полученные отливки представлены на рисунке 5.1. Из него видно, что все отливки имеют ровную и гладкую поверхность. Кроме того, образовавшийся на их поверхностях цементированный слой покрытия с зернами песка легко отделяется после извлечения из формы. Исследования показали, что отливки, полученные без применения противопригарного покрытия, имеют шероховатую поверхность, по всей поверхности отливки наблюдается пригар (см. рисунок 5.1).

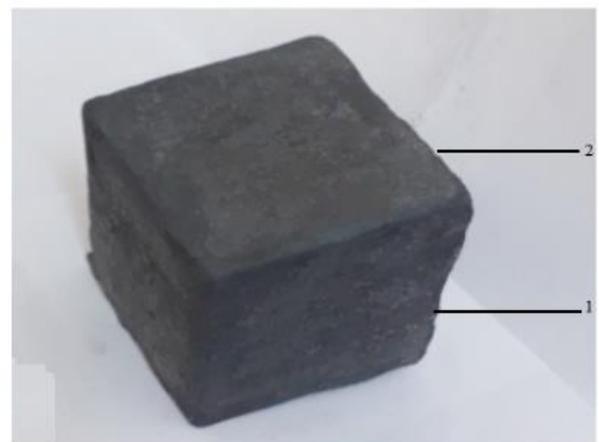
*a**б**в**г*

Рисунок 5.1 – Отливки после окрашивания водным противопригарным покрытием: *a* – 110Г13Л; *б* – 40Х13Л; *в* – 25Л;  
*г* – крупная отливка из стали 25Л;  
 1 – разработанное ПП на основе комбинированного наполнителя;  
 2 – водное цирконовое покрытие Ц-1

Как видно из рисунка 5.1, *з*, часть отливки, окрашенной разработанным водным покрытием, имеет ровную и гладкую поверхность, как и другая часть отливки, полученной с применением цирконового покрытия Ц-1. Следовательно, при контакте углеродистой стали с цирконом и метакаолином также образуется много FeO и относительно мало Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, как и при контакте с одним цирконовым концентратом, что обеспечивает отделение формы от отливки без пригара.

Таким образом, по результатам лабораторных исследований разработанное водное противопопригарное покрытие на основе комбинированного наполнителя, в качестве которого используется циркон и метакаолин, является универсальным и применимо для окрашивания разовых литейных песчано-глинистых форм при литье отливок, в том числе и крупных, из углеродистой и легированной сталей. Это объясняется меньшим взаимодействием комбинированного наполнителя с оксидами железа, марганца и хрома.

Отливки, представленные на рисунке 5.2, *а-в*, полученные методом литья в формы из ХТС, окрашенные неводным противопопригарным покрытием на основе отходов алюмохромового катализатора, имеют чистую поверхность: пригар, газовые и прочие дефекты отсутствуют.

Однако на отливке (рисунок 5.2, *з*) с толщиной стенки 100 мм наблюдается пригар, как на стороне, окрашенной разработанным покрытием, так и на стороне, окрашенной покрытием ЛК-22Ц. Наличие пригара, вероятнее всего, связано с недостаточно высокой высокотемпературной прочностью покрытий из-за деструкции органических связующих при длительном воздействии высоких температур, что приводит к разрушению ПП и смыванию потоком металла частичек огнеупорного наполнителя с поверхности литейной формы, и, как следствие, она становится незащищенной от агрессивного воздействия расплава.

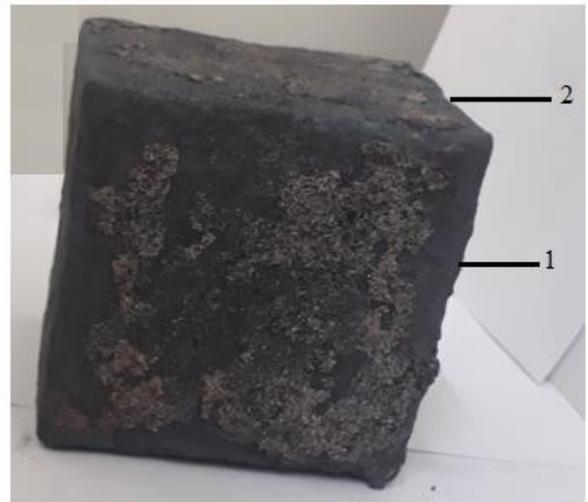
*a**б**в**г*

Рисунок 5.2 – Стальные отливки после окрашивания противопригарным покрытием на основе отходов алюмохромового катализатора:  
*a* – 110Г13Л; *б* – 40Х13Л; *в* – 25Л; *г* – крупная отливка из стали 25Л;  
 1 – разработанное покрытие; 2 – покрытие ЛК-22Ц

С учетом вышесказанного разработанное неводное противопригарное покрытие рекомендовано для изготовления мелких и средних отливок при литье в формы из ХТС.

Проведенные нами лабораторные испытания показали, что отливки, полученные с использованием разработанных противопригарных покрытий, по качеству поверхности не уступают соответствующим отливкам на циркониевом концентрате.

### 5.1.3 Исследование шероховатости поверхности отливок

Поверхности отливок всегда имеют выступы и впадины различной высоты и глубины, которые создают шероховатость, характеризующую качество поверхности. Качество поверхности для многих отливок является одним из существенных показателей, особенно для используемых без механической обработки. Шероховатость поверхности отливок зависит от литейной формы, параметров отливки, противопригарного покрытия, марки сплава, металлического давления, температуры заливки сплава и пр. [119].

В экспериментах все технологические и конструктивные параметры литейной формы были одинаковыми, кроме условий заливки и кристаллизации сплава. Данные по шероховатости литых поверхностей при разных методах литья с применением разработанных противопригарных покрытий на основе комбинированного наполнителя (№ 1) и отходов алюмохромового катализатора (№ 2) приведены в таблице 5.2 и на рисунке 5.3 для отливок стали 25Л. Для сравнения качества литой поверхности были представлены отливки с применением цирконовых покрытий: водного Ц-1 (№ 3) и неводного ЛК-22Ц (№4).

Таблица 5.2 – Значения шероховатости Rz поверхности отливок после окрашивания ПФФ и ХТС

Марка стали	ПФФ		ХТС	
	Покрытие №1	Покрытие №3	Покрытие №2	Покрытие №4
25Л	95,1	96	65	70,2
110Г13Л	85,7	92,4	60	68,4
40Х13Л	94,2	93,5	67	71,1

Шероховатость поверхности отливок, полученных В ПФФ с использованием составов ПП № 1 и 3, приблизительно одинакова (см. таблицу 5.2).

Наименьшие значения шероховатости имеют поверхности отливок, полученные при использовании составов ПП № 2 и 4. Лучший результат достигнут при использовании состава № 2, обеспечивающий снижение пригара на мелких и средних стальных отливках. Поэтому отливки имеют минимальные припуски на механическую обработку.

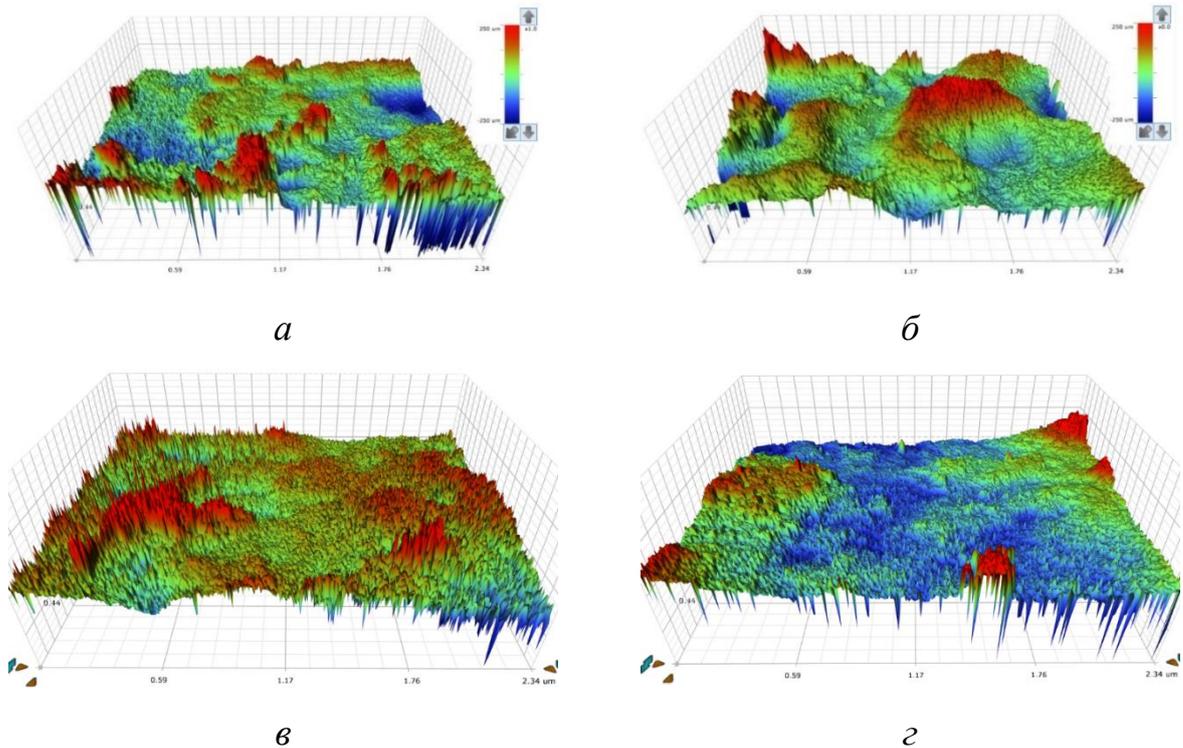


Рисунок 5.3 – 3D-изображения поверхности отливки стали марки 25Л:

*а* – полученной в ПГФ и окрашенной покрытием №1;

*б* – полученной в ПГФ и окрашенной покрытием №3;

*в* – полученной в форме из ХТС и окрашенной покрытием № 2;

*г* – полученной в форме из ХТС и окрашенной покрытием № 4

Проведенные лабораторные испытания показали, что отливки, полученные с использованием разработанных противопригарных покрытий, по качеству поверхности не уступают соответствующим отливкам на цирконовом концентрате.

Положительные результаты лабораторных исследований дали возможность перейти к опытно-промышленным испытаниям.

## 5.2 Производственные испытания результатов исследований

Водное противопригарное покрытие на основе комбинированного наполнителя (циркона и метакаолина) было испытано при изготовлении песчано-глинистых форм для серии отливок «шлаковая чаша» объемом 16 м<sup>3</sup> из стали марки 25Л в литейном цехе ООО «МРК» (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4 – Отливка «шлаковая чаша»

Технология изготовления чаши состоит из следующих операций: подготовка к работе, набивка формы, изготовление стержней, отделка формы, покраска и сушка формы, сборка формы под заливку, выплавка металла, заливка формы, выбивка и обрубка, термообработка [120].

Изготовлена по вышеописанной технологии опытная партия отливок (10 чаш) с окрашиванием ПГФ составом противопригарного покрытия на основе комбинированного наполнителя (циркона и метакаолина). Опытные отливки по качеству и чистоте поверхности не уступали серийным и по заключению специалистов, соответствовали требованиям производства (Приложение А). Производственные испытания показали эффективность разработанного противопригарного покрытия, которое не уступает применяемому

ПП Ц-1. Покрытие рекомендовано для внедрения в производство. Введение метаолина в состав цирконового противопригарного покрытия приводит к снижению содержания цирконового концентрата по сравнению с составом Ц-1 примерно в 2,5 раза. Это подтвердило технологическую возможность и экономическую целесообразность внедрения предложенного состава при изготовлении стальных отливок «шлаковая чаша». Шероховатость поверхности для особо крупных отливок по ГОСТ Р 53464-2009 должна быть не более 100 мкм.

Отметим, что технологию литья в ПГФ применяют на ООО «МРК» только при изготовлении крупногабаритных отливок, для остальных типов отливок – литье в формы из ХТС.

При изготовлении холоднотвердеющих форм для серии отливок «корпус подшипника» и «зуб экскаватора» (рисунок 5.5) было испытано неводное противопригарное покрытие на основе алюмохромового наполнителя.



*a*



*б*

Рисунок 5.5 – Отливки, полученные в формах из ХТС:

*a* – «корпус подшипника»; *б* – «зуб экскаватора»

Изготовление опытной партии отливок с применением данного состава показало, что качество поверхности опытных стальных отливок соответствует требованиям технических условий и регламенту на данные отливки (Приложение Б). Испытания подтвердили возможность и целесообразность применения в качестве наполнителя противопригарных покрытий отходов алюмохро-

мового катализатора, что позволяет полностью заменить дорогостоящий, дефицитный и экологически небезопасный цирконовый концентрат (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Составы противопригарных покрытий для окрашивания ПГФ и ХТС

Наименование компонентов	Количество компонентов в составе противопригарных покрытий, мас. %			
	№ 1	№ 2	№ 3 (Ц-1)	№ 4 (ЛК-22Ц)
Циркон	28,0 – 31,0	–	62,0 – 77,0	60,0 – 70,0
Метакаолин	18,0 – 22,0	–	–	–
ОАК ИМ-2201	–	45,0 – 55,0	–	–
Бентонит	2,5 – 4,5	–	3,0 – 5,0	–
ПВБ	–	0,9 – 1,2	–	–
ФФС	–	1,0 – 2,0	–	–
Связующее (неизвестно)	–	–	–	1,0 – 2,0
Декстрин	1,3 – 1,7	–	1,0 – 3,0	–
Вода	Остальное до 100 %	–	Остальное до 100 %	–
Изопропиловый спирт	–	Остальное до 100 %	–	Остальное до 100 %

Из данных таблицы 5.3 следует, что введение метакаолина (состав № 1) приводит к снижению содержания цирконового концентрата по сравнению с составом цирконового покрытия Ц-1 примерно в 2,5 раза. Замена цирконового концентрата (стоимость 1 т концентрата 300 тыс. руб.) на алюмохромовые отходы (стоимость 1 т материала 10 тыс. руб.) позволяет получить экономический эффект порядка 800 000 руб./мес. Указанное выше позволило рекомен-

довать разработанные составы противопригарных покрытий (ПП) к внедрению. На состав водного противопригарного покрытия получен патент 2671520 (Приложение В).

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5**

1. Проведенные лабораторные испытания водного ПП на основе комбинированного наполнителя (циркона и метакаолина) показали, что отливки из углеродистой и высоколегированной стали с толщиной стенок до 100 мм включительно имеют чистую и ровную поверхность без пригара, что позволяет рекомендовать его к внедрению взамен покрытия Ц-1 для ПГФ.

2. Проведенные лабораторные испытания нового неводного ПП на основе отходов алюмохромового катализатора показали, что отливки из углеродистой и высоколегированной стали с толщиной стенок менее 100 мм имеют чистую и ровную поверхность без пригара, что позволяет рекомендовать ее к внедрению взамен цирконового покрытия ЛК-22Ц для форм из ХТС.

3. Опытные-промышленные испытания разработанного водного состава ПП в условиях литейного цеха ООО «МРК» показало технологическую возможность и экономическую целесообразность замены части дорогостоящего цирконового концентрата на метакаолин (18-20%). Качество отливок, полученных с применением комбинированного наполнителя (циркона и метакаолина), не уступает серийным.

4. Положительные результаты опытно-промышленных испытаний послужили основанием для рекомендации по внедрению разработанного состава водного противопригарного покрытия в технологический процесс изготовления крупных стальных отливок, в частности «шлаковая чаша», в песчано-глинистые формы.

5. В результате опытно-промышленных испытаний, выполненных в условиях литейного цеха ООО «МРК», подтверждена возможность полной замены цирконового концентрата на доступный и дешевый огнеупорный мате-

риал ИМ-2201 в неводном противопригарном покрытии, применяемом для получения стальных отливок (углеродистых и высоколегированных) при литье в формы из ХТС, с чистотой поверхности, соответствующей требованиям производства.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель, отражающая влияние состава на основные технологические свойства противопригарных покрытий, позволяющая установить рациональный состав ПП и обеспечить требуемое качество (по газовым раковинам и пригару) стальных отливок, имеющих разную массу и габариты.

2. Разработан новый состав водного противопригарного покрытия на основе комбинированного наполнителя метакаолина (МК) с цирконом (Ц): метакаолин 18,0–22,0%; цирконовый концентрат 28,0–31,0%; бентонит 2,5–4,5%; декстрин 1,3–1,7%; вода – остальное, характеризующийся высокими технологическими (седиментационная устойчивость 100%) и эксплуатационными (газопроницаемость 60 ед., прочность слоя покрытия к истиранию 2,5 кг/мм) свойствами ПП.

3. Разработан ресурсосберегающий состав неводного (органического) противопригарного покрытия на основе ОАК ИМ-2201: отходы алюмохромового катализатора 45–55%, поливинилбутираль 0,9–1,2%, модифицированная фенолформальдегидная смола СФПР-050 1,0–2,0%, изопропиловый спирт – остальное, обеспечивающий шероховатости поверхности отливок на уровне Rz менее 100 ед. на средних и мелких отливках.

4. Выявлены изменения физико-механических и рабочих свойств разработанных покрытий по сравнению с промышленно применяемыми цирконовыми ПП (Ц-1 и ЛК-22Ц). Установлено, что покрытие на водной основе обладает высокой седиментационной устойчивостью (100 %), прочностью слоя покрытия к истиранию (2,5 кг/мм), лучшей газопроницаемостью (60 ед.) и газотворностью (13,8 см<sup>3</sup>/г) в отличие от Ц-1 (93%, 2,2 кг/мм, 50 ед., 14,3 см<sup>3</sup>/г). В ПП на неводной основе повышена прочность слоя покрытия к истиранию

(2,8кг/мм) и снижена газотворность (13,5 см<sup>3</sup>/г) в сравнении с ЛК-22Ц (2,5 кг/мм и 14,6 см<sup>3</sup>/г соответственно). Учитывая повышенные технологические свойства, разработанные противопопригарные покрытия рекомендуются к применению на предприятиях литья в ПГФ и формы из ХТС, что обеспечит снижение затрат на изготовление литейной формы и, как следствие, себестоимости литья.

5. Установлено, что применение метакаолина в составе комплексного наполнителя приводит к качественному изменению фазового состава противопопригарного покрытия, что определяет повышение в температурном диапазоне 950-1500 °С его высокотемпературной прочности за счет образующегося муллита, который формирует повышенную когезионную и адгезионную прочность в контакте с кварцевым наполнителем формы (4,1 и 4,9 кг/мм) в сравнении с цирконовым покрытием (3,0 кг/мм). Это позволяет использовать недефицитные материалы в составе покрытий без потери качества поверхности литого изделия.

6. Результаты исследования газотворности покрытия от разных источников газообразования показали, что газотворность за счет дегидратации химически-связанной воды и образующейся в результате сгорания органических связующих для водного покрытия составляет 3,5 см<sup>3</sup>/г, неводного 3,0 см<sup>3</sup>/г, что на 22 – 28 % меньше промышленных покрытий (Ц-1 – 4,5 см<sup>3</sup>/г, ЛК-22Ц – 4,2 см<sup>3</sup>/г). Полученное решение позволит снизить вероятность образования газовых дефектов на поверхности отливки.

7. Опытными-промышленными испытаниями в литейном цехе ООО «Механоремонтный комплекс» подтверждена эффективная замена водного цирконового противопопригарного покрытия Ц-1 на разработанное водное ПП на основе комбинированного наполнителя, включающего 30% циркона и 20 % метакаолина и неводного цирконового покрытия ЛК-22Ц на разработанное неводное ПП на основе наполнителя отходов алюмохромового катализатора ИМ-2201 (50 %). Эффективность разработанных противопопригарных покрытий

обеспечена отсутствием газовых раковин на поверхности отливки, трудноуда-  
лимого пригара, а также использованием в их составе доступных высокоогне-  
упорных материалов, что обеспечивает высокую конкурентоспособность про-  
дукции, в том числе из-за снижения стоимости покрытия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головня, А.А. Применение материала техногенного происхождения для повышения качества отливок и ресурсосбережения в литейном производстве: дис. ... канд. техн. наук / А.А. Головня. – Москва, 2002. – 127 с.
2. Антошкина, Е.Г. Противопригарные покрытия на основе отходов абразивного и металлургического производств для изготовления стальных и чугунных отливок: дис. ... канд. техн. наук / Е.Г. Антошкина. – Челябинск, 2008. – 205 с.
3. Формовочные материалы и технология литейной формы: справочник. / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов и др.; под. общ. ред. С.С. Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
4. Черногоров, П.В. Получение отливок с чистой поверхностью / П.В. Черногоров, Ю.П. Васин. – М.; Свердловск: Машгиз, 1961. – 143 с.
5. Куманин, И.Б. Вопросы теории литейных процессов / И.Б. Куманин. – М.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
6. Литейное производство: учебник для металлург. специальностей вузов / под ред. д-ра техн. наук, проф. И.Б. Куманина. – Москва: Машиностроение, 1971. – 319 с.
7. Васин, Ю.П. Противопригарные материалы в литейном производстве / Ю.П. Васин. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1966. – 137 с.
8. Гуляев, Б.Б. Литейные процессы / Б.Б. Гуляев. – М.: Машгиз, 1960. – 416 с.
9. Дурина, Т.А. Физико-химические основы литейного производства: учеб. пособие / Т.А. Дурина. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2009. – 138 с.
10. Баландин, Г.Ф. Физико-химические основы литейного производства / Г.Ф. Баландин, В.А. Васильев. – М.: Машиностроение, 1971. – 223 с.
11. Васильев, В.А. Физико-химические основы литейного производства / В.А. Васильев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 336 с.

12. Технология литейного производства / Б.С. Чуркин, Э.Б. Гофман, С.Г. Майзель и др. – Екатеринбург: Изд-во Урал.гос.проф.-пед. ун-та, 2000. – 662 с.
13. Navlicek, F. Geometrical modulus of a casting and its influence on solidification process / F. Navlicek, T.Elbel // Archives of foundry engineering. – 2011. – Vol. 11, Iss. 4. – P. 170-176.
14. Анализ методов профилактики пригара на поверхности стальных и чугунных отливок / Ю.А. Николайчик, Ф.И. Рудницкий, А.В. Батайчук, В.В. Мудрый // Литье и металлургия. – 2015. – № 1 (78). – С. 23-28.
15. Давыдов, Н.И. Литейные противопопригарные покрытия: справочник / Н.И. Давыдов. – М.: Машиностроение, 2009. – 240 с.
16. Дорошенко, С.П. Получение отливок без пригара в песчаных формах / С.П. Дорошенко, В.Н. Дробязко, К.И. Ващенко. – М.: Машиностроение, 1978. – 206 с.
17. Бабушкин, В.А. Термодинамика силикатов / В.А. Бабушкин, Т.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Гос. изд-во по стр-ву, архит. и строит. материалам, 1962. – 266 с.
18. Архаров, В.И. Окисление металлов при высоких температурах / В.И. Архаров. – Свердловск; М.: Металлургиздат, 1945. – 172 с.
19. Васин, Ю.П. Окислительные смеси в конвейерном производстве стального литья. / Ю.П. Васин, З.Я. Иткис. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. – 154 с.
20. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
21. Маерчак, Ш. Производство окатышей / Ш. Маерчак; пер. со словац. Т. Григеровой, Я. Григера. – М.: Металлургия, 1982. – 232 с.
22. Кукуй, Д.М. Термодинамический анализ химических реакций в контактной зоне металл-противопригарное покрытие / Д.М. Кукуй, Ю.А. Николайчик, Л.В. Судник // Литье и металлургия. – 2010. – № 3 (57). – С. 51-56.

23. Рыжиков, А.А. Улучшение качества отливок / А.А. Рыжиков. – М.: Машгиз, 1952. – 266 с.
24. Ceramic Coating for Cast House Application [Электронный ресурс] / Zagorka Aćimović-Pavlović, Aurel Prstić, Ljubiša Andrić [et. al.]. – Режим доступа : <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/29758.pdf>.
25. Кукуй, Д.М. Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси: учебное пособие / Д.М. Кукуй, Н.В. Андрианов. – Мн.: БНТУ, 2005. – 361 с.
26. Casting coating on casting surface quality influence [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [http://www.chinaxingye.com/en/N\\_view\\_79.html](http://www.chinaxingye.com/en/N_view_79.html).
27. Теоретические основы литейной технологии / А.И. Ветишка [и др.]; под ред. К.И. Ващенко. – Киев: Выща шк., 1981. – 320 с.
28. Илларионов, И.Е. Теоретические основы формирования физико-механических свойств песчано-глинистых смесей / И.Е. Илларионов // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 1 (86). – С. 233-242.
29. Медведев, Я.И. Газы в литейной форме / Я.И. Медведев. – М.: Машиностроение, 1965. – 239 с.
30. Выбор огнеупорных покрытий для окраски стержней и форм (по материалам журнала Foundry management&technology). – 2001. – Vol. 129, № 10. – P. 32-34) // Литейное производство. – 2002. – № 3. – С. 35.
31. Васин, Ю.П. Окислители – новые противопопригарные материалы / Ю.П. Васин, А.Я. Расулов. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 1969. – 91 с.
32. Давыдов, Н.И. Противопопригарные покрытия для форм и стержней / Н.И. Давыдов, Г.П. Симонова. – Москва: [б. и.], 1976. – 66 с.
33. Дорошенко, С.П. Предотвращение пригара на отливках. Теория и практика / С.П. Дорошенко, В.Н. Дробязко, А.И. Шейко // Литейное производство. – 1996. – № 2. – С. 20-21.
34. Берг, П.П. Формовочные материалы / П.П. Берг. – Москва: Машгиз, 1963. – 408 с.

35. Берг, П.П. Качество литейной формы / П.П. Берг. – Москва: Машиностроение, 1971. – 291 с.
36. Тепловые процессы формирования отливок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vunivere.ru/work55206/page5>.
37. Технология литейного производства: Формовочные и стержневые смеси: учебное пособие для вузов / под ред. С.С. Жуковского, А.Н. Болдина, А.И. Яковлева, А.Н. Поддубного, В.Л. Крохотина. – Брянск: Изд-во БГТУ, 2002. – 470 с.
38. Гуляева, Т.Б. Противопрigarные покрытия со специальными свойствами / Т.Б. Гуляева // Энергомашиностроение. – 1987. – № 1. – С. 29-31.
39. Дорошенко, С.П. Способы получения отливок без пригара / С.П. Дорошенко. – М.: ЦНИИТЭстроймаш, 1975. – 28 с.
40. Противопрigarные покрытия для форм и стержней, применяемые при изготовлении отливок из чугуна / А.И. Беляков, Дж. Маццарелли, А.А. Беляков, А.А. Жуков // Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-прессовое, литейное и другие производства). – 2007. – № 5. – С. 3-10.
41. Сварика, А.А. Покрытия литейных форм / А.А. Сварика. – Москва: Машиностроение, 1977. – 216 с.
42. Белобров, Е.А. О свойствах противопрigarных красок / Е.А. Белобров, Л.Е. Белобров, О.Л. Карпенкова // Литейное производство. – 2014. – № 11. – С. 12-15.
43. Пат. 2226445 Российская Федерация, МПК С1. Наполнитель для противопрigarных покрытий / Леушин И.О., Грачев А.Н., Пряничников В.А.; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего и послевузовского образования «Нижегородский государственный технический университет». – № 2002121708/02; заявл. 08.06.2002; опубл. 04.10.2004
44. Пат 1171177 СССР МПК В22С 1/00 00. Огнеупорный наполнитель для противопрigarных покрытий / Чулкова А.Д., Чебурков Е.М., Иванов В.Н., Яковлева Г.В.; патентообладатель Московский автомобильный завод им. И.А. Лихачева. – № 3642203/22-02; заявл. 20.09.83; опубл. 07.08.85. Бюл. 29. 4 с.

45. Пат. 2478019 Российская Федерация, МПК С1. Противопригарная термостойкая краска для песчаных и металлических форм (варианты) / Ромашкин В.Н., Нуалиев Ф.А., Степашкин Ю.А.; патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. - № 2011135050/02; заявл. 23.08.2011; опубл. 27.03.2013.

46. Валисовский, И.В. Пригар на отливках / И.В. Валисовский. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.

47. Гейсин, Б.М. Противопригарные шамотные и хромомagneзитовые краски для стержней стальных отливок / Б.М. Гейсин // Литейное производство. – 1964. – № 5. – С. 38.

48. Гейсин, О.М. Изучение образования пригара по технологической пробе / О.М. Гейсин // Литейное производство. – 1964. – № 6. – С. 37-38.

49. Кривошеев, В.Н. Уменьшение пригара на стальных отливках / В.Н. Кривошеев // Литейное производство. – 1964. – № 3. – С. 35.

50. Противопригарные покрытия для форм и стержней / К. М. Ткаченко, Л. Ф. Кемлер, Н. И. Давыдов, Г. С. Балясникова. – Москва: Машиностроение, 1968. – 96 с.

51. Кузьмин, Н.Н. Проникающая способность формовочных красок / Н.Н. Кузьмин, И.В. Валисовский, И.Е. Чеботарев // Литейное производство. – 1980. – № 7. – С. 12-14.

52. Андрианов, Б.С. Проникающие формовочные краски / Б.С. Андрианов // Повышение технического уровня и эффективности литейного производства: тезисы XXVI Всерос. науч.-техн. конф. Литейщиков. – Харьков, 1973. – С. 20-22.

53. Белобров, Е.А. О способах окрашивания противопригарными красками стержней и форм / Е.А. Белобров, О.Л. Карпенкова // Литейное производство. – 2013. – № 2. – С. 25–28.

54. О способах окрашивания стержней и форм противопригарными красками / Е.А. Белобров, О.Л. Карпенкова, Л.Е. Белобров, Е.Л. Белобров // ИТБ «Литьё Украины». – 2012. – № 9 (145).

55. Басин, В.Е. Адгезионная прочность / В.Е. Басин. – М.: Химия, 1984. – 204 с.
56. Одаренко, И.Б. Роль огнеупорного наполнителя в процессах структурообразования стержневых смесей / И.Б. Одарченко, И.Н. Прусенко // Литье и металлургия. – 2017. – № 4 (89). – С. 89-93.
57. Батайчук, А.В. Повышение эффективности противопригарных покрытий литейных форм / А.В. Батайчук, В.В. Мудрый // Литье и металлургия. – 2014. – № 4 (77). – С. 138-143.
58. Матвеевко, И.В. Применение материалов техногенного происхождения в литейном производстве / И.В. Матвеевко, И.Я. Марьин, А.А. Соколов // Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-прессовое, литейное и другие производства). – 2010. – № 11. – С. 10-12.
59. Матвеевко, И.В. Материалы техногенного происхождения для производства противопригарных покрытий / И.В. Матвеевко, А.А. Головня // Литейное производство. – 2002. – № 4. – С. 26-27.
60. Грачев, А.Н. Научный подход к применению промышленных отходов в литейных технологиях и его практическая реализация: дис. ... д-ра техн. наук / А.Н. Грачев. – Нижний Новгород, 2021. – 330 с.
61. Пат. 1101315 СССР, МПК В 22 С 3/00. Противопригарное для литейных форм и стержней / Макаренко Н.Ф., Камалов Г.В., Дедюхин Ю.И., Кичанов В.А.; заявл. 3528788/22-02; заявл. 24.12.82; опубл. 07.07.84, Бюл. № 25 4 с.
62. Грачев, А.Н. Разработка и применение эффективных противопригарных покрытий литейных форм на основе металлургических шлаков алюминиевого литья: дис. ... канд. техн. наук / А.Н. Грачев. – Нижний Новгород, 2003. – 198 с.
63. Пат. 1323206 СССР, МПК В 22 С 3/00. Состав для противопригарного покрытия на литейных формах и стержнях / Васин Ю.П., Кичанов В.А., Лонзингер В.А., Евсеева Т.М.; заявл. 3932598/31-02 ; заявл. 23.07.85 ; опубл. 15.07.87, Бюл. № 26. – 3 с.

64. Пат. 1212685 СССР, МПК В 22 С 3/00. Состав для противопригарного покрытия на литейных формах и стержнях / Васин Ю.П., Кичанов В.А., Библикин П.С., Будняк В.В., Пашин М.И.; заявитель и патентообладатель Челябинский политехнический институт им. Ленинского комсомола. – № 3728849 ; заявл. 27.04.1984 ; опубл. 23.02.1986, Бюл. № 7. – 3 с.

65. Пат. 1217552 СССР, МПК В 22 С 3/00. Состав для получения противопригарного покрытия на литейных формах и стержнях / Рубенчик Ю.И., Осипова Н.А., Гребенников Н.П., Симонов С.Л., Кидалов Н.А., Цибизов В.Ф., Драчнев А.А., Конин Н.И., Рубцова О.М.; заявитель и патентообладатель Волгоградский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт и Волгоградский ордена Трудового Красного Знамени судостроительный завод. – № 3670831/22-02 ; заявл. 12.12.1983 ; опубл. 15.03.1986, Бюл. № 10. – 4 с.

66. Хромов, В.Д. Противопригарные покрытия на основе шламов электрокорунда / В.Д. Хромов, Н.И. Фомкин, А.П. Ненароков // Литейное производство. – 1987. – № 4. – С. 34.

67. Крюкова, И.С. Применение отходов гальванического производства для формирования легкоотделяемого пригара на стальных отливках / И.С. Крюкова, С.В. Беляев, И.О. Леушин // Литейщик России. – 2008. – № 2. – С. 43-44.

68. Противопригарные покрытия на основе отходов гальванического производства для стальных отливок / И.О. Леушин, С.В. Беляев, И.С. Крюкова, И.В. Казакова // Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-прессовое, литейное и другие производства). – 2009. – № 1. – С. 12-14.

69. Пат. 1752481 СССР, МПК В 22 С 3/00. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней / Эктова В.Н., Эктов В.В., Щенятский В.А., Зуев А.В.; заявитель и патентообладатель Гомельский политехнический институт. – № 4832645/02 ; заявл. 11.03.90 ; опубл. 07.08.92, Бюл. № 29. – 3 с.

70. Пат. 94025593 Российская Федерация, МПК В 22 С 3/00. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней / Амерханов С.З., Кожевников Н.Г., Кириллов В.С., Касьян В.И., Дворянинов В.А., Вяткин А.А. ; заявитель

и патентообладатель Акционерное общество открытого типа «Метмаш». – № 94025593/02 ; заявл. 07.07.1994 ; опубл. 20.05.1996, Бюл. №14. – 6 с.

71. Пат. 2203762 Российская Федерация, МПК7 В 22 С 3/00. Способ получения противопопригарных красок / Грузман В.М., Лоптев А.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ «Уральский государственный технический университет». – № 2001133202/02; заявл. 06.12.2001 ; опубл. 10.05.2003, Бюл. № 13. – 3 с.

72. Рулев, А.А. Противопопригарное покрытие для стального литья на основе отхода производства карбида кремния и металлургической пыли / А.А. Рулев // Материалы пятой региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области. – Волгоград, ВолгГТУ, 2000. – С. 127-128.

73. Разработка состава магнезитовой противопопригарной краски для высокомарганцевистой стали / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейщик России. – 2019. – № 6 – С. 11-15.

74. Пат. 1811956 СССР, МПК В 22 С 3/00. Состав противопопригарного покрытия для литейных форм и стержней / Вайсенберг И.В., Колемасова Н.В., Страхова Н.А., Блинов В.М., Шалагинов Л.Б.; заявитель и патентообладатель Ростовский инженерно-строительный институт. – № 4729687; опубл. 07.04.1989, Бюл. № 13. – 4 с.

75. Баранов, О.Г. Исследование и разработка противопопригарных покрытий на модифицированном жидкостекольном связующем: дис. ... канд. техн. наук / О.Г. Баранов. – Челябинск, 1996. – 187 с.

76. Исследование газотворности противопопригарной цирконовой краски для стальных отливок / К.Н. Вдовин, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева, Н.А. Феоктистов // Литейное производство. – 2018. – № 11. – С. 16-20.

77. Новик, Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф.С. Новик, Я.Б. Арсов. – М.: Машиностроение; София: Техника, 1980. – 304 с

78. Азбанбаев, Э.М. Исследование и разработка технологии производства металлов с наноструктурой и высокими механическими свойствами при

прокатке в валках с обратной конусностью: дис. ... д-ра техн. наук / Э.М. Азбанбаева. – Караганда, 2015. – 124 с.

79. Белобров, Е.А. Цирконовые противопопригарные краски / Е.А. Белобров // Информационно-технический бюллетень «Литье Украины». – 2013. – №12 (160). – С. 37-41.

80. Получение качественных отливок с применением высокоэффективных покрытий и облицовок форм: материалы к семинару / под ред. канд. техн. наук А. Н. Цибрика. – Киев, 1969. – 94 с

81. Совершенствование состава противопопригарной цирконовой краски для стального литья / К.Н. Вдовин, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева, Н.А. Феоктистов // Литейщик России. – 2018. – № 6. – С. 14-17.

82. Понамарева Т.Б. Исследование и разработка противопопригарных красок для стального литья / Т.Б. Понамарева, Н.А. Феоктистов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 80-й международной научно-технической конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2022. – Т. 1. – С. 113.

83. Понамарева, Т.Б. Исследование физико-химических свойств противопопригарной краски для стального литья / Т.Б. Понамарева // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 76-й международной научно-технической конференции. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. – Т. 2. – С. 27.

84. Илларионов, И.Е. Формовочные материалы и смеси / И.Е. Илларионов, Ю.П. Васин. – Чебоксары: Изд-во при Чуваш. ун-те, 1995. – Ч. 2. – 288 с.

85. Методика определения прочности противопопригарных красок / О.С. Комаров, К.Э. Барановский, Е.В. Розенберг, Т.Д. Комарова // Литье и металлургия. – 2014. – № 4. – С. 31–32.

86. Исследование физико-химических превращений в цирконовом покрытии для стальных отливок / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейное производство. – 2019. – № 12. – С. 13-17.

87. Красный, А.Б. Разработка процессов получения керамических материалов на основе циркона: дис. ... канд. техн. наук / А.Б. Красный. – Пермь, 2009. – 149 с.
88. Kaiser A., Lobert M., Telle R. Thermal stability of zircon ( $ZrSiO_4$ ) // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – Pp. 2199-2211.
89. Исследование химического состава противопопригарных красок методом рентгенофлуоресцентного анализа / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейное производство. – 2019. – № 4. – С. 14-18.
90. Влияние гранулометрического состава огнеупорного наполнителя на качество противопопригарной краски / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейное производство. – 2020. – № 7. – С. 17-20.
91. Анализ метакаолина на содержание химически связанной воды / К.Н. Вдовин, Т.Б. Понамарева, К.Г. Пивоварова, Н.А. Феоктистов // Новые огнеупоры. – 2018. – № 12. – С. 44-48.
92. Determination of chemically bound water in metakaolin / Vdovin K.N., Pivovarova K.G., Ponamareva T.B., Feoktistov N.A. // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 654-657.
93. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакаолина МКЖЛ / С.А. Краснобаева, И.Н. Медведева, А.С. Брыков, З.В. Стафеева // Цемент и его применение. – 2015. – № 1. – С. 50-55.
94. Технология литейного производства: литье в песчаные формы: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Машины и технологии литейного производства» направления подготовки дипломированных специалистов «Машиностроительные технологии и оборудование» / А.П. Трухов, Ю.А. Сорокин, М.Ю. Ершов и др.; ред. А.П. Трухов. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 528 с.
95. Оценка влияния метакаолина на высокотемпературную прочность цирконового противопопригарного покрытия для окрашивания литейных форм /

Н.А. Феоктистов, В.П. Чернов, Т.Б. Понамарева, К.Г. Пивоварова // Заготовительные производства в машиностроении (кузнечно-прессовое, литейное и другие производства). – 2022. – Т. 20. – № 2. – С. 51-56.

96. Голубева, О.А. Влияние метакаолина на свойства белого портландцемента / О. А. Голубева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. XXVIII. – № 8. – С. 28-31.

97. Применение отходов алюмохромового материала техногенного происхождения для повышения качества отливок и ресурсосбережения в литейном производстве / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. – 2019. – № 18. – С. 154-160.

98. Сагбиев, И.Р. Регенерация активного нанослоя отработанного алюмохромового катализатора в ВЧ-плазме пониженного давления / И.Р. Сагбиев, И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Шарафеев // Перспективные материалы. – 2007. – № 5. – С. 93-96.

99. Декстрин – добавка в состав цементосодержащих смесей с пластифицирующим эффектом / А.А. Акрамов, А. Шарифов, Я.Г. Назиров, А.К. Муминов // Докл. АН РТ. – 2013. Т. 56, № 11. – С. 911-914.

100. Корреляция испытаний термоокислительной деструкции поливинилбутираля в области средних и высоких температур / А. А. Заводчикова, Е. И. Попова, О. Л. Лазарева [и др.] // Технологии и материалы для экстремальных условий (термопласты конструкционного назначения): тезисы докладов 9-й всероссийской научной конференции, Туапсе, 07–13 сентября 2014 года. – Туапсе: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук», 2014. – С. 82-89.

101. Глины и каолины Урала: справочное пособие: специальность 240304 – «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», 270106 – «Производство строительных материалов, изделий и конструк-

ций» / Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.В. Викторов [и др.] ; Челябинский государственный педагогический университет. – Челябинск : Челябинский государственный педагогический университет, 2012. – 175 с.

102. Пат. 2380682 Российская Федерация, МПК С1 G01N3/60. Способ определения термоустойчивости бентонитовых глин / Наседкин В.В., Сеник М.Г. ; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Группа компаний "Бентопром"» (ООО «ГК "Бентопром"») –2008147683/28, заявл. 03.12.2008 ; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. – 9 с.

103. Исследование качества бентонита, применяемого в качестве связующего противопожарных красок / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 78-й международной научно-технической конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2020. – С. 146.

104. Термические методы исследования качества бентонитов при их использовании в противопожарных покрытиях / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейное производство. – 2020. – № 11. – С. 29-34.

105. Керамика системы муллит– $ZrO_2$ – $SiAlON$  в процессе спекания в плазме искрового разряда (SPS) / Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга, Я. Сетиня, А. Циммерс // Новые огнеупоры. – 2016. – № 3. – С. 134-138.

106. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям / П.М. Плетнев, В. М. Погребенков, В.И. Верещагин, Д.С. Тюлькин // Новые огнеупоры. – 2017. – № 11. – С. 36-43.

107. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие для вузов / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

108. Оптимизация состава самовысыхающей противопожарной краски на основе отработанного алюмохромового катализатора / Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева, В.П. Чернов, Б.А. Кулаков, В.К. Дубровин

// Теория и технология металлургического производства. – 2023. – № 3 (46). – С. 25-29.

109. Пат. 2671520 Российская Федерация, МПК В22С 3/00. Противопрigarная краска для литейных форм и стержней / Вдовин К.Н., Понамарева Т.Б., Феокистов Н.А., Пивоварова К.Г.; патентообладатель Магнитогорский государственный технический университет. – № 2017145629; заявл. 25.12.2017; опубл. 01.11.2018.

110. Повышение высокотемпературной прочности противопрigarных покрытий путем модифицирования наноструктурированными материалами / Д.М. Кукуй, Ю.А. Николайчик, М.А. Бейнер, Л.В. Судник // Литье и Металлургия. – 2011. – № 4. – С. 23-30.

111. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.

112. Голубева, О.А. Влияние метакаолина на свойства белого портландцемента / О. А. Голубева, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. XXVIII. – № 8. – С.28-31.

113. Пат. 2689473 Российская Федерация, МПК С1 В22С 3/00. Противопрigarное покрытие для литейных форм и стержней / Антошкина Е.Г.; патентообладатель Антошкина Е.Г. – № 2018136196; заявл. 12.10.2018; опубл. 28.05.2019. Бюл. № 16.

114. Применение техногенных отходов в качестве наполнителя противопрigarных красок / К.Н. Вдовин, Н.А. Феокистов, К.Г. Пивоварова, Т.Б. Понамарева // Литейное производство. – 2019. – № 3. – С. 22-25.

115. Пат. 2722845 Российская Федерация, МПК С1. Противопрigarная краска для литейных форм и стержней / Вдовин К.Н., Феокистов Н.А., Пивоварова К.Г., Понамарева Т.Б.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» – № 2019138298; заявл. 27.11.2019; опубл. 04.06.2020. Бюл. № 16.

116. Пат. 2632313 Российская Федерация, МПК С1. Противопригарная краска для литейных форм и стержней / Гильманшина Т.Р., Партыко Е.Г., Косович А.А., Борисюк В.А., Амельченко В.Н., Фомин П.А.; патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» – № 2016145743; заявл. 22.11.2016; опубл. 03.10.2017. Бюл. № 28.

117. Семченко, Г.Д. Роль созданного органо-неорганического комплекса в нанопропрочнении углеродистой матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров / Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, В.В. Повшук // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2011. – № 3. – С. 176-179.

118. Исследование свойств огнеупорного наполнителя холоднотвердеющих смесей / К. Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, К.Г. Пивоварова, Д.А. Дерябин, И.Б. Хренов // Литейное производство. – 2016. – № 6. – С. 13-17.

119. Факторы, влияющие на формирование шероховатости поверхности заготовок / А.С. Григор, Д.Н. Заборцева, Е.М. Басова, С.В. Герман // Алтайский государственный ползуновский альманах. – 2014. – № 2. – С. 123-124.

120. Феоктистов, Н.А. Совершенствование технологии производства крупнотоннажных стальных отливок: дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Феоктистов. – Магнитогорск, 2013. – 137 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт опытно-промышленных испытаний состава противопригарной краски для крупного стального литья

УТВЕРЖДАЮ:  
Начальник службы качества  
ООО «Механоремонтный комплекс»

  
\_\_\_\_\_ А.П. Леонидов

#### АКТ

#### опытно - промышленных испытаний состава противопригарной краски для крупного стального литья

В период с 10.11.2019 по 25.11.2019 в условиях Литейного цеха ООО «Механоремонтный комплекс» на участке крупного литья было проведено опытно-промышленное опробование состава противопригарной краски. В качестве опытной номенклатуры литья были выбраны следующие позиции: шлаковая чаша (сталь марки 35 Л) и шлаковня (сталь марки 35Л).

В качестве противопригарной краски был применён состав, разработанный на кафедре Литейных процессов и материаловедения. В качестве основы предложенной краски был применен комплексный (смесевой) наполнитель, состоящий из циркона и метакаолина в соотношении 1,5:1.

Применение метакаолина обусловлено сокращением количества дорогостоящего цирконового концентрата, а также снижением производственных затрат на процессы изготовления литейных форм.

Анализ изготовленной партии крупного стального литья показал, что применением противопригарной краски с комплексным наполнителем не приводит к ухудшению качества поверхности, а также появлению дефектов, связанных с этими процессами.

Разработанную противопригарную краску рекомендуем для изготовления крупных стальных отливок наравне с цирконовой. Прогнозируемый годовой экономический экономический эффект составит 372 800 руб.

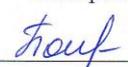
Начальник литейного цеха  
ООО «МРК»



Зав. кафедрой ЛП и М  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»

  
\_\_\_\_\_ Н.А. Феоктистов

Аспирант каф. ЛП и М

  
\_\_\_\_\_ Т.Б. Понамарева

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Акт опытно-промышленных испытаний самовысыхающей противопригарной краски на основе алюмохромового материала техногенного происхождения

УТВЕРЖДАЮ  
Начальник службы качества  
ООО «Механоремонтный комплекс»

\_\_\_\_\_  
А.П. Леонидов

АКТ

**опытно – промышленных испытаний самовысыхающей противопригарной краски  
на основе алюмохромового материала техногенного происхождения**

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО «МРК» с одной стороны и представители Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» с другой стороны, оформили настоящий акт о том, что в литейном цехе ООО «МРК» в период с 15.07.2021 по 15.08.2021 г при получении мелких и средних стальных отливок «Зуб ковша», «Корпус», «Шкив» была опробована самовысыхающая противопригарная краска, разработанная на кафедре Литейных процессов и материаловедения на основе недефицитного огнеупорного наполнителя алюмохромового катализатора ИМ-2201, состоящего из оксидов алюминия, хрома (III) и кремния. Указанный наполнитель использовали с целью замены дорогостоящего, дефицитного цирконового концентрата. В качестве растворителя в разработанном составе краски был использован изопропиловый спирт, в качестве связующего – поливинилбутираль в комбинации с модифицированной фенолоформальдегидной смолой марки СФПР – 050.

В ходе опробования установлено, что отливки, полученные в литейных формах из холодно-твердеющих смесей, окрашенных разработанной краской, по чистоте поверхности не уступали отливкам, окрашенным цирконовой краской. Предлагаемый состав краски на основе отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201 по технико-эксплуатационным показателям (плотность, седиментационная устойчивость, порчность на истирание) находится на одном уровне свойств с применяемой самовысыхающей заводской цирконовой краской. Предполагаемый экономический эффект при переходе на разработанную краску составит порядка 800 000 руб. / мес.

Начальник литейного цеха ООО «МРК»



\_\_\_\_\_  
А.В.Авдиенко

Зав. кафедрой ЛП и М  
ФГБОУ ПО «МГТУ им. Г.И. Носова»

\_\_\_\_\_  
Н.А. Феоктистов

Аспирант каф. ЛП и М

\_\_\_\_\_  
Т.Б. Понамарева

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**Патент**  
**Противопригарная краска для литейных форм и стержней**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 671 520** (13) **C1**(51) МПК  
*B22C 3/00 (2006.01)*

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(52) СПК  
*B22C 3/00 (2006.01)*

(21)(22) Заявка: 2017145629, 25.12.2017

(24) Дата начала отчета срока действия патента:  
25.12.2017Дата регистрации:  
01.11.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2017

(45) Опубликовано: 01.11.2018 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, ул.  
Ленина, 38, ФГБОУ ВО "МГТУ им.Г.И.  
Носова", патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Вдовин Константин Николаевич (RU),  
Понамарева Татьяна Борисовна (RU),  
Феоктистов Николай Александрович (RU),  
Пивоварова Ксения Григорьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Магнитогорский  
государственный технический университет  
им. Г.И. Носова" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2355505 C1, 20.05.2009. RU  
2489225 C2, 10.08.2013. SU 167615 A1,  
18.01.1965. RU 2585607 C1, 27.05.2016. JP  
9308941 A, 02.12.1997. DE 2730753 A1,  
16.03.1978.

(54) Противопригарная краска для литейных форм и стержней

(57) Реферат:

Изобретение относится к литейному  
производству. Противопригарная краска для  
литейных форм и стержней содержит, мас. %:  
метакаолин 18-22, в качестве наполнителя -  
цирконовый порошок 28-31, а в качестве  
связующего - бентонит 2,5-4,5 и декстрин 1,3-1,7и воду. Обеспечивается высокая  
седиментационная устойчивость краски,  
улучшается кроющая способность и  
обеспечивается отсутствие пригара на отливках.  
2 табл.

2 6 7 1 5 2 0 C 1

R U 2 6 7 1 5 2 0 C 1

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает благодарность техническому консультанту

Сычъ Любови Григорьевне за поддержку, ценные замечания и помощь на всех этапах выполнения диссертации.

Мои самые глубокие слова признательности адресованы профессору, д.т.н. Вдовину Константину Николаевичу. Его профессионализм и верность науке стали основой для достижения результатов, представленных в диссертации.