

МЕТОДИКА ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО УСЛОВНОМУ КРИТЕРИЮ АКТИВАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ¹

Гильманшина Т.Р., Худоногов С.А., Лыткина С.И., Перфильева Н.С.
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

Аннотация:

Целью данной работы является разработка методики выбора оптимального состава противопригарных покрытий на основе оценки качества наполнителя по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. Для исследований выбрано противопригарное покрытие для чугуна на основе наполнителя и полувинилбутирального лака при следующем соотношении наполнитель : полимерная композиция (2%-ный поливинилбутиральный лак) = 1 : 1. В качестве наполнителя использовали смесь природного и механоактивированного графитов при их различном соотношении. Расчет условного критерия активации показал, что наиболее оптимальным соотношением в наполнителе самосохнувших покрытий природного и механоактивированного графита, является 50 : 50. При этом было установлено, что с увеличением в наполнителе противопригарных покрытий активированного графита плотность, вязкость и приведенная прочность увеличивается. Наиболее существенное повышение свойств наблюдается при увеличении содержания в наполнителе активированного графита до 50 %. Дальнейшее увеличение графита ГЛС-2А к существенному росту свойств не приводит. Разработанные противопригарные покрытия были испытаны при изготовлении отливки «Насос центробежный грунтовый. Внутренний корпус насоса» массой 70 кг и размерами 510×615×128 мм, чугун 320Х20Н. При использовании противопригарного покрытия на основе смеси природного и активированного графита при их соотношении в наполнителе 50:50 толщина пригара снижается в 1,8 раза (на нижней поверхности отливки) и в 1,9 раза (на боковой поверхности отливки) по сравнению со значениями толщины пригара на неокрашенных отливках. Полученные результаты можно объяснить следующим образом: при нанесении покрытия, содержащего 50 % ГЛС-2 и 50 % ГЛС-2А, крупные частицы природного графита в поры формы не проникают, а остаются на поверхности, что приводит к снижению пригара на поверхности отливки.

¹ В работе принимал участие д-р техн. наук, профессор Илларионов И.Е.

Ключевые слова:

Ключевые слова: Графит, условный критерий активации, механоактивация, термический анализ, противопригарные покрытия, плотность, вязкость, приведенная прочность, чугуны, пригар

Введение

Особенностью развития технологических процессов, в литейном производстве, является использование новых составов и свойств формовочных и стержневых смесей, противопригарных покрытий. Работы, выполненные Бергом П.П. [1], Валисовским И.В. [2], Васиным Ю.П. [3], Ващенко К.И. [4], Дорошенко С.П. [5], Илларионовым И.Е. [6] и другими известными учеными, позволили разработать и внедрить в производство достаточно большое количество противопригарных покрытий, обеспечивающих значительное повышение качества поверхности отливок. Однако, сегодня, как и много лет назад, поверхностные дефекты, в том числе и пригар, остаются самыми распространенными, что связано с разработкой новых технологических процессов изготовления отливок, новых составов формовочных и стержневых смесей [7–12]. Кроме того, сегодня все большее применение в составах противопригарных покрытий находят производственные отходы, которые содержат тугоплавкие химические соединения [13, 14].

При разработке и создании новых составов покрытий, особое значение имеет скорость прохождения этапов НИОКР. При этом самым трудозатратным этапом является разработка состава и исследований свойств покрытия. В работах, описанных выше, выбор составов, как правило, осуществляется методом подбора, что в значительной мере увеличивает срок и стоимость разработки составов покрытия.

Поэтому целью данной работы является разработка методики выбора оптимального состава противопригарных покрытий на основе оценки качества наполнителя по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии.

Методика эксперимента

Для исследования было выбрано противопригарное покрытие, применяемое в чугунном литье, на основе наполнителя и полувинилбутирального лака, при соотношении наполнитель : полимерная композиция (2 %-ный поливинилбутиральный лак) = 1 : 1. Приготовление покрытия осуществлялось в следующей последовательности: полимерная композиция растворялась в течение суток в спирте, затем в неё добавлялся графит. Перемешивание осуществлялось в закрытой емкости в течение 30 мин.

В качестве наполнителя использовали природный, активированный и смесь природного и активированного графитов при их различном соотношении.

Для активации графита применяли мельницу RETSCH PM 400 MA, характеристики которой описаны в работе [15]. Режимы активации описаны в работах [16, 17]. Средний размер частиц природного графита составляет 60 мкм, механоактивированного графита – 18 мкм.

Для оценки активности смеси использовали условный коэффициент активации смеси природного и механоактивированного графитов по методике, описанной в работе [18]:

$$K = k \frac{\Delta E_{\text{акт}}}{\Delta E'_{\text{акт}}} \cdot l \frac{\Delta H}{\Delta H'} \cdot m \frac{T_{\text{ок}}}{\Delta T'_{\text{ок}}} \cdot n \frac{v}{v'}$$

где $\Delta E_{\text{акт}}$, ΔH , $\Delta T_{\text{ок}}$ и v – значения энергии активации процесса окисления графита, теплоты процесса окисления графита, температуры максимальной скорости реакции окисления и приведенной площади пика теплового эффекта окисления до активации; $\Delta E'_{\text{акт}}$, $\Delta H'$, $\Delta T'_{\text{ок}}$ и v' – значения тех же показателей после активации; m , n и k – коэффициенты; ввиду неизвестности значений этих параметров, в первом приближении их приняли равным единице.

Термоокислительную деструкцию смеси природного и механоактивированного графита проводили на воздухе используя термоанализатор SDT Q600, описанный в работе [19], в динамическом режиме в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 °С/мин до 1000 °С. Расчет энергии активации (по уравнению Аррениуса) вели по температуре начала окисления.

Методика определения плотности и приведенной прочности покрытий описана в ГОСТ 10772–78, вязкости – в ГОСТ 8420–74 по вискозиметру ВЗ-4.

Результаты эксперимента

В работе исследовали зависимость условного критерия активации смеси природного (ГЛС-2) и механоактивированного (ГЛС-2А) графитов. Содержание графита ГЛС-2А в смеси варьировали от 0 до 100 %.

Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Энергия активации смеси природного и активированного графитов (анализ ведется по температуре начала окисления смеси)

Содержание активированного графита в наполнителе, мас. %	Окисление				$\Delta E_{\text{акт}}$, кДж/моль
	начало		конец		
	Температура, °С	Потеря массы, %	Температура, °С	Потеря массы, %	
0	564	4,88	809	76,18	78,02
25	457	0,95	811	77,75	54,05

50	459	1,33	807	80,16	52,87
75	461	1,75	810	78,14	53,91
100	450	1,32	816	79,97	50,40

Таблица 2. Расчет условного критерия активации смеси природного и активированного графитов

Содержание активированного графита в наполнителе, %	Термодинамические параметры графита, оцениваемые по кривой ДСК				
	ΔH , кДж/г	v , °С·мин/мг	$\Delta T_{ок}$, °С	$\Delta E_{акт}$, кДж/моль	К
0	21,87	17,4	683,98	78,02	1,00
25	21,51	17,1	681,49	54,05	1,50
50	20,41	16,3	680,25	52,87	1,70
75	20,89	16,6	675,28	53,91	1,61
100	21,22	16,9	666,57	50,40	1,68

С повышением содержания механоактивированного графита в составе смеси максимальная температура окисления смеси смещается в сторону низких температур на 17 °С, энергия активации – с 78,02 (у графита ГЛС-2) до 50,40 кДж/моль (у графита ГЛС-2А).

Замена 25 % природного графита на механоактивированный повышает УКА (условный критерий активации) в 1,5 раза, замена 50 % природного графита – в 1,7 раз, замена 100 % природного графита – в 1,68 раз.

Следовательно, можно предположить, что наиболее оптимальным соотношением в наполнителе самосохнущих покрытий природного и механоактивированного графитов, является 50 : 50.

Влияние содержания механоактивированного графита в составе наполнителя на свойства самосохнущих покрытий показано на рис. 1.

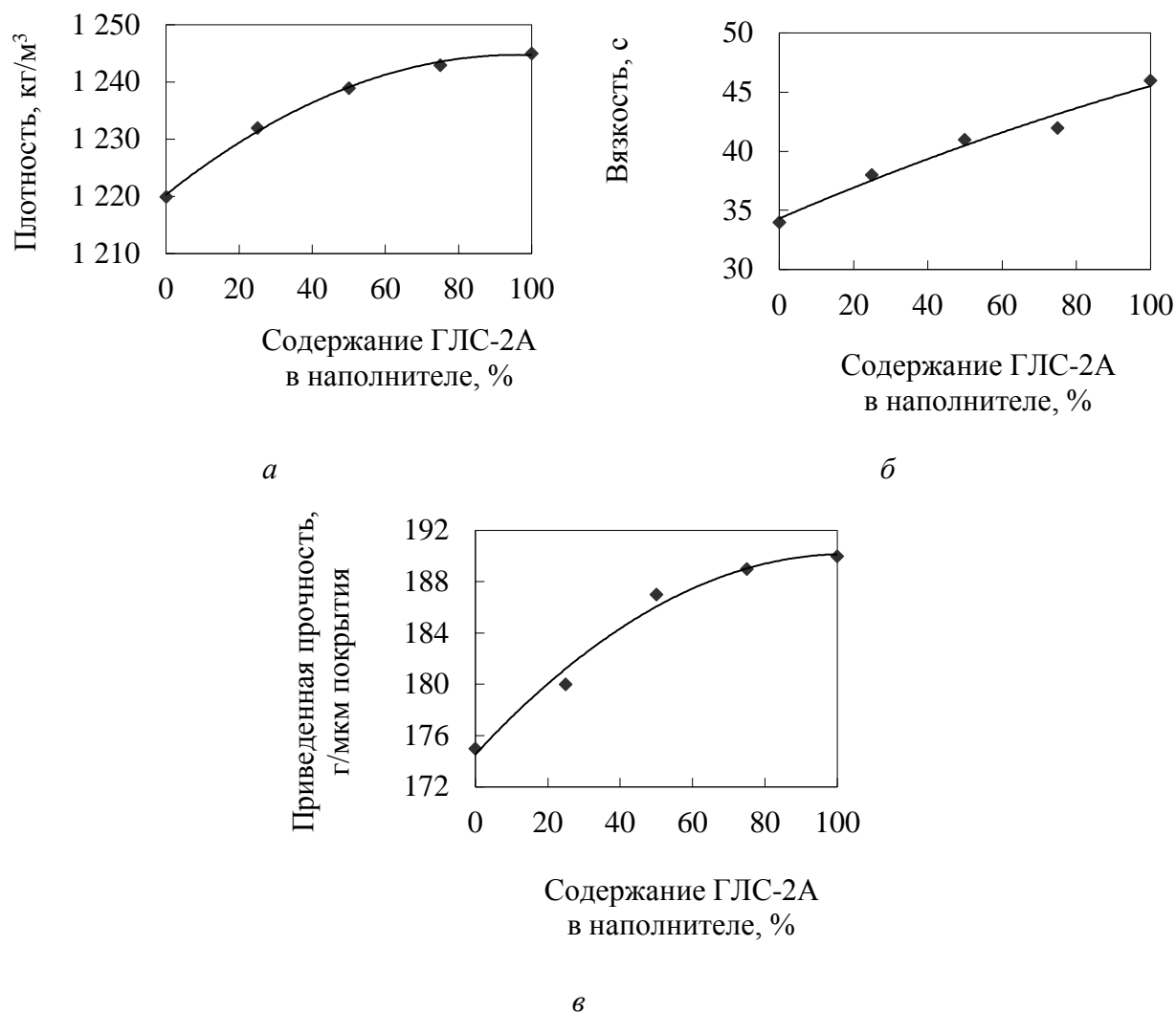


Рис. 1. Свойства самовысыхающих противопопригарных покрытий:

a – плотность, *б* – вязкость, *в* – приведенная прочность

С увеличением содержания активированного графита плотность, вязкость и приведенная прочность покрытий увеличивается. При этом видно, что существенное увеличение свойств наблюдается при увеличении содержания в наполнителе активированного графита до 50%. Дальнейшее увеличение графита ГЛС-2А к существенному росту прочности не приводит. Таким образом, можно сделать предположение, что наиболее оптимальным соотношением природного и активированного графитов является 50 : 50.

Для подтверждения этого предположения были проведены опытно-промышленные испытания разработанных самовысыхающих покрытий на основе:

- природного графита ГЛС-2;
- смеси природного и механоактивированного графитов при их соотношении в наполнителе 50%:50%;
- активированного графита ГЛС-2.

Составы и свойства смесей приведены в таблице 3.

Таблица 3. Состав и свойства формовочных и стержневых смесей

Компонент	Тип смеси		
	Формовочная смесь (формовка по-сырому)		Стержневая смесь
	Наполнительная смесь	Облицовочная смесь	
Состав смеси, %			
Кварцевый песок 3К ₃ О ₂ 016	10	100	100
Оборотная смесь	90	–	–
Формовочная глина марки П ₁ Т ₁	2	3,5	–
Лигносульфонат технический	1	–	–
Уголь гранулированный	–	–	3,5
Жидкое стекло	–	8,5–9,0	8,5–9,0
Едкий натр	–	0,5–1,0	1,2
Мазут	–	0,5	0,5
Свойства			
Влажность, %	4,5	3,6	5,0
Прочность смеси при сжатии, МПа	4,2	4,2	4,0
Газопроницаемость, ед.	120	115	130

В ходе испытаний были окрашены стержни и формы, предназначенные для изготовления отливок «Насос центробежный грунтовой. Внутренний корпус насоса» массой 70 кг и размерами 510×615×128 мм, преобладающая толщина стенки отливки – 20 мм; чугун 320Х20Н (ТУ 48-22-36–79).

Химический состав чугуна приведен в таблице 4.

Таблица 4. Химический состав чугуна (ТУ 48-22-36–79)

Сплав	Содержание элемента, мас. %						
	С	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
320Х20Н	3,35	0,94	0,54	20,94	1,02	0,03	0,05

Покрyтия, которые наносили пульверизатором в один слой, при нанесении ложатся ровно, без подтеков и наплывов. Кроющая способность удовлетворительная. После высыхания, трещин и других дефектов на окрашенных поверхностях обнаружено не было.

Фотографии поверхности отливок показаны на рис. 2, влияние качества противопригарного покрытия на толщину пригара – на рис. 3.

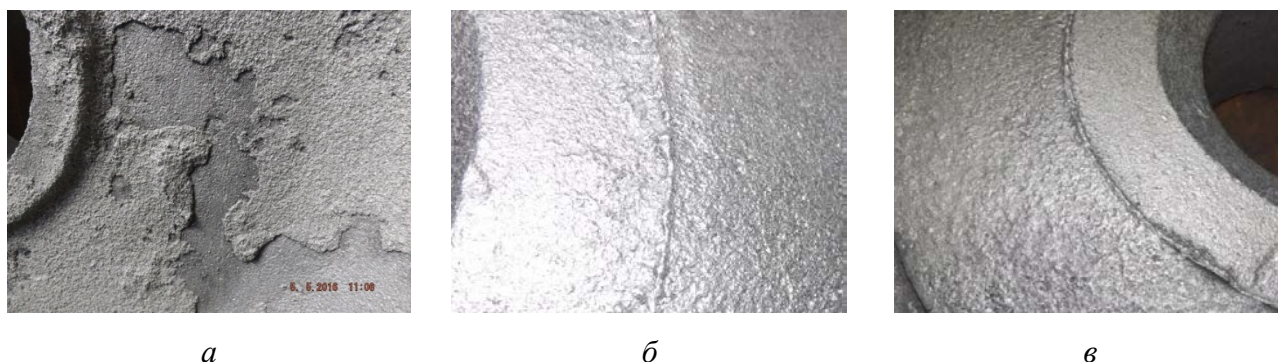
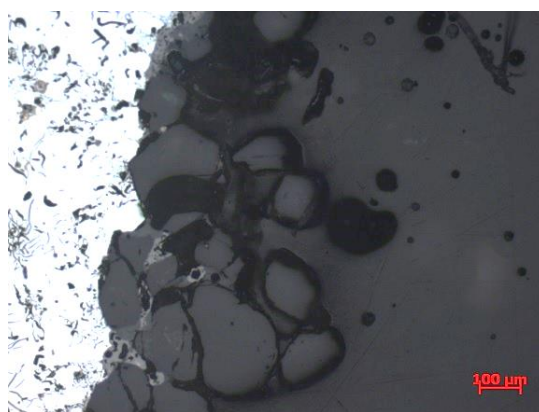
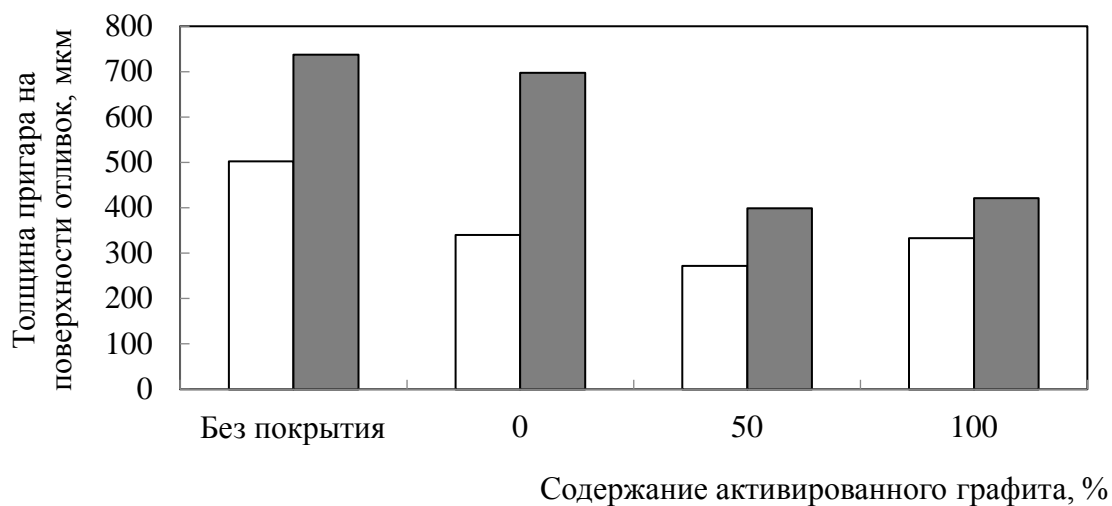


Рис. 2. Поверхность отливок «Насос центробежный грунтовый. Внутренний корпус насоса», полученных без покрытия (*a*) и с применением покрытий, содержащих 50 % ГЛС-2 и 50 % ГЛС-2А графитов (*б*) и 100 % графита ГЛС-2А (*в*)



a



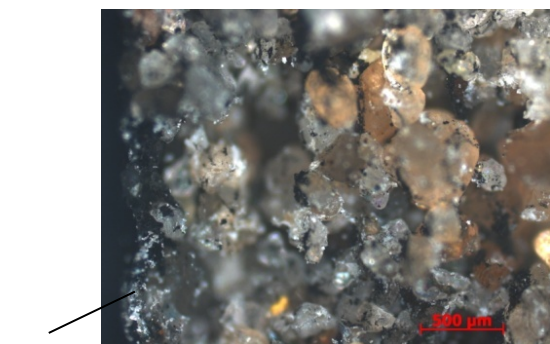
б

Рис. 3. Пригар (*a*) и толщина пригара на поверхности отливок (*б*: □ – нижняя поверхность; ■ – боковая поверхность)

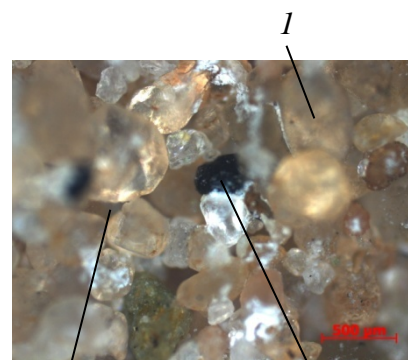
Характер пригара комбинированный.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При нанесении покрытия, содержащего 50 % ГЛС-2 и 50 % ГЛС-2А, крупные частицы природного графита в поры формы не проникают, а остаются на поверхности.

На рис. 4 приведены фотографии стержня, с использованием покрытия на основе наполнителя, содержащего 50 % природного скрытокристаллического графита ГЛС-2 и 50 % активированного графита ГЛС-2А. Зерна песка *1* связаны друг с другом с помощью связующего вещества. Стержень имеет поры *2* между песчинками *1*. Когда покрытие наносится на стержень, тонкая фракция графита ГЛС-2А *3* пропитывает их через поры до определенной глубины. Крупная фракция графита ГЛС-2 имеет размер частиц, слишком большой, чтобы проникнуть в стержень, образуя поверхностный слой *4*. Исследование покровного и проникающего слоя подтвердили данное предположение.



4



2

3

a

б

Рис. 4. Схематическое изображение разреза стержня (*a*) и микроструктура образцов, окрашенных самосохнувшим покрытием, содержащим 50 % природного графита и 50 % механоактивированного (*a* – край; *б* – 0,5 мм от края): 1 – зерна песка; 2 – пора в смеси; 3 – тонкая частица графита; 4 – покровный слой покрытия

Таким образом, покрытие, содержащее 50 % природного графита марки ГЛС-2 и 50 % механоактивированного графита марки ГЛС-2А, обеспечивает наилучшее качество поверхности.

Заключение

Таким образом, результаты расчета условного критерия активации показали, что наиболее оптимальным соотношением природного и активированного графитов является 50 : 50. В ходе исследования было установлено, что с увеличением в наполнителе противопопригарных покрытий активированного графита плотность, вязкость и приведенная прочность увеличивается. При этом видно, что существенное увеличение свойств наблюдается при увеличении содержания в наполнителе активированного графита до 50 %. Дальнейшее увеличение графита ГЛС-2А к существенному росту свойств не приводит. Таким образом, наиболее оптимальным соотношением природного и активированного графитов, в наполнителе покрытия, является 50 : 50. Для подтверждения этого предположения были изготовлены отливки «Насос центробежный грунтовый. Внутренний корпус насоса» массой 70 кг и размерами 510×615×128 мм, чугуна 320Х20Н. При использовании противопопригарного покрытия на основе смеси природного и активированного графитов толщина пригара снижается в 1,8 раза (на нижней поверхности отливки) и в 1,9 раза (на боковой поверхности отливки) по сравнению со значениями толщины пригара на неокрашенных отливках. Полученные результаты можно объяснить следующим образом: при нанесении покрытия, содержащего 50 % ГЛС-2 и 50 % ГЛС-2А, крупные частицы природного графита в поры формы не проникают, а остаются на поверхности, что приводит к снижению пригара на отливке.

Список используемых источников

1. Берг, П. П. Формовочные материалы / П. П. Берг. – М. : Машгиз, 1963. – 408 с.
2. Самовысыхающие противопопригарные краски / М. И. Скловский, Н. Т. Смоленцева, И. В. Валисовский, В. Н. Ромашкин // Литейное производство. – 2001. – № 3. – С. 23, 24.
3. Васин, Ю. П. Окислители – новые противопопригарные материалы / Ю. П. Васин, А. Я. Расулов. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 1969. – 91 с.

4. Ващенко, К. И. Легкоотделяемый пригар / К. И. Ващенко, С. П. Дорошенко // Получение отливок с чистой поверхностью. – Киев : ИТИ, 1963. – С. 63–75.
5. Ващенко, К. И. Легкоотделяемый пригар / К. И. Ващенко, С. П. Дорошенко // Получение отливок с чистой поверхностью. – Киев : ИТИ, 1963. – С. 63–75.
6. Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Моисеева О.В. Противопригарные покрытия для литейных форм и стержней, применяемые в литейном производстве на предприятиях машиностроения / Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2016. – № 4 (30). – С. 55–60.
7. Metal and graphite mold and method of making a crucible. Application number: 20130025319. Type: Application. Filed: July 25, 2011. Issued: January 31, 2013. Assignee: HERAEUS SHIN-ETSU AMERICA, INC. Inventors: Katsuhiko Kemmochi, Larry Baer, Carl Hagstrom
8. Nwaogu, U. C. Foundry Coating Technology: A Review / U. C. Nwaogu, N. S. Tiedje // Materials Sciences and Application. – 2011. – № 2. – pp. 1143–1160.
9. Kirichenko V.G. The formation of topological defects on graphite surface / East Eur. J. Phys. 2015. Vol. 2, № 1. P. 71–76.
10. Yu Wei., Xie Huaqing, Chen Lifei Nanofluids [Эл. ресурс] // <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/35437.pdf>.
11. Graphite as a prospective material for metallurgical application / V.N. Amelchenko, I.E. Illarionov, T.R. Gilmanshina, V.A. Borisyuk // CIS Iron and Steel Review. – 2018. – 16. – С. 29-32
12. Evaluation of burn value on the surface of iron castings / I.E. Illarionov, A.S. Kaftannikov, F.A. Nuraliev, T.R. Gilmanshina // Chernye Metally. – 2018. – 8. – С. 23-28
13. Леушин, И. О. Разработка эффективных противопригарных покрытий литейных форм на основе алюмошлаковых наполнителей / И. О. Леушин, А. Н. Грачев // Литейное производство. – 2002. – № 4. – С. 13, 14.
14. De Andrade, M. J. Study of electrical properties of 2- and 3- dimensional carbon nanotubes networks: thesis in co-tutelle to obtain the title of Doctor in Engineering. Porto Alegre, 2010. pp. 209.
15. Планетарная шаровая мельница RETSCH PM 400 MA [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://labreaktiv.ru/catalog/obshhelaboratornoe-oborudovanie/melnitsy/planetarnaya-sharovaya-melnitsa-retschi-pm-400-ma/>
16. Mamina, L.I., Gil'manshina, T.R., Koroleva, G.A. Promising methods of graphite enrichment / Litejnoe Proizvodstvo. – 2003. – № 2. – С. 16-18.
17. Influence of the activation time on parameters of a graphite structure / Mamina, L.I., Gil'manshina, T.R., Anikina, V.I. [et al.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – 57(1). С. 52-56.

18. Development of the conditional activation criterion to evaluate graphite activity / Gil-manshina, T.R., Illarionov, I.E., Lytkina, S.I., Khudonogov, S.A. // CIS Iron and Steel Review. – 2019.

–

18, с. 27-29.

19. Термоанализатор SDT Q600 [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://specord.ru/termoanaliz-derivatografy/16-termoanalizator-sdt-q600>