

УДК 621.74.02:
621.742.48

O.S. Komarov,
B.M. Nemenenok,
T.D. Komarova

Аннотация

Summary

Особенности связующих свойств силиката и алюмината натрия

Peculiarities of silicate's and sodium aluminate's binding properties

О.С. Комаров, Б.М. Немененок, Т.Д. Комарова (БНТУ, г. Минск)

Проведен анализ процессов, протекающих при нагревании литейных противопригарных красок на основе дистен-силлиманита (ДС) с силикатом и алюминатом натрия в качестве связующих. Установлено, что применение алюмината натрия способствует повышению прочности краски во всем диапазоне исследованных температур. Даны объяснения процессов, протекающих в красках в процессе выдержки, сушки и последующего нагрева.

Ключевые слова

Силикат натрия, алюминат натрия, противопригарные литейные краски.

The analysis of the processes occurring during heating of the casting nonstick paints based distensilimanita silicate and sodium aluminate as a binder. It is found that the use of sodium aluminate contributes to the strength of paint throughout the range of temperatures studied. It is given explaining processes taking place in the colors in the process of aging, drying and subsequent heating.

Key words

Sodium silicate, sodium aluminate, paint casting antipenetration.

Стержни для получения стальных и чугунных отливок окрашивают краской на основе ДС или маршалита (молотого кварца). В качестве связующих красок часто используют жидкое стекло (ЖС) или лигносульфонат – побочный продукт производства сахара и спирта. Оба связующих при нагреве в процессе заливки расплавленного металла теряют прочность. Лигносульфонат – по причине выгорания, а ЖС – в связи с потерей связующей способности при удалении кристаллизационной воды.

Проведенные ранее исследования показали, что алюминат натрия ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) в меньшей мере подвержен действию высоких температур, в связи с чем он может быть использован в качестве связующего в литейных красках [1].

Рассмотрим процессы, протекающие в красках на основе ДС со связующим ЖС и алюми-

натом натрия с момента приготовления краски, при ее сушке и под воздействием высоких температур. После приготовления красок и их выдержки между зернами ДС ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и связующими происходит взаимодействие. В обоих случаях продукт такого взаимодействия – гидронефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образование которого подтверждают исследования процессов в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. В случае взаимодействия ДС с ЖС происходит отбор из него Al_2O_3 , в результате чего окружающий раствор обогащается SiO_2 , что приводит к повышению модуля ЖС и способствует зарождению в растворе мономеров SiO_2 .

В случае с алюминатом натрия с поверхности зерен наполнителя для образования гидронефелина отбираются молекулы SiO_2 , в результате чего окружающий раствор обогащается гидроксидом

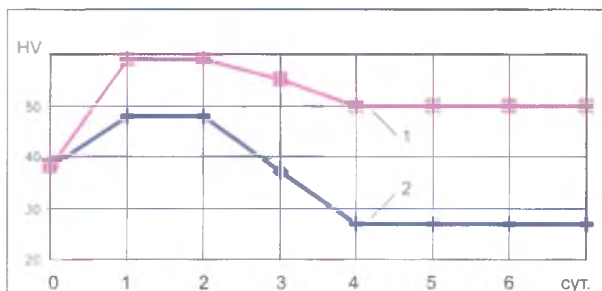


Рис. 1. Влияние времени выдержки нанесенного слоя краски на ее твердость после сушки при 150°C: 1 – алюминат натрия (6%), 2 – ЖС (6%)

алюминия и создаются условия для зарождения мономеров $Al(OH)_3$. Исследования взаимодействия электролита с наполнителем подтверждают уже известные положения.

Взаимодействие связующего с наполнителем в процессе выдержки должно приводить к изменению свойств красок. Для проверки этого положения приготовили краски на основе ДС с ЖС (6%) и алюминатом натрия (6%). Краски хранили в герметичных сосудах и сразу после приготовления, а также после выдержки с интервалом в одни сутки, наносили на керамическую поверхность, сушили 3 ч при 150°C и измеряли твердость [2].

Результаты измерений приведены на рис. 1, из которого следует, что в обоих случаях выдержка в первые двое суток способствовала повышению связующей способности красок. Вероятно, это объясняется взаимодействием связующего с наполнителем и созданием условий для образования мономеров и димеров как зародышей для полимеризации при сушке.

Причины ухудшения свойств краски при длительном хранении остаются не выясненными, но следует отметить, что в случае применения алюмината натрия в качестве связующего, прочность краски выше.

В соответствии с исследованиями, приведенными в работе [3], по мере удаления цеолитной влаги в процессе сушки краски на ЖС, электроны атомов кислорода в мономерах SiO_2 спариваются с неспаренными электронами соседних молекул SiO_2 , что и определяет образование полимера, который при посредстве атома водорода связывается с тетраэдром ДС, в центре которого располагается атом Si. Похожие процессы протекают и при сушке краски с алюминатом натрия.

В случае применения в качестве связующего алюмината натрия при повышении концентрации

раствора алюмината натрия, по мере испарения влаги, образуются вначале димерные комплексы $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$, а затем полимеры $[AlO(OH)_2]_n^-$. Сам раствор приобретает квазикристаллическую структуру из-за наличия водородных связей между алюминат-ионами. Образующийся полимер более прочный, в связи с высокой энергией связи $Al^{3+}-OH_2$ (770 кДж/моль) [3], что должно влиять на прочность высушенной краски.

Результаты замеров твердости краски на силикате 2 и алюминате натрия 1 приведены на рис. 2, из которого следует, что при одинаковой добавке связующего прочность краски на алюминате после сушки выше. Повышение температуры красок до 400°C приводит к удалению кристаллизационной воды и естественному разрушению связей внутри полимерных цепочек, следствием чего является падение прочности краски, которое для силиката натрия выражено сильнее.

Наличие остаточной прочности после удаления кристаллизационной воды позволяет предполагать существование связей полимерного типа. Большая прочность у алюмината натрия, вероятно, связана со структурой полимерных цепей.

Мономер SiO_2 обладает положительным зарядом, в результате чего положительный ион натрия не участвует в построении цепочки, а располагается в нишах полимера. Мономер AlO_2 обладает отрицательным зарядом, что способствует участию Na в построении цепочки и укреплении связей между звеньями полимерной цепочки.

Дальнейшее нагревание красок после удаления кристаллизационной воды приводит к монотонному повышению прочности (рис. 2). По мере роста температуры, увеличиваются связи катионов натрия с содержащими силикат зернами ДС, в результате чего при температуре ~1000°C образуется щелочно-силикатная легкоплавкая эвтектика

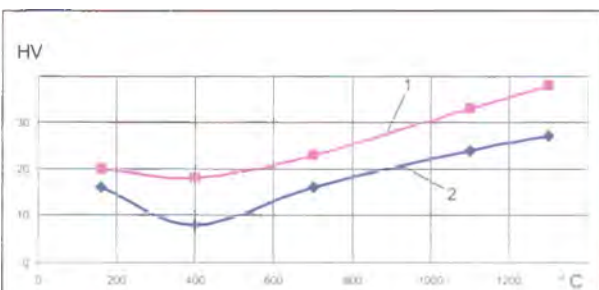


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на твердость образцов с разными связующими

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Эвтектика содержит 2...4% Na_2O , 60...80% Al_2O_3 и SiO_2 , ост. – муллит.

В случае применения алюмината натрия в качестве связующего на поверхности зерен ДС также образуется муллит, но дополнительно выделяется корунд, который повышает температуру плавления эвтектики (муллита) и способствует повышению прочности краски при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$. Образование связки из нефелина ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) или альбита ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) наблюдали при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$.

Характерно, что вероятность образования этих соединений возрастает с повышением содержания Al_2O_3 , что объясняет более высокую прочность краски с алюминатом натрия при 600...1000 $^\circ\text{C}$. По мере роста температуры, происходят изменения и в наполнителе краски – ДС.

При использовании в качестве связующего ЖС образуются эвтектики: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($t_m = 767^\circ\text{C}$) и альбит $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$. В случае применения алюмината натрия выделяющаяся стеклофаза, взаимодействуя с Al_2O_3 , образует муллит. В присутствии Na_2O муллит трансформируется в нефелин ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Разный характер взаимодействия наполнителя со связующим объясняет разницу в показателях прочности красок на ЖС и алюминате натрия при высоких температурах (рис. 2).

Для изучения превращений в красках на основе ДС со связующими силикатом и алюминатом натрия проведен анализ дериватограмм высушенных при 150 $^\circ\text{C}$ порошков ДС и измельченных красок на его основе с 6% алюмината натрия (M каустический – 2,56) и 6% силиката натрия (M силикатный – 2,2).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что удаление цеалитной воды в случае использования NaAlO_2 в качестве связующего начинается при более высокой температуре, что влияет на температуру сушки краски. Позже удаляется и кристаллизационная вода, в результате чего прочность краски сохраняется до более высоких температур. Плавление NaOH в случае применения NaAlO_2 выражено более резко (с большим тепловым эндотермическим эффектом), в результате чего образуется связка, повышающая прочность краски после ее потери в результате удаления кристаллизационной воды.

Плавление $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ в краске на ЖС начинается на 74 $^\circ\text{C}$ раньше, чем на алюминате натрия, что оказывает влияние на прочность краски при 800...900 $^\circ\text{C}$. Исследования показали, что ЖС на 54 $^\circ\text{C}$ снижает переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Вывод

Сравнительный анализ процессов, протекающих в литейных красках на основе ДС с силикатом и алюминатом натрия в качестве связующих, показал, что краска на алюминате натрия обеспечивает более высокую прочность в диапазоне температур до 1300 $^\circ\text{C}$ и поэтому может быть рекомендована для применения в литейных технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров О.С., Неменёнок Б.М., Розенберг Е.В., Комарова Т.Д. Алюминат натрия в литейных красках // Литье и металлургия. – 2016. – №1. – С. 58–60.
2. Комаров О.С., Барановский К.Э., Розенберг Е.В., Комарова Т.Д. Методика определения прочности противопригарных красок // Литье и металлургия. – 2014. – №4. – С. 31–33.
3. Сычев М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия. Ленинградское отд., 1986. – 154 с.

Сведения об авторах

Комаров Олег Сидорович – д-р техн. наук, профессор кафедры «Порошковая металлургия, сварка и технология материалов» Белорусского национального технического университета, г. Минск

Немененок Болеслав Мечеславович – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Металлургия литейных сплавов», там же. Тел.: +375293413845. E-mail: nemenenok@tut.by

Комарова Тамара Дмитриевна – аспирант на той же кафедре