

УДК 621.74

Т.Д. Комарова, Б.М. Немененок

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ КРАСКИ С АЛЮМИНАТОМ НАТРИЯ

Товарный вид отливок и их конкурентоспособность во многом определяются внешним видом и чистотой поверхности. Наиболее распространенным дефектом поверхности литых изделий является пригар. Для исправления данного дефекта требуются значительные трудозатраты, поэтому для предупреждения образования пригара на поверхности стальных и чугуновых отливок используют окрашивание стержней и сухих форм специальными противопопригарными красками. Составы литейных красок отличаются многообразием, и их выбор определяется типом заливаемого сплава и технологией изготовления отливок.

Анализ научной и технической литературы показывает, что в качестве связующих для литейных красок чаще всего используют лигносульфонат и жидкое стекло, а в роли наполнителя – молотый кварцевый песок, дистенсиллиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), циркон (ZrSiO_4) и корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1]. В последнее время появились работы по использованию алюмината натрия в составе противопопригарных красок [2]. Общими для всех красок являются требования по противопопригарности и прочности. Прочность при низкой температуре должна быть достаточной, чтобы предотвратить осыпание краски при технологических операциях, а при высокой исключить растрескивание и размывание её струёй заливаемого металла.

Общепринятой считается методика определения прочности противопопригарной краски путем замера количества песка, необходимого для снятия слоя краски с поверхности стекла. Несмотря на свою распространенность, эта методика имеет ряд недостатков. Фактически при испытании определяется износостойкость краски, кроме того, для определения прочности краски при нагревании до высоких температур необходимо использовать плоские, термостойкие кварцевые стекла или другие материалы, выдерживающие высокие температуры. Определенные трудности возникают и в связи с необходимостью обеспечения постоянной толщины покрытия для сравнения красок различного состава.

Для минеральных материалов имеется зависимость между твердостью и износостойкостью, а высушенные краски представляют собой минеральные материалы, состоящие из термостойкого наполнителя и связующего. Износостойкость (прочность) красок связана, в основном, с количеством связующего при низких температурах, а при высоких – со спекаемостью или количеством минерального высокотемпературного связующего. Поэтому прочность красок предлагается оценивать по величине твердости покрытия. Данное свойство краски определяли путем вдавливания в испытываемую поверхность конуса из твердосплавного материала. По величине отпечатка судили о твердости краски. В качестве подложки, на которую наносили слой краски, использовали алундовые лодочки, которые применяются при определении углерода и серы методом автоматического кулонометрического титрования. Испытания проводили после сушки или нагрева до заданной температуры с целью изучения превращений в покрытии при заливке расплава.

Прибор для измерения твердости красок представлен на рис. 1.



Рис. 1. Прибор для измерения твердости красок:
1 – основание; 2 – рабочий стол; 3 – винт; 4 – штатив;
5 – винтовая втулка; 6 – индикатор со шкалой; 7 – груз;
8 – лодочка с образцом краски; 9 – индентор;
10 – конус из твердосплавного материала

Прибор состоит из основания 1, на котором расположен рабочий стол 2, перемещаемый при необходимости с помощью винта 3. На вертикальном штативе 4 находится винтовая втулка 5, с помощью которой регулируется положение индикатора со шкалой 6. На шток индикатора помещается сменный груз 7. Лодочка 8, с нанесенной на обратной стороне доньшка краской, устанавливается на рабочем столе. Индентор 9 с конусом из твердосплавного материала 10, заточенного под угол 136° , опускается на испытуемую поверхность и с незначительным усилием пружины упирается в краску. После чего на шток устанавливается груз и конус проникает в краску. К моменту окончания испытаний груз снимается, конус поднимается вверх. Величина отпечатка определяется с помощью бинокулярного микроскопа при увеличении $\times 60$. С целью четкой фиксации краев образованного при испытании отпечатка перед проведением замера поверхность конуса натирается графитом.

Для проверки стабильности результатов измерений на поверхность трех лодочек наносили краску на основе дистенсиллиманита с добавкой лигносульфоната в качестве связующего. Установлено, что нагрев приводит к снижению твердости за счет выгорания связующего (краска легко осыпается). Нагрев и выдержка при 1300°C способствует спеканию краски и увеличению её твердости. Предельные отклонения от среднего значения из 5 замеров твердости составили $\pm 4\%$. Так как прибор сделан на базе микрометра, наличие циферблата позволяет в качестве одного из вариантов оценки прочности краски выбрать (подобно методу Роквелла) глубину проникновения индентора в краску.

Предложенный метод замера прочности краски по её твердости использовали при сравнении прочности красок различных производителей, а также для изучения прочности красок при повышенных температурах.

При сравнительной оценке огнеупорных наполнителей установлено, что Al_2O_3 , полученный осаждением из раствора, не имеет прочности, а циркон является дорогим и радиоактивным материалом, поэтому дальнейшие исследования были сосредоточены на противопожарных красках с дистенсиллиманитом. В качестве связующего в составе красок использовали лигносульфонат, жидкое стекло и алюминат натрия. Связующее (лигносульфонат и жидкое стекло) добавляли в краску в количестве принятом на литейных предприятиях. Добавку алюмината натрия в состав красок устанавливали экспериментальным путем. В качестве критерия оценки красок использовали твердость (прочность) после нагрева до 110 , 400 , 750 и 1300°C . Результаты исследования представлены на рис. 2.

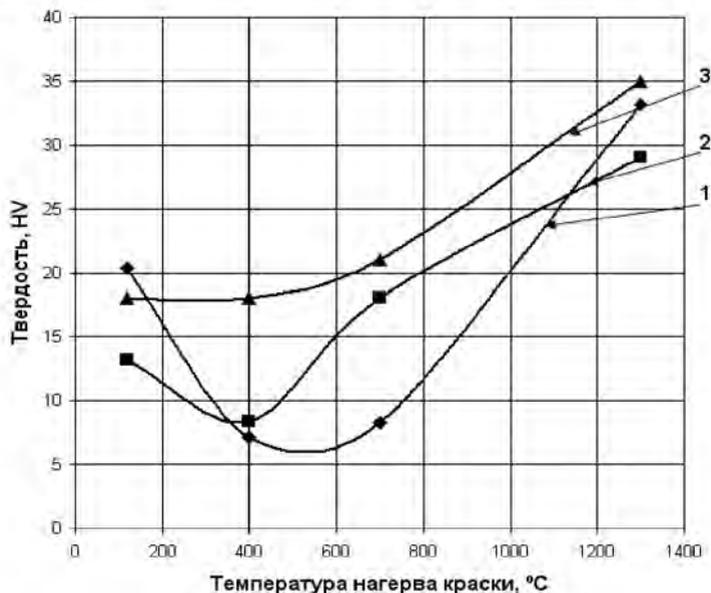


Рис. 2. Влияние вида связующего и температуры нагрева краски на её твердость:

1 – жидкое стекло; 2 – лигносульфонат; 3 – алюминат натрия

Потеря прочности краски на основе лигносульфоната после нагревания свыше 400 °C связано с деструкцией органического связующего. Разупрочнение краски и с жидким стеклом связано с растрескиванием отвердевшего жидкого стекла. Алюминат натрия, в отличие от других связующих, обеспечивает стабильное значение прочности в пределах исследованных температур. Сопоставимо высокие значения прочности после нагревания красок до 1300 °C, очевидно, связаны со спеканием кромок частиц дистенсиллиманиа и образованием мостов между ними. Для проверки данной гипотезы исследовали структуру и твердость краски с лигносульфонатом после выдержки образцов в течение 10 мин при температурах 1300 и 1450 °C. Повышение температуры нагрева привело к увеличению её твердости соответственно до 35 HV и 45 HV. При этом в изломе образцов краски отчетливо наблюдалось наличие мостов при 1300 °C и оплавление пластин при 1450 °C (рис. 3).

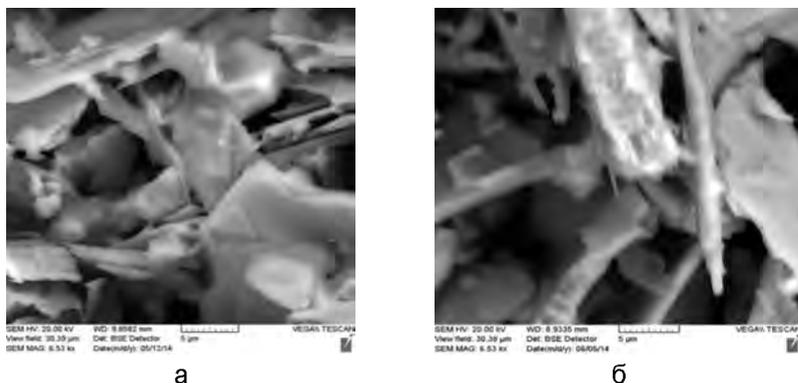


Рис. 3. Изломы красок с лигносульфонатом после нагрева до 1300 °С (а) и 1450 °С (б)

Учитывая полученные положительные результаты на красках с алюминатом натрия и дистенсиллиманитом, представляло интерес исследовать данное связующее совместно с другими наполнителями (маршалитом, цирконом и корундом), т.к. в литературе такие сведения отсутствуют. Следует отметить, что добавка алюмината натрия в маршалит приводила к коагуляции краски, вследствие чего сделан вывод о нецелесообразности его использования для красок, содержащих SiO_2 в качестве наполнителя. Результаты определения твердости с разными наполнителями после нагревания их до температуры 130–1300 °С приведены в таблице.

Зависимость твердости красок от их состава и температуры нагрева

Состав, %	Твердость (HV) после нагревания до температуры, °С			
	130	400	900	1300
Циркон (ZrSiO_4) – 50 Глина – 1 NaAlO_2 – 5	32	39	46	150
Корунд (Al_2O_3) – 50 Глина – 1 NaAlO_2 – 5	8,7	12,1	-	-
Дистенсиллиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) – 50 Глина – 1 NaAlO_2 – 5	17	21	31	54

Как следует из таблицы, наилучшие результаты получены в случае применении $ZrSiO_4$ в качестве наполнителя. Краска на основе $\alpha - Al_2O_3$ отслаивалась от фарфоровой подложки, растрескивалась, в результате чего не удалось получить стабильных результатов. Это отнюдь не свидетельствует о невозможности её использования для других подложек. Результаты исследования структуры красок с различными наполнителями показали, что в случае использования $\alpha - Al_2O_3$ не наблюдается образование мостов между частицами после нагрева до $1300^\circ C$ (рис. 4), а в случае применения дистенсиллиманиита и циркона такие мосты образуются. На рис. 4, б и в стрелками отмечены мосты между частицами в красках на основе $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и $ZrSiO_4$.

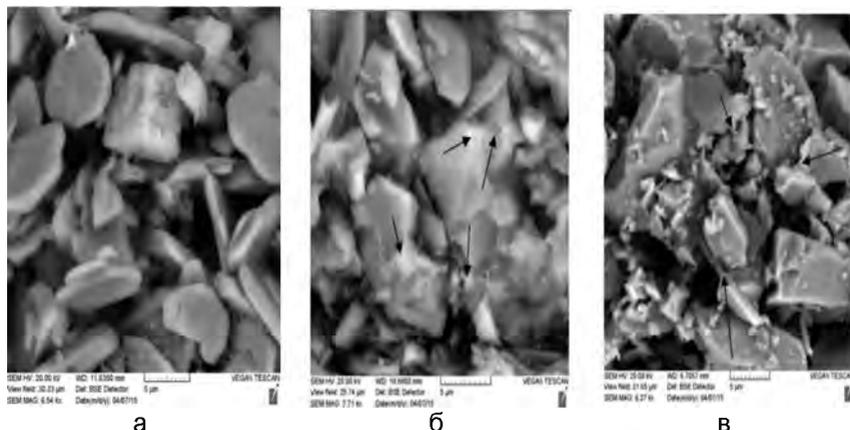


Рис. 4. Структура краски на основе Al_2O_3 (а), $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (б), $ZrSiO_4$ (в) после выдержки при $1300^\circ C$

Перспектива использования раствора $NaAlO_2$ может заключаться и в добавке этого вещества в состав красок на основе дистенсиллиманиита, в которых связующим является лигносульфонат. Идея заключается в том, что алюминат натрия способен обеспечить прочность связи между зернами наполнителя после деформации при температуре свыше $300^\circ C$ основного связующего. Такой вариант проверили на двух производственных красках: ОАО «Солигорский завод «Универсал Лит» и ОАО «Минский тракторный завод». Добавка к исходной краске на основе органического связующего алюмината натрия позволила повысить ее прочность при высоких температурах и стабилизировать значение прочности.

Проведение нескольких серий экспериментов позволило определить технологические особенности алюмината натрия как связующего. В ходе первой серии сравнивали влияние времени выдержки краски на основе дистенсиллиманита после нанесения её на керамическую поверхность. Краска содержала 6 % алюмината натрия и 1 % глины. Для сравнения приготовили такую же краску с 6 % жидкого стекла. После нанесения краски образцы сушили при 150°C в течение 2 ч, а часть образцов выдерживали на воздухе разное время после нанесения краски с интервалом в одни сутки. После выдержки образцы сушили и измеряли твердость. Результаты замеров приведены на рис. 5, из которого следует, что выдержка в течение 1–2 суток положительно сказывается на прочности краски. В дальнейшем прочность падает примерно на 10 ед. и стабилизируется на уровне 50 HV.

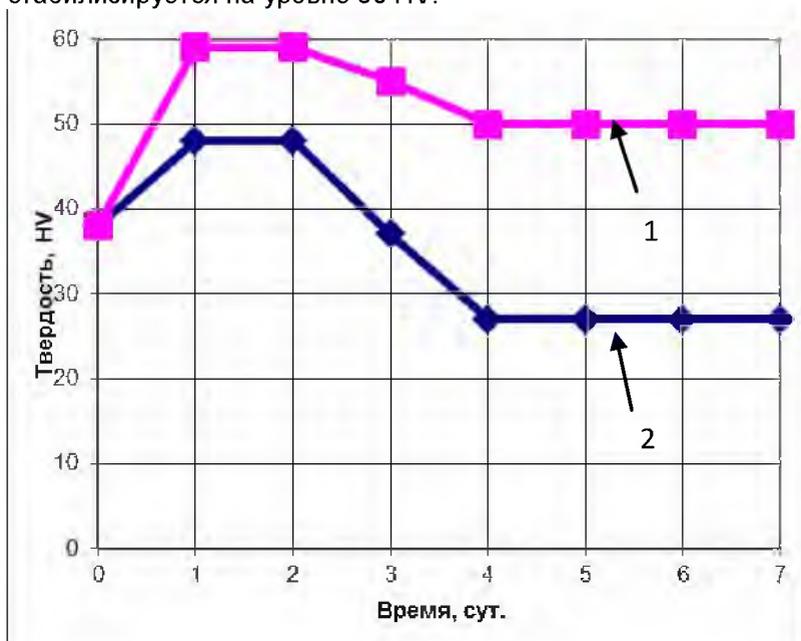


Рис. 5. Влияние времени выдержки нанесенного слоя краски с 6 % алюмината натрия (1) и 6 % жидкого стекла (2) на ее твердость после сушки при 150°C

Прочностные свойства краски на алюминате натрия выше по сравнению с краской на жидком стекле и не зависят от времени выдержки после нанесения её перед сушкой.

В ходе второй серии экспериментов оценивали влияние времени хранения приготовленного раствора алюмината натрия и полученной на его основе краски на прочность покрытия. Условия приготовления, нанесения краски и ее состав аналогичны приведенным выше. Результаты по замеру прочности представлены на рис. 6, из которого следует, что хранение раствора алюмината натрия в течение шести суток не сказалось на свойствах краски, в то время как хранение приготовленной краски существенно улучшило ее свойства – твердость повышалась по мере выдержки до 4 сут, а затем оставалась неизменной.

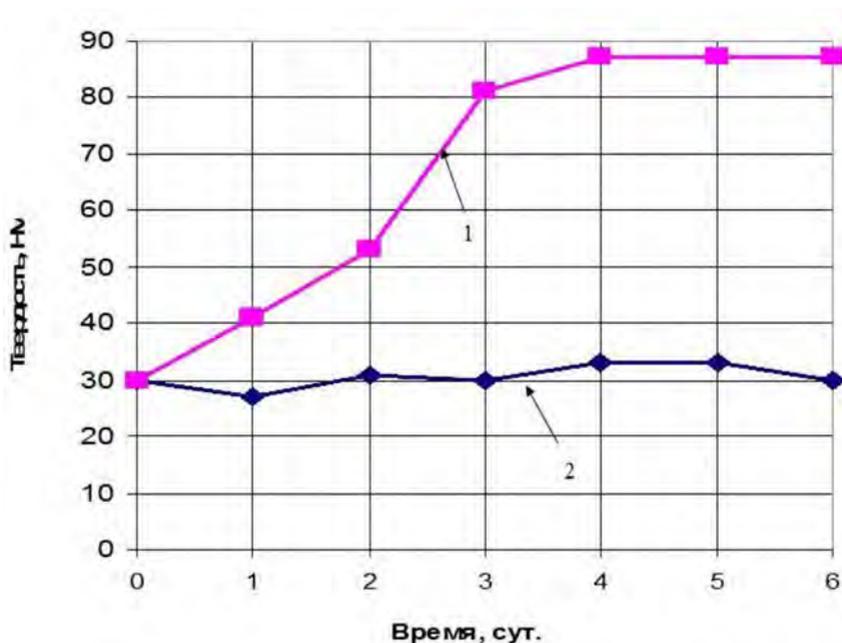


Рис. 6. Влияние времени хранения раствора алюмината натрия (1) и краски (2) на твердость краски после сушки при 180 °С

Такое влияние выдержки связано с взаимодействием связующего $[\text{NaOH} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3]$ с дистенсиллиманитом ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), в результате которого укрепляются связи наполнителя со связующим. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что алюминат натрия, как связующее, вполне технологичен и возможно его длительное хранение, а выдержка приготовленной краски улучшает ее показатели. Проверку возможности замены жидкого стекла

алюминатом натрия в качестве связующего для последнего пятого слоя форм при литье по выплавляемым моделям осуществляли в цехе точного стального литья МТЗ, для чего приготовили краску на основе маршалита с 6 % алюмината натрия. Изготовили 5 форм с моделями образцов для испытания прочности краски после прокали. Из пяти форм в двух связующим было жидкое стекло, а в трех – алюминат натрия.

Оболочки после прокали испытывали по стандартной методике на прочность. Среднее значение прочности оболочки на жидком стекле составило 32 кгс/см^2 , а на алюминате натрия – 44 кгс/см^2 .

Проверку возможности улучшить свойства краски на основе органического связующего за счет добавки в нее алюмината натрия проводили в цехе серого чугуна №2 МТЗ, для чего в краску «Hudro» фирмы Фуртенбах добавили 2 % пятидесятипроцентного раствора алюмината натрия, что сопровождалось повышением вязкости краски. Для ее снижения в краску добавляли воду. Окраска из пульверизатора полученным составом краски стержней для отливки «Корпус муфты сцепления» массой 104 кг показала, что поверхность отливки стала чище по сравнению с применяемой технологией. Таким образом, алюминат натрия может быть использован в составе противопопригарных покрытий как в качестве основного связующего, так и для усиления связующих органического происхождения.

Обработанные результаты анализа трех образцов дериватограмм (дистенсиллиманит, дистенсиллиманит с 6% жидкого стекла, дистенсиллиманит с 6 % алюмината натрия) показали, что плавление $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ в краске на жидком стекле начинается на 74°C раньше, чем на алюминате натрия, что и оказывает влияние на прочность краски в интервале $800\text{-}900^\circ\text{C}$. Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в дистенсиллиманите происходит при температуре $989,6^\circ\text{C}$, в краске с алюминатом натрия – при $983,1^\circ\text{C}$, а в краске с жидким стеклом – при 935°C , что так же подтверждает более высокую жаропрочность краски с алюминатом натрия в качестве связующего.

Список литературы

1. Кукуй Д.М., Андрианов Н.В. Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси. – Минск: БНТУ, 2005. - 391 с.
2. Совершенствование составов противопопригарных красок / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2016. – №1. – С. 53-57.