

УДК 621.74

О.С. КОМАРОВ, д-р техн. наук,
Б.М. НЕМЕНЕНОК, д-р техн. наук,
Т.Д. КОМАРОВА (БНТУ)

АНАЛИЗ СВЯЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТА И АЛЮМИНАТА НАТРИЯ В ЛИТЕЙНЫХ КРАСКАХ

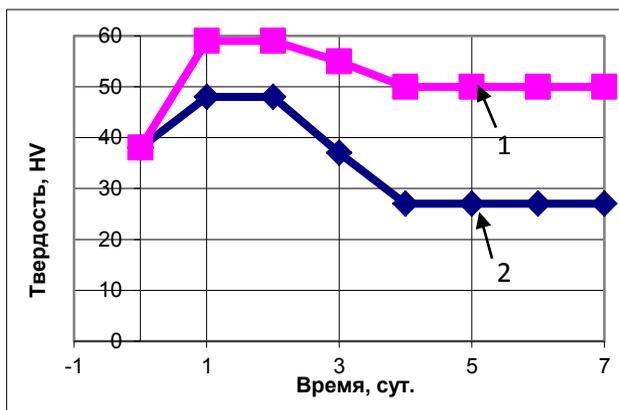
С целью повышения качества поверхностей стальных и чугуновых отливок литейные формы и стержни окрашивают краской на основе дистенсиллиманиита или маршалита. В качестве связующих в составах красок используют жидкое стекло (силикат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) или лигносульфонат, который является побочным продуктом производства сахара и спирта. Эти связующие при нагреве в процессе заливки расплавленного металла теряют прочность: лигносульфонат – по причине выгорания, а жидкое стекло 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, 2].

Рассмотрим процессы, протекающие в красках на основе дистенсиллиманиита со связующим жидким стеклом и алюминатом натрия с момента приготовления краски, при ее сушке и под воздействием высоких температур. После приготовления красок и их выдержки между зернами дистенсиллиманиита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и связующими происходит взаимодействие. В обоих случаях продуктом такого взаимодействия является 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 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В случае взаимодействия дистенсиллиманиита с жидким стеклом происходит отбор из него Al_2O_3 , в результате чего окружающий раствор обогащается SiO_2 , что приводит к повышению модуля жидкого стекла и способствует зарождению в растворе мономеров SiO_2 . В случае с алюминатом натрия с поверхности зерен наполнителя для образования гидронефелина отбираются моле-

кулы SiO_2 , в результате чего окружающий раствор обогащается гидроксидом алюминия, и создаются условия для зарождения мономеров $\text{Al}(\text{OH})_3$. Исследования взаимодействия электролита с наполнителем подтверждают высказанные положения [3].

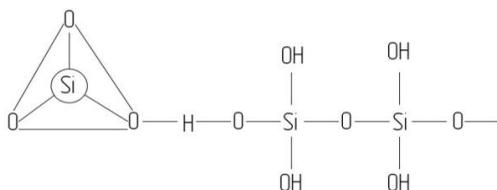
Взаимодействие связующего с наполнителем в процессе выдержки должно приводить к изменению свойств красок. Для проверки этого положения исследовали краски на основе дистенсиллиманита с жидким стеклом (6 %) и алюминатом натрия (6 %). Краски сразу после приготовления помещали в герметичные сосуды и с интервалом в 1 сутки наносили на керамическую поверхность, сушили в течение 3 ч при температуре 150°C и измеряли твердость краски по методике, описанной в работе [4]. Результаты измерений приведены на рисунке 1, из которого следует, что в обоих случаях выдержка в течение первых двух 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 характеризуется более высокими значениями.



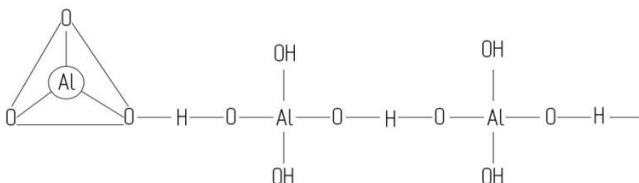
1 – алюминат натрия (6 %); 2 – жидкое стекло (6 %)
Рисунок 1 – Влияние времени выдержки нанесенного слоя краски на ее твердость после сушки при 150°C

В соответствии с исследованиями, приведенными в работе [5], по мере удаления циолитной влаги в процессе сушки краски на жидком стекле электроны атомов кислорода в мономерях SiO_2 спаиваются с неспаренными электронами соседних молекул SiO_2 , что и определяет образование полимера, который при посредстве атома водорода связывается с тетраэдром дистенсиллиманита, в центре которого располагается атом кремния (рисунок 2, а). Похожие процессы протекают и при сушке краски с алюминатом натрия (рисунок 2, б).

В случае применения в качестве связующего алюмината натрия при повышении концентрации раствора алюмината натрия по мере испарения влаги образуются вначале димерные комплексы $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, а затем – полимеры $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^{n-}$. Сам раствор приобретает квазикристаллическую структуру из-за наличия водородных связей между алюминат-ионами (рисунок 2, б). Образующийся полимер более прочный в связи с высокой энергией связи $\text{Al}^{3+}-\text{OH}_2$, которая составляет 770 кДж/моль [5]. Это должно сказываться на уровне прочности высушенной краски.



а



б

а – жидкое стекло; б – алюминат натрия

Рисунок 2 – Схема образования полимеров

Результаты замеров твердости краски на силикате (2) и алюминате (1) натрия приведены на рисунке 3, из которого следует, что при одинаковой добавке связующего прочность краски на алюминате после сушки выше. Повышение температуры красок до 400 °С приводит к удалению кристаллизационной воды и естественному разрушению связей внутри полимерных цепочек, следствием чего является падение прочности краски, которое для силиката натрия выражено сильнее.

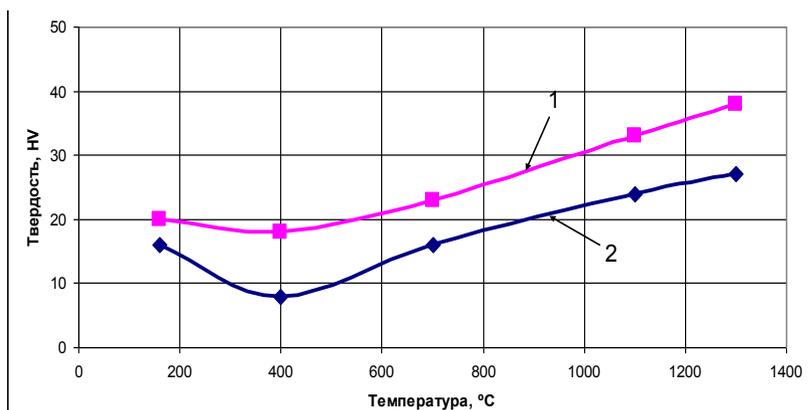


Рисунок 3 – Влияние температуры прокаливания на твердость образцов с алюминатом (1) и силикатом (2) натрия в качестве связующих

Наличие остаточной прочности после удаления кристаллизационной воды позволяет предполагать существование связей полимерного типа в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4.

Более высокое значение прочности для алюмината натрия, вероятно, связано 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.

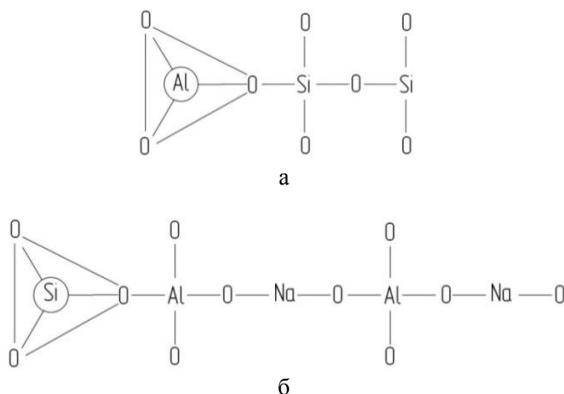


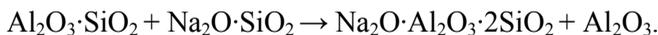
Рисунок 4 – Схема возможных связей в краске на силикате (а) и алюминате (б) натрия

Дальнейшее нагревание красок после удаления кристаллизационной воды приводит к монотонному повышению прочности (рисунок 3). По мере роста температуры увеличиваются связи катионов натрия с содержащими силикат зернами дистенсиллиманита, в результате чего при температуре около 1000 °С образуется щелочно-силикатная легкоплавкая эвтектика $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В случае использования в качестве связующего жидкого стекла на поверхности зерен дистенсиллиманита идет реакция:

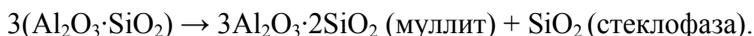


Эвтектика содержит 2–4 % Na_2O , 60–80 % Al_2O_3 и SiO_2 , остальное является муллитом.

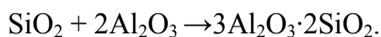
В случае применения алюмината натрия в качестве связующего на поверхности зерен дистенсиллиманита также образуется муллит, но дополнительно выделяется корунд, который повышает температуру плавления эвтектики (муллита) и способствует повышению прочности краски при температурах свыше 1000 °С



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 около $800\text{ }^\circ\text{C}$. Характерно, что вероятность образования этих соединений возрастает с повышением содержания Al_2O_3 . Это объясняет более высокую прочность краски с алюминатом натрия в интервале $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. По мере роста температуры происходят изменения и в наполнителе краски – дистенсиллиманите:



При использовании в качестве связующего жидкого стекла образуются эвтектики: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($t_{\text{пл}} = 767\text{ }^\circ\text{C}$) 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 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). Различный характер взаимодействия наполнителя со связующим объясняет разницу в показателях прочности красок на жидком стекле и алюминате натрия при высоких температурах (рисунок 3).

С целью детального изучения превращений в красках на основе дистенсиллиманита со связующими силикатом и алюминатом натрия проведен дериватографический анализ образцов порошков дистенсиллиманита и измельченных красок на его основе с 6 % алюмината натрия (каустический модуль – 2,56) и 6 % силиката натрия (силикатный модуль – 2,2). Перед анализом на дериватографе NETZSCH STA 449C образцы высушивали при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты представлены на рисунках 5–7 и в таблице 1.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что удаление циалитной воды в случае использования NaAlO_2 в качестве связующего начинается при более высокой температуре. Это накладывает отпечаток на температуру сушки краски. Позже происходит и удаление кристаллизационной воды, в результате чего прочность краски сохраняется до более высоких температур. Плавление NaOH в случае применения NaAlO_2 выражено более резко (с большим

тепловым эндозэффектом), в результате чего образуется связка, повышающая прочность краски после ее потери в результате удаления кристаллизационной воды.

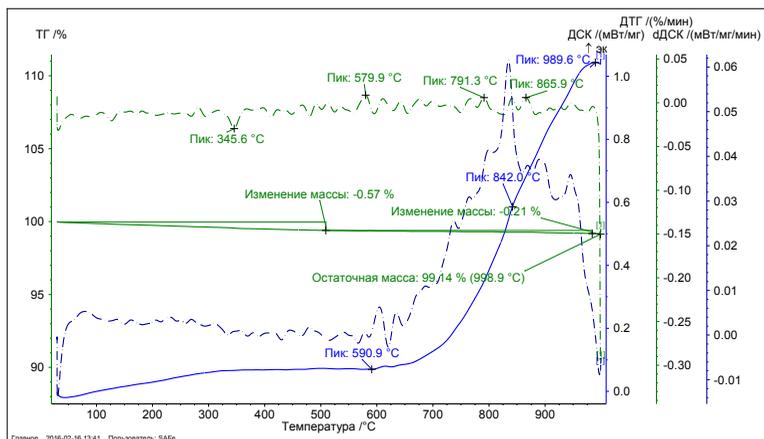


Рисунок 5 – Дериватограмма дистенсиллиманита в интервале 20–1000 °С

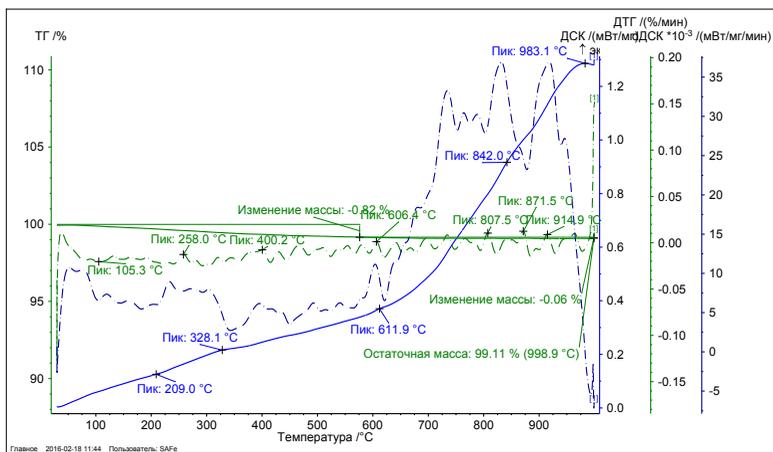


Рисунок 6 – Дериватограмма литейной краски на основе дистенсиллиманита с 6 % алюмината натрия в качестве связующего

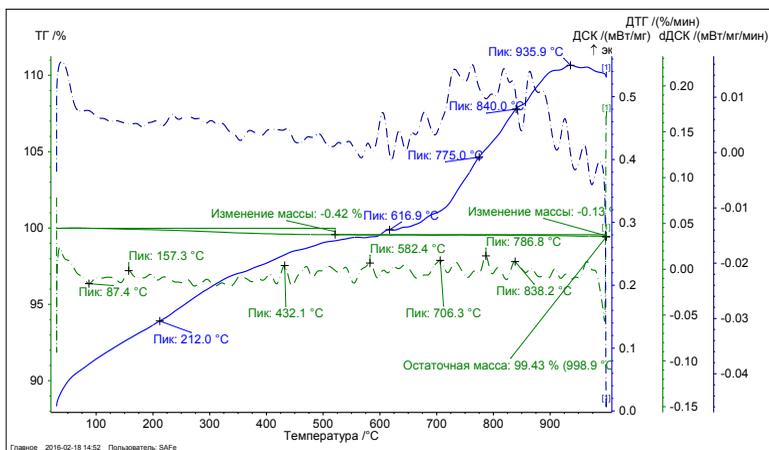


Рисунок 7 – Дериватограмма литейной краски на основе дистенсиллиманита с 6 % силиката натрия в качестве связующего

Таблица 1 – Превращения в дистенсиллиманите и в красках с алюминатом натрия и силикатом натрия

Температура, °С	Дистенсиллиманит (Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	(Al ₂ O ₃ ·SiO ₂) + 6 % алюмината натрия	(Al ₂ O ₃ ·SiO ₂) + 6 % силиката натрия
1	2	3	4
87,4			Удаление цеолитной воды
105,3		Удаление цеолитной воды	
157,3			Удаление кристаллизационной воды
209		Удаление кристаллизационной воды	
258		Превращение Al(OH) ₃ в AlOОН	
328,1		Плавление NaOH	Плавление NaOH (выражено слабо)
345,6	Переход ромбической модификации SiO ₂ в гексагональную		

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
432,1			Переход ромбической модификации SiO_2 в гексагональную в $(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2)$
579,9	Переход $\alpha(\text{SiO}_2)$ в $\beta(\text{SiO}_2)$		
590–850	Изменение модификации Al_2O_3 (q-c- α -h)	Изменение модификации Al_2O_3 (q-c- α -h)	Изменение модификации Al_2O_3 (q-c- α -h)
832,2–840*			Плавление $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$
865,9	Переход $\beta(\text{SiO}_2)$ в тридимид		
914**		Образование $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	
935			Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
983,1		Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
989,6	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		
Примечания: * – Плавление связующего $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ** – Плавление $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, образующегося при взаимодействии Na_2O с дистенсиллиманитом			

Плавление $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ в краске на жидком стекле (рисунок 7) начинается на 74°C раньше, чем на алюминате натрия (рисунок 6), что оказывает влияние на прочность краски в интервале $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Исследования показали, что жидкое стекло на 54°C снижает переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Сравнительный анализ процессов, протекающих в литейных красках на основе дистенсиллиманита с силикатом и алюминатом натрия в качестве связующих, показал, что краска на алюминате натрия обеспечивает более высокую прочность в диапазоне температур до 1300°C и вследствие этого может быть рекомендована для применения в литейных технологиях.

Литература

1. **Совершенствование** составов противопригарных красок / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2016. – № 1. – С. 53–57.
2. **Алюминат натрия** в литейных красках / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2016. – № 1. – С. 58–60.
3. **Барвинок, Г.М.** Проявление вязущих свойств в системах $\text{MeCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O}$ (Me–Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / Г.М. Барвинок, М.М. Сычев // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50. – № 6. – С. 1294–1297.
4. **Методика** определения прочности противопригарных красок / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2014. – № 4. – С. 31–33.
5. **Сычев, М.М.** Неорганические клеи / М.М. Сычев. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1986. – 154 с.

УДК 669.714

А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
И.Л. КУЛИНИЧ,
А.И. ИВАНОВ (БНТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГАТУРЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПРОЧНОГО ЧУГУНА

При получении высокопрочных чугунов используются две основные технологические операции: сфероидизирующая обработка исходного жидкого расплава и последующее вторичное графитизирующее модифицирование. В качестве модификаторов широко используются материалы на основе ферросилиция с добавками таких активных элементов, как барий, кальций, стронций, церий и др. Целью данной работы являлось изучение процесса получения и применения лигатуры на основе олова, содержащей ультрадисперсные