



УДК 621.74

Поступила 26.10.2016

МЕХАНИЗМ СКЛЕИВАНИЯ ЧАСТИЦ ДИСТЕНСИЛИМАНИТА АЛЮМИНАТОМ НАТРИЯ

THE MECHANISM OF BONDING PARTICLES DISTENSILIMANITA SODIUM ALUMINATE

О. С. КОМАРОВ, Т. Д. КОМАРОВА, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: komarov_metolit@tut.by

O. S. KOMAROV, T. D. KOMAROVA, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: komarov_metolit@tut.by

Рассмотрено взаимодействие наполнителя (дистенсилиманита) и связующего (алюмината натрия) после их смешивания с целью образования литейной краски, сушки краски и удаления кристаллизационной воды. Сделан вывод о пригодности алюмината натрия как связующего литейных красок.

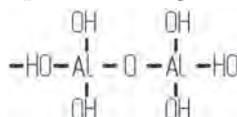
The interaction of the filler (distensillimanit or binder (sodium aluminate) after mixing them to form a mold wash, drying the paint and removing water of crystallization. The conclusion of the sodium aluminate suitability as a foundry binder paints.

Ключевые слова. *Противопрigarные краски, алюминат натрия, прочность покрытия, связующие материалы.*

Keywords. *Nonburnig-on coating, binding, sodium aluminates, straight coating, binding materials.*

Для изготовления литейных противопрigarных красок широко используется жидкое стекло, краски на котором обладают рядом недостатков. Краски и смеси на жидком стекле при хранении после сушки теряют часть прочности и насыщаются влагой из воздуха. Кроме того, при нагревании до температуры 300–400 °С они также теряют прочность. В связи с этим представляет интерес поиск заменителей жидкого стекла, которые способны обеспечивать более высокий уровень свойств. Одним из таких заменителей может быть алюминат натрия ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Экспериментальная проверка связующих свойств алюмината натрия подтвердила перспективность этого материала как связующего [1]. Прежде чем рекомендовать этот материал в качестве связующего, необходимо было исследовать механизм склеивания частиц наполнителя краски раствором алюмината.

В настоящее время не существует единой точки зрения на природу алюминатных растворов. Большинство исследователей считают водный раствор алюмината натрия как истинный раствор щелочной соли алюминиевой кислоты. Тем не менее, некоторые особенности этого раствора, в частности, их зависимости от концентрации и проявление коллоидных свойств позволяют полагать, что он является более сложной системой, одним из компонентов которой служит золь гидроксида алюминия. В работе [2] на основании спектрального анализа показано, что в растворах алюмината натрия до концентрации 100 г/л преобладают мономерные комплексы, а при больших концентрациях формируются димеры, в которых сохраняются тетраэдрические группировки $[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{2-}$:



В высококонцентрированных растворах NaAlO_2 присутствует полимер $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_n^{2-}$. Сам раствор приобретает квазикристаллическую структуру из-за наличия водородных связей между алюминат-ионами. Степень полимеризации в растворе (молярной массой до 2000) определяется $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и концентрацией раствора [3]:

Мономер → полимерные образования → коллоидные частицы
→ концентрация → рН.

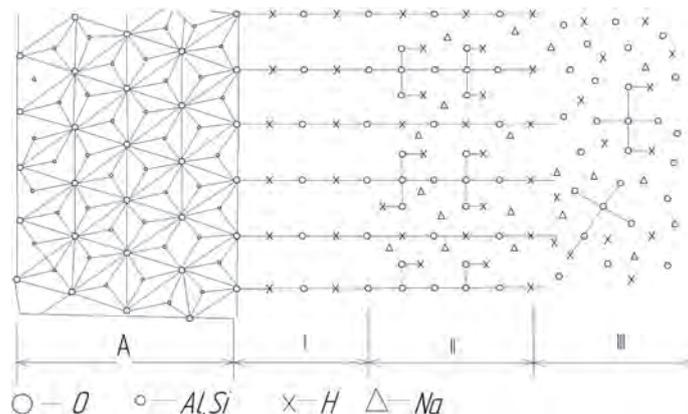


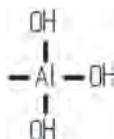
Рис. 1. Схема взаимодействия наполнителя и связующего после их перемешивания

С ростом концентрации раствора и содержания в нем NaOH возрастает вероятность образования коллоидных частиц. Установлено, что при введении в наполнитель (дистенсилиманит) раствора алюмината натрия вблизи частиц наполнителя в растворе происходит поляризация воды [4]. Так как ориентированные молекулы воды соединены между собой водородными связями, картина прилегающего к частицам дистенсилиманита слоя схематически показана на рис. 1.

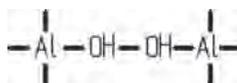
Длина отдельных молекулярных цепочек равна 10^{-3} – 10^{-4} см [3]. Считается, что при адсорбции воды на алюмосиликатах имеет место ион-дипольное взаимодействие [4].

На рис. 1 зона А соответствует структуре поверхности частиц дистенсилиманита, которая условно принята плоской, что вполне допустимо при рассмотрении структуры на молекулярном уровне. Структура дистенсилиманита ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) представляет собой тетраэдры, в вершинах которых располагаются атомы алюминия и кремния. Для простоты рассмотрения в дистенсилиманите они изображены одинаково. Зона I соответствует слою поляризованных молекул воды, который обеспечивает невысокую, но легко измеряемую прочность связи твердых частиц с раствором алюмината натрия.

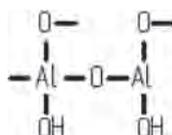
Образование слоя I, состоящего только из воды, приводит к повышению концентрации раствора в зоне II, что способствует появлению полимерных образований на основе ионов алюминия. Так как тектурированный характер молекул воды наблюдается и в зоне II, то полимерные образования на основе алюминия также выстраиваются перпендикулярно поверхности частиц. В зоне III имеет место истинный раствор алюмината натрия в воде с небольшим количеством мономеров



Таким образом, на этом этапе клей-связка представляет собой переходное метастабильное состояние структурированных растворов неорганических полимерных ионов, часть которых находится в предзародышевом состоянии. Переход в коллоидное состояние таких растворов, например, вследствие испарения при сушке воды, является промежуточным этапом отверждения, после которого следует межзеренная конденсация уже твердых коллоидных частиц. В результате выпадения вещества из раствора происходит объединение частиц в целое, т. е. их сращивание между собой. Основной фактор, определяющий размер коллоидных частиц, – величина пересыщения раствора, растущая по мере удаления воды. Образование прочной связи частиц наполнителя может быть представлено схемой:



раствор $\text{NaAlO}_2 \rightarrow$ испарение воды, коагуляция, полимеризация и в конце сушки



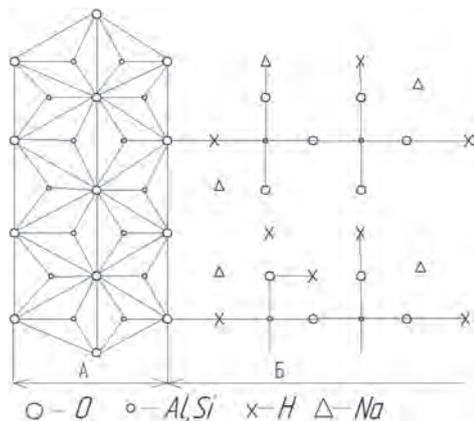


Рис. 2. Схема взаимодействия наполнителя и связующего после сушки

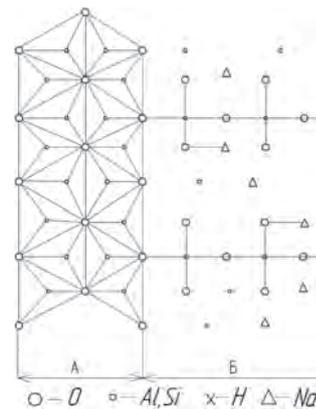


Рис. 3. Схема взаимодействия наполнителя и связующего после удаления кристаллизационной воды

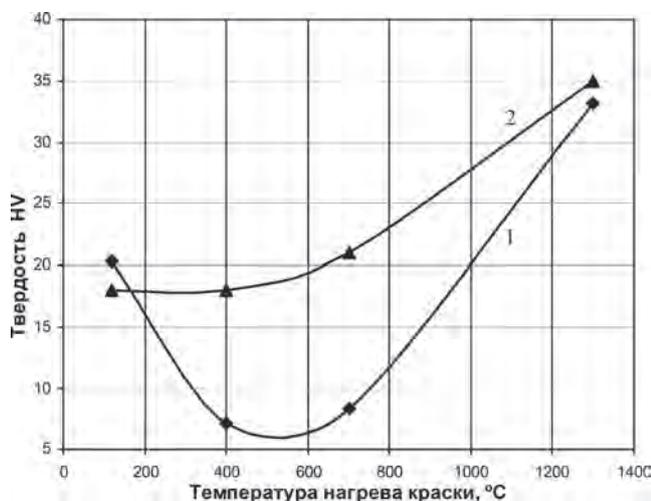


Рис. 4. Зависимость твердости красок от температуры нагрева: 1 – связующие – жидкое стекло; 2 – связующие – алюминат натрия

Схематическое изображение системы связка–наполнитель к концу процесса сушки показано на рис. 2. Условно принято, что полимеры алюмината натрия имеют линейное строение, но в действительности оно может принимать и более сложную форму.

В процессе нагрева жидкорастворенный кристаллизационный контакт заменяется на контакт за счет выкристаллизовавшегося гидрата алюминия. По мере удаления воды природа контакта связки с наполнителем изменяется и адгезионный контакт на разделе двух фаз (кристаллогидрат – наполнитель) переходит в электростатическую природу [4]. Существенное влияние на прочность связи оказывает эпитаксиальное сращивание кристаллов связующего и наполнителя. В случае использования в качестве связующего алюмината натрия, а в качестве

наполнителя – дистенсилиманита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) эпитаксия способствует образованию прочной связи. Суммарные свойства контактной зоны определяются прочностью адгезионно-эпитаксиального контакта и физико-механическими свойствами гидрата алюминия.

При нагреве свыше 285°C бемит (AlOOH) переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в связи с удалением кристаллизационной воды, полимерные образования распадаются, в результате чего происходит заметное снижение прочности. На рис. 3 показана схема взаимодействия наполнителя и связки на границе контакта фаз. В связи с удалением влаги общий объем связки уменьшается, она становится пористой и в ней образуются тетраэдрические группы, аналогичные тем, которые наблюдаются в наполнителе. Когезионная прочность связки невысокая, так как контакты между тетраэдрическими группами носят случайный характер. Эксперименты, проведенные по методике [6], подтвердили падение прочности в краске на основе дистенсилиманита со связующими алюминатом натрия и жидким стеклом (6% от массы наполнителя) (рис. 4).

Как следует из приведенных результатов, при завершении сушки наблюдали максимум прочности. Затем она снижается при нагреве до 400°C . Для жидкого стекла падение прочности больше. При температуре свыше 600°C происходит рост прочности. В составе краски был 1% глины. Увеличенные прочности при высоких температурах можно объяснить образованием нефелина, температура плавления которого 732°C . По мере роста температуры образуются и более тугоплавкие образования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, их объем увеличивается, что обуславливает рост прочности связи частиц дистенсилиманита.

Рассмотрен механизм склеивания частиц наполнителя (дистенсилиманита) раствором алюмината натрия. Этот механизм в общих чертах справедлив и для случая использования в качестве связующего силиката натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), т. е. жидкого стекла.

Из приведенного анализа можно сделать вывод о пригодности алюмината натрия для использования наряду с жидким стеклом в качестве связующего для литейных красок.

Литература

1. **Комаров О. С., Розенберг Е. В., Комарова Т. Д., Барановский К. Э.** Поиск составов литейных красок // *Литье и металлургия*. 2014. № 4. С. 28–30.
2. **Бурков К. А.** Проблемы современной химии координационных соединений / К. А. Бурков, В. М. Сизяков, Л. А. Мюнд. Л.: ЛГУ, 1978. 20 с.
3. **Сычев М. М.** Неорганические клеи. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1966. 154 с.
4. **Берман А. А.** Основы адгезии полимеров / А. А. Берман, В. Е. Басин. М.: Химия, 1969. 160 с.
5. **Ефремов И. Ф., Сычев М. М., Розенталь О. М.** // *ЖПХ*. 1973. Т. 46. № 1. С. 161–165.
6. **Методика** определения прочности противопригарных красок / О. С. Комаров, К. Э. Барановский, Е. В. Розенберг, Т. Д. Комарова // *Литье и металлургия*. 2014. № 4. С. 31–32.

References

1. **Komarov O. S., Rozenberg E. V., Komarova T. D., Baranovskij K. Je.** Poisk sostavov litejnyh krasok [Search casting paint formulations]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4, pp. 28–30.
2. **Burkov K. A., Sizjakov V. M., Mjund L. A.** *Problemy sovremennoj himii koordinacionnyh soedinenij* [Problems of modern chemistry of coordination compounds]. Leningrad, LGU Publ., 1978, 20 p.
3. **Sychev M. M.** *Neorganicheskie klei* [Inorganic adhesives]. Leningrad, Himija Publ., Leningradskoe otdelenie, 1966, 154 p.
4. **Berman A. A., Basin V. E.** *Osnovy adgezii polimerov* [Fundamentals of polymer adhesion]. Moscow, Himija Publ., 1969, 160 p.
5. **Efremov I. F., Sychev M. M., Rozental' O. M.** *Zhurnal prikladnoj himii = Journal of Applied Chemistry*, 1973, Vol. 46, no. 1, pp. 161–165.
6. **Komarov O. S., Baranovskij K. Je., Rozenberg E. V., Komarova T. D.** Metodika opredelenija prochnosti protivoprigarnyh krasok [Methods of determining the strength of the parting paints]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 4, pp. 31–32.