

НАНЕСЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК НА ЛЕДЯНЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ МОДЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОТЛИВОК ИЗ МЕТАЛЛА

В.С. Дорошенко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, г. Киев

Термин "порошковые краски"* (ПК) возник в 50-е гг. XX в., когда были разработаны первые образцы сухих красок на основе порошков полимеров и олигомеров. Если коэффициент использования материала при получении покрытий из жидких красок с низким и высоким сухим остатком составляет 25 — 85 %, то для ПК — 97 — 98 % [1]. Широкому применению в промышленности ПК способствовали все возрастающие требования к охране окружающей среды (отсутствует испаряемый в атмосферу растворитель), экономические соображения и стремление к повышению качества покрытий. В настоящее время практически нет отрасли промышленности, где бы не использовалась эта технология, все шире она внедряется и в строительную индустрию.

После нанесения на окрашиваемую поверхность ПК удерживаются на ней электростатическими силами и состоят из пленкообразующей основы (твердые частицы) и разделяющей среды (воздух) [1]. В этих красках в качестве наполнителей применяют порошок диоксида кремния, оксиды других металлов, портландцемент и др., однако они практически не используются в литейном производстве, так как не разработаны способы их электростатического нанесения и электроосаждения. А используемые в литейных процессах жидкие краски часто име-

ют добавки (растворители, связующие и др.), применение которых ухудшает экологию производства.

Специалисты института ФТИМС НАНУ, разрабатывающие экологически безвредные технологии изготовления точных металлических отливок, предлагают использовать лед при изготовлении литейных одноразовых моделей. Для таких моделей затруднительно применять водные литейные краски, так как они неравномерно замерзают на фасонную поверхность моделей, и их трудно высушить. Использование спиртовых или им подобных красок подрастворит поверхность моделей и нарушает их геометрию. В обоих случаях ухудшается точность отливок. В университете науки и технологии Миссури (США) группа учёных перед нанесением на ледяные модели жидкого покрытия с этилсиликатом обмазывают модели разделительным покрытием. Таким образом, любые дополнительные материалы и операции усложняют технологию, а также ухудшают точность отливок. Поэтому при выборе красок для ледяных моделей следует отдать предпочтение ПК, в которых отсутствует растворитель и огнеупорный материал непосредственно контактирует со льдом.

Лед объединяет в себе противоположные свойства: кристалл — аморфное тело, упругость — пластичность, полупроводник — диэлектрик, плотнее воды — легче воды. По мнению академика

РАН Мельникова В.П. (www.tmnsc.ru) современная наука определяет лед пятью рубриками:

- физико-химическая система (кристалло-химическая система, геохимическая система, экологическая ниша, экосистема, компонент климатической системы, компонент биосферы);
- физическая система (физическое тело, кристалло-графическая система, компонент геосистем, физико-механическая система, мультифункциональный барьер);
- природное вещество (минерал, горная порода, ледяной массив, ледяные геосистемы, геологический объект, географический объект, планетарный объект, космический объект);
- информационная система (источник — приемник энергетически слабых полей, регистратор событий, архив — информационный природный ресурс);
- "управляющая" система (регулятор параметров среды, трансформатор вещества и энергии, концентратор избыточных веществ, резерв химических элементов, аккумулятор эмергентных (качественно новых) свойств, стандарт условий среды).

В этом перечне пока не вписана характеристика льда как конструкционного материала.

Лед прозрачен, так как в нем не возникают свободные электроны. Поверхность льда — квазижидкость, при отрицательной

*Powder Coatings

температуре близкой к точке плавления обязанная хаотичному расположению молекул воды в квазижидком слое, но одновременно упорядоченной (по сравнению с кристаллом) ориентацией диполей. Только кристаллы льда построены на одних водородных связях, т.е. можно считать лед стандартом водородных связей. Эти же водородные связи играют важнейшую роль в белках, нуклеиновых кислотах и в биополимерах. Сама жизнь обязана водородным связям, так как все биохимические процессы в живом организме — все это процессы, когда рвутся и возникают вновь водородные связи.

В кристаллах льда, молекулы воды располагаются таким образом, что электростатические и дисперсионные силы (деформация электронных облаков при сближении двух молекул при которых возникают силы притяжения) строго уравновешиваются обменными силами отталкивания (вызываются квантовомеханическими причинами). Межмолекулярное расстояние, т.е. "длина" водородной связи равна 2,76 Å, определяется именно этим условием [2]. Когда лед тает, превращаясь в воду, водородные связи разрушаются. Пар — состояние, когда все водородные связи разорваны. Система вода — лед — пар — это система с сильными ковалентными (вода), чисто водородными (лед) и разорванными водородными (пар) связями.

Наибольший интерес для создания технологии применения ПК вызвало то, что у его поверхности при отрицательных температурах близких к точке плавления образуется не жидкий и не кристаллический слой (аморфной структуры), в котором дипольные молекулы воды создают двойной электрический слой. В целом этот слой у поверхности льда состоит из нескольких десятков или сотен молекулярных слоев и имеет общую толщину от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем, в нем до 74 % молекул воды ориентируются протонами наружу [2]. Этот слой называют квазижидким с тех пор, как Фарадей высказал идею его возникновения. Доказано экспериментально, что при кристаллизации воды и водных растворов (а также ряда

диэлектриков) на плоской фазовой границе формируется двойной электрический слой. В нем хаотичное расположение молекул воды одновременно сочетается с упорядоченной ориентацией самого крайнего ряда молекул как диполей (как аналог сил поверхностного натяжения в жидкости) (рис. 1).

На поверхности квазижидкого слоя расположение диполей упорядочено, причем количество диполей, ориентированных вверх, заметно превосходит количество диполей, ориентированных вниз. По мере продвижения внутрь квазижидкого слоя происходит ориентирование диполей и в конце концов устанавливается присущая кристаллу льда полная упорядоченность в их расположении.

Указанный электрический слой (по терминологии Н. Маэно) на поверхности льда используют для электроосаждения порошковой краски на поверхности ледяной литейной модели путем специального создания условий его образования, чтобы его электрическим зарядом удерживать порошкообразные частицы ПК на поверхности ледяной модели. Квазижидкий слой образуется в интервале температур от 0 °С до чуть ниже -6 °С, а его признаки начинают проявляться выше -13 °С [2].

Однако, более поздние исследования "аморфизации" структуры поверхностного слоя льда с помощью спектроскопии колебательных степеней свободы молекул показали, что упорядоченность молекул льда (как кристалла) начинает постепенно разрушаться уже при температуре около 200К (-70 °С) (рис. 2). С ростом температуры разупорядоченность усиливается в результате появления у поверхности льда квазижидкого слоя, который по ориентации молекул выглядит даже более хаотичным, чем жидкость. Вблизи 240К (-30 °С) количество "кристаллических" водородных связей молекул льда и свободных сравнивается, и при дальнейшем росте температуры количество последних превалирует [3].

При отработке технологии нанесения на ледяные модели ПК применяли как противоположное, герметизирующее (для снижения газо- и водопроницае-

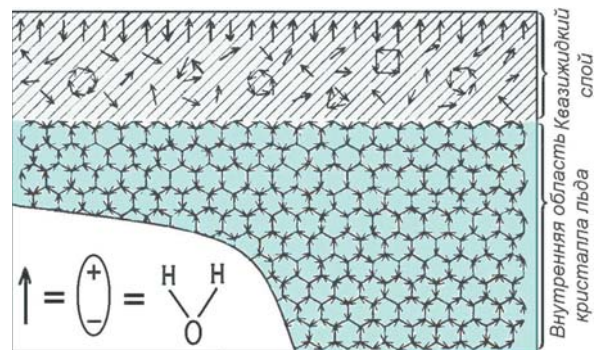


Рис. 1. Модель строения квазижидкого слоя (стрелки указывают ориентацию дипольных молекул воды) [2]

мости поверхностного слоя литейной формы) и твердеющее. Для этого использовали такие порошкообразные материалы, как пылевидный формовочный кварцевый песок, дистен-силлиманитовый концентрат КДСП (ТУ 48-4-307-74) главным образом в качестве наполнителя, а гипс полуводный строительный (ГОСТ 125-79), портландцемент марок 400 — 500 и др., декстрин (ГОСТ6034-74), порошки некоторых полимерных материалов — для выполнения функций пленкообразователей или связующих. Для ускорения твердения гипса и цемента в водную композицию модели добавляли жидкое стекло (до плотности 1,08 г/см³). Эта водная композиция служила отвердителем ПК. Различия в способах нанесения и получаемом на модели слое ПК на основе пылевидного кварцевого песка или КДСП были малозаметны, хотя песок давал более стабильную чистоту поверхности оболочек, его также можно сочетать с КДСП. Каждый из этих наполнителей заме-

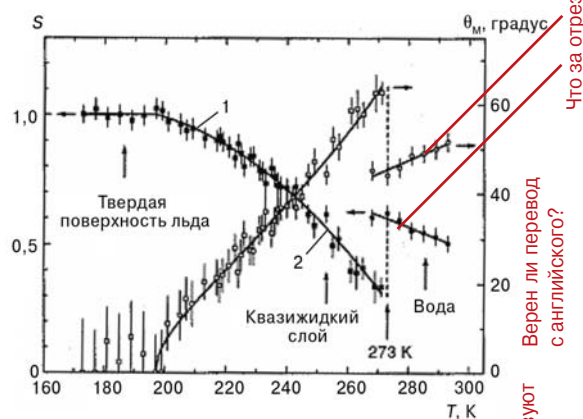


Рис. 2. Ориентационный параметр порядка S (1) и разброс по углам θ_m ориентации водородных связей (2) в зависимости от температуры поверхности льда

1 и 2 - соответствуют ли кривым? Верен ли перевод с английского?

шивали с указанными связующими (15 — 20 % по массе) в виде сухой смеси порошков и наносили на поверхность ледяной модели.

Сначала в процессе обработки операции нанесения ПК ледяную модель со стенками толще 8 мм охлаждали до температуры ее поверхности около $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, что было достаточно с точки зрения сохранения прочности для этой модели. Во втором варианте тонкостенные и мелкие модели перемещали с полок морозильной камеры, где была температура $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, в камеру с температурой $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и там выдерживали перед нанесением ПК. В обоих случаях при нанесении на поверхность при вращении модели получали со всех сторон стабильный слой краски толщиной 0,3 — 3,0 мм.

В дальнейшем убедились, что при нанесении на модель, взятой из камеры с температурой $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате теплообмена с ПК комнатной температуры и окружающим воздухом поверхность модели успевала нагреваться до температуры образования квазижидкого слоя, который давал достаточный электростатический заряд на поверхности модели и удерживал частицы ПК, что было видно по стабильности и равномерности нанесенного слоя ПК. На рис. 3, а показан результат нанесения водной краски на модель (модель окрашивалась окунанием частично). Видно, что краска ложится как манная каша неравномерным слоем и сразу замерзает. Высушить такую краску до стабильного слоя, который не поплывет при таянии

модели весьма сложно. На рис. 3, б представлена модель с нанесенным слоем ПК, который стабильно удерживается на всех поверхностях модели. По такой модели с ПК получали оболочковую форму (на рис. 3, в форма распиленная), где близкий к полости слой ПК — белого цвета, а за ним — более темный песчаный, для сравнения геометрии поверхности выше показана неокрашенная модель.

Весьма перспективны способы нанесения ПК в кипящем слое, так как температура движущей среды ускорит рост температуры поверхности модели до требуемой. Аналогично для нагревания излишне холодной поверхности модели можно использовать пульверизацию воды, освещение модели солнечным или искусственным светом, либо подвергать излучениям другого вида (ультрафиолетовым, инфракрасным, ускоренных электронов и т. п.), помещать модель в поле магнитных сил, поле коронного разряда, или токов высокой частоты.

В промышленности широко применяют трибостатическое нанесение заряда на частицы ПК в результате трения о диэлектрик, при котором идет обмен электронами и осуществляется передача электрического заряда. Величина потенциала, который характеризует состояние наэлектризованности на поверхности частиц ПК, зависит от оптимального выбора пары контактирующих материалов в так называемом трибоэлектрическом ряду [4]. Если широко распространенный в качестве зарядных

поверхностей внутри трибо-напылителей фторопласт (тефлон) является одним из наиболее электроотрицательных материалов (получает электроны при контакте со многими другими материалами, которые отдают электроны и обретают положительный заряд), то нейлон (в качестве зарядной поверхности) — ярко выраженный электроположительный материал, который с легкостью отдаст электроны другим материалам, заряжая их отрицательно. Исходя из этого был разработан способ использования поверхности нейлоновой сетки в качестве зарядной поверхности. Сетку помещали в обечайку с приставным дном, куда высыпали дозируемые порошки ПК, размещали их стеклянной пластинкой, а затем помещали обечайку с сеткой над ледяной моделью, удаляли дно и насеивали ПК на модель с равномерным ее вращением. Применение электроотрицательно заряженных частиц ПК стимулирует ответную электроположительную самозарядку поверхности льда.

Удержание частиц ПК на поверхности модели способствует нанесению на них воды путем конденсации водяного пара из окружающего модель воздуха. Ведь модель, как правило, имеет температуру ниже точки росы воздуха, при этом ПК охлаждается ниже точки росы воздуха путем теплопередачи при контакте ее с моделью, а точку росы воздуха вокруг модели можно повышать путем увеличения влажности воздуха за счет диспергирования в нем воды или водной композиции (Пат. 88304

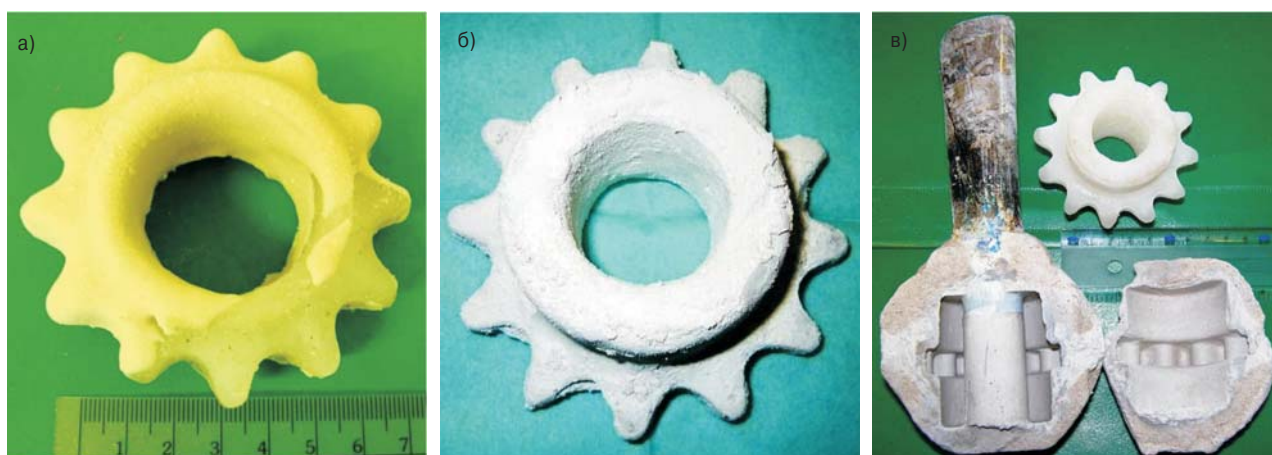


Рис. 3. Нанесение краски на модель: а — водная краска; б — ПК; в — ПК нанесено на оболочковую форму

Украина). Наглядный пример этого явления мы можем наблюдать дома на кухне, когда вынимаем из холодильника кастрюлю с блестящей поверхностью, которая сразу запотевает и становится матовой. Кубический метр воздуха содержит (в зависимости от влажности) от 4 до 25 г водяных паров. Влага начинает склеивать пылевидные частицы ПК и инициирует реакцию твердения таких гидратационных вяжущих в составе ПК как гипс или цемент, набухание глинистых частичек либо гелеобразование таких порошковых связующих, как декстрин, порошок силикат-глыбы, из которой получают жидкое стекло, и других, предварительно замешанных в состав ПК.

После нанесения ПК на модель цикл операций по получению отливки состоял в следующем. Модель с покрытием помещали в контейнерную опоку и засыпали песком, как указано в патенте (Пат. 81726 Украина), преимущественно в одно касание зерен засыпаемого песка поверхности покрытой ПК модели. Затем песок виброуплотняли, он обжимал и уплотнял ПК. Модель подвергали таянию с соблюдением известных условий удержания в статическом состоянии песка вокруг нее. Продукты таяния модели непитывают ПК и приводят к ее отверждению благодаря взаимодействию с гипсом или цементом в составе ПК. В таком виде, после удаления избытка продуктов полностью растаявшей модели, мелкую форму можно подсушить и заливать металлом, вакуумируя песок. При наличии связующего в модельной композиции или порошкового связующего в песке для получения отливок массой порядка килограмма и выше дополнительно пропитывают, кроме ПК, еще и слой песка, получая оболочковую форму. Эту форму освобождают от остатков растаявшей модели, и после ее отверждения ее можно отправлять на заливку металлом или, удалив из формы оболочку путем аккуратного высыпания через низ опоки несвязанного песка, отправлять на склад в ожидании заливки с опорным наполнителем или без него.

По данной технологии была изготовлена деталь в виде колпачка (в центре рис. 4, а, рядом

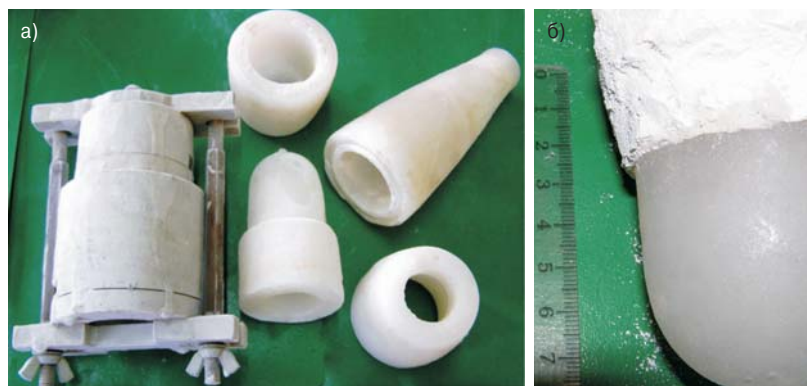


Рис. 4. Ледяная модель для изготовления колпачка (а) с нанесенной ПК (б)

показана пресс-форма), на которую была нанесена ПК (рис. 4, б). ПК стабильно удерживается на всех поверхностях, полностью сглаживая уступ на модели. Толщина ПК составляет 3 — 4 мм, для мелких моделей она может служить облицовкой. Отливки полумуфты из металла, полученные по рассматриваемой технологии, показаны на рис. 5.

Разработанная технология, благодаря использованию электроразряженной поверхности модели, либо двух противоположно заряженных поверхности и ПК, позволяет получать качественное противпригарно-герметизирующее покрытие на модели. Невысоки трудозатраты при его приготовлении и нанесении. В будущем необходимо разработать различные ПК на основе недорогих огнеупорных порошков, а также быстротвердеющих связующих, либо смеси порошков со связующим и ускорителем его твердения (отвердителем), вступающих в реакцию при смачивании водой, но без нее в сухом виде не взаимодействующих. При получении оболочковых форм на образование оболочки идет только пропитанный слой ПК вместе с контактирующим слоем песка, остальная часть формы служит сухим сыпучим наполнителем (прогретым теплом отливки) и используется повторно.

Таким образом, криотехнология (дословно — технология льда) изготовления одноразовых моделей обладает не только экологическими аспектами минимизации или полного исключения контакта связующих и полимерных материалов с литым металлом, но и позволяет использовать научные знания об особенных свойствах квазижидкой



Рис. 5. Блок отливок полумуфты

структуры льда. Последние исследования [5] говорят о возможности регулирования температуры замерзания воды в зависимости от полярности заряженной контактной поверхности, электроположительный заряд которой служит аналогом заряда квазижидкого слоя. Этот поверхностный слой не просто переходная стадия между льдом и водой, а представляет собой особую структуру с поверхностью, обладающей электрозарядом, который автором статьи используется для нанесения ПК, как начало использования такого вида красок в литейном производстве.

Литература

1. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987.
2. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988.
3. X. Wei, P. Miranda, Y. Shen. Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice // Phys. Rev. Lett. V. 86. № 8. 2001.
4. Nordson. Методы зарядки порошковых покрытий // Покраска профессиональная. 2006. № 4.
5. D. Ehre, E. Lavert, M. Lahav, I. Lubomirsky. Water Freezes Differently on Positively and Negatively Charged Surfaces of Pyroelectric Materials // Science 5 February 2010: V. 327. № 5966. ■

Инициалы, место издания?

Если это журнал, зачем дата?