

ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЛИТЕЙНЫХ ФОРМАХ И СТЕРЖНЯХ

Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко

При формировании поверхностного слоя противоположного покрытия на формах и стержнях имеют место процессы, в ходе которых компоненты, взаимодействуя друг с другом, обмениваются импульсом, энергией, а при наличии химических реакций и массой. Описание обменных процессов в рамках парных взаимодействий компонентов позволяет учесть их индивидуальные свойства (размер частиц, их шероховатость, адгезионные свойства и т.д.). В работе [1] в дополнение к парным взаимодействиям предлагается новая форма взаимодействия – кластерная, порождающая новые тензор взаимодействия и потоки энергии.

При воздействии на многокомпонентные системы (МКС), например, при смесеприготовлении, получении суспензий, нагревании (сушке) происходит перемещение компонентов, их перемешивание, деформации, фазовые переходы, химические реакции и другие изменения.

Теория МКС далека от завершения и идет по пути создания, изучения и применения частных моделей.

Наиболее общими из моделей МКС являются модели взаимодействующих континуумов, в которых поведение каждого компонента определяется законами сохранения, записанными для величин макроуровня. Каждый компонент с номером i – имеет физические характеристики: P_i – давление, T_i – температуру, ρ_i – плотность, E_i – удельную внутреннюю энергию, S_i – энтропию и др. Термодинамические характеристики i -го компонента связаны уравнением состояния.

Многокомпонентная система (противопригарное покрытие) как в жидком состоянии (противопригарная краска), так и в твердом находится в неравновесном состоянии. Для случая квазиравновесного состояния МКС можно записать:

$$P_i = P_j, T_i = T_j \text{ и } \rho_i = \rho_j.$$

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, МКС находится в неравновесном состоянии. В системе происходят релаксационные процессы установления равновесия, в которых компоненты обмениваются импульсом, энергией и т.д.

Практически состояние равновесия не достигается, это возможно при фенитезимальном (бесконечно малом) приращении времени, поэтому мы имеем неравновесные системы.

Поверхность ингредиентов противоположных покрытий гетерогенна, поэтому кластеры неравновесных дефектов на поверхности твердых частиц (кварца, оксидов металла и др.) вызывают выделе-

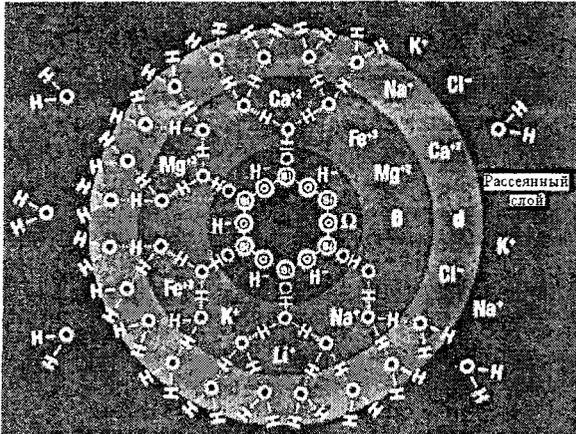
ние особых по своему состоянию групп атомов на их поверхности – поверхностных кластеров [2]. Пространственная неравномерность распределения дефектов, вследствие объединения их в кластеры, вызывает значительные локальные возмущения в электронной плотности поверхностных атомов, что порождает соответствующую электронную неоднородность – «пятнистость» поверхности зерен кварца и других минералов и ингредиентов, входящих в смеси и суспензии.

К числу основных факторов, определяющих структурно-реологические свойства дисперсных систем, относятся: сила сцепления в контактах между частицами и координационное число (т.е. число контактов, приходящихся на одну частицу), зависящее от концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде, ее дисперсности и распределения частиц по размеру.

В свою очередь, сила сцепления в контакте между частицами есть функция от эффективного значения константы межмолекулярного взаимодействия конденсированных фаз, расстояния между частицами, кривизны их поверхности, электростатического потенциала [4].

Например, поверхность кремнезема склонна притягивать воду с образованием структурированной воды (три слоя молекул) на своей поверхности [3]. В коллоидной и кластерной химии разработаны методы (ЯМР, рентгеноструктурного анализа и др.), позволяющие определять участки на силикатах и других минералах, в которых идентифицируется присутствие различных комплексов (водных кластеров). На рисунке схематично представлено зерно кварца с аутигенной пленкой и показаны возможные варианты образования кластеров в водном растворе – противоположной краске с ионами, входящими в суспензию (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} и т.д.) и поверхностными минералами. Заряд вокруг крупной коллоидной частицы характеризуется дзета-потенциалом (ξ , мВ).

Повышение концентрации анионов, вносимых в суспензию коллоидных частиц, вызывает сжатие двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частиц силикатного материала. Адсорбция продолжается до тех пор, пока не происходит увеличение ξ -потенциала (при концентрации анионного раствора 0,1 мМ он составляет 57 мВ). При дальнейшем повышении концентрации анионов происходит увеличение ξ -потенциала до его максимального значения (при концентрациях анионного раствора 0,35 мМ он составляет 70 мВ), и формируется монослой.



Поверхность раздела фаз кремнезем – вода

Таким образом, на стадиях получения противопригарных красок (перемешивание, введение различных ингредиентов, ПАВ, доведения до требуемой вязкости, рН) имеют место процессы структурирования и деструкции, сопровождающиеся формированием кластеров, клатратов (молекулярных, решетчатых) и химических связей. При этом изменяется и величина ξ -потенциала суспензии и ее седиментационная устойчивость, кроющая способность и адгезия краски с формовочной и стержневой смесью, происходит обмен энергией, массой в неравновесной МКС.

На стадии формирования противопригарного покрытия (проявление или тепловое воздейст-

вие) также происходят процессы структурирования и деструкции образования водородных или других химических связей между компонентами, связующим и клатратами, что приводит к возникновению напряжений и образованию трещин в покрытиях, его отслоению и уменьшению поверхностной прочности покрытия.

Поэтому, следовательно, необходимо знать и управлять структурно-реологическими свойствами дисперсных систем на каждой стадии получения краски (суспензии) и покрытия. Знать термодинамические параметры (ξ , T , p и т.д.), механизм структурирования покрытия и формирования прочного его сцепления с формовочной и стержневой смесью за счет импрегнирования краски в поры смеси и образования различных видов химической связи, адгезии и когезии между ингредиентами покрытия с целью получения отливок с чистой, беспригарной поверхностью.

Литература

1. Куропатенко, В.Ф. Модель многокомпонентной среды / В.Ф. Куропатенко // Доклады АН. – 2005. – № 6. – С. 761–763
2. Кипнис, А.Я. Кластеры в химии / А.Я. Кипнис. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
3. Парди-Ллойд, К. Технология микрокластерных минералов / К. Парди-Ллойд, П. Фланаган. – М.: Корал Клаб, 2002. – 52 с.
4. Овчаренко, Ф.Д. Мир опознанных величин / Ф.Д. Овчаренко. – М.: Знание, 1979. – 64 с.