

УДК 621.74.045

М.А. Гусева¹, И.Р. Асланян¹

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-94-102

Представлены возможности оценки технологических свойств модельных композиций с помощью реологического метода на этапе разработки модельных композиций для литья по выплавляемым моделям. Выполнен анализ результатов исследований реологического поведения композиций при введении твердых наполнителей различного назначения – терефталевой кислоты, поливинилового спирта и канифоли. Показано, что реологическая модель модельных композиций независимо от природы наполнителя описывается моделью для вязкопластического тела. Установлено влияние концентрации наполнителя на температурный диапазон плавления модельных композиций.

Ключевые слова: реологические испытания, реологические модели, вязкость, модельная композиция, наполнитель, литье по выплавляемым моделям.

М.А. Guseva¹, I.R. Aslanyan¹

THE EFFECT OF FILLERS ON THE RHEOLOGY OF MODEL COMPOSITION

This paper presents the possibilities of assessing the technological properties of model compositions using the rheological method at the stage of developing of model compositions for investment casting. The analysis of the results of studies of the rheological behavior of the composition with the introduction of solid fillers – terephthalic acid, polyvinyl alcohol and rosin is carried out. It is shown that the rheological model of these compositions, regardless of the nature of the filler, is described by a model for a viscoplastic body. The influence of the filler concentration on the melting temperature range of model composition was established.

Keywords: rheological tests, rheological model, viscosity, model compositions, filler, investment casting.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Модельные композиции – это сложносоставные смеси, свойства которых определяются компонентами, входящими в их состав. Такие смеси нашли широкое применение при изготовлении деталей сложной формы методом литья по выплавляемым моделям. Выбор состава композиции определяется требованиями, предъявляемыми к отливкам, условиями производства и имеющимся оборудованием [1–6]. Как правило, один из компонентов композиции является растворителем, а остальные – технологическими добавками (легирующими компонентами и/или наполнителем). Каждый из легирующих компонентов в модельной композиции придает ей определенный уровень свойств и характеристик. При этом при изготовлении модельной композиции каждый

компонент вводится в состав в строго определенной последовательности, что в конечном итоге также определяет ее свойства. Главным образом модельный расплав должен обладать хорошей текучестью для воспроизведения геометрической формы отливки при заполнении полости пресс-формы, невысокими значениями усадки для точного воспроизведения геометрической формы отливки и температурой плавления (до 120°C) для облегчения удаления модельной композиции из полости керамической формы. При этом температура размягчения модельного состава должна превышать температуру помещений, где изготавливают и хранят запрессованные модели. По органолептическим свойствам композиция не должна быть липкой, кроме того, обладать достаточной прочностью и твердостью после затвердевания в пресс-форме. Необходимыми требованиями, предъявляемыми к модельным композициям, также являются возможность их многократного использования, экологичность и длительный (до года) срок хранения [7, 8].

Для получения высоких значений прочности и низкой линейной усадки, определяющих стабильность геометрических размеров запрессованных моделей, а также для повышения твердости, трещиностойкости и теплостойкости в модельные композиции вводят наполнители различной химической природы. При введении их в композицию они не растворяются, а находятся во взвешенном состоянии в расплаве. При выборе твердого наполнителя учитывают ряд его характеристик – гигроскопичность, фракционный состав, токсичность, смачиваемость воскоподобной частью модельного состава и др. Наличие достаточно большого количества твердого наполнителя в модельном составе позволяет значительно уменьшить линейную усадку, повысить прочность и трещиностойкость. Кроме того, применение твердого наполнителя в модельном составе требует значительного повышения давления и температуры запрессовки модельной композиции.

В работе [9] показано, что реологические свойства модельных композиций являются теоретической основой процессов их прессования при изготовлении моделей отливок, а также важным методом изучения их структурных особенностей и механических свойств. Исследование реологического поведения полимерных модельных расплавов позволяет оценить упругие, вязкие и пластические свойства композиций. При изготовлении моделей отливок композиции расплавляют до вязкопластичного состояния, в котором происходит их течение по каналам сложной геометрической формы в неизотермических условиях. Поэтому реологические характеристики модельных композиций, характеризующие их технологические свойства, являются важным фактором при разработке модельных композиций.

Выполненные исследования реологических характеристик модельных композиций позволили скорректировать их составы, а также рассчитать технологические режимы их прессования при изготовлении моделей отливок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.6. «Технологии изготовления лопаток ГТД с высокоэффективным охлаждением, включая керамические формы и стержни для лопаток из новых перспективных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В качестве объекта исследований выбраны модельная композиция отечественного производства типа «Салют» [10] и наполнители – терефталевая кислота (ТФК) в количестве 5, 20 и 30% (по массе), поливиниловый спирт (ПВС) в количестве 5 и 10% (по массе), а также канифоль сосновая в количестве 5 и 10% (по массе) [11, 12]. Терефталевая кислота, входящая в группу фталевых кислот, обладает необходимыми общими

свойствами, которые проявляются при использовании ее в качестве наполнителя модельных композиций. Фталевые кислоты не расплавляются при изготовлении модельной композиции как остальные компоненты, а находятся во взвеси. Поливиниловый спирт является термопластичным низкотемпературным полимером без запаха. Модельные композиции с ПВХ обладают достаточной прочностью, однако плохо растворяются в воде [13]. Канифоль представляет собой хрупкую стекловидную массу, состоит из смоляных кислот, применяется для придания модельным составам повышенной прочности и термостойкости, а также позволяет уменьшить величину линейной усадки. Для сравнения оценивали реологическое поведение импортной модельной композиции КС2683 (фирма Paramelt, США) с наполнителем.

Реологические испытания рассматриваемых образцов модельных композиций проводили с помощью реометра AR2000ex в осцилляционном режиме при динамическом изменении температуры с 50 до 150°C со скоростью 2°C/мин, с приложением нагрузки частотой 1 Гц и контролем деформации на уровне 2%. Подробнее метод описан в работе [14].

Результаты и обсуждение

Реологическая модель дает феноменологическое описание поведения различных текучих и пластичных тел при механическом нагружении и помогает понять и оценить структурные изменения, происходящие в этих телах. Если принять некоторые допущения при построении реологической модели модельной композиции как многофазной структурированной системы, то из всех известных моделей к описанию поведения модельных композиций наиболее подходит модель вязкопластичного тела Шведова–Бингама. В 80-х годах XIX века Ф.Н. Шведов изучил релаксационные процессы в коллоидных растворах и впервые обнаружил присущие им упругость и вязкость, поэтому основным отличием данной модели от модели Бингама является наличие упругой составляющей. Помимо этого, модель рассматриваемого тела отличается от модели Бингама тем, что параллельно к элементу Сен-Венана (пластическая составляющая) присоединена модель Максвелла (двухэлементная модель для упруговязкого тела), в то время как в модели Бингама – элемент Ньютона (вязкая составляющая). В целом это модель материала, свойства текучести которого проявляются после достижения определенного предела нагрузки, а сопротивление деформированию зависит от скорости деформации. В основном это дисперсные системы, в которых в состоянии покоя частицы (благодаря силам Ван-дер-Ваальса, полярным взаимодействиям и т. п.) могут образовывать пространственные сетки, ограничивающие перемещение элементов объема и придающие материалу характер твердого тела. Вязкопластические жидкости отличаются от ньютоновских жидкостей тем, что для инициирования течения требуется приложить некоторое начальное напряжение сдвига. Примером такой жидкости может служить модельная композиция «Салют» с терефталевой кислотой в качестве наполнителя. На рис. 1 представлены зависимости вязкости (кривые 1 и 3) и напряжения (кривые 2 и 4) от скорости сдвига данной модельной композиции с наполнителем и без него. Видно, что на реологическое поведение композиций сильное влияние оказывает наличие наполнителя. Несмотря на то что в целом процесс заполнения модельной композицией пресс-формы определяется состоянием и свойствами гомогенного расплава, наличие наполнителя намного снижает напряжение сдвига, способствуя лучшей текучести модельного расплава при заливке пресс-формы.

Вязкоупругая составляющая механической модели Максвелла характеризует систему, при течении которой накапливаются упругие деформации и которая применима к пластичным твердым материалам. При малых напряжениях и скоростях деформации

поведение таких систем рассматривается в теории линейной вязкоупругости. Пределы линейного деформирования зависят от природы материала и на практике характеризуются изменением модулей упругости (упругое поведение образца) и потерь (вязкое поведение образца) от скорости деформации (сдвига). На рис. 2 представлены зависимости модулей упругости G' (кривые 1 и 3) и потерь G'' (кривые 2 и 4) от осциллирующего напряжения для определения области линейной вязкоупругости (LVE-range) с целью уточнения условий дальнейших экспериментов.

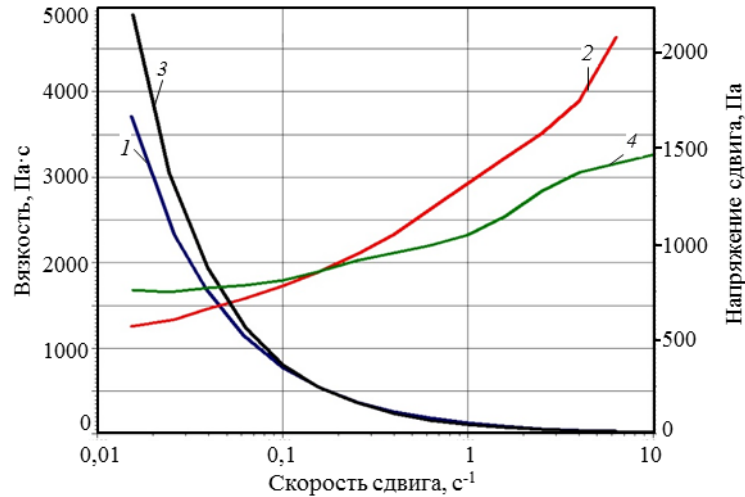


Рис. 1. Кривые течения модельной композиции «Салют» без наполнителя (1, 2) и с наполнителем (3, 4) по реологической модели Шведова–Бингама

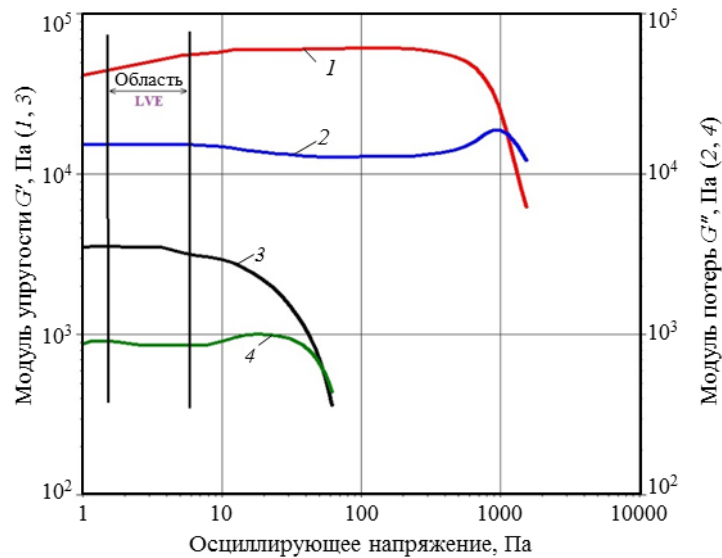


Рис. 2. Определение области линейной вязкоупругости по кривым течения для образцов модельной композиции «Салют» с наполнителем (3, 4) и без него (1, 2)

На практике наиболее чувствительным параметром при осциллирующем режиме исследований обычно является упругая составляющая G' , которая изменяется от деформации и частоты колебаний быстрее, чем модуль потерь G'' (вязкостная составляющая), который может увеличиваться или уменьшаться.

Предельное напряжение сдвига, вязкость и модуль упругости являются наиболее характерными параметрами для текучести, уплотняемости и формуемости полимерных

композиций. На рис. 3 представлены температурные зависимости образцов модельных составов «Салют» и импортного аналога марки KC2683 фирмы Paramelt. На обеих кривых четко проявляются области значений температур плавления и перехода из твердого состояния в вязкопластичное. Оба образца остаются гомогенными при нагревании, расслоения или выделения каких-либо компонентов не наблюдается, при охлаждении становятся твердыми. Диапазон температур, при которых наблюдается перегиб кривой, как установлено соответствует значению температуры каплепадения. Более точное значение также можно установить по пересечению кривых модулей G' и G'' , когда с увеличением температуры упругая составляющая уменьшается, вязкостная составляющая возрастает и образец плавится, переходя из твердого в жидкое состояние. Точка пересечения кривых G' и G'' соответствует моменту образования первой капли и ее отрыва от поверхности (рис. 4). Видно, что температура каплепадения импортной модельной композиции ниже температуры каплепадения отечественной композиции приблизительно на 13°C .

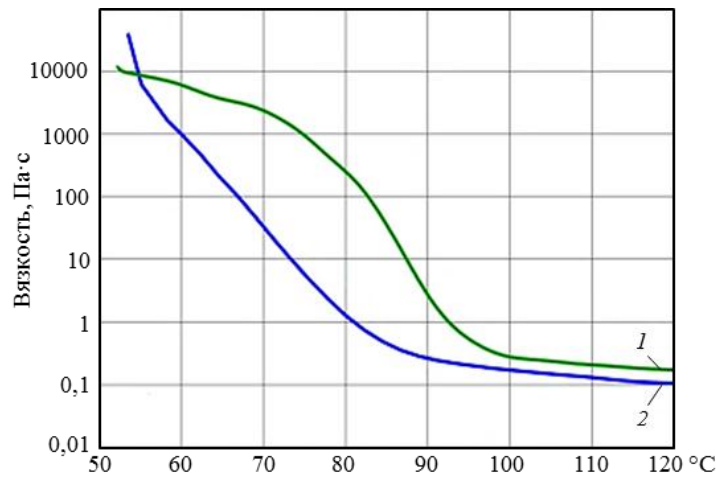


Рис. 3. Реологические кривые модельных композиций марок «Салют» (1) и KC2683 (2)

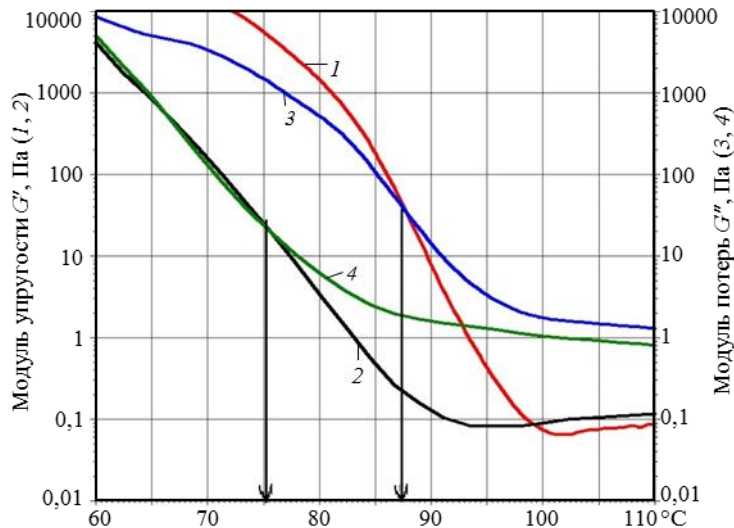


Рис. 4. Зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от температуры для модельной композиции «Салют» (1, 3) и импортного аналога KC2683 фирмы Paramelt (2, 4)

Для повышения прочностных характеристик и геометрической точности запрессованной модели в состав композиций типа «Салют» вводят терефталевую кислоту (ТФК) в количестве до 50% (по массе) [15]. Однако, как показал опыт использования таких составов в промышленности, несмотря на улучшенные технологические свойства композиции, содержащие ТФК, имеют плохую седиментационную устойчивость [9].

На рис. 5 представлены реологические свойства модельных композиций с различным содержанием ТФК. Видно, что плавление образца модельной композиции с содержанием 30% (по массе) ТФК происходит медленно, температура каплепадения составляет $\sim 97^\circ\text{C}$. Уменьшение содержания ТФК до 5% (по массе) приводит к незначительному снижению температуры каплепадения – до $93\text{--}95^\circ\text{C}$. При введении любого количества ТФК на кривой остается выпуклость в области температур $70\text{--}85^\circ\text{C}$, которая характеризует медленное размягчение образца. Вязкость модельной композиции, содержащей 5% (по массе) ТФК в области температур $>100^\circ\text{C}$ составляет $0,2\text{ Па}\cdot\text{с}$, что приблизительно соответствует вязкости модельной композиции фирмы Paramelt. Следует отметить, что с понижением содержания данного наполнителя в композиции диапазон плато размягчения образца уменьшается, а вязкость снижается в $\sim 10^2$ раз.

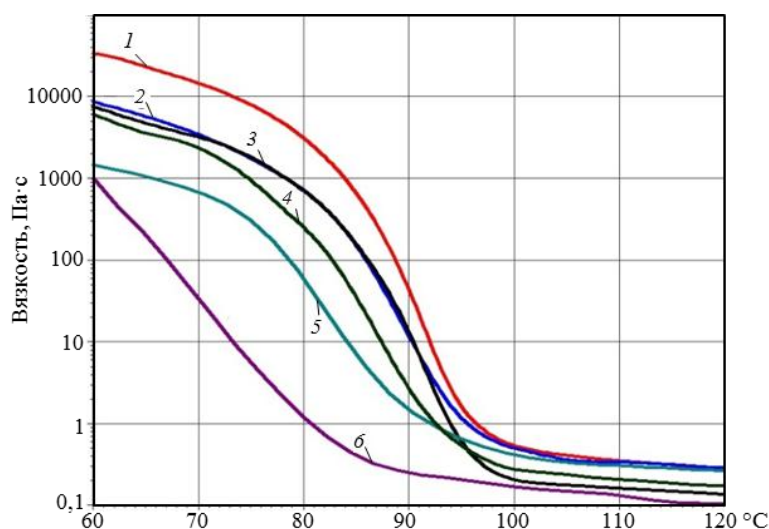


Рис. 5. Реологические кривые модельных композиций «Салют» с содержанием терефталевой кислоты 30 (1), 20 (2), 5 (3), 2,5 (4), 0% (по массе) (5) и KC2683 фирмы Paramelt (6)

Ранее в работе [16] показаны результаты реологических исследований образцов модельных композиций с различным удельным размером (1460 и $590\text{ см}^2/\text{г}$) и концентрацией данного наполнителя. Установлено, что снижение размера частиц приводит к уменьшению значения вязкости в $5\text{--}10$ раз в диапазоне температур до 90°C , при этом содержание 40% (по массе) ТФК в композиции является критическим, выше которого наблюдается повышение значения вязкости в $3\text{--}4$ раза в диапазоне температур $70\text{--}85^\circ\text{C}$.

На рис. 6 представлены реологические свойства модельных композиций с различным содержанием ПВС. Установлено, что замена наполнителя в базовом составе модельной композиции (содержание наполнителя 0%) не приводит к каким-либо улучшенным изменениям в реологическом поведении образцов. По своим характеристикам в присутствии ПВС базовый состав модельной композиции становится высоковязким, не плавится до жидкого состояния, а лишь размягчается при температуре 85°C . Кроме того, при температурах $>95^\circ\text{C}$ наблюдается небольшое увеличение значения вязкости, что предполагает дополнительные побочные взаимодействия в полимерной системе.

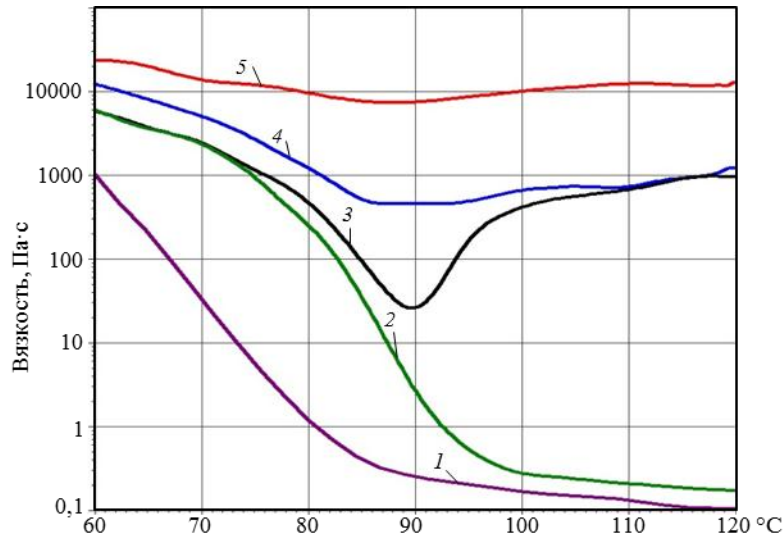


Рис. 6. Реологические кривые модельной композиции «Салют» в присутствии 5 (5), 10 (4), 15 (3) и 0% (по массе) (2) поливинилового спирта в сравнении с импортным аналогом KC2683 фирмы Paramelt (1)

На рис. 7 представлены реологические кривые модельных композиций с различным содержанием канифоли. Анализ научно-технических литературных данных показал, что ее содержание в композициях находится в пределах от 5 до 15% (по массе). Модельные составы, применяемые для получения сложных по конфигурации отливок из литейных сплавов без механической обработки, содержат 5–10% (по массе) канифоли [12]. Введение канифоли в количестве 5 и 10% (по массе) не оказывает принципиального влияния на вид реологической кривой отечественной модельной композиции. Температура каплепадения модельных композиций с канифолью и без нее находится в пределах 88–90°C. Снижения вязкости модельных композиций с канифолью в области температур 65–80°C не наблюдается. Во всем температурном диапазоне испытаний происходит повышение вязкости модельных композиций с уменьшением содержания канифоли с 10 до 5% (по массе) соответственно.

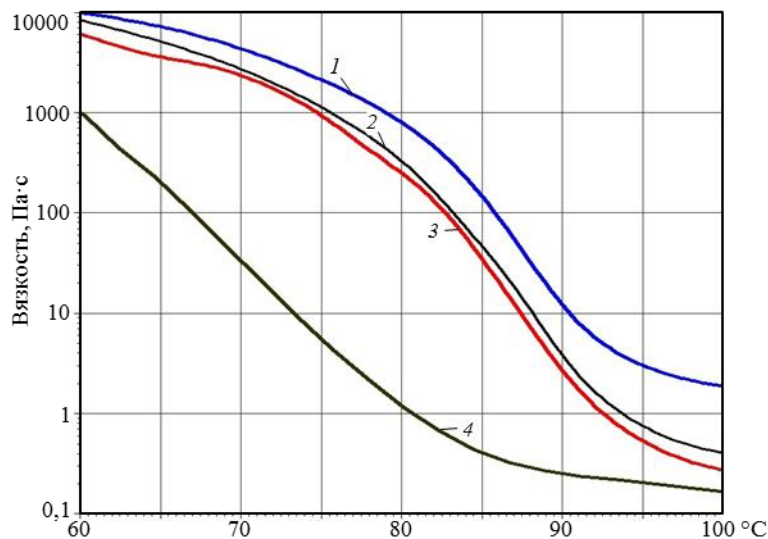


Рис. 7. Реологические кривые модельных композиций «Салют» с содержанием канифоли 5 (1), 10 (2), 0% (по массе) (3) и KC2683 фирмы Paramelt (4)

Проведенные исследования показали, что для разработки высококачественных модельных композиций необходимо провести поиск наполнителя, обеспечивающего повышение прочности модельных композиций, уменьшение линейной усадки и приближение реологических характеристик к уровню импортных составов.

Заключения

Таким образом, проведенный сравнительный анализ реологических характеристик модельных композиций отечественного производства с различным содержанием твердых наполнителей показал, что реологическая модель таких композиций (независимо от вида и количества наполнителя) в упрощенной форме описывается моделью Шведова–Бингама для вязкопластического тела. При этом концентрация наполнителя оказывает существенное влияние на реологические характеристики модельной композиции.

Рассмотренные в работе наполнители – терефталевая кислота в количестве 5–30% (по массе), поливиниловый спирт в количестве 5–10% (по массе) и канифоль в количестве 10% (по массе) – не приводят к снижению вязкости модельных композиций в области температур запрессовки (60–90°C) модельного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего // *Автоматическая сварка*. 2013. №10. С. 23–32.
4. Оспенникова О.Г. Исследование и разработка параметров технологического процесса изготовления моделей из модельных композиций на основе синтетических восков // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 18–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-18-21.
5. Постижено В.К., Береговая О.С. Оптимизация технологических параметров модельных составов с помощью математического моделирования // *Процессы литья*. 2009. №3. С. 43–47.
6. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // *Пермские авиационные двигатели*. 2014. №31. С. 43–47.
7. Асланян И.Р., Рассохина Л.И., Оспенникова О.Г. Определение количественных факторов, существенно влияющих на технологические характеристики модельных композиций // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №12 (72). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-3-13.
8. Репях С.И. Классификация выплавляемых модельных составов для точного литья // *Информационный ресурс по литейному производству*. URL: <http://www.lityo.com.ua> (дата обращения: 18.03.2019).
9. Асланян И.Р., Гусева М.А., Оспенникова О.Г. Сравнительное исследование физико-механических и реологических характеристик модельных композиций // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2019. №6. С. 34–39.
10. Рассохина Л.И., Парфенович П.И., Нарский А.Р. Проблемы создания модельных композиций нового поколения на базе отечественных материалов для изготовления лопаток ГТД // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №3 (15). Ст. 07. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 20.03.2019).

11. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. 2088370 Рос. Федерация; заявл. 07.04.95, опубл. 27.08.97.
12. Прокопчук Н.Р., Клюев А.Ю., Козлов Н.Г. и др. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья // Труды БГТУ. 2012. №4. С. 106–118.
13. Модельный состав: а. с. 329949 СССР. №1424395/22-2; заявл. 09.04.70; опубл. 24.11.72.
14. Бабин А.Н., Гусева М.А. Реологический метод исследования растворимости компонентов в полимерных композициях // Все материалы. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2016. №4. С. 17–20.
15. Оспенникова О.Г. Исследование влияния наполнителей на свойства и стабильность модельных композиций, выбор оптимальных составов // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 14–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-14-17.
16. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.