

УДК 621.74.045

М.А. Гусева<sup>1</sup>, И.Р. Асланян<sup>1</sup>, С.А. Пономаренко<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ И СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-126-134

*В данной работе оценены технологические характеристики модельных композиций для литья по выплавляемым моделям путем исследования их реологического поведения при изменении содержания основных компонентов модельного состава. Рассмотрено влияние соотношений в парах «парафин/нефтеполимерная смола» и «сэвилен/полиэтиленовый воск», а также от свойств поливинилового спирта, используемого в качестве твердого наполнителя, на реологию модельных композиций экспериментальных составов. На основании полученных результатов сделано предположение, что соотношение нефтеполимерной смолы и парафина должно составлять 2/1, соотношение полиэтиленового воска и сэвилена 1/1 соответственно.*

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

М.А. Guseva<sup>1</sup>, I.R. Aslanyan<sup>1</sup>, S.A. Ponomarenko<sup>1</sup>

## STUDY OF THE RHEOLOGY OF MODEL COMPOSITIONS DEPENDING ON THE NATURE AND RATIO OF THE MAIN COMPONENTS

*In this work, the technological characteristics of model compositions for injection molding are evaluated by studying their rheological behavior when changing the content of the main components of the model composition. The influence of the ratios in «paraffin/petroleum resin» and «sevilen/polyethylene wax vapor», and also on the properties of polyvinyl alcohol used as solid filler on the rheology of model compositions of experimental compounds is considered. Based on the results, it was suggested that the ratio of petroleum resin and paraffin should be 2/1, the ratio of polyethylene wax and sevilen 1/1 respectively.*

**Keywords:** rheological tests, model composition, filler, investment casting, viscosity.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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

Исследование характеристик текучести и деформации материалов под нагрузкой имеет важное научно-практическое значение для модельных композиций (МК), производство и применение которых наиболее полно характеризуется их реологическими свойствами. Реологические свойства МК можно измерять по деформации выборочного образца с использованием ротационного реометра или на уровне микроструктуры с помощью микрокапиллярного вискозиметра.

У МК сложные реологические свойства – их вязкость и вязкоупругость могут варьироваться в зависимости от условий, воздействующих извне, таких как напряжение, деформация, временной фактор и температура. Концентрация, стабильность и состав также существенно влияют на реологические свойства МК. Знание реологических

свойств МК необходимо на всех этапах существования материала – от разработки и оценки стабильности состава до переработки и характеристик конечных продуктов. Выбор типа реометра, необходимого для измерения этих свойств, часто зависит от применяемых скоростей сдвига и деформаций напряжения, а также от размера и вязкости образца. Примерами реологических измерений являются:

- определение вязкости неньютоновских жидкостей в зависимости от сдвига для моделирования условий технологических процессов или использования;
- определение вязкоупругости для классификации материала по степени твердо- или жидкоподобного поведения;
- оптимизация и оценка стабильности дисперсии;
- влияние молекулярной структуры полимеров на вязкоупругость при переработке и конечном использовании.

Как правило, при постановке задачи устанавливаются первоначальные требования к конечному материалу. В зависимости от продукта (полимерного связующего, клеевого связующего, лакокрасочного изделия и т. д.) такими параметрами могут быть: диапазон рабочих температур, вязкость, влагопоглощение, адгезия, высокие прочностные свойства, материалы для склеивания и др. [1–6].

При разработке полимерных композиций применяются различные методы исследования – термические, спектральные, реологические, хроматографические, механические, климатические. В зависимости от способа переработки к полимерным композициям предъявляются определенные требования к их реологическому поведению – в частности, к значениям динамической и комплексной вязкости. Возможности реологического метода исследования при разработке различных полимерных систем представлены в работах [7–9].

Ранее выполненные исследования реологических характеристик некоторых МК показали необходимость дальнейшего углубленного изучения особенностей реологического поведения входящих в их состав основных компонентов. В работе [10] установлено, что проведенный сравнительный анализ реологических характеристик модельных композиций отечественного производства с различным содержанием твердых наполнителей показывает, 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 °С) модельного состава.

В работе [11] установлено, что исследованные в работе МК, применяемые для изготовления выплавляемых моделей лопаток газотурбинных двигателей, относятся к одному классу, их физико-механические характеристики отличаются незначительно, однако обнаружено некоторое различие в их реологическом поведении. Это обусловлено наличием перехода из одного физического состояния в другое в области температур каплепадения и теплоустойчивости, что связано с различием их химического состава.

Качество модельных композиций, применяемых для изготовления моделей лопаток и других деталей ГТД, определяется свойствами исходных компонентов, входящих в состав модельных смесей. Высокие стабильность физико-механических характеристик и однородность структуры модельных композиций в совокупности обеспечивают достижение высокого уровня технологических характеристик модельных композиций [12–16].

В данной статье рассмотрены варианты оценки модельных составов для литья под давлением при различном соотношении основных компонентов рецептуры. Объектом исследований стал модельный состав на основе марки «Салют» [17]. Рассматривали влияние изменения соотношения базовых компонентов «парафин/нефтеполимерная смола» и «сэвилен/полиэтиленовый воск», а также химического строения твердого наполнителя поливинилового спирта на вязкость модельных композиций при динамическом нагреве.

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») [18].

### Материалы и методы

Реологические испытания исследуемых образцов модельных составов проводили на реометре AR2000ex в осцилляционном режиме при динамическом изменении температуры от 50 до 110 °С со скоростью 2 °С/мин, с приложением нагрузки с частотой 1 Гц и контролем деформации на уровне 2%. Основные компоненты экспериментальных составов МК – нефтеполимерная смола, полиэтиленовый воск, сэвилен, парафин, поливиниловый спирт в качестве твердого наполнителя.

*Парафин* – вещество белого цвета, смесь предельных твердых углеводородов различного строения, основными составляющими являются алканы с прямой и разветвленной цепью, содержится преимущественно в средних масляных фракциях различных нефтей. Получают при возгонке нефти или сухой перегонкой каменного угля и горючих сланцев. Парафин придает модельным композициям пластичность и трещиностойкость.

*Нефтеполимерные смолы* – твердые аморфные термопластичные продукты, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов; хорошо растворяются в углеводородах. Применяются для улучшения водо- и химстойкости, придания твердости и блеска.

*Сэвилен* – сополимер этилена с винилацетатом, структурирующая добавка. Наличие винилацетатных звеньев увеличивает прочность материала, делает его более долговечным и устойчивым к атмосферным воздействиям. Введение сэвилена обеспечивает стабильность технологичных свойств модельного состава, улучшение чистоты поверхности и геометрической формы модели, повышает трещиностойкость и твердость.

*Полиэтиленовый воск* – синтетический воск, продукт переработки полиэтилена высокого давления. Хорошо растворяется в парафине, отличается малой зольностью, придает модельным композициям прочность.

Оценку молекулярно-массового распределения (ММР) образцов исходного наполнителя проводили методом газожидкостной хроматографии на колонке Ultrahydrogel Linear (7.8·300 мм). В качестве подвижной фазы использовали 100 мМ раствор NaNO<sub>3</sub> в дистиллированной воде. Для калибровки использовали стандартные образцы полиэтиленгликолей различной молекулярной массы, растворенных в подвижной фазе.

### Результаты и обсуждение

Ранее авторами в работе [11] рассмотрено реологическое поведение МК при введении в состав различных твердых наполнителей – терефталевой кислоты, поливинилового спирта (ПВС) и канифоли. Проведен ряд дополнительных экспериментов по введению ~10% (по массе) ПВС в уже готовый состав модельной композиции «Салют» и непосредственно при ее изготовлении. Установлено, что при введении данного

твёрдого наполнителя на стадии смешения основных компонентов реологическая кривая (рис. 1) экспериментального образца показывает наибольшую схожесть и близость по технологическим параметрам к импортной модельной композиции марки Paramelt (США). Несмотря на то что угол кривой зависимости вязкости от температуры меньше 45 градусов, как у кривой импортного аналога, тем не менее очевидно заметное смещение кривой на 10 °С в сторону уменьшения температур расплавления модельных составов. Данный факт играет важную роль при использовании МК на производстве и отражает их эксплуатационные свойства. Основным недостатком экспериментальных композиций стали липкость, мягкость и высокая усадка при температуре 40 °С.

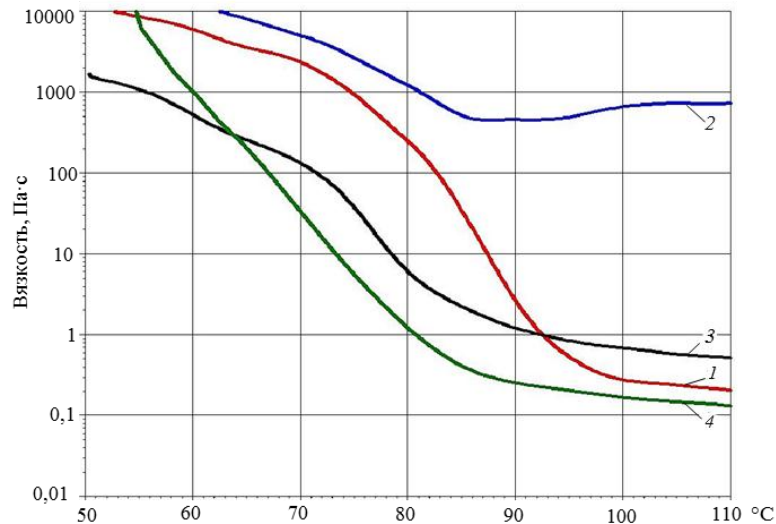


Рис. 1. Реологические кривые модельных композиций «Салют» основного состава (1), с добавлением поливинилового спирта в количестве 10% (по массе) к готовой композиции (2) и при изготовлении модельной композиции (3), а также импортного аналога марки Paramelt (4)

Кроме того, в результате практических исследований выявлен факт возможного влияния физико-химических свойств ПВС на реологическое поведение разрабатываемых МК. Сравнили экспериментальные образцы модельных составов с двумя марками ПВС в виде мелкокристаллического порошка (марка 1) и бесцветных гранул (марка 2). Результат представлен на рис. 2.

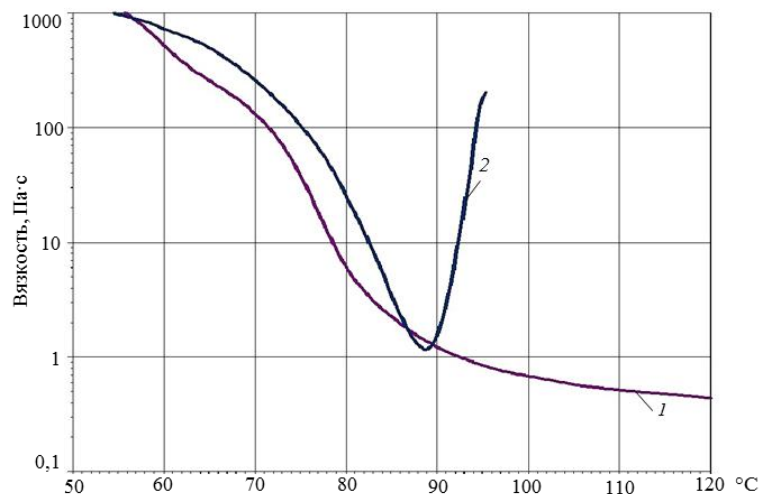


Рис. 2. Реологические кривые модельных композиций в присутствии 10% (по массе) поливинилового спирта в виде порошка (1) и гранул (2)

Видно, что при температуре  $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в образце с гранулированным ПВС (рис. 2, кривая 2) происходит резкое увеличение значения вязкости, что подтверждает возможные побочные взаимодействия в системе. Из анализа научно-технических литературных данных можно сделать вывод о том, что реологическое поведение МК зависит от марки вводимого ПВС, а именно от остаточного содержания ацетатных групп. При проведении оценки ММР образцов исходного наполнителя (рис. 3) необходимо отметить, что оба образца ПВС при комнатной температуре практически не растворяются. При этом для растворения порошка ПВС достаточно нагревания до температуры  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20–30 мин, в то время как для растворения гранул ПВС требуется более значительное нагревание – до  $80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$  при аналогичной длительности. По результатам анализа установлено, что ММР образцов ПВС отличается незначительно. Обычно поливиниловый спирт получается путем омыления поливинилацетата, причем с повышением степени омыления растворимость в воде увеличивается. Поэтому можно предположить, что порошок наполнителя с учетом его растворимости при более мягких условиях содержит меньше ацетатных групп по сравнению с гранулами и его добавление в МК не приводит к резкому увеличению вязкости при повышенных температурах.

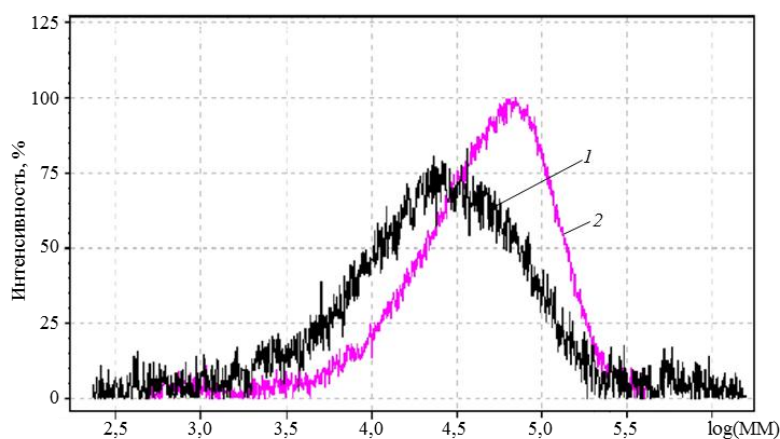


Рис. 3. Молекулярно-массовое (ММ) распределение, нормированное по общей площади олигомерной фракции, для образцов порошка (1) и гранул (2) поливинилового спирта

С учетом описанных ранее данных испытаний экспериментальных составов следующим этапом стало изучение реологических характеристик МК в рабочем диапазоне формования отливки при температуре  $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  за счет варьирования соотношения содержания компонентов в парах «парафин/нефтеполимерная смола» (образцы марок МКexp-10 и МКexp-10.1) и «сэвилен/полиэтиленовый воск» (образцы марок МКexp-10.2 и МКexp-10.3). Изготовлены экспериментальные композиции с введением твердого наполнителя ПВС в количестве 10% (по массе) и соотношением основных компонентов системы как представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Содержание основных компонентов модельных композиций в экспериментальных составах по исследованию влияния их соотношения**

Модельная композиция	Содержание компонентов, % (по массе)				
	смола	парафин	воск	сэвилен	наполнитель ПВС
МКexp-10	50	20	5	5	10
МКexp-10.1	50	30	5	5	10
МКexp-5	50	35	5	5	5
МКexp-10.2	50	30	2,5	5	10
МКexp-10.3	50	30	5	2,5	10

Установлено, что варьирование соотношения компонентов в паре «парафин/нефтеполимерная смола» не придает МК улучшения технологических свойств (рис. 4). Значение вязкости в рабочем диапазоне температур 70–90 °С остается достаточно высоким, при этом лишь изменяется угол наклона реологической кривой при температурах 80–85 °С (образцы МКexp-10 и МКexp-10.1). Кроме того, увеличение количества парафина до 35% (по массе) в составе (образец МКexp-5) приводит к общему увеличению реологических параметров всей системы при неизменном характерном поведении динамической кривой.

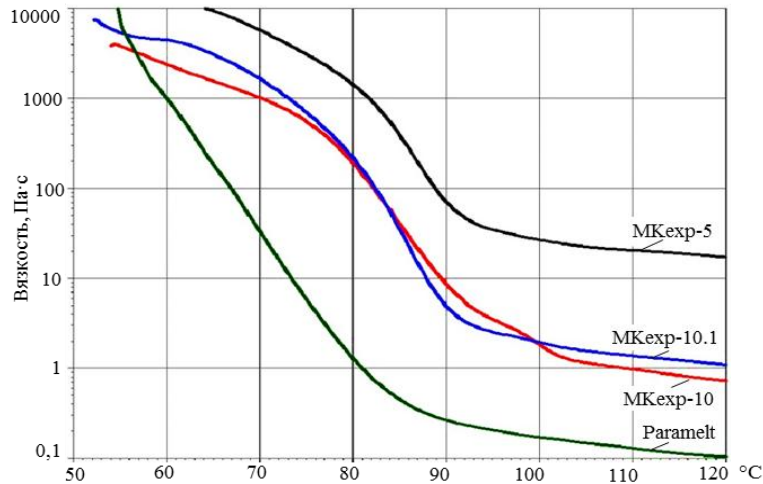


Рис. 4. Реологические кривые экспериментальных образцов модельных композиций (образцы марок МКexp-10, МКexp-10.1 и МКexp-5) в сравнении с импортным аналогом марки Paramelt

Снижение количества сэвилена в 2 раза привело к увеличению вязкости в области температур 70–75 °С (рис. 5). Из научно-технической литературы известно, что основным недостатком добавления сэвилена является его количество в рецептуре, которое необходимо четко регулировать. Кроме того, известно, что содержание сэвилена в МК в количестве 10–15% (по массе) приводит к увеличению прочности МК и падению показателей пенетрации. Высокое содержание этой добавки приводит также к увеличению вязкости, что плохо сказывается на скорости и полноте удаления модельного состава из полости формы. Вероятно, содержание сэвилена в количестве 2,5–3% (по массе) является критическим для рассматриваемого состава МК, с учетом наличия в данной рецептуре других компонентов, влияющих на прочность и твердость образца.

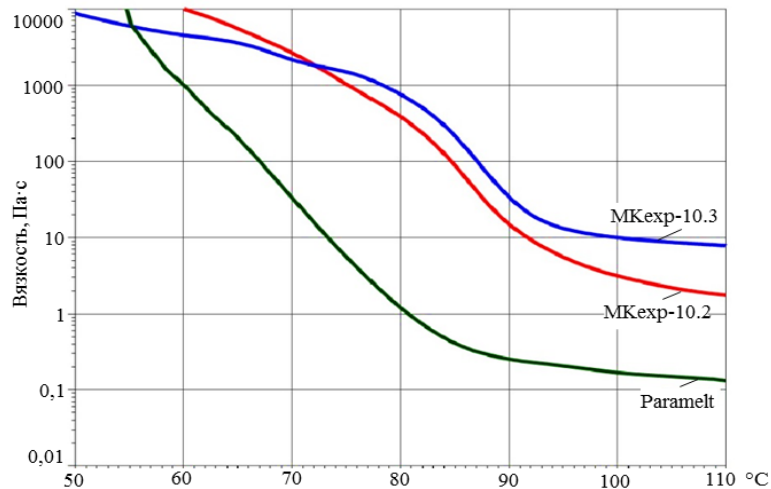


Рис. 5. Реологические кривые экспериментальных образцов модельных композиций (образцы марок МКexp-10.2 и МКexp-10.3) в сравнении с импортным аналогом марки Paramelt

Наличие в модельном составе полиэтиленового воска благотворно влияет на скорость затвердевания модели в пресс-форме, однако его количество также необходимо четко регулировать. Известно, что добавление полиэтиленового воска в состав МК способствует повышению вязкости модельной массы, что может положительно сказываться на дефектности моделей за счет уменьшения скорости заполнения полостей пресс-формы модельным составом и более полного удаления воздуха из полостей пресс-формы. В испытанных образцах модельных составов в рассматриваемой работе снижение содержания воска в 2 раза показало небольшое повышение вязкости всей композиции при температурах 20–72 °С и снижение вязкости при температурах >72 °С.

На основании полученных результатов, рассмотренных ранее, сделано предположение о количественном соотношении исходных компонентов исследуемых МК, а именно: соотношение смолы и парафина должно составлять приблизительно 2/1, соотношение полиэтиленового воска и сэвилена может колебаться в области 1/1, однако количество воска должно быть меньше для сглаживания реологической кривой в области температур 70–80 °С. Для подтверждения этих предположений приготовлены модельные составы с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 2. Исследование реологического поведения этих модельных составов показано на рис. 6.

Таблица 2

Содержание основных компонентов модельных композиций в экспериментальных составах по итогам исследования их реологического поведения

Компонент	Содержание компонентов, % (по массе), в композиции			
	экспериментальной			базовой МК-base-0
	МКexp-base-1	МКexp-base-2	МКexp-base-3	
Смола	45	45	45	40
Полиэтиленовый воск	7	5	3	10
Сэвилен	3	5	7	5
Парафин	45	45	45	45

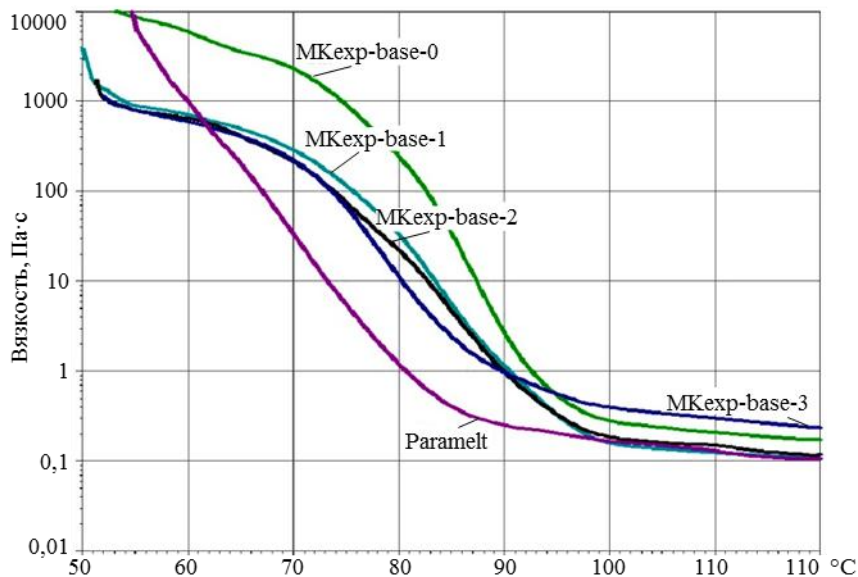


Рис. 6. Реологические кривые образцов модельного состава МКexp-base с различным соотношением «полиэтиленовый воск/сэвилен» в сравнении с импортным аналогом марки Paramelt

Все три экспериментальных исследованных образца МКexp-base имеют схожий вид реологических кривых, однако видна разница в поведении на определенных участках температурного диапазона, особенно в области температур 75–90 °С. При соотношении «полиэтиленовый воск/сэвилен» 2/1 и 1/1 температуры каплепадения образцов МКexp-base-1 и МКexp-base-2 совпадают с оригинальным составом сравнения МКexp-base-0 и соответствуют 97 °С. В интервале температур >95 °С вязкость образцов МКexp-base-1 и МКexp-base-2 совпадает с вязкостью импортного аналога марки Paramelt. Образец МКexp-base-3, в котором соотношение «полиэтиленовый воск/сэвилен» составляет 1/2, имеет температуру перехода в жидкое состояние 90 °С, приближаясь по свойствам к импортному аналогу марки Paramelt (87 °С). Несмотря на то что образец МКexp-base-3 имеет самую высокую вязкость из всех исследованных составов, необходимо отметить, что в области температур 75–90 °С образец МКexp-base-3 имеет самое низкое отличие в значениях (приблизительно 7 °С) от импортного аналога на кривой зависимости вязкости от температуры.

### Заключения

Проведенные исследования реологических характеристик МК показали, что для получения модельных составов с однородными свойствами введение твердых наполнителей должно осуществляться на стадии смешения основных компонентов. Поскольку данный факт имеет важное практическое значение и отражает эксплуатационные характеристики МК, необходимо дальнейшее изучение этого вопроса.

Установлено, что реологическое поведение МК зависит от марки вводимого поливинилового спирта. Исследования растворимости МК с различными марками ПВС в составе показали, что реологическое поведение модельных составов зависит от остаточного содержания ацетатных групп во вводимом поливинилово спирте.

Для рассмотренных модельных составов соотношение исходных (основных) компонентов исследуемых МК для требуемой технологичности составов в рабочем диапазоне температур формования отливки (60–80 °С) должно составлять для пары «смола/парафин» приблизительно 2/1, для пары «полиэтиленовый воск/сэвилен» приблизительно 1/1.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги // под науч. ред. Е.Н. Каблова. М.: ФГУП «ВИАМ», 2017. 472 с.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
6. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Григорьева К.Н. Исследования влияния природы модифицирующих добавок на реологические и термомеханические характеристики фотополимерной композиции на основе эпоксивинилэфирной смолы // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40.
7. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018.

- №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.
8. Антюфеева Н.В., Афанасьева Е.А., Гусева М.А., Хасков М.А. Исследование процесса совмещения эпоксидных олигомеров с полиарилатом // Механика композиционных материалов и конструкций. 2019. Т. 25. №1. С. 19–28.
  9. Бабин А.Н., Гусева М.А., Хасков М.А., Ткачук А.И. Исследование процесса совмещения эпоксидных олигомеров с термопластичными модификаторами // Механика композиционных материалов и конструкций. 2016. Т. 22. №4. С. 524–535.
  10. Гусева М.А., Асланян И.Р. Влияние наполнителей на реологические характеристики модельных композиций для литья по выплавляемым моделям // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-94-102.
  11. 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.
  12. Лощинин Ю.В., Шорстов С.Ю., Кузьмина И.Г. Исследование влияния технологических факторов на теплопроводность материалов керамических форм для литья // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-89-94.
  13. Асланян И.Р., Рассохина Л.И., Оспенникова О.Г. Определение количественных факторов, существенно влияющих на технологические характеристики модельных композиций // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №12 (72). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-3-13.
  14. 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.
  15. Оспенникова О.Г., Асланян И.Р. Направления развития технологии изготовления модельных композиций для лопаток и других деталей ГТД // Литейное производство. 2018. №3. С. 20–24.
  16. Вдовин Р.А., Смелов В.Г. Исследование усадки восковых моделей, полученных технологией быстрого прототипирования. Самара: Изд-во Самарск. ун-та, 2017. 43 с.
  17. 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. 2015. №3 (15). Ст. 07. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 20.11.2019).
  18. 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.