

УДК 676.085.4

Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, И. О. Лаптик
Белорусский государственный технологический университет

СНИЖЕНИЕ УСАДКИ И ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 И ZnO

Проведено модифицирование модельного состава ЗГВ-101 для точного литья металлических изделий по выплавляемым моделям наночастицами TiO_2 и ZnO . Разработана лабораторная технология введения в модельный состав наночастиц TiO_2 и ZnO производства ООО «Томские нанопорошки». Получены модельные составы с разными концентрациями наночастиц, мас. %: 0,005; 0,05; 0,1.

Разработка модельных составов с пониженной линейной усадкой является актуальной задачей, так как такие составы позволяют максимально приблизить размеры отливки к размерам готовой детали.

Установлено значительное снижение линейной усадки модельного состава наночастицами с 0,8% до 0,44% (0,005 мас. % TiO_2 и ZnO). Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101: наночастицы TiO_2 и ZnO , обладая энергетически активными поверхностями, взаимодействуют физически с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. Образованная физическая сетка снижает подвижность молекулярных структур композита, повышает устойчивость его в температурно-силовых полях.

Установлено практически значимое повышение теплостойкости состава ЗГВ-101: температура размягчения возрастала с 54 до 61°C (0,005 мас. % TiO_2) и до 63°C (0,005 мас. % ZnO). Температура каплепадения по Уббеллоде поднималась с 80 до 87°C (0,005 мас. % TiO_2) и до 86°C (0,005 мас. % ZnO).

Ключевые слова: модельный состав, точное литье, выплавляемые модели, наночастицы TiO_2 и ZnO , температура размягчения, температура каплепадения по Уббеллоде, линейная усадка.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава наночастицами TiO_2 и ZnO // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 50–54.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-6.

N. R. Prokopchuk, A. Yu. Klyuev, I. O. Laptik
Belarusian State Technological University

REDUCTION OF SHRINKAGE AND INCREASE OF HEAT RESISTANCE OF THE MODEL COMPOSITION BY TiO_2 AND ZnO NANOPARTICLES

The modification of the model composition of ZGV-101 for precision casting of metal products according to smelted models with TiO_2 and ZnO nanoparticles was carried out. A laboratory technology for the introduction of TiO_2 and ZnO nanoparticles into the model composition produced by Tomsk Nanopowders LLC has been developed. Model compositions with different concentrations of nanoparticles, wt. %: 0.005; 0.05; 0.1 were obtained.

The development of model compositions with reduced linear shrinkage is an urgent task, since such compositions make it possible to bring the dimensions of the casting as close as possible to the dimensions of the finished part.

A significant decrease in the linear shrinkage of the model composition by nanoparticles from 0.8% to 0.44% (0.005 wt. % TiO_2 and ZnO). A hypothesis has been proposed to explain the decrease in shrinkage and increase in heat resistance of the model composition of ZGV-101: TiO_2 and ZnO nanoparticles, possessing energetically active surfaces, interact physically with the carboxyl and hydroxyl groups of components that make up ZGV-101. The formed physical grid reduces the mobility of the molecular structures of the composite, increases its stability in temperature and force fields.

An almost significant increase in the heat resistance of the composition of ZGV-101 was found: the softening temperature increased from 54°C to 61°C (0.005 wt. % TiO_2) and up to 63°C (0.005 wt. % ZnO). The drop-off temperature of the Ubbellode rises from 80°C to 87°C (0.005 wt. % TiO_2) and up to 86°C (0.005 wt. % ZnO).

Keywords: model composition, precision casting, moldable models, TiO_2 and ZnO nanoparticles, softening temperature, Ubbellode drop-off temperature, linear shrinkage.

For citation: Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Reduction of shrinkage and increase of heat resistance of the model composition by TiO_2 and ZnO nanoparticles. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 50–54 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-6.

Введение. Возрастающие требования к металлургической и машиностроительной продукции стимулируют разработки новых высокоэффективных способов обработки металлов [1]. Метод литья по выплавляемым моделям благодаря преимуществу над другими способами изготовления отливок получил значительное распространение [2]. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой [3].

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС присутствуют достаточно эффективные модельные составы, производимые фирмами США, Германии, России, Республики Беларусь [4]. Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь), является ЗГВ-101 [5]. Он уступает зарубежным аналогам по усадке и теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. В работе [6] сформулированы основные требования к модельным составам отливок особо ответственного назначения: пониженная усадка, повышенная теплостойкость.

В работе [7] использовались в модельном составе фракции нано- и микрокерамических порошков в количестве от 2 до 74 мас. %, а также металлические порошки размером от 100 нм до 500 нм. Однако остаются неизвестными модельные составы с пониженной усадкой и повышенной теплостойкостью, содержащие сверхмалые количества нанодобавок. Недавно [8] нами установлено повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 наночастицами ультрадисперсного алмаза и алмазсодержащей шихты в сверхмалых количествах: 0,005–0,010 мас. %, что имеет практическое значение.

Основная часть. Целью исследования является создание модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям пониженной усадки и повышенной теплостойкости путем

связывания компонентов состава ЗГВ-101 дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наночастицами TiO_2 и ZnO , основываясь на их высокой некомпенсированной энергии поверхности [9].

Объектами исследования стали модульный состав (МС) ЗГВ-101, предназначенный для точного литья производства ОАО «Завод горного воска», а также нанопорошки оксида цинка и диоксида титана производства ООО «Томские нанопорошки», характеристика которых представлена в табл. 1.

Наночастицы в МС ЗГВ-101 вводились в количестве 0,005; 0,05; 0,1 мас. %.

Модельный состав предварительно нагревали на электрической плитке до температуры его плавления 110°C. Затем порциями добавляли расчетное количество наночастиц при непрерывном перемешивании расплава в течение 30 мин, что обеспечивало равномерное распределение наночастиц по всему объему композиции.

Линейную (технологическую) усадку определяли по изменению длины затвердевших образцов, изготовленных в виде брусков с сечением 4×10 мм и длиной 90 мм. Заливку модельных составов проводили без давления в формы из фторопласта при температуре 110°C. Измерение длины образцов выполняли через 24 ч после их затвердевания при 20°C электронным штангельциркулем марки F-5096PE3 (0–250 мм) с точностью до 0,001 мм. Погрешность оценки усадки не превышала 0,1%.

Линейную усадку МС определяли по формуле

$$У = (L_0 - L) / L_0 \cdot 100\%,$$

где $У$ – усадка, %; L_0 – размер отливки при температуре затвердевания; L – размер отливки после остывания до комнатной температуры.

В ходе выполнения испытаний по определению линейной усадки были получены результаты, представленные на рис. 1.

Таблица 1

Характеристики используемых наноматериалов

Характеристика	ZnO (ТУ 24.45.30-001-80071161-2020)	TiO ₂ (ТУ 1791-003-36280340-2008)
Химическое наименование	Порошок оксида цинка	Порошок оксида титана
Химическая формула	ZnO	TiO ₂
Фазовый состав	ZnO	Смесь фаз анатаз и рутил
Внешний вид и цвет	Однородный порошок без посторонних включений. Имеет широкое распределение частиц по размерам 40–90 нм. Цвет – белый	Индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам 80–11 нм. Цвет – белый
Насыпная плотность, г/см ³	0,1–0,25	0,5–2,0
Площадь удельной поверхности, м ² /г	12–20	12,5

На рис. 1 заметно существенное снижение усадки наномодифицированных составов: с 0,8 до 0,44% (при 0,005 мас. %); с 0,8 до 0,55% (при 0,05 мас. %); с 0,8 до 0,66% (при 0,1 мас. %). При этом значения усадки составов, содержащих TiO_2 и ZnO , практически одинаковы. Оптимальная концентрация 0,005 мас. %.

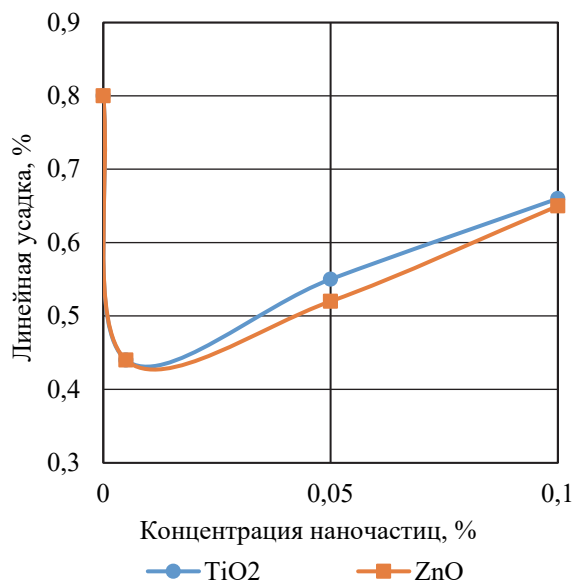


Рис. 1. Зависимость линейной усадки от концентрации наночастиц

Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки наночастицами состава ЗГВ-101: наночастицы, обладая энергетически активными поверхностями, физически взаимодействуют с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. При увеличении содержания наночастиц свыше 0,1 мас. % в композициях нарушается равномерность их распределения по объему (из-за частичной агрегации избыточных частиц), снижается их взаимодействие с функциональными группами компонентов ЗГВ-101.

Образование физических связей между наночастицами и полярными группами компонентов состава ЗГВ-101 подтверждается полным сохранением достигнутого снижения усадки при многократных циклах плавления – затвердевание.

Теплостойкость МС оценивали по температурам размягчения (T_p) и каплепадения по Уббеллоде ($T_{\text{вб}}$).

Температуру размягчения (T_p) наномодифицированных и контрольного (немодифицированного) образцов определяли по ГОСТ 23863–79 на аппарате типа ИКАР. За температуру размягчения T_p принимали среднее арифметическое из четырех показаний термометра для каждого образца. Расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не превышали 0,8°C.

Были получены результаты, представленные на рис. 2.

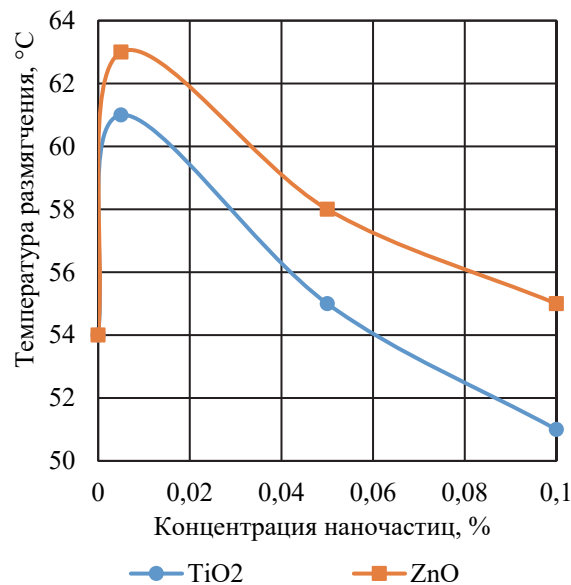


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

При малых концентрациях TiO_2 (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры размягчения (61°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры размягчения на 4°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наночастиц TiO_2 в ЗГВ-101 считается концентрация 0,005 мас. %

При малых концентрациях ZnO (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры размягчения (63°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры размягчения на 3°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наночастиц ZnO в ЗГВ-101 считается концентрация 0,005 мас. %

Из рис. 2 видно, что при концентрации 0,005 мас. % TiO_2 наблюдается резкий рост температуры T_p .

Повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при малых концентрациях наночастиц TiO_2 и ZnO имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 7°C.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения определяют по прибору Уббеллоде. Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием в дне. За температуру каплепадения

по Уббеллоде принимали среднее арифметическое трех показаний термометра для каждого образца.

Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде МС ЗГВ-101 от концентрации наночастиц представлена на рис. 3.

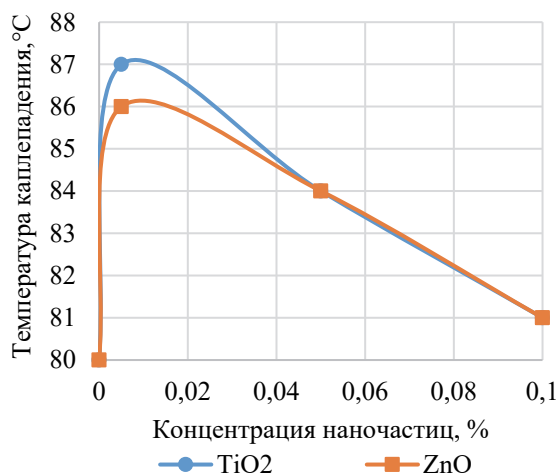


Рис. 3. Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц

Зависимости температуры размягчения (T_p) и температуры каплепадения по Уббеллоде ($T_{Уб}$) от концентрации наночастиц TiO_2 и ZnO по своему характеру схожи. В начале при малых концентрациях наночастиц TiO_2 (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры каплепадения по Уббеллоде (87°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры каплепадения по Уббеллоде на 3°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц TiO_2 в ЗГВ-101 является концентрация наноразмерных частиц 0,005 мас. %

Достигнутое повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц имеет практическое значение: температура размягчения и температура каплепадения по Уббеллоде возрастают на 6–7°C.

Высокая теплостойкость модельных составов особенно важна при производстве сверхточных деталей больших геометрических размеров во избежание потери формы модели, особенно при повышенных температурах воздуха в цеху, например, в жаркие летние дни.

Заключение. Линейная усадка МС ЗГВ-101 снижена на 45%, а его теплостойкость повышена на 7°C введением в него 0,005 мас. % наночастиц TiO_2 или ZnO . Высказана гипотеза о снижении усадки и повышении теплостойкости МС ЗГВ-101: наночастицы с полярными химическими группами на своей энергетически активной поверхности, взаимодействуя по карбоксильным и гидроксильным группам компонентов, входящих в состав модельного состава, образуют дополнительную физическую сетку, удерживающую компоненты в композиции и повышающие ее устойчивость в температурно-силовых полях.

При нагревании МС до температуры размягчения физические связи в основном разрушаются, а при его охлаждении они восстанавливаются, композиция затвердевает. Этот обратимый процесс можно осуществить несколько раз без потери достигнутых усадки и теплостойкости МС. Поэтому его использование возможно повторно для получения литых деталей, что повышает конкурентоспособность модифицированного состава ЗГВ-101.

Исследования выполнялись в рамках задания ГБ 21-171 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».

Список литературы

1. Шалыгин Л. М., Сизяков В. М. Научная школа металлургов Санкт-Петербургского горного института (к 300-летию Санкт-Петербурга и 230-летию первого в Петербурге высшего учебного заведения) // Цветные металлы. 2003. № 7. С. 4–13.
2. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 21222 / В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов. Оpubл. 2017.
3. Кончус Д. А., Сивенков А. В., Чиркова О. С. Влияние лазерной маркировки на свойства поверхности стали 08X18H10 // Металлообработка. 2018. № 4 (106). С. 21–27.
4. Болобов В. И., Кувшинкин С. Ю. Материаловедение: стали с особыми свойствами, цветные металлы, неметаллические материалы: учеб. пособие. СПб.: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014. 94 с.
5. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
6. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Нанопизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симпозиум, Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 г. СПб., 2021. С. 234–239.
7. Сызранцев В. В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 34–38.

8. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
9. Улучшение свойств покрытий по металлу nanoалмазными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 55–58.

References

1. Shalygin L. M., Sizyakov V. M. The Mining Institute's school of metallurgy (marking the 300th anniversary of Saint Petersburg and the 230th anniversary of the first institution of higher education launched in Petersburg). *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2003, no. 7, pp. 4–13 (In Russian).
2. Mulyarchik V. V., Danischevsky V. N., Konstantinov V. G. Model composition for precision casting and a method for its production. Patent BY 21222, 2006 (In Russian).
3. Konchus D. A., Sivenkov A.V., Chirkova O. S. Influence of laser marking on the properties of 08Kh18N10 steel surface. *Metalloobrabotka* [Metalworking], 2018, no. 4 (106), pp. 21–27 (In Russian).
4. Bolobov V. I., Kuvshinkin S. Yu. *Materialovedeniye: stali s osobymi svoystvami, tsvetnyye metally, nemetallicheskiye materialy* [Materials science: steels with special properties, non-ferrous metals, non-metallic materials]. St. Petersburg, Natsional'nyy mineral'no-syr'yevoy universitet "Gornyy", 2014. 94 p. (In Russian).
5. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya osnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
6. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Modification of Model Composition with Nanodiamond Particles for Precision Investment Casting. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of International Symposium]. St. Petersburg, 2021, pp. 234–239 (In Russian).
7. Syzrantsev V. V. Improving the properties of a polymer epoxy matrix with additives of aluminum and silicon nanoxides. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 34–38 (In Russian).
8. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Y., Laptik I. O. Improvement of mechanical properties of epoxy coatings on metal with nanoparticles of different nature. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 25–29 (In Russian).
9. Prokopchuk N. R., Globa N. I., Laptik I. O., Syrkov A. G. Improving the properties of coatings on metal with nanodiamond particles. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, no. 6, pp. 55–58 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@mail.com

Клюев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Ляптик Инна Олеговна – инженер кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: inna.laptik@yandex.ru

Information about the authors

Prokopchuk Nicolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@mail.com

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Laptik Inna Olegovna – engineer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: inna.laptik@yandex.ru

Поступила 13.12.2023