

готовкой поверхности металла перед нанесением на него защитного покрытия. Так, наночастицы притягивают молекулы ЭС к поверхности металла. Поэтому наномодификация покрытий одновременно улучшает их адгезию к металлу, препятствуя развитию подпленочной коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бормотов А. Н. Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 1. – 115 с.
2. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25–29.
3. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск: БГТУ, 2020. – 412 с.

УДК 676.085.4

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси;  
А. Ю. Клюев, проф., д-р техн. наук; И. О. Лаптик, инж.  
(БГТУ, г. Минск)

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ЗГВ-101 НАНОЧАСТИЦАМИ $TiO_2$ И $ZnO$

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой.

Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь), является ЗГВ-101 [1]. Он уступает зарубежным аналогам по теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. Недавно [2] нами установлено повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 наночастицами ультрадисперсного алмаза и алмазсодержащей шихты в сверхмалых количествах: 0,005–0,010 масс. %.

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.

Объектами исследования стали МС ЗГВ- 101, предназначенный для точного литья производства ОАО «Завод горного воска», а также нанопорошки оксида цинка и диоксида титана производства ООО «Томские нанопорошки». 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.

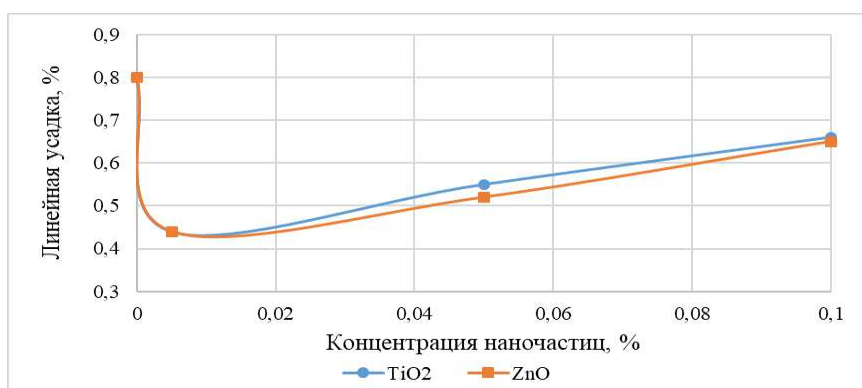
Линейную (технологическую) усадку определяли по изменению длины затвердевших образцов, изготовленных в виде брусков с сечением 4×10 мм и длиной 90 мм. Заливку модельных составов проводили без давления в формы из фторопласта при температуре 110°C. Измерение длины образцов проводили через 24 ч после их 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 рисунке 1.



**Рисунок 1 – Зависимость линейной усадки от концентрации наночастиц**

Из рисунка 1 наблюдается существенное снижение усадки наномодифицированных составов: с 0,8 до 0,44% (при 0,005 масс. %); с 0,8 до 0,55% (при 0,05 масс. %); с 0,8 до 0,66% (при 0,1 масс. %). При этом значения усадки составов, содержащих TiO<sub>2</sub> и ZnO, практи-

чески одинаковы.

Оптимальная концентрация 0,005 масс. %. 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 % масс. 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 плавление-затвердевание.

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

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 °С (рисунок 2).

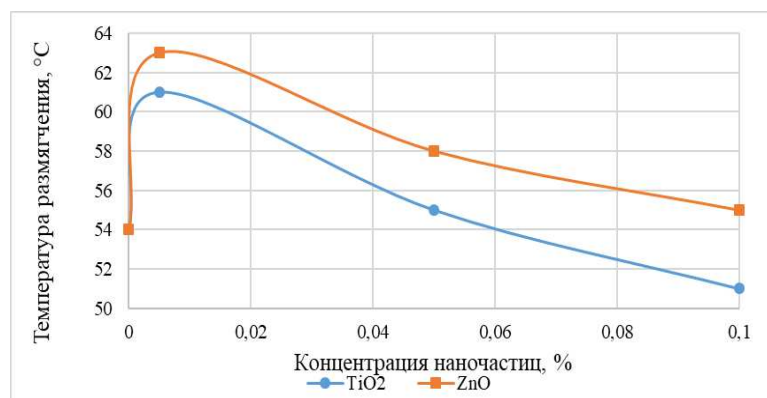


Рисунок 2 – Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

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

При малых концентрациях  $ZnO$  (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температуры размягчения (63°С). Затем при 0,05 % масс.

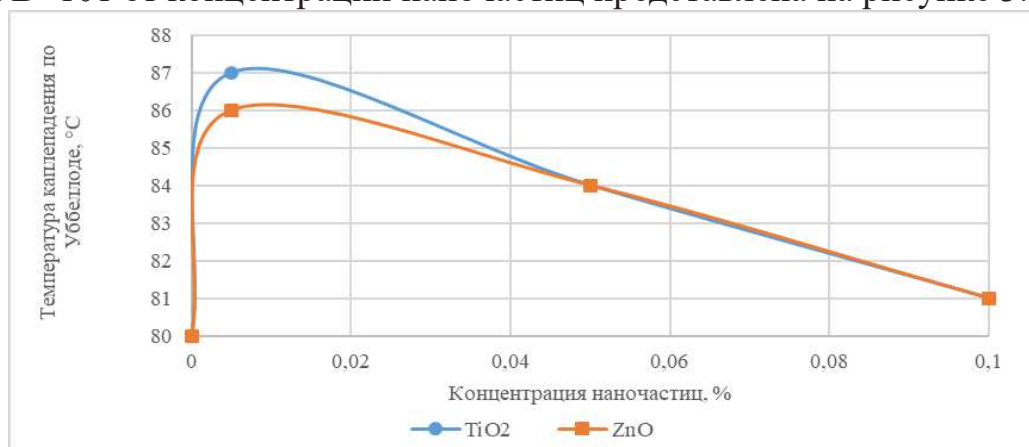
этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1% масс. наблюдается снижение температуры размягчения на 3 °С. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц ZnO в ЗГВ-101 является концентрация 0,005 % масс.

Из рисунка 2 видно, что при концентрации 0,005 % масс. TiO<sub>2</sub> наблюдается резкий рост температуры T<sub>p</sub>.

Повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при малых концентрациях наноалмазных частиц TiO<sub>2</sub> и ZnO имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 7°С.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения определяют в приборе 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 рисунке 3.



**Рисунок 3 – Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц**

Зависимости температуры размягчения (T<sub>p</sub>) и температуры каплепадения по Уббеллоде (T<sub>УБ</sub>) от концентрации наночастиц TiO<sub>2</sub> и ZnO по своему характеру схожи. В начале при малых концентрациях наночастиц TiO<sub>2</sub> (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температуры каплепадения по Уббеллоде (87°С). Затем при 0,05 % масс. этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 % масс. наблюдается снижение температуры каплепадения по Уббеллоде на 3°С. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц TiO<sub>2</sub> в ЗГВ-101 является концентрация наноразмерных частиц 0,005 % масс.

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 7–6°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.

Линейная усадка МС ЗГВ-101 снижена на 45%, а его теплостойкость повышена на 7°C введением в него 0,005 % масс. наночастиц TiO<sub>2</sub> 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.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск: БГТУ, 2020. – 412 с.
2. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25–29.
3. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Нанопизика и наноматериалы: сб. науч. тр. междунар. Симпозиума. – СПб., 2021. – С. 234–239.