

УДК 669.018.45

**О. И. Шинский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая,  
А. В. Нейма, Е. В. Михнян**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## **КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПЕНОПОЛИСТИРОЛОВЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИ СПОСОБЕ ЛИТЬЯ В ОБОЛОЧКОВЫЕ ФОРМЫ**

*Определены кинетические параметры процесса растворения пенополистироловых моделей и удаления продуктов деструкции для группы растворителей в зависимости от типа и объема используемого пенополистирола при получении сложнопрофильных отливок в керамические формы. Подобраны наиболее технологически и экологически эффективные растворители.*

**Ключевые слова:** *растворяемая модель, кинетические параметры, растворитель, экструдированный пенополистирол, жаропрочный сплав.*

*Визначено кінетичні параметри процесу розчинення пінополістиролових моделей і видалення продуктів деструкції для групи розчинників в залежності від типу і об'єму використовуваного пінополістиролу при отриманні складнопрофільних виливків в керамічні форми. Підібрано найбільш технологічно і екологічно ефективні розчинники.*

**Ключові слова:** *модель, що розчиняється, кінетичні параметри, розчинник, екструдований пінополістирол, жароміцний сплав.*

*In this work was identified kinetic parameters of the process of dissolving and removing patterns of degradation products the polystyrene in the group of solvents depending on the type and amount of polystyrene used in the preparation of hard-profile a ceramic casting mold. Also was chosen the most technologically and environmentally effective solvents.*

**Key words:** *dissolve model, kinetic parameters, solvent, extruded polystyrene, superalloy.*

Технологическими приемами, которые позволяют получать сложнопрофильные детали газотурбинных двигателей (ГТД), отвечающие повышенным эксплуатационным характеристикам (длительная прочность, фазоструктурная стабильность), являются методы направленной кристаллизации (НК) для поли- и монокристаллических отливок. Как на отечественных, так и зарубежных предприятиях газотурбостроения для получения этих изделий используется способ литья в оболочковые керамические формы по выплавляемым моделям (ЛВМ). Наряду с имеющимися преимуществами (повышение точности геометрии отливок, улучше-

ние чистоты поверхности отливок до соответствия 4-6-му классам), способ ЛВМ имеет свои недостатки – низкую теплостойкость, а также повышенные объемную и линейную усадки модельных масс, значительную трудоемкость технологического процесса. Наиболее весомо это проявляется с повышением массы и габаритов (до 80 см) изделий, что ограничивает номенклатуру получаемых точных литых заготовок [1-3].

Известно, что для высоконагруженных деталей, в частности рабочих и сопловых лопаток ГТД, используются жаропрочные сплавы 3-4-х поколений с низким (меньше 0,1 %) содержанием углерода или безуглеродистые, табл. 1.

Как показал анализ научно-патентной литературы, перспективным способом получения прецизионных отливок из многокомпонентных сплавов на никелевой, кобальтовой, железной и титановой основах может стать применение в оболочковых формах из традиционных керамических огнеупоров моделей из вспенивающихся полимеров (полистирола, полиэтилена, полиуретана). Так, в мировой практике литья уже несколько десятилетий широко используют способ изготовления отливок по газифицируемым пенополистироловым (ППС) моделям.

Обладая несомненными преимуществами (сокращение числа технологических операций, уменьшение затрат на оборудование и материалы, снижение отходов производства), способ литья по газифицируемым моделям имеет и свои существенные недостатки, которые приведены авторами этой статьи в работе [4].

Комплекс сложных факторов термо- и газодинамического характера, определяющих процессы, происходящие в системе «форма-модель-металл», и отвечающих за качество отливок, не всегда поддается четкой количественной и качественной оценкам. В результате этого могут быть нарушения конфигурации деталей, нежелательные структурно-фазовые изменения и снижение прочностных характеристик. Кроме того, следует учитывать, что при использовании сплавов со строго контролируемым содержанием углерода (меньше 0,1 %) в результате процесса деструкции ППС модели может наблюдаться насыщение всего объема отливки углеродосодержащими фракциями, что приведет к нарушению химического состава сплава и, соответственно, снижению эксплуатационных характеристик детали.

Как показали проведенные ранее исследования [5-7], устранение указанных выше недостатков при гарантии прецизионности состава по всему объему отливки, снижение газонасыщенности и дефектности поверхности, повышение размерной точности деталей и чистоты поверхности можно достичь при применении литья в оболочковые формы с использованием растворяемых или выжигаемых моделей из вспененного полистирола.

*Целью данной работы* является оптимизация процесса изготовления форм по растворяемым моделям из ППС при получении НК лопаток ГТД из разработанного во ФТИМС НАНУ нового сплава ЧС 104 (Ta+Re) [8] с высоким содержанием активных тугоплавких элементов и повышенной температурой плавления, что требует повышения химической и термической стойкости керамической оболочки формы.

Важно отметить, что при проведении процесса НК оболочка формы значительно более длительное время (до 40 мин в сравнении с 10-15 при равноосной кристаллизации) контактирует с перегретым расплавом (табл. 2), что может провоцировать интенсивное «разъедание» внутренних слоев на границе с кристаллизующейся отливкой, способствуя насыщению контактной зоны токсичными примесями, газами и неметаллическими включениями.

Для повышения химической и термической стойкости оболочковых форм авторы предложили применять разработанные модифицированные огнеупоры с улучшенными эксплуатационными характеристиками [9].

В перечень представленных исследований вошли эксперименты как по подбору типа растворителя, так и определению параметров кинетики растворения для разных растворителей (объемная скорость  $V_{об}$ , расходный коэффициент  $K_{расх}$ ) в зависимости от типа ППС с учетом объема модели.

Таблица 1. Современные сплавы для направленной кристаллизации и монокристаллического литья [1]

Сплав	Массовая доля элементов, %												Микро- легиру- ющие элементы	
	C	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Nb	Hf	Re	Ta	B		Zr
ЖС32 (РФ, ВИАМ)	0,15	5,0	9,3	2,0-10,0	0,5-5,0	-	4,5-8,0	1,5-5,0	-	4,0	4,0	0,01-0,30	-	-
ЖС36 (РФ, ВИАМ)	-	4,0	5,5	10,0-13,0	1,0-4,0	0,7-1,5	5,0-6,2	1,0	-	1,0-2,6	-	-	-	-
ЧС88-ВИ (РФ, Украина)	0,09	15,6	10,7	5,3	1,9	4,6	3,0	-	0,2	-	-	0,005	-	Fe-0,5
ЧС104-ВИ (РФ, Украина)	0,10	20,0	10,2	4,5	0,45	3,5	2,5	0,3	-	-	-	-	-	-
СМ186LC (Англия)	0,07	6,0	9,0	8,0	0,5	0,7	5,7	-	1,4	3,0	3,0	0,015	0,05	-
PWA1426 (США)	0,10	6,5	10,0	6,5	1,7	-	6,0	-	1,5	3,0	4,0	0,015	0,05	-
Repe №5 (Франция)	0,05	7,0	7,5	5,0	1,5	-	6,2	-	0,15	3,0	6,6	0,004	-	Y-001
PWA1484 (США)	-	5,0	10,0	6,0	2,0	-	5,6	-	-	3,0	8,7	-	-	-
EMP-102 (США)	0,03	2,0	16,5	6,0	2,0	-	5,55	-	0,15	5,95	8,25	-	-	Ru-3,0

**Таблица 2. Основные параметры технологического процесса направленной кристаллизацией для сплава ЧС 104 + (Ta + Re)**

Тип установки	Температура, °С		Начальная скорость движения формы из нагревателя, мм/мин	Градиент температуры на фронте затвердевания, К/см	Время кристаллизации, мин
	формы	металла			
УВНК-8П	1450-1500	1550-1570	5-10	35-50	30
	1450-1500	1550-1570	2-3	25-30	40

Следует отметить, что на предыдущих этапах работы для лопаток ГТД с равноосной структурой из сплавов серийных марок ЧС 70, ЧС 88 (табл. 1) авторами получены положительные результаты при опробовании процесса изготовления форм на основе корунда с растворимыми ППС моделями, в том числе определены термовременные параметры кинетики растворения модели толуолом, ацетоном, № 646, 647 [10]. По комплексу показателей (скорость растворения, расходный коэффициент, возможность повторного применения, экономичность) наиболее приемлемым оказался растворитель № 646, однако по уровню ПДК (табл. 3) он достаточно токсичен. В работах [5, 6] было опробовано применение таких растворителей, как декалин и тетралин, которые, являясь эффективными растворителями ППС, по уровню ПДК и летучести (табл. 3) значительно более токсичны. Ранее в ФТИМС НАНУ были получены перспективные научно-практические результаты по растворению отходов ППС в живичном скипидаре с последующим их применением для получения новых высокоэффективных связующих для формовочных и стержневых смесей [11].

**Таблица 3. Сравнительная характеристика ряда растворителей [11]**

Наименование и химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура вспышки, °С	Температура кипения, °С	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Летучесть по этиловому эфиру, %
Ацетон CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58,08	0,79	-18	56,1	200	2,1
Декалин C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138,25	0,87	-40	185,5	100	175
Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	46	0,79	13	78,4	1000	8,3
Скипидар живичный C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0,85-0,86	34	160	300	–
Тетралин C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132,21	0,97	71,1	207,6	100	190
Уайт-спирит	–	0,77	33-36	147-200	300	40-60
№ 646 (основа толуол)	–	0,87	6	59	150	8-15

Исходя из вышеуказанных литературных данных и с учетом характеристик табл. 3, для проведения экспериментов были выбраны такие растворители, как живичный скипидар (ГОСТ 1571-82), технический скипидар (ТУ 13-0279856-74-87) и № 646 (ТУ У 24.3-00904996-004-2004).

В работе [4] авторами были получены результаты для пенополистирола плотностью  $25 \text{ кг/м}^3$ , которая для габаритов деталей, превышающих по длине 35-40 см, может не обеспечить достаточную прочность модели.

Исходя из этого, для разного типоразмера лопаток, особенно с развитой системой каналов охлаждения, при которой толщина внутренних перегородок составляет 0,2-0,3 мм, целесообразно использовать ППС повышенной плотности и прочности, так называемый экструдированный ППС марки Styrodur C (Германия), плотность которого у разных производителей варьируется от 25 до  $45 \text{ кг/м}^3$ . Сравнительные прочностные характеристики используемых в работе разных типов и марок ППС в зависимости от их плотности приведены в табл. 4.

**Таблица 4. Характеристики разных марок ППС**

Характеристики	Вид пенополистирола, марка					
	пенополистирол блочный			Styrodur C, экструдированный		
	ПСБ-15	ПСБ-25	ПСБ-35	2500 C	2800 C	4000 CS
Плотность, $\text{кг/м}^3$	до 15	от 15,1 до 25,0	от 25,1 до 35,1	25	30	35
Прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации, МПа	0,05	0,10	0,16	0,20	0,30	0,50

Для проведения исследований использовали образцы двух типов ППС: модели первого типа изготавливали двух размеров: объемом  $34$  и  $103 \text{ см}^3$  из пенополистирола марки ПСБ-25 (ГОСТ 15588-86) плотностью  $25 \text{ кг/м}^3$ ; второй тип образцов аналогичных размеров производили из значительно более прочного (табл. 4) экструдированного ППС (Styrodur C) марки 4000 CS плотностью  $35 \text{ кг/м}^3$ , имеющего однородную структуру из закрытых герметических ячеек, содержащих воздух. Этот тип ППС благодаря плотной структуре обеспечивает большую жесткость и пониженную шероховатость элементов модели, при этом является экологически чистым, так как при его производстве не используются фреоны.

Перед испытанием образцы измеряли не менее чем в трех точках с погрешностью не более  $0,1 \text{ мм}$ . Для взвешивания образцов с целью определения истинной плотности  $\rho$  ( $\text{кг/м}^3$ ) использовали лабораторные электронные весы 4-го класса модели ВЛ Э134 завода «Госметр», г. Санкт-Петербург. Оптимальный расходный коэффициент растворителя выбирали, исходя из результатов предыдущих опытов [4]:  $2/3$  объема растворителя к единице объема модели.

Полученные образцы растворяли в трех видах растворителей – техническом скипидаре, живичном скипидаре, № 646. Для каждого образца фиксировали время его полного растворения при весовом равенстве всех образцов и количественном постоянстве свежего растворителя при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Согласно разработанной авторами методике, в экспериментальную установку-контейнер (рис. 1) с прозрачной стенкой помещали образцы ППС различной плотности и объема таким образом, чтобы их плоскости плотно прилегали к стенкам емкости, что имитировало «замкнутость» модели в форме. Растворитель наливали на верхнюю поверхность образцов.

На прозрачную стенку установки нанесена градуированная сетка с ячейкой  $20 \times 20 \text{ мм}$ , с помощью которой определяли продвижение фронта растворения с

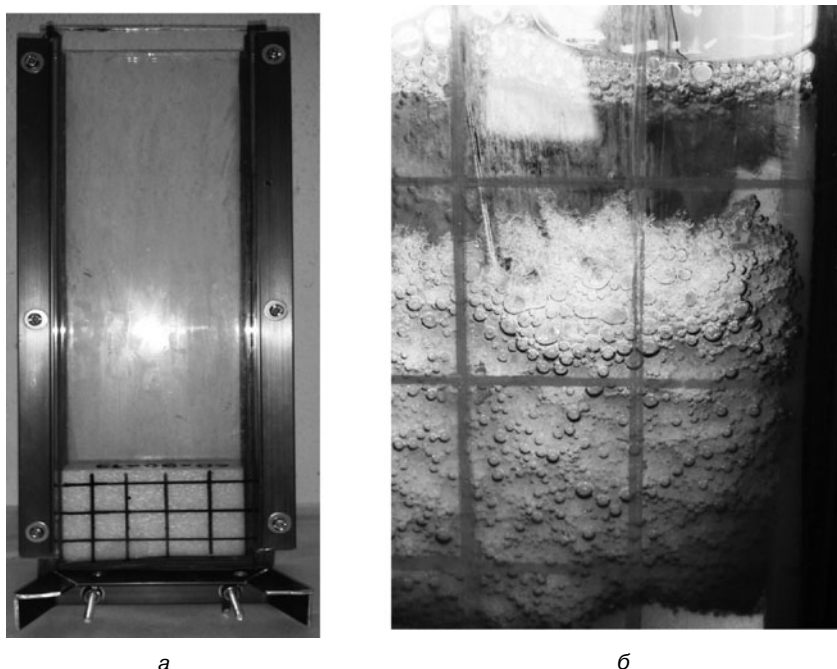


Рис. 1. Лабораторная установка для определения кинетики растворения: а – контейнер для растворения с образцом из ППС; б – процесс растворения экструдированного ППС – 20-я мин, х3

фиксацией на видеокамеру. Исследовали 5 серий по три образца, за результат испытания принимали среднеарифметическое значение объемной скорости растворения  $V_{об}$  (см<sup>3</sup>/мин).

В процессе анализа результатов экспериментов предполагали, что механизм растворения пенополистирола состоит в проникновении низкомолекулярной жидкости в пространство между макромолекулами полимера по принципу взаимодиффузии веществ [12]. При этом с момента контакта растворителя со стирольной основой полимера между макромолекулами начинают разрушаться связи и происходит их диффузия в объем растворителя. Макромолекулярные звенья (кластеры) полимера при этом отделяются друг от друга и в дальнейшем, не разрушаясь, перемещаются в фазу растворителя, не вступая с ним в химическое взаимодействие. Механизм такого взаимоперемешивания веществ подчиняется известным законам диффузии и может быть описан, в частности, двумя уравнениями Фика [13]. Согласно [13], зная количество растворителя, затраченное на растворение данного образца за время  $\tau$ , можно определить коэффициент диффузии  $D$  – основной диффузионный параметр, характеризующий интенсивность растворения. Однако, необходимо учитывать, что такая зависимость справедлива только для стационарных систем, когда изменение концентрации идет по линейному закону [14]. В реальных квазистационарных условиях концентрация, от которой зависит диффузия, является функцией множества параметров, которые делают невозможным получение точных решений уравнений Фика в реальных условиях, поэтому коэффициент диффузии, по возможности, определяют на основании экспериментальных данных.

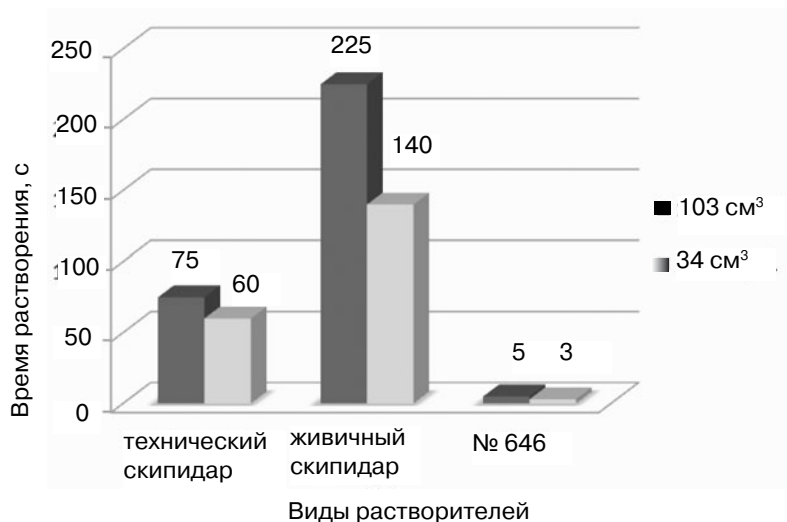
Особенности растворения блочного ППС состоят в том, что в начальной стадии растворения жидкость проникает в открытые поры и наблюдается некоторая степень разряжения в гранулах ППС, вызванная уменьшением его объема и постепенно увеличивающаяся до полного распада на отдельные ячейки: в некоторой степени происходит принудительное проникновение (всасывание) растворителя в объем гранул до полного их растворения. То есть диффундированный таким образом рас-

## Проблемы технологии литья

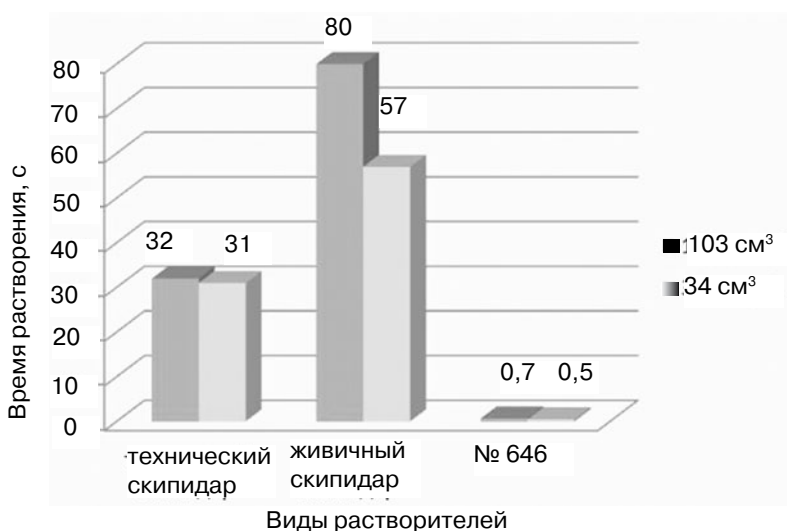
творитель интенсивно разрушает стирольные стенки ячеек и на последнем этапе растворения происходит «супербыстрый» распад пенополистирола.

Процесс растворения экструдированного ППС, отличающегося плотной микроструктурой и практически отсутствием макропор, что тормозит проникновение растворителя, имеет иной характер: постепенно уменьшается объем без распада на отдельные гранулы, приводит к увеличению длительности растворения по сравнению с блочным. Из изложенного следует, что строение образца из ППС, полученного различными способами, по-разному поддается проникающему действию растворителя.

Как показали проведенные в данной работе эксперименты для разных типов растворителей и видов ППС, в нашем случае не возможно определить линейную скорость растворения, так как фронт растворения по объему образца продвигается неравномерно и можно определить только объемную скорость растворения. Результаты исследований приведены на рис. 2, 3.

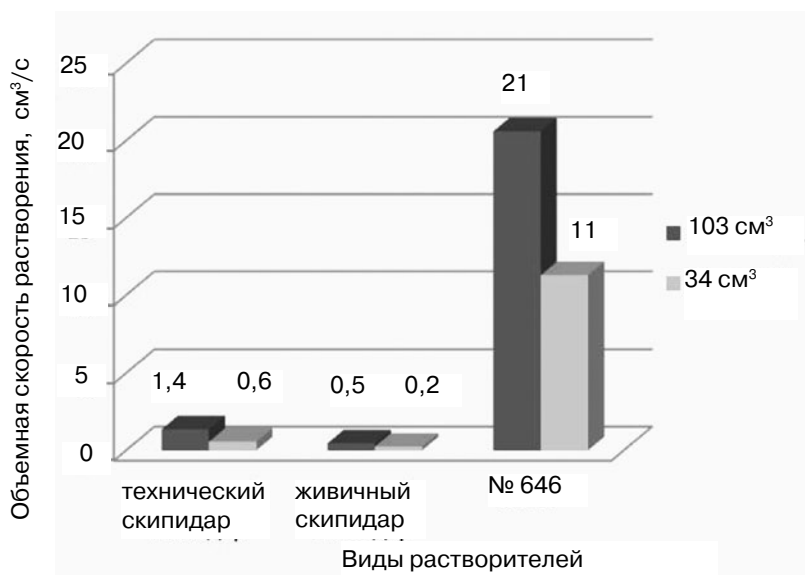


а

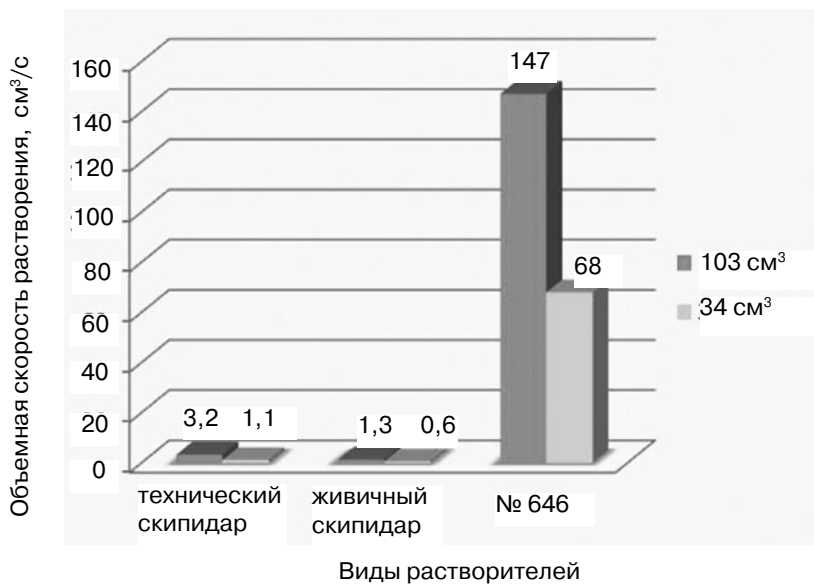


б

Рис. 2. Зависимость времени растворения ППС различных типов от видов растворителя: а – блочный ППС,  $\rho = 25 \text{ кг/м}^3$ ; б – экструдированный ППС,  $\rho = 35 \text{ кг/м}^3$



а



б

Рис. 3. Зависимость объемной скорости растворения ППС от видов растворителя: а – блочный ППС,  $\rho = 25 \text{ кг/м}^3$ ; б – экструдированный ППС,  $\rho = 35 \text{ кг/м}^3$

Анализ результатов, представленных на гистограммах (длительность растворения, объемная скорость) для разных типов ППС и видов растворителя, показывает, что для обоих типов ППС при мелкосерийном производстве возможно использование более экологичного живичного или технического скипидара, который характеризуется малой скоростью, но высоким ПДК, однако более экономически выгодным является применение последнего. Для крупносерийного, учитывая высокую скорость растворения, более экономичным будет применение растворителя № 646.

Проведенный комплекс исследований кинетики растворения ППС моделей позволил выявить наиболее оптимальные, с технологической (скорость растворения,



эффективность удаления) и экологической точки зрения, режимы растворения в различных типах растворителей. С целью последующей оптимизации процесса получения оболочковых форм по растворяемым моделям для отливок из высокотемпературных сплавов запланировано получение опытной партии отливок из новых разработанных сплавов с последующим контролем состояния контактной зоны металл-форма и показателей качества отливок в соответствии с техническими условиями на получение лопаток ГТД. Кроме этого предполагается проведение работ по изучению влияния подогрева растворителя и смешивания их разных видов на параметры кинетики растворения.



### Список литературы

1. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. – М.: МИСИС, 2001. – 632 с.
2. Репях С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2006. – 1056 с.
3. Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 384 с.
4. Шинский О. И., Максютя И. И., Нейма А. В. Особенности применения растворяемых пенополистироловых моделей для получения сложнопрофильных деталей ГТД // Металл и литье Украины. – 2013. – № 9. – С. 14-18.
5. Тупчиенко В. И. Разработка и внедрение новых направлений процесса литья по растворяемым пенополистироловым моделям: Дис. ... канд. техн. наук. – Краматорск, 1984. – 224 с.
6. Мандрик Е. А., Тупчиенко В. И., Апанасенко Е. А. Совершенствование метода точного литья по растворяемым пенополистироловым моделям // Прогрессивные методы получения отливок. – Нижний Новгород, 1983. – С. 33-35.
7. Петров В. В. Теоретические и технологические основы управления свойствами моделей и форм в литье по удаляемым моделям для получения качественных отливок: Дис. д-ра. техн. наук. – Комсомольск-на-Амуре, 2002. – 394 с.
8. Технологические особенности высокохромистого никелевого сплава, комплексно-легированного рением и танталом / И. И. Максютя, О. В. Клясс, Ю. Г. Квасницкая и др. // Современная электрометаллургия. – 2014. – № 1. – С. 41-48.
9. Пат. № 82603, Україна, МПК (2006) B22C 9/10 C04B 35/04 (2008.01), C04B 35/10. Суміш для виготовлення ливарних керамічних стрижнів / В. М. Сімановський, Ю. Г. Квасницька, О. Й. Шинський, І. І. Максютя, та ін. – Опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8.
10. Разработка нового технологического процесса получения оболочковых керамических форм по удаляемым моделям / В. М. Симановский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая, Ю. Ф. Аникин // Процессы литья. – 2006. – № 4. – С. 66-71.
11. Отчет по НИР №1.6.5.510. Испытание и определение оптимальных составов связующих на основе отходов вспененного полистирола и разработка технологических схем их получения и применения в литейном производстве. (научн. рук. Шинский О. И.). – Киев: ФТИМС НАНУ, 2004. – 65 с.
12. Тагер А. А. Биохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 543 с.
13. Вейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 269 с.
14. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. – 303 с.

Поступила 26.05.2014