

Определение температур превращений в модельных составах методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Приведены результаты исследований воскоподобных сплавов для точного литья методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: состав, температура, калориметрия, теплоустойчивость, плавление, кристаллизация

Свойства воскоподобных модельных составов, применяемых в литье по выплавляемым моделям, чувствительны к химическому составу и молекулярной структуре компонентов, используемых для их изготовления. При этом химический состав и молекулярная структура исходных компонентов модельного состава влияют на температуру его ликвидуса и солидуса, температуру каплепадения, стеклования, пенетрацию, тепло- и трещиностойчивость выплавляемых моделей, прочность и т. д.

К числу методов определения свойств модельных составов и их исходных компонентов относятся метод дифференциального термического анализа (ДТА) и метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В отличие от ДТА – метода определения температур фазовых превращений в веществе путем регистрации изменения во времени разности температур между исследуемым образцом (испытуемым веществом) и образцом-эталоном, не претерпевающим в данном интервале температур никаких превращений, при их одновременном нагреве или охлаждении, – в методе ДСК определение температур фазовых превращений осуществляется регистрацией изменения во времени разности потока тепла между исследуемым образцом (испытуемым веществом) и образцом-эталоном. Поэтому в методе ДСК экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры и по внешнему виду похожи на кривые ДТА, но, как и в методе ДТА, ограничиваемая кривой ДСК площадь пика прямо пропорциональна изменению энтальпии испытуемого вещества. Тем не менее, в отличие от ДТА метод ДСК позволяет определить не только теплоту кристаллизации, но и теплоемкость испытуемого вещества во всем интервале температур.

В настоящей работе для модельных составов методом ДСК определяли температуры их фазовых превращений, стеклования и теплоустойчивости. Параллельно с этим теплоустойчивость испытуемых модельных составов определяли методом, разработанным в НИИТАвтопроме [1].

Предельно допустимую температуру запрессовки пастообразного модельного состава в пресс-форму (t_n) определяли как максимальную температуру, при которой непрерывно охлаждающийся расплав модельного состава теряет способность стекать с торца

стеклянного цилиндра $\varnothing 4...5$ мм. Для определения температуры t_n (с точностью до $\pm 0,5$ °C) 150...200 г испытуемого модельного состава помещали в металлическую емкость, расплавляли его и, доведя до жидкого состояния (120...140 °C), охлаждали на воздухе при температуре 22...26 °C, непрерывно перемешивая погружной частью спиртового термометра модели ТТЖ-М исполнения № 1. В процессе перемешивания с периодичностью в 30...60 с погружную часть термометра извлекали из модельного состава и переводили в горизонтальное положение, наблюдая за изменением состояния модельного состава, оставшегося на погружной части термометра. В случае, когда модельный состав не стекал с нее, а оставался в виде тонкой пленки (рис. 1), фиксировали показание термометра, которое и являлось температурой t_n .

Для расшифровки и анализа кривых, полученных по методу ДСК, использовали идеализированные ДСК-кривые нагрева и охлаждения модельных составов, представленные на рис. 2.

Согласно рис. 2 кривая A-B-K-S соответствует нагреву испытуемого образца модельного состава,

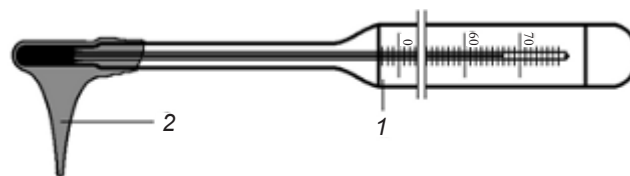


Рис. 1. Схема к определению температуры t_n : 1 – термометр спиртовой; 2 – модельный состав

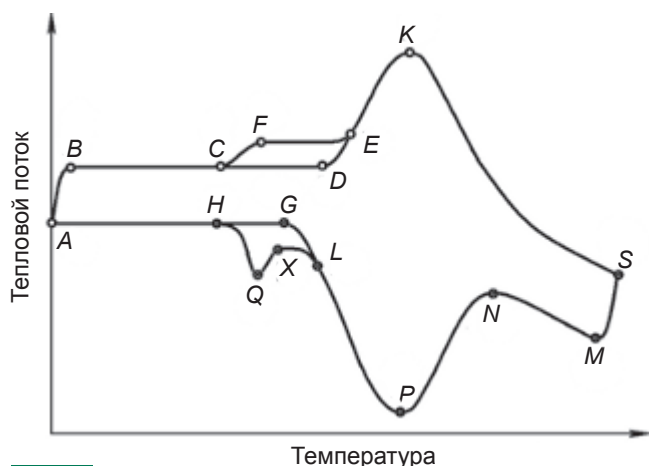


Рис. 2. Обобщенная идеализированная схема ДСК-кривых

кривая *S-M-P-A* – его охлаждению. В случае, когда модельный состав выполнен на основе кристаллических материалов (парафин, церезин, горный воск и т. п.), его нагрев описывается кривой *A-B-D-K-S*. Отклонение от горизонтального положения ДСК-кривой в начальный период нагрева образца (участок *A-B*) объясняется расхождением в теплоемкости испытуемого и эталонного вещества. В дальнейшем при температуре в точке *D* начинается процесс плавления модельного состава, который завершается при температуре в точке *K*. Появление пика *D-K-S* на кривой нагрева обусловлено поглощением теплоты во время плавления модельного состава. По окончании процесса плавления и при дальнейшем нагреве расплава модельного состава ДСК-кривая принимает горизонтальное или наклонное положение, которое сохраняется вплоть до температуры, соответствующей точке *S*.

При охлаждении испытуемого вещества от температуры *S* его температура (участок *S-M-N*) понижается. Достигнув температуры точки *N*, модельный состав начинает кристаллизоваться с выделением теплоты кристаллизации. В результате этого появляется ниспадающий участок кривой *N-P*. При температуре, соответствующей точке *P*, процесс кристаллизации модельного состава завершается, о чем свидетельствует появление участка *P-G*. При более низких температурах ДСК-кривая становится практически параллельной температурной оси схемы (участок *G-A*).

Если модельный состав выполнен на основе аморфных материалов (смола, канифоль и т. п.), на кривой его нагрева появляется участок *C-F-E*, а при охлаждении – участок *L-X-Q-H*. Эти участки ДСК-кривых соответствуют процессу стеклования аморфной составляющей модельного состава. При этом температура в точке *C* соответствует температуре теплоустойчивости модельного состава (t_T), а температура в точке *Q* – температуре стеклования (t_g).

Для любых модельных составов интервал *P-N* является температурным интервалом их кристаллизации; температура, соответствующая точке *N*, равна температуре ликвидуса модельного состава (t_L), а температура точки *P* – температуре солидуса модельного состава (t_s).

В настоящей работе исследовали модельные составы марок КС-111 (ТУ У 24.1-31183073-004:2005) и КС-107-Б (ТУ У 24.1-31183073-003-2002), используемые для изготовления выплавляемых моделей отливок особо ответственного назначения. Основой модельного состава КС-111 является нефтеполимерная смола, основа модельного состава КС-107-Б – горный воск. Исходя из основы модельного состава и в соответствии с классификацией работы [1], состав КС-111 относится к классу 41В1, а состав КС-107-Б – 26В2.

Исследования модельных составов методом ДСК проводили на дифференциально-сканирующем микрокалориметре марки ДСМ-2М в интервале температур от 5 до 120 °С. Скорость изменения температуры образцов во время проведения испытаний – 4 °С/мин. В качестве эталонного вещества использовали галлий. Масса образцов испытуемых модель-

ных составов, закладываемых в ячейку микрокалориметра, – 12...14 мг.

В результате проведения исследований получены ДСК-кривые, представленные на рис. 3-4.

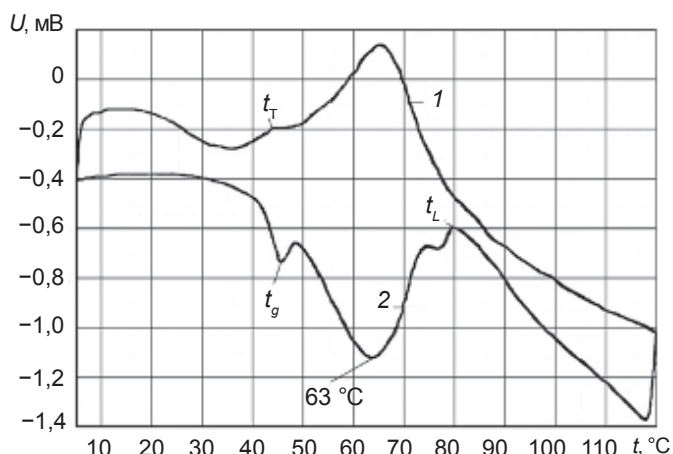


Рис. 3. ДСК-кривые нагрева (1) и охлаждения (2) модельного состава КС-111

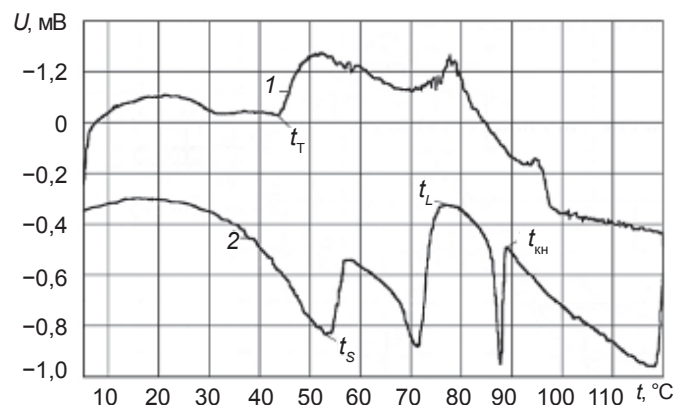


Рис. 4. ДСК-кривые нагрева (1) и охлаждения (2) модельного состава КС-107-Б

В соответствии с кривой 1 (рис. 3) нагрев образца модельного состава КС-111 до 43 °С не сопровождается фазовыми превращениями. При 44...47 °С аморфная составляющая модельного состава переходит из хрупкого в вязко-пластичное состояние. Испытания состава КС-111 на теплоустойчивость (по методу НИИТАвтопрома) показывают, что температура его теплоустойчивости – 44 °С (t_T), что практически соответствует температуре стеклования ($t_g = 44...47$ °С) его аморфной составляющей (см. t_g на кривой 2 рис. 3). При 65 °С расплавление модельного состава завершается.

Охлаждение расплава модельного состава КС-111 от 120 до 80 °С проходит без затвердевания какого-либо компонента модельного состава. При 80 °С в расплаве модельного состава появляются кристаллы одного из наиболее тугоплавких его компонентов. В связи с этим температура 80 °С является температурой ликвидуса модельного состава КС-111. При дальнейшем понижении температуры проходит процесс кристаллизации остальных кристаллических составляющих модельного состава. При 63 °С (температуре солидуса) процесс затвердевания модельного состава (см. кривую 2 на рис. 3) завершается, и при температуре t_g происходит стеклование его аморфной составляющей – нефтеполимерной смолы.

Определение температуры $t_{п}$ по описанной выше методике для модельного состава КС-111 дало величину 72 °С, что представляет максимальное значение температуры модельного состава КС-111, при которой его помещают в пресс-формы (65...72 °С) в литейных цехах для изготовления выплавляемых моделей отливок.

ДСК-кривые для модельного состава КС-107-Б представлены на рис. 4. Анализ хода ДСК-кривой нагрева образца модельного состава КС-107-Б (кривая 1) показывает, что при $t_{г} = 44$ °С, что соответствует температуре теплоустойчивости модельного состава, определенной по методике НИИТАвтопрома, появляется жидкая фаза. Расплавление воскоподобной части модельного состава завершается при температуре 77,5 °С, а расплавление растворимого наполнителя модельного состава – при 95 °С.

С охлаждением (см. кривую 2 на рис. 4) в расплаве модельного состава при температуре $t_{кн} = 88,5$ °С появляются кристаллы растворимого твердого наполнителя, а при температуре $t_{л} = 76$ °С начинается процесс затвердевания одного из его компонентов – горного воска. Завершается процесс кристаллизации модельного состава КС-107-Б затвердеванием его наиболее легкоплавкой составляющей – парафина ($t_{с} = 54$ °С). Используя описанную выше методику

для модельного состава КС-107-Б, получаем значение температуры $t_{п}$ 72 °С. В литейных цехах запресовку модельного состава КС-107-Б в пресс-формы проводят при 64...72 °С.

Проведенные исследования позволили установить, что у модельного состава КС-111 температура его теплоустойчивости, определяемая по методике НИИТАавтопрома, практически совпадает с температурой стеклования аморфного вещества – основы модельного состава. У состава КС-107-Б температура теплоустойчивости по той же методике совпадает с температурой плавления наиболее легкоплавкого компонента модельного состава. Температура запресовки модельных составов в пресс-формы при изготовлении выплавляемых моделей отливок находится в пределах от $t_{с}$ до $t_{п}$.

Характерно, что на ДСК-кривых охлаждения модельных составов «пики» соответствуют температуре кристаллизации чистых компонентов, входящих в модельные составы. Из этого следует, что в твердом состоянии испытуемые модельные составы представляют собой твердые растворы веществ, не образующих между собой химических соединений, а пастообразное состояние модельного состава при его запресовке в пресс-форму – механическую смесь его твердых и жидких компонентов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Репях С. И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям. – Днепропетровск: Лира, 2006 – 1056 с.

Анотація

Реп'ях С. І.

Визначення температур перетворень в модельних складах методом диференціальної скануючої калориметрії

Приведено результати досліджень воскоподібних сплавів для точного лиття методом диференціальної скануючої калориметрії.

Ключові слова

склад, температура, калориметрія, теплостійкість, плавлення, кристалізація

Summary

Repyakh S.

Determination of transformation temperatures in model compositions by technique of differential scanning calorimetry

Results of researches on wax-like alloys for exact casting by technique of differential scanning calorimetry are brought.

Keywords

composition, temperature, calorimetry, thermostability, melting, crystallization

Поступила 22.06.10