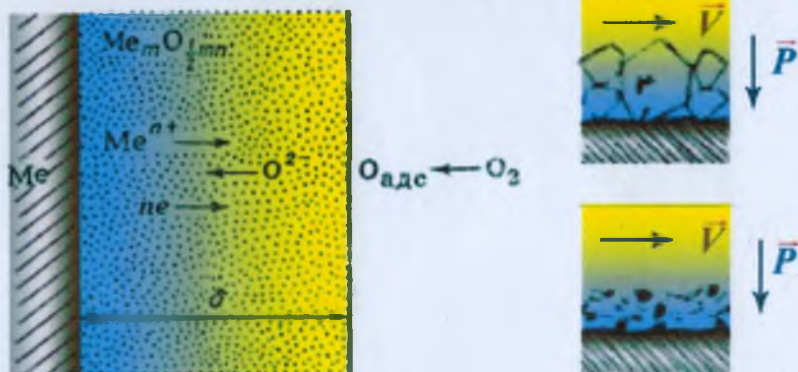


У.А.Зиямухамедова, М.У. Тураев, А.Х. Хабибуллаев,
Д.А.Джумабаев, Л.М. Тагирова

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ
И ГИДРОАБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИЕ
ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРОВ И МЕСТНЫХ МИНЕРАЛОВ**



Ташкент 2015

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

**У.А.Зиямухамедова, М.У. Тураев, А.Х. Хабибуллаев,
Д.А.Джумабаев, Л.М.Тагирова**

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ
И ГИДРОАБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИЕ
ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРОВ И МЕСТНЫХ МИНЕРАЛОВ**

Ташкент 2015

У.А.Зиямухамедова, М.У.Тураев, А.Х.Хабибуллаев, Д.А.Джумабаев, Л.М.Тагирова. Анतिकоррозионные и гидроабразивно–износостойкие гетеро–композитные материалы на основе полимеров и местных минералов. –Ташкент: ТашГТУ, 2015. –192 с.

Монография посвящена актуальным проблемам модернизации техники и технологии для повышения долговечности и работоспособности технологических машин защитой их от коррозии и износа посредством разработки и применением композиционных материалов. В ней рассмотрены физико–химические аспекты защиты металлоконструкции от коррозии и износа. Представлена обширная информация об основных видах коррозии металлов и о современных методах их защиты.

Изложены механизмы гидроабразивного и ударно–гидроабразивного изнашивания рабочих поверхностей технологических машин с энергетической позиции. Показана возможность получения эффективных гетерокомпозитных материалов и защитных покрытий на основе термореактивных полимерных связующих и местных минералов на примере промышленных марок Ангренских каолинов с применением нового активационно–гелиотехнологического метода. Отмечено, что для широкого использования в композиционных материалах среди местных минералов особое место занимает каолин, который имеет промышленный выпуск с различными марками, существенно отличающимися по гранулометрическому и химическому составам. Приведены методы управления коррозионно–механическим изнашиванием рабочих поверхностей машиностроительных материалов.

Монография может представлять интерес для широкого круга специалистов, занимающихся защитой металлоконструкций от коррозии и износа созданием новых композиционных материалов и рациональным использованием местных сырьевых и энергетических ресурсов. Также может быть использована в качестве учебного пособия по курсу «Материаловедение», «Основы трибологии» для студентов бакалавриатуры, и «Коррозия и коррозионностойкие покрытия» для студентов магистратуры.

Рекомендовано к изданию решением Совета Ташкентского государственного технического университета.

Рецензенты: д.т.н., профессор Махкамов К.Х.,
д.т.н., профессор Рискулов А.А.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с интенсивным развитием машиностроения, строительства и других отраслей промышленности, а так же модернизацией технологических процессов проблема коррозионно износной защиты металлоизделий и металлоконструкций становится наиболее актуальной

В этой связи можно отметить своевременность антикризисной программы Узбекистана на 2009-2012 годы, изложенной в произведении И.А.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» [1], в основу которой заложено: повышение конкурентоспособности предприятий за счет введения жесткого режима экономии, снижение производственных затрат и себестоимости продукции, сокращение энергоёмкости, внедрение инновационных и энергосберегающих технологий, освоение новых видов товаров, востребованных на мировом рынке.

В промышленно-производственном комплексе экономики республики широко используются технологическое и вспомогательное оборудование, эксплуатируемое при воздействии выраженных неблагоприятных факторов, таких как коррозионная среда, абразивные компоненты, перепад температур, ультрафиолетовое излучение. В ряде случаев эти неблагоприятные факторы действуют одновременно, приводя к сокращению эксплуатационного ресурса машин, механизмов, транспортных систем, подъемно-транспортного оборудования и специализированных металлоконструкций, резервуаров, ёмкостей и технологического оборудования по переработке и хранению сырьевых продуктов.

Для обеспечения сохранности отмеченных объектов и повышения их долговечности при эксплуатации номенклатура защитных покрытий и технологий их формирования непрерывно расширяется, что обеспечивает обоснованный выбор для специалистов в области машиностроения, нефтяной и газовой, горнодобывающей и химической промышленности, строительной индустрии.

Наибольший технический и экономический эффект в борьбе с коррозией достигается при изоляции металлов с помощью различных защитных покрытий – металлических, неорганических неметаллических, органических. Независимо от вида материала покрытия должны иметь

хорошую адгезию, быть беспористыми и стойкими в среде, в которой эксплуатируется изделие. Металлические покрытия подразделяются на катодные (более электроположительные, чем основной металл) и анодные (более электроотрицательные, при этом покрытие защищает основной металл электрохимически). Их наносят горячим способом, погружая изделие в ванну с расплавленным металлом, гальваническим (электроосаждение), термодиффузионным и механотермическим (плакирование) способами.

Неорганические неметаллические покрытия – силикатные, цементные, оксидные, фосфатные, хроматные и другие – применяют или самостоятельно, или в комбинации с лакокрасочными и другими покрытиями обычно в качестве подслоя. Их основное достоинство – повышенная термостойкость.

К органическим покрытиям относят все виды полимерных покрытий, включая лакокрасочные и наносимые способами экструзии расплавов и плакирования, а также разного рода футеровочные покрытия: обмазки, обкладки тонколистовым материалом, гуммирование резиной. Из органических защитных материалов все еще широко применяют защитные смазки – вязкие по консистенции вещества, изготавливаемые на основе продуктов переработки нефти, невысыхающих растительных масел, кремнийорганических и других олигомеров.

Практика показывает, что важнейшими аспектами эффективного применения защитных покрытий являются стоимость и доступность компонентов, их влияние на экологические параметры и безопасное применение в условиях действующего промышленного производства, а также энергетические затраты при изготовлении полуфабрикатов и формировании покрытий, особенно на основе местного сырья, в частности, местных минералов, имеющих промышленный выпуск. Такими минеральными наполнителями являются каолины марок АКФ-78, АКС-30, АКТ-10, выпускаемые предприятием ООО «Ангрен Каолин».

Следует отметить, что на сегодняшний день продукция ООО «Ангрен Каолин» уступает аналогичной продукции иностранного производства, что снижает ее конкурентоспособность на мировых рынках. В частности, одним из основных требований покупателя бумажного каолина, является уровень его белизны. Белизна узбекского бумажного каолина АКФ-78 составляет 76–78%, в то время как на рынке

спросом пользуется каолин, уровень белизны которого составляет не менее 87%, как, например, у каолинов украинского и российского производства.

Вместе с тем целенаправленное применение Ангренских каолинов производственных марок в качестве наполнителей для машиностроительных композиционных материалов открывает новые возможности повышения конкурентоспособности как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

1.1. Основные понятия по видам и процессам протекания коррозии

Коррозия – процесс разрушения металлов при химическом или электрохимическом воздействии внешней среды. Это самопроизвольный процесс, связанный с переходом системы металл–среда в более термодинамически не устойчивое состояние, поэтому его протекание можно контролировать по изменению поверхностной энергии Гиббса. Особенность коррозии – ее гетерогенный характер. Она вызывается воздействием на металлы жидких или газообразных продуктов и как любой гетерогенный процесс начинается с поверхности раздела фаз. Наиболее распространены и уязвимы в коррозионном отношении черные металлы, однако большое внимание приходится уделять защите цветных и даже редких металлов.

Коррозию классифицируют по разным признакам: механизму, условиям протекания, характеру коррозионных разрушений. По механизму происходящих процессов различают химическую и электрохимическую коррозию. Первый вид коррозии имеет место в не электролитах и сухих газах и подчиняется законам химической кинетики гетерогенных процессов. Она не сопровождается образованием электрического тока. Электрохимическая коррозия протекает в растворах электролитов и во влажных газах и характеризуется наличием двух параллельно идущих процессов – окисления и восстановления. Этот вид коррозии сопровождается направленным перемещением электронов в металле и ионов в электролите, т.е. возникновением электрического тока.

По условиям протекания процессов, которые весьма разнообразны, различают газовую, атмосферную, жидкостную, почвенную, биологическую коррозию. Наибольший вред приносит атмосферная коррозия. Она протекает под влиянием кислорода воздуха и влаги с растворенными в ней химическими веществами.

По характеру коррозионных разрушений коррозию подразделяют на равномерную и неравномерную. язвенную, точечную (питтинговую), подповерхностную, межкристаллитную (рис. 1.1). Первые два вида

разрушений относятся к общей, или сплошной коррозии, остальные – к местной. При одновременном воздействии среды и механических нагрузок возможно коррозионное растрескивание; в металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые, прорастая, нередко приводят к полному разрушению изделий.



Рис. 1.1. Виды коррозии (по типу разрушений):

***1 - равномерная; 2 - неравномерная; 3 - язвенная; 4 - точечная;
5 - подповерхностная; 6- межкристаллитная***

Химическая коррозия представляет собой типичный процесс окисления металла. Для ее протекания необходимы окислитель и соответствующие условия. Как и любая химическая реакция, этот вид коррозии носит временной характер. Окислителями (корродирующими агентами) могут быть сухие газы (O_2 , CO_2 , HCl , окислы азота и др.), перегретый водяной пар, жидкости, не являющиеся электролитами, а также расплавы органических и неорганических веществ, в том числе металлов. Наиболее часто химической коррозии подвергается металлургическое оборудование, сопла реактивных двигателей, детали газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания, оболочки ракет и космических кораблей, т.е. изделия, работающие при высоких температурах.

Из разновидностей химической коррозии обстоятельно изучена газовая коррозия. Механизм ее сводится к росту окисных пленок на поверхности металла. Выделяют ряд стадий, протекающих последовательно и параллельно (рис. 1.2) [2].

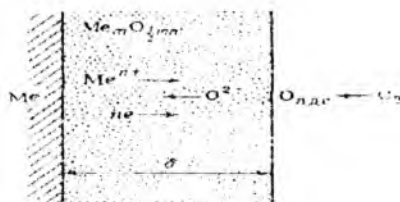


Рис. 1.2. Схема роста окисного слоя на металле при газовой коррозии.

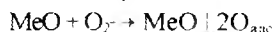
Например, в случае двухвалентного металла такими стадиями являются:

1) ионизация металла и переход его ионов и электронов из металлической фазы в окисел:

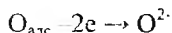


2) перемещение ионов Me^{2+} и электронов в слое окисла;

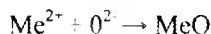
3) адсорбция кислорода на поверхности пассивного окисного слоя



4) ионизация адсорбированного кислорода и перемещение образующихся ионов в слое окисла:



5) рост окисного слоя



Скорость роста окисла лимитируется скоростью диффузии реагирующих компонентов в слое, причем процесс идет с авто-торможением. Последнее объясняется увеличением толщины диффузионного слоя и меньшей проницаемостью образующихся при окислении высших окислов по сравнению с низшими.

Если металл образует с окисляющим компонентом среды несколько устойчивых соединений, то получаются многослойные окисные пленки с размытой границей между слоями. Меньшая степень окисления, естественно, приходится на слои, непосредственно примыкающие к металлу. В целом, окисный слой можно рассматривать как комплекс слоев,

последовательно расположенных соединений металла и компонентов внешней среды.

Например:

для железа $\text{Fe} \quad | \quad \text{FeO} \quad | \quad \text{Fe}_3\text{O}_4 \quad | \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad | \quad \text{O}_2$

для марганца $\text{Mn} \quad | \quad \text{MnO} \quad | \quad \text{Mn}_3\text{O}_4 \quad | \quad \text{Mn}_2\text{O}_3 \quad | \quad \text{O}_2$

Различные металлы обладают разной стойкостью к химической коррозии; большое влияние оказывает и состав среды (рис.1.3).

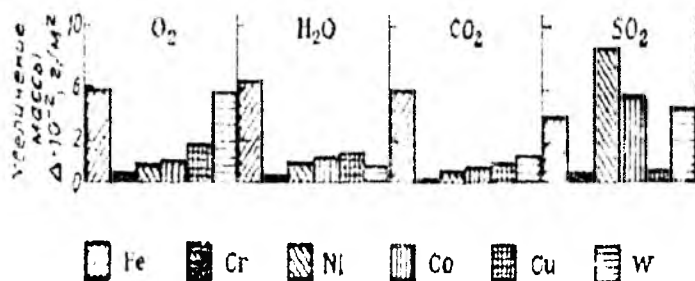


Рис. 1.3. Диаграмма газовой коррозии металлов при 700 °С за 24 ч [2]

Хром проявляет высокую стойкость ко многим средам, в том числе и окисляющим; напротив, химическая стойкость железа при высоких температурах (800 °С и более) низка. Константа скорости коррозии, как и любой реакции, определяется уравнением Аррениуса:

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (1.1)$$

где E —энергия активации (теплота) химической реакции.

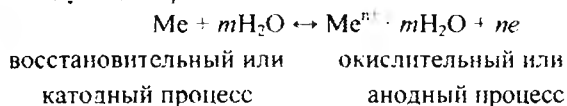
Продукты химической коррозии (окалина и другие соединения) обладают повышенной хрупкостью и склонны к растрескиванию вследствие возникающих внутренних (в основном термических) напряжений. В процессе разрушения металла при химической коррозии наблюдается также образование газовых пузырей в окисленном и граничащем с металлом слое.

Защита металлов от химической коррозии в основном заключается в их легировании добавками элементов, более стойких к окислению. Защита легированием основана [3] на образовании соединений: а) с малой дефектностью кристаллической решетки, обладающих низкими коэффициентами диффузии по отношению к корродирующему агенту; б) с кристаллической решеткой шпинелей (типа двойных окислов), обладающих повышенной химической стойкостью. Наиболее эффективными легирующими добавками, сообщающими железу жаростойкость, являются хром, титан, молибден, вольфрам, алюминий, тантал, ниобий. Благодаря их применению созданы коррозионностойкие стали для реактивной, ракетной, атомной и другой техники.

Эффективность лакокрасочных покрытий в борьбе с химической коррозией ограничена их низкой термостойкостью. При невысоких температурах (300–500 °С) они, однако, могут защищать металлы за счет теплоэкранирования или химического (восстановительного) действия. Так, если нагревать изделия из стали с полиамидным или полиакрилонитрильным покрытием, пигментированным алюминиевой пудрой, то сталь под пленкой остается блестящей, пока полностью не разрушится покрытие; непокрытый металл в этих условиях заметно окисляется.

Электрохимическая коррозия — наиболее распространенный вид разрушения металлов. Ее протекание подчиняется законам электрохимической кинетики и определяется скоростями электродных процессов — анодного и катодного.

При соприкосновении двух электропроводящих фаз — металла и электролита — между ними возникает разность потенциалов вследствие образования двойного электрического слоя как результат перехода заряженных частиц из одной фазы в другую (рис. 1.4). При этом происходят следующие процессы:



Способность посылать свои ионы в раствор у различных металлов не одинакова. Она определяется энергией гидратации металла, т. е. энергией, необходимой для разрыва связи между его ион-атомами и электронами

Растворению металла противодействуют силы осмотического давления его ионов в растворе, благодаря чему система переходит в равновесное состояние. Установившийся при достижении равновесия обратимый (равновесный) потенциал металла E , являющийся разностью электрических потенциалов металла φ_{Me} и раствора φ_r , может быть рассчитан по следующему уравнению:

$$E = \varphi_{Me} - \varphi_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1.2)$$

где E^0 – стандартный потенциал металла; R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура; n – заряд ионов металла; F – число Фарадея; a – активность ионов металла.

Это уравнение, известное под названием уравнения Нернста, при условии протекания процесса при 25 °С (298 К) имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a \quad (1.3)$$

Зависимость (1.3) в координатах $E = f(\lg a)$ прямолнейна и $\lg a = 2,303$ когда активность ионов металла в растворе равна единице, $E = E^0$.

Таким образом, стандартный потенциал E^0 представляет собой частный случай равновесного потенциала E .

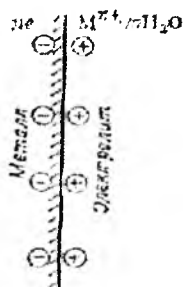


Рис. 1.4. Схема двойного электрического слоя при выходе ионов металла в раствор

Значения стандартных потенциалов металлов обычно определяют по отношению к стандартному потенциалу водородного электрода, который условно принимают равным нулю. Ниже в табл.1.1 приведены значения стандартных электродных потенциалов для некоторых наиболее распространенных металлов в водных растворах при 25 °С:

Таблица 1.1

Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов в водных растворах

Электрод	Mg/Mg ²⁺	Al/Al ³⁺	Zn/Zn ²⁺	Cr/Cr ³⁺	Fe/Fe ²⁺	Sn/Sn ²⁺
Потенциал, В	-2,37	-1,66	-0,76	0,74	-0,44	-0,14
Электрод	Pb/Pb ²⁺	¹ / ₂ H ² / H ⁺		Cu/Cu ²⁺	Ag/Ag ⁺	Au/Au ⁺
Потенциал, В	-0,13	0		+0,34	+0,80	+1,68

Представленный ряд напряжений позволяет судить о химическом и электрохимическом поведении металлов. Каждый из указанных металлов вытесняет из раствора ионы любого другого металла, стоящего в ряду справа от него. Например, цинк, погруженный в раствор CuSO₄, покрывается металлической медью, причем эквивалентное количество цинка переходит в раствор: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

При составлении гальванического элемента из двух металлов более электроотрицательный всегда служит анодом и при этом разрушается.

Равновесные электродные потенциалы дают представление лишь о химическом поведении металлов в растворах электролитов, содержащих катионы того же металла. Если металл погрузить в другой электролит и в процессе обмена электронами будут участвовать катионы других металлов, то потенциал, возникающий в этих условиях на межфазной границе, будет неравновесным. Именно с неравновесными потенциалами чаще всего приходится сталкиваться в условиях коррозионного разрушения металлов. Их значения (в В) нередко сильно отличаются от значений равновесных потенциалов (табл.1.2):

Таблица 1.2

**Значения равновесных потенциалов некоторых металлов при
разных кислотных растворах**

Металл	Mg	Al	Zn	Fe
Среда:				
3% - ный раствор NaCl	- 1,60	- 0,60	- 0,83	- 0,50
7% - ный раствор Na ₂ SO ₄	-1,36	-0,47	- 0,81	-0,50

Значения потенциалов существенно меняются при изменении pH среды, а также при замене воды как электролита на органическую среду. Так, в растворах органических кислот потенциал олова становится более электроотрицательным, чем потенциал железа. Это позволяет использовать олово в качестве протектора при защите черных металлов. Из сказанного следует, что при оценке коррозионного поведения металлов и при выборе средств противокоррозионной защиты важно учитывать характер контактирующей с металлом среды, ее влияние на формирование электродного потенциала.

Поляризация электродных процессов. Потенциалы электродов в процессе работы коррозионного элемента обычно не остаются постоянными: потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода – более положительным (рис. 1.5). Происходящее смещение потенциалов катода сказывается на силе тока элемента, так как сопротивление при этом практически не изменяется.

$$E_k = E_k^0 - \Delta E_k \quad (1.4)$$

$$E_a = E_a^0 - \Delta E_a \quad (1.5)$$

Процесс сближения потенциалов, а следовательно, и их разности, приводящей к уменьшению силы тока, называют поляризацией.

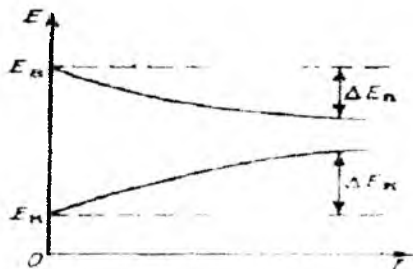


Рис. 1.5. Кривые поляризации анодного и катодного участков

Поляризация может быть вызвана разными причинами. Анодная поляризация, или замедление анодной реакции, происходит чаще всего в результате несоответствия скоростей анодной реакции и отвода электронов во внешней цепи или недостаточно быстрого отвода перешедших в раствор ионов металла. Первый вид поляризации называют перенапряжением ионизации металла, второй – концентрационной поляризацией. Поляризация анода может быть обусловлена также образованием пассивных пленок на поверхности металла.

Причина поляризации катода – несвоевременная ассимиляция перетекающих электронов (вследствие недостаточной скорости разрядки катионов – водородных и других) или низкая скорость поступления кислорода к катоду. Анодная реакция ионизации и катодная реакция ассимиляции электронов являются первичными процессами электрохимической коррозии металлов. Наряду с этими процессами возможно протекание вторичных процессов – взаимодействия первичных продуктов коррозии друг с другом, с электролитом, растворенными в нем газами и другими примесями. Их результатом может явиться образование нерастворимых продуктов коррозии, способных отлагаться на поверхности анодных или катодных участков и вызывать их экранирование и соответственно поляризацию. Например, железо в фосфорнокислых средах образует труднорастворимые фосфаты $Fe_3(PO_4)_2$, $FeHPO_4$, осаждающиеся на поверхности и предотвращающие дальнейшее растворение металла; при контакте свинца с серной кислотой и ее солями возникает нерастворимый осадок $PbSO_4$.

Вещества, устраняющие поляризацию электродных участков, носят название деполяризаторов. Катодными деполяризаторами служат ионы или молекулы электролита, способные присоединять электроны. Подавление анодной и катодной реакций – основной принцип борьбы с коррозионным разрушением металлов.

Характеристика коррозионных процессов. Существуют термодинамический и электрохимический подходы к оценке коррозионных процессов. С термодинамической точки зрения условием растворения металла является убыль изобарно-изотермического потенциала ΔG , т. е.

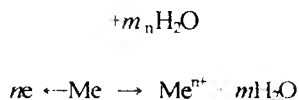
$$\Delta G = -nFE < 0 \quad (1.6)$$

где E – разность потенциалов или э.д.с. электрохимического элемента.

Это условие обычно выполняется при наличии электролита и деполяризатора, обратимый окислительно–восстановительный потенциал последнего положительнее обратимого потенциала металла.

Согласно электрохимической теории в основе коррозионного разрушения металлов лежат три процесса [4]:

1) Анодный, связанный с образованием гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции



2) Катодный процесс ассимиляции электронов деполяризаторами и ионами или молекулами раствора, способными к восстановлению на катодных участках по реакции $D + ne \rightarrow [D \cdot ne]$

3) Процесс перетекания электронов по металлу от анодных участков к катодным и перемещения катионов и анионов в растворе.

Таким образом, коррозия металла представляется как результат работы большого числа коррозионных гальванических элементов, возникающих на отдельных участках поверхности вследствие гетерогенности. Электрохимическая гетерогенность поверхности металлов, обуславливающая ее дифференциацию на анодные и катодные участки, может быть вызвана разными причинами: наличием примесей других элементов в виде макро– и микровключений, анизотропностью кристаллической решетки, присутствием окислов и других загрязнений, неравномерностью приложенных внешних нагрузок и т.д. На рис. 1.6 приведена принципиальная схема работы коррозионного элемента, состоящего из двух разнородных участков поверхности.

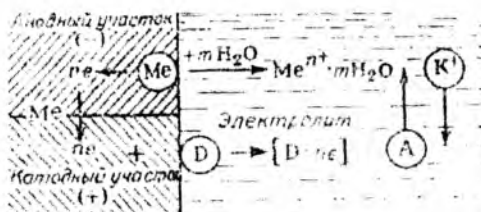
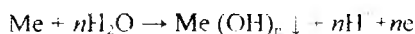


Рис.1.6. Схема работы коррозионного гальванического элемента

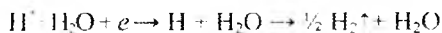
Закономерности электрохимического поведения металлов определяются их химической природой, составом электролита и внешними условиями протекания процесса. В зависимости от этого возможны, разные виды анодных и катодных реакций. Так, наряду с процессом ионизации анодное растворение металла может сопровождаться следующими реакциями:



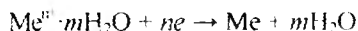
Первые две реакции характерны для многих металлов в нейтральных и щелочных средах, последняя свойственна металлам с резко отрицательным потенциалом.

Наиболее типичными катодными процессами являются:

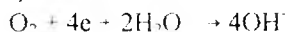
1) восстановление водорода из ионного состояния (водородная деполяризация)



2) восстановление металла из ионного состояния

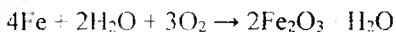


3) восстановление кислорода с образованием гидроксильного иона (кислородная деполяризация)



Первая реакция, свойственная коррозии с водородной деполяризацией, имеет место в кислых средах. Условия ее протекания — высокая активность водородных ионов и превышение потенциала их разряда E_K над потенциалом металла E_{Me} , т. е. $E_{Me} < E_K$. Значения E_K , при которых происходит выделение водорода на катоде, обычно меньше равновесного водородного потенциала E_{H_2} и тогда требуется приложение дополнительного напряжения для протекания электродного процесса. Эта разность потенциалов $\eta = E_{H_2} - E_K$ определяет значение водородного перенапряжения, которое является причиной поляризации в катодном процессе. Перенапряжение водорода зависит от природы металла и состояния его поверхности. Наиболее высокие значения η , достигающие 1В, имеют Pb, Hg, Bi.

Коррозия металлов в нейтральных, слабокислых средах и во влажном воздухе протекает с кислородной деполяризацией. Это наиболее распространенный вид коррозионных разрушений. Он осуществляется с участием кислорода воздуха, содержащегося в электролите или адсорбированного поверхностью металла. Протекание коррозии металла с кислородной деполяризацией возможно, если $E_{Me} < E_{O_2}$. Так как потенциал кислородного электрода всегда положителен (в зависимости от pH среды изменяется от +0,40 до +1,23 В [2]), то этому виду коррозии подвержена большая часть металлов. Высокие значения изобарно-изотермического потенциала ΔG , и соответственно, э.д.с. имеют, в частности, такие металлы, как Mg, Zn, Fe; не случайно они быстро корродируют во влажной атмосфере при наличии кислорода воздуха. Разрушение железа протекает по следующей суммарной реакции:



Анализ электрохимических процессов разрушения металлов показывает, что материальный эффект коррозии является результатом анодного процесса, интенсивность которого определяется силой протекающего между анодным и катодным участками поверхности коррозионного тока:

$$G = K/\tau, \quad (1.7)$$

где G — потеря массы металла; K — постоянная, зависящая от атомной массы металла A , его валентности n и числа Фарадея F , $K = A/nF$; t — время.

Важным показателем корризионных разрушений является корризионная плотность V_i , определяемая отношением корризионного тока I к площади корридирующей поверхности S_a металла

$$V_i = I/S_a \quad , \quad (1.8)$$

Последняя является важным показателем в оценке корризионных разрушений.

1.2. Основные факторы, влияющие на коррозию и способы защиты металлов от коррозии

Коррозия, как любой физико-химический процесс, подвержена влиянию многих факторов — и внешних, и внутренних. К ним относятся: природа металла, его структура, состояние поверхности, температура, давление, скорость движения и pH среды и др.

Металлы разных групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева ведут себя по-разному. Самыми неустойчивыми в корризионном отношении являются металлы главной подгруппы I и II группы — щелочные и щелочноземельные. Металлы побочной подгруппы I группы (Ag, Au) и VIII группы (Os, Ir, Pt) представляют противоположный полюс, это наиболее корризионностойкие металлы.

Металлы других групп занимают промежуточное положение между ними. Большинство из них, в том числе такие технически важные металлы, как Al, Cr, Re, Co, Ni, способны пассивироваться и тем самым оказывать заметное сопротивление воздействию различных сред. На рис. 1.7 показано поведение различных металлов в растворах в зависимости от их pH (от 0 до 14). Отчетливо выделяются 5 групп в отношении корризионной стойкости.

Тщательная обработка поверхности, например шлифование или полирование, повышает стойкость против коррозии, особенно в атмосферных условиях. Корризионная стойкость металлов, находящихся под нагрузкой, меньше, чем ненапряженных.

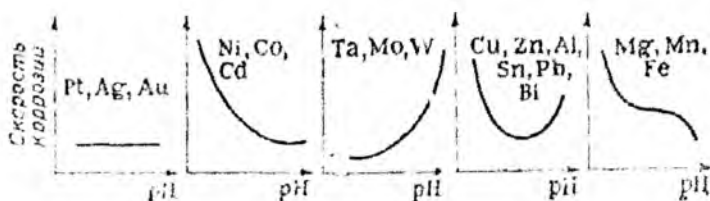


Рис. 1.7. Зависимость скорости коррозии от pH среды.

С повышением температуры сопротивление металлов коррозии, как правило, уменьшается, однако возможна и экстремальная зависимость (рис. 1.8, а), когда коррозия протекает с кислородной деполяризацией. Не однозначный характер имеет и зависимость скорости коррозии от интенсивности перемешивания раствора. В электролитах, исключающих образование пассивного состояния металла (например, в морской воде), скорость коррозии с повышением интенсивности движения воды возрастает. В случае пассивации металла после ускорения возможно торможение коррозионного процесса, однако при очень больших скоростях (обычно более 20 м/с) кривая коррозии снова идет вверх, наблюдается коррозионно-эрозионный износ (рис. 1.8, б).

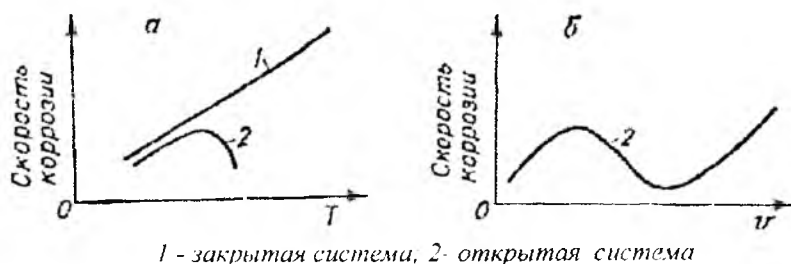


Рис. 1.8. Зависимость скорости коррозии стали от температуры (а) и скорости движения воды (б)

Атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид разрушения металлов. Примерно 80% металлических конструкций (строительные сооружения, машины, транспортные средства) эксплуатируются на открытом воздухе. Коррозия в атмосферных условиях

обусловливается воздействием влаги, адсорбирующейся из воздуха, и кислорода, беспрепятственно проникающего в адсорбционный слой. Электрическое сопротивление слоя влаги и, соответственно, скорость коррозионного процесса непосредственно связаны с его толщиной, которая является функцией влажности окружающего воздуха. Таким образом, скорость коррозии оказывается тем больше, чем выше влажность. Особенно быстро коррозия развивается при влажности атмосферного воздуха более 60% (рис. 1.9).

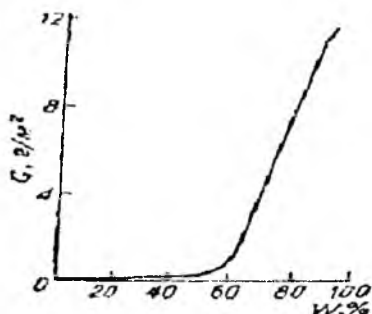


Рис. 1.9. Зависимость коррозии стали от влажности воздуха, содержащего 0,01 % SO_2 [2].

Коррозия усугубляется присутствием в воздухе примесей агрессивных газов и механических загрязнений. Если принять скорость коррозии в атмосфере сухого воздуха (континентальный климат) за единицу, то в атмосфере морского климата она равна 40–50, а в сильно загрязненной атмосфере промышленных районов достигает 100 [2].

Об относительном поведении различных металлов в атмосфере можно судить по следующим данным (табл. 1.3):

Таблица 1.3
Годовая скорость коррозии для некоторых металлов в атмосферных условиях

Металл	Pb	Al	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12	32	50	200

Уменьшая влажность контактирующего с металлом воздуха (осушая его) и применяя различные способы изоляции и пассивации поверхности, можно значительно уменьшить неблагоприятное воздействие атмосферы на металлы и уменьшить вред причиняемый коррозией.

Почвенная или подземная коррозия вызывается действием грунтовых вод и растворенных в них солей и газов, а также действием блуждающих токов. Она протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется доступом кислорода к металлу. В наибольшей степени почвенной коррозии подвержены металлические трубопроводы, кабельные сети, подземные хранилища, тубинги метро, сваи и другие конструкции, соприкасающиеся с почвой или грунтом. Способы борьбы с подземной коррозией сводятся к применению различных изолирующих покрытий и электрохимической защиты.

Морская коррозия аналогично почвенной протекает как электрохимический процесс с кислородной деполяризацией. Вода различных морских водоемов содержит от 1 до 3,8% легко диссоциирующих солей и поэтому обладает высокой электрической проводимостью. Морская вода, кроме того, хорошо аэрирована и содержит до 0,04 г/л кислорода. Это делает ее достаточно активной в коррозионном отношении. Разрушение металлов нередко усугубляется влиянием механического и биологического факторов (эрозия и кавитация, обрастание конструкций морскими растительными и животными организмами). Особенное усиление коррозии наблюдается вблизи ватерлинии. Это объясняется легким доступом кислорода к металлу и ухудшением условий для образования и сохранения защитных пленок из продуктов коррозии. На скорость коррозии в морской воде сильное влияние оказывает окалина: создавая катодные участки, она может в десятки раз увеличивать обычную для морских условий скорость коррозии.

Основным средством защиты конструкций в морской воде, а также от воздействия брызг и морского тумана является применение лакокрасочных покрытий. Не случайно при окраске строящихся судов потребляется свыше 4,5 кг лакокрасочных материалов на 1 т грузоподъемности. В морской воде также эффективно используется протекторная защита.

Коррозия в сильно агрессивных средах – растворах неорганических и органических кислот, солей, щелочей, атмосфере влажных агрессивных газов и паров (окислы азота и серы, галогены, галогенводороды и др.) – наиболее часто встречается при эксплуатации химического оборудования, вытяжных шкафов, а также емкостей, трубопроводов, насосов и вентиляторов, используемых для хранения и транспортирования указанных веществ. Коррозия в этих средах протекает большей частью с водородной деполяризацией и высокой скоростью. Борьба с этим видом коррозии особенно затруднительно. Применяемые способы сводятся к понижению активности среды и надежной изоляции поверхности материалами, более стойкими в химическом отношении, чем защищаемый металл [5].

1.3. Современные методы и способы защиты металлов от коррозии

Существующие способы борьбы с коррозией металлов весьма разнообразны. По принципу воздействия на коррозионный процесс различают следующие группы защитных мероприятий:

1) изоляция поверхности металла от коррозионно активной среды;

2) дезактивирующая обработка среды с целью уменьшения ее активности;

3) поддержание металла в термодинамически неактивном состоянии.

По механизму защитного действия применяемые мероприятия сводятся к трем группам:

1) повышение анодного контроля коррозионной системы – легирование сплавов пассивирующими компонентами, введение в раствор анодных ингибиторов коррозии, применение анодной электрохимической защиты;

2) повышение катодного контроля – уменьшение содержания катодных компонентов в металле, снижение концентрации деполяризаторов катодного процесса, введение в раствор катодных ингибиторов, применение катодной электрохимической защиты;

3) повышение электрического сопротивления системы – коррозионной среды, применяемых защитных покрытий или образующихся на поверхности продуктов коррозии.

Наибольший технический и экономический эффект в борьбе с коррозией достигается при изоляции металлов с помощью различных защитных покрытий – металлических, неорганических неметаллических, органических. Независимо от вида материала покрытия должны иметь хорошую адгезию, быть беспористыми и стойкими в среде, в которой эксплуатируется изделие. Металлические покрытия подразделяются на катодные (более электроположительные, чем основной металл) и анодные (более электроотрицательные, при этом покрытие защищает основной металл электрохимически). Их наносят горячим способом, погружая изделие в ванну с расплавленным металлом, гальваническим (электроосаждение), термодиффузионным и механотермическим (плакирование) способами.

Неорганические неметаллические покрытия – силикатные, цементные, оксидные, фосфатные, хроматные и другие – применяют или самостоятельно, или в комбинации с лакокрасочными и другими покрытиями обычно в качестве подслоя. Их основное достоинство – повышенная термостойкость.

К органическим покрытиям относят все виды полимерных покрытий, включая лакокрасочные и наносимые способами экструзии расплавов и плакирования, а также разного рода футеровочные покрытия; обмазки, обкладки тонколистовым материалом, гуммирование резиной. Из органических защитных материалов все еще широко применяют защитные смазки – вязкие по консистенции вещества, изготавливаемые на основе продуктов переработки нефти, несывыхающих растительных масел, кремнийорганических и других олигомеров.

Уменьшение активности коррозионной среды обычно достигается введением в нее ингибиторов коррозии, а также деаэрацией (удалением растворенных и окклюдированных газов). И в том, и в другом случае достигается торможение электрохимического процесса за счет подавления анодной или катодной реакций или обеих одновременно.

К способам, снижающим термодинамическую активность металлов, относят их легирование, катодную (наложение внешнего тока) и анодную (пассивирование) защиты.

С целью сохранения металлов все шире практикуется их замена при изготовлении изделий, конструкций и механизмов на неметаллические материалы – пластмассы, бетон, керамику, углеграфитные и другие

материалы. Однако когда требуются высокие значения теплопроводности и электрической проводимости в сочетании с хорошей механической прочностью и теплостойкостью, наиболее оправданным является применение металлов. Из способов их защиты особое внимание уделяется лакокрасочным покрытиям и ингибиторам коррозии.

Защита металлов от коррозии с применением полимерных покрытий по представлениям, развитым в работах Ю. Эванса, В. А. Картина, Я. М. Колотыркина, И. Л. Розенфельда, Д. Е. Майна и других ученых, противокоррозионное действие лакокрасочных покрытий обуславливается торможением коррозионных процессов на границе раздела металл-пленка. Это торможение может быть связано с ограниченной скоростью поступления веществ, необходимых для развития коррозионного процесса, повышенным электрическим сопротивлением материала пленки, специфическим влиянием адгезии, химическим или электрохимическим воздействием материала пленки на подложку. Таким образом, факторами, определяющими защитные свойства покрытий, являются: изолирующая способность, степень локализации активных центров поверхности, эффект ингибирования. Способность покрытий защищать металлы во многом зависит от присутствия или отсутствия в них пигментов и химической природы последних. В зависимости от этого может преобладать тот или иной механизм защиты.

Механизм защитного действия непигментированных покрытий. В случае непигментированных покрытий коррозия металла может возникнуть и развиваться в результате: 1) химического или физического разрушения материала пленки; 2) проникновения через пленку агрессивных агентов; 3) отслаивания пленки вследствие воздействия напряжений или адсорбции на поверхности подложки агентов из внешней среды. Эти процессы могут протекать избирательно, одновременно или последовательно.

Химическое поведение и изолирующие свойства покрытий во многом определяются их сплошностью и диффузионными характеристиками. Зная коэффициент диффузии коррозионноактивного агента и толщину покрытия, можно с известным приближением оценить индукционный период, т. е. время t достижения этим агентом

поверхности подложки, а отсюда потенциально возможное время защитного действия покрытия [6]:

$$\tau = \delta^2 / KD \quad (1.9)$$

Наиболее распространенные агенты коррозии – вода и кислород – требуются в очень небольшом количестве, чтобы вызвать коррозионный процесс. Достаточно поступления к 1 см² поверхности стали равномерными порциями всего 11 мг воды и 30 мг кислорода в год, чтобы коррозия составила 700 мг/(м²·год) [7]. Проницаемость для большинства покрытий по отношению к воде и кислороду в несколько раз превышает указанные значения, однако защитные функции покрытий нередко сохраняются в течение многих лет. Отсюда следует, что коэффициент проницаемости – не единственный показатель, определяющий защитную способность покрытий. В процессах взаимодействия защищенного металла и коррозионноактивного агента наряду с проникновением последнего через покрытие (P – скорость этого процесса) имеют место также его адсорбция на поверхности металла (со скоростью $\delta_{\text{адс}}$) и анодная реакция (со скоростью i_a). Общее торможение процесса окисления металла под покрытием может быть представлено суммой обратных величин скоростей указанных процессов:

$$\Omega = \frac{1}{P} + \frac{1}{\delta_{\text{адс}}} + \frac{1}{i_a} \quad (1.10)$$

В зависимости от активности среды лимитирующей оказывается та или иная стадия. В случае высокоактивных сред (водные растворы кислот и другие агрессивные жидкости и газы), когда отсутствует торможение анодного процесса ионизации металла и степень адсорбции достаточно велика, скорость коррозии $i_{\text{корр}}$ в основном является функцией проницаемости P пленки и ее толщина δ [6]:

$$i_{\text{корр}} = KP\Delta C / \delta, \quad (1.11)$$

где K – константа, зависящая от природы металла; ΔC – градиент концентраций коррозионноактивного вещества.

Напротив, в условиях воздействия слабых электролитов (влага воздуха, атмосферные осадки, не содержащие значительных количеств примесей) определяющее влияние на коррозию оказывает способность электролита инициировать анодную реакцию. При наличии пассивности металла коррозия может отсутствовать, если даже пленка не представляет достаточно эффективного диффузионного барьера.

В торможении электродных процессов важное значение имеет электрическое сопротивление пленки. Лакокрасочная пленка в коррозионном электрохимическом элементе выполняет как бы роль внутренней цепи, где происходит перенос ионов электролита.

Электрическое сопротивление сухих пленок, это является препятствием для возникновения коррозии. При погружении в раствор электролита электрическое сопротивление пленок заметно падает. Это подтверждается данными по относительному изменению электрического сопротивления полимерных пленок толщиной 35 мкм при погружении в 0,5 н. раствор Na_2SO_4 (R_0 – исходное сопротивление пленок, R_{15} – сопротивление через 15 сут) (табл. 1.4):

Таблица 1.4

**Относительное изменение электрического сопротивления
некоторых полимерных пленок**

	R_{15}/R_0
Льняное масло	0,06
Нитрат целлюлозы (низковязкий)	0,18
Алкидно-стирольный олигомер	0,20
Поливинилбутираль	0,25
Полиуретан	0,50
Перхлорвинил	0,55
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	0,70
Эпоксидолигомер	0,87

В обеспечении защиты металлов большая роль принадлежит адгезии покрытий. Коррозию металла можно рассматривать как адсорбцию молекул коррозионноактивного вещества на вакантных, т. е. не связанных с молекулами пленкообразующего вещества участках поверхности [6]. Чем выше адгезия, тем меньше таких вакантных участков

остается на металле, тем меньше возможностей для развития коррозионного процесса.

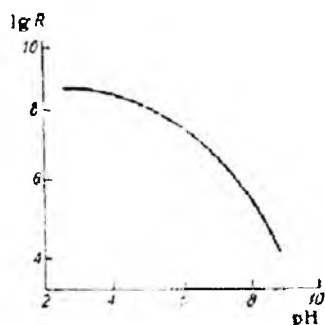


Рис.1.10. Зависимость электрического сопротивления пленки алкидного лака от pH 0, 001н, буферного раствора KCl.

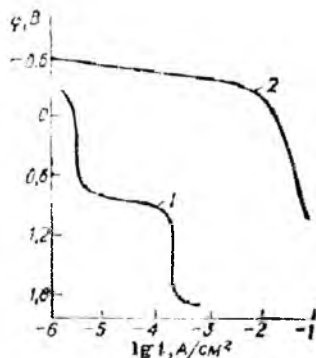


Рис. 1.11. Анодные потенциодинамические кривые стали-3 в контакте

1- с водоразбавленным полиэфируретаном;
2- 0,1 н. раствором NaSO_4

При высокой прочности адгезионных связей изменяется характер энергетического состояния поверхности металла под покрытием. Происходит его пассивация, которая обусловлена адсорбционными и хемосорбционными процессами. Наличие адгезионного контакта (независимо от того, присутствует или отсутствует в пленке пигмент) нередко приводит к значительному снижению плотности тока анодной

поляризации и сдвигу стационарного потенциала металла в положительную сторону, как это указано, например, на рис. 1.11. Таким образом, лакокрасочные покрытия облагораживают металл, причем степень и длительность этого воздействия в большой мере определяется характером функциональных групп пленкообразующего вещества, прочностью и стабильностью адгезионных связей. Особенно благоприятное влияние на сдвиг стационарного потенциала (пассивацию металла) оказывают пленкообразующие вещества, способные химически взаимодействовать с металлом с образованием нерастворимых соединений [8]. При высокой адгезионной прочности и малой способности ионов диффундировать через пленку существенно затрудняет и отвод образующихся продуктов коррозии, занимающих всегда больший объем по сравнению с объемом прокорродировавшего металла. Это может явиться существенным препятствием в развитии уже возникшего очага коррозии.

Предложена условная классификация покрытий по механизму защитного действия [9]. При этом выделены три механизма защиты: адгезионный, барьерный и смешанный (рис. 1.12).

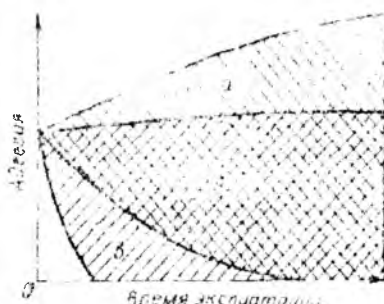


Рис. 1.12. Условное разделение покрытий по механизму защитного действия:

а — адгезионный; б — смешанный; в — барьерный механизм.

К покрытиям, защищающим по адгезионному механизму, относят покрытия с высокой адгезией к металлам, причем адгезия в процессе эксплуатации длительно сохраняется или даже возрастает. К ним причисляют покрытия на основе полиуретанов, эпоксидных, фуриловых,

алкидных, феноло- и мочевиноформальдегидных и других пленкообразователей. Для таких покрытий толщина пленки не играет существенной роли. Нередко тонкие, но сплошные покрытия защищают металл также эффективно, как и толстые. Увеличение толщины таких покрытий, как правило, благоприятно сказывается на их защитной способности.

Смешанный механизм характерен для большинства других покрытий. Учитывая, что все покрытия в той или иной мере изолируют подложку от внешней среды и взаимодействуют с ней, наиболее типичным является смешанный механизм защиты. Ниже в табл. 1.5 приведены данные по свойствам покрытий из эпоксидного ЭП-524 (I) и фторопластового 32Л лаков (II), позволяющие судить о сравнительной эффективности адгезионного и барьерного механизмов защиты [9]:

Таблица 1.5
Свойства эпоксидного (I) и фторопластового (II) лаков

Свойства	I	II
Адгезия, МПа	30	2
Коэффициент диффузии (водяные пары), $\text{см}^2/\text{см}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент проницаемости, $\text{м}^3/(\text{ч Па})$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Водопоглощение, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{Па})$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Время до начала коррозии металла, ч:		
в 5%-ном растворе HNO_3	198	138
в 3%-ном растворе NaCl	252	132
и атмосфере 95%-ной влажности при 40 °С	312	184

Из этих данных видно, что фторопластовое покрытие, несмотря на лучшие по сравнению с эпоксидным изолирующие свойства, уступает последнему по защитной способности. Адгезионный механизм в данном случае превалирует надбарьерным.

Таким образом, при получении покрытий следует так выбирать лакокрасочные материалы и строить технологический процесс, чтобы обеспечить максимальную адгезионную прочность и ее стабильность при эксплуатации во времени.

Роль пигментов в защитном действии покрытий. Защитные свойства лакокрасочных покрытий в значительной степени могут быть

улучшены посредством пигментирования. Роль пигментов при этом сводится: 1) к повышению изолирующих свойств пленок вследствие уменьшения коэффициента диффузии материала; 2) к стабилизации электрического сопротивления покрытий (снижается их водопоглощение); 3) к торможению анодного или катодного процессов.

Улучшение изолирующих свойств достигается, как правило, при введении любых пигментов. Но особенно проницаемость и водопоглощение пленок, содержащих кислотные группы (масляных, алкидных и др.), уменьшаются при использовании пигментов, которые обладают основными свойствами.

Защита от коррозии путем воздействия на анодные или катодные участки поверхности обеспечивается противокоррозионными пигментами. В зависимости от механизма действия различают пигменты-ингибиторы и пигменты-пассиваторы. Анодное ингибирование достигается пигментами, обладающими способностью принимать электроны или увеличивать pH среды и вследствие химических процессов окисления или гидратации образовывать на анодных участках защитные пленки. Результатом их действия является смещение электродных потенциалов металлов в более положительную сторону, в том числе в область пассивного состояния, в которой коррозии металла не происходит. Данные показывают (табл. 1.6), что сдвиг стационарного потенциала стали в воде под влиянием добавок пигментов.

Таблица 1.6

**Влияние вида добавок на величину стационарного потенциала
стали в воде**

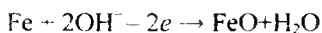
Виды добавки	$\Delta E, В$	Виды добавки	$\Delta E, В$
Свинцовый сурик	+0,77	Свинцовые белила	+0,13
Калий-барийхромат	+0,59	Цинковые белила	+0,08
Цианамид свинца	+0,59	Желтый свинцовый крон	+0,02
Цинковый грунтовочный крон	+0,14	Двуокись титана	-0,05
		Железный сурик	-0,04

Как видно из этих данных, противокоррозионное действие пигментов сугубо избирательно. Наиболее эффективными анодными

замедлителями являются пигменты–окислители (три- и тетраоксихроматы цинка, хромат стронция, калий–барийхромат), а также пигменты, обладающие основными свойствами (свинцовый сурик, свинцовые и цинковые белила, фосфат хрома, цианамид свинца).

Эффект действия хроматных пигментов возрастает с увеличением их растворимости в воде, т.е. с ростом степени ионизации. Растворимость хроматов металлов Zn, Sr, Ba, Pb, соответственно, равна 1,1; 0,6; 0,001 и 0,00005 г/л [7]. Таким образом, наиболее ценными в противокоррозионном отношении и вследствие этого самыми распространенными являются хроматы цинко–цинковые кроны. Их применяют в грунтовочных составах как по черным, так и особенно по цветным металлам (алюминию, сплавам алюминия и магния). Механизм действия хроматных пигментов связан с адсорбцией иона CrO_4^{2-} на поверхности металла, восстановлением хрома из шестивалентного до трехвалентного состояния с образованием нерастворимых сложных комплексных соединений Fe^{3+} и Cr^{3+} [10].

Пигменты основного характера применяют для защиты черных металлов. Их защитное действие связано с генерированием гидроксильных ионов, способствующих образованию пассивирующего окисла по реакции:



Свинцовые пигменты благоприятно влияют на защитную способность покрытий в морской воде. Например, свинцовый сурик Pb_3O_4 при гидратации в воде способен образовывать ряд соединений: $Pb(OH)_2$, $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ и др.

Первое, взаимодействуя с сульфатами металлов, имеющих радиус катодона менее 0,12 нм, дает нерастворимые осадки сульфата свинца, отлагающиеся преимущественно на катодных участках поверхности; второе, осаждаясь в виде комплексной соли с железом, экранирует анодные участки. Этот пигмент применяют преимущественно с такими пленкообразователями, как растительные, масла, алкиды, хлоркаучук, эпоксидные олигомеры.

Катодное ингибирование (протекторная защита) в нейтральных средах осуществляется в результате использования порошков металлического цинка (цинковой пыли) и магниевых сплавов, в щелочной

– порошков металлического свинца. Потенциал цинка в морской воде достигает – 0,83 В, а свинца в щелочных средах – 0,84 В. Это позволяет применять их в качестве эффективных протекторов по стали и другим металлам, имеющим более положительные электродные потенциалы. Действие этих пигментов, однако, проявляется при высокой степени наполнения, когда достигается контакт между частицами, обеспечивающий хорошую электрическую проводимость пленок. Так, протекторные цинковые покрытия на основе полистирола, фенолоформальдегидных, эпоксидных и других пленкообразователей содержат до 95–96% (мас.) металлического порошка.

Алюминиевая пудра из-за наличия на поверхности частиц окисной пленки и слоя смазки не проявляет способности к электрохимической защите. Ее положительное влияние в противокоррозионных покрытиях сводится к обеспечению барьерного эффекта.

В практических условиях хорошая защита металлов обычно достигается применением многослойных разнородных покрытий. При этом грунтовочный слой создается сочетанием пленкообразователей, имеющих хорошую адгезию, с противокоррозионными пигментами, а верхний – применением материалов, обеспечивающих высокое электрическое сопротивление и хорошую – барьерную защиту. В технологическом отношении более благоприятной и долговечной является окраска металла в заготовках (лента, листы, прокат) или в деталях, чем покрытие готовых изделий в сборе. Также лучшие результаты дает окраска изделий в заводских (цеховых) условиях по сравнению с полевыми, т. е. на месте применения объекта.

Применение ингибиторов коррозии. Для замедления коррозии можно применять не только противокоррозионные пигменты, но и вещества непигментного характера – ингибиторы коррозии, – причем как самостоятельно, так и в сочетании с пленкообразователями, смазочными и другими материалами, используемыми для защиты металлов от коррозии.

Вещества, способные выполнять функции ингибиторов коррозии, классифицируют следующим образом. По характеру среды, в которой достигается эффект действия, различают ингибиторы 1) кислотной коррозии, 2) коррозии в щелочных средах и 3) коррозии в нейтральных средах, включая атмосферные условия.

По способу воздействия на металл выделяют ингибиторы контактные и парофазные. Первые действуют только при соприкосновении с поверхностью металлов, находясь в жидкой или твердой фазе; эффект действия вторых проявляется на расстоянии через газовую среду.

По механизму действия все ингибиторы подразделяют на анодные и катодные. Анодные замедлители, воздействуя на анодные участки, вызывают либо окисление металла и образование труднорастворимых осадков, либо экранируют их механически вследствие адсорбции. Представителями этой группы замедлителей являются нитриты, хроматы и бихроматы щелочных металлов, щелочи и соли щелочных металлов

Действие катодных замедлителей основано на уменьшении содержания кислорода в растворе, повышении перенапряжения катодного процесса или на уменьшении площади катодов. К катодным замедлителям восстановительного типа относят, например, Na_2SO_3 ; к замедлителям, уменьшающим площадь электродных участков, – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и ZnSO_4 [они образуют нерастворимые соединения типа CaCO_3 и $2\text{p}(\text{OH})_2$]; к замедлителям, повышающим водородное перенапряжение, – соли As, Bi и других тяжелых металлов. Имеются ингибиторы (преимущественно экранирующего типа), которые замедляют одновременно и катодную, и анодную реакции.

Контактные ингибиторы. Среди контактных ингибиторов коррозии в нейтральных и щелочных средах наибольшее распространение получили нитрит натрия и соли хромовой кислоты. Их применяют индивидуально или в смеси с другими ингибиторами – Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaOH , уротропином, бензонатом аммония и другими. При наличии в электролите уже небольших количеств нитрита натрия (0,2 г/л и более) начальный потенциал стал смещаться в положительную сторону более чем на 0,7 В, при этом скорость растворения стала практически сводиться к нулю. Это явление связано с адсорбцией ионов NO_2^- на поверхности металла и окислением ее с образованием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате уменьшается энергия Гиббса системы и затрудняется переход ион-атомов металла из решетки в раствор [11]. Растворы нитрита натрия с концентрацией 0,5–1,0% используют для предохранения от коррозии металлов в межоперационные периоды, например, после подготовки поверхности. Если срок хранения изделий превышает 3 мес, применяют 5–15%-ные растворы NaNO_2 с

добавлением 0,3–0,6% Na_2CO_3 . Для длительного хранения изделий (свыше 5 лет) пользуются загущенными составами, % (мас):

Нитрит натрия	15–30	Оксигетилцеллюлоза	0,5
Глисерин	5–15	Сода	0,5–0,8

Из соединений шестивалентного хрома особенно хорошо рекомендовали себя хромовая кислота, хроматы и бихроматы щелочных металлов, а также соли хромовой кислоты и различных аминов (гуанидина, циклогексил- и дициклогексиламинов и др.). В 0,1% растворе Na_2SO_4 защитная концентрация Na_2CrO_4 составляет 0,06 моль/л, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и хромата циклогексиламина – 0,15 моль/л [11].

Хромовую кислоту (обычно берут хромовый ангидрид CrO_3) и бихромат натрия в виде растворов с концентрацией 0,5–1 г/л широко применяют для пассивации поверхности черных и цветных металлов при их подготовке к окраске: хроматы аминов служат компонентами ряда красок.

Большую группу замедлителей контактного типа представляют собой низкомолекулярные органические вещества, относящиеся к классам углеводов, аминов, альдегидов, кислот, а также некоторые водорастворимые полимеры. Их применяют преимущественно для ограничения коррозии металлов в кислых средах (табл. 1.7) [3].

Таблица 1.7

Влияние ингибиторов на скорость коррозии стали

Показатель	Концентрация, г/л	Эффект замедления, %	Показатель	Концентрация, г/л	Эффект замедления, %
Мочевина	3	20	Фурфурол	5	84
Гидрохинон	5	31	Формалин	3	89
Пиридин	4	71	Желатина	10	93
Тиомочевина	4	73	Уротропин	7	94

Примечание: в 10%-ной соляной кислоте при 25°C

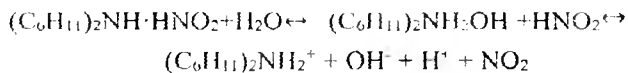
Как видно из этих данных, некоторые вещества (уротропин, желатина и др.) почти полностью прекращают растворение металла в кислоте.

Механизм действия таких замедлителей носит адсорбционный характер. Адсорбируясь за счет функциональных групп на катодных участках поверхности металла, они тормозят разряд водородных ионов и тем самым мешают протеканию коррозионного процесса. В отличие от металлов адсорбционная способность окислов и других продуктов коррозии по отношению к ингибиторам намного меньше, поэтому ржавчина и окалина в кислотах растворяются, а металл остается практически неразрушенным. Это послужило основанием для применения ингибиторов при травлении металлов с целью подготовки их поверхности под окраску.

Новыми замедлителями коррозии являются АКОР-1, АКОР 2, КП, МНИ 3, МНИ-5, НГ-203, НГ-204, «Инга». Вследствие маслорастворимости их применяют в основном как присадки к минеральным и растительным маслам и смазкам.

Парофазные или летучие ингибиторы. К этой группе условно причисляют ингибиторы, обладающие повышенной летучестью при нормальной температуре. Давление насыщенного пара при 20–25 °С для большинства летучих ингибиторов составляет $10^{-2} - 10^{-4}$ Па. К летучим ингибиторам относятся соли или комплексные соединения слабых летучих оснований (в основном аминов) и слабых органических или неорганических кислот — азотистой, угольной, бензойной. Наибольшее применение получили нитрит дициклогексиламина $(C_6H_{11})_2NH \cdot HNO_2$, карбонат моноэтаноламина $(CH_2OHCH_2NH_2)_2 \cdot CO_2$, карбонат цикло-гексиламина $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot CO_2$, бензоат диизопропиламина $[(CH_3)_2CH]_2NH \cdot HOOC C_6H_5$.

Летучие ингибиторы в парообразном состоянии адсорбируются на поверхности металла. При наличии влаги воздуха происходит их гидролиз, сопровождающийся образованием пассивирующих нитрит-ионов. Например, в случае нитрита дициклогексиламина (НДА) имеют место следующие реакции:



Легучие ингибиторы применяют преимущественно для борьбы с коррозией металлов в атмосферных условиях. Имеется много вариантов их использования: вводят в сухом или жидком виде в тару, пропитывают растворами бумагу, которая служит упаковочным материалом для изделий, наносят в виде раствора непосредственно на поверхность изделия, вводят в защитные смазки и лакокрасочные материалы.

Ингибированные покрытия. Пассивирующее действие ингибиторов проявляется при их использовании не только индивидуально, но и в композициях с пленкообразующими веществами.

Это позволило создать целую серию ингибированных пигментированных и непигментированных покрытий с улучшенными противокоррозионными свойствами.

По пассивирующей способности некоторые ингибиторы даже превосходят многие противокоррозионные пигменты. Поэтому в лакокрасочных составах ими частично или полностью заменяют токсичные и дефицитные пигменты или вводят их дополнительно к пигментам с целью повышения защитных свойств. Важное требование к таким ингибиторам — их совместимость с пленкообразователями и компонентами лакокрасочного состава. Наиболее часто в водоразбавляемых лакокрасочных материалах применяют водорастворимые ингибиторы (соли хромовой и азотистой кислот), в лакокрасочных материалах с органическими растворителями — нерастворимые или маслорастворимые ингибиторы [12].

Аналогично ведут себя и другие ингибиторы. Так, нитрит натрия, будучи введенным в состав поливинилацетатных воднодисперсионных красок в количестве до 4% предотвращает коррозию металла от действия воды и присутствующей в ней уксусной кислоты. Введение в масляную грунтовку 2% солей циклических аминов и шавелевой кислоты позволяет сократить содержание свинцового сурика в ее составе до 40% без ухудшения качества покрытия, а добавление к

поливинилбутиральной грунтовке ВЛ-023 3% ингибитора МСДА приводит к существенному увеличению защитной способности покрытия в атмосферных условиях.

Ценным является использование ингибиторов в противокоррозионных съёмных покрытиях, а также покрытиях с весьма низкой абразивностью (бесингментных). Например, съёмное покрытие на основе эмали ХВ-114 защищает стальные детали вне помещений в течение не более 6 мес; то же покрытие с добавлением ингибиторов АКОР-1, БМП или МСДА-11 обеспечивает срок защиты до 3 лет и более [5].

ГЛАВА 2. О ГИДРОАБРАЗИВНОМ ВИДЕ ИЗНАШИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ НИХ

2.1. Механизм гидроабразивного изнашивания материалов

Известно [13–17], что абразивное изнашивание является наиболее распространенной разновидностью изнашивания деталей и рабочих органов сельскохозяйственных, горных, строительных, дорожных и многих других машин, работа которых связана с непосредственным взаимодействием деталей с почвой, грунтом, горными породами и другими минеральными материалами (или с их пылевидными частицами, загрязняющими смазочные материалы, топливо и различные рабочие среды).

Изучение закономерностей абразивного изнашивания и оценка износостойкости материалов производится в большинстве современных исследований на испытательном оборудовании с применением шлифовальных кругов, шкурок и песка с очень высокой твердостью остроугольных минеральных частиц и т.п. Наиболее полно закономерности абразивного изнашивания материалов при гритинге по шлифовальной шкурке были изучены и обобщены проф. М. М. Хрущевым и М. А. Бабичевым, работы которых [13] содержат анализ и обширную библиографию аналогичных исследований.

Справедливо отмечается в работах [13–15], что механизм разрушения материала при изнашивании зависит от твердости абразивных частиц, причем отделение стружки (микрорезание) является возможным, но не обязательным процессом. Для оценки возможного перехода от микрорезания к многоцикловым процессам разрушения был предложен

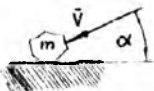
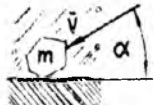
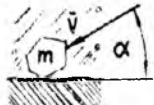
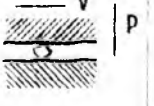
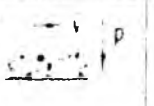
безразмерный критерий $K_1 = \frac{H}{H_a}$ и установлены его критические значения. Было показано, что для повышения износостойкости деталей необходимо стремиться к такому увеличению твердости материала, чтобы значения K_1 возможно более превышали критические величины (0,5...0,7). Это лишь одно из условий снижения интенсивности абразивного изнашивания, связанное с трансформацией процессов изнашивания путем перехода от микрорезания к менее интенсивным процессам разрушения.

Закономерности абразивного изнашивания при закритических значениях K_t изучены недостаточно. Разрушение микрообъемов поверхностного слоя с ростом величины K_t не прекращается совсем, как это отмечалось в работах [13–17], но интенсивность разрушения снижается на десятичные порядки. При этом разрушается не материал в исходном состоянии, а продукты взаимодействия его с внешней средой в условиях действия локальных нормальных нагрузок, сил трения, генерирования тепла, протекания различных процессов эндогенного характера. При этом твердые (абразивные) частицы на первой стадии механически активируют физико-химические процессы, приводящие к разупрочнению микрообъемов материала (окислению, наводороживанию и др.), а на второй стадии вызывают их разрушение.

Участие твердых частиц в трении создает специфические условия формирования процессов абразивного изнашивания. Характерными особенностями этих процессов являются: независимость отдельных актов взаимодействия трущихся тел – в отличие от контакта шероховатых поверхностей [17]; высокая степень концентрации контактных напряжений; высокий уровень энергии механического воздействия на микрообъемы материала; малое, как правило, молекулярное взаимодействие твердых частиц с материалом детали; способность энергично активировать процессы взаимодействия материала трущихся деталей с внешней средой.

Виды абразивного изнашивания различаются по схемам фрикционного контакта и характеру внешней среды. Схема контакта трущихся тел также необходима для идентификации видов изнашивания, как обязательная схема нагружения при изучении прочности материалов [15,16]. На рис. 2.1 приведены наиболее распространенные схемы фрикционных контактов и указаны виды изнашивания в отсутствии абразивных частиц и при их наличии в зоне трения. Для ряда видов изнашивания не имеется четких классификационных признаков и общепринятых наименований, что сдерживает накопление сопоставимых данных.

При попадании в зону контакта абразивных частиц процессы изнашивания коренным образом изменяются, а интенсивность разрушения материала поверхностного слоя резко возрастает. При сопоставлении интенсивности изнашивания в контакте

Внешняя среда	Схема фрикционного контакта	Вид изнашивания в отсутствие твердых частиц	Вид абразивного изнашивания
Вакуум		-----	Эрозия космическая, абразивная
Газ		Абляция, эрозия газовая	Газоабразивное изнашивание
Жидкость		Эрозия гидравлическая, кavitационное изнашивание	Газоабразивное изнашивание
Газ жидкость		Изнашивание при трении качения, пигтинг, фрет- тинг, коррозия	Контактно абразивное изнашивание при трении скольжения
Газ жидкость		Изнашивание при сухом трении и граничной смазки фреттинг - коррозия	Контактно абразивное изнашивание при трении скольжения
Газ + жидкость + масса минеральных частиц		-----	Абразивное изнашивание в массе твердых частиц
Та же среда + органика		Изнашивание при трении в органической среде	Абразивное изнашивание в массе твердых частиц

**Рис 2.1. Схемы фрикционных контактов и виды изнашивания в
отсутствии и при наличии абразивных частиц [17]**

микронеровностей (в отсутствии абразива) с изнашиванием абразивными частицами справедлив анализ, выполненный для сочетания одноактных и циклических видов разрушения, например – вязкого разрушения и полидеформационного [15–19]. Отсюда следует, что участие в трении даже небольшого количества твердых частиц придаст процессу изнашивания абразивный характер со всеми отмеченными выше особенностями.

Процессы разрушения микрообъемов материала под действием абразивных частиц по своему существу одинаковы при всех схемах фрикционного контакта и имеют только внешние различия по форме следов разрушений. Так же, как и при трении шероховатых тел, разрушение материала может происходить при протекании одноактного или многоцикловых процессов в упругой или пластической областях. Схема фрикционного контакта определяет факторы, влияющие на формирование процессов разупрочнения и разрушения материала и технические возможности повышения износостойкости деталей. Усталостный процесс изнашивания, например, имеет место при кавитации, питтинге, и возможен при газо- и гидроабразивном и некоторых других видах изнашивания.

При неизменном механизме разрушения материалов во всех этих случаях кинетика процессов и следы повреждений имеют существенные различия. Повышение числа циклов до разрушения также достигается здесь разными средствами.

При изучении природы и механизма абразивного изнашивания в различных условиях эксплуатации, свойственных для различных машин и механизмов, достаточно глубоко рассмотрено изнашивание различных материалов [19–39]. Изучая эти работы, мы остановились на источниках, наиболее близких работ для обоснования выбора физической модели – стандарта экспериментальной установки.

В работах [17–20] отмечается, что при физическом моделировании абразивного изнашивания с целью выявления его закономерностей и оценки износостойкости материалов необходимо воспроизводить вид и процесс изнашивания, имеющие место в натуре. Вид изнашивания определяется схемой фрикционного контакта, а для идентификации процесса изнашивания практически наиболее удобно использование анализа рядов износостойкости материалов.

2.2. Теоретические исследования взаимодействия абразивных частиц с рабочей поверхностью технологического оборудования

Из практики эксплуатации оборудования следует, что изнашивание деталей гидроустановок свободными абразивными частицами, входящими в состав гидросмеси (пульпы), является особым видом абразивного изнашивания, возникающего в результате динамического воздействия тел с потоком.

В то же время известно [32], что при нормальном ударе двух тел в центре поверхности удара материал находится в состоянии всестороннего сжатия. При таких условиях он может выдерживать большие напряжения, чем при опытах на одноосное сжатие. Для решения вопроса гуммирования деталей, подверженных в процессе работы ударному воздействию абразивных частиц, важно знать зависимость основных параметров, характеризующих удар, от упругих свойств материала соударяющихся тел и их влияние на сопротивляемость поверхности деталей разрушению. Для качественной оценки способности материала поглощать энергию удара абразивных частиц, летящих нормально поверхности детали, можно с достаточной точностью воспользоваться соотношениями, полученными Герцем [18–19] и развитыми другими исследователями [28–32].

Максимальная сила удара твердой частицы шаровидной формы (индекс 1) о гладкую поверхность детали (индекс 2)

$$P_{\max} = 1,2 R^2 \rho^{3/5} \frac{1}{\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)^{3/5}} v_1^{4/5} \quad (2.1)$$

Радиус контура давления на поверхности детали

$$r = 1,32 R \rho_1^{1/5} \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)^{1/5} v_1^{2/5} \quad (2.2)$$

Глубина внедрения частицы в плоскость

$$t = 1,3 R \rho_1^{2/5} \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)^{2/5} v_1^{4/5} \quad (2.3)$$

Амплитудные нормальные напряжения на поверхности контура давления

$$\sigma_0 = 1,65 \rho_1^{1/5} \frac{1}{\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)^{4/5}} v_1^{2/5} \quad (2.4)$$

Продолжительность удара (от момента первого касания тел до момента наибольшего касания)

$$T = 5,15 R \rho_1^{2/5} \frac{\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right)^{2/5}}{v_1^{1/5}} \quad (2.5)$$

Здесь E_1 и E_2 — модули упругости соударяющихся тел; R — радиус абразивной частицы; ρ_1 — плотность материала частицы; v — скорость частицы при встрече с плоскостью; μ_1 и μ_2 — коэффициенты Пуассона для материала этих тел. Как видно из приведенных формул, все параметры, характеризующие процесс удара, в значительной мере зависят от модуля упругости E и коэффициента Пуассона μ материала соударяющихся

Для большинства металлов и их сплавов, которые применяются в настоящее время для изготовления деталей агрегатов, подверженных в процессе эксплуатации ударному воздействию потоком абразивных частиц, величина модуля упругости обычно большая, а величина коэффициента упругости $\delta = 4(1 - \mu_1^2)/E_1$ весьма малая. Следовательно, согласно приведенным уравнениям, при конечных скоростях соударения время удара и деформация металлов должны быть величинами малыми, а сила удара и максимальные напряжения, определяющие износ металлических деталей, весьма большими. Это подтверждается характером износа рабочих деталей колен трубопроводов, предназначенных для транспортирования абразивной пульпы.

Способность резины к большим упругим деформациям связана с низкими, по сравнению с другими материалами, модулем упругости и эластичностью. Как отмечалось, модуль упругости является одной из основных характеристик материала при определении параметров процессов удара по Герну. В то же время для более правильной оценки

работоспособности материала должна быть учтена величина энергии, возвращенной после удара абразивной частицы по плоскости (отскок частицы), и определено, от каких свойств материала непосредственно зависит эта величина энергии. Рассмотрим процесс удара частицы о плоскую поверхность из резины и стали. Для отдельной частицы энергия удара равна потерянной кинетической энергии (живой силе):

$$W = \frac{m}{2} (v_1^2 - v_2^2) \quad (2.6)$$

где m – масса частицы; v_1 – скорость удара частицы; v_2 – скорость отскока частицы.

По гипотезе Ньютона имеем: $\vartheta_2/\vartheta_1 = k$

где k – коэффициент восстановления.

Это уравнение учитывает упругие свойства тел и определяется экспериментально. Для свободного падения частицы на горизонтальную плоскость это уравнение примет вид:

$$k = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \sqrt{\frac{2gh_2}{2gh_1}} = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}} \quad (2.7)$$

Для резины отношение $\frac{h_2}{h_1} 100\% = \varepsilon$ не что иное, как эластичность резины, определяемая экспериментально на эластомере. В связи с этим уравнение (2.7) можно представить в виде:

$$k = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \sqrt{\frac{h_2}{h_1}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{100}} \quad (2.8)$$

Тогда, решая совместно уравнения (2.6), (2.7) и (2.8), принимая во внимание, что масса частицы:

$$m = \frac{4\pi R^3 \gamma_1}{3g} \quad (2.9)$$

где R – радиус частицы в м; γ_1 – объемный вес частицы в кг/м^3 ,
 g – ускорение силы тяжести в м/сек^2 .

Для потерянной кинематической энергии (живой силы) частицы при ударе о плоскость получим уравнения:

для стальной плоскости:

$$W_{ст} = \frac{2\pi R^3 \gamma_1 v_1^2}{3g} (1 - k^2), \quad (2.10)$$

для резиновой плоскости

$$W_{р} = \frac{2\pi R^3 \gamma_1 v_1^2}{3g} \left(1 - \frac{\mathcal{E}}{100}\right). \quad (2.11)$$

Из этих уравнений видно, что при небольших скоростях удара абразивных частиц (как правило, до 20 м/сек), одинаковых по крупности, твердости и объемному весу, резина будет воспринимать при ударе меньшую по величине живую силу, чем сталь.

Обозначив в уравнениях (2.10) и (2.11) $2\pi R^3 \gamma_1 v_1^2 / 3g = D = const$, учитывая, что коэффициент восстановления для стали $k = 0,6 + 0,7$, а эластичность для резины $\mathcal{E}/100 = 0,4 + 0,9$, получим:

$$W_{cm} = (0,64 - 0,51)D, \quad (2.12)$$

При сопоставлении же резины между собой меньшую по величине живую силу будет воспринимать при ударе та резина, у которой выше эластичность [32].

При ударе по резине зерно проходит больший путь и скорость его постепенно уменьшается. Возникшая при этом максимальная сила, обуславливающая износ, меньше, чем в случае стали. Изменение силы удара, вычисленной по формуле Герца в зависимости от длительности удара, для стали и резины показано на рис. 2.2.

Принято, что диаметр зерна 1,0 мм и скорость соударения 10 м/сек. Для стали модуль упругости $E = 2 \cdot 10^{10}$ кг/см², для резины $E = 40$ кг/см². Из рис. 2.2 видно, что для стали максимальная сила равна шестидесятикратной силе удара резины [32].

Продолжительность удара и деформация (глубина внедрения) для резин в несколько раз больше, чем для стали. Так как для резины сила удара и величина нормальных напряжений при ударе частицы с равной энергией будет во много раз меньше, чем для стали, то можно предположить, что и интенсивность изнашивания резин в потоке абразива будет меньше, чем стали.

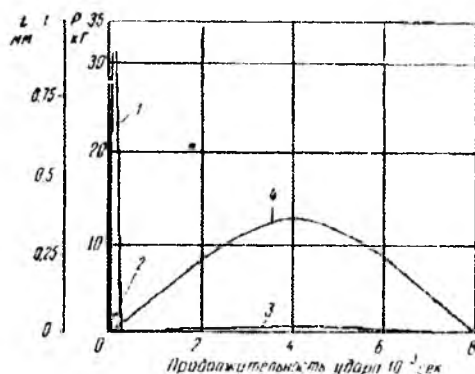


Рис. 2.2. Зависимость силы удара P и внедрение частицы l в зависимости от времени:

1—сила удара для стальной поверхности; 2 — глубина внедрения для стальной поверхности; 3 — сила удара для резины; 4—глубина внедрения для резиновой поверхности.

Из уравнений (2.7) и (2.8) следует, что скорость соударения существенно влияет на величину живой силы. Кроме того, влияние продолжительности действия деформирующей силы (скорости деформации) особенно отчетливо проявляется в случае периодических деформаций резины при большой частоте ударов. При таких ударах эластическая деформация не успевает развиваться, и материал воспринимает нагрузку как твердое тело, поскольку деформация резины не распространяется мгновенно, а имеет конечную скорость.

Согласно теории упругости [32] для многих твердых тел, в том числе и для резины, скорость распространения возмущений в упругой области может быть определена по формуле:

$$a_0 = \sqrt{\frac{E_d}{\rho}} \quad (2.13)$$

где E_d – динамический модуль упругости; ρ – плотность материала.

Для стали $a_0 = 5100$ м/с, т. е. намного выше применяемых в настоящее время скоростей удара, и поэтому она не учитывается в задачах, связанных с ударными явлениями. Для резины $a_0 = 40-1400$ м/с, причем нижний предел относится к низко модульной (мягкой) резине, верхний – к твердой резине (30% серы) – эбониту. В связи с этим нельзя пренебрегать влиянием скорости a_0 на работоспособность резин при гидроабразивном изнашивании.

Для оценки влияния скорости удара на величину максимальной силы и соответственно возникающего при этом амплитудного напряжения в зоне контура давления можно воспользоваться уравнениями Герца. В

целях упрощения принимаем, что коэффициент упругости для кварцевого песка – величина малая по сравнению с коэффициентом упругости для резины, поэтому его значением можно пренебречь. Тогда после соответствующей подстановки и решения уравнения получим:

$$y_0 = 1,65 E_2 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2 (1 - \mu_2^2)^{1/4}} \right)^{1/5} \left(\frac{V_1}{a_0} \right)^{2/5} \quad (2.14)$$

где a_0 – амплитудное напряжение; E_2 – динамический модуль упругости резины; y_0 – объемный вес абразивной частицы; γ – объемный вес резины; μ – коэффициент Пуассона для резины; V_1 – скорость частицы при встрече с плоскостью; a_0 – скорость распространения возмущений, численно равная скорости распространения звука в резине.

Из уравнения (2.14) следует, что в диапазоне скоростей соударения V_1 и a_0 амплитудное напряжение будет минимальным. При скорости V_1 , близкой к a_0 , напряжение сильно возрастает, так как эластичные свойства

резины при таких условиях проявиться не могут вследствие того, что скорость удара равна или выше распространения ударной волны в резине.

Таким образом, при выборе резин для работы и испытаний в гидроабразивной среде необходимо учитывать скорость удара частиц и распространения возмущения в резине.

Сущность релаксационного механизма износа состоит в том, что при увеличении частоты воздействия абразивных частиц о поверхность при углах атаки, близких к 90° высокоэластическая деформация резины не успевает развиваться и материал работает как застеклованное тело. Релаксационный механизм разрушения возможен в том случае, если время воздействия будет меньше времени релаксации напряжения в резине.

Если учесть дискретный характер воздействия частиц абразива и воды, то разрушающие напряжения можно представить в виде уравнения

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) = \sigma_0 \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right), \quad (2.15)$$

где σ_0 – амплитудное напряжение; ω – частота воздействия; t – время; T – период воздействия.

Исследования показывают, что при сочетании в гуммированном слое детали высоких эластических свойств и низкого значения динамического модуля можно резко повысить ее износостойкость при заданной толщине покрытия. Толщина резинового слоя, определяющая энергоемкость материала детали, в зависимости от крупности и скорости удара абразивных частиц, может находиться в широких пределах, практически от 5 мм до 300 мм.

Износ эластичных материалов твердыми частицами связан не со всей кинетической энергией удара, а только с той частью, которая поглощается (диссипируется) резиной в процессе удара, т.е. механическими потерями. При нормальной температуре, нейтральной среде и скорости удара частиц ниже критических интенсивность изнашивания резин можно выразить соотношением в энергетической форме:

$$I_w = i_w E^{cv} \quad (2.16)$$

Как показывают исследования [4], модуль механических потерь соответствует плотности поглощенной (диссипируемой) энергии при ударе частиц о резину.

Под плотностью поглощенной энергии e_n понимается отношение поглощенной (диссипируемой) кинетической энергии W_k к деформированному объему резины V_d :

$$E^* = e_n = \frac{\chi W_k}{V_d} \quad (2.17)$$

Тогда в соответствии с (19), (20) выражение для интенсивности износа резины в потоке абразивных частиц можно представить в следующем виде:

$$I_w = \frac{R_1^2 \rho^{0,6} E_n^{0,4} v_0^{2,2} G' \tau N \chi}{(\nu + 1) q_r \sigma_0' (1 - \mu_1^2)^{0,4} \sin^{0,8} \alpha} \quad (2.18)$$

где q_r - удельное давление на площади фактического контакта; μ - коэффициент Пуассона; v_0 - скорость абразивной частицы до удара.

Коэффициент механических потерь энергии при ударе частиц:

а) о поверхность резины без скольжения ($\alpha \rightarrow 90^\circ$)

$$\chi_n = \left(1 - 3 \sin^2 \alpha - \frac{5}{7} \cos^2 \alpha \right), \quad (2.19)$$

б) о поверхность резины со скольжением ($0 < \alpha < 90^\circ$)

$$\chi_s = \left[1 - 3 \cos^2 \alpha + f(1 + \sqrt{5}) \sin 2\alpha - 3 \sin^2 \alpha - 3,5 f^2 (1 + \sqrt{5})^2 \sin^2 \alpha \right] \quad (2.20)$$

Граничный угол атаки α_c , разделяющий удары без скольжения и со скольжением, определяется из условия ($\chi_n = \chi_s$):

$$\alpha_r = \arctg \frac{2}{7f(1-\sqrt{\varepsilon})} \quad (2.21)$$

Анализ выражений (2.13) – (2.16) показывает, что на интенсивность изнашивания резины существенное влияние оказывают эластичность ε при ударах без скольжения и со скольжением, а также коэффициент трения при ударе со скольжением, т.е. механические потери при внутреннем и при внешнем трении. Для увеличения износостойкости гуммированных деталей необходимо стремиться к повышению эластичности резины и более низкому коэффициенту трения. Увеличение прочностных свойств резины (σ_0 – прочности резины при разрыве, t – коэффициент усталости) приводит к уменьшению износа. Снижение динамического модуля E_d при неизменных эластичности и прочностных свойствах приводит к значительному износу.

Влияние угла атаки на износ резины сказывается через коэффициент механических потерь ($\chi = \chi(\varepsilon, f)$). При прямом ударе потери и, соответственно, износ резины будут наименьшим.

Интенсивность изнашивания зависит от числа воздействующих частиц N , радиуса частиц R в степени 2, плотности материала частиц ρ , окатанности абразивных частиц v и времени испытания (эксплуатации) t .

Важнейшим параметром при изнашивании резины будет скорость частиц, которая при $v > v_{кр}$ влияет на износ в степени 2,2. При критической скорости $v_{кр}$ время между двумя последовательными воздействиями частиц о резину будет меньше времени релаксации амплитудного напряжения в резине.

2.3. Энергетические особенности трения твердых тел и методы управления процессом коррозионно-механического изнашивания

В настоящее время накоплен большой фактический материал по выявлению причин, обуславливающих развитие процессов абразивного изнашивания. Обстоятельные исследования в области абразивного изнашивания выполнены отечественными исследователями для различных пар трений и среды: в условиях гидродинамического взаимодействия поверхностей трения - академиком Лебедевым О.В.; для

пар металл-хлопок – академиком Махкамовым Р.Г.; для пар полимер-хлопок – академиком Негматовым С.С.; в условиях резания профессором Балабековым М.Г.; в условиях воздействия абразивных частиц в парах металл-металл – профессором Икрамовым У.А. [41–47], которые являются продолжением развития исследований видных зарубежных ученых Алексеева Н.М., Армбрустера М., Костецкого Б.И., Крагельского И.В., Михина Н.М., Виноградова В.Ю., Сорокина Г.М. и многих других ученых [18,19, 48–57].

Одним из направлений исследований в области трения и изнашивания материалов является энергетический подход к описанию процессов разрушения поверхностных слоев материала при трении. Развивая исследования с использованием энергетических методов оценки износостойкости зарубежных ученых Костецкого Б.И., Бершадского Л.И., Протасова Б.В., Флайшера Г. [50,58–62] и др., достигнуты определенные успехи учеными нашей страны: Махкамовым К.Х., Федоровым В.В., Хачатурьяном С.В. [28,62–65].

Процесс деформирования и разрушения твердого тела, связанный с необратимыми процессами изменения структуры материала и накопления в его объемах дефектов и повреждений, обуславливает необратимое поглощение материалом энергии деформаций. Удаление усилия, создающего деформацию, не освобождает эту скрытую энергию. Она остается в материале до высвобождения в процессе возврата и рекристаллизации.

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что большая часть энергии, затраченной на деформацию, превращается в тепло и лишь небольшая часть (несколько процентов) аккумулируется в материале в виде дефектов кристаллической решетки. Энергия, запасенная при наклепе, складывается из следующих составных частей:

- энергии упругой деформации, вклад которой в скрытую энергию деформаций мал даже для высокопрочных металлов;
- энергии, связанной с возникновением, перераспределением и взаимодействием дислокаций друг с другом или с точечными дефектами. Она составляет основную часть запасенной энергии в металле;
- энергии, обусловленной образованием точечных дефектов, вклад которых ощутим при низких температурах;

-- энергии, обусловленной особыми механизмами (образование дефектов упаковки, двойников и др.).

Изнашивание материалов при внешнем трении обычно рассматривают как процесс пластической деформации и разрушения, характеризующийся локализацией в поверхностных слоях материала пары трения. Этот процесс осуществляется в условиях сложного, неоднородного и переменного во времени напряженно-деформированного состояния приповерхностных слоев материала и осложняется физико-химическим взаимодействием деформируемых объемов материала с окружающей средой.

Согласно предложенной впервые В.В.Федоровым теории, развиваемой К.Х. Махкамовым [28], С.В. Хачатурьяном [64,65] , М.У. Тураевым [66–69], необратимо поглощаемую энергию деформаций поверхностных слоев материала пары трения можно разделить в основном на две части (рис. 2.3):



Рис. 2.3. Схема энергетического баланса процесса трения[66]

Первая значительная (до 70-90%) часть работы трения, вследствие колебательного движения и процессов возврата (уничтожения) дефектов и повреждений, необратимо трансформируется в тепло Q , т.е. связана с тепловым эффектом трения. Эта энергия характеризует разрушенное состояние материала.

Вторая, сравнительно небольшая часть (до 30%), обусловлена накоплением в деформируемых объемах материала и продуктах износа скрытой энергии U , которая связана с зарождением и задержкой в деформируемых объемах различного рода дефектов (дислокаций,

вакансий и др.) и повреждений (субмикроскопических нарушений сплошности).

Плотность скрытой энергии в деформированных поверхностных слоях материала пары трения не одинакова. Самый верхний, приповерхностный слой насыщен дефектами до предела. Он уже не способен воспринять пластическую деформацию и в результате последующего фрикционного взаимодействия в нем возникают трещины, которые, смыкаясь, образуют частицы износа. По мере продвижения вглубь h плотность скрытой энергии U^* в деформированном слое снижается и на границе, разделяющей упрочненные и не упрочненные объемы, становится равной плотности скрытой энергии U_0 материала в исходном (до деформирования) состоянии (см. рис. 2.4).

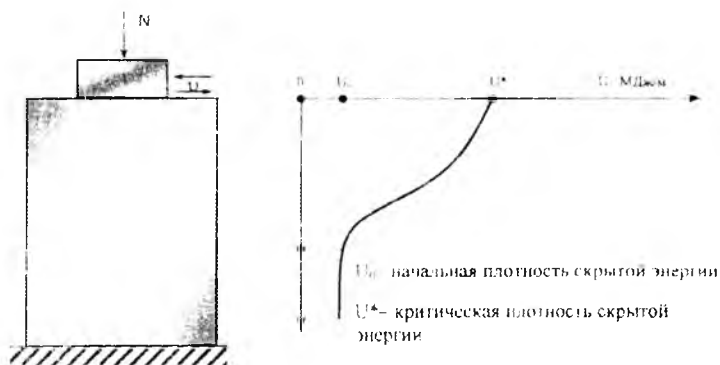


Рис. 2.4. Зависимость плотности скрытой энергии, накапливаемой в деформируемых объемах поверхности трения, от глубины упрочненного слоя[66]

Способность к упрочнению у разных конструкционных металлов и сплавов не одинакова и зависит от их природы и структурного состояния. Износостойкость тем выше, чем больше суммарное количество скрытой энергии U_k , которая накапливается в деформированных приповерхностных объемах материала к моменту разрушения.

Следовательно,

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{U_{k1}}{U_{k2}}, \quad (2.22)$$

где δ_1 и δ_2 – износостойкость материалов; U_k – скрытая энергия деформаций, накопленная в поверхностных слоях изнашиваемого материала к моменту разрушения [66].

Исследования энергетического баланса процесса изнашивания показали, что величина скрытой энергии деформаций незначительна, ее экспериментальное определение представляет определенные трудности.

Нами сделана попытка оценить величину скрытой энергии деформаций аналитическим методом, допуская, что кривая $U = \varphi_1(W)$, характеризующая процесс накопления скрытой энергии U в деформированных объемах материала от работы деформации W , соответствует истинной диаграмме растяжения при одноосном нагружении $S = \varphi_2(\epsilon)$. Используя эту аналогию, можно определить скрытую энергию, накопленную к моменту разрушения образца при растяжении (рис. 2.5).

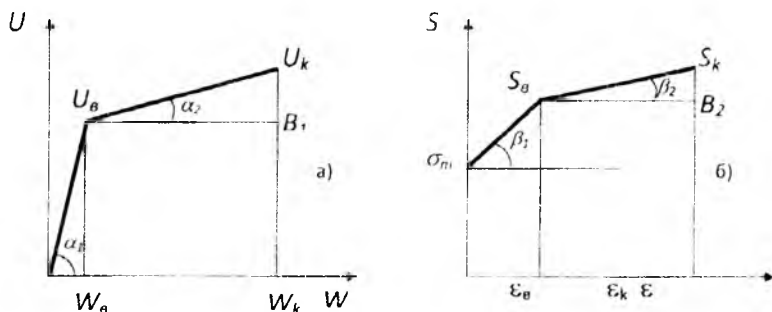


Рис. 2.5. Зависимость накопления скрытой энергии U от работы деформации W (а) и истинная диаграмма растяжения (б).

Если принять (рис. 2.4.), что

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = k_1 \operatorname{tg} \beta_1, \quad (2.23)$$

где α, β – углы наклона кривых; k – коэффициент, $(\text{МПа})^{-1}$,

тогда

$$\frac{U_H}{W_H} = k_1 \frac{S_H - \sigma_T}{\epsilon_H}, \quad (2.24)$$

где U_H – удельная скрытая энергия деформации, накопленная в объеме материала при равномерной деформации, МДж/м³; W_H – удельная работа деформирования при равномерной деформации, МДж/м³; S_H – истинное временное сопротивление, МПа; σ_T – предел текучести, МПа; ϵ_H – истинная равномерная деформация.

Известно, что площадь под кривой растяжения представляет собой удельную работу деформирования. Поэтому из рис. 2.5 б имеем:

$$W_H = \frac{S_H + \sigma_T}{2} \epsilon_H. \quad (2.25)$$

После подстановки этого выражения в уравнение (2.24) получим:

$$U_H = \frac{S_H^2 - \sigma_T^2}{2} k_1. \quad (2.26)$$

Далее принимаем

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = k_2 \operatorname{tg} \beta_2, \quad (2.27)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{U_K - U_H}{W_K - W_H}, \quad (2.28)$$

где W_K – удельная работа деформирования к моменту разрушения образца, МДж / м³; U_K – удельная скрытая энергия деформаций, накопленная к моменту разрушения образца при растяжении, МДж / м³.

$$\operatorname{tg} \beta_2 = \frac{S_K - S_H}{\epsilon_K - \epsilon_H}, \quad (2.29)$$

где S_K — истинное сопротивление разрыву, МПа; ϵ_K — истинная деформация к моменту разрушения.

Из равенств (2.27) – (2.29) имеем:

$$U_k = \frac{S_k - S_H}{\epsilon_k - \epsilon_H} (w_k - w_H) k_2 + U_H \quad (2.30)$$

Так как (рис. 2.5, б)

$$w_k - w_H = \frac{S_k + S_H}{2} (\epsilon_k - \epsilon_H) \quad (2.31)$$

то, подставив это равенство в уравнение (2.30), получим:

$$U_k = \frac{S_k^2 - S_H^2}{2} k_2 + \frac{S_H^2 - \sigma_1^2}{2} k_1 \quad (2.32)$$

Если принять $k_1 = k_2$, то удельная скрытая энергия к моменту разрушения составит

$$U_k = \frac{S_k^2 - \sigma_1^2}{2} k = \frac{(S_k + \sigma_1)(S_k - \sigma_1)\epsilon_k}{2\epsilon_k} k = w_k Dk \quad (2.33)$$

где $D = \frac{S_k - \sigma_1}{\epsilon_k}$ — коэффициент деформационного упрочнения, МПа.

Коэффициент деформационного упрочнения D , имея размерность напряжений, служит истинной мерой пластического упрочнения при растяжении. Величина коэффициента деформационного упрочнения определяется по стандартным механическим характеристикам материала: пределу текучести — σ_1 , пределу прочности — S_k , относительному сужению — ϵ_k .

В отличие от простого одноосного нагружения при растяжении, разрушение поверхностных слоев при абразивном изнашивании осуществляется в условиях сложного напряженного состояния. Однако, если воспользоваться принятым в теории пластичности положением о

существовании единой кривой деформирования, полученные зависимости можно распространить на условия абразивного разрушения.

Подставив (2.33) в (2.22), получим:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{W_{k1} D_1 k_1}{W_{k2} D_2 k_2} \quad (2.34)$$

Приняв $k_1 = k_2$ и учитывая, что при оценке относительной износостойкости условия нагружения (удельная нагрузка, скорость скольжения, среда) идентичны, принимаем $W_{k1} = W_{k2}$, тогда из (2.34) имеем:

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{D_1}{D_2} \quad (2.35)$$

т.е. между износостойкостью δ и коэффициентом деформационного упрочнения D имеется прямая пропорциональная зависимость.

Предел текучести материала σ_T и коэффициент деформационного упрочнения D характеризует сопротивление пластической деформации: σ_T – сопротивление начальной пластической деформации, а D – сопротивление пластическому деформированию с увеличением деформации. Для продолжения пластической (остаточной) деформации нам приходится давать материалу все большее и большее напряжение: по мере роста пластической деформации материал оказывает ей все большее сопротивление. Это явление называется упрочнением. Способность материала к упрочнению характеризуется крутизной подъема истинной диаграммы, т.е. величиной $\text{tg} \alpha$:

$$\text{tg} \alpha = \frac{S_s - \sigma_T}{\varepsilon} = D \quad (2.36)$$

где D – коэффициент деформационного упрочнения.

Следовательно, чем больше коэффициент деформационного упрочнения, тем больше должна быть стойкость против абразивного разрушения.

Изложенный подход к сравнительной оценке абразивного изнашивания металлических материалов при фрикционном

взаимодействии позволяет аналитически связать относительную износостойкость пары трения с коэффициентом деформационного упрочнения, величина которого определяется по стандартным механическим характеристикам материала: σ_B – предел прочности, σ_T – предел текучести, Ψ_K – относительное сужение [70].

Такой метод позволяет выявить работоспособность узла трения, не рассматривая детально структуру и сложную природу механизмов и явлений, происходящих в реальных материалах при их деформировании и разрушении.

Методы управления коррозионно – механическим изнашиванием материалов. Коррозионно-механический вид разрушения материалов трением преобладает при эксплуатации машин и оборудования химической, нефте- и газодобывающей, металлургической, пищевой и других отраслей промышленности. К числу электропроводных рабочих и технологических сред, инициирующих коррозионно-механическое изнашивание, относят кислые и щелочные растворы, солевые расплавы и растворы, смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе, смазочные масла, насыщенные влагой или содержащие химически активные присадки и т. д.

В работе [71] отмечается, что специфика коррозии при трении обусловлена деформированием смачиваемых электропроводной жидкостью микронеровностей на поверхностях фрикционно-взаимодействующих деталей, образованием короткозамкнутых контактов между химически неоднородными материалами этих деталей и протеканием электродных реакций на трущихся поверхностях. Последние гетерогенны вследствие микронесоднородности структуры материалов, наличия локальных деформаций, различной поверхностной энергии ювенильных и покрытых пленками участков и т.д. Таким образом, фрикционная пара представляет собой сложную многоэлектродную систему. Величины электродного потенциала такой системы, измеренные при трении и в статических условиях, могут значительно отличаться. Очевидная причина этого состоит в механическом удалении пленок с поверхностей трения. Зона фрикционного взаимодействия, рассматриваемая как некое физическое тело («третье тело»), имеющее малую толщину и наделенное особыми свойствами, отличными от свойств истираемых материалов, также оказывает влияние на величину

электродного потенциала [72]. При трении в электропроводных средах может быть реализован механо-химический эффект, проявляющийся в «разблагораживании» электродного потенциала и увеличении скорости анодного растворения пластически деформированных металлов. В потенциостатическом режиме анодного процесса «разблагораживание» равновесного потенциала металлического электрода, подвергнутого упругому нагружению, внешне проявляется как увеличение перенапряжения анодной реакции и тока обмена. При пластической деформации, приводящей к деформационному упрочнению металла, существенное ускорение анодного растворения обусловлено локальным понижением стандартного электродного потенциала в микрообъемах металла, где происходит скопление дислокаций перед барьерами. Вследствие дискретности контакта твердых тел при трении имеют место колебания величины электродного потенциала с частотой, зависящей от скорости скольжения, шероховатости поверхности металлического образца и т. д. Механические колебания существенно влияют на адсорбцию коллоидных частиц на электроде, а следовательно, на структуру и свойства «третьего тела».

Процессы трения в электропроводных средах в значительной мере обусловлены величиной электродных потенциалов трictionно взаимодействующих деталей. Об этом свидетельствует влияние поляризации на характеристики трения и изнашивания металлов, а также сдвиг поляризационных кривых металлов при трении по сравнению с теми же кривыми в статике [71–73]. Установлено влияние электродного потенциала на процессы пластической деформации металлов при трении скольжения в электролитах. При кавитационно-эрозионном изнашивании, являющемся следствием микроударного воздействия жидкости на материалы, от величины электродного потенциала зависит поверхностная энергия на границе материал-жидкость и степень реализации эффекта адсорбционного понижения прочности материалов.

Методы борьбы с коррозионно-механическим изнашиванием основаны на регулировании электродного потенциала деталей или узлов трения до уровня, оптимального по критериям трения и изнашивания, и поддержания его на этом уровне во время работы узла трения [71–73]. Характеристика основных методов торможения этого вида изнашивания дана в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Методы торможения коррозионно-механического изнашивания

Сущность методов	Механизм воздействия на материалы	Недостатки методов	Литература
Электрическая поляризация деталей трения от внешнего источника	Сдвиг электрического потенциала в область, соответствующую анодной пассивации или увеличению эффективности катодных процессов	Необходимость внешних источников поляризации	71, 74
Протекторная защита деталей и узлов трения	Катодная поляризация узла трения, инициирование на поверхности трения реакций восстановления	Безвозвратные потери протекторных материалов	75
Применение контролл из композиционных материалов с добавкой электроположительных металлов	Смещение электродного потенциала наиболее изнашиваемой детали в область анодной пассивации	Ограничения в выборе конструктивных материалов, расходование дефицитных цветных металлов	76
Оптимальное соотношение площадей истираемой и свободной поверхностей электропроводной детали узла трения	Создание оптимального градиента электродного потенциала между частями материала, различным образом, экранированным окисными или адсорбционными пленками	Конструктивные ограничения при проектировании узлов трения	73
Введение ингибиторов коррозии в электропроводную рабочую среду	Образование адсорбционно-хемосорбционных или пассивирующих пленок на поверхностях деталей узла трения	Засорение рабочих сред	77

Ее можно дополнить следующими пояснениями. Электрическая поляризация узлов трения приводит к снижению поверхностной энергии фрикционно взаимодействующих материалов, улучшению смазываемости поверхностей трения и адсорбции на них компонентов электропроводной среды, продуктов изнашивания и взаимодействия частиц износа со смазкой. Протекторная защита, которая является частным случаем поляризационного метода, была успешно применена для уменьшения скорости изнашивания стальных валов в морской воде. Использование цинковых протекторов позволило снизить износ валов в 6-9 раз [75]. Свободная поверхность электропроводных деталей трения, подвергаемых коррозионно-механическому изнашиванию, чаще всего выполняет во фрикционной паре функции эффективного катода. Экранирование поверхности трения металлической детали контртела из диэлектрического материала приводит к превышению скорости растворения металла над скоростью коррозионно-механического изнашивания металла при потенциале начала пассивации [71]. В работе [73] торможение коррозионно-механического изнашивания с помощью ингибиторов коррозии рассмотрено как частный случай метода, основанного на введении специальных добавок в электролит. Высказано мнение, что воздействие ингибиторов на электродные процессы ограничено адсорбцией поверхностно-активных компонентов. По видимому, возможности ингибиторного метода более широки, так как условное подразделение ингибиторов коррозии на адсорбционные и пассивирующие предполагает гораздо большее разнообразие механизмов их действия. Адсорбционные ингибиторы коррозии являются преимущественно поверхностно-активными веществами и тормозят коррозию непосредственным исключением поверхности электродов с адсорбированным слоем ингибиторов из коррозионного процесса, изменением структуры двойного электрического слоя, блокированием активных центров и изменением условий адсорбции на электродах участников коррозионного процесса. Пассивирующие ингибиторы коррозии образуют на металлах оксидные, гидроокисные и другие пленки, переводя электроды в пассивное состояние [77]. Анализ приведенных в табл. 2.1 данных [72] показывает, что

проблемными вопросами электрохимического торможения коррозионно-механического изнашивания являются снижение расхода вспомогательных конструкционных и технологических материалов (протекторов, ингибиторов, наполнителей и др.), уменьшение засорения сред вредными веществами, создание компактных и удобных при эксплуатации источников электрической поляризации.

ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СРЕДСТВА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ АБРАЗИВНОГО И ГИДРОАБРАЗИВНОГО ИЗНАШИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Основные виды контактного взаимодействия материалов при трении и изнашивании

Поверхности твердых тел всегда шероховаты, поэтому касание двух тел осуществляется в отдельных пятнах, где возникают контактные реакции (см. рис.3.1.). Специфика структуры и свойств области касания выделяют ее как объект самостоятельного исследования, называемый «контактное тело». Трибология – это наука о контактном теле. Контактное тело пористо, а его свойства определяются свойствами контактных связей и зазора между ними. Две особенности обуславливают существенное различие между контактным и объемным телом: сильная зависимость свойств контактного тела от механического состояния и изменчивость его характеристик в процессе эксплуатации. Первая особенность выявляет связь трибологии с механикой, а вторая — с надежностью машин. Эти особенности связаны с дискретностью и многофазной структурой контакта и с кинетикой его формирования и разрушения.

Следует отметить, что помимо модуля Юнга E и коэффициента Пуассона μ изотропные упругие твердые тела обладают поверхностной энергией γ , которую нужно учитывать при рассмотрении механизма контакта в соответствии с энергией адгезии, т.е. контактной проводимости.

В механических, электрических, тепловых и др. контактах существенна роль контактной проводимости, которая зависит от режимов и условий эксплуатации и связана прямо с контактными характеристиками сопрягаемых тел. Она несет богатую информацию о структуре и состоянии контактного тела.

Понятие контактной проводимости можно определить с помощью следующих рассуждений. Если на выход проводника подать какой-то сигнал, то на выходе получится ответный сигнал. Величина этого сигнала определяется характеристиками проводника. В электрическом проводнике входным сигналом является напряжение, а ответный сигнал

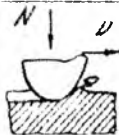
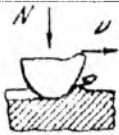
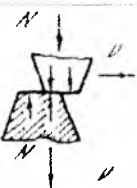
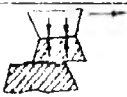
Вид взаимодействия		Вид износа	
Природа взаимодействия	Схема контакта и условие его существования		
Механическая			Упругий
			Пластический при обтекании материалом деформирующего выступа
		$\frac{h}{r} < 0,5$	Пластический без обтекания материалом деформационного выступа
		$\frac{l}{\sigma_1} < 0,5$	Адгезионный (без переноса материала)
Молекулярная		$\frac{l}{\sigma_1} > 0,5$	Когезионный (с переносом материала)

Рис.3.1. Виды контактного взаимодействия и виды износа

величина тока; в акустическом волноводе входной сигнал – акустическое давление, а выходной сигнал – амплитудная скорость частиц среды и т.д.

Заметим, что, хотя в последние годы значительно возрос интерес к свойствам твердых поверхностей. работ, посвященных исследованию свойств адсорбированных в обычных атмосферных условиях на этих поверхностях пленок, определяющих в значительной степени свойства этих поверхностей, совершенно недостаточно.

В качестве граничной смазки используют как пластичные смазки, так и различные жидкие смазки, обычно представляющие собой смеси на углеводородной основе. В табл. 3.1. представлены влияние давления на свойства смазочных жидкостей в широком диапазоне давлений [34].

Таблица 3.1

Давление стеклования жидкостей

Название жидкости	$P_{ст}$, МПа
<i>n</i> -Гексан	1145
<i>n</i> -Октан	551
<i>n</i> -Декан	305
<i>n</i> -Додекан	170
<i>n</i> -Гексадекан	42
Бензин	68
Циклогексан	35,5
Метилциклогексан	750
Стирол	312
<i>n</i> ксилен	230
Тетрагидронафтаген	305
Метиленхлорид	1244
Хлороформ	550
Этиленбромид	65
Хлорбензол	750
<i>n</i> -Амиловый эфир	1114
Фторуглероды	440

Как видно из табл. 3.1, с приближением контактного давления в зоне трения к давлению стеклованию жидкости, последняя становится как твердое тело с достаточно высокой твердостью.

3.2. Сопоставительные и расчетно-экспериментальные методы исследования материалов на трение и изнашивание

Из-за достаточных сложностей и длительности изучения процессов трения и изнашивания, часто применяются методы моделирования, и проводится прогнозирование долговечности расчетным путем.

На рисунке 3.1 представлена классификация видов контактного взаимодействия, согласно молекулярно-механической теории трения. Для примера рассмотрим два: сопоставительный и расчетно-экспериментальный [39].

Сопоставительный метод исследования материалов на трение и износ. Напряженное состояние на контакте зависит от конструктивного исполнения и кинематики движения пар трения при лабораторных испытаниях. Испытания одноименных пар материалов на различных кинематических схемах испытательных машин при прочих равных условиях трения могут привести к различным механизмам изнашивания. Однако, если соблюсти два основных принципа подобия при одинаковом виде изнашивания — подобия связи между прочностью материала и действующими на контакте напряжениями, а также равенства поверхностных температур при одинаковых условиях теплоотдачи, величина износа пропорциональна контактному давлению (рис.3.2), то результаты экспериментов можно сопоставлять между собой по коэффициенту K^* в условиях стационарного износа (приработанные поверхности)[39].

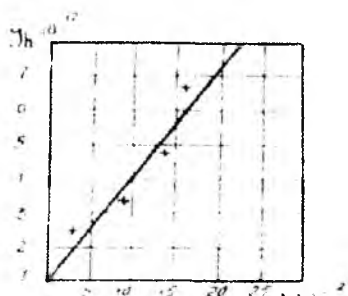


Рис.3.2. Зависимость интенсивности изнашивания материала ВН-20 при трении без смазки от давления при установившемся режиме изнашивания ($V = 100-400^\circ\text{C}$), $v - \text{до } 0,126 \text{ м/с}$

Было проанализировано большое количество экспериментов, выполненных из источников в отечественной и зарубежной литературе (около 50 реализаций) по износу различных пар материалов, полученных на различных кинематических схемах. По результатам экспериментов рассчитывался коэффициент износа K при стационарных условиях изнашивания и результаты сопоставлялись по базовой и дополнительной схемам испытаний. За базовые принимались типовые схемы, имитирующие реальные узлы трения, например, вал-втулка, трение по торцам и т. д. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.3, из которого следует, что сравнение по коэффициенту K^* даст удовлетворительные результаты. Разброс находится в пределах одного десятичного порядка. Так как разброс износа имеет вероятностный характер, то результат следует считать удовлетворительным.

Это дает основание переносить результаты испытаний с одной кинематической схемы на другую, а также с модельных испытаний на натурные узлы в условиях одного вида изнашивания.

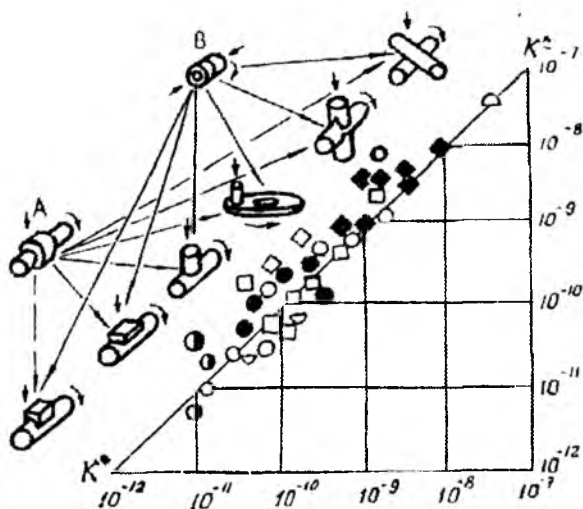


Рис.3.3. Сопоставление результатов износных испытаний (различные кинематические схемы) различных антифрикционных материалов по коэффициенту износа K (А и Б базовые схемы; другие - дополнительные)

Расчетно-экспериментальный метод прогнозирования по фактору износа. Метод сводится к расчету напряженно-деформированного состояния на контакте и к оценке долговечности сопряжения по допустимой величине износа с учетом экспериментально полученной зависимости коэффициента износа K . Расчетный метод предусматривает:

- анализ конструкции узла трения по нагрузочным, скоростным условиям, кинематики движения, поверхностной температуре и условиям теплоотдачи;

- расчет номинального (для криволинейных поверхностей контурного) давления с учетом физико-механических свойств материалов, нагрузки, макро- и микрогеометрии поверхностей;

- расчет поверхностной температуры с учетом ориентировочного значения коэффициента трения, давления, скорости скольжения и теплофизических свойств материалов;

- расчет равновесной шероховатости трущихся поверхностей;

- оценку вида контактного взаимодействия и ведущего вида износа;

- расчет пути трения с учетом конструкции сопряжения и кинематики движения его элементов;

определение истинной величины линейного износа h – которая должна быть $h = J_h L \leq [h]$. Ресурс узла по пути трения вычисляется по формуле $L = [h] / J_h$, где $J_h = K^* \cdot P_a$ (P_a – контактное давление в натурном узле трения). Нарботка на отказ в предположении постоянства скорости изнашивания рассчитывается по формуле $T = L/v$.

Экспериментальная часть метода заключается в определении коэффициента трения и интенсивности изнашивания от температуры при фрикционном или объемном разогреве и различных значениях v и P_a . Строятся графики зависимости коэффициента трения и коэффициента износа $K^* = J_h / P_a$ от температуры. Если в некотором диапазоне изменения температуры коэффициент K^* не зависит от последней, то это квалифицирует термическую стабильность физико-механических свойств материалов, а величина K^* характеризует вид износа по напряженному состоянию на контакте (износ при упругом, пластическом контакте или при микрорезании). Если имеется наличие критических точек на кривой $K^* = f(T)$, то имеет место термическая нестабильность свойств материалов и, соответственно, переход от одного вида изнашивания к другому. Таким

образом, экспериментально определяется «паспорт фрикционных свойств материалов».

В одном виде износа возможна ускоренная оценка фрикционных свойств путем форсирования режимов P_n и v . Для прогнозирования долговечности сопряжений расчетно-экспериментальным методом в каждом виде износа достаточно определить среднестатистическое значение коэффициента износа K^* . В этом смысле ускоренный прогноз заключается как в ускорении лабораторных испытаний путем форсирования режимов, сокращения количества определения экспериментальных точек, так и в расчетном (ускоренном) прогнозе величины интенсивности изнашивания по коэффициенту K^* и величине номинального давления p_n в натурном сопряжении с учетом поверхностной температуры на фрикционном контакте.

3.3. Современные методы и установки для определения абразивной износостойкости материалов

Для оценки износостойкости материалов существуют различные методы в зависимости от вида и характера контактного взаимодействия трущихся тел. Методика, экспериментальная установка и порядок проведения экспериментальных исследований, по данным авторов [65–67], заключается в необходимости определения следующих параметров:

- σ_b – предел прочности;
- σ_t – предел текучести;
- ψ_k – относительное сужение;
- G – весовой износ.

Для проведения экспериментальных исследований использована установка, воспроизводящая схему машины Бринелля (рис. 3.4).

На горизонтальном валу закреплен резиновый диск 4 толщиной 8 мм и диаметром 120 мм. Вал приводится во вращение от асинхронного электродвигателя 6 через зубчатый редуктор 5 и делает $n = 60$ об/мин, окружная скорость диска на поверхности трения $V = 0,38$ м/с.

Образец 2, имеющий форму цилиндра, зажимается в центрах. При помощи центрирующих болтов образец может перемещаться в вертикальном направлении. Нагрузка на образец осуществляется грузами, которые устанавливаются на нагрузочном рычаге 1.

Для обеспечения идентичности условий изнашивания необходимо было установить образец таким образом, чтобы плоскость, проходящая через вертикальную ось цилиндрического образца 2, была перпендикулярна трущейся поверхности резинового диска 4 и проходила через середину его толщины. С этой целью рычаг нагрузочного устройства 1 фиксируется в опоре в определенном положении, а образец зажимается в центрах.

Абразив в виде порошка определенной зернистости, предварительно просушенный и просеянный через сито с ячейкой 0,6 × 0,6 мм, насыпается в воронку 3, откуда через калиброванное отверстие поступает в приемник, представляющий собой трубку, которая подает абразив на трущуюся поверхность. В качестве абразива использован обычный речной песок. Был принят следующий режим испытаний: расход песка – 110 г/мин; резина – хлоробутил; твердость резины – Durometer A60; частота вращения вала – 60 об/мин; скорость скольжения 0,38 м / с; нагрузка – 90 Н; продолжительность испытания – 30 мин.

При этом устанавливается, что:

- абразив удерживается и амортизирует в резине, что лимитирует внедрение абразива в образец;
- вследствие применения резинового диска абразивные зерна меньше подвергаются дроблению;
- удельная нагрузка в процессе испытания мало изменяется; износ образцов определялся взвешиванием на технических весах с точностью ±10 мг. Каждая точка величины износа получена как среднее из пяти повторных опытов.

В качестве образцов для испытания на изнашивание применялась утолщенная цилиндрическая часть образца, использованного при испытании на статическую прочность, устанавливаемая в захваты машины.

Форма, размеры и основные требования к изготовлению образцов для статических испытаний на растяжение соответствовали ГОСТ 1497–73.

Для эксперимента были выбраны сплавы конструкционных сталей с сильно различающимся химическим составом, механическими и физическими свойствами: углеродистая У8 и легированная 30ХГСНА стали, подвергнутые закалке и отпуску при различных температурах.

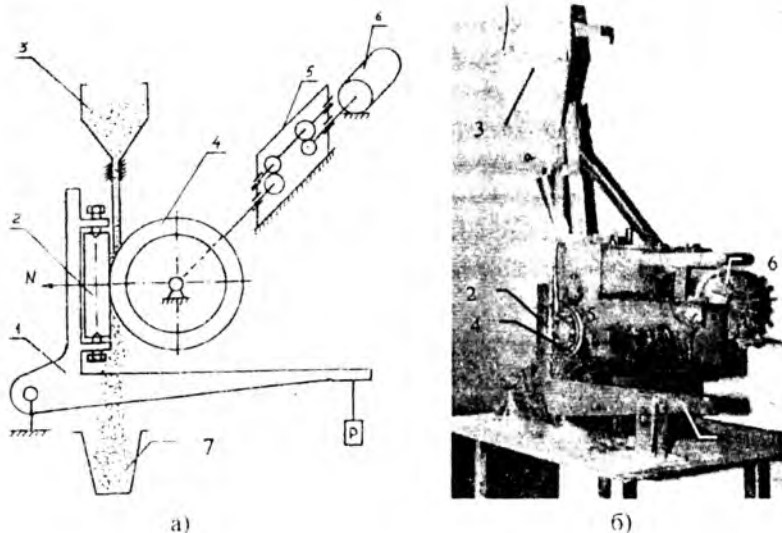


Рис. 3.4. Схема испытания на абразивное изнашивание (а) и фотোগрафия экспериментальной установки (б):

1 – нагрузочное устройство, 2 – образец, 3 – воронка с абразивом, 4 – диск резиновый, 5 – редуктор, 6 – приводной электромотор, 7 – бункер.

Для уменьшения рассеивания свойств из-за различия в химическом составе, образцы изготавливались из стали одной плавки. Каждая партия образцов состояла из трех групп, отличающихся по термообработке. Характеристика режимов термообработки приведена в табл.3.2.

С целью получения более точных значений коэффициента относительного сужения ψ_k , входящего в расчетные формулы, были использованы цилиндрические образцы.

В результате проведения экспериментальных исследований были получены следующие первичные данные:

- характеристики статической прочности при растяжении;
- весовые износы образцов при испытаниях на абразивное изнашивание.

С целью установления корреляционной зависимости между износостойкостью δ и коэффициентом деформационного упрочнения D экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов.

Таблица 3.2

Технологические характеристики образцов из стали 30ХГСНА и У8

Вид материала	Технологические характеристики		
	Вид термообработки	Режим термообработки при температуре, °С	Обозначение
30ХГСНА 1.1	отжиг	900	1.1 ОЖГ
30ХГСНА 1.2	закалка (в масле) высокий отпуск	900 520	1.2 ЗВО
30ХГСНА 1.3	закалка (в масле) низкий отпуск	900 290	1.3 ЗНО
У8 – 2.1	отжиг	750	2.1 ОЖГ
У8 – 2.2	закалка (в масле) высокий отпуск	800 600	2.2 ЗВО
У8 – 2.3	закалка (в масле) средний отпуск	800 450	2.3 ЗСО

Известно [78], что нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе подутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и маг

ния, реже -- карбонаты и сульфаты. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду.

Развитие коррозионных повреждений связано с образованием скоплений воды, которая обычно удаляется с потоком продукции, однако при невысоких скоростях движения жидкости (для исследованных участков — 0,7 м/сек), в пониженных местах трассы и перед узлами задвижек остаются водные скопления, даже при малых значениях обводненности продукции.

В работе [79] показано, что скорость локальной коррозии трубопроводов системы поддержания пластового давления и промысловых нефтепроводов достигает в некоторых случаях значений 1,3–1,4 мм/год, с наиболее вероятными значениями соответственно 0,6–0,8 и 0,3–0,5 мм/год.

На интенсивность развития коррозионных дефектов внутренней поверхности промысловых трубопроводов оказывает влияние содержание в перекачиваемой продукции механических примесей, ионный состав попутно добываемой пластовой воды, режим течения и наличие коррозионно-активной микрофлоры. Отмечается, что выход из строя трубопроводов с толщиной стенки 9 мм происходит в большинстве случаев менее чем через год после ввода их в эксплуатацию вследствие развития дефектов в виде отдельных язв и канавки на нижней образующей внутренней поверхности трубы. Подобные повреждения характерны для нефтепроводов, транспортирующих продукцию в расслоенном режиме, но в этом случае по трубопроводам осуществляется транспорт низкообводнённой продукции (3–5%), устойчивой к расслоению и выделению коррозионно-агрессивной водной фазы.

В этой связи в последнее время ведутся интенсивные научно-исследовательские работы по повышению работоспособности нефтепроводов с использованием различных композиционных материалов на основе полимерных связующих с введением наполнителей и ингредиентов из местного и вторичного сырья [80–83].

В одном случае акцент делается на триботехнические свойства нефтепродуктов со взаимодействующими поверхностями, то есть стенками трубопроводов, а в других – на адгезионную прочность специальных покрытий с металлической поверхностью трубопроводов. Однако в этих работах не приводятся конкретные методы и средства определения количественной величины интенсивности линейного изнашивания и скорости коррозии. Предлагаемые рецептуры для защитного композиционного материала в этих работах не в состоянии удовлетворять требованиям по снижению интенсивности абразивно – коррозионно-механического изнашивания промысловых трубопроводов из-за низких механических (твёрдость) свойств. Так как промысловые трубопроводы часто работают в условиях, вызывающих интенсивно развиваемое коррозионно-активное состояние, в котором наблюдается аномально высокая скорость износа (более чем на 10мм/год), что не только приводит к преждевременному выходу из строя трубопроводов, но и к не предсказуемым по масштабам аварийным ситуациям, приносящим большой ущерб и затраты.

По данным работы [84], наиболее агрессивным условием для выхода из строя трубопроводов, особенно их вогнутой части (колен) в результате гидроабразивного изнашивания является преждевременный износ материалов и в том числе специальных износо-коррозионно защитных покрытий. Авторами рекомендуется схема установки, представленная на рис 3.5.

Лабораторная установка работает следующим образом. Готовый гидроабразивный раствор из ёмкости через вентиль (1) поступает в лабораторную ёмкость (3), где с помощью механической мешалки (6) образуется гомогенизированная пульпа, которая направляется в нагнетательный трубопровод с помощью вентиля (2) через нагнетательный насос (4). Пульпа при помощи сменной соплы (7) с необходимым давлением и скоростью воздействует на образец (9), установленный на держатель (8). На поверхность образца (9) нанесено покрытие из гетерокompозитных материалов толщиной 0,5–1 мм. Преимущество данной установки заключается в том, что в небольших помещениях лабораторных условий обеспечивается возможность имитации работы трубопроводов в производственных условиях.

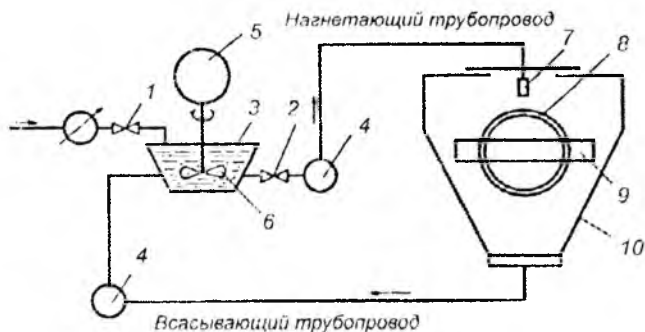


Рис.3.5. Схема лабораторной установки для исследования на ударноабразивное изнашивание поверхностей в потоке жидкости:

- 1,2-вентили, 3-ёмкость для пульпы, 4-центробежный насос,
 5-электродвигатель, 6-мешалка, 7-сменное сошло, 8-держатель,
 9-образец испытываемого материала, 10-испытательный бункер.

Из анализа литературных данных можно отметить, что полимерные материалы и композиты на их основе склонны к релаксации напряжения, учёт которой в условиях трения и износа позволяет прогнозировать долговечность заливочных материалов и покрытий, что даёт возможность наиболее реально установить их служебный период.

Анализируя схемы классификации трибометров, представленных в работах [19,39]. А.Б. Джумабаевым [40] были предложены в качестве наиболее надёжной конструкции дисковые схемы трибометра (рис. 3.6), и получен патент № FAP 00782 [85]. на основе которого авторским коллективом представлен трибометр-релаксометр [86]. Его можно использовать для испытания на гидроабразивное изнашивание, что было сделано нами при выполнении гранта 12-29 [87]. содержание которого составило основу данной монографии.

В зависимости от задачи исследования различают приборы и методы для определения трения покоя (трение при трогании с места) и трения движения (обычно приборы и методы последней группы при-гоны и для определения трения покоя). По кинематическому принципу измерения

силы и коэффициента трения различают методы поступательного, возвратно-поступательного вращательного и колебательного движения.

Исходя из этого, автор работы [19] разделил все методы определения коэффициента трения на четыре группы, положив в основу своей классификации геометрические и кинематические принципы работы приборов (рис. 3.6).

Приборы I группы поступательного и возвратно-поступательного движения предназначены для исследования трения покоя (начального) и трения движения в области малых скоростей скольжения (не выше 1 м/с). Малые скорости скольжения обусловлены самой конструкцией приборов возвратно-поступательного движения.

Поэтому наиболее распространенные методы, использующие вращательное движение образца или поверхности трения, характеризуются приборами II-III групп классификации. Они позволяют проводить эксперименты в широких пределах нагрузки и скорости. При этом равномерное давление по поверхности испытуемого образца обеспечивается приборами только II группы.

Для разработки конструкции трибометра нами проводился анализ существующих приборов и методов, а также были патентно поисковые исследования глубиной больше последних 15 лет. На основе проведенного анализа за основу конструкции стенда нами выбраны дисковые образцы, вращающиеся на горизонтальной плоскости взаимодействующий со стержнем испытуемый образец под углом 90 градусов, то есть с нормальным распределением нагрузки на площадь трения.

Предлагаемое устройство отличается от аналога тем, что узел стабилизации, выполненный в свободном подпоршневом пространстве, представляет собой держатель, который имеет форму усеченного конуса, установленного основанием вверх, с возможностью перемещения по вертикальной оси гидроцилиндра, за счет выполнения в стенках гидроцилиндра 4-х прямых пилюсообразных пазов, а на основании конуса – 4-х полупризматических выступов, входящих в пазы, что ведет к повышенной устойчивости (за счет исключения перекосов) держателя при передвижении по вертикали гидроцилиндра и

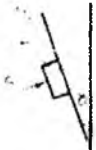
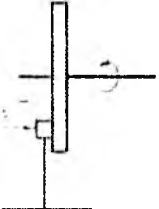
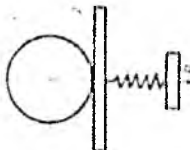
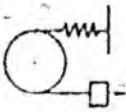
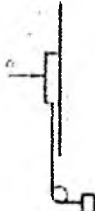
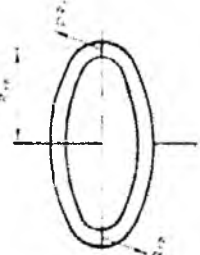
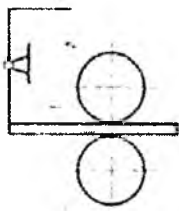
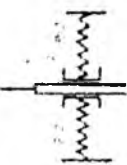
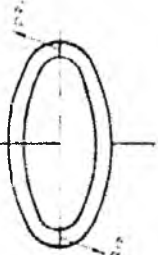
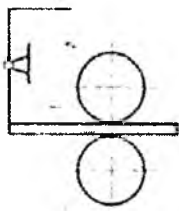
I группа	II группа	III группа	IV группа
Сопротивление плоскости скольжению при поступательном перемещении	Сопротивление плоскости скольжению при вращательном перемещении	Сопротивление плоскости с образующей цилиндрической поверхностью	Сопротивление двух или трех плоскостей
			
			
			

Рис. 3.6. Классификация методов определения коэффициента трения [19,40]

за счет этого способствует равномерному распределению нагрузки на испытуемый образец, размещенный в держателе, а также на связанное с держателем жестко закрепленное на основании усеченного конуса, а сверху – зафиксированное в углублении поршня тензометрическое кольцо с тензодатчиками.

Контролируемая через систему редукционного клапана и манометра нагрузка, и её равномерное распределение на измерительный элемент и испытуемый образец, получаемое за счет конструкции держателя и расположения в нем элементов в предложенной взаимосвязи, способствует установлению необходимых для исследования режимов и получению более достоверных и точных замеров.

Установление тензометрического кольца с тензодатчиками для измерения сил трения на тросе перпендикулярно плоскости стрелы, по которой перемещается гидроцилиндр, позволяет при радиальном движении гидроцилиндра фиксировать действительную величину натяжения троса, и определять достоверную величину силы трения между испытуемым образцом и покрытием из конструкционного материала, находящегося на опорном диске.

Следовательно, можно сделать вывод, что предлагаемое модернизированное устройство позволяет, наряду с расширением области его применения, получить достоверные и более точные показатели по реальной деформации и релаксации напряжений в образце за счет контроля величины и времени нагружения (напряжения), оптимального распределения нагрузки на элементы устройства и места расположения измерительной аппаратуры, что соответствует поставленной задаче.

Согласно рис. 3.7 и 3.8, предлагаемый дисковый трибометр содержит гидроцилиндр 1 с поршнем 2 и пружину 3 в надпоршневом пространстве, а в подпоршневом пространстве содержит тензометрическое кольцо 4 с наклеенными на него тензодатчиками (на чертеже не показано), держатель 5 в виде усеченного конуса, размещенного основанием кверху и с возможностью передвижения по вертикали в гидроцилиндре, испытуемый образец 6, покрытие 7 из конструкционного материала, нанесенного на опорный диск 8, желоб 9 для подачи жидкости при испытании образца на трение в жидкой среде, приводной вал 10, электродвигатель постоянного тока 11, муфта 12.

редуктор 13 для приведения во вращение приводного вала 10, шестеренчатый насос 14 для подачи жидкости под давлением, которое задается и контролируется редукционным клапаном 15 и манометром 16, емкость 18 для жидкости, подаваемой в гидроцилиндр 1 и стрела 19 для обеспечения горизонтального передвижения гидроцилиндра над опорным диском 6, закрепленная на стойке 20 через подшипник качения (на чертеже не показан).

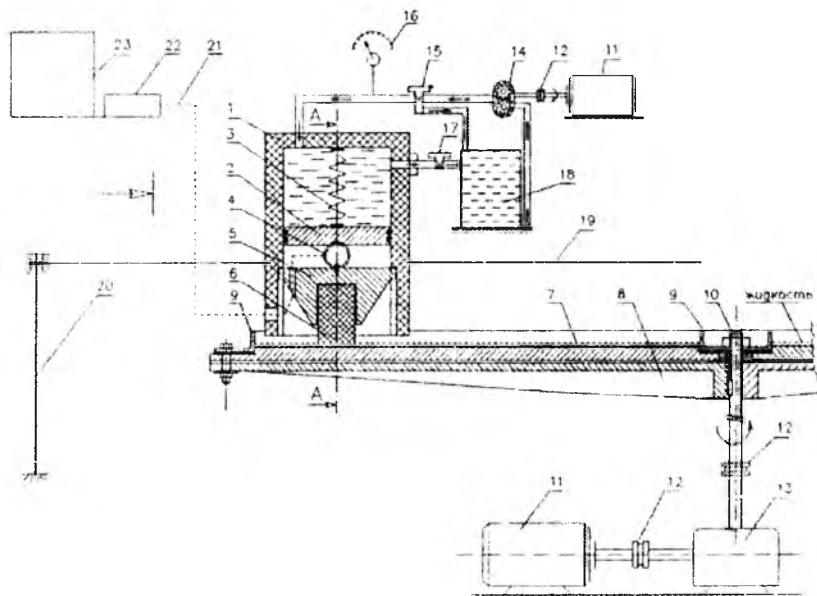


Рис. 3.7. Дисковый трибометр для измерения релаксации напряжений в полимерных материалах:

- 1 - гидроцилиндр; 2 - поршень, 3 - пружина в надпоршневом пространстве; 4 - тензометрическое кольцо; 5 - держатель в виде усеченного конуса; 6 - испытуемый образец; 7 - покрытие; 8 - опорный диск; 9 - желоб для подачи жидкости; 10 - приводной вал; 11 - электродвигатель постоянного тока; 12 - муфта; 13 - редуктор; 14 - шестеренчатый насос; 15 - редукционный клапан; 16 - манометр; 18 - емкость для жидкости; 19 - стрела; 20 - стойка; 21 - провода; 22 - программно - аппаратный комплекс "Spider 8"; 23 - компьютеру; 24 - полупризматический выступ; 25 - тензометрическое кольцо; 26 - трос

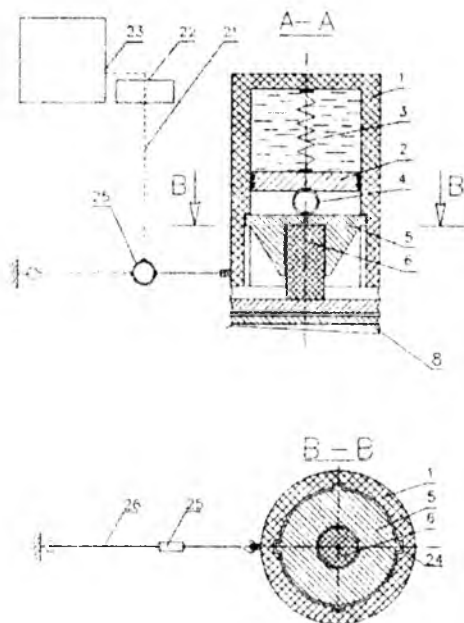


Рис. 3.8 Дискový грибометр для измерения релаксации напряжений в полимерных материалах

Тензометрические кольца 4 и 25 с закрепленными на них тензодатчиками через провода 21 подключены к программно-аппаратному комплексу 22 “Spider 8” (ООО «КВТ» <http://www.hbm.ru>) и к компьютеру 23, который выдаст данные в виде графических кривых. На рис. 3.7 и рис. 3.8 представлены взаиморасположения прямых шлицеобразных пазов и полупризматических выступов 24, а также трос 26, на котором закреплено тензометрическое кольцо 25 с тензодатчиками для фиксирования сил трения.

Предлагаемое устройство работает следующим образом: в гидrocиллиндр 1, установленный на стреле 19, с возможностью поворота вокруг оси 20 под воздействием сил трения, под фиксированным давлением 14 МПа, создаваемым шестеренчатым насосом 14, подают жидкость (воду или минеральное масло) из емкости 18 через регулирующие давление редукционный клапан 15 и манометр 16. Под

давлением жидкости, поступающей в надпоршневое пространство гидроцилиндра 1, вертикальная пружина 3 и поршень 2 движутся вниз, оказывая давление также на тензометрическое кольцо 4 с размещенными на нем тензодатчиками (не показаны), которое передается на основание держателя 5, выполненного в виде усеченного конуса, в который помещен испытуемый образец 6. например, из полистилена высокого давления (ПНЭД), выполненный в виде цилиндра с соотношением размеров $L/d = 1,5$. При этом держатель 5 под давлением опускается вниз по вертикали, за счет выступов и шлицеобразных прорезей 24, выполненных в стенках гидроциклона, прижимая испытуемый образец 6 основанием к покрытию 7 испытываемого материала опорного диска 8, приведенного во вращение в горизонтальной плоскости электродвигателем постоянного тока 11 через вертикальный приводной вал 10, муфту 12 и редуктор 13, обеспечивающий линейные скорости от 0 до 9 м /сек по радиусу трения. Оптимальным соотношением радиуса трения к диаметру нижней части гидроцилиндра является 0.5 – 1,5.

Нагрузка для создания давления на испытуемый образец 6 контролируется редукционным клапаном 15 и манометром 16. Избыточная жидкость отводится через сливной кран 17 в исходную ёмкость 18. Исследования проводились как в сухой среде, так и с подачей жидкости в область трения испытуемых образцов.

Определение релаксации напряжения полимерного образца 6, установленного в полости держателя 5 при трении, производилось сжатием тензометрического кольца, расположенного между поршнем 2 и основанием держателя 5, с подачей нагрузки и созданием давления. Показатели величины напряжения и времени релаксации определялись посредством программно-аппаратного комплекса "Spider 8" 22, подключенного к компьютеру 23 через провод 21. Данные получали в виде графика зависимости нагрузки от времени релаксации.

Определение силы трения определялось тензокольцом 25 с тензодатчиками, размещенными на тросе 26, закрепленном у основания гидроцилиндра, перпендикулярно плоскости стрелы, в виде рамы 19 тензодатчики присоединены проводом к программно-аппаратному комплексу 22 "Spider 8" и компьютеру 23. По окончании работы жидкость из гидроцилиндра 1 выпускают через сливной кран 17 в ванну 18, в результате чего все элементы устройства приходят в исходное положение.

Для измерения релаксации напряжения образцы деформируют до заданной величины, которая остается постоянной во времени, а начальное напряжение, необходимое для поддержания этой деформации, уменьшается со временем.

В результате определяется зависимость напряжения от времени при постоянной деформации, которая достигается путем регулирования силы нагружения по мере релаксации напряжения.

Авторами были проведены исследования, как в сухой, так и во влажной среде. При температуре 20 °С, при заданной деформации 15,5 % и линейной скорости 0,5 м/сек, контрольная величина напряжения испытуемого образца составила 14 МПа. При проведении исследований устойчивое напряжение релаксации во времени было достигнуто через 60 мин испытаний. В сухой среде величина релаксации составила 8,4 МПа, а в жидкой – 10,1 МПа. Чем меньше меняется показатель напряжения от времени по сравнению с контрольным, тем лучше условия для взаимодействия материалов и выше надежность полимерного материала работающего в условиях трения и изнашивания.

Отсюда можно сделать вывод, что процесс предпочтительней проводить во влажной среде, чем в сухой, поскольку показатель во влажной среде на 1,7 МПа выше.

Использование предлагаемого авторами модернизированного дискового трибометра позволит значительно упростить измерение релаксации напряжений в полимерных материалах с учетом трения, за счет устойчивости и компактности установки, надежности замеров и точности за счет использования программно-аппаратного комплекса "Spider 8" для измерения показателей.

3.4. Методика экспериментального исследования и обработка полученных результатов

Для проведения исследований физико-механических свойств заливочных композиционных материалов и покрытий из них были изготовлены лабораторные формы для испытательных образцов (рис.3.9–3.11)

Физико-механические свойства (прочность, твердость, модуль упругости) гетерокомпозитных материалов определяли общепринятыми методами.

Адгезионную прочность гетерокомпозитных материалов к стальной поверхности определяли грибковым методом (диаметр образца D=25мм) на разрывной машине.

Интенсивность линейного изнашивания определяли по формуле:

$$I = \frac{1}{L} \sum_n \frac{\Delta l_n}{n} \quad (3.1)$$

где L – путь трения;

Δl_n – линейный износ образцов (определяется штангенциркулем до и после испытания на изнашивание, мкм).

Скорость изнашивания контролируется изменением линейного размера или массы экспериментальных образцов за единицу времени.

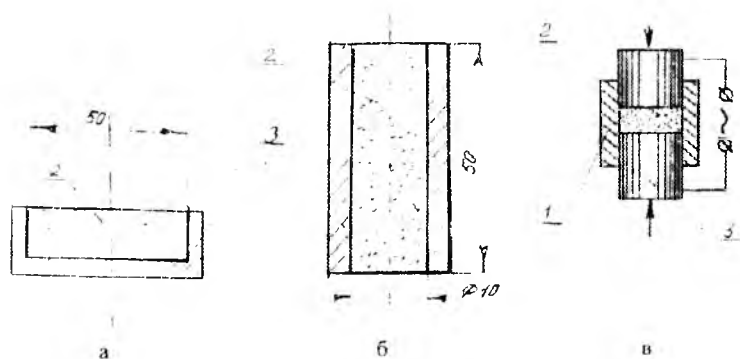


Рис. 3.9. Схемы литейной формы (а,б) и измерение электрического сопротивления (в) заливочных антикоррозионных материалах
1-форма, 2-образец, 3-электроды

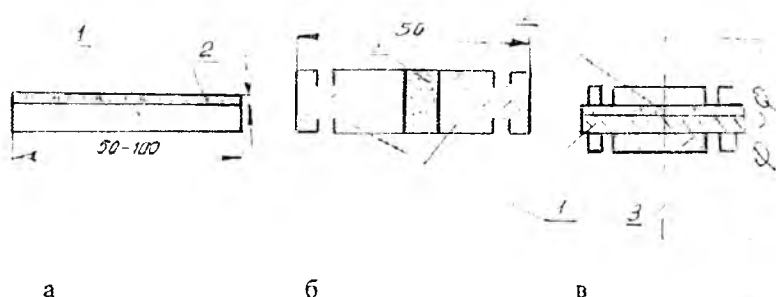


Рис. 3.10. Чертежи металлических образцов с полимерными покрытиями для определения твёрдости (а), адгезионной прочности на отрыв (б) и объёмного электрического сопротивления
1-подложка, 2-покрытие, 3-электрод

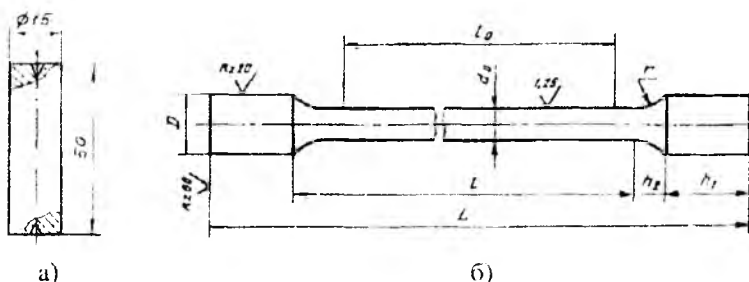


Рис. 3.11. Чертежи экспериментальных образцов по ГОСТ 1497-73
а - на сжатие; б - на растяжение

Скорость изнашивания определяли по формуле:

$$I_V = \Delta V / t \quad (3.2)$$

где t – время испытания, час; ΔV – объемная величина износа, мм^3

Оценка надежности результатов исследования производится по методике, приведенных в работах [65,70]. При этом следует отметить, что большой класс задач, связанных с анализом результатов механических испытаний материалов, предусматривает изучение регрессионного и корреляционного анализов, являющихся развитием дисперсионного анализа. Регрессионный и корреляционный методы дают возможность не

только оценить значимость влияния исследуемых факторов на механические свойства, но и в случае их количественного выражения установить вид зависимости между характеристиками механических свойств и уровнем рассматриваемых факторов, а также оценить параметры установленных зависимостей.

При функциональной зависимости между переменными величинами каждому допустимому значению независимого переменного (аргумента) x соответствует определенное значение другой переменной Y . Очевидно, что для случайных величин такого соответствия нет. В этом случае существуют связи особого вида, называемые стохастическими (вероятностными), при которых одна случайная величина реагирует на изменение другой изменением своего распределения.

Изменение случайной величины Y в связи с изменением другой случайной величины X может быть представлено в виде двух составляющих. Первая составляющая, называемая стохастической, связана с зависимостью рассматриваемых случайных величин и определяется действием общих факторов. Вторая составляющая, называемая случайной, обусловливается действием индивидуальных случайных факторов, влияющих на какую-нибудь одну из рассматриваемых величин. Если стохастическая составляющая равна нулю, то случайные величины X и Y являются независимыми. Если же эта составляющая отлична от нуля, то между указанными величинами существует стохастическая связь.

При отсутствии случайной составляющей между величинами X и Y существует функциональная зависимость.

В практических задачах отличны от нуля обычно обе составляющие. В этом случае их соотношение характеризует тесноту (силу) связи между рассматриваемыми случайными величинами.

Коэффициент корреляции при нормальном распределении величин.

Большинство задач при анализе результатов механических испытаний может быть решено в рамках линейной зависимости между нормальной распределенными случайными величинами. При этом в качестве количественной оценки тесноты связи между случайными величинами используют коэффициент корреляции

$$\rho = \frac{\mu_{01}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3.3)$$

где σ_x^2 и σ_y^2 – генеральные средние квадратические отклонения случайных величин X и Y , μ_{11} – генеральный смешанный центральный момент второго порядка, определяемый для непрерывных распределений по формуле

$$\mu_{11} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x - a_x)(y - a_y) p(x, y) dx dy \quad (3.4)$$

В формуле (3.4) a_x и a_y – математические ожидания случайных величин; (x, y) – плотность двумерного распределения указанных величин.

Коэффициент корреляции изменяется в пределах $-1 \leq r \leq 1$, для независимых случайных величин он равен нулю. Однако равенство нулю коэффициента корреляции не всегда означает независимость рассматриваемых случайных величин. Если, например, изменение одной величины приводит лишь к изменению дисперсии другой, а математическое ожидание при этом постоянно, то коэффициент корреляции равен нулю, хотя случайные величины оказываются зависимыми. Такие величины называют некоррелированными. Коэффициент корреляции может быть близок к нулю также и для случая коррелированных случайных величин, если связь между ними нелинейная. Близость значения коэффициента корреляции к единице свидетельствует о существовании между исследуемыми случайными величинами почти строгой функциональной линейной зависимости и о малом влиянии случайных индивидуальных факторов.

При положительном значении коэффициента корреляции с возрастанием одной случайной величины в среднем возрастает и другая. При $r < 0$ с возрастанием одной величины другая убывает. Принято считать что при значении коэффициента корреляции $0 < r < 0,2$ между исследуемыми величинами практически нет связи, при $0,2 < r < 0,5$ существует слабая связь, при $0,5 < r < 0,75$ средняя связь, при $0,75 < r < 0,95$ сильная связь и при $0,95 < r < 1,00$ практически функциональная связь.

Выборочно коэффициент корреляции r между нормально распределенными случайными величинами вычисляют по формуле,

аналогичной выражению (3.5), только в этом случае используют выборочные значения смешанного центрального момента второго порядка и средних квадратических отклонений:

$$r = \frac{m_{12}}{S_x S_y} \quad (3.5)$$

выборочный смешанный центральный момент

$$m_{12} = \frac{1}{1-n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}), \quad (3.6)$$

где $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — выборочные средние случайных величин X и Y .

Момент (3.6) удобно определять с учетом соотношения

$$m_{12} = (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n y_j \quad (3.7)$$

выборочные дисперсии S_x^2 и S_y^2 вычисляют по следующим формулам:

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.8)$$

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

Оценка неопределённости результатов измерений

1. Оценка неопределённости результатов измерения коэффициента трения.

1.1. Стандартная неопределенность стабилизированных сил трения F_{mp} оценивается по типу A:

$$u_A(F_{mp}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_{mpi} - \bar{F}_{mp})^2}{n(n-1)}} \quad (3.10)$$

1.2. Стандартная неопределенность заданного давления p и значения площади образца S_k оценивается по типу В с помощью формулы:

$$u_B(S_k) = \frac{a_{S_k}}{k_{S_k}}, \quad u_B(p) = \frac{a_p}{k_p},$$

где a_{S_k} и a_p – полуширины интервала вероятностей распределения при оценивании неопределенностей площади образца и давления, соответственно;

k_{S_k} и k_p – коэффициенты охвата при оценивании неопределенностей площади образца и давления, соответственно.

1.3. Суммарная стандартная неопределенность результатов измерения $u_c(\bar{f})$ вычисляется по следующей формуле:

$$u_c(\bar{f}) = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial F_{mp}}\right)^2 \cdot u_A^2(F_{mp}) + \left(\frac{\partial f}{\partial S_k}\right)^2 \cdot u_B^2(S_k) + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2 \cdot u_B^2(p)}, \quad (3.11)$$

где $\frac{\partial f}{\partial F_{mp}}$, $\frac{\partial f}{\partial S_k}$ и $\frac{\partial f}{\partial p}$ – коэффициенты чувствительности входных величин силы трения, площади образца и заданное давление, соответственно.

1.4. Расширенная неопределенность U оценивается следующим выражением:

$$U = k \cdot u_c(\bar{f}) \quad (3.12)$$

где k – коэффициент охвата (при доверительной вероятности $P = 0,95$, $k = 2$).

1.5. Результат измерения $\bar{f}$ записывается вместе с расширенной неопределенностью U и выражается в следующем интервале:

$$f = \bar{f} \pm U \quad (3.13)$$

2. Оценка стандартной и расширенной неопределенностей при вычислении относительной износостойкости материала.

2.1. Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, состоит из двух слагаемых:

- стандартная неопределенность исходной массы испытуемого материала $u_A(m_0)$;

- стандартная неопределенность массы материала после испытаний $u_A(m_1)$.

Следовательно, слагаемые стандартные неопределенности вычисляются следующими выражениями:

$$u_A(m_0) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (m_{0i} - m_0)^2}{n(n-1)}} + u_{\text{вн.н}}^2, \text{ г} \quad (3.14)$$

$$u_A(m_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (m_{1i} - m_1)^2}{n(n-1)}} + u_{\text{вн.н}}^2, \text{ г} \quad (3.15)$$

где $u_{\text{вн.н}}$ – стандартные неопределенности, не исключенные систематические погрешности весов измерений массы.

2.2. Ковариации среднего значения независимых масс материала исходной m_0 и после испытаний m_1 вычисляются по формуле:

$$u(m_0; m_1) = r(m_0; m_1) \cdot u_A(m_0) \cdot u_A(m_1) \quad (3.16)$$

где $r(m_0; m_1)$ – коэффициент корреляции.

2.3. Суммарная стандартная неопределенность относительной механической повреждаемости $u_c(\bar{\delta}_r)$ выражается через стандартные неопределенности входных величин и определяется следующей формулой:

$$u_c(\bar{\delta}_r) = \sqrt{\frac{\partial \bar{\delta}_r}{\partial m_0} \cdot \frac{\partial \bar{\delta}_r}{\partial m_1} \cdot u(m_0; m_1)} \quad (3.17)$$

2.4. Расширенная неопределенность U оценивается умножением суммарной $u_c(\bar{\delta}_o)$ стандартной неопределенности на k коэффициент охвата:

$$U = k \cdot u_c(\bar{\delta}_o) \quad (3.18)$$

2.5. Результаты измерения относительной механической повреждаемости $\bar{\delta}_o$ записываются вместе с расширенной неопределенностью U и выражаются в следующем интервале:

$$\bar{\delta}_o - U \leq \delta_o \leq \bar{\delta}_o + U, \text{ при } k = 2$$

Таким образом, обеспечивается требуемая неопределенность, т.е. ошибка эксперимента в пределах 5% полученных результатов исследования.

Глава 4. НОВЫЕ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ И ИЗНОСА

4.1. Изучение продукции предприятия ООО «Ангрен Каолин» для обоснования возможности применения их в качестве наполнителя для машиностроительных композиционных полимерных материалов

В экономике Республики Узбекистан переработка и применение каолиновой продукции имеет достойное значение. Несмотря на то, что этот экономически важный промышленный объект имеет десятилетнюю историю существования, на сегодняшний день нуждается в более интенсивной модернизации не только самого технологического процесса, но и ассортимента выпускаемой продукции [1].

На ангреномском месторождении добываются каолины двух генетических типов – первичные и вторичные. Каолиновые глины сложены преимущественно каолинитом, встречаются кварц, реже кальцит, турмалин, циркон, рутил, хлорит, гидроокислы железа.

Первичные каолины – это продукты изменения материнских алюмосиликатных пород. Они залегают ниже разрабатываемой разрезом "Ангренский", мощной угольной залежи. Их запасы оцениваются в 45,6 млн. тонн [88].

Вторичные ангренские каолины относятся к попутно добываемому сырью угледобычи. Оцененные и подтвержденные запасы вторичных каолинов Ангреномского месторождения составляют 1,4 млрд. тонн и представлены серыми и пестроцветными разностями, залегающими над угольной толщей. Ежегодно при ведении вскрышных работ на внутренних отвалах складировются 1,5 – 2,5 млн. тонн вторичного каолина. Средняя мощность серых каолинов – 23,4 м, пестроцветных – 24,3 м.

До недавнего времени каолины Ангреномского разреза использовались фрагментарно и в необогащенном виде. Впрочем, необогащенный вторичный каолин (в основном, серые разности) и сегодня используется рядом предприятий местной стройиндустрии, в основном, для производства жженого строительного кирпича. Кирпич из этого сырья

получается легкий, пористый и достаточно прочный. До 1999 года необходимый республиканским керамическим и фарфоровым предприятиям обогащенный каолин завозился извне.

В конце 1999 года в Ангрене была построена фабрика по обогащению каолина. Для осуществления этого проекта было создано узбекско-германское СП "Каолин", которое действует на сегодняшний день как ООО «Ангрен Каолин».

СП "Каолин" создано на паритетных началах, а его учредителями являются АО "Уголь" (входит в ГАК "Узбекэнерго") и немецкая компания "Пректирунг унд Анлагенбау ГмбХ Баутцен". С вводом в строй ангреновской обогатительной фабрики импорт каолина прекратился. Применяемый на фабрике процесс обогащения каолина разработан (применяется в Германии) компанией "АКВ Аппарате + Фарфарен ГмбХ унд Ко КГ".

На фабрике действует следующая схема обогащения:

Поступающий с карьера каолин сначала измельчается на валковых дробилках. После двухступенчатого разводнения сырья в промывочных барабанах отделяются крупные частицы. Затем при помощи четырехступенчатой системы гидроциклонов от каолина отделяется мелкий песок. Данный процесс дополнительно поддерживается атритторными ячейками. Отделение тяжелых минералов из фракции мелкого песка осуществляется при помощи винтовых сепараторов. Получаемая при этом фракция мелкого песка, используемая для различных целей в качестве технического наполнителя, обезвоживается и при необходимости сушится до остаточной влажности 2%.

После классификации в гидроциклонах каолиновые суспензии сгущаются в высокопроизводительных сгустителях и обезвоживаются в мембранных фильтрпрессах большой емкости. Сушка прессованного на экструдере каолина производится в трехленточных сушилках. При этом показатели остаточной влажности могут варьироваться от 2 до 12%. При необходимости, просушенный до 2% каолин может поставляться также в порошкообразном виде (измельченным). Для повышения степени белизны каолинового продукта, предназначенного для использования в качестве наполнителя в бумажной промышленности, перед обезвоживанием предусмотрена установка отбеливания.

На фабрике в настоящее время производится обогащенный каолин марок АКФ-78, АКС-30, АКГ 10.

Каолин марок АКФ-78. Данный каолин, главным образом, предназначен для использования в качестве наполнителя в бумажной промышленности. К числу его особых отличительных свойств относятся великолепная вязкость и отличный показатель соотношения диаметра к толщине каолиновых частиц 30:1 (aspectratio). Измеренный показатель абразии 15 мг не оказывает изнашивающего воздействия на сито при производстве бумаги.

При более высоких требованиях к белизне бумажного наполнителя данный каолин может быть отбелен и поставлен, соответственно, под маркой АКФ 78. Благодаря своему химическому составу каолин марки АКФ, наряду с использованием в бумажной промышленности, представляет интерес также и для других областей применения.

Каолин марки АКС-30. Каолин этой марки имеет широкий спектр применения в производстве керамики. Благодаря положительному влиянию на образование черепка данная марка каолина рекомендуется к применению особенно в тех случаях, когда процесс керамического формирования осуществляется путем литья. В зависимости от других компонентов керамической массы положительное влияние на ее состав может оказать добавка каолина АКФ 78.

Каолин, производимый ООО «Ангрен Каолин», уступает аналогичной продукции иностранного производства, что снижает его конкурентоспособность на мировых рынках. В частности, одним из основных требований покупателя бумажного каолина является уровень его белизны. Белизна узбекского бумажного каолина АКФ-78 составляет 76–78%, в то время как на рынке спросом пользуется каолин, уровень белизны которого составляет не менее 87%, как, например, у каолинов украинского и российского производства [88].

Каолин является одним из важнейших видов минерального сырья, основным потребителем которого в настоящее время являются крупные и растущие отрасли промышленности — бумажная, резиновая и промышленность пластмасс. Керамическая промышленность, в прошлом главный потребитель каолина, в настоящее время использует лишь 15–20 % всей добываемой продукции.

Огромные масштабы потребления каолина и расширение сферы его применения привели в последние годы к значительному дефициту данного сырья, как за рубежом, так и у нас. Особенно остро ощущается недостаток в высококачественных каолинах, наиболее полно отвечающих требованиям различных отраслей промышленности.

Требования к каолину как сырью со стороны различных потребителей сводятся к следующему. Бумажное производство использует каолин в качестве наполнителей или пигментов. Первые вводят непосредственно в бумажную массу при её подготовке, а пигменты наносятся на готовую бумагу в виде мелующей пасты.

Идеальный наполнитель должен удовлетворять следующим требованиям: отражать диапазон волн в области видимого света на 100% с идеальной интенсивностью; иметь, возможно, более высокий показатель преломления; быть свободным от загрязнений и иметь величину частиц около 0,25–0,30 мкм, которые должны иметь небольшую твёрдость быть химически инертными по отношению к кислым и щелочным водным растворам; обладать максимальной удерживаемостью; иметь постоянный гранулометрический состав и невысокий удельный вес. Особые требования предъявляются к форме частиц наполнителя по восприятию печатной краски и к оптическим отбеливателям, а также к влиянию наполнителя на основные технологические процессы производства бумаги.

Обогащенные каолины лучше других наполнителей удовлетворяют подавляющему большинству этих требований (кроме белизны и гранулометрического состава), поэтому каолин для бумажной промышленности нуждается только в улучшении указанных свойств.

В резиновой промышленности каолин, используемый в качестве активного наполнителя, должен обладать следующими свойствами:

- повышенной дисперсностью (для увеличения поверхности сцепления);
- однородностью гранулометрического состава (для равномерного распределения частиц каолина в массе изделия, что обуславливает большую механическую прочность последнего);
- хорошей смачиваемостью частиц, в том числе органическими веществами;
- минимальным содержанием окисей меди, марганца и железа.

Для промышленности по производству тонкой керамики наиболее важным требованием является минимальное содержание вредных окислов (железа, титана, щелочей, кальция) и сернистых соединений. Окислы железа и титана придают изделиям тонкой керамики нежелательную окраску и понижают просвечиваемость фарфорового черепка, а при производстве электротехнического фарфора эти окислы повышают его электропроводность, снижая качество и надёжность высоковольтных изоляторов. Окислы железа и титана уменьшают также стойкость кислотоупорного оборудования (тиглей, реторт, кранов и т.д.).

Весьма существенные требования к керамическому сырью предъявляются также в отношении некоторых физических свойств: формуемости (пластичность, способность к литью, связующая способность); качественной сушки (усадка, водоотдача без образования трещин); прочности на изгибе в сухом состоянии; бездефектного обжига (уплотнение и фазовые превращения без образования трещин).

Химический состав в значительной мере влияет на указанные физические свойства каолина: наличие растворимых солей ухудшает литейные свойства и формуемость, в процессе сушки на поверхности изделий появляются налёты и при обжиге образуется неровная поверхность. Сернистые соединения при обжиге вызывают образование раковин и вспучивание внутри черепка.

Природные каолины обычно содержат вредные примеси, поэтому в производстве высокосортных каолинов решающая роль принадлежит технологии их обогащения и улучшения свойств любого, в том числе и низкосортного сырья.

За последние 10 лет к каолину на мировом рынке повысились требования, что привело к затрате огромных средств на совершенствование технологии получения товарных сортов каолина.

В ряде стран на предприятиях фирм «Фрипорт каолин» (США) и «Чайна Клейз» (Великобритания) усовершенствование производства начинается с добычи на руднике или карьере [89.90]. Поскольку даже в одном карьере каолин может различаться по содержанию окислов железа, органических примесей и минералогическому составу, для устранения колебаний в качестве сырья осуществляется усреднение его качественных показателей и путем устройства центрального смесительного отделения. Каолиновая продукция из каждого карьера ежедневно контролируется по

содержанию K_2O и Fe_2O_3 , размерам частиц (менее 2 мкм и более 10 мкм), прочности на изгиб в сыром и высушенном состоянии, цвету после обжига, усадке, водопоглощению. Расчет смеси из карьеров производится при помощи ЭВМ на основе значений содержаний отдельных компонентов. Плотность суспензии при смешивании регулируется автоматически.

Аналогичное обеспечение постоянства состава сырья осуществляется на Кеммлицком заводе в Германии.

Заслуживает также внимания изучение проводимых в Германии мероприятий по сохранению лучших природных сортов каолина, встречающихся чрезвычайно редко и в небольших количествах. С этой целью специалисты в отдельных карьерах (Кеммлиц, Зейлиц) ведут выборочную добычу высших сортов каолина.

На большинстве зарубежных предприятий собственно процесс обогащения каолина-сырца осуществляется в гидроциклонах в несколько стадий (2–4). Гидроциклонному обогащению обычно предшествует неоднократное тщательное перемешивание глины с водой в специальных устройствах (например, в мощных глиномялках, цепных диспергаторах и т.п.) и удаление грубых включений (в спиральных классификаторах или путем мокрого грохочения на виброситах). На предприятиях Германии (Борихольм) и Австрии применяется сочетание гидроциклонов с Батмос-установками, что обеспечивает высокую степень разделения и высокое качество обогащенного каолина при минимальном расходе воды (5–7 м³ на 1 т каолина-сырца) [91].

Из получаемой глинистой суспензии, представляющей собой практически чистый каолинит, в дальнейшем может быть получено, в зависимости от назначения, несколько различных сортов товарного каолина.

Обычно пульпа сначала делится на несколько потоков с разными размерами частиц (фракционирование) с помощью гидроциклонов, центрифуг и отстойников. Дальнейшей обработке каждая фракция подвергается раздельно. Количество отдельных производственных линий на предприятиях крупных фирм достигает 30.

Самые тонкодисперсные фракции, с размерами частиц менее 2 мкм (92%), идущие на покрытия для бумажной промышленности, в случае необходимости подвергаются отбеливанию с целью удаления красящих

примесей. Отбеливание осуществляется химическими и механическими способами; в последние годы эти способы нередко сочетаются.

Глубина или степень отбеливания для фракций с различной дисперсностью обычно принимается разная, строго соответствующая назначению данного сорта каолина. На этой стадии пульпа содержит 15-25 % твердого каолина и подвергается в дальнейшем обезвоживанию в центрифугах, гидросепараторах и вакуум-фильтрах.

В зависимости от назначения каолина кек высушивается в барабанных, ленточных или распылительных сушилках. В последнем случае каолин транспортируется без упаковки в хопперах.

В настоящее время значительно возрос спрос на более пластичную жидкую каолиновую глину, не подвергавшуюся термическому воздействию в сушилках. В этом случае кек после фильтрования репульпируется в глиномаяках, а затем пульпа выпаривается в специальных аппаратах, где она проходит через «занавес» из горячего воздуха. После выпаривания содержание твердого компонента повышается до 70%, и в таком виде каолиновая глина транспортируется в вагонах и цистернах.

Качество всей готовой продукции контролируется ежедневно методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и ДТА. Определяются следующие свойства: дисперсность каолина; удельная поверхность; прочность на изгиб; реологические свойства – вязкость; количество электролитов, требующееся для разжижения. Для обожженных материалов определяются усадка, степень белизны, водопоглощение.

Методами рентгеновской флуоресценции, пламенной фотометрии и термogrавиметрии уточняется химический состав, а также фиксируется pH.

В последние годы в производстве каолина наметилось и развилось несколько новых направлений, в частности, получение прокаленного и «расщепленного» каолина, продукта с модифицированной поверхностью и др.

Прокаленный или кальцинированный каолин используется в кабельной, лакокрасочной, а также в специальных отраслях промышленности. За рубежом производятся сорта с различной степенью кальцинирования (разной температурой прокаливания) в зависимости от

требований, предъявляемых потребителем: высокой яркости, улучшенных электрических свойств, повышенного коэффициента непрозрачности или степени набухания. Кальцинированные продукты измельчаются до и после обжига.

Производство прокаленного каолина налажено на Просяновском комбинате огнеупорных изделий.

Новым и перспективным является производство расщепленного или деламинированного каолина. Обычно деламинированию подвергается грубая фракция обогащенного каолина (до 35 менее 2мкм). Расщепление осуществляется в непрерывном потоке в барабанах с измельчающей средой в виде мелких (0,1–0,25 см) элементов из специальной пластмассы или твердого сплава. Рекомендуется следующий состав последнего: 30–70% весовых Zn_2O_2 , 0,1–5% Al_2O_3 и 5–20% SiO_2 [92]. Продукты расщепления, ввиду большого отношения диаметра частицы к её толщине (более 6), нашли широкое применение в производстве лёгкой газетной бумаги. Тонкие пластины, образующиеся в результате расслаивания каолиновых пакетов, обеспечивают отличное покрытие, в то же время коэффициент непрозрачности и «мощность» отпечатка поддерживаются на высоком уровне.

Расщепленные продукты получили также признание в лакокрасочной промышленности, в частности, при производстве красок на латексной основе.

В некоторых странах вместо деламинирования применяют супермикронный помол, полученный тонкодисперсный каолин также используют в бумажной и лакокрасочной отраслях [93,94].

Потребности химической промышленности «привели к необходимости производства различных сортов каолина с модифицированной поверхностью, особенно для изготовления высокосортных пластмасс.

Каолин в своём обычном состоянии с трудом диспергируется в органических системах, поэтому его использование в пластмассовой промышленности ограничено. Для придания каолину способности легко смачиваться органическими веществами в США применяют ОХ - процесс. Технология данного процесса составляет секрет фирмы «Фрипорт», однако, судя по некоторым патентным материалам, сущность процесса состоит в том, что каолиновую фракцию $-75+2$ мкм обрабатывают

веществами типа мочевины, а затем во влажном состоянии подвергают механической обработке, по-видимому, выдавливанием через отверстия диаметрами 1,5–10 мм при давлении до 25 кг/см^2 [94–96].

По свидетельству фирмы «Фрипорт», каолин, подвергшийся ОХ – процессу, характеризуется спонтанной диспергируемостью в воде и маслах; при этом не требуется химических реагентов и дорогого оборудования. Добавление каолина, обработанного ОХ методом, к определенным системам пластмасс вызывает образование волокон, что увеличивает механическую прочность и улучшает окрашиваемость. Пластмассовая киноплёнка, изготовленная с добавлением продуктов ОХ – процесса, имеет меньший вес и значительно большую непрозрачность.

Другим новым и важным аспектом производства каолина является изготовление смесей с целью получения их специфических свойств и характеристик. Так, в США и Англии выпускаются смеси для различных видов керамических изделий, составленные из узких гранулометрических фракций каолина, а также ряд смесей для лакокрасочной, пластмассовой и бумажной промышленности.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что ассортимент каолиновой продукции значительно расширился, соответственно усложнилась технология производства каолина.

Анализ существующих литературных и патентных материалов показывает, что по вопросу удаления вредных примесей из каолинов нет однозначного универсального решения. Успех применения того или иного метода зависит от природы каолина, минералогического и гранулометрического состава вредных примесей. Обогащение каолинов каждого нового месторождения и отдельных его участков требует дифференцированного индивидуального подхода. В каждом конкретном случае необходимо глубокое изучение свойств каолина и его технологических особенностей.

Сложившийся дефицит в высококачественной каолиновой продукции может быть устранен, прежде всего, за счет освоения новой техники и технологии, совершенствования и модернизации действующих предприятий, а также освоения новых видов товарного каолина.

В керамическом каолине АКС–30 узбекского производства, содержание оксида алюминия (Al_2O_3) составляет 30–32 %, что значительно ниже, чем у украинского и российского – не менее 37%.

Кстати, учитывая это обстоятельство, потребители зачастую используют узбекский каолин в качестве наполнителя для изготовления основы керамических изделий, а при покрытии поверхности изделия используют каолин более высокого качества.

На основе вышеприведённого анализа можно отметить, что каолин, производимый на ООО «Ангрен Каолин» уступает аналогичной продукции иностранного производства, что снижает его конкурентоспособность на мировых рынках.

На наш взгляд, только целенаправленное применение ангренинских каолинов производственных марок в качестве наполнителей для машиностроительных композиционных материалов открывает новые возможности повышения конкурентоспособности как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Нами были [97-100] сделаны попытки для более рационального использования ангренинских каолинов в различных назначениях.

4.2. Исследование физико-химического и гранулометрического составов Ангренинских каолинов

В процессе обогащения поступающий с карьера ангренинский каолин на ООО «Ангрен Каолин» сначала измельчается на валковых дробилках. После двухступенчатого разведения сырья в промывочных барабанах отделяются крупные частицы. Затем при помощи четырехступенчатой системы гидроциклонов от каолина отделяется мелкий песок. Отделение мелких минералов из фракции мелкого песка осуществляется при помощи винтовых сепараторов.

После классификации в гидроциклонах каолиновые суспензии стущаются в высокопроизводительных сгустителях и обезвоживаются в фильтр прессах. Сушка прессованного на экструдере каолина производится в трехленточных сушилках.

Таким образом, в настоящее время в ООО «Ангрен Каолин» производится обогащенный каолин марок АКФ-78, АК-30, АКТ-10 [101].

Каолин АКФ-78, главным образом предназначен для использования в качестве наполнителя в бумажной промышленности. К числу его особых отличительных свойств относятся великолепная вязкость и отличный показатель соотношения к толщине каолиновых частиц 30 : 1.

Каолин АКС-30 имеет широкий спектр применения в производстве керамики. Благодаря положительному влиянию на образование черенки данная марка каолина рекомендуется к применению особенно в тех случаях, когда процесс керамического формирования осуществляется путем литья.

Были исследованы физико химический, гранулометрический составы и другие свойства ангренских каолинов на приборах лаборатории предприятия ООО «Ангрен Каолин», которые приведены в табл. 4.1-4.3.

Таблица 4.1

Характеристика каолина марки АКФ-78

Спецификация продукта	Значения АКФ - 78
1. Химический состав, %	
а) Массовая доля окиси алюминия, %	До 35
б) Массовая доля окиси железа, %	0,4-0,6
в) Массовая доля двуокиси кремния, %	47,0-48,0
г) Массовая доля окиси титана, %	0,5-0,55
2. Белизна R ₄₅₇ , в %	78,5
3. Остаток мокрого просеивания (сито 0045), более 45 мкм, в %	0,003
4. Массовая доля влаги, %	6-8
5. Распределение зернистости менее 1 мкм, %	71-73
6. Вязкость по Брукфелду:	
Диспергатор	Гриполифосфат натрия
Количество диспергатора, %	0,7
Содержание твердых веществ, %	67,0
pH	8,8
7. Абразия (VWB 120), мг.	15-17
8. Величина pH	8,2-8,3
9. Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов (Бк/кг).	600

Характеристика каолина марки АКС – 30

Спецификация продукта	Значения
	АКС – 30
1. Химический состав, %	
а) Массовая доля окиси алюминия, %	30–32
б) Массовая доля окиси железа, %	0,5–0,55
в) Массовая доля двуокиси кремния, %	52–53
г) Массовая доля окиси титана, %	0,4–0,6
2. Распределение зернистости, %	
менее 1 мкм	49–50
более 5 мкм	0,17–0,2
3. Массовая доля влаги, %	6–8
4. Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов (Бк/кг).	
I класс	740
II класс	
5. Величина pH	8,2–8,4
6. R ₄₅₇ после обжига, %	77–78
7. Общая усадка	15,7–16,5
8. Вязкость по Леману:	
показатель тиксотропии	1,2–1,4
Диспергатор (формзиль), %	0,15–0,2
9. Прочность на изгиб в сухом состоянии, Н/мм ²	0,8–1,05
10. Набор черепа за 30 мин, мм	8,3–12,5
11. Потери при прокаливании, %	11,9–12,3

Таблица 4.3

Характеристика каолина марки АКТ – 10

Спецификация продукта	Значения
	АКТ – 10
1. Химический состав, %	
а) Массовая доля окиси алюминия, %	До 35
б) Массовая доля окиси железа, %	0,4–0,6
в) Массовая доля двуокиси кремния, %	47,0–48,0
г) Массовая доля окиси титана, %	0,5–0,55
2. Распределение зернистости, %	
менее 1 мкм	25–32
2. Остаток мокрого просеивания (сито 0,25) % более 250 мкм, не более	0,02–0,04
3. Массовая доля влаги, %	20,0
по требования потребителя, %	1,0–2,0
4. Величина pH	8,2–8,4
5. Массовая доля потерь при прокаливании, %	5,5–6,0
6. Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов (Бк/кг), I класс	370

Как было отмечено выше, что каолин, производимый на ООО «Ангрен Каолин» уступает аналогичной продукции иностранного производства при выпуске бумаги, керамических изделий, что снижает его конкурентоспособность на мировых рынках. Производственная марка АКТ–10 применяется в ограниченных количествах, а хвостовой продукт (АКО) – отход производства, составляющий около 50% от общего объёма перерабатываемой продукции практически не используется и её накопление чревато экологической проблемой местности.

В связи с этим определение путей рационального использования продукции ангреноского каолина, на наш взгляд, является перспективным.

связанным с использованием местных сырьевых ресурсов в различных отраслях экономики республики, в частности в машиностроении при разработке полифункциональных материалов и покрытий из них.

4.3. Исследование влияния вида и размеров частиц ангреновского каолина марок АКФ-78, АКС-30 и АКТ-10 на физико-механические свойства заливочных нанокompозитных материалов на основе термореактивных полимеров и покрытий из них

Объекты исследования для получения нанокompозитных материалов и покрытий из них и методы определения их свойств. Исходя из цели и задач исследования были выбраны: термореактивный полимер холодного отверждения: эпоксидная смола ЭД-20, отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА), пластификатор – дибутилфталат (ДФБ), а также структурообразователь – химический модификатор из отходов местной промышленности и продукции ООО «Ангрен Каолин» марок АКФ-78, АКС-30, АКТ-10 (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Материалы, выбранные для покрытия

№	Наименование материалов	ГОСТ или ТУ	Примечание
1	Эпоксидная смола (ЭД-20)	ГОСТ 10587-72	Термореактивное связующее
2	Дибутилфталат (ДФБ)	ГОСТ 8728-76	Пластификатор
3	Госсиполовая смола	OzDS186-38:2001	Структурообразователь
4	Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	ТУ 6-02-594-70	Отвердитель
5	АКФ-78		Наполнитель
6	АКС-30		Наполнитель
7	АКТ-10		Наполнитель
8	АКО		Наполнитель

На интенсивность развития коррозионных дефектов внутренней поверхности промышленных трубопроводов оказывает влияние содержания в перекачиваемой продукции механических примесей, ионный состав

члупутно-добываемой пластовой воды, режим течения и наличие коррозионно-активной микрофлоры. Выход из строя трубопроводов с толщиной стенки 9 мм происходит в большинстве случаев менее чем через год после ввода их в эксплуатацию вследствие развития дефектов в виде отдельных язв и капавки на нижней образующей внутренней поверхности трубы. Подобные повреждения характерны для нефтепроводов, транспортирующих продукцию в расслоенном режиме, но в этом случае по трубопроводам осуществляется транспорт низкообводнённой продукции (3–5%), устойчивой к расслоению и выделению коррозионно-агрессивной водной фазы.

Для внутренних и внешних покрытий крупногабаритных изделий и технологических оборудований, например, для подземных систем сбора нефти и систем поддержания пластового давления, горячего и холодного водоснабжения, трубопроводов специального назначения, где важно обеспечить коррозионную стойкость и износостойкость при гидроабразивном изнашивании, необходимо разработать новые материалы и технологии, существенно превосходящие известные. Такие материалы можно создать с использованием новых научных и технологических методов, эффективными физическими, механическими и химическими методами модификации.

Исследованы возможности повышения защитных и износостойких эксплуатационных свойств композиционных эпоксидных покрытий в условиях гидроабразивного воздействия путём применения метода механохимической модификации местных минеральных наполнителей. Оптимизацией геометрических размеров наночастиц из местных минералов и технологических процессов получение специальных гетерокomпозитных покрытий можно достичь ещё более высоких результатов.

Разработка новых технологических принципов получения высокоэффективных композиций многофункционального действия с использованием вторичного промышленного сырья позволит решить проблему снижения гидроабразивно-коррозионно-механического изнашивания.

В этой связи, на наш взгляд, необходимо проведение широкомасштабных прикладных исследований по структурообразованию, оптимизации составов и свойств

гетерокомпозитов и технологических режимов их получения для применения на внутренних и внешних поверхностях трубопроводов.

Количественно и качественно обосновать целесообразность использования местного минерала каолина различных марок, и его отхода, имеющих промышленный выпуск, существенно отличающихся по химическому и дисперсному составу в качестве наполнителей для гетерокомпозитного покрытия машиностроительного назначения.

Исходя из выше отмеченного, нами впервые в качестве наполнителя композиционных материалов машиностроительного назначения выбран хвостовой продукт ООО «Ангрен Каолин».

Для исследования свойств гетерокомпозиционных материалов и покрытий из них с использованием каолинов марок АКФ-78, АКС-30, АКТ-10 выбраны общеизвестные стандартные методы [101].

Физико-механические свойства определяли общеизвестными стандартными методами. Структурные изменения поверхности покрытий изучали методами оптической (МИН-8, МБИ-6) и электронной микроскопии (РЭМ 1002).

Механические свойства (микротвердость) исследовали с помощью ПМТ-3 и маятникового прибора МЭ 3, термомеханические свойства материалов покрытий – на дериватографе Q-102, адгезионную прочность на разрывной машине F01 [102].

Термоокислительную устойчивость исследовали методом термогравиметрического анализа на дериватографе системы Паулик-Паулик Эрдей /Венгрия/ в интервале температур 293–973 К при скорости нагревания 5 град/мин.

Дисперсный анализ минеральных наполнителей, как механоактивированных, так и без механоактивации проводили на приборе системы анализа размера частиц в лаборатории предприятия ООО «Ангрен каолин» на приборе Sedi Graph 5100 фирмы MICRO MERITICS INSTRUMENT CORPORATION.

Исследование способа структурообразования нанокompозитных материалов на основе термореактивных полимеров. Современные полимерные композиционные материалы – гетерофазные композиции, обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но сохраняющие их индивидуальность. Сочетание полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно

новыми технологическими или эксплуатационными свойствами, отличающимися, в первую очередь, механической прочностью.

Композиция представляет собой дисперсную систему, состоящую из полимерной матрицы, в которой распределены твердые частицы наполнителя. Свойства такой системы определяются не только свойствами полимеров и наполнителя, но и характером распределения частиц в объеме матрицы и процессами взаимодействия на межфазной границе. Тонкодисперсным минеральным наполнителям, как и всем сыпучим материалам, свойственно явление агрегации. Агрегат представляет собой образование, состоящее из большого числа частиц, связанных силой аутогезии, и представляющее собой одно целое.

В этой связи смешение полимера с высокодисперсными наполнителями, склонным к агрегации, является трудной задачей. Попадая в жидкую среду, агрегаты распадаются на отдельные частицы при равенстве полярностей среды и твердой фазы. Чем больше разность полярностей между дисперсной фазой и дисперсионной средой, тем сильнее должна быть тенденция частиц дисперсной фазы к агрегированию.

Результаты исследования, полученные У.А. Зиямухамедовой [102], показывают большие возможности активационно-гелиотехнологического способа обработки гетерокмползотов при создании полифункциональных композиционных полимерных материалов и покрытий из них для широкого применения в различных отраслях народного хозяйства, особенно в крупногабаритных и сложно конфигурационных технологических машинах, изделиях и сооружениях.

Известно [103–110], что в настоящее время существуют различные технологические методы, управляющие структурой и свойствами композиционных полимерных материалов (КПМ) и покрытий (КПП) из них, применяемых на поверхности деталей рабочих органов технологических машин. Наиболее эффективными, как было отмечено выше, являются физические методы: γ -облучением, магнитной и ультразвуковой обработки.

При этом следует отметить, что полноценный эффект структурообразования КПМ в магнитном и ультразвуковом полях достигается при достаточно длительном, и к тому же сложном процессе непрерывного действия этих полей до полного формирования

(отверждения) покрытий. В лабораторных условиях этого можно достичь при обработке композиционных покрытий на основе термореактивных полимеров в условиях холодного отверждения. В условиях горячего отверждения, а также при обработке композиционных покрытий на основе термoplastов, это представляет определенную сложность в связи с отсутствием универсального оборудования, позволяющего одновременно совместить технологические процессы физической модификации с температурно-временным режимом формирования покрытий. Из-за больших габаритов рабочих органов технологических машин в настоящее время не представляется возможным подвергать КПП известными методами их физической модификации на поверхности деталей рабочих органов машин.

В связи с этим нами проводятся исследования по улучшению свойств КПП гелиотехнологическим методом, то есть формирование покрытий, осуществляемое под влиянием солнечной радиации на специально разработанном стенде, обеспечивающем постоянное направление к Солнцу.

В качестве модельного связующего был выбран термореактивный полимер – ЭД-20, отвержденный полиэтиленполиамином (ПЭПА), обеспечивающим холодное отверждение. В качестве пластификатора выбраны традиционно используемый ДБФ и вторичное сырьё – госсиполовая смола (ГС) в количестве 10 и 10 мас. ч. соответственно.

В настоящее время ведутся исследования доступных и дешёвых мономеров, других сырьевых источников для получения антифрикционных покрытий. Применение доступного сырья – госсиполовой смолы – позволяет получить полимеры на основе эпокси- и азотосодержащих соединений. Молекула госсиполовой смолы содержит ароматическое ядро, что придаёт ему высокую термическую и химическую устойчивость. Фенольные, гидроксильные и альдегидные группы в структуре госсиполовой смолы обуславливают их большую реакционную способность, позволяющую получить наноконплексные соединения с механоактивированными природными минералами [111–113].

Исследована закономерность отверждения эпоксидных композиций различного состава, отвержденных на солнце и в тени. Эксперименты проводились в августе месяце в условиях года Ташкента при температуре

воздуха в тени 30 ± 2 и 42 ± 2 °C в открытой местности (табл. 4.5). Интенсивность естественной солнечной радиации составила 710-750 Вт/м² [102,114].

Таблица 4.5

Степень отверждения эпоксидных композиций (η %) в зависимости от времени выдержки солнечной обработки

№	Составы эпоксидных композиций	Условия формирования покрытий			
		В тени (t=25мин)	На солнце (t, мин)		
			5	15	25
1	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА- 8 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч., (ГС – 10 мас.ч)	7,22	<u>6,24</u>	<u>11,63</u>	<u>12,42</u>
		8,21	7,23	11,94	12,64
2	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч., (ГС – 10 мас.ч)	<u>17,4</u>	16,3	<u>23,5</u>	26,5
		19,0	18,2	24,7	27,7
3	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 12 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч., (ГС – 10 мас.ч)	21,7	19,8	<u>50,5</u>	<u>52,5</u>
		22,1	21,1	52,8	54,5
4	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 14 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч., (ГС – 10 мас.ч)	<u>22,3</u>	<u>20,3</u>	<u>51,8</u>	53,8
		25,6	23,5	54,4	56,1
5	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч., (ГС – 10 мас.ч)	23,1	21,1	<u>53,6</u>	<u>54,7</u>
		26,4	23,9	55,6	58,4

Примечание: в знаменателе для госсиполовой смолы

Как видно из представленных результатов, реакция отверждения эпоксидных и фураноэпоксидных композиций после обработки их в течение 5 минут ускоряются в 1,7-2,4 раза в зависимости от содержания отвердителя; высокая степень отверждения при 5 минутной обработке достигается тогда, когда температура окружающей среды составляет 42 °C и композиция содержит 12 ПЭПА для ЭД. Это объясняется следующими обстоятельствами:

– при воздействии солнечной энергии вязкость композиции значительно снижается по сравнению с композициями в тени;

– снижение вязкости способствует повышению текучести, и, следовательно, более равномерному распределению молекул отвердителя и ориентации их функциональных групп.

Дальнейшее увеличение отвердителя до 20 мас.ч. не приводит к существенным изменениям степени отверждения покрытий.

В целях установления оптимальных соотношений пластифицирующих компонентов и режимов обработки солнечной радиацией изучено влияние температуры окружающей среды на микротвердость полимерных покрытий (табл. 4.6). Для этих целей выбрана эпоксидная композиция, содержащая 12 мас.ч. ГЮПА. Время обработки солнечной радиацией составляло 1800–36000 секунд.

Результаты показывают (табл. 4.6), что благодаря эффективному воздействию солнечной энергии происходит не только инициирование реакции отверждения полимерной сетки, сопровождающееся интенсивным ростом степени сшивки, но и улучшается твердость эпоксидных покрытий в результате совершенствования структуры КИМ в особенности с ГС. Причем, чем больше поток солнечной энергии (время обработки на солнце), тем больше микротвердость покрытия одного из того же состава

Таблица 4.6
Влияние времени солнечной обработки на микротвердость покрытий при разных соотношениях ГС к ДБФ

Время обработки на солнце т. с	Микротвердость покрытий Н _с , МПа при соотношениях ГС:ДБФ, в мас.ч.				
	20:0	15:5	10:10	5:15	0:20
1800	82	78	74	65	61
3600	132	126	122	107	104
18000	151	150	149	132	126
36000	192	182	176	164	158

Вышеизложенные результаты позволили сделать вывод о том, что обработка полимерной композиции солнечной радиацией является эффективным способом регулирования реакции отверждения, экономии энергии при приготовлении высоковязких эпоксидных композиций, с использованием ГС в соотношении 10:10 (мас.ч.) с ДБФ.

В целях установления оптимальных режимов обработки солнечной радиацией изучено влияние температуры окружающей среды на микротвердость и прочность на удар полимерных покрытий (табл. 4.7). Для этих целей выбрана эпоксидная композиция, содержащая 12 мас.ч.

ПЭПА, время обработки солнечной радиацией составило 5 мин., доотверждение покрытия произведено в тени (температура воздуха в помещении 30 °С), образцы испытывались через 24 часа после нанесения покрытия.

Как видно из представленных в табл. 4.7 результатов, благодаря эффективному воздействию солнечной энергии происходит не только инициирование реакции отверждения полимерной сетки, сопровождающейся интенсивным ростом степени сшивки, но и улучшаются механические свойства эпоксидных покрытий в результате совершенствования структуры полимера. Причем, чем больше поток солнечной энергии (или температура среды, обработки), тем больше микротвердость и прочность на удар покрытия одного и того же состава.

Таблица 4.7

Зависимость свойств эпоксидных покрытий, сформированных путем солнечной обработки от температуры окружающей среды

Механические свойства покрытий	30 °С	35 °С	40 °С	45 °С	47 °С	50 °С
1. Микротвердость, Мпа	75,3 (67,2)	78,4 (70,3)	87,3 (79,2)	103,0 (95,1)	117,2 (105,8)	120,8 (109,7)
2. Прочность на удар, Нм	17,5 (19,2)	21,3 (24,6)	28,4 (31,5)	28,0 (32,7)	25,0 (29,5)	25,4 (30,1)
3. Степень сшивки полимерной сетки, %	93,4 (95,6)	94,8 (96,5)	94,9 (96,9)	97,6 (98,8)	98,2 (99,4)	97,3 (99,4)

Примечание: в скобках для покрытий пластифицированных ГС

Вышеизложенные результаты позволили сделать вывод о том, что обработка полимерной композиции солнечной радиацией является эффективным способом регулирования реакции отверждения, экономии энергии при приготовлении высоковязких эпоксидных композиций, с использованием госсиполовой смолы в соотношении 50:50 с ДБФ, что важно для практической реализации их в промышленности для технологического оборудования и изделий, работающих в условиях коррозионно-гидроабразивного изнашивания.

Далее для отработки режимов формирования полимерных покрытий путем обработки их солнечной радиацией изучены свойства эпоксидных

покрытий в зависимости от продолжительности обработки (табл. 4.8). Композиция содержит 12 мас.ч. ПЭПА, 10 мас.ч. ДБФ и 10 мас.ч. ГС и она не обработана солнечной радиацией при приготовлении композиций. Контрольные покрытия формировались в тени, испытание производилось через 24 часа.

Таблица 4.8

Зависимость свойств эпоксидных ненаполненных покрытий в зависимости от продолжительности обработки солнечной радиацией

Свойства покрытий	Продолжительность обработки, мин.				
	Контроль ный	100	200	300	400
1.Адгезионная прочность, кгс/см (отслаивание)	2,21	2,28	2,45	2,50	2,37
2.Прочность при разрыве, МПа	120,3	120,0	135,8	130,7	125,5
3.Прочность на удар, Нм	21,0	27,0	30,0	22,3	23,0
4 Микротвердость, МПа	120,0	120,5	123,3	125,0	128,0

Как видно из представленных в табл. 4.8 экспериментальных данных, физико-механические свойства эпоксидных и фураноэпоксидных покрытий повышаются в зависимости от продолжительности обработки солнечной радиацией.

В частности, с увеличением продолжительности обработки до 300 минут адгезионная прочность эпоксидных покрытий возрастает с 2,21 кгс/см (контрольный) до 2,50 кгс/см, то есть увеличивается на 13 % по сравнению с необработанным. Прочность при разрыве – на 12 %, прочность на удар – на 47 %, а микро твердость покрытия увеличивается незначительно и имеет тенденцию к стабилизации с увеличением времени обработки.

Улучшение физико-механических свойств объясняется тем, что при непосредственной обработке полимерного покрытия на солнце, то есть во время протекания химической реакции сшивания отверждающим агентом

происходит разогрев полимерной массы и подложки. Уменьшение вязкости композиции увеличивает подвижность макромолекулярных цепей полимера и улучшает ориентацию функциональных групп взаимодействующих компонентов.

В таблицах 4.9 и 4.10 представлены результаты исследования вида и содержания наполнителя – ангрениских каолинов на эксплуатационные свойства: микротвёрдость и ударную прочность на отрыв, при одинаковом содержании 50 мас.ч. и после обработке на солнце в течение 10 часов. Видно, что наилучшими эксплуатационными свойствами обладают нанокompозитные покрытия, наполненные ангрениским каолином марки АКГ-10, а наихудшие эксплуатационные показатели наблюдаются у композиционного покрытия наполненного АКФ-78.

Таблица 4.9

Влияние вида и содержания наполнителей (Ангрениских каолинов) на микротвёрдость нанокompозитных эпоксидных покрытий

Вид наполнителя	Эксплуатационные свойства $\sigma_{\text{д}}$ (МПа) покрытий при содержаниях наполнителя, в мас.ч.					
	10	20	30	40	50	60
АКФ-78	161	161	143	132	112	—
АКС-30	172	162	152	138	125	—
АКТ-10	164	172	178	175	161	144
АКО	148	158	161	154	139	138

Примечание: время обработки 30 часа

Таблица 4.10

Влияние вида и содержания наполнителей (Ангрениских каолинов) на ударную прочность нанокompозитных эпоксидных покрытий

Вид наполнителя	Эксплуатационные свойства $\sigma_{\text{уд}}$ (МПа) покрытий при содержаниях наполнителя, в мас.ч.					
	10	20	30	40	50	60
АКФ-78	18	19	23	23	19	-
АКС-30	20	21	24	23	22	-
АКТ-10	22	26	32	28	28	20
АКО	19	22	27	25	24	16

Примечание: время обработки 30 часа

Как видно из анализа полученных результатов, наполнители, имеющие одинаковые природные свойства, по-разному влияют на свойства покрытий в зависимости от дисперсности. При этом следует отметить, что чем больше количество наноразмерных частиц наполнителя (АКГ-78), тем выше эксплуатационные свойства покрытий при малых (10-20 мас.ч.) содержаниях наполнителя, а при высоких экономически выгодных содержаниях (30-50 мас.ч.) наблюдается ухудшение свойств покрытий с большими содержанием наноразмерных частиц.

Это можно объяснить исходя из технологических свойств, а именно ухудшением смачиваемости частиц наполнителя, которое наблюдается с резким повышением вязкости композиции. При содержаниях 60 мас.ч. и больше качество покрытий сильно ухудшается.

Из анализа результатов исследования представленных в табл. 4.11, можно отметить, что для заливочных материалов содержание наполнителя 60 мас.ч. ещё не предел. Так как с увеличением содержания наполнителя плотность материала увеличивается, однако, с разной интенсивностью.

Например, чем меньше количество наноразмерных частиц наполнителей (АКГ-78, АКС-30), тем менее интенсивно растёт плотность материала. Это свидетельствует об образовании микропор в композиции за счёт ухудшения структурообразования, из-за большой удельной поверхности наполнителя.

Таблица 4.11

Влияние вида и содержания наполнителей из Ангренских каолинов на плотность нанокompозитных заливочных материалов

Вид наполнителя	Плотность заливочных материалов. (γ , г/см ³)					
	10	20	30	40	50	60
АКГ-78	1,16	1,22	1,35	1,39	1,49	1,55
АКС-30	1,18	1,26	1,43	1,47	1,58	1,61
АК1-10	1,21	1,31	1,48	1,55	1,68	1,76
АКО	1,19	1,29	1,46	1,51	1,63	1,71

4.4. Структурные исследования нанокompозитных материалов на основе Ангренских каолинов и эпоксидных компаундов

На рис. 4.1 показаны результаты экспериментального исследования сшивки эпоксидных покрытий от продолжительности изменения микротвердости [102] качественно характеризующей степени солнечной радиации (рис. 4.1 а) и адгезионной прочности на отрыв (рис. 4.1 б). Видно, что после 10 часового воздействия солнечной радиации микротвердость покрытия увеличивается до 150 МПа и имеет тенденцию к росту с дальнейшим увеличением t . Это свидетельствует о недостижении максимальной степени отверждения. С увеличением времени воздействия отверждения на солнце, когда наблюдается максимум в кривых $\sigma_{уд}$, Π_m ещё не достигает своего максимума.

На основе комплексного анализа можно сделать вывод, что только с экономической позиции, т.е. с удешевлением материала композиции за счёт увеличения содержания наполнителя, трудно выявить эффективность того или другого вида наполнителя.

Поэтому при выборе вида и содержания наполнителя нанокompозитного полимерного материала необходимо учесть изменение эксплуатационных свойств при добавлении наполнителя, т.е. антикоррозионную стойкость и износостойкость.

Известно [115], что световое и ионизирующее излучение активно воздействуют на полимеры, приводя к развитию в них ряда химических превращений, которые сильно изменяют физические и механические свойства полимеров. В углеводородных полимерах происходит отрыв атомов водорода от молекулярных цепей полимера, образование в них свободных радикалов. В дальнейшем эти радикалы стабилизируются путём рекомбинации, что приводит к образованию разветвленных и сетчатых структур.

Для исследования механизма взаимодействия реакционно-активных групп компонентов композиций при механоактивации и на солнце были исследованы ИК-спектры исходных веществ и композиций.

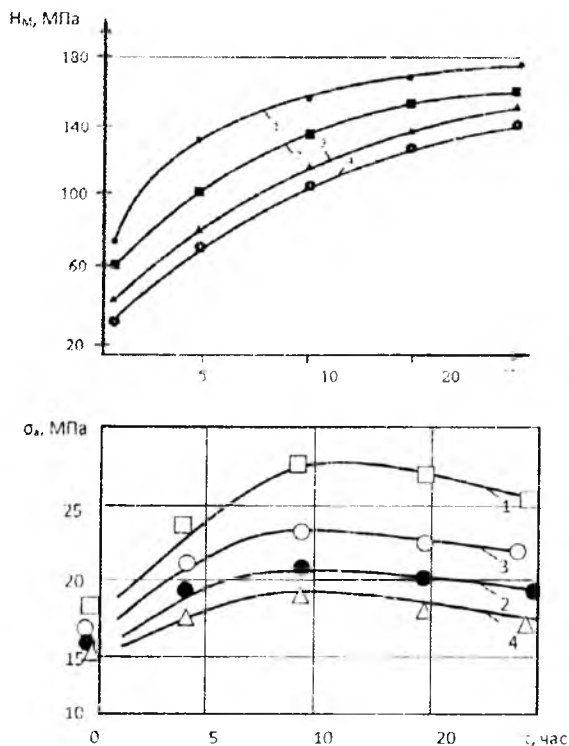


Рис. 4.1. Зависимость микротвёрдости (а) и адгезионной прочности (б) нанокompозитных эпоксидных покрытий от продолжительности воздействия солнца в естественных условиях:
 1 –ЭД+АКТ 10, 2–ЭД+АКО, 3–ЭД+АКС-30, 4–ЭД+АКТ 78
 (содержание наполнителя 30 мас.ч.)

Анализ ИК-спектров поглощения госсиполовой смолы (рис. 4.2), полиэтиленполиамина (рис. 4.3) и их продукта взаимодействия (рис. 4.4) показывает, что с переходом в аммониевую соль происходит низкочастотное смещение деформационного колебания по сравнению с соответствующими полосами свободных аминов при 1599 см^{-1} . Указанная полоса при 1599 см^{-1} наблюдается в области 1566 см^{-1} , свидетельствующая об образовании вторичной аммониевой соли. Образовавшаяся соль представляет собой аннионно-катионный комплекс. В области 1635 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения,

соответствующие колебаниям амидной группы CONH. Кроме того, в спектрах присутствуют все характеристические полосы соответствующих аминов, например, в области 3296 см^{-1} [116].

Сравнение ИК-спектров поглощения продукта взаимодействия ГС и ПЭПА (рис. 4.4), и ЭД 20 (рис. 4.5) с композициями на их основе, наполненными каолином АКО (рис. 4.6), АКТ 10 (рис. 4.7), каолином АКС 30 (рис. 4.8) и АКФ 78 (рис. 4.9), полученных отверждением на солине, свидетельствует о наличии изменений в области поглощения связей деформационных колебаний аммониевых солей [116]. Для раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов необходимо электрофильное содействие, т.е. предварительная активация эпоксида. Исходя из этих представлений, одна молекула амина выступает как нуклеофильный реагент, а вторая протонодонор [117].

Интенсивное поглощение в области $3053, 3423\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями NH и OH групп (амина и амида), связанных межмолекулярными водородными связями. В спектрах взаимодействия ГС, ПЭПА и ЭД-20 присутствуют полосы поглощения, принадлежащие колебаниям амидной группы CONH. Обнаруженные изменения обусловлены образованием внутримолекулярных водородных связей между атомами кислорода карбонильной и карбоксильной групп госсиполовой смолы и боковых гидроксильных групп эпоксидной смолы, а также атома водорода вторичной аммониевой соли с гидроксильной группой госсиполовой смолы, что способствует увеличению и ускорению степени сшивки.

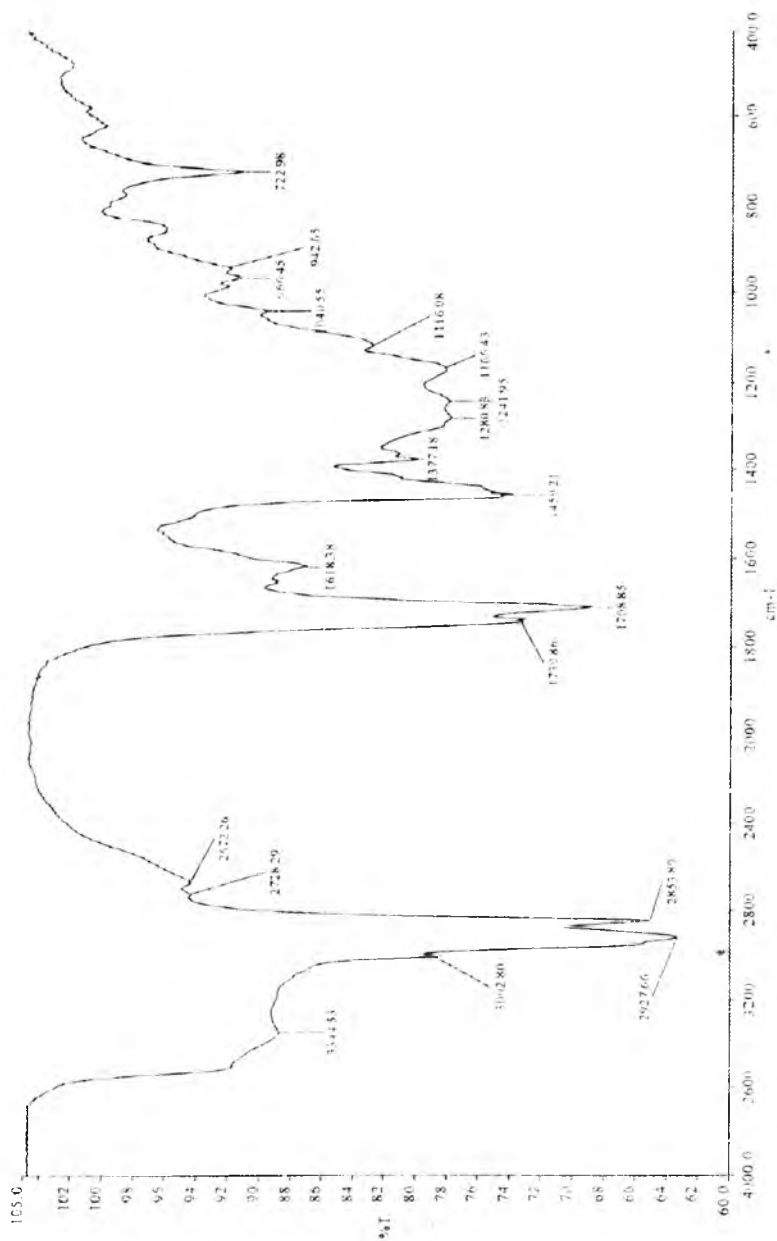


Рис. 4.2. ИК-спектр госянполиовой смолы

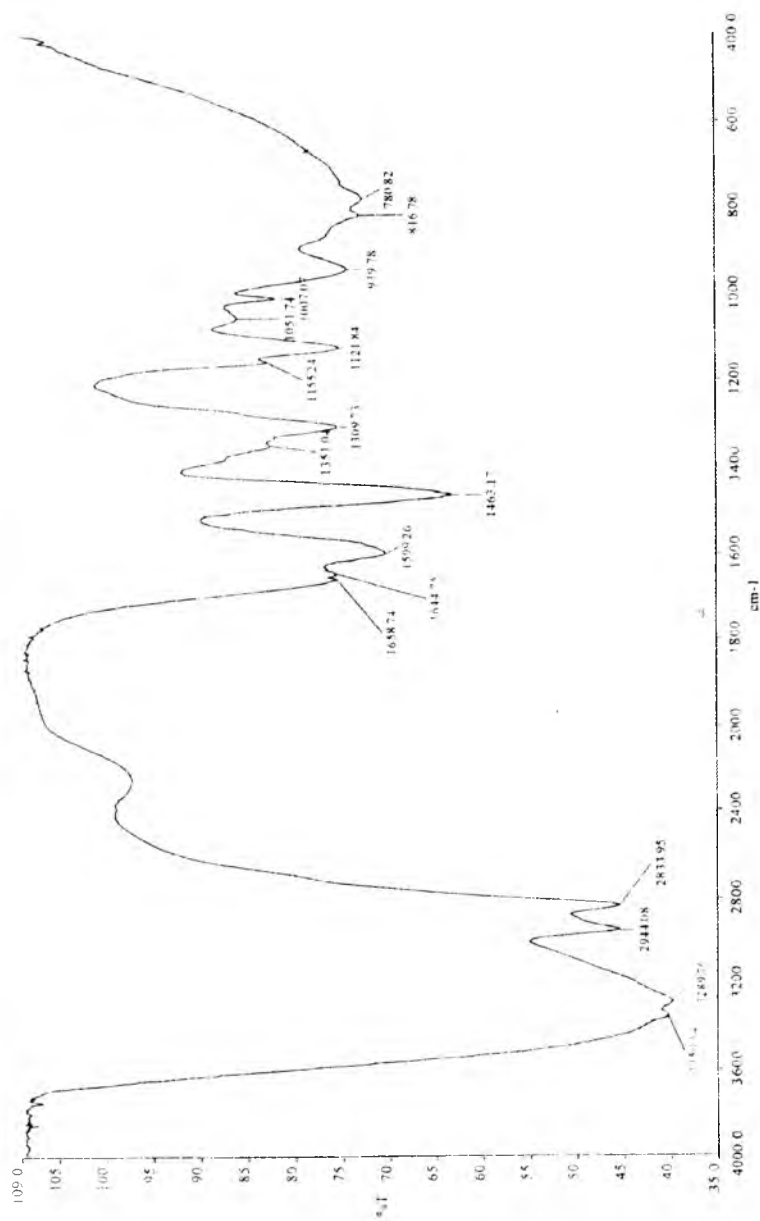


Рис. 4.3. ИК-спектр ПЭПА

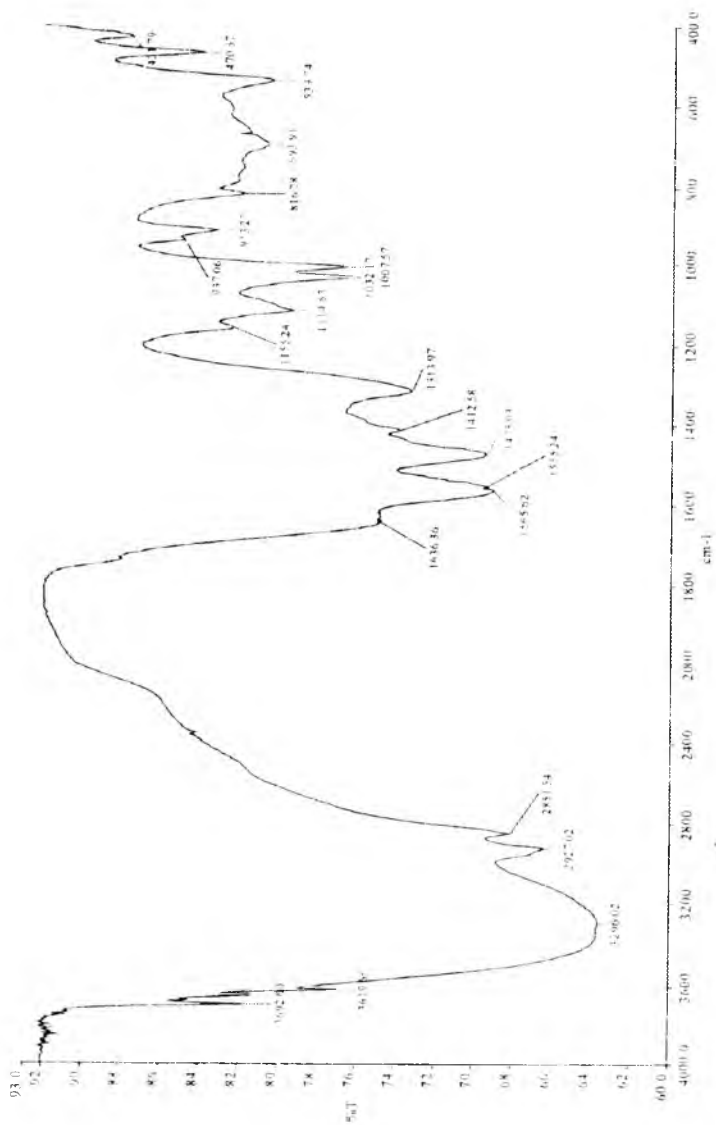


Рис. 4.4. ИК-спектр продукта взаимодействия ГС и ПЭПА

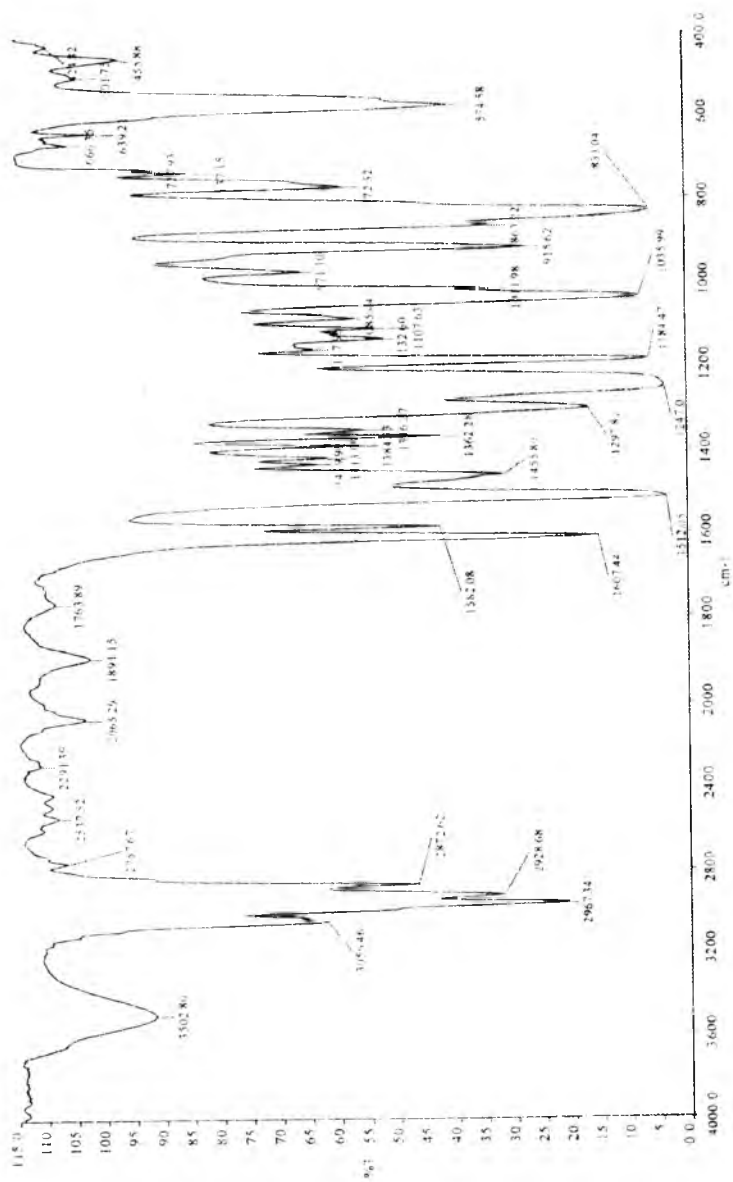


Рис. 4.5. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20

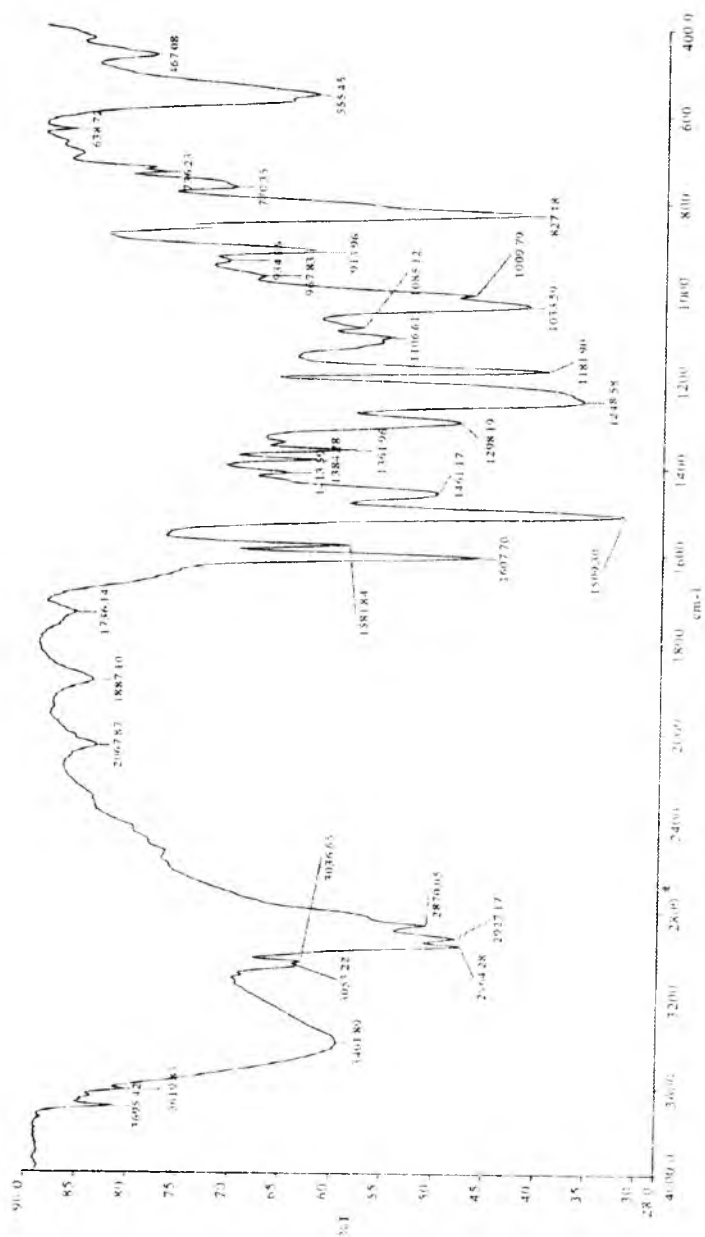


Рис. 4.6. ИК-спектр композиции на основе ЭД-20, ПЭПА, ГС, нап.ленного АКО

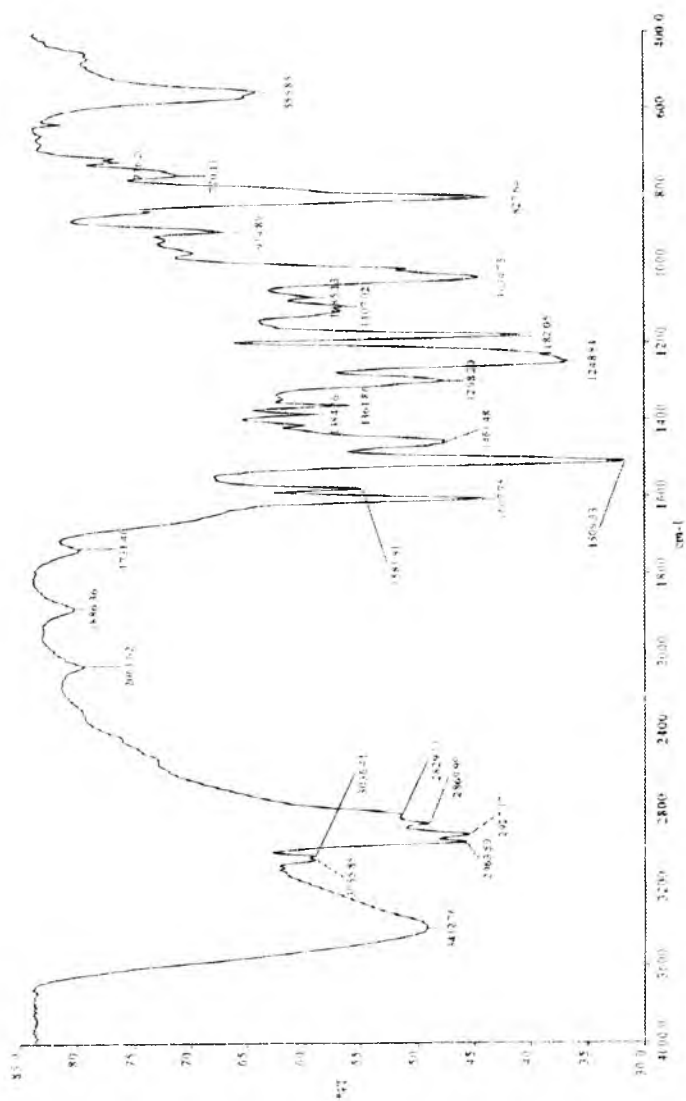


Рис. 4.7. ИК-спектр композиции на основе ЭД-20, ПЭПА, ГС, наполненного каолином АКТ-10

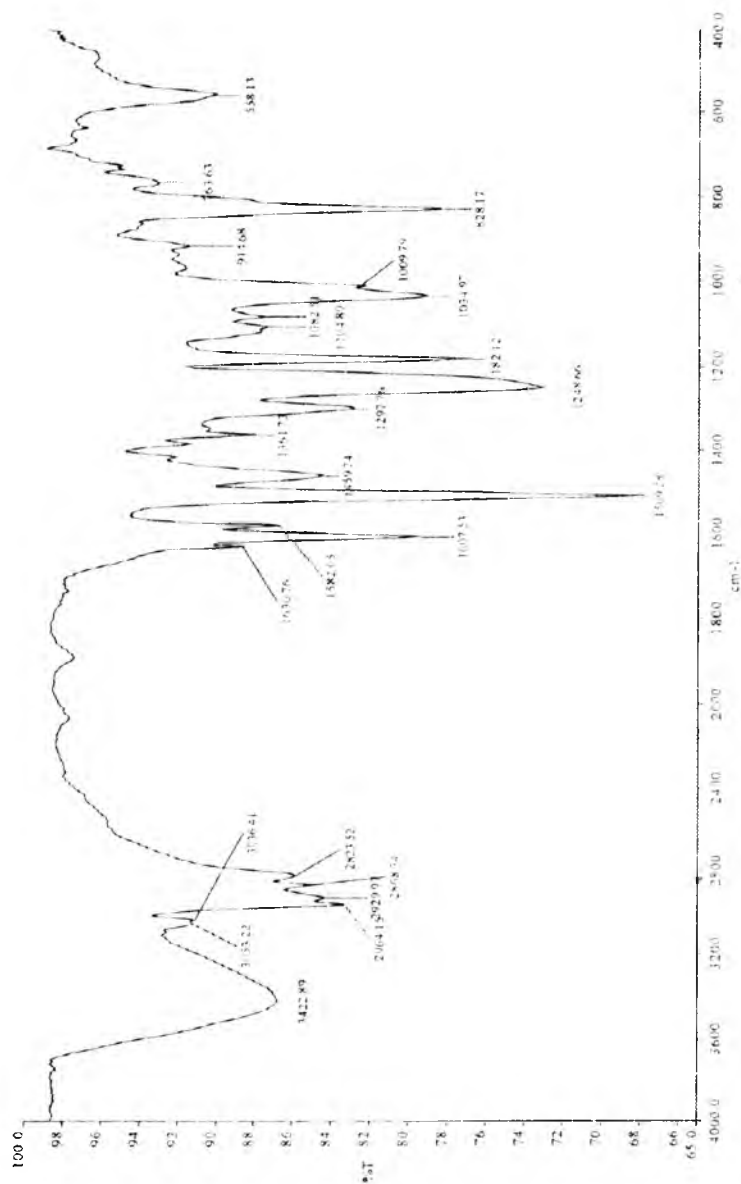


Рис.4.8. ИК-спектр композиции на основе ЭД-20, ПЭПА, ГС, нанодисперсного каолина АКФ-78

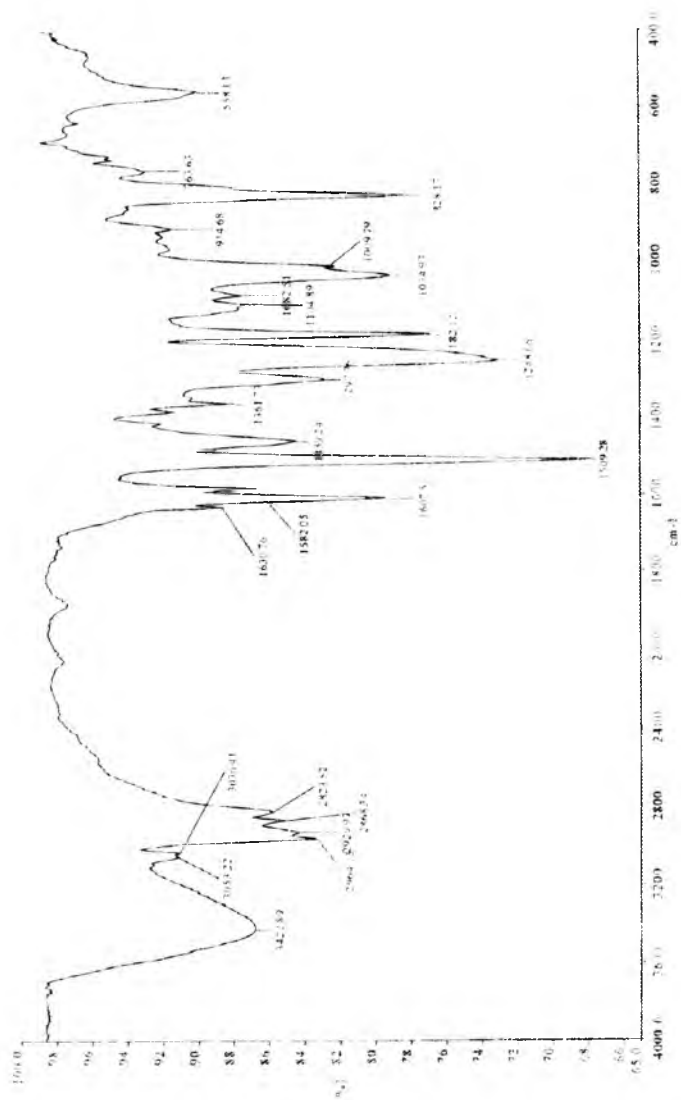
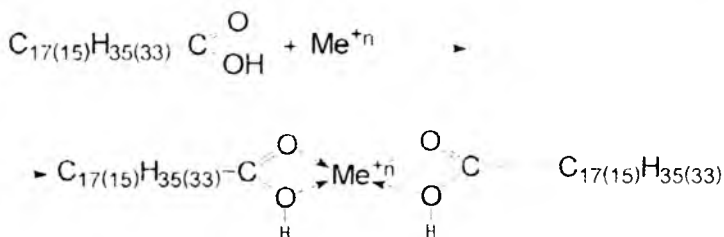


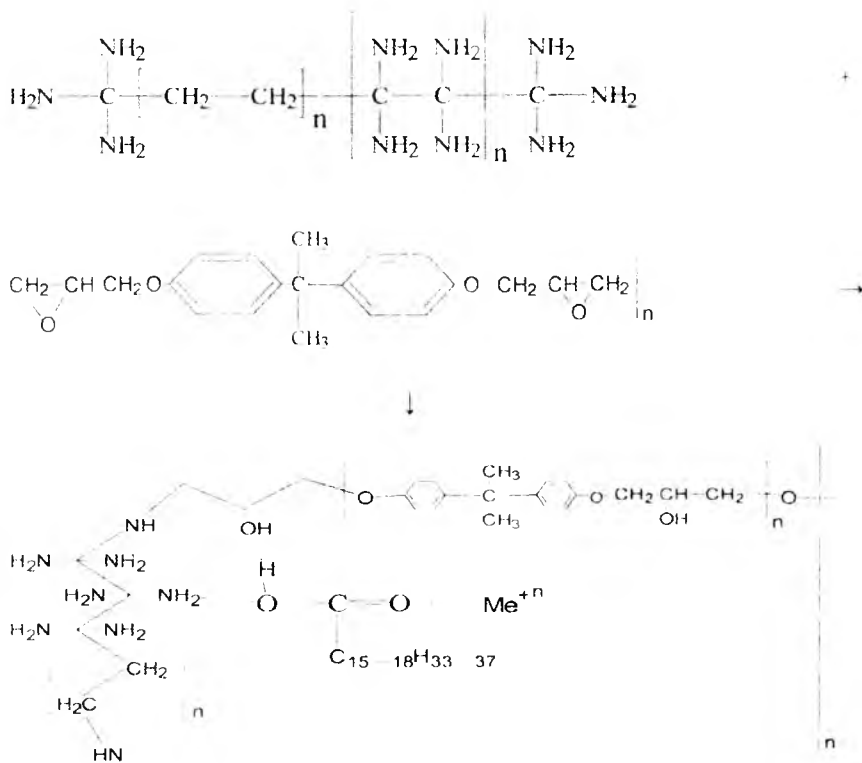
Рис. 4.9. ИК-спектр композиции на основе ЭД-20, ПЭПА, ГС, наполненного каолином АКС-30

В этом случае отверждение эпоксидных смол полиамидами ускоряется соединениями, содержащими гидроксильные группы. Вследствие того, что при отверждении наблюдается образование ОН-групп, этот процесс уже имеет автокаталитический характер. В данном случае молекулы воды, образующиеся в процессе реакции поликонденсации, активированной влиянием механоактивации и солнечного излучения, эффективно ускоряют отверждение, а кислоты, фенолы, амиды также способствуют более быстрому отверждению. Ускоряющее действие госсиполовой смолы, видимо, связано с её способностью образовывать водородные связи с эпоксидным кислородом, активируемым под действием солнца, т. е. вещества, являющиеся донорами водорода (—ОН, —COOH, —CONH₂, —CONHR), ускоряют [117] отверждение эпоксидных смол полиамидами.

Полученные нами [118-121] результаты исследования свидетельствуют о том, что солнечная радиация значительно ускоряет процесс отверждения термореактивного полимера, увеличивает степень сшивки их макромолекулярных цепей, приводящих в последующем к усилению физико-механических свойств полимерных материалов и покрытий на их основе.

На основе структурных исследований можно предложить схему структурообразования тегерокомпозиатов на основе термореактивного олигомера (D)-20, полученных активационно-гелиотехнологическим методом с использованием механо химически активированных минеральных наполнителей каолинов с полифункциональным модификатором госсиполовой смолой:





4.5. Разработка новых составов и технология получения нанокомпозиционных материалов с использованием Ангренских каолинов

Для разработки высокоэффективных нанокомпозиционных заливочных материалов и покрытий на их основе, для применения в рабочих органах технологических машин, исходя из цели и задачи исследования, разработаны оптимальные составы гетерофазных нанокомпозитных заливочных эпоксидных материалов (ГНКМ) и покрытий из них (ГНКМП), которые приведены в табл. 4.12, 4.13.

Например, композицию для заливочного материала можно получить добавлением наночастичного компонента каолина АКФ 78 в пределах 2,5-10 мас.ч. и каолина АКО 47,4-40 мас.ч. к ЭДК. Для материала в

качестве покрытий типа ГНКМП целесообразно вводить наночастичный компонент АКС-30 в пределах 5–15 и каолин АКТ-10 в пределах 25–15 мас.ч. (табл.4.12), где возможно максимальное использование функционального свойства каждого наполнителя, с учётом экономических показателей, снижения которых можно достичь введением дешёвого АКО и АКТ-10.

Таблица 4.12

Разработанные составы антифрикционно-износостойких композиционных полимерных покрытий на основе эпоксидного связующего (ГТАИКПП)

Виды ГТАИКПП	Содержание компонентов (мас.ч.)						
	Связующие			Наполнители			
	ЭД-20	ДБФ +ГС	ПЭП А	АКО	АКТ-10	АКС-30	АКТ-78
ГНКМ 1	100	20	10	47,5	–	–	2,5
ГНКМ –2	100	20	10	45	–	–	5
ГНКМ –3	100	20	10	40	–	–	10
ГНКМП 1	100	20	10	–	25	5	–
ГНКМП–2	100	20	10	–	20	10	–
ГНКМП 3	100	20	10	–	15	15	–

Эти результаты не только открывают новые технологические возможности структурообразования для рационального использования местных сырьевых ресурсов, но и позволяют получить высокоэффективные антикоррозионно-износостойкие заливочные материалы и покрытия из них и способствуют повышению конкурентоспособности ангрениских каолинов на внутреннем рынке.

Как видно из табл. 4.13, разработанные ГНКМ и ГНКМП на основе ЭДК и наполнителей из местного сырья каолинов по физико-механическим свойствам существенно отличаются от контрольного, т.е. без наполнителя. Например, композиции ГНКМ 1, ГНКМ 2, ГНКМ 3 имеют низкие физико-механические свойства по сравнению с ненаполненным, а композиции ГНКМП 1, ГНКМП 2 и ГНКМП 3 обладают более высокими физико-механическими свойствами.

Однако по экономическим показателям, т.е. по себестоимости на сырье и материалы, превосходят ненаполненные эпоксидные композиционные покрытия на 30%–50%.

Таблица 4.13

Физико-механические свойства разработанных нанокomпозитных полимерных материалов и покрытий на основе эпоксидного связующего

Свойства	Виды					
	ГНКМ-1	ГНКМ-2	ГНКМ-3	ГНКМП-1	ГНКМ-2	ГНКМП-3
H_c , МПа	158	162	176	210	192	185
$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	26,4	22,1	19,5	36,2	34,5	33,2
$\sigma_{\text{сд}}$, Н/м	13,6	14,8	16,7	25,1	27,6	28,2

Разработка технологии получения антикоррозионно-износостойких гетерокomпозиций для заливочных материалов и покрытий из них. На основе анализа результатов наших [122–126], а также известных литературных источников [127–138] нами разработан технологический регламент получения антикоррозионно-износостойких гетерокomпозитных материалов и покрытий из них.

Получаемый материал используют в качестве антикоррозионных, износостойких заливочных материалов и покрытий из них для деталей и поверхностей технологических машин и оборудования, способом нанесения и окунания, в частности, внутренних поверхностей технологических зумпов, транспортирующих труб, а также ёмкостей, которые по технологии предназначены для работы в условиях абразивного износа и коррозии.

Основным связующим для заливочных гетерокomпозитных материалов и покрытий их них являются: термореактивная эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА, ТУ-02-594-70), пластификатор дибутилфталат ДБФ (ГОСТ 8728-76) и (или) госсиполовая смола ГС (ТУ Уз 10-108-95) – отход масложировой промышленности.

Исходное сырьё (основные компоненты композиции) должно быть упаковано в четырехслойные бумажные мешки по ГОСТ 2226 или

полиэтиленовые мешки по ГОСТ 17811 массой не более 25 кг. Горловину полиэтиленового мешка заваривают, горловину бумажного мешка прошивают.

В качестве износостойких компонентов в гидроабразивной среде используется местный минерал – Ангренский каолин (табл. 4.1– 4.3).

Для получения композиций на основе термореактивных полимерных связующих также можно использовать такие местные механоактивированные минералы, как ангренский каолин.

На рис. 4.10 и 4.11 представлены технологические схемы получения композиций.



Рис. 4.10. Технологическая схема получения композиций для заливочных материалов и покрытий

Для приготовления композиций для деталей рабочих органов машин и механизмов исходные компоненты смеси необходимо дозировать в правильном соотношении (рис. 4.10) и перед смешиванием подогреть полимерное связующее до 50–60°C. Смешивание производят на механической мешалке или шаровой мельнице.

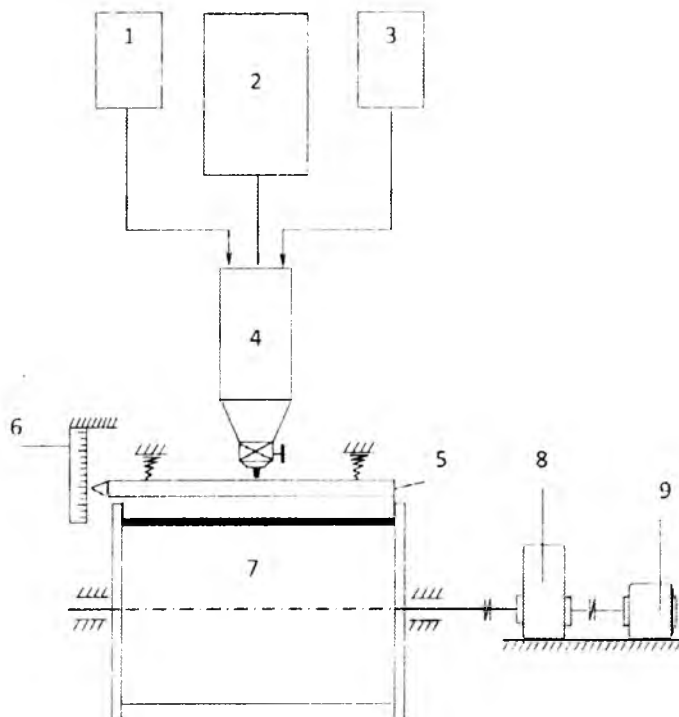


Рис. 4.11. Технологическая схема получения антикоррозионно-износостойких гетерокомпозиционных покрытий:

1 – емкость для растворителя, 2 – для готовой композиции, 3 – для отвердителя (ПЭПА), 4 – смеситель, 5 – регулятор толщины покрываемого слоя, 6 – измерительная линейка, 7 – барабан, надетый с покрываемым листовым материалом, 8 – редуктор, 9 – электродвигатель.

Концентрация наполнителей зависит как от типов полимера и наполнителя, так и от требуемых свойств изделий

При выборе рецептуры смеси следует учитывать воздействие отдельных компонентов смеси на полимер, а также взаимодействие компонентов между собой. От правильного выбора рецептуры смеси в значительной степени зависит равномерность физических и химических свойств готовых изделий.

На рис. 4.11 представлена технологическая схема получения антикоррозионно-износостойких гетерокомпозитных покрытий.

Полимерная композиция и отвердитель ПЭПА в соотношении 1:10 от массы термореактивного связующего из ёмкостей 2,3 поступают в смеситель 4. В смесителе 4 происходит перемешивание композиции с отвердителем в течение 3–5 мин. Следует отметить, что увеличение времени перемешивания в смесителе 4 не приводит к хорошим результатам, т.к. после добавления ПЭПА повышается вязкость композиции, связанная с процессом отверждения и отрицательно влияет на качество получаемого покрытия.

Композиция сливается самотеком на специальную формовочную ёмкость или на поверхность покрываемого листового материала, надетого на вращающийся барабан, который получает крутящий момент от электродвигателя постоянного тока 9, через червячный редуктор 8. Необходимая скорость вращения барабана 7 в пределах 50–100 об/мин. в зависимости от вязкости композиции. осуществляется изменением числа оборотов электродвигателя постоянного тока. Время вращения составляет 30–60 мин., что связано с образованием пространственной сетчатой структуры, состояние которой можно контролировать визуально, деформируемостью покрытий на ощупь. Необходимая толщина покрытия регулируется при помощи регулятора 5 и измерительной линейки 6.

Композиционные полимерные материалы антикоррозионного-износостойкого назначения наиболее эффективны, когда их применяют в виде тонкослойного покрытия до 0,5–1,0 мм. При меньших значениях трудно обеспечить односезонную долговечность в результате изнашивания или отслаивания покрытий. А увеличение толщины покрытий до 2–3 мм и более, во-первых, приводит к нарушению установленных конструктивных размеров и других параметров технологических машин, во-вторых, несмотря на то, что толщина покрытия достаточна по всей поверхности, наблюдается унос покрытий за счёт их отслаивания.

Композиционные полимерные материалы гидроабразивно-износостойкого назначения наиболее эффективны, когда их применяют в виде двухслойных. Первым слоем наносится покрытие, обеспечивающее хорошие адгезионные и антикоррозионные свойства, вторым износостойкие свойства.

По такой же технологической схеме можно получить заливочные материалы в требуемых формах.

Следует отметить, что в производственных условиях данная технологическая схема получения покрытий используется для нанесения покрытий на поверхности деталей или прокатной листовой стали, из которой изготавливаются транспортирующие трубы. Для отдельных узлов труб работа выполняется, в основном, визуальнo и вручную с использованием простейших методов нанесения. После чего для крупногабаритных технологических оборудований (например, зумпфы обогащительных предприятий, технологические ёмкости и т.д.) подвергается воздействию естественной солнечной радиации в течение 25–50 часов при средней температуре окружающей среды 30–40 °С, в остальных случаях покрытия формируются холодным отверждением в течение 1,5–2 часа последующей термической обработкой при температуре 110–120 °С в течение 2 часов.

Качество заливочного материала оценивается контролированием плотности, методом взвешивания образцов (деталей).

Внешний вид покрытия проверяют визуальнo или с помощью магнитного толщиномера МИИ 10 на равномерность и оплошность с точностью ±0,05 мм и не должно превышать 2 мм.

Ударную вязкость по Изоду на образцах с надрезом определяют по ГОСТ 26996-89. Микротвёрдость покрытий определяют на ПМТ-3, адгезионную прочность на отрыв на разрывной машине РМ-05.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК АНГРЕНСКИХ КАОЛИНОВ

5.1. Выбор метода исследования определения антикоррозионных свойств покрытий и заливочных материалов

Мерой противокоррозионной стойкости покрытия обычно является его срок службы, т.е. время до момента выхода из строя или потери защитной способности. Определения могут быть проведены как в натурных условиях (при естественном воздействии корродирующих агентов – воды, агрессивных газов, растворов кислот, щелочей, солей и пр.), так и ускоренным путем. В последнем случае для сокращения продолжительности испытаний воздействие факторов, вызывающих коррозию, стремится усилить, повышая, например, температуру, концентрацию и скорость движения корродирующих растворов или применяя одновременно воздействие нескольких факторов.

Защитную способность оценивают прямыми и косвенными методами. Прямые методы связаны с определением потенциала металла, времени до начала образования твердых и газообразных продуктов коррозии, характером изменения этих показателей во времени, а также визуальной оценкой состояния образцов (появление видимых на покрытии или под пленкой точек или очагов коррозии).

При косвенных методах фиксируют изменение свойств, ответственных за защитную способность покрытия: адгезии, пористости, водо- и ионопроницаемости, водопоглощения, электрических параметров (сопротивление, емкость, сила тока) и т. д. Нередко косвенными характеристиками защитной способности могут служить данные по структуре и химическому составу пленок и их изменению во времени при контакте с коррозионно-активной средой.

Коррозионные испытания позволяют оценить сопротивление материалов и изделий химическому и электрохимическому воздействию среды. Порошковые изделия в атмосфере и других средах нередко образуют идеальные системы для протекания коррозии, так как в них имеет место:

а) контакт частиц металла, отличающихся степенью окисления, часто химическим составом, т. е. значениями электрохимического потенциала;

б) диффузия и конденсация в порах, неизбежно образующихся в изделиях, влаги и водных электролитов;

в) работа гальванических элементов, образованных короткозамкнутыми химически разнородными частицами, в течение длительного времени, практически совпадающего с ресурсом изделия.

Большинство коррозионных процессов, протекающих при эксплуатации изделий в средах, являются электрохимическими. Путем ускорения электродных реакций с помощью электрического поля результаты коррозионных испытаний можно получить за короткое время. На рис. 5.1 приведена классификация электрических и электрохимических методов коррозионных испытаний, которые описаны в работе [72].



Рис. 5.1. Методы коррозионных испытаний, основанные на измерении электрических величин

Наиболее простым и распространенным способом определения защитной способности покрытий является испытание погружением покрытых образцов в неподвижной или подвижной коррозионно-активный раствор. Последний способ особенно широко применяют при испытании судовых покрытий, при этом пользуются шпиндельными аппаратами (испытываемые образцы укрепляют на движущемся валу), щелевыми установками и ваннами с проточной водой. Скорость движения воды изменяют от 5 до 27 м/с. При противокоррозионных испытаниях пользуются образцами в виде пластин и стержней. Применение стержней со сферическими или конусообразными концами считается обязательным, если испытание проводят в сильно агрессивных средах. Отсутствие острых граней и углов исключает появление «слабых мест» в покрытии и делает более стабильными результаты испытаний. Независимо от вида испытаний кромки пластин и непокрытые участки поверхности стержней (крючки) хорошо изолируют, нанося дополнительные слои этого или другого (более химически стойкого) лакокрасочного материала или применяя изолирующие замазки. Нередко, однако, предусматривают испытания с умышленным нарушением сплошности покрытия. На покрытии делают крестообразный надрез и в процессе испытания фиксируют скорость распространения коррозии по линии надреза (рис. 5.2).

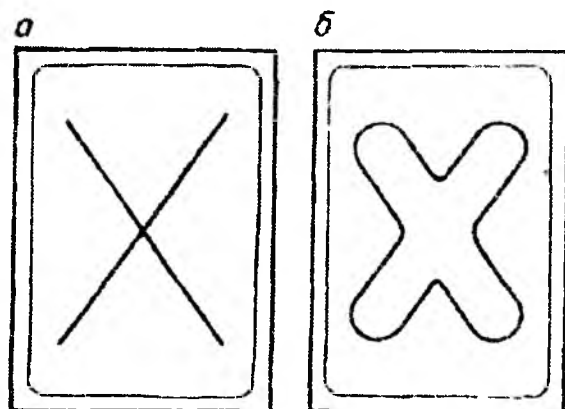


Рис. 5.2 Противокоррозионное испытание с нарушением сплошности покрытия:
а – исходное покрытие; *б* – покрытие после испытания

Противокоррозионные испытания проводят в самых разных жидких и газообразных средах. Наиболее типичными являются испытания в дистиллированной воде, атмосфере 100%-ной влажности (гидростат), 3%-ном растворе NaCl – жидкости или аэрозоле (камера солевого тумана), атмосфере SO₂ (0.15%), растворах кислот и щелочей разных концентраций.

О коррозионной стойкости покрытий в атмосферных условиях, в том числе и в тропическом климате, судят на основании результатов климатических испытаний – натуральных или ускоренных. Защитные свойства при этом оценивают по восьмибалльной шкале [132]. Лучшие по показателям покрытия оценивают баллом 8. Большой популярностью в практике противокоррозионных испытаний пользуются емкостно-омический, потенциостатический и гальваностатический методы.

Емкостно-омический метод основан на фиксации частотных зависимостей сопротивления R и емкости C покрытий или изменения этих показателей во времени. В процессе контакта с электролитами электрическое сопротивление пленок падает, емкость и сила тока при этом возрастают. Кинетика изменения этих свойств позволяет судить о защитных функциях покрытий. Особенно показательным является изменение частотного коэффициента K :

$$K = \frac{\lg R}{\lg f} : \frac{\lg C}{\lg f} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (5.1)$$

где f – частота тока; α и β – углы наклона прямых зависимостей $R = \varphi(f)$ и $C = \varphi(f)$.

У исходных покрытий значение K велико и составляет десятки и сотни единиц. По мере выдержки покрытий в водных средах частотный коэффициент падает. Условно считают, что при $K = 1$ покрытие теряет защитные свойства.

Потенциостатический метод и метод импульсной поляризации (гальваностатический) позволяют оценивать потенциал электрода под покрытием, возможность установления пассивного состояния металла и выход его из этого состояния. На рис. 5.3 приведена типовая анодная потенциостатическая кривая металла, склонного переходить в пассивное состояние. Такие кривые снимаются с помощью потенциостата.

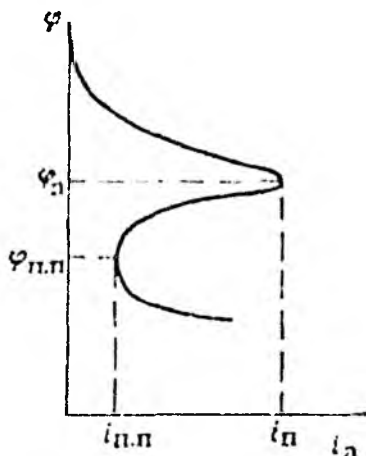


Рис. 5.3. Анодная потенциостатическая кривая пассивирующегося металла

$\varphi_{п}$ и $i_{п}$ – потенциал и плотность тока пассивации; $\varphi_{п.п}$ и $i_{п.п}$ – потенциал и плотность тока полной пассивации.

Весьма распространен метод определения защитных свойств покрытий, основанный на регистрации изменения сопротивления подложки (слой напыленного в вакууме металла) при испытании покрытия в коррозионноактивной среде. Сопротивление возрастает вследствие растворения (коррозии) металла под пленкой и достигает максимума (10^3 – 10^4 Ом), когда слой металла практически полностью растворяется. Этот метод, известный под названием метода Зубова и Михайловского, позволяет с большой точностью судить как о начале коррозии металла под покрытием, так и о кинетике протекания этого процесса.

О появлении и росте коррозии судят по изменению интенсивности рентгеновских линий на рентгенограмме, обусловленных образованием кристаллических продуктов коррозии [132,133].

Физико-химические методы исследования покрытий. Отбор проб проводили по ГОСТ 9980.2.

Подготовка образцов к испытанию

пластины для нанесения покрытий подготавливали по ГОСТ 8832.3

— определяли внешний вид пленки, стойкость покрытия к статическому воздействию воды и 3% раствора NaCl. Физико-механические свойства пленки проверяли на пластинах из листовой стали марки 08КП и 8КС по ГОСТ 16523 размером 150 x 70 x 1,0 (мм). Покрытия наносили на ржавые и нержавеющие пластины кистью или методом окунания толщиной 50 – 70 (мкм). Ржавчину получали путем выдержки пластин в 3% растворе NaCl в течение 72 часов.

— сушку покрытий проводили при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. Перед испытаниями высушенные образцы выдерживали при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов.

Определение условной вязкости покрытий. За условную вязкость лакокрасочных материалов принимают время истечения (в сек.) определенного объема жидкости через калиброванное сопло вискозиметра при 20°C . Условную вязкость определяли с помощью вискозиметра ВЗ-4.

Вискозиметр ВЗ-4 представляет собой дюралевый или пластмассовый цилиндрический сосуд (емкостью $100 \pm 0,5\text{мл}$), переходящий в полый конус. Верхний край цилиндрической части имеет желоб для слива избытка испытуемого материала. Коническая часть заканчивается соплом диаметром $4 \pm 0,02\text{ мм}$ и высотой $4 \pm 0,02\text{ мм}$ из нержавеющей стали.

Вискозиметр предназначен для испытания лакокрасочных материалов, вязкость которых по этому вискозиметру находится в пределах от 12 до 300 сек. Время испытания определяли до появления прерывающейся струи. При загустевании добавляли растворитель и доводили вязкость материала до рабочей консистенции.

Определение массовой доли нелетучих веществ проводили по ГОСТ 17537. Навеску массой 1,5 – 2,0 г. Распределяли ровным слоем по дну чашечки и выдерживали под инфракрасной лампой или сушильном шкафу при температуре $140 \pm 2^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Первоначальное взвешивание производили через 10 мин. после сушки под лампой, и после 1 час сушки в сушильном шкафу, последующие взвешивания через 3-5 мин. под лампой, и через 30 мин в шкафу. Расхождение между результатами двух последующих взвешиваний не должно было превышать 0,01 г.

Содержание растворителя в испытуемом образце определили по формуле:

$$x_1 = \frac{G_1 - G_2}{G_1 - G} * 100\%, \quad (5.2)$$

где G_1 — масса пластин с исследуемым материалом до сушки, г
 G_2 — масса чашки с исследуемым материалом после сушки, г
 G — масса чашки или чистых пластин, г
 содержание сухого остатка: $x_2 = 100 - x_1$

При разногласиях и оценке показателя «массовая доля нелетучих веществ» определение проводили в сушильном шкафу.

Определение толщины плёнки. Толщину пленки или покрытия измеряли магнитным измерителем толщины ИТП-1. Измерителем толщины ИТП-1 можно измерить плёнку без нарушения ее целости. Принцип действия прибора основан на изменении силы притяжения магнита к ферромагнитной подложке, в зависимости от толщины немагнитной плёнки. Сила притяжения измеряется величиной удлинения пружины на передвижной шкале. Зависимость силы притяжения магнита от толщины плёнки указана в номограмме, предназначенной для перевода показаний шкалы в микрометры.

Определение прочности при изгибе проводили по ГОСТ 6806. Метод основан на определении минимального диаметра стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластины не вызывает механического разрушения (растрескивания) покрытия. Прочность пленки при изгибе выражают минимальным диаметром стержня, на котором покрытие осталось неповрежденным.

Прочность при ударе определяли по ГОСТ 4765* Измерения проводили на приборе У-1 А, основанном на определении максимальной высоты (в см), с которой падает на пленку груз массой 1 кг, не вызывая при этом ее механического разрушения.

Определение адгезии проводили по ГОСТ 15140.

— метод решетчатых надрезов. На испытуемом покрытии делали не менее пяти параллельных надрезов до подложки бритвенным лезвием и скальпелем по линейке или шаблону на расстоянии 1 или 2 мм друг от друга и столько же надрезов, перпендикулярных к первым. Поверхность покрытия после нанесения решетки очищали кистью и оценивали адгезию покрытия по четырехбалльной шкале.

метод параллельных надрезов. Для более точной оценки адгезии покрытий получивших 1 – балл, применяли метод параллельных надрезов с использованием липкой ленты. На покрытии делали не менее пяти параллельных надрезов до подложки бритвенным лезвием или скальпелем по линейке на расстоянии 1 мм друг от друга. Перпендикулярно надрезам накладывали полоску липкой полиэтиленовой ленты размером 10 x 100 (мм), оставляя один конец не приклеенным. Быстрым движением ленту отрывали под прямым углом к покрытию и оценивали адгезию по трехбалльной шкале.

Устойчивость защитных свойств покрытий оценивали по восьми балльной шкале. Высший балл – это 8 баллов, когда все эти разрушения отсутствуют. Средний – 4 балла, при котором среднее меление, отсутствует выветривание, поверхностные сетки до 25%, отслаивание отсутствует, мелкая сыпь до 25% и в отдельных точках коррозия. Самый низкий – 1 балл, соответствует очень сильному мелению, а также выветриванию, глубоким трещинам, отслаиванию, пузырям и коррозии свыше 10% поверхности.

Защитные свойства покрытий были исследованы в дистиллированной воде на водостойкость, в 3 % растворе NaCl на солестойкость и в естественных городских условиях на атмосферостойкость.

Определение водостойкости. Испытуемые образцы погружали в стеклянные стаканы, заполненные дистиллированной водой (на 2/3 высоты образца), отмечали уровень воды и поддерживали постоянным. Пластины визуально осматривали через 1,3,5,10,14 суток. Вынутые из воды образцы осматривали не сразу, а через 1–2 часа выдержки на воздухе; отмечали изменение пленки (набухание, побеление, испузыривание, отслаивание и другое).

Определение солестойкости. Солестойкость покрытия определяли в 3%-ном растворе NaCl также, как и водостойкость покрытия. Приготовленный раствор соли предварительно фильтровали через четыре слоя марли.

Определение стойкости к атмосферным воздействиям. Испытания проводили на крыше городского здания в течение двух лет. Пластины с покрытиями были установлены на специальном стенде под углом 45 °С к горизонту, лицевой стороной (покрытием) на юг.

Продукты коррозии очищаемой поверхности — химическим травлением в растворах кислот, кислых солей и щелочей. Соответственно различают кислотное, щелочное, комбинированное и гидратное травление.

Для более качественного удаления ржавчины с поверхности крупногабаритных изделий после грубой очистки механическими способами на поверхность дополнительно наносят преобразователь ржавчины, который, взаимодействуя с оставшимися на поверхности гидратированными окислами железа, образует слой коррозионно-неактивных и нерастворимых соединений, обладающих достаточно высокой адгезией к лакокрасочным материалам. Необходимым условием для применения преобразователей ржавчины является отсутствие на поверхности окалина, рыхлой ржавчины, жировых загрязнений. Преимуществами преобразователей ржавчины являются простота и технологичность процесса подготовки поверхности при их использовании. Однако долговечность покрытия при обработке поверхности преобразователями ржавчины значительно меньше по сравнению со струйно-абразивной обработкой. Преобразователи ржавчины следует использовать в тех случаях, когда практически невозможно обеспечить качественную струйно-абразивную очистку или ее применение экономически нецелесообразно [134–137].

Для обеспечения более высокой адгезии лакокрасочного материала к защищаемой поверхности металла, повышения противокоррозионных свойств и долговечности покрытия, наряду с очисткой поверхности, производят в ряде случаев дополнительные растрескивание и отслаивание полимерной пленки. При проникновении электролита под полимерную пленку окалина активизирует электрохимический процесс коррозии стали. Загрязнения в виде жиров, масляных пленок, остатков нефти смол, парафинов и солей препятствуют смачиванию поверхности лакокрасочным материалом. Наличие ржавчины или старых хрупких и легко отслаивающихся покрытий и приводит к уменьшению адгезии [137–141].

Для удаления загрязнений с окрашиваемой поверхности металла применяют разнообразные способы механической, термической и физико-химической очистки или их сочетание.

К механическим способам очистки металла относятся – струйно-абразивная обработка (дробеструйная, пескоструйная, дробеметная, гидроабразивная), слесарно-механическая обработка и обработка на металлорежущих станках.

Струйно-абразивная обработка поверхности обеспечивает наиболее высокую адгезию покрытия к металлу. Однако ее следует применять для изделий с толщиной стенки не менее 3 мм

Для очистки от загрязнений поверхности крупногабаритных изделий широко используется пароструйная обработка. Поверхность обрабатывают струей водяного пара под давлением 0,6-4 МПа или горячей воды под давлением 16-18 МПа

Слесарно-механическая обработка производится с помощью ручного или механизированного инструмента (скребки, металлические щетки, электрические шлифовальные машины, абразивная шкурка, пневматический вибрационный инструмент).

Термические способы очистки поверхности металла заключаются в нагреве очищаемой поверхности

Физико-химическую специальную обработку, направленную на изменение природы и свойств материала поверхности, характера шероховатости, создание дополнительной защиты металла. С этой целью на поверхность наносят различные химические покрытия, осуществляют ее металлизацию, модифицирование органическими веществами и др. Для создания на поверхности химических покрытий производят ее фосфатирование, оксидирование, никелирование.

Выбор способа очистки осуществляется с учетом вида и степени загрязнения, материала, формы и размеров изделия, условий доступа к очищаемой поверхности и ряда других специальных требований.

5.2. Исследование антикоррозионных свойств заливочных напокомпозитных материалов на основе терморезактивных полимеров и покрытий из них в зависимости от вида и размеров наночастиц каолина марки АКФ-78, АКС-30 и АКТ-10

Специфической кристаллохимической структурой обладают природные силикаты, которые получают все большее применение при создании композиционных материалов на основе полимерных матриц. К

числу наиболее распространенных геосиликатов относят глины, слюды, кварцы, трепел, цеолиты [139–150]. Слюды – типичные представители слоистых геосиликатов, имеют различный состав, отвечающий общей кристаллохимической формуле:

$$M_x^{+m}N_y^{+n}[Si_xT_{4-x}]O_{10}(OH,F)_z, \quad (5.3)$$

где M , N , T – межслоевой, октаэдрический и тетраэдрический атом соответственно. Верхний индекс в формуле – валентность, нижний – число атомов. В решетке выполняется условие: $mx=1$, $ny=6$, которое обеспечивает электростатическую нейтральность ячейки кристалла слюды. Атомы в кристаллах слюд расположены послойно в определенной последовательности. Слюды с показателем $n=3$ называют диоктаэдрическими, с $n=2$ – триоктаэдрическими. Представителем первых является мусковит, имеющий формулу $KAl_2[Si_4Al]O_{10}(OH)_2$, а вторых – флогопит $KMg_3[Si_4Al]O_{10}(OH)_2$ и биотит $KFe_3[Si_3Al]O_{10}(OH)_2$.

Свежеобразованные (ювенильные) поверхности сколов слюды обладают высокой активностью, и способны адсорбировать молекулы окружающей среды.

Активное состояние ювенильного слоя, обусловленное формированием т. н. «зарядовой мозаики», оказывает армирующее влияние на молекулы других сред. Это обуславливает ориентацию полярных или поляризованных молекул окружающего вещества на достаточно большие расстояния, составляющие до ~100 молекулярных слоев. Активное состояние частиц слюды, подвергнутых термическому или механическому воздействию, сохраняется в течение технологически значимого времени достаточного для введения нанофазного модификатора в матрицу.

Силикатсодержащие модификаторы и частицы минералов, подвергнутые функциональному модифицированию, широко применяют в современном композиционном материаловедении. Вместе с тем необходимо проведение системных исследований физико-химических механизмов, их влияния на структуру и свойства матриц, как в процессе получения ПКМ, так и при создании изделий из них. Особый интерес представляют исследования механизмов формирования композиционных материалов по технологии высокоэнергетического распыления

механической смеси компонентов. Такая технология позволяет формировать однослойные или многослойные композиционные материалы с различным сочетанием полимерных, металлических, минеральных компонентов, в т.ч. многослойные покрытия на деталях машин и механизмов. Требуют системного изучения теплофизические процессы в среде теплоносителя, которые определяют кинетику нагрева, плавления компонентов, термоллиза, термоокислительной деструкции и формирования гомогенного композиционного слоя на твердой подложке. Это позволит разработать современные высокотехнологичные составы композиционных материалов на основе различных сочетаний компонентов и ресурсосберегающие технологии их производства и переработки в изделия [150–152].

Защитную способность антикоррозионных композиций оценивали сравнением плотностей коррозионных токов, полученных при поляризации исследуемого электрода рекомендованного в работе [153].

В табл. 5.1, 5.2 представлены антикоррозионные свойства композиционных полимерных материалов в различных средах и в табл. 5.3–5.5 влияние поляризационного сопротивления в различных средах от времени.

Таблица 5.1

Антикоррозионные свойства композиционных полимерных материалов и покрытий из них в зависимости от вида каолинов марок в солевой среде 3% NaCl

Покрытия	$E_{см}, В$ Стационарный потенциал	$I, мА$ скорость коррозии	γ , коэффициент торможения	$Z, \%$ Степень защиты
Без покрытия	0,78	893	—	—
КПМ без наполнения	0,65	45,3	2,19	84,00
КПМ + каолин	0,50	16,59	53,82	89,00
КПМ + АКТ-10	0,44	3,89	22,90	99,00
КПМ + АКС-30	0,45	13,98	224,30	93,00
КПМ + АКФ-78	0,48	15,40	5,63	81,00

Таблица 5.2

Степень защиты и коэффициент торможения композиций на основе каолинов в кислой среде 3% H_2SO_4

Покрyтия	Есм. В Стационарный потенциал	I, мА скорость коррозии	γ , коэф- фициент торможе- ния	Z, % степень защиты
Без покрытия	0,28	1584	—	—
Компаунд без наполнения	0,35	876,3	21,19	80,00
КПМ + каолин	0,32	616,59	5,82	83,00
КПМ+АКТ-10	0,29	36,89	2,90	95,00
КПМ+АКС-30	0,31	130,98	4,30	91,00
КПМ+АКФ-78	0,34	155,40	5,63	86,00

Таблица 5.3

Зависимость сопротивления поляризации композиций, наполненных каолинами в растворе 3 % NaCl от времени

Покрyтия	Время в сутках				
	5 сут	25 сут	55 сут	75 сут	100 сут
	R, Ом				
Без покрытия	157	125	125	110	110
КПМ+АКТ-10	158	167	168	170	171
КПМ+АКС-30	157	161	161	160	160
КПМ+АКФ-78	159	165	165	166	166

Таблица 5.4

Зависимость сопротивления поляризации композиций, наполненных каолинами в растворе 3 % H_2SO_4 от времени

Покрyтия	Время в сутках				
	5 сут	25 сут	55 сут	75 сут	100 сут
	R, Ом				
Без покрытия	110	45	40	30	30
КПМ+АКТ-10	137	161	160	160	156
КПМ+АКС-30	161	154	139	138	137
КПМ+АКФ-78	140	149	154	154	152

Таблица 5.5

**Зависимость сопротивления поляризации композиций на основе
каолинов в водной среде от времени**

Покрyтия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	R, Ом				
Без покрытия	1310	710	130	69	68
КПМ+АКТ-10	1410	1270	220	135	134
КПМ+АКС-30	1370	1290	300	272	270
КПМ+АКФ-78	1370	980	400	320	318

Изучена зависимость поляризационного сопротивления от времени в солевой, кислой и водной средах в присутствии двухкомпонентного покрытия (табл.5.3–5.5, рис.5.4–5.6) на основе эпоксидного связующего наполненного каолином АКФ-78, АКС-30, АКТ-10.

Видно, что поляризационное сопротивление стального зонда в водной среде без покрытия на основе композиций госсиполовой смолы более чем на порядок выше, чем в кислой и солевой средах. В водной среде поляризационное сопротивление в присутствии покрытия по истечении 10 суток изменяется незначительно, что свидетельствует о её эффективности. При выдерживании зонда до 15 суток и далее уменьшается поляризационное сопротивление, но присутствие покрытия и в этом случае оказывает заметное влияние. Особенно заметно такое влияние в кислой и солевой средах, то есть по истечении даже 25 суток значения поляризационной сопротивлениия остаются почти неизменными.

В последнее время большое внимание уделяется получению и применению комбинированных покрытий. Большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет госсиполовая смола.

Одной из попыток в работе [154] была разработка антикоррозионной лакокрасочной продукции с частичной заменой битума на госсиполовую смолу, которая позволит значительно сократить себестоимость антикоррозионного покрытия.

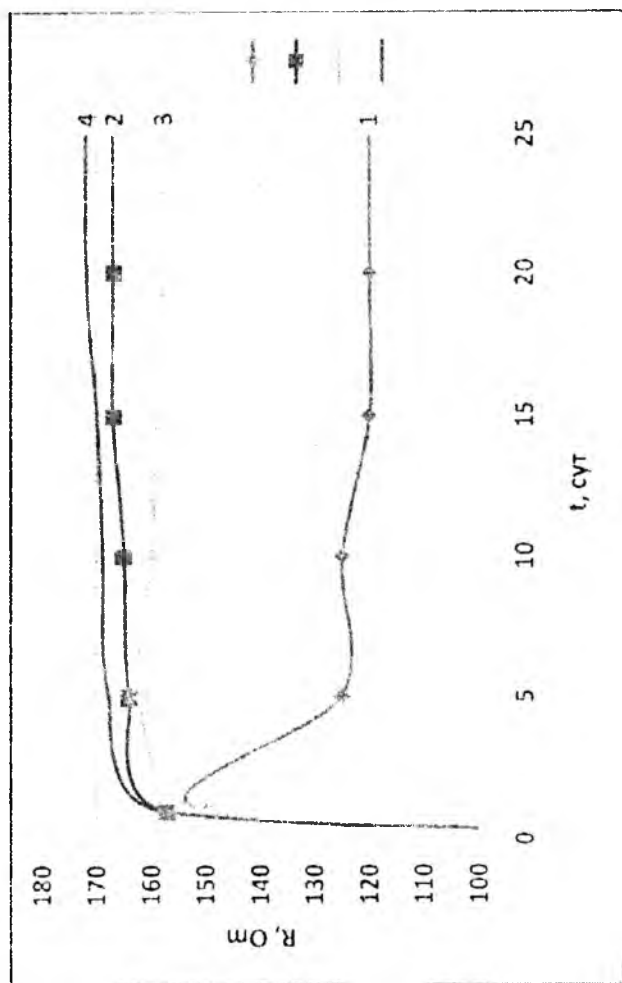


Рис. 5.4. Зависимость поляризационного сопротивления от времени в 3 % NaCl в присутствии покрытия:

1 – без покрытия; 2 – композиция, наполненная каолином АКС-30; 3 – композиция, наполненная каолином АКФ-78; 4 – композиция, наполненная каолином АКТ-10.

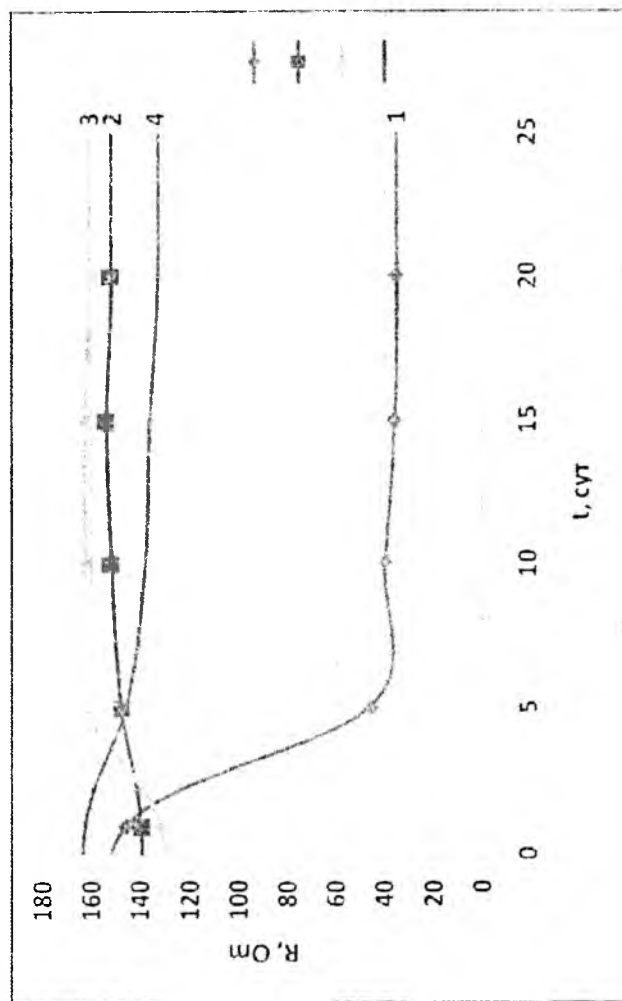


Рис. 5.5. Зависимость поляризационного сопротивления от времени в растворе 3% H_2SO_4 в присутствии покрытия.

1 — без покрытия; 2 — композиция, наполненная каолином АКС-30;

3 — композиция, наполненная каолином АКФ-78; 4 — композиция, наполненная каолином АКТ-10.

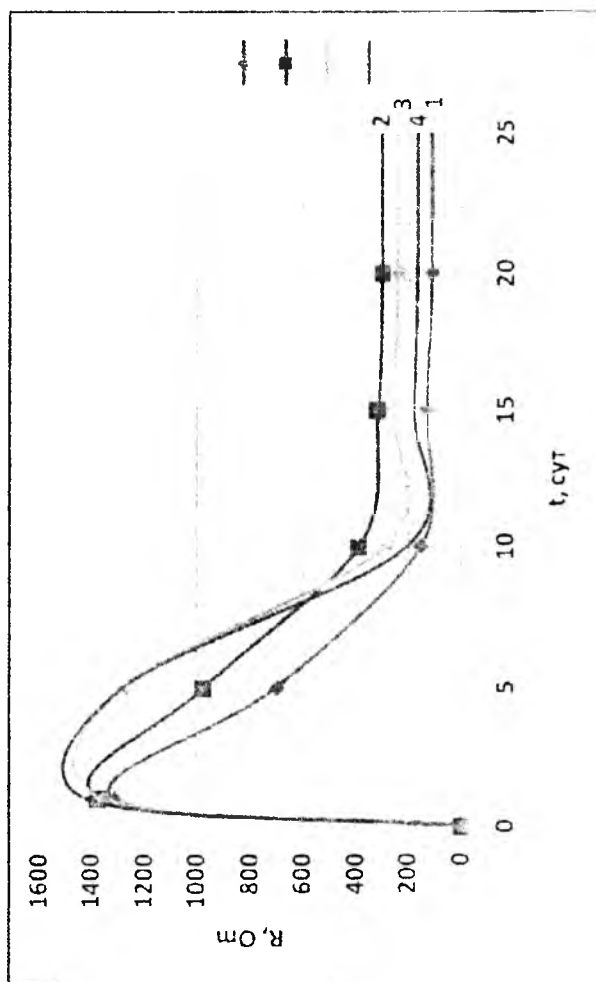


Рис. 5.6. Зависимость поляризационного сопротивления от времени в водной среде в присутствии покрытия.

1 – без покрытия; 2 – композиция, наполненная каолином АКС-30; 3 – композиция, наполненная каолином АКФ-78; 4 – композиция, наполненная каолином АКТ-10.

В последнее время в качестве антикоррозионной лакокрасочной продукции широко используется битум – отход нефти (ГОСТ 5.2239–77).

В качестве антикоррозионного покрытия исследовались составы (№1, №2, №3, №4 табл.5.6.), нанесенные на металлические пластинки. Установлено, что самым перспективным является состав №4, доказательством которого стало сопоставление защитной способности пленок, которое проводили по ГОСТ–380–71 на металлических пластинках из стали марки Ст–3 (ширина 70 мм, длина 150 мм, толщина 0,8 – 0,9 мм) при одинаковых условиях и способах поддержания режимов испытания.

Таблица 5.6

Составы использования для испытаний на коррозионную стойкость

Состав №1	Состав №2	Состав №3	Состав №4
По технологическому регламенту производства	ЭД–20 –100мас.ч.; ДБФ+ГС– 20 мас.ч; ПЭПА–10 мас.ч; АКС– 30–30 мас.ч.	ЭД–20 –100мас.ч.; ДБФ+ГС– 20 мас.ч; ПЭПА– 10 мас.ч.; АКФ–78–30 мас.ч.	ЭД–20 –100мас.ч; ДБФ+ГС–20 мас.ч; ПЭПА–10 мас.ч; АКТ–10–30 мас.ч.

Для проведения сравнительного анализа нами проводились сопоставительные эксперименты (табл. 5.7).

При сопоставлении полученных значений со стандартной пленкой, производимой по технологическому регламенту производства, выявлено, что:

антикоррозионное покрытие состава №4 не уступает по своим показателям стандартной пленке по ГОСТу.

Значительные запасы и дешевизна исходного сырья – обуславливают экономическую эффективность производства при применении композиционных материалов.

Использование композиционных покрытий имеет ряд технико-экономических преимуществ: доступность исходного сырья, простота нанесения, высокое качество покрытий [150–154].

Таблица 5.7

**Сравнительные показатели испытываемого и стандартного составов
лакокрасочного покрытия**

Показатели	Состав применяемой краски	
	По технологическому регламенту производства	ОД-20-100мас.ч; ДБФ+ГС-20 мас.ч; НЭПА-10 мас.ч; АКТ-10-30 мас.ч
Внешний вид пленки	Цвет черный, блестящ, поверхность гладкая	Цвет черный, блестящ, поверхность гладкая
Удлинение по вискозиметру 20-25°C	18-35	30
Массовая доля нелетучих веществ, %	39 ± 2	40
Время высыхания пленки до степени 3 при 20 ± 2° с.ч. не более при 100-110°C мин. Не более (мин)	20	20
Твердость пленки по маятниковому прибору М-3 условные единицы	0,20	0,20
Эластичность пленки при изгибе, мм	1,0	1,0
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре 20° ± 2° с.ч. не менее	48	48
Стойкость пленки к статическому воздействию 3% раствора NaCl при тем-ре 20° ± 2° с.ч. не менее (баллов)	3	3

Анализ результатов исследования по сравнению оценки антикоррозионной способности композиций показал, что наилучшими защитными свойствами от коррозии в солевой среде обладают композиции, наполненные каолином производственной марки АКТ-10 а в

кислой среде – композиции, наполненные каолином производственной марки АКФ-78. Такое различие свойств покрытий, наполненных каолинами, объясняется их химическим составом и размерами частиц. Обусловленное тем, что в каолине АКТ-10 по сравнению с АКФ-78 содержание оксидов: окиси железа, двуокиси кремния больше, преобладание оксида алюминия в АКФ-78 даёт преимущество покрытию на её основе преобладать антикоррозионными свойствами к агрессивнокислым средам. Содержание данных элементов даёт возможность образованию нанокмплесных соединений при механо химической модификации при их получении.

5.3. Экспериментальное исследование гетерокомползитных материалов и покрытий из них на гидроабразивное изнашивание

Из цели и задачи научно-исследовательских работ по данному гранту, для исследования и дальнейшего применения были выбраны полимерные связующие и структурообразующие компоненты для холодного отверждения, а также из каолиновых продукций из расчёта 48% от первичного перерабатываемого сырья: АКФ 78 (25,7% от выпускаемой продукции) – предназначенный для использования в бумажной и лакокрасочных производствах; АКС-30 (42,9% от выпускаемой продукции) – для керамической промышленности и электроизоляционных материалов; АКТ 10 (31,4% от выпускаемой продукции) – не готовое сырьё для стекольных производств или хвостовой продукт.

Для исследования влияния природы и концентрации наполнителей на гидроабразивный износ эпоксидных покрытий использовались следующие наполнители: АКФ-78, АКС-30, АКТ-10.

Подготовка экспериментальных образцов в виде металлической пластинки с размеров 50х50мм и цилиндрические образцы длиной 50мм, диаметром 10мм изготавливались в выбранных формах.

Содержания наполнителей были выбраны одинаковыми для всех композитов и составили 30 мас.ч.. Отверждение образцов производились на естественном воздействии солнца в течение 20 часов и пределах температуры окружающей среды 40–45 °С.

Эксперименты проводились на дисковом трибометре, осуществляя при этом торцовое фрикционное взаимодействие цилиндрического

образца с поверхностью горизонтально вращающегося диска из стали 3. В качестве абразивных частиц выбрали ангренский каолин АКО (хвостовой продукт–отход). Выбор этого вида каолина обусловлен тем, что он по природе и размером частиц близок к естественным абразивам.

Резимы установки для испытания выбирались постоянными для всех видов исследуемых материалов и составили: скорость скольжения $v=2$ м/с, давления $p=1,0$ МПа. Исследования проводились как в сухом, так и в жидкостном режимах, т.е. в воздушных и водных средах.

Одновременно контролировались изменения линейного размера цилиндрического образца высокоточным микрометром (с погрешностью 0,5 мкм), а также изменение массы образца определяли на высокоточных лабораторных весах с пределом взвешивания до 200 г, с делением 10 мг.

Исследовалась интенсивность линейного изнашивания, определяемая по формуле (3.1) и скорость изнашивания, определяемая по формуле (3.2).

Для наглядности результатов исследования с целью создания удобства при анализе экспериментальных данных нами представлены результаты (табл. 5.8–5.10) в относительных единицах, т.е. отношения интенсивности изнашивания к их соответствующим значениям величин, полученным в сухом (воздушной среде) трении по следующей формуле:

$$\delta_{от} = \frac{I_c}{I_{ж}}, \quad (5.4)$$

где: I_c и $I_{ж}$ – интенсивность линейного изнашивания в сухом и жидкостном режимах трения, соответственно;

$\delta_{от}$ – относительная износостойкость.

Результаты исследования представлены в табл. 5.8–5.10

Видно, что величина относительной износостойкости эпоксидных композиций, наполненных каолином марки АКФ–78, АКС–30, АКТ–10 в гидроабразивных средах, всегда выше по сравнению с абразивной износостойкостью в сухом трении. Наибольшая гидроабразивная износостойкость как в сухом, так и в жидкостном трении наблюдается у образцов выдержанных в водной среде, а наименьшая – выдержанных в среде H_2SO_4 .

Таблица 5.8

**Изменение относительной гидроабразивной износостойкости
эпоксидных композитов**

Покрyтия	Время выдержи, (в сутках)				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	В волной среде				
Без наполнителя	146/28	141/27	140/26	138/34	136/24
КПМ+АКТ-10	168/26	165/25	162/24	161/24	160/24
КПМ+АКС-30	156/22	152/22	148/21	144/21	144/21
КПМ+АКФ-78	152/21	146/20	143/19	142/19	139/19

Таблица 5.9

**Изменение относительной гидроабразивной износостойкости
эпоксидных композитов**

Покрyтия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	В среде NaCl				
Без наполнителя	146/26	141/26	138/24	133/24	131/23
КПМ+АКТ-10	151/25	142/24	141/24	132/23	130/22
КПМ+АКС-30	142/23	140/22	139/21	138/21	136/21
КПМ+АКФ-78	140/20	140/20	139/20	138/19	136/19

Таблица 5.10

**Изменение относительной гидроабразивной износостойкости
эпоксидных композитов**

Покрyтия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	В среде H ₂ SO ₄				
Без наполнителя	146/25	139/25	136/24	132/23	131/22
КПМ+АКТ-10	141/23	135/22	131/22	129/21	126/20
КПМ+АКС-30	138/21	133/21	129/19	127/19	125/18
КПМ+АКФ-78	131/20	129/20	129/20	128/20	126/19

При этом следует отметить, что износостойкость ненаполненных эпоксидных композиций, несмотря на низкие механические свойства (табл. 5.11–5.13) несколько выше, чем наполненных, что связано с отсутствием структурных дефектов, присущих на межфазном слое наполнителю–связующему.

Таблица 5.11

Микротвёрдость (H_m) и адгезионная прочность ($\sigma_{ад}$) покрытий в водной среде

Покрытия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	Величины H_m (в числ.) и $\sigma_{ад}$, МПа				
Без наполнителя	146/28	141/27	140/26	138/34	136/24
КПМ+АКТ-10	168/26	165/25	162/24	161/24	160/24
КПМ+АКС-30	156/22	152/22	148/21	144/21	144/21
КПМ+АКФ-78	152/21	146/20	143/19	142/19	139/19

Таблица 5.12

Микротвёрдость (H_m) и адгезионная прочность ($\sigma_{ад}$) покрытий в среде NaCl

Покрытия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	Величины H_m (в числ.) и $\sigma_{ад}$, МПа				
Без наполнителя	146/26	141/26	138/24	133/24	131/23
КПМ+АКТ-10	151/25	142/24	141/24	132/23	130/22
КПМ+АКС-30	142/23	140/22	139/21	138/21	136/21
КПМ+АКФ-78	140/20	140/20	139/20	138/19	136/19

Таблица 5.13

Микротвёрдость (H_m) и адгезионная прочность ($\sigma_{ад}$) покрытий в среде H_2SO_4

Покрытия	Время в сутках				
	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут
	Величины H_m (в числ.) и $\sigma_{ад}$, МПа				
Без наполнителя	146/25	139/25	136/24	132/23	131/22
КПМ+АКТ-10	141/23	135/22	131/22	129/21	126/20
КПМ+АКС-30	138/21	133/21	129/19	127/19	125/18
КПМ+АКТ-78	131/20	129/20	129/20	128/20	126/19

Как показали результаты проведённых исследований, коррозионная стойкость композиционных полимерных материалов и покрытий из них главным образом определяются электрическим сопротивлением, способствующим тормозить электрохимические процессы, и тем самым повысить срок службы антикоррозионных покрытий. Выбранные нами наноразмерные частицы ангресских каолинов относятся к силикатным минералам и обеспечивают достаточно высокое электрическое сопротивление, обеспечивающее необходимый срок службы крупногабаритных ёмкостей. Самое главное, они имеют хорошую относительную износостойкость в гидроабразивной среде.

Однако из опыта работ специалистов производителей, в условиях эксплуатации ёмкостей к их наружным поверхностям, рекомендуются композиты, имеющие электропроводящие наполнители, такие как графит, сажа и т.п. в небольшом количестве. В связи с этим нами были рекомендованы к внедрению заливочные композиционные материалы и покрытия из них с использованием чешуйчатого графита. Это связано с тем, что наружные поверхности ёмкостей подвергаются тепловому и радиационному воздействию окружающей среды. Наполнители – графит, сажа и другие ингредиенты повышают светостабильность и радиационную стойкость покрытий.

Глава 6. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ГИДРОАБРАЗИВНО- ИЗНОСОСТОЙКИХ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ

6.1. Применение антикоррозионных и гидроабразивно-износостойких гетерокомпозиционных материалов на технологическом оборудовании нефтеперерабатывающих предприятий

Изучение условий работ производства и хранения нефтепродуктов и мнений ведущих специалистов республики указывали на целесообразность выбора объекта внедрения на УП Ферганской нефтебазе. Для внедрения результатов исследования организация практических работ осуществлялась соблюдением требований комплексной инструкции [155], утвержденных для конкретных цехов и участков, в частности, 3п. инструкций №6. 6п. инструкций №31 и 2п. инструкций №35.

Работы осуществлялись в процессе ремонта производственного оборудования и ёмкостей. Были нанесены покрытия на основе термореактивных связующих (ЭД-20) и механоактивированных наноразмерных ангресских каолинов.

На внутренних поверхностях резервуаров и ёмкостей наносились композиции: ЭД-20+ПЭПА+ДБФ+ГС+АКФ-78 или АКС-30; а на наружных: ЭД-20+ПЭПА+ДБФ+ГС+АКТ-10+графит.

Составы вышеуказанных композиций прошли производственные испытания на УП Ферганской нефтебазе вместо импортируемого ранее антикоррозионного покрытия ФЛ-724 [87].

На основе анализа результатов проведённых исследований [124–126, 156–158] с участием авторов можно отметить, что эпоксидные связующие ЭД-20 и ЭД-16 являются наиболее практичными с технологической точки зрения компонентами гетерокомпозиционных материалов и покрытий из них для применения в технологическом оборудовании нефтегазопереработки. Надо отметить, что их физико-механические свойства, в частности, прочность, твердость модуля упругости сцепления (адгезии) к металлическим поверхностям технологического оборудования вполне

пригодны. В табл. 6.1 представлены содержание компонентов и составы заливочных (З) гетерокомпозиционных материалов и покрытий (П).

Таблица 6.1

Содержание компонентов и составы заливочных ГKM и покрытий

Компоненты композиций	Содержание (в мас.ч.) и состав ГKM									
	З-1	З-2	З-3	З-4	З-5	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
ЭД-16	100	100	100							
ЭД-20				100	100	100	100	100	100	100
Госсиполовая смола	20	20	—	20	20	10	10	10	10	10
ДБФ	—	—	20	—	—	10	10	10	10	10
ПЭПА	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
АКФ-78	20	—	—	10	—	15	—	10	—	—
АКС-30	—	25	—	20	10	15	10	—	15	—
АКТ-10	—	—	30	—	20	—	20	20	15	30
Графит	5	5	—	—	5	—	5	—	5	5
Воллостанит	10	5	5	5	5	5	—	5	5	5

Примечание: при определении состава и содержания компонентов предусмотрена целенаправленность по служебным свойствам технологичность получения заливочных материалов и покрытий из них

В дальнейшем, образцы этих материалов в виде стержня диаметром 15 мм, длиной 50 мм из заливочного материала, а также покрытия на металлическом дисковом образце с диаметром 40 мм будут испытаны на гидроабразивное изнашивание.

Для заливочных гетерокомпозиционных материалов более предпочтительны композиции на основе ЭД-16 при равных соотношениях прочих компонентов, а для покрытия оптимальное применение в качестве

связующего ЭД-20. Эти полимерные связующие отличаются от своих аналогов тем, что они отверждаются как в нормальных (холодных), так и в специальных (термических) условиях. Изменяя технологические режимы для конкретного условия работы оборудования, можно разрабатывать материалы с заранее заданными защитными и износостойкими свойствами.

Самое главное – композиции на основе этих связующих и местных минеральных наполнителей типа каолин и волластонит имеют высокие эксплуатационные свойства, товарное качество при достаточно простой и не трудоемкой технологии получения из них материалов и конструкций специального назначения.

В связи с дороговизной и достаточной сложностью технологии металлических гуммированных трубопроводов вместо них можно использовать термопластичные трубы из полиэтиленов Шуртанского газохимического комплекса.

Полиэтилены используют в качестве пластичного материала высокой плотности – ПЭВП марки I-0525TSh39.2–231:2011, имеющего ПП-970 кг/м³, $T_{пл}$ – 135–140 °C, а также средней или низкой плотности – ПЭНП марки I-0525TSh39.2–231:201, имеющего ПП 945 кг/м³, $T_{пл}$ – 115–125 °C, Шуртанского газохимического комплекса.

Полиэтилены практически безвредны, обладают высокой износостойкостью, стойкостью к растрескиванию, низким коэффициентом трения. Применяются для производства изделий литьем под давлением.

Сравнительно низкая температура плавления местных полимерных связующих позволяет использовать альтернативные виды энергии без особых энергозатрат.

Важнейшим в рациональном использовании полиэтиленов местного производства, на наш взгляд, является употребление их в качестве герметиков, в том числе при соединении резьбовых труб в нефтегазовой промышленности. Например, покрытия из термопластичных полимерных материалов прошли опытно-промышленную проверку при герметизации резьбовых соединений труб нефтяного сортамента [72]. Жесткие требования к герметичности таких соединений обусловлены опасностью разгерметизации колонн, опускаемых в скважину. Это, как правило, приводит к авариям, ликвидация которых требует значительных затрат

труда, материалов и энергоресурсов. Условия эксплуатации, при которых нужно обеспечить герметичность колонн, близки к экстремальным. Бурильные колонны, например, испытывают комплекс напряжений растяжения и кручения, соизмеримых с предельными значениями прочности материала труб, при воздействии агрессивных продуктов нефтяных скважин и буровых растворов. В связи с увеличением глубины эксплуатации скважин до 4–5 км и соответствующим ростом пластового давления задача обеспечения герметичности соединений труб становится все более актуальной.

Учеными специалистами России и Украины были проведены стендовые испытания соединений обсадных труб, загерметизированных с помощью ПЭ покрытий. Исследования проводили на образцах в виде двух патрубков длиной 600 мм из обсадных труб диаметром 146 мм с толщиной стенки 11 мм, завинченных в муфту. Результаты испытаний приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Герметичность соединений обсадных труб

Группа прочности стали	Количество испытанных образцов	Давление, МПа		Продолжительность испытаний	Результаты испытаний
		По ГОСТ 632 - 80	Фактические		
Гидравлические испытания					
Д	16	25	60-65	1 ч	Соединения герметичны то же
К	2	60	80	17 ч	
К	8	60	70	6 сут	
Испытания воздухом					
Д	4	—	52	22 сут	В одном образце на 61-м цикле пропуск газа

Видно, что покрытия обеспечивают герметичность соединений при давлениях, значительно превышающих требования ГОСТ. Герметичность при давлениях 60–80 МПа, близких к пределу текучести материала труб,

являются, по существу, свидетельством равнопрочности обсадной колонны.

Аналогичные исследования были проведены учеными и специалистами в Белорусии литература [72] где отмечены высокие надежности герметичных материалов на основе термопластичных полимеров.

Опыт эксплуатации бурильных колонн свидетельствует, что резьбовое соединение трубы и замка является самым слабым звеном колонны. Здесь наиболее вероятны размывы, очаги местной коррозии, коррозионно-усталостные сломы. Предложен метод герметизации бурильных колонн с помощью полимерных прослоек, адгезионно связанных с сопрягаемыми деталями [159]. Отмечается, что за счет различий в составе марок стали, применяемых для изготовления труб и замков, полимерные прослойки приобретают при свинчивании соединений поляризационный заряд, благодаря чему обеспечивается высокая надежность герметиков.

Также известно, что испытания натуральных образцов резьбовых соединений бурильной колонны на коррозионную усталость в соленасыщенном глинистом буровом растворе проводили по методике [72,160]. Предложенная технология герметизации вписывается в процесс «горячего» наворота замков и позволяет повысить выносливость соединений почти в 3 раза по сравнению с соединениями серийного производства.

6.2. Перспективы развития исследований по созданию высокоэффективных гетерокомпозиционных материалов и покрытий из них на основе местных материальных и энергетических ресурсов

В дальнейшем перспективой развития исследований, на наш взгляд, является не только наличие сырья для компонентов композиционных материалов, но и стоимость трудовых и энергетических затрат для структурообразования и технологии получения новых материалов.

Из-за достаточной сложности поведения поверхностных явлений при внешнем трении твердых тел [161–163], регулированием только механических [164] и деформационных свойств фрикционно

взаимодействующих материалов не всегда можно достичь желаемых результатов и обеспечить долговечность трибосопряжений [165]

При оценке эффективности технологии получения композиционных материалов для функциональных покрытий особую роль играют нанодисперсные наполнители и модификаторы, получаемые из различных полуфабрикатов, в том числе, и природных. Сравнительная доступность минерального сырья, часто являющегося технологическими отходами производства строительных изделий, горнодобывающей промышленности, наряду с неисчерпаемыми запасами местных минералов обуславливают расширенное использование их в практическом материаловедении.

Целенаправленное использование особенностей структуры, состава и энергетического состояния атомов, молекул и высокодисперсных частиц веществ, в том числе, наноразмерных, свидетельствуют о специфическом механизме их модифицирующего действия в матрицах различного состава и свойств [167–171].

Интенсивно развивающаяся в последние годы во всем мире нанотехнология [168,169] является пограничной гибридной наукой [170, 171]. Её исследования охватывают широкую область современной науки и технологии. Термин "нанотехнология" применяется к новой, передовой технологии, при помощи которой люди получают возможность расширять свою способность понимания и использования природы на атомном и молекулярном уровне, при этом непосредственно контролируя и манипулируя атомами, молекулами, скоплениями атомов и молекул, рекомбинируя, перестраивая их в целях формирования новых веществ или материалов в микроскопических условиях, т.е. в нанометрическом измерении. Перестраивание атомов и молекул позволяет создавать новые вещества и изделия с использованием новой, высокой технологии. Многие ученые считают, что «нанотехнология» является ключевой областью развития науки двадцать первого века. Она позволяет придать конструкционным материалам практически любые мыслимые свойства. Один из основных законов развития техники приводит к тому, что все больше функций, обычно возлагаемых на устройства, будут выполнять сами материалы [171].

Эффективность модифицирующего действия дисперсных частиц различного состава, структуры и технологии, в том числе, минеральных,

существенным образом зависит от дисперсности. В работах последних лет установлено, что при определенных видах активирования на дисперсный полуфабрикат возможно образование низкоразмерных фрагментов, обладающих повышенной активностью в процессах взаимодействия с полимерными и олигомерными матрицами, обусловленной особым зарядовым состоянием [172,173].

В настоящее время достигнуты определенные успехи как за рубежом [174–177], так и учеными нашей страны [178–185] по разработке нанокомпозитных материалов модифицированием на атомно-молекулярном уровнях с использованием высокой технологии для электронной техники, в приборостроении и машиностроении.

Хотя известны аномальные явления: износный процесс (избирательный перенос) в спиртоглицериновой смазочной среде [186] и сверхнизкий коэффициент трения полиэтиленовых подшипников в космосе [187], которые признаны как мировое открытие в области трибологии.

Несмотря на это разработка теории создания и применения функциональных нанокомпозитов для машиностроения, в частности для узлов трения, далека от завершения, что предполагает необходимость проведения комплексных исследований в области материаловедения, физико-химии и технологии с применением современных высокоточных средств измерения и методов анализа, альтернативных источников энергии.

Наличие энергии – одно из необходимых условий для решения практически любой задачи. Запасы нефти, газа, угля не бесконечны. Чем больше мы используем эти виды энергетического сырья, тем меньше их остается и тем дороже с каждым днем они нам обходятся. Несмотря на то, что количество разведанных запасов некоторых энергетических ресурсов, например, нефти, возрастает, перед человечеством уже сегодня встает задача освоения альтернативных источников энергии.

Быстрый рост энергопотребления является одной из наиболее характерных особенностей технической деятельности человечества в начале XXI века. Запасы различных источников энергии на Земле (без термоядерной и аннигиляционной энергии) показаны в табл. 6.3 [188].

Из всех отраслей хозяйственной деятельности человека энергетика оказывает самое большое влияние на нашу жизнь и просчеты в этой

области имеют весьма серьезные последствия. Получением и преобразованием энергии лучшие умы человечества занимаются не одну сотню лет. Любое развитие требует, прежде всего, энергетических затрат и при существующих формах национальной экономики многих государств можно ожидать возникновения серьезных энергетических проблем. Более того, в некоторых странах они уже существуют. Даже если энергетического кризиса удастся избежать, мир рано или поздно неизбежно столкнется с тем, что основные виды традиционного топлива будут исчерпаны.

Таблица 6.3

Запасы некоторых источников энергии на Земле

Вид энергии	Запасы, кВт/ч
Невозобновляемые источники энергии:	
Ядерная энергия	$547000 \cdot 10^{12}$
Химическая энергия горючих веществ	$55000 \cdot 10^{12}$
Внутреннее тепло Земли	$134 \cdot 10^{12}$
Ежегодно возобновляемые источники энергии:	
Энергия солнечных лучей	$580000 \cdot 10^{12}$
Энергия морских приливов	$70000 \cdot 10^{12}$
Энергия ветра	$1700 \cdot 10^{17}$
Энергия рек	$18 \cdot 10^{12}$

В условиях нашей республики из возобновляемых источников энергии наиболее доступным являются – энергия солнца, ветра и рек.

Нами [87] было отмечено, что в качестве альтернативного (наиболее дешёвого) вида источников энергии в условиях Республики Узбекистан целесообразно рациональное использование энергии рек, ветра и солнца, где можно их аккумулировать в качестве электроэнергии и реализовывать при необходимости как тепловую для структурообразования заливочных гетерокомпозиционных материалов и покрытий из них. При этом следует отметить, что выбор того или иного вида источника энергии может быть

осуществлён в зависимости от технологических свойств гетерокомпозигов и конструктивных особенностей деталей машин.

С экономической же точки зрения, именно солнечная энергетика выглядит гораздо привлекательнее всех остальных альтернативных источников энергии.

Солнце является источником гигантских неиссякаемых запасов энергии, рассеиваемых в мировом пространстве. Количество энергии, посылаемое Солнцем на земную поверхность, за год в 15000 раз больше годового потребления энергии, извлекаемой из ископаемого и атомного топлива во всем мире. Даже если бы человечество смогло извлечь всю возможную энергию из всех видов существующего ископаемого топлива, то эта энергия все равно была бы в шесть раз меньше количества энергии, посылаемой Солнцем на земную поверхность в год. Задача здесь состоит в том, чтобы научиться практически использовать хотя бы ее небольшое количество. Нельзя утверждать, что широкомасштабное использование солнечной энергии не будет иметь никаких последствий для окружающей среды, но всё же они будут несравненно меньшими, чем в традиционной энергетике.

Среднее количество солнечной энергии, попадающей в атмосферу Земли огромно — около $1,353 \text{ кВт/м}^2$ или 178000 тВт. Среднегодовая цифра, характеризующая энергию, попадающую на свободные необрабатываемые поверхности Земли, значительно меньше, но, тем не менее, составляют около 10000 тВт [189]. Интенсивность солнечного света на уровне моря в южных широтах, когда Солнце в зените, составляет 1 кВт/м^2 . На самом деле, даровой и нескончаемой солнечной энергии "разлито" по Земле столько, что, если "взять" от нее всего-навсего 2%, этого хватит, чтобы обеспечить человечество светом и теплом на многие тысячелетия. Солнечная энергия также весьма универсальна, её можно использовать как в виде тепла (гелиоустановки (солнечные коллекторы), нагрев воды с целью теплоснабжения и горячего водоснабжения жилья, опреснения воды, использования сушилок и выпаривателей), так и преобразовывать в механическую (солнечный парус, фотонный двигатель, или с помощью обыкновенной паровой турбины) и электрическую (с помощью фотопреобразователей).

Несмотря на многочисленность способов преобразования солнечной энергии, на данный момент наиболее широко используется тепловое

действие света и преобразование его в электрическую энергию с помощью фотоэлектрических генераторов.

Анализ радиационного режима позволяет сделать вывод о значительных гелиоэнергетических ресурсах Республики Узбекистан. По своему географическому расположению Узбекистан находится ближе к экватору и поэтому количество солнечных дней в году доходит до трехсот дней. Произведенные расчеты и построенные графики по данным Гидрометцентра Узбекистана с учетом динамики месячных максимумов нагрузок потребителей и распределения солнечного излучения по всем регионам Узбекистана показывают перспективность использования солнечной энергетики в нашей республике.

Республика Узбекистан расположена в центральной части Евразийского континента между 37 и 45° с.ш., 56 и 73° в.д. Общая ее площадь $447,7$ тыс. км², из них $78,8\%$ приходится на засушливую, $21,2\%$ – на горы и предгорья. Высокий уровень притока солнечной радиации в сочетании с особенностью подстилающей поверхности и циркуляция атмосферы формирует континентальный тип климата, характеризующийся сухим и жарким летом, влажной весной и неустойчивой зимой. В крайних северных точках Узбекистана на $45^\circ 35'$ с.ш. наибольшая высота Солнца в день летнего солнцестояния достигает почти 68° , а в крайних южных точках на $37^\circ 10'$ с.ш. равна 76° . В связи с этим приток лучистой энергии от Солнца в Узбекистане велик [184–185].

Продолжительность солнечного сияния на севере Узбекистана составляет в среднем 2800 ч/год. К югу это значение возрастает и на крайнем юге (Термез) продолжительность солнечного сияния достигает 3050 ч/год. В зимне-весенний период продолжительность солнечного сияния минимальна и не превышает в среднем 80 – 100 ч. в месяц. Дни «без Солнца» в Узбекистане отмечаются относительно редко. В северных и горных районах их число достигает в год 45 – 50 , снижаясь на крайнем юге до 25 [188–190].

Суточная продолжительность солнечного сияния в среднем составляет 8 – 10 ч. В зимнее время из-за повышенной облачности суточное число часов солнечного сияния несколько менее половины возможного: при продолжительности дня от 8 ч на севере до $9,5$ ч на юге оно равно лишь 3 – 5 ч. Летом продолжительность дня увеличивается до 16 ч на северных и 15 ч на южных границах республики, при этом

соответственно возрастает и продолжительность солнечного сияния – от 10 до 13 ч в сутки.

Энергетическая освещенность прямой солнечной радиацией на перпендикулярную к лучам поверхность на равнинных станциях в полуденные часы при ясном небе по данным [87] колеблется от 0,80 до 0,94 кВт/м². Максимальные (из средних за месяц) величины S обычно наблюдаются весной – в марте–апреле и достигают 1,067 кВт/м². Средние годовые амплитуды составляют 0,10–0,15 кВт/м². На высокогорных станциях (Кызылча) средние многолетние величины S изменяются в пределах 0,94–1,06, а максимальные величины достигают 1,21 кВт/м². Энергетическая освещенность рассеянной радиации в 12 ч 30 мин изменяется в среднем в пределах 0,10–0,18 кВт/м².

Годовые суммы прямой и суммарной радиации на горизонтальную поверхность при ясном небе достигают и даже превышает 6000 и 7000 МДж/м², соответственно. На крайнем юге суммарная радиация – около 8000, а в горах (Кызылча) – 8350 МДж/м². В условиях средней облачности количество поступающей на земную поверхность радиации существенно меньше. Для суммарной радиации за год эта величина не выше 6500 МДж/м² [87,191].

Для всестороннего развития исследования с учетом рационального использования местных энергетических ресурсов, на наш взгляд, наиболее перспективной является солнечная энергия. Её можно использовать при создании наноструктур и высокоэффективной технологии для получения новых гетерокomпозиционных практически без ограничений, как на основе термореактивных, так и на основе термопластичных полимеров. В первом случае необходима максимальная реализация теплового и радиационного эффектов солнечной энергии при получении специальных покрытий на крупногабаритном и сложноконфигурационном технологическом оборудовании [101, 123, 191–193]. Во втором случае необходима максимальная реализация преимущественно электрического эффекта с рациональным использованием при сварке деталей машин из пластмасс, предложенная нами [194], с учетом известной технологии сварки [195].

Использование солнечной энергии в виде электрической является самым востребованным, что позволяет широко использовать существующее технологическое оборудование и измерительные приборы.

Наиболее современные виды диспергационных установок: паровые мельницы, механические мешалки и различные механоактиваторы, в том числе, дисмембраторные установки, эффективно работают на электрической энергии.

Таким образом, можно заключить, что активационно-гелиотехнологический метод модификации гетерокомпозиционных материалов обеспечивает рациональное использование местных материальных и энергетических ресурсов. Нанокomпозитные эпоксидные покрытия, сформированные новым способом, обладают хорошими механическими и эксплуатационными свойствами. Причём эти свойства существенно отличаются в зависимости от вида, содержания и фракционного состава наноразмерных частиц. Оптимизация состава и структуры по рациональному использованию ангрениских каолинов требует комплексного подхода и расширенного исследования структуры и служебных свойств наночастичных гетерокомпозитов.

В настоящее время, при активном участии авторского коллектива данной монографии, ведутся интенсивные исследования по разработке композиционных материалов и покрытий на их основе для узлов трения машин [101,123, 196–198], для защиты крупногабаритных технологических оборудования от коррозии и износа с использованием энергии солнца.

Ведутся комплексные исследования для разработки высокоэффективных композиционных материалов и покрытий из них для применения в технологических оборудовании нефтегазовой промышленности [87, 99, 100, 124-126, 157, 158, 199, 200].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время для антикоррозионной защиты металлов всё шире используются композиционные полимерные покрытия на основе термореактивных связующих и силикатосодержащих природных наполнителей. Изыскание оптимальных видов химических модификаторов из отходов производства в зависимости от вида и геометрических размеров силикатосодержащих наночастиц при создании нанокомпозитов на основе полимеров позволит получить новые материалы с требуемыми свойствами в зависимости от условий эксплуатации технологического оборудования.

Можно отметить, что для получения высокоэффективных материалов с использованием местных материальных, сырьевых и энергетических ресурсов в условиях Республики Узбекистан, прежде всего, необходимо рациональное использование местных минералов на уровне наночастиц, получаемых наименьшими энерго- и трудозатратами. Одним из эффективных методов для этой цели, на наш взгляд, является широкое использование модификации гетерокомпозитных материалов активационно-гелиотехнологическим методом.

Нанокомпозитные эпоксидные покрытия, сформированные новым способом, обладают хорошими механическими и эксплуатационными свойствами. Причём эти свойства существенно отличаются в зависимости от вида, содержания и фракционного состава наноразмерных частиц. Оптимизация состава и структуры по рациональному использованию ангрениских каолинов требует комплексного подхода и расширенного исследования структуры и служебных свойств наночастичных гетерокомпозитов.

Как показали результаты наших исследований, для внутренних и внешних покрытий крупногабаритных изделий и технологического оборудования, например, для подземных систем сбора нефти и систем поддержания пластового давления, горячего и холодного водоснабжения, трубопроводов специального назначения, где важно обеспечить коррозионную стойкость и износостойкость при гидробразивном изнашивании, необходимо разработать новые материалы и технологии, существенно превосходящие известные. Такие материалы можно создать с использованием новых научных и технологически модификационных методов.

Разработан ряд композиций с оптимальным использованием наноразмерных частиц каолинов для заливочных материалов и покрытий антикоррозионно-износостойкого назначения с достаточно высокими прочностными свойствами.

Оптимальным количеством содержания ангренских каолинов в заливочных материалах и покрытиях является 20–30 мас.ч. Причём с экономической позиции, в композициях более выгодны каолины с крупными частицами, что связано с расходом дорогостоящих эпоксидных олигомеров.

Наилучшими защитными свойствами от коррозии в солевой среде обладают композиции, наполненные каолином производственной марки АКТ-10, а в кислой среде – композиции, наполненные каолином производственной марки АКФ-78. Такое различие свойств покрытий, наполненных каолинами, объясняется их химическим составом и размерами частиц.

При этом следует отметить, что существующие физические методы обработки композиционных полимерных материалов и механоактивация наполнителей на традиционных установках, например, шаровые мельницы, дисмембраторные активаторы и т.п. морально устарели и требуют дальнейшего совершенствования конструктивных и кинематико-динамических параметров. Также остро стоит проблема создания и применения новых, более эффективных видов химических модификаторов из местных сырьевых ресурсов.

Дальнейшее развитие разработки высокоэффективных гетерокомпозиционных материалов полифункционального назначения с использованием УДА-технологии возможно при эффективной и целенаправленной интеграции ученых, конструкторов, технологов, энергетиков и других специалистов, предпринимателей и производителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана. –Ташкент: Узбекистан, 2009. –55 с.
2. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. –М.: Металлургия, 1976. –472 с.
3. Клипов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. –М.: Машгиз, 1960. –512 с.
4. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. –Л.: Химия, 1973. –264 с.
5. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. 4-е изд. –Л.: Химия, 1978. –296 с.
6. Наумов С. Ф., Михайловский Ю. Н., Зубов П. И. Влияние паро- и газопроницаемости полимерных пленок на их свойства //Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 2. С. 30–33.
7. Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий. Т. 2. –Л.: Госхимиздат, 1963. –776 с.
8. Маркина М. В., Саратовский Э. П., Миронова И. П. Определение пассивирующей способности водоразбавляемых пленкообразующих // Лакокрасочные материалы и их применение, 1977. № 2. С. 33–35.
9. Пятыхин Л. И., Корякина М. И., Куварзин И. Н. Роль адгезии и проницаемости в защитном действии лакокрасочных покрытий //Лакокрасочные материалы и их применение, 1971, № 1. С. 54–57.
10. Кузьмичев В. И. Основы образования и защитного действия лакокрасочных покрытий. –Ярославль: ЯПИ, 1974. –86 с.
11. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. –М.: Химия, 1977. –352 с.
12. Современные методы защиты от коррозии металлов в промышленности. Материалы семинара. –Л.:ЛДНТП, 1978. –96 с.
13. Хрущев М. М., Бабичев М. А. Абразивное изнашивание. –М.: Наука, 1970. –252 с.
14. Тененбаум М. М. Износостойкость деталей и долговечность горных машин. –М.: Госгортехиздат, 1960. –246 с.
15. Тененбаум М. М. Износостойкость конструкционных материалов и деталей машин при абразивном изнашивании. –М.: Машиностроение, 1966. –331 с.

16. Тененбаум М. М. Сопротивление абразивному изнашиванию – М.: Машиностроение, 1976.–271 с.
17. Тененбаум М. М. О видах и процессах абразивного изнашивания // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Междунар. конф./ – М.,1985, Т.1. С.224–239.
18. Крагельский И. В.Трение и износ. –М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
19. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Камбалов Б.С. Основы расчётов на трение и износ. –М.:Машиностроение, 1977. – 526 с.
20. Моделирование трения и износа. // Материалы первого межотраслевого научного семинара по моделированию трения и износа. Под ред. А. В. Чичинадзе. – М.: НИИМАШ, 1970. – 318 с.
21. Виноградов В.Н., Сорокин Г.М., Колокольников М.Г. Абразивное изнашивание. –М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.
22. Голошапов Н.Н., Пенкин Н.С. Мольная плотность поглощенной энергии и ее связь с интенсивностью газоабразивного износа эластомеров // Трение и износ. – Минск: Наука и техника, 1989. Т. 10. № 2. С.206– 213.
23. Икрамов У.А., Махкамов К.Х. Расчет и прогнозирование абразивного износа. –Ташкент: Фан, 1982. –134 с.
24. Икрамов У.А. Механизм и природа абразивного изнашивания. – Ташкент: Фан, 1979. –136 с.
25. Картышов А. В., Пенкин Н.С., Погодаев Л.И. Износостойкость деталей земснарядов. –М. –Л.: Машиностроение, 1972. –160 с.
26. Коновалов В. М., Скрицкий В. Я., Рокшевский В. А. Очистка рабочих жидкостей в гидроприводах станков. –М.: Машиностроение, 1996. –288 с.
27. Кос И. И., Зорин В. А. Основы надежности дорожных машин. –М.: Машиностроение, 1978. –164 с.
28. Махкамов К. Х. Прогнозирование износа узлов трения машин на стадии проектирования: Автореф. дис ... д ра техн. наук. –Ташкент: ТашГУ, 1994. –32 с.
29. Махкамов К.Х. Расчет износостойкости машин: Учебное пособие. –Ташкент: ТашГУ, 2003, –144 с.
30. Махкамов К.Х., Алибаев Б.А. Особенности работы и характер изнашивания прецизионных деталей гидравлических систем трактора. //Вестник ТашГУ, 2009. № 3–4.

31. Махкамов К.Х., Пулатов Т.Р., Алибоев Б.А. Пути повышения износостойкости колен трубопроводов для транспортировки горной пульпы //Материалы Международной конференции. –Навои, 2010.

32. Махкамов К.Х., Алибоев Б.А. Ударно-гидроабразивное изнашивание. Ташкент, 2012 – 110 с.

33. Пенкин П.С., Канралов Е.П., Маляров П.В. и др. Повышение износостойкости горно-обогатительного оборудования. –М.:Недра, 1992. –265 с.

34. Айнбиндер С.Б. О механизме граничного трения // Трение и износ. –М.,1983, Т.4. С.5–11.

35. Бартенев Г.М., Зусв Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. –М.: Химия,1964. –387 с.

36. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.Б. Трение и износ полимеров. –М.: Химия, 1972. –240 с.

37. Белый В.А., Свириденко А.И. Актуальные направления развития исследований в области трения и изнашивания // Трение и износ. 1987, Т. 8, № 1. С. 5–24.

38. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн./Под.ред. Крагельского И.В., Алисина В.В. –М.: Машиностроение. – Кн. 1, 1978. – 400 с. Кн. 2, 1979. –360 с.

39. Комбалов В.С. Теоретические основы ускоренного прогнозирования долговечности узлов трения по лабораторным испытаниям материалов на износ // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Межд. науч. конф. –М., 1985, Т.1. С.224–239.

40. Джумабаев А.Б. Трение и повреждаемость хлопка. –Ташкент.: STANDART, 2011. –275 с.

41. Лебедев О.В., Хайкин Э.Л. Основы эксплуатации гидроприводов систем машин. применяемых в хлопководстве. –Ташкент: Фан, 1982. 196 с.

42. Лебедев О.В., Абзалов П.Н. Кинетика окислительных процессов в гидросистемах мобильных машин // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Междунар. науч. конф. / АН СССР. –М., 1985. Т. 2. С. 105–108.

43. Балабеков М.Т. Основы электромагнитных процессов при резании и трении материалов: Авторсф. дис. ... д-ра техн. наук. – Тбилиси: ТПИ, 1983. –36 с.

44. Махкамов Р.Г. Основы процесса взаимодействия поверхностей твердых тел с волокнистой массой. –Ташкент: Фан, 1979. –96 с
45. Негматов С.С. Разработка и исследование композиционных полимерных материалов для машин и механизмов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук, 1980. –43 с.
46. Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой. Ташкент: Фан, 1984. – 294 с.
47. Икрамов У. А. Механизм и природа абразивного изнашивания. – Ташкент: Фан, 1975, –134 с.
48. Алексеев Н.М. Закономерности пластического течения металлов при заедании грушащихся поверхностей: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. МИНХ и ГП им. Губкина. –М., 1983. –31 с.
49. Алексеев Н.М. Новое о структурных особенностях изнашивания твердых тел // Трение и износ, 1989. Т. 10. № 2. С. 197–205.
50. Армбрустер М. Фреттинг–коррозия: возникновение и пути борьбы с ней // Трение, износ и смазочные материалы: Международ. науч. конф. – Ташкент, 1985. Т. I. С. 229–234.
51. Костецкий Б.И. Трение, смазка и износ в машинах. –Киев: Техника, 1970. –395 с.
52. Михин Н.М. Внешнее трение твердых тел. –М.: Наука, 1977. –221 с.
53. Виноградов В. Ю. Дискретные информационные системы в научных исследованиях. М.: Энергоатомиздат, 1981. – 208 с.
54. Виноградов В.Ю., Червяков И.Б. Расчет на износ и прогнозирование долговечности деталей и узлов в потоке твердых частиц // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. междунар. конф. / АН СССР. –М., 1985. Т. I. С. 184–139.
55. Виноградов В.Ю., Сорокин Г.М., Доценко В.А. Абразивное изнашивание бурильного инструмента. М.: Недра, 1980. - 205 с.
56. Сорокин Г.М. Методы испытания на изнашивание при ударе // Вестник машиностроения, 1976. № 4. С. 11–14.
57. Сорокин Г.М. Основные особенности: ударно-абразивного изнашивания деталей и сплавов // Трение и износ, 1982. Т.3. С.773–779.
58. Бершадский Л.И. О физической природе приработки и приспособляемости // Ускоренная приработка зубчатых и червячных передач. –Киев: Знание, 1978. С. 37–45.

59. Бершадский Л.И. О самоорганизации трибосистем // Проблемы трения и изнашивания, 1981. № 21. С. 10-25.
60. Бершадский Л.И. Энтропийно-энергетический подход в проблеме самоорганизации трибосистем// Трение, износ и смазочные материалы: Тр. Междунар. конф. / АН СССР. –М., 1985, Т. 2. С. 282-287.
61. Протасов Б.В. Энергетические соотношения в трибосопряжении. – Саратов, 1979. –152 с.
62. Флайшнер Г. Об энергетическом уровне фрикционных пар//Трение и износ, 1987. Т.8. №1. С.25-38.
63. Федоров В.В. Термодинамические аспекты прочности и разрушения твёрдых тел. – Ташкент: Фан, 1979. –168 с.
64. Федоров В.В., Хачатурян С.В. Термодинамические аспекты трения и износа // Трение, износ и смазочные материалы: Тр. междунар. науч. конф. М., 1983. Т. I. С. 200-205.
65. Хачатурян С.В. Комплексная система оценки износостойкости трибосопряжений с использованием термодинамического подхода: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. –Ташкент: ТашГТУ, 2008. –44 с.
66. Тураев М.У. Прогнозирование абразивной износостойкости материалов на основе коэффициента деформационного упрочнения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. –Ташкент: ТашГТУ, 2006. –24 с.
67. Тураев М.У. Методика и средства проведения экспериментальных исследований сравнительной оценки абразивной износостойкости конструкционных материалов// Композиционные материалы, 2005, №2. – 57 с.
68. Тураев М.У., Убайдуллаев С.К., Джумабаев Д.А. Конструкция материалларнинг эксплуатацион сифат кўрсаткичларини путурсиз баҳолаш энергетик усулини стандартлаштириш истикболлари // STANDART, 2008, № 3, Б. 44-47.
69. Тураев М.У., Убайдуллаев С.К., Джумабаев Д.А. Методика и средства для оценки относительной износостойкости стали в условиях абразивного изнашивания // В сб.: международной научно-технической конференции «Современные материалы, техники и технологии в машиностроении» Андижон, 2012-С.261-264.
70. Зиямухамедова У.А., Тураев М.У., Джумабаев Д.А. Голави материаллар билан ўзарога сирланишувидла конструкция материалларнинг триботехник параметрларини ўлчандаги ноаникликларини баҳолаш методи // “Ўзстандарт” агентлиги “МХКМ” ДК ва ТДТУ инфорацион фонди. Тошкент, 2014, -11 б.

71. Прейс Г.А., Дзюб А.Г. Электрохимические явления при трении металлов // Трение и износ, 1980. Т.1. № 2. С. 217–235

72. Гольдаде В.А., Пинчук А.С. Электретные пластмассы: физико— и материаловедение /Под ред. В.А.Белого, — Минск: Наука и техника, 1987. — 231с.

73. Лазарев Г.Е., Харламова Т.Л., Верейкин В.И. Особенности трения и изнашивания материалов в агрессивных средах // Трение и износ, 1981. Т.2. №5. С. 43–52.

74. Лазарев Г.Е., Харламова Т.Л., Верейкин В.И. Электрохимические методы повышения износостойкости пары трения графит-сталь, работающей при смазке жидкими агрессивными средами // Трение и износ, 1985. Т.6. №5. С. 114–118.

75. Томашов Н.Д., Сапожникова В.Г. Протекторная защита стальных валов от износа истиранием в морской воде // Судостроение, 1940. № 4–5. С. 228–233.

76. Лазарев Г.Е., Афанасьев К.И., Гамазов Н.И. Исследование процесса коррозионно-механического изнашивания // Трение и износ, 1984. Т.5. №5. С. 889–895.

77. Заренкий Е.М., Кацер И.М., Петрова О.А. О влиянии замедлителей коррозии на коррозионно-механический износ // Докл. АН СССР, 1960. Т. 135. №4. С. 890–892.

78. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа, 2002. С. 174–190.

79. Гуров С.А. Повышение ресурса безопасной эксплуатации промысловых трубопроводов на основе применения ингибиторной защиты.// Автореф. ... канд. дис. —Уфа, 2003. —18 с.

80. Юлдашев И.Х. Разработка технологии получения антикоррозионных покрытий на основе местного сырья // Автореф. ... канд. дис.—Ташкент, 2004. —18 с.

81. Алибеков Р.С. Антикоррозионные покрытия на основе госсиполовой смолы со свойствами модификатора ржавчины // Автореф. ... канд. дис., —Ташкент, 2002. —23 с.

82. Гулямов Г.Г., Негматов С.С. Композиционные полимерные материалы для рабочих органов оборудования нефтегазовой отрасли//В сб.: Материалы Республиканской научно-технической конференции. —Карши: Насаф, 2006. С.51–52.

83. Бабаханов А.К., Негматов С.С. Защита оборудования нефтеперерабатывающей промышленности от коррозии. //В сб.:Материалы Республиканской научно-технической конференции. –Карши: Насаф, 2006. –103 с.

84. Отчёт НИР ТашГТУ по теме «Разработка мероприятий против выхода из строя колен трубопроводов в результате гидроабразивного изнашивания на горно-обогатительных предприятиях» (промежуточный). – Ташкент, 2009. –38 с.

85. Патент ИСА РУЗ №FAP 00782 Дисковой трибометр/ Норкулов А.А., Эшкобылов О.Х., Джумабаев Д.А., Зиямухамедов Ж.У. и др.

86. Мирзахмедов Б.Х., Зиямухамедов Ж.У., Эшкобылов О.Х., Шаймарданов Б.А., Максудов М.З. Повышение долговечности машиностроительных композиционных полимерных материалов экспериментальной оценкой релаксации напряжения с учётом трения //В сб. Респ. конф. –Андижан, 2013. С.60–163.

87.Отчет НИР ТашГТУ 12-29 по теме «Разработка технологии получения заливочных нанокompозитных материалов и покрытий из них на основе герморективных полимеров с наноразмерными частицами ангрениских каолинов» (заключительный). –Ташкент, 2014. –175 с.

88. Гальперина М.К., Слепнев Ю.С., Ерохина Л.В. Перспективы развития сырьевой базы керамической промышленности. –М: Стройиздат, 1973. 209 с.

89. GOULD G., SCHIFFEL R. English China Claus und ihre Produktion keramischer kaoline. – “Silikat J.”, 1973, 12, № 8.

90. COLLIGAN R.V. “Leader in kaolin technology. – “Ind. Miner”, 1970, 9, № 4.

91. BACKLIN R., EDER Th. Rohkaolinaufbereitung auf Bornholm. “Keram. Z.”, 1973, 25, № 6.

92. Великобритания, заявка № 1387100 МКИ В02С 17/20, НКИ В2А, опубли. 12.03.75, № 4485.

93. COSMIN E Cercetari pentru albi. Coalinului de Aghirea. – “Rev. Minelor.”, 1970, 21, № 17.

94. Пат. ФРГ, кл. 12 L 33/26 (С 01 В 33/26), № 1197854, заявл. 5.03.63, опубли. 30.12.71.

95. Пат. США, кл. 23–110 R (С 09 с 142), № 3635662, заявл. 5.12.69, опубли. 18.01.72.

96. Пат. США, кл. 106–288 (С 07 с 1/42, С 08 h 17/06), № 3510330, заявл. 9.06.67, опубл. 5.05.70.

97. Тагирова Л.М., Зиямухамедова У.А. Поплавковые детали для понтонов нефтяных резервуаров // Техnika yulduzlari , № 1–2/2010. С. 116–118.

98. Зиямухамедова У.М., Батаралиева А.Р., Тагирова Л.М., Абидов Б.О. Обогащение Ангренского каолина с целью повышения его качественных показателей.//В сб.тр. Республиканской научно-технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». 15–16 апреля 2010г. – Ташкент, 2010. С. 27–28.

99. Абидов Б.О., Тагирова Л.М., Шевелёва Е.Г., Зиямухамедова У.А. Защитный слой на основе местных природных ресурсов для катализаторов гидрогенизационных процессов. В сб.тр. Республиканской научно-технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». 15–16 апреля 2010г. – Ташкент, 2010. С. 217–218.

100. Тагирова Л.М., Зиямухамедова У.А., Ташбекова Дж.М., Юсупходжаева Э.Н., Бадриддинова Ф.М. Использование промышленных марок ангренских каолинов для композиционных машиностроительных материалов. В сб.тр. Республиканской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них». 28–29 апреля 2015г. – Ташкент, 2015. С. 299–300.

101. ОТЧЁТ НИР по ИТД 15–101 «Разработка эффективных антифрикционно-износостойких и антикоррозионных эпоксидных гетерокомполитов для покрытий сложноконфигурационных и крупногабаритных технологических машин активационно-гелиотехнологическим методом». Ташкент:ТашГТУ, 2011. – 194 с.

102. Зиямухамедова У.А. Перспективные композиционные материалы на основе местных сырьевых и энергетических ресурсов. –Ташкент: ТашГТУ, 2011. –160 с.

103. Негматов С.С., Евдокимов Ю.М., Салыков Х.У. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе. –Ташкент: Фан, 1979. – 163 с.

104. Негматов С.С., Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М., 1980 – 186 с.

105. Абдираимов И. Разработка и исследование физико-механических свойств композиционных фурано-эпоксидных покрытий и их модификация ультразвуком: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1982. – 22 с.

106. Урманов В.А. Разработка бензо-маслостойких ингибированных эпоксидных покрытий, работающих при вибрационных и ударных нагрузках: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1985. – 18 с.

107. Халимжанов Т.С. Повышение эффективности антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов для покрытия рабочих органов хлопкоочистительных машин методом ультразвуковой обработки: Автореф. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 2001. – 22 с.

108. Mori Eiji, Takagi Hisasshi, Kaneko Seiji. «Улучшение адгезии под воздействием ультразвука». «Нихон онкё гаккайси, J.Acoust. Soc. Japan», 1972, 28, №3, –138 с.

109. Saito Karumi “Setschaku. Adhesion and Adhesives”, 1973, 17, 4, p.200–204. HanserJay “Appl. Plym. Sump.”, 1972, 19, P.257–267.

110. Носиров Ш.Г. Регулирование электрофизических свойств эпоксидных композиционных полимерных покрытий методом обработки их в неоднородном постоянном магнитном поле. //Автореф. канд. дис. – Т., 1991. – 19 с.

111. Зиямухамедова У.А., Рахимов Г.Н.. Физико-химические и механические основы создания наноконкомплексных соединений в гетероконкомпозитах// Получение наноконкомпозитов, их структура и свойства. Материалы Республиканской научно-технической конференции с участием зарубежных учёных. – Ташкент, 2007. –226 с.

112. Зиямухамедова У.А., Рахимов Г.Н., Пулатов Ф.М., Джумабаев А.Б. О возможности создания наноконкомплексных соединений при формировании композиционных эпоксидных покрытий с рациональным использованием сырьевых и энергетических ресурсов // INNOVATION–2006: Сб. научных статей Международной конференции. Ташкент, 2006. С. 135–136.

113. Зиямухамедова У.А. Разработка композиционных полимерных покрытий, сформированных гелиотехническим методом с использованием местных механоактивированных природных материалов // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного

сырья и их применение в производстве». –Ташкент. 2005. С.149–150.

114. Зиямухамедова У.А., Кулуев А.Р., Рахимов Г.Н., Убайдуллаев С.К., Негматова М.И., Джумабаев А.Б. Исследование возможности использования гелиотехнологии при создании машиностроительных материалов и покрытий из них. / Тр. Междунар. конф. «Возобновляемые источники энергии и гелиоматериаловедение». – Ташкент, 2005. С. 185–186.

115. Нуриддинов Б., Маматов С., Юсупов Р. Қуёш энергиясидан фойдаланишнинг самарали йўллари//Внедрение передовой технологии для решения проблем топливно-энергетических комплексов: В сб. материалов Республиканской научно-практической конференции. – Карши, 2006. С. 221–223.

116. Кулезнёв В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. –312 с.

117. Казимына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс спектроскопии в органической химии. –М., 1979. –240 с.

118. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1977. –Т.3. –1150 с.

119. <http://works.tarefer.ru/94/100238/index.html>

120. Negmatov Saibjan, Ziyamukhamedova Umida, Rakhimov Ganisher. Modified Epoxide Binding for Antifrictional Coverings at Interaction with the Cotton.// European Polymer Congress 2005. –Moscow, Russia. P1.2 66, Ref 4369.

121. Negmatov Saibjon, Ziyamukhamedova Umida, Rahimov Ganijon, Negmatova Malika, Djumabaev Alijon. Physico-Chemistry of Friction Interaction of Synthesis and Natural Polymer Materials// XIX Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Türkiye. 2005. FKP. 69 p.

122. Зиямухамедова У.А. Комплексный метод модификации гетерокмпозитов на основе эпоксидного связующего и местных минералов // Узбекский химический журнал. – Ташкент. 2008. –№ 5. С.20–23.

123. Зиямухамедова У.А., Рахимов Г.Н., Джумабаев Д.А. Активационно-гелиотехнологический метод создания нанокмплесных соединений // INNOVATION–2007: Сб. научных статей Международной конференции. – Ташкент. 2007. С.184–186.

124. Зиямухамедова У.А., Шаймарданов Б.А. Механо-химический метод модификации при разработке новых композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и природных минералов.// Башкирский химический журнал, 2012. Т. 19. №2. С.53–57.

125. Зиямухамедова У.А., Юсупходжаева Э.Н., Шаймарданов Б.А.. Разработка и исследование новых нанокompозитных коррозионно-износостойких материалов на основе эпоксидной смолы.// Нефть и газ Узбекистана. 2012. Спец. выпуск. С. 134–137.

126. Зиямухамедова У.А. Исследование закономерности отверждения эпоксидных композиций сформированных гелиотехнологическим методом // В сб. Междун. конф. «Химическая технология, 2012». Москва 27 марта 2012. С.143–146.

127. Негматов С.С. Технология получения полимерных покрытий. – Ташкент: Узбекистан, 1975. – 232 с.

128. Белый В.А., Юркевич О.Р., Довгялов В.А. Тонкослойные полимерные покрытия. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.

129. Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. – Минск: Наука и техника, 1976. – 431 с.

130. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

131. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Ленинград: Химия, 1981. – 352 с.

132. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник. Под ред. М. М. Гольдберга. – М.: Машиностроение, 1974. – 576 с.

133. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

134. Королев А.И., Королев Н.В. Современное и перспективное противокоррозионное покрытие для нефтегазовой промышленности: Обзор. информ. / ВНИИОЭНГ. – М., 1988. – 18 с. (Сер. Борьба с коррозией и защита окружающей среды).

135. Юркевич Г.Н., Якубеня Н.А., Юркевич О.Р. Композиционные полимерные материалы и покрытия: Обзор информ. / БелНИИНТИ. – Минск, 1990. – 40 с. (Сер. Коррозия в эксплуатационных условиях).

136. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. – М.: Машиностроение, 1986. – 360 с.

137. Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. Адгезия полимеров к металлам. – Минск: Наука и техника, 1991. – 286 с.
138. Белый В.А., Егоренков Н.И., Лин Д.Г. Автоингибирование при каталитическом термоокислении полиэтилена с медью // Доклады АН Белоруссии, 1971, № 8. С. 71–75.
139. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / С.В. Авдейчик и [др.]. Под ред. В.А. Струка. В.Я. Щербы. – Минск: Техналогія, 2007. – 431 с.
140. Нанокпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применение. Под ред. В.А. Струка. – Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2006. – 403 с.
141. У. Брэгг. Г. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 390 с.
142. Лиопо В.А., Перевертаев В.Д., Тимошенко Г.Т. Влияние кристаллов слюды на свойства водных пленок //ЖФК, 1972, Т. 46. С. 2086–2089.
143. Kiselev A.V., Liopo, V.A., Metzlik, M.S. X-ray diffractometrical investigation of pulk and film water //Rep.IX JCJ. Japan 1972, (15 1–3). P 1–6.
144. Мецлик М.С. Физика расщепления слюд. Иркутск: Вост.сиб.кн.изд., 1967. – 279 с.
145. Пат. 441883 А1 Германия, МКИ6 С 09 D 5/10. Масса для нанесения покрытия /ZAREMBA, WILLY (Германия) – № Р444183.3; Заявл. 24.11.94; Опубл. 30.05.96; Изобретения стран мира, 1998. – № 4 (430). – 3 с.
146. Кузнецова Г.А., Лиопо В.А., Струк В.А., Скаскевич А.А. Физические основы модифицирования полимеров допинговыми добавками слоистых минералов // Материалы, технологии, инструменты, 2002, №7. С. 123–125.
147. Зеленкова-Мышкова Ю., Зеленка В., Шпачек Ф. Свойства эпоксидных систем с глиносодержащими наноккомпозитами //Механика композитных материалов. –2003. Т. 39. №2. С. 117–187.
148. Ojsuki A., Koiwai A., Kojima Y., Kawasumi M, Okada A., Kurauchi T., Osami K. Interaction of xylon 6–clay surface and mechanical properties of nylon 6–clay hybrid //J. Appl. Polym. Sci, 1995. – Vol. 55. –119 p.

149. Xan T., Pinnavaia T.I. Clay-reinforced epoxy nanocomposites // Chem. Mater., 1994. – Vol. 6. –2216 p.

150. Zerda A.S., Lesser A.I. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior // J. Appl. Polym. Sci., 1995. – Vol. 55.

151. А.с. 742443 СССР, МКИ С 08 L 67/06, С 09 К 3/10, С 09 J 3/16. Полимерная композиция / Р.А. Веселовский, Е.Н. Федорченко, Ж.И. Шакаев, Б.Я. Розендент; Инс-т химии высомолекул. соединений АН УССР. – № 2607504/23-05; Заявл. 25.04.78; Опубл. Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1980. № 19. –139 с.

152. Сулейманова Ж.М. Полимерные клеевые композиции на основе полиэфирных смол для склеивания железобетонных конструкций // Химстойкие II бетоны. – М., 1983. С.74 – 78.

153. Ахмеров К.М., Таджиходжаева У.Б. Чигит чикиндиси атроф-мухитни мухофаза кишиш йўлида //«Аналитик Киме фанининг долзарб муаммолари», Илмий-амалий конференция: Тез.докл. – Термиз, 2005. Б. 430-431

154. Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т., Минскер К.С., Марьин А.П. Комплексное использование вторичных продуктов переработки хлопчатника при получении полимерных материалов. –Ташкент: Фан. 1988.

155. Сборник общих инструкций по технике безопасности, действующих на Ферганском нефтеперерабатывающем заводе (составитель:Мостовой В.Ф). – Ташкент,2004. – 662 с.

156. Ziamukhamedova U.A., Shaymardanov B.A. Research of the possibility of hardening the hydro-abrasive endurance of anticorrosive epoxy hetero-composite coats with usage of local raw materials//В сб Междун. конф. Химическая технология 2012. Москва 27 марта 2012. С. 300–302

157. Ziyamuhamedova U. A., Djumabaev D.. Kapsamlı bir yöntem değışiklikler heterokompozitov epoksi, ve diğ er yerel mineraller//Kirikkale universiteti jornali –45-47 b. №2. 2012

158. Зиямухамедова У.А., Джумабаев Д.А., Охунжонов А., Максудов М.З., Аширова Л. Махаллий хомашё асосида нефт – газ қувурларини гидроабразивейилишга бардошлигинини таъминловчи гетерокмполит материаллар яратиш // В Сб. трудов. Республиканской конф. “Ишлаб

чиқариш ва олий таълимда инновациялар ва инновацион технологиялар”. Англижон, 2013. – Б. 114–116.

159. Инструкция по навинчиванию бурильных замков с применением полимерного порошка. – Киев, 1977. – 17 с.

160. Погорельский Р.Г., Северинчик Н.А., Пришляк А.М. и др. Методика натуральных испытаний бурильных труб на коррозионную усталость // Физико–химическая механика материалов, 1971. №2. С.20–23.

161. Васильев Ю.Н. Природа смазочной способности графита // Трение и износ, 1983. Т. 4. № 3. С. 483–491.

162. Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 151 с.

163. Литвинов В.Н., Михин Н.М., Мышкин И.К. Физико–химическая механика избирательного переноса при трении. – М.: Наука, 1979. – 187 с.

164. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. – М.: Химия, 1978. – 310 с.

165. Норкулов А.А. Научные основы повышения долговечности машиностроительных полимерных материалов путем регулирования их релаксационных свойств // Автореф. дис. ... д-ра техн наук. – Ташкент 2007, – 41 с.

166. Norkulov A.A. On construction of composite materials on the basis of high polymers, including voltage relaxation // World Polymer Congress IUPAS MACRO 2000. 38th Macromolecular IUPAS Symposium. Warszawa – Poland, 9–14 July. 2000. – 542 p.

167. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений – М.: Химия, 1973. – 384 с.

168. Касымов А.Х. Поверхностные свойства твердых тел, легированных ионной бомбардировкой. – Т.: Фан, 1987. – 102 с.

169. Зенгуил Э. Физика поверхности. – М.: Мир, 1990. – 536 с.

170. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А. Электронная спектроскопия нанопленок и наноструктур, созданных ионной имплантацией. // – Ташкент, 2004. – 147 с.

171. Наноматериалы и перспективы их применения/Умирзаков Б.Е. и др. – Ташкент, MERIYUS, 2008. – 256 с.

172. Рыскулов А.А. Нанокomпозиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий. – Ташкент: Изд. НБУ им А.Навои, 2010. – 304 с.

173. Рыскулов А.А. Основы создания наноструктурных металлополимерных материалов машиностроительного назначения: Автореф. дис. ...д-ра техн.наук. –Ташкент, 2011. – 42 с.

174. Gerasimenko N.N., Troitskii V.Yu., Pavluchenko M.N., Djamanbalin K.K. Nanostructured CoSi₂ layers formed on Si with high density Co⁺ ion beams.//Surface and Coatings Technology, 2002. P.416–420.

175. Nalwa H.S. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology.//Ed.by ASP, V.6, 2004. P.321–340.

176. Герасименко Н.Н., Протасенко В.В., Вернер И.В., Троицкий В.Ю. Самоорганизация поверхности кремния при ионном синтезе дисилицида кобальта // Известия ВУЗов. Электроника, 2000. № 4–5. С. 80–85.

177. Герасименко Н.Н., Павлюченко М.Н., Джаманбакин К.К. Фрактальный анализ поверхности CoSi₂, полученного ионным синтезом // Известия ВУЗов. Электроника, 2002. №6. С.17–24.

178. Сайдахмедов Р.Х., Камардин А.И., Кадырбекова К.К. Вакуумные функциональные покрытия и ионно-стимулированные процессы в машиностроении и приборостроении. –Ташкент: Фан, 2008.–369 с.

179. Сайдахмедов Р.Х., Кадырбекова К.К., Камардин А.И. Наноструктурные покрытия и современные методы обработки материалов. –Ташкент: Фан, 2012.–200 с.

180. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М. Кремний с кластерами примесных атомов. –Ташкент, 2012.–157 с.

181. Абдурахманов Б.А., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Насриддинов С.С. О диффузии атомов германия в кремнии //ДАН РУз. 2008. №1. С. 18–20.

182. Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е., Ташатов А.К. Создание многокомпонентных эпитаксиальных пленок на поверхности GaAs методом ионной имплантации и отжига // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002, №4, С. 80–84.

183. Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashatov A.K., Tashmukhamedova D.A. Electronic structure and optical properties of CaF₂ films under low energy Ba⁺ ion implantation combined with annealing // NIM-B, v.166–167. 2000. P.572–576.

184. Normuradov M.T., Umirzakov B.E., Pugacheva T.S., Tashmukhamedova D.A. Creation of diffusion barriers on semiconductor surfaces by ion implantation.//EMRS– 2000/ France. 61 p.

185. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A. Obtaining of epitaxial films of metal silicides by ion implantation and molecular beam epitaxy // Materials Science and Engineering B101. 2003. Holland. P.124–127.

186. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения. –М.: Транспорт, 1969. –103 с.

187. Силин А.В. Исследование и разработка метода оценки прирабатываемости антифрикционных материалов для подшипников скольжения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. –М., 1975. 31 с.

188. Литовченко В.Г., Попов В.Г., Свечников С.В. Солнечные фотоэлементы на основе аморфного кремния // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Вып.3. – Киев: Наукова думка, 1983. С.110–115.

189. Леухина Г.Н., Ляпина О.А., Веремсева Т.Л. Климат Узбекистана. –Ташкент:САНИГМИ, 1996. 152 с.

190. Бахадирханов М.К., Кобылин Г.О., Тачилин С.А. Физика и технология солнечных элементов. –Ташкент, 2007. –149 с.

191. Хабибуллаев А.Х., Зиямухамедова У.А. Гелиотехнология усулила полимер боғловчилар асосидаги гетерокомполитларнинг хусусиятларини яхшилаш имкониятларини тадқиқотлаш// ТошДТУ Хабарлари. – Тошкент, 2010. – №3. С.132–134.

192. Зиямухамедова У.А., Хабибуллаев А.Х. Получение композиционных покрытий для сложноконфигурационных технологических машин гелиотехнологическим методом // INNOVATION–2010: Сб. научных статей Международной конференции. Ташкент, 2010. С. 96–97.

193. Зиямухамедова У.А., Хабибуллаев А.Х., Джумабаев А.Б. Повышение долговечности и эффективности крупногабаритных технологических оборудования с применением специальных покрытий из гетерокомполитов на основе местных сырьевых и энергетических ресурсов// INNOVATION – 2009: Сб. научных статей Международной конференции. 22–24 октября 2009. – Ташкент, 2009. С. 82–83.

194. Зиямухамедова У.А., Мирзахмедов Б.Х., Хабибуллаев А.Х., Максудов М.З., Джумабаев А.Б. Машинасозликда қўлланиладиган пластмасса деталлари учун муқобил энергия асосидаги янги технология ва материаллар яратиш имконларини тадқиқотлаш // Современные материалы, техника и технология в машиностроении: В сб. материалов научно-технической конференции. – Андижан, 2012. С. 10–14.

195. Зайцев К.И., Машук Л.Н., Богдашевский А.В., и др. Сварка полимерных материалов.–М.: Машиностроение, 1988.–312 с.

196. Зиямухамедова У.А. Термодинамические основы управления структурной приспособляемостью антифрикционных композиционных полимерных материалов и технологии их получения // Получение нанокompозитов, их структура и свойства: Материалы Республиканской научно-технической конференции с участием зарубежных учёных. – Ташкент, 2007. С.134–136.

197. Патент РУз № IAP 04645. Антифрикционная полимерная композиция/ Зиямухамедова У.А., Джумабаев Д.А., Хабибуллаев А.Х., Караев Ф.Ж., Эшкобилов О.Х., Шаймарданов Б.А.// Расмий ахборотнома, 2013, №2. Б.45

198. Патент РУз № IAP 04774. Антифрикционно–износостойкая полимерная композиция/ Зиямухамедова У.А., Джумабаев Д.А., Хабибуллаев А.Х., Дуstkobilov Э.Н., Караев Ф.Ж., Шаймарданов Б.А., Джумабаев А.Б., Шакамалов А.// Расмий ахборотнома, 2013, №11. Б.64–65.

199. Зиямухамедова У.А., Шаймарданов Б.А., Аширова Л., Охунов А., Максудов М.З. Современное состояние и перспективы повышения долговечности нефтегазового оборудования эффективной защитой от коррозии и износа.// Вестник ТашГТУ, №1. –Ташкент, 2013. С.123–127.

200. Зиямухамедова У.А., Юсупходжаева Э.Н., Аширова Л., Охунов А., Каюмов Ж., Максудов М.З. Использование промышленных марок ангрениских каолинов в качестве эффективных полифункциональных наполнителей для композиционных машиностроительных материалов.// В сб. Междун. конф. –Андижан, 2014. С.145–146.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1.	СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ.....	6
1.1.	Основные понятия по видам и процессам протекания коррозии.....	6
1.2.	Основные факторы, влияющие на коррозию и способы защиты металлов от коррозии.....	18
1.3.	Современные методы и способы защиты металлов от коррозии.....	22
Глава 2.	О ГИДРОАБРАЗИВНОМ ВИДЕ ИЗНАШИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ НИХ.....	38
2.1.	Механизм гидроабразивного изнашивания материалов.....	38
2.2.	Теоретические исследования взаимодействия абразивных частиц с рабочей поверхностью технологического оборудования.....	42
2.3.	Энергетические особенности трения твердых тел и методы управления процессом коррозионно-механического изнашивания.....	50
Глава 3.	СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СРЕДСТВА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ АБРАЗИВНОГО И ГИДРОАБРАЗИВНОГО ИЗНАШИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ.....	63
3.1.	Основные виды контактного взаимодействия материалов при трении и изнашивании.....	63
3.2.	Сопоставительные и расчетно-экспериментальные методы исследования материалов на трение и изнашивание.....	66
3.3.	Современные методы и установки для определения абразивной износостойкости материалов.....	69
3.4.	Методика экспериментального исследования и обработка полученных результатов.....	82

Глава 4.	НОВЫЕ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ И ИЗНОСА.....	91
4.1.	Изучение продукции предприятия ООО «Ангрен Каолин» для обоснования возможности применения их в качестве наполнителя для машиностроительных композиционных полимерных материалов.....	91
4.2.	Исследование физико-химического и гранулометрического составов Ангренских каолинов...	100
4.3.	Исследование влияния вида и размеров частиц Ангренского каолина марок АКФ 78, АКС-30 и АКТ-10 на физико-механические свойства заливочных нанокompозитных материалов на основе терморезактивных полимеров и покрытий из них.....	104
4.4.	Структурные исследования нанокompозитных материалов на основе Ангренских каолинов и эпоксидных компаундов.....	115
4.5.	Разработка новых составов и технология получения нанокompозиционных материалов с использованием Ангренских каолинов.....	127
Глава 5.	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК АНГРЕНСКИХ КАОЛИНОВ.....	134
5.1.	Выбор метода исследования определения антикоррозионных свойств покрытий и заливочных материалов.....	134
5.2.	Исследование антикоррозионных свойств заливочных нанокompозитных материалов на основе терморезактивных полимеров и покрытий из них в зависимости от вида и размеров наночастиц каолина марки АКФ-78, АКС-30 и АКТ-10.....	143

5.3.	Экспериментальное исследование гетерокомпозитных материалов и покрытий из них на гидроабразивное изнашивание.....	153
Глава 6.	ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ГИДРОАБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ.....	158
6.1.	Применение антикоррозионных и гидроабразивно-износостойких гетерокомпозитных материалов на технологическом оборудовании нефтеперерабатывающих предприятий.....	158
6.2.	Перспективы развития исследований по созданию высокоэффективных гетерокомпозитных материалов и покрытий из них на основе местных материальных и энергетических ресурсов.....	162
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	170
	ЛИТЕРАТУРА.....	172

Зиямухамедова Умида Алижановна,
Тураев Мухаммаджон Узокович,
Хабибуллаев Алимардон Хидятиллаевич,
Джумабасв Дилшод Алижонович,
Тагирова Люция Маратовна

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ И ГИДРОАБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИЕ
ГЕТЕРОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И
МЕСТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Редактор: Покачалова Н. С.
Технический редактор: Б.Ш.Касимов

Подписано к печати 21.10.2015 г. Формат 60х84 1/16.
Объем 11,2 п.л. Тираж 50 экз. Заказ № 443.

Отпечатано в типографии ТГТУ, г.Ташкент,
ул.Талабалар 54.