

КАВІТАЦІЙНО-ЕРОЗІЙНЕ ЗНОШУВАННЯ АМІНОПЛАСТУ В МОДЕЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА

А. В. МАРТИНЮК¹, М. С. СТЕЧИШИН¹, М. І. ЦЕПЕНЮК², М. М. БОРИС¹,
В. М. БАНДУРА³, В. Ц. МІХАЛЕВСЬКИЙ¹

¹ Хмельницький національний університет;

² Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя;

³ Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

Проаналізовано показники кавітаційно-ерозійної тривкості реактопластичних полімерних матеріалів, зокрема амінопластів марок КФА-1, КФА-2 та КМФА-3, у нейтральному, кислому і лужному середовищах. Отримані результати розглянуто у межах фізико-хімічної механіки руйнування полімерів з урахуванням специфіки кавітаційного навантаження, виду середовища і можливих механізмів їх руйнування.

Ключові слова: кавітаційно-ерозійне зношування, амінопласти, корозивно-активні середовища.

The indicators of cavitation-erosion resistance of reactive plastic polymer materials, namely aminoplasts of the grades: KFA-1, KFA-2 and KMFA-3 in neutral, acidic and alkaline environments were analyzed. The obtained results are considered from the standpoint of the physicochemical fracture mechanics of polymers, taking into account the specifics of the cavitation load, the type of environment and possible mechanisms of their fracture.

Keywords: cavitation-erosive wear, aminoplasts, corrosive-active media.

Вступ. Реактопластичні полімерні матеріали, порівняно з термопластами, нечасто застосовують для виготовлення кавітаційнотривких деталей обладнання, що пов'язано зі складністю процесу, а також з неможливістю вторинного перероблення і утилізацією. Водночас їх використовують в електротехнічній промисловості для виготовлення електроізоляційних матеріалів, а також виробів загального та технічного призначення. Особлива група цих матеріалів – полімери, основою яких є карбамідоформальдегідний та карбамідомеламіно-формальдегідний олігомери – амінопласти [1].

Досліджували амінопласти марок КФА-1, КФА-2 та КМФА-3, з яких виготовляють корпуси гідромашин, оглядові кришки тощо, вироби, які контактують з харчовими продуктами [2], а також корпуси фар, акумуляторні моноблоки автомобілів тощо [3], які часто підлягають дії гідроерозії та крапельної ерозії [4].

Нижче досліджено характер та закономірності кавітаційно-ерозійного зношування і вплив середовища на руйнування поверхонь типових амінопластів.

Методика випроб. Для кавітаційно-ерозійних випробувань амінопластів сконструювали і виготовили установку з магнетострикційним вібратором (МСВ), яка містила генератор ультразвукових коливань УЗДН-А, ємність для робочих середовищ з вузлом кріплення зразків та системи охолодження [5]. Потужність генератора 130 W, робоча частота 22 kHz, а амплітуда коливання концентратора – в межах 22...65 μm (вивчали за амплітуди коливання 30 μm) (рис. 1) [6].

Для випроб в агресивних середовищах ємність 1 з робочим середовищем та вузол кріплення зразків 2 виготовили з фторопласту Ф4. Ємність містила два змійовикові контури з різнонаправленими потоками водопровідної води. Перший теплообмінник 3 стабілізував середню температуру робочого середовища всього об'єму ємності, а другий 4 знаходився безпосередньо в зоні кавітації. Щоб підвищити коефіцієнт теплопередачі, експериментально підібрали крок витків його контуру 4 (4...5 mm), що забезпечувало вільне переміщення різнонагрітих об'ємів середовища між витками в різних фазах ударних і відбитих ультразвукових хвиль. Крім того, через різнонаправленість витків контурів відбувається протитік об'ємів охолодженого та нагрітого робочого розчину. Таким чином, реалізується зустрічний рух потоків, підвищуються коефіцієнт тепловіддачі і ефективність стабілізації температури робочого середовища [6, 7].

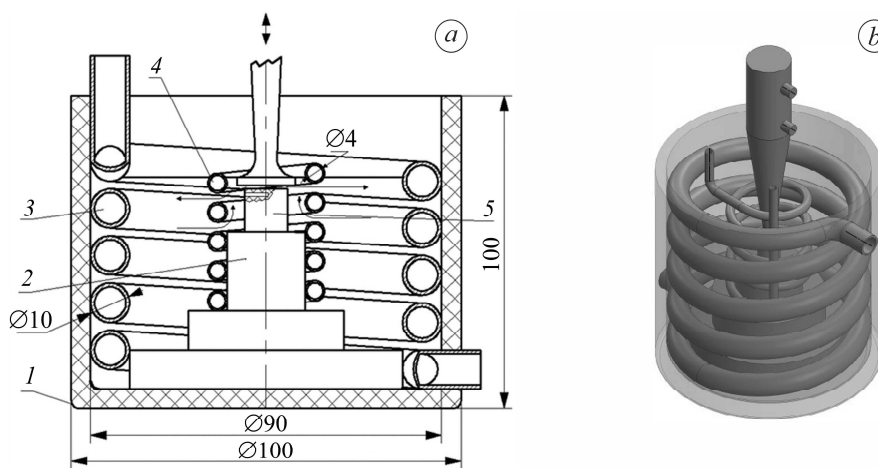


Рис. 1. Схема (а) і загальний вигляд установки (b) для кавітаційно-ерозійних випробувань в робочих середовищах з вузлом кріплення зразків і двоконтурною системою охолодження: 1 – ємність; 2 – вузол кріплення; 3, 4 – зовнішній та внутрішній охолоджувальні контури; 5 – зразок.

Fig. 1. A scheme (a) and a general view of the installation (b) for cavitation-erosion testing in operating environments with a sample attachment unit and a two-circuit cooling system: 1 – container; 2 – attachment unit; 3, 4 – external and internal cooling circuit; 5 – sample.

Зносотривкість зразків вивчали в нейтральному середовищі (3%-му розчині хлориду натрію), що імітує морську воду, лужному (250 g/l оксиду кальцію CaO + 15% цукрози від маси CaO), що імітує дифузійний сік цукрового виробництва, та кислому (10 g/l двозаміщеного натрію фосфату Na_2HPO_4 + 5 g/l лимонної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), що моделює дифузійний сік другої дефекації цукрового виробництва.

Результати та їх обговорення. Виявили (рис. 2), що втрати маси амінопластів можна апроксимувати прямолінійними залежностями:

$$\Delta m = a\tau \pm b, \quad (1)$$

де a і b – коефіцієнти, що визначають експериментально; τ – час випробувань. Зокрема, для матеріалу КФА-1 під час кавітації в 3%-му розчині хлориду натрію ця залежність набуває вигляду $\Delta m = 0,9\tau \pm 0,25$.

Аналіз цих залежностей також вказує на те, що втрати маси залежать від марки амінопласту та виду середовища. Тангенс кутів нахилу прямих до осі абсцис на рис. 2 характеризує швидкість руйнування поверхонь полімерів. Встановили, що швидкість втрат маси амінопласту КФА-1 найбільша в нейтральному

і найменша в лужному середовищах (рис. 2а), а КФА-2 та КМФА-3 найнижча в нейтральному (рис. 2б), а найвідчутніше втрачає масу амінопласт КФА-2 (рис. 2б) в лужному, а КМФА-3 – в кислому середовищах (рис. 2с). Тому під час виготовлення кавітаційнотривких деталей необхідно враховувати марку реактопласту згідно зі середовищем експлуатації.

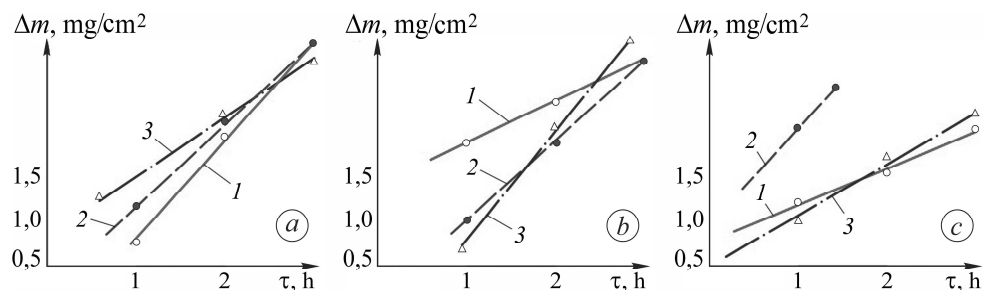


Рис. 2. Втрати маси амінопластів під час кавітації: а – КФА-1; б – КФА-2; с – КМФА-3; 1–3 – нейтральне, кисле та лужне середовища, відповідно.

Fig. 2. Weight losses of aminoplasts during cavitation: a – KFA-1; b – KFA-2; c – KMFA-3; 1–3 – neutral, acidic and alkaline environments, respectively.

Інтенсивність руйнування поверхонь знаходили за формулою

$$I = \Delta m / (S \cdot \tau), \quad (2)$$

де Δm – втрати маси за час кавітації τ , h; S – площа поверхні зразка, cm^2 .

Виявили (рис. 3) суттєвий вплив марки амінопласту та виду середовища на інтенсивність і характер руйнування в часі. Зокрема, усім амінопластам в усіх досліджуваних середовищах притаманна циклічність процесу. Особливо це стосується механізму руйнування матеріалу КФА-2 в нейтральному і кислому середовищах, а КФА-1 і КМФА-3 – в усіх середовищах (рис. 3). На початку кавітації інтенсивність руйнування збільшується і, досягнувши максимального значення, спадає.

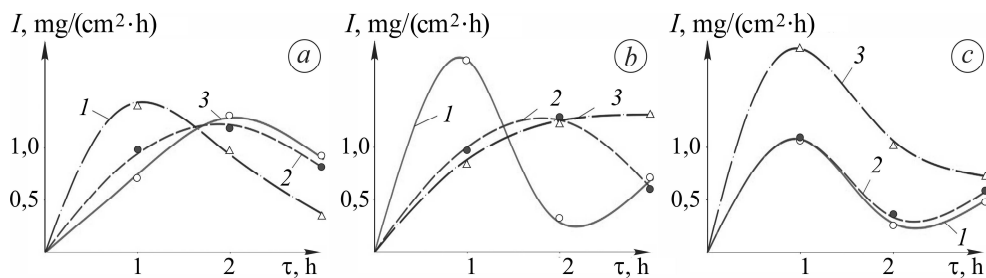


Рис. 3. Інтенсивність руйнування під час кавітації амінопластів КФА-1 (а); КФА-2 (б) та КМФА-3 (с); 1–3 – відповідно, нейтральне, кисле та лужне середовища.

Fig. 3. Fracture intensity during cavitation of KFA-1 (a); KFA-2 (b); and KMFA-3 (c); 1–3 – neutral, acidic and alkaline environment, respectively.

Найінтенсивніше руйнується амінопласт КФА-1 в лужному середовищі (рис. 3а), КФА-2 – у нейтральному (рис. 3б), а КМФА-3 – в кислому (рис. 3с). Час настання максимуму амплітуди руйнування також залежить від марки полімеру та робочого середовища. Крім того, що коротший час її досягнення, то менший період циклу руйнування, що ілюструють залежності I – τ для амінопласту КФА-2 у нейтральному середовищі (рис. 3б) та КМФА-3 – в усіх середовищах (рис. 3с). За характером зміни можна зробити висновки про можливі механізми руйнування полімерів у різних середовищах. Наприклад, ідентичність характеру

зміни кривих I – τ для амінопласту КМФА-3 (рис. 3с) може свідчити про єдиний механізм його поверхневого руйнування в усіх досліджуваних середовищах, а для КФА-2 (рис. 3б) та КФА-1 (рис. 3а) в нейтральному середовищі вказує на можливу його зміну.

Для уточнення таких міркувань побудували прямолінійні залежності $\lg \Delta m$ – τ (рис. 4), які складаються з двох прямих, точка переламу яких відповідає максимальній інтенсивності руйнування на рис. 3. Їх нахил до осі абсцис характеризує швидкість руйнування одиниці площі поверхні (інтенсивність руйнування). За аналогією з раніше виконаними дослідженнями [8] тут також можна виділити дві ділянки руйнування (I і II), які суттєво відрізняються швидкістю процесу. Тому зносотривкість за втратами маси, очевидно, необхідно оцінювати окремо для кожної з них. Після математичного оброблення експериментальних даних ці залежності можна подати так:

$$\Delta m = 10^{a\tau \pm b}. \quad (3)$$

Під час мікроударного навантаження поверхні амінопласту КФА-1 у 3%-му розчині хлориду натрію на ділянці I ця залежність набуває виду $\Delta m = 10^{0,58\tau - 0,69}$, а на ділянці II – $\Delta m = 10^{0,05\tau + 0,02}$. Аналогічні рівняння можна отримати і для усіх інших матеріалів.

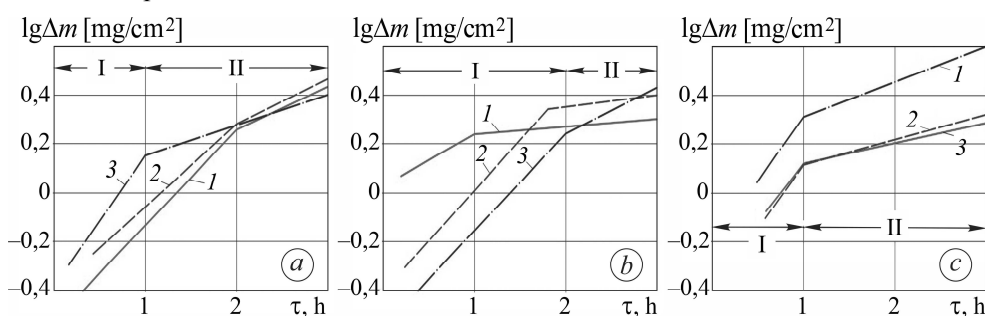


Рис. 4. Кінематика втрат маси полімерів в координатах $\lg \Delta m$ – τ за мікроударного навантаження: а – КФА-1; б – КФА-2; в – КМФА-3; 1–3 – відповідно, нейтральне, кисле та лужне середовища; I, II – ділянки руйнування.

Fig. 4. Kinematics of weight loss of polymers in coordinates $\lg \Delta m$ – τ during their microimpact loading: а – KFA-1; б – KFA-2; в – KMFA-3; 1–3 – neutral, acidic and alkaline environment, respectively; I, II – fracture areas.

За тривалістю ділянок руйнування досліджені амінопласти можна поділити на дві групи [9] – А і Б. Тривалість ділянки I для групи А становить ~ 1 h. До неї відносять амінопласт КМФА-3 у всіх середовищах, амінопласт КФА-2 – в нейтральному і амінопласт КФА-1 – в лужному середовищах. При цьому втрати маси тут становлять $\sim 50\%$ від сумарних, а отже, на ділянку II також припадає 50% втрат маси. Для групи Б тривалість ділянки I становить ~ 2 h, а втрати маси – $70\ldots 80\%$.

Розділяють механізми об'ємного і поверхневого руйнування полімерів [10]. За нормальних режимів експлуатації деталей або навантаження зразків у лабораторних умовах роботоздатність полімеру визначають механізми поверхневого руйнування. Аналогічні думки наведено в праці [11], де розглядають дію агресивних середовищ на полімери за різних видів навантаження.

Фізика руйнування твердих тіл, розглядаючи механізм міцності, на перше місце висуває тепловий рух, який визначає кінетику руйнування твердих тіл [12–16]. Під дією кавітації на поверхню пластмас внаслідок ударних кавітаційних хвиль, детонації кавітаційних бульбашок розвиваються локальні температури по-

рядку 500...700°C, які за деякими результатами можуть сягати 1000...3000°C [16]. При цьому місцеві локальні тиски можуть перевищувати статичний у 150000 разів. Очевидно, що кавітаційне руйнування полімерів зумовлене не лише механо-хімічними процесами, а й температурою. Через низьку теплопровідність полімери проти металів не розсіюють теплоту в навколишнє середовище, а акумулюють її в приповерхневих шарах [6], де під її впливом змінюється їх структура, а також можливі розриви молекулярних або міжмолекулярних зв'язків, що суттєво впливає на механічні і хімічні характеристики полімерів. Тому деякі автори [6–8, 13] вживають такий термін, як “термохімікомеханічні” процеси їх руйнування, які за певних умов зовнішнього навантаження, корозійної активності середовища і виду полімеру можуть розвиватись під час кавітації. Особливо – за пришивдшених лабораторних досліджень під час недостатнього охолодження поверхні зразка [6]. Розглядаючи кавітаційне руйнування полімерних поверхонь як термічну деструкцію, що супроводжується механічними напруженнями і хімічними реакціями в мікрооб’ємах складників полімеру, вдалося на основі подібності залежностей швидкості деструкції полімеру–втрати маси (ступінь деструкції), інтенсивність кавітаційного руйнування–втрати маси описати кавітаційно-ерозійне зношування поліпропіленів [6], фторопластів [7] та знайти відповідні енергії активації. Зокрема, під час кавітації поліпропілену виявили три ділянки руйнування, а фторопласту – дві, що пояснюють різним співвідношенням механічного і хімічного чинників їх руйнування. Вплив хімічного для фторопласту незначний, тому відсутня ділянка I, де він переважає.

Для амінопластів залежності інтенсивності руйнування від швидкості втрати маси (рис. 5), попри наявність ділянок руйнування I і II, не дають однозначної відповіді щодо головного механізму процесу. Оскільки механічні навантаження, їх циклічність та потужність ультразвукового випромінювання залишалися незмінними для усіх полімерів, то різницю в характері зміни залежностей I– Δm слід шукати, по-перше, в різних хімічних і фізичних властивостях середовищ і, по-друге, – у відмінностях структури (вміст різних наповнювачів) і хімічного складу амінопластів. Для руйнування амінопластів, умовно віднесених за часом тривалості ділянки I до групи А, необхідні значно вищі початкові значення енергій активації (прямі 4 і 5 на рис. 5), ніж на ділянці II. Для руйнування амінопласту КФА-1 під час кавітації в лужному середовищі (пряма 1), навпаки, необхідна вища енергія активації на ділянці II, ніж на ділянці I. Очевидно, що руйнування розпочнеться з руйнування карбамідоформальдегідної смоли (ділянка I), а для руйнування шару наповнювача зі смолою потрібна більша кількість енергії.

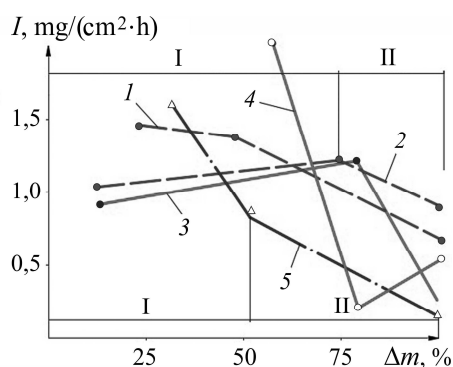


Рис. 5. Залежність інтенсивності кавітаційного руйнування від швидкості втрати маси Δm :
1, 2 – КФА-1, відповідно, в лужному і кислому середовищах;
3, 4 – КФА-2, відповідно, в кислому і нейтральному;
5 – КМФА-3 в нейтральному;
I, II – ділянки руйнування.

Fig. 5. Dependence of the intensity of cavitation fracture on the weight loss rate Δm :

1, 2 – KFA-1, respectively, in alkaline and acidic environments;
3, 4 – KFA-2 in acidic and neutral, respectively; 5 – KMFA-3 in neutral; I, II – fracture areas.

Для реактопластів групи Б (КФА-1 і КФА-2 в кислому середовищі; прямі 2 і 3 на рис. 5) початкова енергія активації на ділянці І менша, аніж кінцева. Можна припустити, що під час виготовлення зразків на їх поверхні утворилися мікротріщини, які за циклічного кавітаційного навантаження в середовищі зменшують втомну міцність. Роль середовища тут полягає в перешкоджанні змикання стінок мікротріщин. З руйнуванням цього дефектного шару енергія активації руйнування зростає. Правомірність такого припущення підтверджується тим, що енергія активації на ділянці ІІ збільшується за одночасного зменшення втрат маси.

ВИСНОВКИ

Кавітаційно-ерозійна тривкість амінопластів залежить від фізико-хімічних властивостей робочого середовища і структури полімеру. Механізм їх поверхневого руйнування залежить від зовнішнього мікроударного навантаження, виду і характеру дії середовища (фізична або хімічна взаємодія з полімером і його складниками), структурної будови полімеру, сили взаємодії і гнучкості молекул у ланцюгах і між ними. Кавітаційно-ерозійне руйнування полімерних матеріалів і композицій на їх основі слід розглядати у межах фізико-хімічної механіки матеріалів.

1. Мигалина Ю. В., Козарь О. П. Основи хімії та фізико-хімії полімерів. – К.: Кондор, 2010. – 326 с.
2. Фізико-хімія полімерів: Підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту “НАУ-друк”, 2009. – 312 с.
3. Кузьменко М. Я., Бурмістр М. В., Кобельчук Ю. М. Технологія виробництва та перероблення високомолекулярних сполук: Підруч. Кн. 2: Синтетичні смоли та полімери (синтез, властивості, застосування). – Дніпропетровськ: ДВНЗ “Укр. держ. хім.-техн. ун-т”, 2015. – 490 с.
4. Курта С. А., Курганський В. С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук. – Івано-Франківськ: Вид-во “Плай” ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника, 2010. – 292 с.
5. Анохін В. В. Хімія і фізико-хімія полімерів. – К.: Вищ. шк., 1987. – 400 с.
6. Stechishin M. S., Martynyuk A. V., and Bilik Y. M. Cavitation and erosion resistance of polymeric materials // J. of Friction and Wear. – 2018. – **39**, № 6. – P. 491–499.
7. Cavitation-erosion wear resistance of fluoroplastics in model food production media / M. S. Stechishin, A. V. Martynyuk, V. P. Oleksandrenko, and Y. M. Bilyk // J. of Friction and Wear. – 2019. – **40**, № 5. – P. 468–474.
8. Стечишин М. С., Мартинюк А. В. Кавітаційно-ерозійна зносостійкість реактопластів // Вісн. ТНТУ. – 2009. – № 1. – С. 66–73.
9. Morphological assessment of cavitation caused damage of cordierite and zircon based materials using principal component analysis / S. Martinović, A. Alil, S. Milićević, D. Živojinović, and T. Volkov Husović // Eng. Failure Analysis. – 2023. – **148**. – Article number 107224.
10. Поверхностная прочность материалов при трении / Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, А. К. Караулов, Л. И. Бершадский, Н. Б. Костецкая, В. А. Ляшко, М. Ф. Сагач. – К.: Техніка, 1976. – 296 с.
11. Боєчко Ф. Ф. Основи хімії полімерів. – К.: Рад. шк., 1988. – 198 с.
12. Тхір І. Г., Гуменецький Т. В. Фізико-хімія полімерів: Навч. посіб. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2005. – 240 с.
13. Захарченко М. І., Середенко В. В., Тараненко І. М. Хімія полімерів: Навч. посіб. – Харків: Нац. аерокосм. ун-т “Харк. авіац. ін.-т”, 2008. – 48 с.
14. Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Семенюк Н. Б. Теоретичні основи хімії та технології полімерів: Навч. посіб. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2014. – 336 с.
15. Гетьманчук Ю. П., Братичак М. М. Хімія і технологія полімерів: Підр. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.
16. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики [Пер. с англ.]. – Л.: Химия, 1981. – 328 с.

Одержано 25.09.2023