

ISSN 0202-4977

ТРЕНИЕ
И **И**ЗНОС

FRICTION
and **W**EAR

TOM
VOL. **40**

5

2019

ТРЕНИЕ И ИЗНОС

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с января 1980 г.

Выходит один раз в два месяца, один том в год

ГОМЕЛЬ • ИММС НАН БЕЛАРУСИ • 2019, ТОМ 40, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

Свириденко А. И., Шашура Л. И., Комаровская Я. В., Моисеев Д. Н., Барсуков В. Г. Склерометрическое исследование влияния технологического давления на свойства поверхностей полиэтиленовых нанокompозитов.....	461
Злотников И. И., Шаповалов В. М. Повышение антифрикционных свойств керамических покрытий, полученных методом МДО на алюминиевых сплавах.....	468
Измайлов В. В., Новоселова М. В. Фрикционные характеристики металлических пар трения и законы трения Амонтона и Кулона.....	473
Мезрин А. М., Щербакова О. О., Муравьева Т. И., Шкалей И. В., Загорский Д. Л. Влияние легкоплавких элементов (Pb, Bi, Cd, In) на трибологические свойства сплавов системы Al–Si–Cu	479
Войтов В. А., Бекиров А. Ш., Войтов А. В., Цымбал Б. М. Методика приработки трибосистем и экспериментальная проверка ее эффективности	487
Ляшенко Я. А., Попов В. Л. Теоретическая оценка влияния пластической деформации на среднее значение коэффициента трения в процессе наноструктурирующего выглаживания металлических деталей	498
Раткевич Г. В., Афанасьева Л. Е., Смолякова И. А., Новоселова М. В. Абразивная износостойкость быстрорежущей стали Р6М5 после лазерного плавления и отпуска.....	510
Русин Н. М., Скоренцев А. Л., Власов И. В. Влияние частиц износа и обратного переноса на интенсивность изнашивания алюминиевого сплава при сухом трении по стали	515
Савенко В. И., Карагиоз О. В. Взаимосвязь триботехнических и микроструктурных характеристик трибоматериала при циклическом качении	525
Врублевская В. И., Макеев В. В. Абразивное изнашивание антифрикционного материала на основе модифицированной древесины березы	535
Бударова О. П., Болдырев С. В. Стендовые испытания на износ аксиально-поршневых насосов при различном уровне загрязнения масла водой	540

Минаков А. В., Михиенкова Е. И., Матвеев А. В., Неверов А. Л. Экспериментальное исследование антифрикционных свойств буровых растворов с наночастицами	545
Жильников Е. П., Балякин В. Б., Лаврин А. В. Методика расчета момента трения в бессепараторных подшипниках	553
Шаабидов Ш. А., Иргашев Б. А. Методика расчета модуля зацепления цилиндрических зубчатых передач по износостойкости зубьев шестерен	560
Горленко О. А., Макаров Г. Н. Методика расчета износостойкости зубьев зубчатых передач при перекосе осей сопрягаемых колес	568
Колесников В. И., Ермаков С. Ф., Воляник С. А., Лунева Е. И., Авилов В. В., Сычев А. П., Савенкова М. А. Влияние физико-химических свойств фосфоромолибдатов на трибологические характеристики смазок	574
Прожега М. В., Ракоч А. Г., Гладкова А. А., Савва В. В. Влияние формы тока на износостойкость покрытий, полученных на титановом сплаве ВТ6 методом плазменной электролитической обработки	581
Парфенов А. С., Берёзина Е. В., Смирнова А. И., Гвоздев А. А., Шилов М. А., Дьячкова Т. П., Рожкова Н. Н., Савилов С. В., Усольцева Н. В. Трибологические свойства ряда пластичных смазочных материалов в композициях с углеродными наноструктурами различного строения	590
Симдянкин А. А., Успенский И. А., Бышов Н. В., Слюсарев М. Н. Воздействие ультразвуковой обработки смазочного масла на работу трибосопряжения с оценкой остаточных эффектов в масле	599
Стечишин М. С., Мартынюк А. В., Олександренко В. П., Билык Ю. М. Кавитационно-эрозионная износостойкость фторопластов в модельных средах пищевых производств	607
Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В., Долбин И. В. Структурная модель фрикционных процессов для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки	616
Аль-Эхари Х., Аль-Дулайми К. Ю., Вархолински Б., Кузнецова Т. А. Взаимосвязь температуры поверхности и трибологических характеристик защитного покрытия на инструменте	623

Подписано в печать 15.07.2019. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Напечатано на ризографе. Усл. печ. л. 20,0. Тираж 120 экз. Заказ № 13-19

ИММС НАН Беларуси, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32-а. Регистрация № 1/244 от 25.03.14.

© ИММС НАН Беларуси

© Редакторы-составители: Григорьев А. Я., Мышкин Н. К., Ковалёва И. Н., 2019

FRICITION AND WEAR

INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL

Published since January 1980

Released bimonthly, one volume a year

GOMEL • MPRI NAS OF BELARUS • 2019, VOLUME 40, N 5

CONTENTS

Sviridenok A. I., Shashura L. I., Komarovskaya J. V., Moiseyev D. N., and Barsukov V. G. Sclerometric Investigation of the Technological Pressure Effect on the Properties of the Polyethylene Nanocomposites Surfaces	461
Zlotnikov I. I. and Shapovalov V. M. Improvement of Antifriction Properties of Ceramic Coatings Obtained by MDO Method on Aluminium Alloys.....	468
Izmailov V. V. and Novoselova M. V. Frictional Characteristics of Metal Friction Pairs and Amontons' and Coulomb's Friction Laws	473
Mezrin A. M., Shcherbakova O. O., Muravyeva T. I., Shkalei I. V., and Zagorskiy D. L. Low-Melting Elements (Pb, Bi, Cd, In) Effect on Tribological Properties of Al–Si–Cu System Alloys.....	479
Vojtov V. A., Biekirov A. Sh., Voitov A. V., and Tsymbal B. M. Methodology for Run-in Operation of Tribosystems and Experimental Verification of Its Efficiency	487
Lyashenko I. A. and Popov V. L. Theoretical Estimation of Influence of Plastic Deformation on Average Coefficient of Friction in the Process of Nanostructuring Burnishing of Metal Samples	498
Ratkevich G. V., Afanasieva L. E., Smolyakova I. A., and Novoselova M. V. Abrasive Wear Resistance of High-Speed Steel R6M5 after Laser Melting and Tempering	510
Rusin N. M., Skorentsev A. L., and Vlasov I. V. Effect of Wear Particles and Reverse Transfer of the Material on Wear Intensity of Aluminium Alloy under Dry Friction against Steel	515
Savenko V. I. and Karagioz O. V. Interrelation of Tribological and Microstructural Characteristics of Tribomaterial under Cyclic Rolling	525
Vrublevskaya V. I. and Makeyev V. V. Abrasive Wear of Antifriction Material Based on Modified Wood of Birch.....	535
Budarova O. P. and Boldyrev S. V. Benchmark Trials of Axial-Piston Pumps at Different Level of Oil-by-Water Fouling.....	540

Minakov A. V., Mikhienkova E. I., Matveev A. V., and Neverov A. L. Experimental Study of Antifriction Properties of Drilling Fluids with Nanoparticle.....	545
Zhil'nikov E. P., Balyakin V. B., and Lavrin V. B. Method of Calculating Frictional Torque in Cageless Bearings.....	553
Shaabidov Sh. A. and Irgashev B. A. Method of Calculating the Cylindrical Gear Tools for the Detergence of Teeth.....	560
Gorlenko O. A. and Makarov G. N. Wear of Profiles Teeth of Gear Transmissions in the Conditions of Skew of the Axes of the Interfaced Wheels.....	568
Kolesnikov V. I., Ermakov S. F., Volyanik S. A., Luneva E. I., Avilov V. V., Sychev A. P., and Savenkova M. A. Phosphoromolibdates Effect on Tribological Characteristics of Lubricants.....	574
Prozhega M. V., Rakoch A. G., Gladkova A. A., and Savva V. V. Influence of the Current Form on the Wear Resistance of the Coatings Obtained on Ti-6Al-4V (VT6) Titanium Alloy by Plasma Electrolytic Treatment.....	581
Parphenov A. S., Berezina E. V., Smirnova A. I., Gvozdev A. A., Shilov M. A., Dyachkova T. P., Rozhkova N. N., Savilov S. V., and Usoltseva N. V. Tribological Properties of a Number of Plastic Lubricants in Compositions with Carbon Nanostructures of Different Structure.....	590
Simdiankin A. A., Uspensky I. A., Byshov N. V., and Slyusarev M. N. Effect of Ultrasonic Treatment of the Lubricating Oil to the Work Units with the Assessment of Residual Effects in the Oil.....	599
Stechyshyn M. S., Martynyuk A. V., Oleksandrenko V. P., and Bilyk Yu. M. Cavitative and Erosion Wear of the PTFE Plastics in the Model Food Environments.....	607
Atlukhanova L. B., Kozlov G. V., and Dolbin I. V. The Structural Model of Frictional Processes for Nanocomposites Polymer/Carbon Nanotubes.....	616
Al-Ethari H., Al-Dulaimi K. Y., Warcholinski B., and Kuznetsova T. A. Interrelation of Surface Temperature and Tribological Characteristics of Protective Coating on Tool.....	623

УДК 620.193.16

КАВИТАЦИОННО-ЭРОЗИОННАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ФТОРОПЛАСТОВ В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

М. С. СТЕЧИШИН⁺, А. В. МАРТЫНЮК, В. П. ОЛЕКСАНДРЕНКО, Ю. М. БИЛЫК

В работе исследовано влияние кислых, щелочных и нейтральных сред на кинетику и механизм изнашивания фторопластов и полиолефинов. Исходя из термо-химико-механической модели их разрушения получены уравнения интенсивностей изнашивания фторопластов и полиолефинов. Определены значения энергий активации начала разрушения поверхностей на протяжении полного цикла изнашивания поверхностного шара полимеров.

Ключевые слова: полимеры, кавитация, фторопласты, коррозионно-активные среды, коррозионно-механическое изнашивание.

Введение. При коррозионно-механическом изнашивании (КМЗ), подвидом которого является и кавитационно-эрозионное изнашивание (КЕЗ) металлов в коррозионно-активных средах, коррозионная составляющая разрушения сама по себе незначительна, однако будучи катализатором электрохимических процессов существенно влияет на общие характеристики разрушения металлических поверхностей [1]. Инертность большинства полимерных материалов по отношению к коррозионно-активным средам, особенно фторопластов, определило повышенный интерес исследователей и практиков к их применению для изготовления деталей, которые контактируют с химически агрессивными средами. Это связано ещё и с тем, что фторопласты имеют высокие тепло-электроизоляционные свойства, имеют значительно меньшую плотность (в среднем в три раза ниже плотности металлов и сплавов на их основе). Коэффициент использования для фторопластов составляет 0.89...0.95, а для металлов — 0,5...0,6 [2]. Кроме того, замена металлов полимерами приводит к снижению трудоёмкости в 5...6, а себестоимости в 2...9 раз [2].

Фторопласты — обширная группа полимеров винильного типа из которых в машиностроении наиболее широко применяют полимер - тетрафторэтилен (фторопласт Ф4) и его модификации. Отличительной особенностью этих полимеров является их высокая кристалличность, достигающая до 85% [3]. Изделия из фторопласта рекомендуется эксплуатировать при температурах не больше 250 °С для исключения возможности изменения их структуры и тем самым механических характеристик. При исследованиях теплостойкости фторопластов Ф4, Ф4С15 по Вика получены следующие данные: 114 °С и 135 °С, соответственно. Результаты проведённых исследований указывают на то, что механические свойства фторопластов существенно зависят от температуры: с её повышением модуль упругости, граница прочности на растяжение снижаются, а относительное удлинение увеличивается [4].

По химической стойкости фторопласты превосходят все известные полимерные материалы [2, 3]. Фторопласты не растворяются ни в одном из известных растворителей, стойкие к кислотам и щелочам, не набухают в воде и не горят.

Высокие, в сравнении с другими полимерами, механические характеристики фторопластов, химическая стойкость обусловили их широкое применение в машиностроении в качестве кон-

Хмельницкий национальный университет. Украина, 29016, г. Хмельницкий, ул. Институтская, 11.

+ Автор, с которым следует вести переписку. e-mail: m-mezon@ukr.net.

струкционных материалов для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах (электроизоляционные, антифрикционные, уплотнительные детали узлов и конструкций машин).

Вместе с тем, данные о кавитационно-эрозионной износостойкости фторопластов фрагментарные, бессистемные и носят разрозненный характер. В частности, из работы [4] известно, что кавитационно-эрозионная износостойкость фторопласта Ф4 значительно выше устойчивости алюминия, но уступает износостойкости легированной стали, что в свою очередь, указывает на перспективность использования полимеров на основе фторопласта Ф4 для изготовления деталей, которые подвергаются кавитационному воздействию в агрессивных средах.

Цель работы — исследование кавитационно-эрозионной износостойкости фторопластов в нейтральных, кислых и щелочных модельных средах пищевых производств.

Материалы и методы исследований. В работе исследована кавитационно-эрозионная износостойкость фторопласта Ф4 и его ударопрочного аналога Ф4С15, который содержит 15% стекловолокна.

Исследования проводили в нейтральных (3%-ном растворе натрия хлорида в дистиллированной воде), щелочных (оксид кальция CaO — 250 г/л + сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ — 15% от массы CaO) и кислых (двухзамещённый фосфорнокислый натрий Na_2HPO_4 — 10 г/л + лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ — 5 г/л) модельных средах.

Испытания на кавитационно-эрозионную износостойкость указанных выше полимеров проводили на специально сконструированной и изготовленной установке, состоящей из ультразвукового генератора УЗДН-А, узла крепления образцов, установленного в ёмкости для рабочих сред, в которой смонтировано два змеевиковых теплообменника с противоположно направленными витками. Теплообменники обеспечивают термостатирование всего объёма среды в ёмкости и непосредственно в зоне кавитации в пределах ± 2 °С на протяжении всего периода проведения опытов. Зазор между торцами вибратора и образцов составлял 0,6 мм, что обеспечивало максимальную интенсивность разрушения образца и, соответственно, уменьшало время проведения испытаний. Амплитуда колебаний вибратора составляла $a = 50$ мкм, частота $\lambda = 22$ кГц и мощность излучения $p = 150$ Вт. Конструкция установки позволяет исключить влияние температурного фактора разрушения поверхностей полимеров. Более подробно особенности конструкции установки и система стабилизации поверхностной температуры образцов описана в работе [5].

Фото- и видеосъёмку поверхностей разрушения полимерных образцов после и в процессе кавитации проводили с помощью микроскопа МИМ-10 и цифровой фотокамеры Ricoh Caplio r7 [6].

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ зависимостей потери массы ΔG от времени проведения испытаний τ (рис. 1) показал, что наименьшие потери массы фторопласты показали в кислой, а наибольшие — в щелочной среде. При этом, для фторопласта Ф4 кинетика потерь массы в кислой среде описывается прямолинейной зависимостью и с увеличением времени проведения испытаний потери увеличиваются. В нейтральной и щелочной средах зависимости ΔG - τ имеют затухающий характер (рис. 1, а).

Потери массы для ударопрочного фторопласта Ф4С15 несколько меньше в сравнении с фторопластом Ф4 во всех средах (рис. 1, б) и кривые ΔG - τ имеют экспоненциальный вид, то есть с течением времени испытаний скорость изнашивания снижается.

Идентичный вид кривых потерь массы фторопласта Ф4С15 (рис. 1, б) позволяют предположить неизменный механизм его разрушения во всех средах, а для фторопласта Ф4 в кислой среде (рис. 1, а, прямая 2) очевидно механизм разрушения несколько отличается от разрушения в нейтральной и щелочной средах.

Визуальная оценка поверхностей изнашивания поверхностей изучаемых полимеров показывает их идентичный характер разрушения [7]. Кавитационно-эрозионное изнашивание во всех средах начинается на границах зёрен полимеров либо с аморфной фазы и заканчивается постепенным “вымыванием” зёрен структуры. После 3 часов кавитации наблюдается образование небольших

каверн [4, 7]. На поверхности Ф4С15 они несколько меньше, чем на поверхности Ф4. Образование “трещин серебра” и глубоких каверн не наблюдалось.

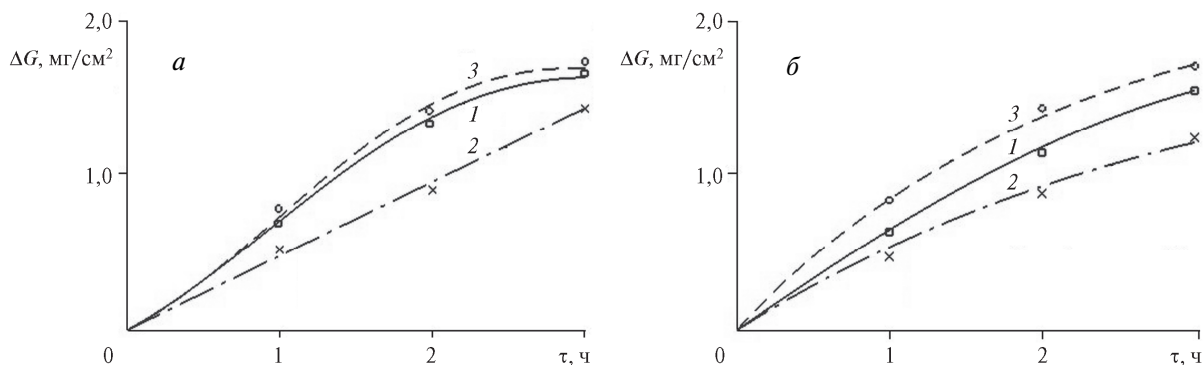


Рис. 1. Кинетика потерь массы при кавитационно-эрозионном изнашивании: *a* — фторопласт Ф4; *б* — ударопрочный фторопласт Ф4С15. 1 — нейтральная среда; 2 — кислая среда; 3 — щелочная среда

Анализ кинетики интенсивности изнашивания фторопластов (потери массы с единицы площади поверхности изнашивания за единицу времени, $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$) показал (рис. 2, *a*, *б*), что для фторопласта Ф4 максимум изнашивания в кислой среде находится в пределах 1,3 часа, в нейтральной и щелочной средах он наступает приблизительно около 2 часов кавитации. Для фторопласта Ф4С15 период максимального изнашивания составляет 1 час в щелочной и кислой средах, а в нейтральной среде около 2 часов. При этом, после 3 часов кавитации интенсивность изнашивания фторопласта Ф4 в нейтральной и кислой средах одинакова и равна $0,27 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, а в кислой среде она несколько выше и составляет $0,46 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$. Для фторопласта Ф4С15 этот показатель практически равен во всех испытанных средах и составляет $0,34 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ (рис. 2, *б*). После достижения максимума изнашивания кривые I – τ имеют прямолинейный характер снижения интенсивности разрушения поверхности, особенно это характерно для изнашивания фторопластов Ф4 и Ф4С15 в кислой среде (рис. 2, *a*, *б*).

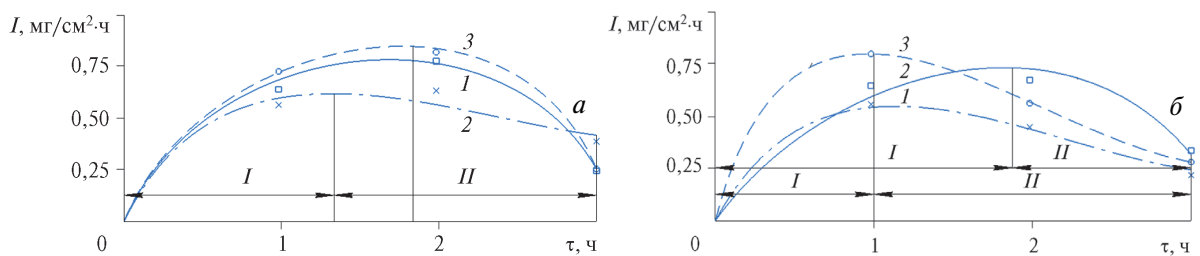


Рис. 2. Кинетика интенсивности изнашивания фторопластов: *a* — фторопласт Ф4; *б* — ударопрочный фторопласт Ф4С15. 1 — нейтральная среда; 2 — кислая среда; 3 — щелочная среда

Коррозионная стойкость фторопластов в большинстве агрессивных сред объясняется высокой химической стойкостью связи С–F, которая является наиболее сильной из всех известных в органической химии связей углерода с другими элементами. Большой размер атомов фтора и их спиральное размещение вокруг углеродной цепи приводят к недопущению атак химических реагентов на связи макромолекул –С–С–. Кроме того, симметрическое размещение атомов фтора между собой и их спиральное размещение относительно углеродной цепи, определяют минимальное значение межмолекулярных сил и нерастворимость фторопластов во всех растворителях [3]. Вместе с этим, в условиях кавитационного воздействия возможен локальный рост температур 1273 К и больше [7], давлений 1000 Па и при сложнапряжённом состоянии поверхности [7] могут инициироваться химические реакции между фторопластом и средой. Так, известно, что при высоких температурах и давлении фторопласты растворяются в бензоле, толуоле, ксилоле и в некоторых других растворителях. Также они набухают в определенных средах при температурах выше

573 К [3]. Кроме того, наличие атомов водорода Н и хлора Cl с последующим их попаданием в основную цепь фторопластов, снижают их термостойкость. Наличие, например, атомов галогенов в полимерной цепи при температуре 643...663 К приводит к отсоединению HF и разрыву полимерной цепи, что приводит к снижению физико-химических свойств полимеров. Возможностью образования атомов хлора и водорода при кавитации в нейтральных и кислых растворах, а также реализацией вышеописанных химических превращений, объясняется износостойкость фторопластов, в частности, в нейтральных и кислых средах.

Анализ зависимостей изнашивания фторопласта Ф4 I - τ (рис. 2, а) позволяет выделить два участка разрушения I и II , которые отличаются не только скоростью, изнашивания, но и её знаком (на участке I она возрастает, а на участке II снижается). Для фторопласта Ф4 в кислой среде изменение скорости изнашивания наступает после 1,3 часа, а в нейтральной после 2 часов действия кавитации. Для фторопласта Ф4С15 протяжённость участка I в щелочной и кислой средах составляет 1 час, а в нейтральной 2 часа соответственно. Соответственно, потери массы на участках I и II распределяются в соотношении приблизительно 80% и 20% для фторопласта Ф4 в нейтральной и щелочной, а для Ф4С15 в нейтральной средах. В кислой среде для фторопластов Ф4 и Ф4С15 это соотношение равно 40% на 60%, и для фторопласта Ф4С15 в щелочной среде 50% и 50%. Очевидно, что такая оценка участков разрушения за временем и потерями массы при кавитационно-эрозионном изнашивании является ориентировочной величиной, но вместе с этим наличие этих двух участков изнашивания неоспоримо. Построение в полулогарифмических координатах зависимости $\lg \Delta G$ - τ (рис. 3) так же указывают на наличие двух участков изнашивания. При этом точка перелома прямых по времени соответствует времени достижения максимальной интенсивности изнашивания (рис. 2, а, б). Наклон этих прямых к оси абсцисс отвечает скорости изнашивания поверхности полимера на разных участках разрушения и измеряется значением $\text{tg}\alpha$. На участке I $\alpha_1 > \alpha_2$ и $\text{tg}\alpha_1 > \text{tg}\alpha_2$, а значит скорость (интенсивность) изнашивания $v_1 > v_2$.

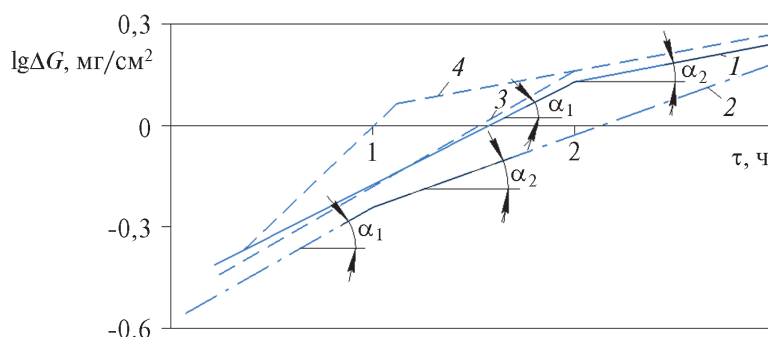


Рис. 3. Кинетика потерь массы фторопласта Ф4 (1–3) и ударопрочного фторопласта Ф4С15 (4).
1 — нейтральная среда; 2 — кислая среда; 3, 4 — щелочная среда

Согласно [8–10] в основе разрушения полимеров лежат механохимические процессы, то есть совместное действие, особенно при наличии коррозионной среды, механических напряжений и химических реакций, а термическая деструкция, обусловленная накоплением локальными микрорезонами структурных составляющих при кавитации, интенсифицирует протекание химических превращений [5, 11].

Для полипропиленов при кавитации во всех исследованных модельных средах выявлено три зоны разрушения [5]. На участке I происходит разрыв наиболее слабых химических связей, а также зарождение “трещин серебра”, а их сосредоточение в местах усиленной пластической деформации ускоряет проникновение рабочей среды в глубь поверхности полимера и способствует протеканию химических реакций, особенно в местах сосредоточения реакционно способных центров в виде радикалов, разрозненных химических групп, фибрилл, глобулей и т. д. Последнее приводит к

ускоренному разрушению поверхности материала. Периодические ударные кавитационные волны все более ослабляют сцепление этих микрообъемов между собой удаляют их с поверхности.

Во II-ой зоне разрушения происходит разрыв тяжей и раскрытие створов трещин, их рост, а также вымывание скреплённых, но уже разъединённых микрообъемов полимера. При этом, интенсивность изнашивания падает, так как основные потери массы происходят на участке I. Таким образом, на участках I и II потери массы составляют до 80% от всех потерь за время проведения испытаний. На участке III вымываются оборванные тяжи и поверхностный шар уже почти полностью удалён с поверхности и нагрузку воспринимает следующий шар полимера. Интенсивность потерь массы приближаются к минимуму. Необходимо также отметить, что толщина разрушаемого шара равна глубине залегания “трещин серебра”.

Построенная в соответствии с экспериментальными данными [5] принципиальная схема интенсивности изнашивания от времени кавитации (рис. 4) указывает на её идентичность схеме зависимости для термической деструкции полимеров в вакууме, где также установлено наличие трёх зон деструкции, которые отличаются скоростью потерь массы [5, 7]. В отличие от термической деструкции в вакууме, где единым определяющим фактором является температура, то при кавитационном воздействии коррозионно-активных сред определяющими являются взаимное взаимодействие температуры T , давления p , напряжений (σ , τ) и химических реакций между структурными составляющими полимера и средой.

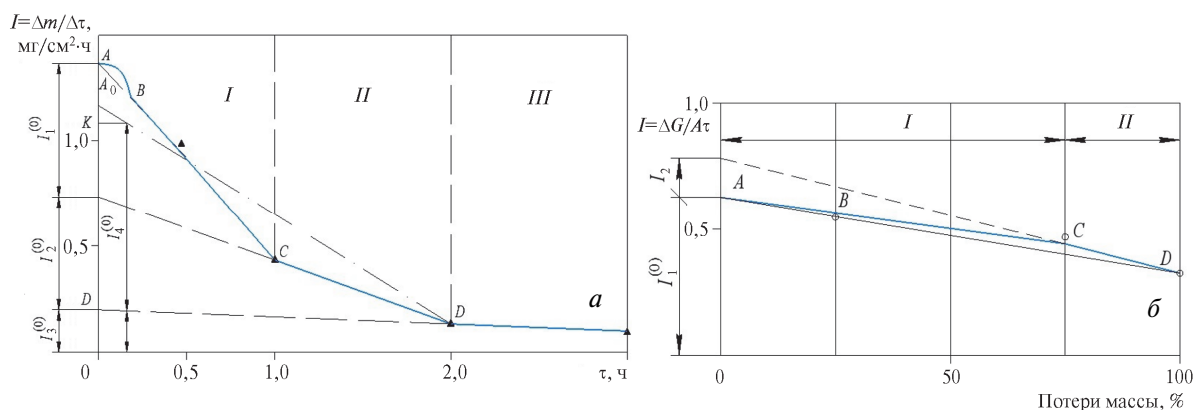


Рис. 4. Принципиальная схема интенсивности изнашивания от времени кавитации для полипропилена в кислой среде (а). Принципиальная схема зависимости интенсивности изнашивания фторопласта Ф4С15 в кислой среде (б)

Согласно схемы (рис. 4, а), после выделения летучих компонентов и низкомолекулярных примесей (участок AB) начинается зона I (участок BC). В точке C первый этап разрушения практически заканчивается. Далее начинается II-я зона разрушения (участок CD), которая заканчивается в точке D. Участок DE отвечает III-й зоне — зоне почти полностью механического разрушения.

Экстраполируя прямые BC, CD и DE (рис. 4, а) на ось ординат получаем значения начальных масс компонентов ($G^0 = G_I^0 + G_{II}^0 + G_{III}^0$) и начальных интенсивностей изнашивания ($I^0 = I_I^0 + I_{II}^0 + I_{III}^0$).

Как уже указано выше, механизмы изнашивания в зонах I и II идентичны и тогда отрезки CD и BC можно заметить общим отрезком DB (рис. 4, а), а его экстраполяция на ось ординат (отрезок DK) даёт начальное значение интенсивности разрушения $I_4^0 = I_I^0 + I_{II}^0$ при допущении, что $I_{III}^0 \approx 0$. Последнее вытекает из полученных нами экспериментальных данных [5].

Для фторопластов, вследствие высокой химической стойкости в исследованных нами средах, участок AB отсутствует (рис. 4, б). Так, при 473...696 К количество газообразных продуктов, которые выделяются настолько мала, что их не удаётся зафиксировать. При 573 К потери массы фторопластов составляют всего $2 \cdot 10^{-4}$ % за 1 час, а нагревание до 663 К также не даёт существенных

потерь массы на протяжении многих часов. Заметные изменения массы происходят лишь при температурах выше 696К (0,1% за 1 час) [12].

Прямолинейный характер зависимостей $\lg \Delta G - \tau$ и $\lg I - \tau$ свидетельствует о возможности применения для определения долговечности фторопластов, как и в случае кавитационного разрушения полиолефинов, кинетической теории разрушения С. М. Журкова. При этом, вследствие специфического строения молекул, политетрафторэтилен (Ф4) имеет специфические физико-химические свойства: очень низкий коэффициент трения, пластичность при низких температурах и т. д. Сферолит ПТФЕ, в сравнении с другими полимерами, является более дефектным и рыхлым [3]. Поэтому для фторопластов, ведущим процессом является разрыв межмолекулярных, а не химических связей [13]. Так, энергия активации разрыва химических связей для фторопласта Ф4 составляет за данными работы [10] $U_0 = 313$ кДж/моль, а за данными Мадорского и Эллина $U_0 = 345$ кДж/моль. Бартенев Г. М. указывает на наличие “сильных” и “слабых” химических связей. Процесс деструкции вначале определяется разрывом слабых межмолекулярных внутренних связей, которые не сопровождаются значительной интенсивностью изнашивания I на I -ом участке разрушения поверхности (рис. 4, б). Для ударопрочного фторопласта Ф4С15 в кислой среде разница интенсивностей изнашивания в I -ом (прямая AC) и II -ом (прямая CD) периодах незначительна, что даёт возможность описать процесс изнашивания одной прямой AD на рис. 4, б.

В общем случае, на участке I происходят процессы разрушения наиболее слабых внутренних межмолекулярных химических связей, зарождение и накопление трещин серебра, химические реакции в сферолитах, образование микротрещин и субмикротрещин. Из экспериментальных данных вытекает, что первичным актом разрушения полимеров является разрыв внутренних межмолекулярных связей, которые сопровождаются появлением свободных радикалов. Далее проходят вторичные химические реакции превращения радикалов в неактивные продукты. Этот период — период накопления (инкубационный) разрушений занимает, в зависимости от среды, от 80% в нейтральной и 50...75% в щелочной и кислой (рис. 4, б) средах соответственно. Далее (участок II), рядом с ростом числа разорванных цепей и свободных радикалов, которые претерпевают химические превращения идёт процесс вымывания продуктов превращения ударными кавитационными волнами. Интенсивность разрушения при этом усиливается.

Считая, что реакции распада структурных составляющих полимера по аналогии с термодеструкцией, являются реакциями первого порядка, можно записать:

$$G = G_I + G_{II}, \quad (1)$$

где G_I и G_{II} — потери массы, соответствующие интенсивностям изнашивания $I_I = dG_I/dt_I$ и $I_{II} = dG_{II}/dt_{II}$.

Тогда

$$I = I_I + I_{II}. \quad (2)$$

Для реакций первого порядка можно записать:

$$I_I = K_1 G_I, \quad I_{II} = K_2 G_{II}, \quad (3)$$

где K_1, K_2 — константы реакций.

Согласно теории химической кинетики протекания химических реакций, имеем:

$$K_1 = C_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right); \quad K_2 = C_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right), \quad (4)$$

где E_1 и E_2 — энергии активации на участках I и II .

Экстраполируя прямые BC и CD (рис. 4, б) к оси ординат, получаем значения начальных масс и начальных интенсивностей разрушения:

$$I_1^{(0)} = C_1 G_1^{(0)} \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right); I_2^{(0)} = C_2 G_2^{(0)} \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right) \quad (5)$$

или

$$\lg I_1^{(0)} = \lg C_1 G_1^{(0)} \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right); \lg I_2^{(0)} = \lg C_2 G_2^{(0)} \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right). \quad (6)$$

Для ударопрочного фторопласта Ф4С15 в кислой среде (рис. 4, б) прямые *BC* и *CD* можно заменить одной прямой *BD*. Это следует из того, что механизм разрушения одинаков на двух участках и имеет механохимический характер. На участке *I* ведущим является химический механизм разрушения, а на участке *II* механический. Для участка *II* можно записать [13]:

$$I_2 = \frac{K_4}{\tau_{ak}^n}; \lg I_2 = -K_4 n \lg \tau_{ak}, \quad (7)$$

где K_4 — коэффициент пропорциональности; τ_{ak} — аккумуляционный период накопления деформации (определяется экспериментальным путём); n — показатель степени, который определяется условиями внешнего микроударного нагружения при кавитации.

Из уравнений (6) и (7) можно найти энергии активации E_1 и E_2 в зависимости от вида среды.

Потери массы при кавитационно-эрозионном изнашивании описываются зависимостью $G = e^{a\tau}$ [14] и тогда интенсивность разрушения поверхности:

$$I = \frac{G}{\tau} = \frac{e^{a\tau}}{\tau}, \quad (8)$$

где $a = \operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямых $\lg G \Delta - \tau$ (рис. 3); τ — время проведения испытаний.

И тогда общее уравнение кавитационно-эрозионного изнашивания имеет вид:

$$C_1 G_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + C_2 G_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right) = \frac{e^{a\tau}}{\tau}. \quad (9)$$

С учётом уравнения (7), получаем:

$$C_1 G_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + \frac{K_4}{\tau_{ak}^n} = \frac{e^{a\tau}}{\tau}. \quad (10)$$

Исходя из механохимического механизма разрушения поверхностей фторопласта на *I* и *II* участке (рис. 4, б), для получения ориентировочных данных, можно использовать уравнение:

$$\frac{K_5}{\tau_{ak}^n} = \frac{e^{a\tau}}{\tau}. \quad (11)$$

По аналогии с фторопластами для полиолефинов начальное значение интенсивности изнашивания на участках *I* и *II* (рис. 4, а):

$$I_4^{(0)} = C_4 m_4^{(0)} \exp\left(\frac{-E_4}{kT}\right); \lg I_4^{(0)} = \lg C_4 G_4^{(0)} \exp\left(\frac{-E_4}{2,3kT}\right). \quad (12)$$

В расчёте на один грамм-моль, получаем:

$$\lg I_4^{(0)} = \lg C_4 G_4^{(0)} \exp\left(\frac{-E_4}{2,3RT}\right), \quad (13)$$

где $R = 8,32$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

На участках *I* и *II* наряду с термореакционным (термофлуктационным) механизмом разрушения действует и механический фактор, который в данном случае служит катализатором изнашивания поверхностного шара. Поэтому:

$$I = I_4 = I_5 + I_{\text{мех}} \quad (14)$$

или

$$I = C_5 G_5 \exp\left(\frac{-E_5}{RT}\right) + \frac{K_4}{\tau_{\text{ак}}^n} \quad (15)$$

и тогда

$$C_4 G_4 \exp\left(\frac{-E_4}{RT}\right) = C_5 G_5 \exp\left(\frac{-E_5}{RT}\right) + K_4 n \lg \tau_{\text{ак}}^n. \quad (16)$$

Подсчитанные за выше приведёнными зависимостями и полученными в работе [5] экспериментальными данными, энергии активации равны: $E_1 = 128$ кДж/моль, $E_2 = 231$ кДж/моль, $E_3 = 117$ кДж/моль, которые совпадают со значениями полученными в работе [10]. Несколько большие величины энергии активации, полученные нами, объясняются тем, что в расчётах принята $T = 293$ К и не учтены локальные вспышки температур при кавитации.

Уравнение (16) позволяет также количественно оценить механохимический фактор изнашивания при кавитации в зависимости от условий внешнего нагружения (энергия излучения, амплитуда и частота колебания вибратора, вид среды).

Заключение.

1. Получены экспериментальные данные кавитационно-эрозионной износостойкости фторопласта Ф4 и его ударопрочного аналога Ф4С15 в кислой, щелочной и нейтральных средах. На этой базе проанализирована кинетика и возможные механизмы изнашивания поверхностей изученных полимеров на протяжении всего цикла разрушения поверхностного шара.

2. Для фторопластов выявлено два участка разрушения с идентичными механизмами изнашивания (механохимический), а для пропиленов получено три участка изнашивания: *I* и *II* участки характеризуются термохимическим механизмом разрушения, а *III* носит, в основном, механический характер разрушения. Исходя из этого разработаны и предложены принципиальные схемы кавитационно-эрозионного изнашивания фторопластов и полиолефинов в коррозионно-активных средах.

3. Получены уравнения интенсивностей изнашивания фторопластов и полиолефинов, а также начальные энергии разрушения на каждом участке изнашивания.

Обозначения

ΔG — потеря массы исследуемого материала; I — интенсивность изнашивания; МСВ — магнитоэрозионный вибратор; Ф4 — фторопласт; Ф4С15 — ударопрочный фторопласт.

Литература

1. Stechyshyn M. S., Stechyshyna N. M., and Kurskoi V. S. Corrosion and Electrochemical Characteristics of the Metal Surfaces (Nitrided in Glow Discharge) in Model Acid Media March // Materials Science. — 2018 (53), no. 5, 724—731
2. Канцельсон М. Ю., Балаев Г. А. Полимерные материалы: справочник. — Л.: Химия, 1982. — 317с.
3. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. — Л.: Химия. — 1978
4. Стечишин М. С., Мартинюк А. В. Зносостійкість полімерних матеріалів при мікроударних навантаженнях // Проблеми тертя та зношування. — Киев: НАУ. — 2008 (49), no. 1, 104—113

5. Stechishin, M. S., Martynyuk A. V., and Bilik Y. M. Cavitation and Erosion Resistance of Polymeric Materials // Journal of Friction and Wear. — 2018 (39), no. 6, 491—499
6. Мартинюк А. В. Фото та відео з мікроскопу за допомогою ПК // Актуальні проблеми комп'ютерних технологій. — Хмельницький: ХНУ. — 2008 (2), № 2, 27—34
7. Стечишин М. С., Мартинюк А. В. Кавітаційно-ерозійна стійкість полімерних матеріалів в корозійно-активних середовищах // Вісник Хмельниц. нац. університету. Технічні науки. — Хмельницький: ХНУ. — 2009, № 2, 69—74
8. Богачев И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. — М.: Metallurgiya. — 1972
9. Эванс А. и др. Эрозия: пер. с англ. / под ред. К. Прис. — М.: Мир. — 1982
10. Баргенов Г. Н. Прочность и механизм разрушения полимеров. — М.: Химия. — 1984
11. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. — М.: Химия. — 1978
12. Koltzenburg S., Maskos M., and Nuyken O. Polymer chemistry. 1st ed. — Munich: Springer. — 2017
13. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов: справочник. — Л.: Химия. — 1975
14. Стечишин М. С., Некоз А. И., Погодаев Л. И., Протопопов А. С. Закономерности кавитационно-эрозионного изнашивания металлов в коррозионных средах // Трение и износ. — 1990. (11), № 3, 454—463

Поступила в редакцию 02.01.19.

После доработки 13.07.19.

Принята к публикации 15.07.19.

Stechyshyn M. S., Martynyuk A. V., Oleksandrenko V. P., and Bilyk Yu. M. **Cavitative and Erosion Wear of the PTFE Plastics in the Model Food Environments.**

The work investigated the effect of acidic, alkaline and neutral media on the kinetics and wear mechanism of fluoroplastics and polyolefins. Based on the thermo-chemical-mechanical model of their destruction, we obtained the equations for the wear rates of fluoroplastics and polyolefins. The values of activation energies of the beginning of the destruction of surfaces during the full cycle of wear of the surface ball of polymers are determined.

Keywords: polymers, cavitation, teflon, corrosion-active media, corrosion-mechanical wear.