

9. Borchsenius, H. Black carbon emissions from the district heating sector in the Barents region / H. Borchsenius,

D. Borgnes // NORSK ENERGI, Ministry of environment of Norway Project name: RUS-11/0060. – 2013.

УДК 536.2

С. Ю. Осипов

Тверской государственный технический университет,

Ю. Р. Осипов

Вологодский государственный университет,

С. А. Шлыков

Вологодский институт права и экономики ФСИН России

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕВУЛКАНИЗАЦИОННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние послевулканизационного охлаждения на формирование свойств эластомерных композиционных покрытий: распределение вулканизирующего агента по слоям покрытия, химическую стойкость и адгезионную прочность. Получены зависимости качественных показателей при охлаждении покрытий и различных способах термообработки. Доказано улучшение всех основных эксплуатационных характеристик покрытий.

Вулканизация, теплообмен, охлаждение, вулканизирующий агент, химическая стойкость, адгезия, композиционный материал.

The paper deals with studying the cooling effect on the properties of the elastomeric composite coatings after vulcanization: distribution of vulcanization agent for coating layers, chemical resistance and adhesion strength. The researchers received the dependence of the quality indicators when cooling coatings with different methods of heat treatment. Improvement of all operating characteristics of coatings is proved.

Vulcanization, heat exchange, cooling, the vulcanizing agent, chemical firmness, adhesion, composite material.

Введение.

Применение эластомерных композиционных материалов является эффективным способом защиты металлических поверхностей от разрушающего воздействия окружающей среды вследствие того, что они обладают целым комплексом технически полезных свойств: способностью выдерживать мощные гидродинамические удары, водо- и газонепроницаемостью, тепло- и морозостойкостью и др. Обычно нагрев производят до тех пор, пока не будет достигнута минимальная степень вулканизации, при которой возможно снимать давление, не опасаясь пористости и расслоения покрытия. Целесообразность дальнейшего нагрева изделия до достижения более высоких степеней вулканизации решается в зависимости от требуемого комплекса свойств изделия и возможности последующей довулканизации после извлечения его из вулканизационного оборудования. Очевидно, что охлажденное на оборудовании изделие не будет значительно довулканизовываться на воздухе. Однако, охлаждение на оборудовании неэкономично, приводит к удлинению производственного процесса и повышению непроизводительных затрат тепла и должно, по возможности, сокращаться или полностью исключаться. Охлаждение изделия за счет теплообмена с холодной водой, обладающей более высоким коэффициентом теплоотдачи, чем воздух, применяется, когда оно неравномерно по толщине, но нагревается теплоносителями одних

параметров, и имеется опасность перевулканизации более нагретых тонких участков при длительном охлаждении на воздухе. Поэтому актуальной при производстве химического оборудования с эластомерным покрытием является проблема разработки способов и устройств для его охлаждения. Проведена оценка динамики процесса охлаждения покрытий, скорости и степени вулканизации по содержанию свободной серы, интенсивности поглощения гамма-излучения и изменению физико-механических свойств, функционально связанных с пределом набухания, сопротивлением разрыву, расслаиванию и т. д.

Основная часть.

Влияние охлаждения на распределение свободной серы по слоям покрытий. Композиционные покрытия, изготовленные из резиновых смесей на основе различных каучуков, подвергались охлаждению после вулканизации в псевдоожигенном инертном теплоносителе, в вулканизационном котле при температуре 413...428 К и методом простой конвекции [1]–[5]. В процессе вулканизации происходит плавление серы ($T = 392$ К), которая первоначально образует маленькие капельки, исчезающие по мере течения процесса. Это исчезновение серы обуславливается растворением и химическим взаимодействием ее с каучуком. Растворимость серы в разных эластомерах различна и увеличивается с повышени-

ем температуры. Для процесса вулканизации характерно постепенное увеличение плотности смеси и выделение теплоты вулканизации, идущее вслед за коротким эндотермическим периодом, обусловленным плавлением серы и других компонентов смеси.

Испытания по оценке степени вулканизации обкладок проводились экспрессным методом по Всероссийскому Единому Методу (ВЕМ) [1], [2], [5].

На рис. 1а и б приведены кривые распределения свободной серы по слоям покрытий из эбонитов марок 1814 (СКБ) и 1752 (НК+СКБ). Распределение свободной серы по слоям четырехслойных обкладок на основе НК + СКБ и СКБ марок 1752 и 1814 после охлаждения при толщине стальной подложки $\delta_{ст} = 3$ мм, вулканизованных разными способами, неодинаково. Наименьшее количество непрореагировавшего вулканизующего агента наблюдается при охлаждении после термообработки в инертном зернистом теплоносителе. Для обкладки из эбонита марки 1814 (СКБ) 3,91 и 1,675 % для обкладки из эбонита марки 1752 на основе НК + СКБ наибольшее содержание свободной серы приходится на внутренний слой (порядок отсчета слоев обкладки – от наружного слоя).

При этом содержание свободной серы в покрытиях из эбонита марки 1814 больше, чем в обкладках из эбонита марки 1752. Это можно объяснить тем, что общее содержание серы в эбоните марки 1814 в 2 раза больше, чем в эбоните марки 1752, и составляет соответственно 65,7 и 30,0 частей (по массе).

Изменение содержания свободной серы по слоям в пятислойных покрытиях – эбонит 1814 на основе СКБ + резина 2566 на основе НК + СКБ приведены на рис. 1в.

Очевидно, что скорость процесса вулканизации резиновых покрытий в псевдооживленном слое инертного зернистого теплоносителя в 2–2,1 раза дольше, чем при конвективной вулканизации, так как при термообработке в псевдооживленном слое инертного зернистого теплоносителя создаются благоприятные условия для передачи теплоты от слоя к погруженному в него резинометаллическому изделию. При охлаждении резиновых покрытий после термообработки в вулканизационном котле и в псевдооживленном инертном теплоносителе обеспечивается примерно одинаковое содержание свободной серы (одинаковая степень вулканизации).

Во всех рассмотренных случаях содержание свободной серы после охлаждения увеличивается, и ее распределение по слоям становится равномернее. Из анализа кривых видно, что количество свободной серы после охлаждения увеличивается, что свидетельствует об улучшении физико-механических свойств готовых изделий.

Влияние охлаждения на химическую стойкость покрытия. Химическая стойкость, прочность крепления и другие качественные показатели покрытий зависят от охлаждения, так как в процессе вулканизации протекает ряд химических реакций, приводящих к образованию в каучуке поперечных связей (структурированию), в результате чего технические свойства последнего сильно меняются. Для сопоставления химической стойкости покрытий, проведены эксперименты после термообработки покрытий в псевдооживленном инертном зернистом теплоносителе и методом простой конвекции с охлаждением и без него. В качестве основы использовали сталь марки Ст.3, а адгезивов для крепления обкладок – клеи 2572, 4508, ПТ-201 и др. [1]–[5].

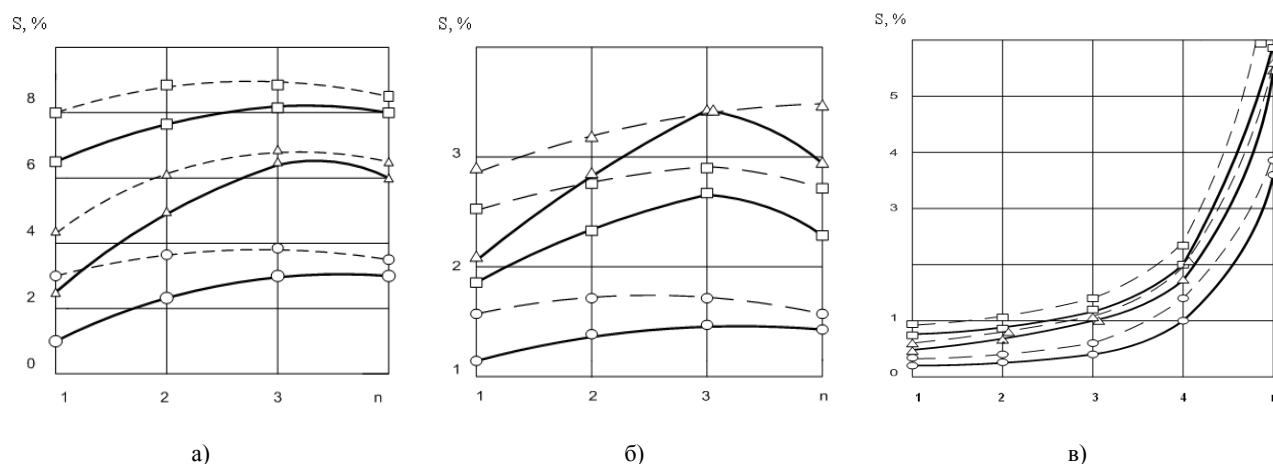


Рис. 1. Кривые распределения свободной серы по слоям покрытия:
а) из эбонита 1814 (СКБ), б) из эбонита 1752 (НК+СКБ),
в) из эбонита 1814 (СКБ) + четыре слоя резины 2566 (НК+СКБ)

- — — — — термообработка без последующего охлаждения,
- - - - - термообработка с последующим охлаждением,
- — термообработка в инертном зернистом теплоносителе,
- — термообработка в вулканизационном котле,
- △ — термообработка методом простой конвекции

Рассмотрена стойкость покрытий из эластомеров на основе каучуков НК, СКБ, СКС-30, хлорпренового (наирита), СКН-40, СКИ-3, СКФ [5] при нормальной температуре (293 К) в 40 %-й азотной кислоте, 50 %-й уксусной, 60 %-й серной, 33 %-й соляной кислоте. Химическую стойкость эластомеров оценивали по степени набухания образцов (по массе после их нахождения в коррозионных средах), по изменению внешнего вида и физико-механических показателей после набухания. В необходимых случаях мягкую резину крепили к металлу через эбонитовый подслои. На рис. 2 приведены кинетические кривые набухания эбонитовых и резиновых покрытий в уксусной, соляной и азотной кислотах после охлаждения и без него.

Исследования обкладок, проведенные только в средах, в которых они нормально работают, показали, что химическая стойкость покрытий из эластомеров на основе каучуков разных типов, полученных вулканизацией в псевдоожиженном слое инертного теплоносителя, в вулканизационном котле и методом простой конвекции с последующим охлаждением лучше, чем без него.

Адгезия обкладок к металлу. Прочность крепления покрытий к металлу изучали по изменению параметров сопротивления отрыву, сдвигу, расслоению и отслоению [5]. Зависимости прочности связи при расслаивании слоев покрытий из эластомеров на основе НК + СКБ марки 2566 (рис. 3а) от времени

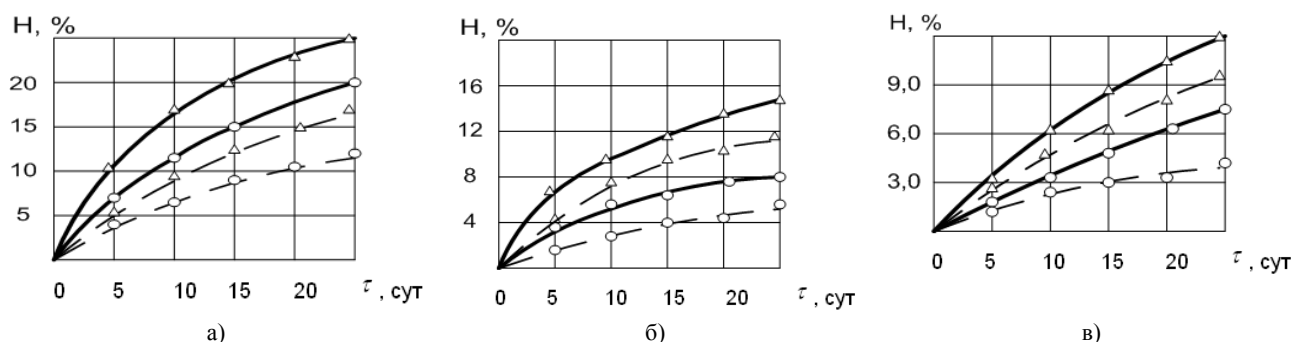


Рис. 2. Кинетические кривые набухания покрытий из эбонита марки 1752 (НК+СКБ)

$\delta_{ст} = 2 \text{ мм}$, $\delta_{об} = 6 \text{ мм}$ в разных кислотах:

а) в азотной; б) соляной; в) уксусной

- — — — термообработка без последующего охлаждения,
- - - - термообработка с последующим охлаждением,
- — термообработка в инертном зернистом теплоносителе,
- △ — термообработка методом простой конвекции

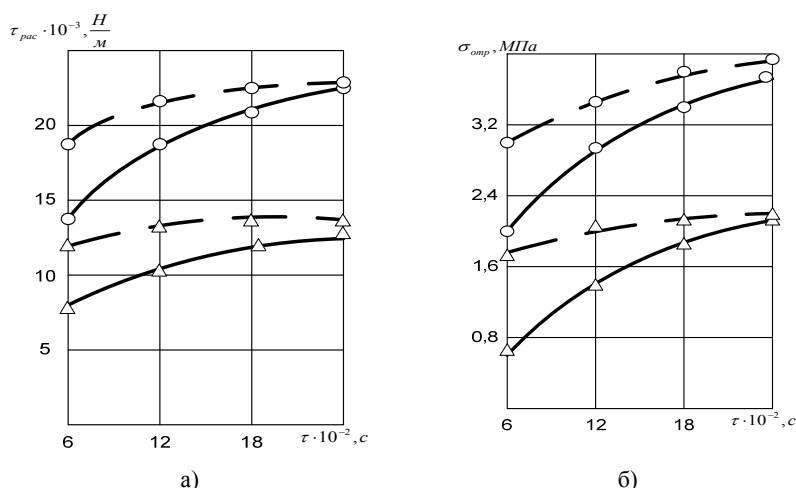


Рис. 3. Кривые изменения прочности покрытия из резины марки 2566 (НК+СКБ)

а) при расслаивании, б) при отрыве

- — — — термообработка без последующего охлаждения,
- - - - термообработка с последующим охлаждением,
- — термообработка в инертном зернистом теплоносителе,
- △ — термообработка методом простой конвекции

охлаждения после вулканизации в инертном зернистом теплоносителе и методом простой конвекции доказывают правильность взгляда на образование связи между слоями одного и того же эластомера как на диффузионный процесс [2] тем, что прочность двух приведенных в контакт слоев эластомера всегда увеличивается со временем, причем прочность связи растет сначала быстро, а затем все медленнее. Так, прочность крепления при расслаивании слоев покрытия в процессе вулканизации в инертном зернистом теплоносителе без последующего охлаждения составляет 13, 19, 21, 22 (кН/м), а после вулканизации методом простой конвекции без последующего охлаждения – 8,0; 10,0; 11,8 и 12,4 (кН/м) при температуре 428 К через 600, 1200, 1800 и 2440 с с момента начала термообработки. А эти же данные для вулканизации с последующим охлаждением соответственно составляют: при вулканизации в инертном зернистом теплоносителе – 19, 23, 24 и 26 (кН/м), при вулканизации методом простой конвекции – 12; 12,8; 13,3 и 14 (кН/м). Прочность связи между слоями при расслаивании покрытий марки 2566 (НК + СКБ) после охлаждения в среднем в 1,5 раза выше, чем без него.

Результаты проведенных работ показывают, что применение послевулканизационного охлаждения позволяет получать более высококачественную продукцию. На рис. 3б приведены кинетические кривые нарастания прочности связи резины марки 2566 (НК + СКБ) с металлом при отрыве после вулканизации в среде инертного зернистого теплоносителя и методом простой конвекции.

Выводы.

Проведено исследование влияния охлаждения на качество покрытий из эбонитов марок 1814 (СКБ), 1752 (НК+СКБ) и комбинированных покрытий из эбонита марки 1814 (СКБ) (один слой) + четыре слоя резины марки 2566 (НК+СКБ) по распределению свободной серы по слоям покрытия, химической стойкости в агрессивных средах и адгезионной

прочности. Выявлено, что количество свободной серы по слоям покрытия после охлаждения готового покрытия увеличивается в среднем на 60–70 %. Анализ кинетических кривых набухания покрытий в азотной, соляной уксусной кислоте позволяет сделать вывод о том, что химическая стойкость покрытий после охлаждения увеличивается. Исследования прочности связи резины с металлом при расслаивании и отрыве также свидетельствуют об увеличении адгезионной прочности покрытия. Полученные результаты позволяют разработать инженерную методику расчета режимов термообработки эластомерных композиционных покрытий с применением охлаждения, выбрать и рассчитать теплообменное и вспомогательное оборудование.

Литература

1. Осипов, С. Ю. Исследование процессов тепло- и массопереноса при термообработке гуммировочных покрытий и их влияния на качество готовых изделий / С. Ю. Осипов, Ю. Р. Осипов, О. А. Панфилова // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2012. – №3. – Т. 2. – С. 16–19.
2. Осипов, С. Ю. Решение основных задач нестационарной теплопроводности при термообработке гуммированных объектов / [С. Ю. Осипов и др.] // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2011. – №4(34). – Т. 2. – С. 19–22.
3. Осипов, Ю. Р. Математическое моделирование процесса массопереноса вулканизирующего агента при вулканизации гуммировочного многослойного покрытия / Ю. Р. Осипов, С. Ю. Осипов, О. А. Панфилова // Конструкции из композиционных материалов. Вып. 4. – М., 2007. – С. 37–47.
4. Осипов, Ю. Р. Решение краевой задачи нестационарной теплопроводности при предварительной обработке многослойных эластомерных покрытий / Ю. Р. Осипов, О. А. Панфилова, С. Ю. Осипов // Конструкции из композиционных материалов. Вып. 3. – М., 2006. – С. 58–69.
5. Осипов, Ю. Р. Термообработка и работоспособность покрытий гуммированных объектов / Ю. Р. Осипов. – М., 1995.