

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Астраханский государственный технический университет»*

На правах рукописи

Перекрестов Аршавир Петрович

**ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕСУРСА ПОДВИЖНЫХ
СОПРЯЖЕНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
(НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ КОМПРЕССОРА В АГРЕССИВНОЙ
СРЕДЕ С СЕРОВОДОРОДОМ)**

Специальность 05.02.04 - Трение и износ в машинах

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант – доктор технических наук,
профессор Войнов К.Н.

Астрахань – 2017

Оглавление

	Перечень условных обозначений	4
	Введение	5
Глава 1.	Обзор литературы и современное состояние прогнозирования изнашивания компрессорного оборудования газоперерабатывающих заводов	7
1.1.	Компрессорный парк оборудования газоперерабатывающих заводов	7
1.2.	Износостойкость компрессорного оборудования	11
1.3.	Влияние содержания сероводорода на износостойкость оборудования	21
1.4.	Методы исследования изнашивания цилиндропоршневой группы компрессорного оборудования	24
1.5.	Выводы	36
Глава 2.	Разработка и изготовление оборудования для испытания на изнашивание и методика экспериментов	37
2.1.	Машина трения пальчикового типа	37
2.2.	Машина трения для испытания материала трущихся пар при переменных нагрузках	41
2.3.	Установка для испытания на износ в специальных углеводородных средах	43
2.4.	Установка для определения изнашивания	47
2.5.	Устройство для определения изнашивания пар трения	53
2.6.	Современные косвенные методы определения износостойкости узлов трения машин и механизмов, работающих в различных газовых средах	55
2.6.1.	Оборудование для эмиссионного спектрального анализа и методика его использования для определения изнашивания трущихся пар	56
2.6.2.	Оборудование для атомно-абсорбционного анализа и методика его использования для определения изнашивания трущихся пар	61
2.7.	Выводы	69
Глава 3.	Некоторые теоретические аспекты процессов изнашивания компрессорного оборудования	70
3.1.	Пары трения с возвратно-поступательным скольжением	70
3.2.	Влияние материала трущихся пар и смазочной среды на интенсивность изнашивания	78
3.3.	Зависимость интенсивности изнашивания от состава газовой среды	83
3.4.	Зависимость коррозионно-механического изнашивания от наличия в смазке этаноламинов	85
3.5.	Влияние сероводорода на изнашивание трущихся пар	101
3.6.	Использование метода теории размерности для прогнозирования изнашивания трущихся пар в агрессивной среде	109
3.7.	Выводы	112

Глава 4.	Прогнозирование изнашивания трущихся поверхностей машин в агрессивных средах	113
4.1.	Зависимость изнашивания трущихся пар от сорта масла	113
4.2.	Противоизносные присадки в смазочные масла, уменьшающие интенсивность изнашивания трущихся пар	119
4.3.	Выводы	134
Глава 5.	Создание металлоплакирующего слоя на трущихся поверхностях с помощью противоизносной присадки на магнитной мицеллярной основе	135
5.1.	Магнитные жидкости, способы их получения и применения	135
5.1.1.	Общие сведения о магнитных жидкостях	135
5.1.2.	Способы получения магнитных жидкостей	146
5.1.3.	Физико-химические свойства магнитных жидкостей	162
5.2.	Получение и применение противоизносной магнитной присадки и ее свойства	178
5.3.	Расчет магнитных полей для адсорбирования частиц противоизносной присадки на поверхностях трения	194
5.4.	Выводы	205
Глава 6.	Коррозионно-механическая теория изнашивания	207
6.1.	Обзор существующих моделей изнашивания	207
6.2.	Особенности процесса изнашивания при возвратно-поступательном скольжении	216
6.3.	Коррозия материалов при возвратно-поступательном движении	230
6.4.	Вероятностно-детерминистский подход при прогнозировании изнашивания в агрессивных средах	242
6.5.	Коррозионно-механическая модель изнашивания трущихся пар	255
6.6.	Выводы	271
Глава 7.	Технологическая цепочка по предотвращению аварийных ситуаций при эксплуатации компрессорного оборудования	272
	Основные результаты и выводы	281
	Список использованных источников	283
	ПРИЛОЖЕНИЯ	323
	Приложение 1. Схема работ, направленных на повышение износостойкости оборудования	324
	Приложение 2. Полученные дипломы и патенты	326
	Приложение 3. Статистическая обработка экспериментальных данных	336
	Приложение 4. Полученные акты	345

Перечень условных обозначений

ЦПГ – цилиндропоршневая группа

ГПА – газоперерабатывающие агрегаты

АГПЗ – Астраханский газоперерабатывающий завод

БККЦ – блочно-компонентная компремирующая установка

ЦК – центробежный компрессор

ГПЗ – газоперерабатывающий завод

МЭА- моноэтаноламин

ДЭА – диэтаноламин

АГКМ – Астраханское газоконденсатное месторождение

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

КШМ – кривошипно-шатунный механизм

ВМТ – верхняя мертвая точка

НМТ – нижняя мертвая точка

ФПК – фактическая площадь контакта

МЖ – магнитная жидкость

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ТНВД – топливный насос высокого давления

РЗМ – редкоземельный металл

Введение

Надежные поставки газа российским потребителям остаются одним из приоритетов в работе Газпрома [1]. Изначально Программа газификации регионов Российской Федерации на 2005-2007 гг. предусматривала инвестиции Газпрома в объеме 35 млрд. рублей. А на сегодняшний день Советом директоров Общества принято решение увеличить общую сумму вложений до 43 млрд. рублей. Это потребует увеличения объема устанавливаемого компрессорного оборудования. Важно отметить, что Газпром значительно повысил долгосрочные цели по добыче газа за счет разработки новых месторождений, в которых отмечается большое содержание сероводорода [160]. Согласно планам, в 2010 году объем добычи газа Газпромом составит не менее 570 млрд. кубометров, в 2015 году достигнет 610-615 млрд. кубометров, в 2020 году – 650-670 млрд. кубометров. Все это ставит новые задачи по повышению качества газоперекачивающего оборудования, а именно, по повышению износостойкости компрессорного оборудования.

Это качественно более высокий уровень, который потребует дальнейшего роста добывающей и перекачивающей техники, ее модернизации и увеличения долговечности работающих агрегатов и оборудования. Но необходимость поддерживать работу оборудования на высоком техническом уровне осложняется тем, что оборудование в основном импортного производства и запасные части стоят дорого. Например, шток для компрессора КМ-2 французской фирмы «Куппер-Бессемер» стоит около 9000 евро.

Получение, перекачка и переработка сероводородсодержащего газа связаны с большими ресурсно-денежными вложениями, подключением в эксплуатацию значительного количества как отечественного, так и импортного оборудования. Поэтому проблема надежности, экономичности и повышения срока службы газоперерабатывающего оборудования чрезвычайно актуальна.

Астраханское месторождение (содержание 21,5 % по массе сероводорода в газе) является одним из крупнейших в Европе, объем запасов газа которого составляет 2560 млрд. м³. Переработка природного газа со значительным

содержанием сероводорода приводит к необходимости использования дорогостоящих импортных компрессоров, при эксплуатации которых возникает ряд проблем, которые до настоящего времени не решены. В большинстве типов центробежных и поршневых компрессоров, эксплуатируемых на Астраханском газоперерабатывающем заводе, имеет место непосредственный контакт пар трения и смазочного материала с перекачиваемым газом. Наступающее в результате присутствия в перекачиваемом природном газе таких агрессивных составляющих, как сероводород, снижает антифрикционные и противоизносные свойства конструкционных и смазочных материалов – это ведет к нарушению работы агрегатов и аварийным остановкам.

Повышение эксплуатационных сроков ГПА может быть достигнуто путем применения соответствующих масел и присадок к ним с высокими защитными свойствами, предохраняющими детали компрессора от коррозии и износа.

Большое значение для улучшения работы газоперекачивающих компрессоров имеет углубленное изучение влияния масел и присадок к ним.

В работе разработаны рекомендации по расчету интенсивности изнашивания сопряженных пар трения при возвратно-поступательном движении в среде сероводорода, на основе изучения износостойкости колец ЦПГ компрессора КМ-2 фирмы «Куппер-Бессемер» (Франция).

В технической литературе практически отсутствуют данные об особенностях трения и изнашивания фрикционных пар ГПА и, в частности, компрессоров при использовании импортных и некоторых отечественных масел, содержащих сероводород, а также о физико-химических процессах, протекающих на фрикционном контакте.

Исследование влияния сероводорода на износоустойчивость узлов трения ГПА, изучение влияния антикоррозийных, противоизносных, антифрикционных присадок к маслам, используемых в парах трения ГПА, повышающих смазочные свойства, имеет большое значение для увеличения срока службы компрессоров.

Глава 1. Обзор литературы и современное состояние прогнозирования изнашивания компрессорного оборудования газоперерабатывающих заводов

1.1. Компрессорный парк оборудования газоперерабатывающих заводов

Для обеспечения надёжности технологического процесса переработки сероводородсодержащего газа на отечественных месторождениях применяется импортное оборудование, например: герметичный центробежный насос АО «Норси» марки ГЕН 70/65, ГЕН 60/220; центробежный двухступенчатый электронасос фирмы Ehora Corp. (Япония), Taiki Industries Co., Ltd (Япония), мощностью 30 – 40 кВт, погружные насосы Нона GmbH (Германия) мощностью 22кВт, горизонтальные центробежные герметичные насосы фирмы Anismany Co (США) мощностью 20-40 кВт, подача 32,4 м³/ч, центробежные компрессоры фирмы Streling Sihl Ltd (Великобритания) мощностью 30 кВт, поршневые компрессоры фирмы Geramigneset composites S.A. (Франция) мощностью 45 кВт. Успешно эксплуатируется отечественное оборудование, например: унифицированные ГПА НПО «Искра» - ГПА-16 «Урал» мощностью 16 МВт, ГПА ПХГ–10 «Урал» мощностью 8-10 МВт, ГПА НК–Р мощностью 25 МВт, ГТЭС–К «Урал» мощностью 12 МВт, газоперекачивающие станции «Тольятти» мощностью 14 МВт, «Сызрань» мощностью 12 МВт. БККУ с ЦК НПО имени М. В. Фрунзе мощностью - 6,3 МВт; 10 – 12 МВт; 16 МВт; 25 МВт.

На АГПЗ в настоящее время эксплуатируется около 1000 насосов различного типа и более 50 компрессоров специального назначения. Среди них: масляные насосы: – SPF20R56610W20 (США) производительностью 55 м³/ч; ГП–38,3 SL (Франция) производительностью 103 м³/ч; питательные насосы 3HNN122 (США) производительностью 65 м³/ч, 2НХВ–113 (США)

производительностью 59 м³/ч; компрессоры: - RC6B (США) производительностью 92750 м³/ч и 137800 м³/ч; LMC 331(США) производительностью 643,3 м³/ч; турбокомпрессоры: – 40R (США) производительностью 235960 м³/ч, 40 RR (США) производительностью 185400 м³/ч и 271360 м³/ч; паровые турбины: - 6M123 (США) мощностью 15690 кВт, 6P3 (США) мощностью 34,5 кВт; отечественные компрессоры: К–21А, 21В, К–11, К–61В производительностью соответственно 27996 м³/ч, 31215 м³/ч, 37500 м³/ч, 41200 м³/ч и целый ряд агрегатов специального назначения.

ОСТ допускает применение баз при нагрузках, больших, чем номинальные, если расчеты на прочность деталей базы в конкретном случае показывают достаточные значения запасов прочности. При прочностных расчетах следует учитывать, что сила инерции поступательно движущихся масс имеет неодинаковые значения в различных элементах механизма движения. На штоке у поршня крейцкопфного компрессора и на верхней головке шатуна бескрейцкопфного компрессора ее значение определяется только массой одного поршня в сборе, на штоке в месте его крепления к крейцкопфу — суммой масс поршня и штока, в крейцкопфной головке шатуна — суммой масс поршня, штока и крейцкопфа. Кроме того, следует учитывать, что наиболее нагруженные детали кривошипно-шатунного механизма компрессора работают на усталость и их прочность в большей степени зависит от значения амплитуд сил, а не от абсолютного значения самих сил. При анализе прочности деталей базы на перегрузку надо принимать во внимание, что детали стандартизованной базы рассчитывались на усталость при симметричном цикле нагружения и что в действительности цикл их нагружения несимметричен. Если при сохранении наибольшей поршневой силы цикл нагружения несимметричен, то запас прочности большинства деталей базы следует увеличивать.

Допускается уменьшение хода поршня во всех или некоторых рядах базы и изменение частоты вращения коленчатого вала базы. Частота вращения вала базы зависит от допустимого значения средней скорости поршня C_m , которое в

ОСТ ограничено значением 3,5...5,0 м/с. Следует учитывать, что C_m современных поршневых компрессоров имеют большие значения (до 6,35 м/с).

В отечественном компрессоростроении в свое время были также определены параметры баз L-образных и вертикальных крейцкопфных компрессоров. Компрессоры, выпускавшиеся на этих вертикальных базах, конструктивно устарели и по техническим показателям уступают современным компрессорным машинам. L-образные базы также уже устарели, однако они еще до сих пор пользуются спросом, производятся и значительное их число находится в эксплуатации. Параметры стандартизованных баз L-образных компрессоров приведены в табл. 1.1 [212].

Таблица 1.1

Параметры стандартизованных L-образных крейцкопфных баз

Обозначение базы	Номинальная поршневая сила P_n , кН	Число рядов	Ход поршня S_n , мм	Частота вращения вала, s^{-1}	Мощность ряда N_p , кВт	Диаметр штока $d_{шт}$, мм	Средняя скорость поршня C_m , м/с
2П	20	2	125	12,5	30...40	32	3,12
3П	30	2	210	8,33	50...60	40	3,5
5П	50	2	220	8,33	90...110	50	3,67
7П	70	2	300	6,25	150...165	60	3,75

Примечание. Обозначение базы 2П означает «База прямоугольная с номинальным газовым усилием по штоку 2 тс». Расхождение в порядке обозначений объясняется разными правилами во время разработки баз и компрессоров (базы П разрабатывали в конце 50-х годов прошлого века).

В настоящее время новое компрессорное оборудование выпускается предприятиями ОАО «Уральский компрессорный завод»; ООО «ПК «Борец», который выпускает как поршневые воздушные компрессорные установки, так и поршневые газовые компрессорные установки, и другое оборудование, оно заслужило репутацию надежного и долговечного оборудования и успешно эксплуатируется на предприятиях нефтеперерабатывающей, газовой, химической и нефтехимической промышленности; ОАО «ПЕНЗКОМПРЕССОРМАШ» - единственный в России производитель поршневых компрессоров на оппозитной базе М10 с диапазоном по производительности 19-200 м³/мин и по конечному давлению 3,2-320 кгс/см². Например, компрессор 4ГМ10-20/7-42С, предназначенный для сжатия

водородосодержащего газа при производстве нефтепродуктов. Для экспортирования природного газа по трубопроводам используются центробежные и винтовые компрессоры, производимые ОАО «КАЗАНЬКОМПРЕССОРМАШ» [194].

В настоящее время разработаны крейцкопфные L-образные воздушные двухступенчатые компрессора с номинальным поршневым усилием 20 кН, 30 кН и 50 кН; крейцкопфный V-образный воздушный двухступенчатый компрессор, у которого отсутствуют дистанционные фонари, а для обслуживания сальников предусмотрены люки в фонарях станины; крейцкопфный V-образный воздушный двухступенчатый компрессор с цилиндрами открытого типа; крейцкопфный V-образный воздушный двухступенчатый компрессор с цилиндрами типа «ведро»; крейцкопфный V-образный воздушный двухступенчатый компрессор без охлаждения цилиндров и с воздушным охлаждением межступенчатого охладителя; крейцкопфный W-образный воздушный двухступенчатый компрессор; крейцкопфный оппозитный двухрядный воздушный двухступенчатый компрессор с номинальным поршневым усилием 40 кН; крейцкопфный оппозитный четырехрядный компрессор общего назначения; крейцкопфный газовый W-образный компрессор, созданный на базе бескрейцкопфного воздушного компрессора.

Из иностранных европейских производителей в отрасли компрессоростроения можно отметить швейцарскую фирму «Burckhardt Compression», предлагающую широкий модельный ряд:

1. лабиринтные компрессоры LABY[®] с бесконтактным уплотнением поршня (без поршневых колец);
2. технологические компрессоры (с поршневыми кольцами);
3. компрессоры сверхвысокого давления с давлением нагнетания до 350 МПа;

французскую фирму «Garlock France Kompressorenprodukte», изготавливающую поршневые кольца из таких материалов, как FOF[®]

(политетрафторэтилен с различными наполнителями), FRANLON® (PEEK с различными наполнителями), а также серия материалов FXP®, FSP®, FHP®, которые идеально подходят для поршневых компрессоров; предприятия «J.P.Sauer & Sohn» (Германия), Dalva Deutschland GmbH, «Samsung Techwin» (Ю.Корея), «Sullair Corporation» (США), производящие специализированные компрессорные установки; белорусская компания ЗАО «Ремеза», выпускающая широкий ассортимент компрессорного оборудования; компания «Hoerbiger», кроме поставок разнообразного оборудования занимается также оптимизацией рабочих характеристик компрессора.

1.2. Износостойкость компрессорного оборудования

Анализ работы оборудования на АГПЗ, проведённый совместно с соответствующими службами ГПЗ, показал, что в период с 2004 по 2009 г. вследствие воздействия коррозионных составляющих газа было заменено около 17,5 тыс. узлов сальниковых уплотнений насосов, более 1,5 тыс. подшипников шатунной группы, около 1 тыс. колец сальников группы крейцкопфа компрессоров.

За это время трижды менялись кольца цилиндропоршневой группы только компрессоров КМ – 2 фирмы «Купер - Бессемер» (Франция) (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 - Компрессор КМ-2

Так как на заводе, в основном, эксплуатируется импортное оборудование, то на ремонтно-восстановительные работы только за три последних года потребовалось более 420 тыс. долларов США.

Из-за остановки производства на ремонтно-восстановительные работы сумма потерь выпускаемой продукции только за последние 3 года составила более 17 млрд. рублей.

На АГПЗ находятся в эксплуатации две установки промывки и компремирования газов среднего давления, которые предназначены для доочистки и компремирования газов, являющихся побочным продуктом установок стабилизации конденсата, обработки производственных сточных вод, очистки газа от H_2S и CO_2 . Кроме того, в зависимости от степени загрузки на установку может приниматься газ продувки скважин, газ стабилизации конденсата подземных хранилищ.

Каждая из установок имеет в своем составе отделение компремирования (рис. 1.2). Отделение компремирования состоит из пяти компрессоров КМ-2, каждый производительностью $28000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Компрессоры КМ-2 – поршневые, крейцкопфные, оппозитные, сальниковые, двухступенчатые, двустороннего действия и рассчитаны на работу в среде с сероводородным газом. Для отделения конденсата из газа, поступающего на всасывание в компрессор в технологической схеме предусмотрены сепараторы В06, В07, В08. Газ, поступающий с линий нагнетания первой и второй ступеней проходит через аппараты воздушного охлаждения А03 и А04.

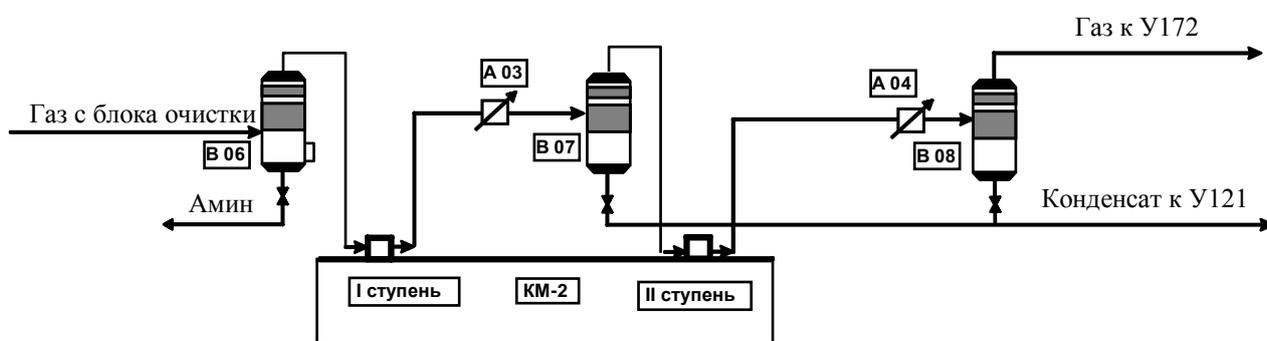


Рисунок 1.2 - Принципиальная схема блока компремирования установки У141

За период эксплуатации заводского компрессорного оборудования (около 25 лет) по причине нарушения технологического режима эксплуатации компрессоров, повышенного коррозионно-механического износа выходили из строя кольца штока крейцкопфа, поршневые кольца, вкладыши шатунов коленвала, штоки крейцкопфа и крейцкопф. Разрушались пластины всасывающих и нагнетательных клапанов. За все время эксплуатации компрессоров было заменено штоков крейцкопфов - 17 шт., крейцкопфов - 12 шт., подушек крейцкопфов - 120 шт., колец штока крейцкопфа – 250 шт., клапанов 250 шт., шатуна – 3 шт., вкладышей подшипников шатуна - 100 шт. Основная часть этих деталей приходится на установку У-141. Только за период с 1999 по 2002 г.г. из-за аварий по причине гидроудара (три на установке У-141 и две на установке У-241) вышли из строя штоки крейцкопфа, крейцкопфы и всасывающие клапаны компрессоров.

Кольца крейцкопфа, вкладыша шатунов и кольца ЦПГ не обеспечивают нормальную работу компрессоров в межремонтный период [285]. Скорость износа превышала норму в 4 раза и составляла 0,055 мкм/ч. Масла, обеспечивающие смазку сопряженных пар: МГД-14М, Orites-270DS (США), Turbel SAE-40 (США) не гарантируют работу этих узлов в условиях сероводородной коррозии. Более того, в разное время эксплуатации компрессоров использовались масла МС-20 и Frizzingoil-46 (Финляндия), не предназначенных для работы сопряженных пар в сероводородсодержащих газах. В настоящее время изготовление колец штока крейцкопфа, ЦПГ, вкладышей шатунов коленвала, штоков крейцкопфа, крейцкопфа и клапанов на отечественных заводах не организовано. Были попытки изготовить вкладыши шатунов на собственном предприятии, но они по причине быстрого износа выходили из строя за 500-600 часов работы компрессора. Шток крейцкопфа, изготовленный из стали 38Х20МЮА, также быстро вышел из строя. Из-за временных затруднений поставки запчастей до 1997 г. снимали некоторые узлы с компрессоров неработающей установки У-241 и ставили на компрессоры установки У-141. На данный момент все запасные части к компрессорам КМ-2

закупают за рубежом. Стоимость запчастей колеблется от 5 до 50 тыс. долларов США. За весь период эксплуатации компрессоров КМ-2 установок У-141/241 АГПЗ было затрачено на запчасти примерно около 4 млн. долларов США.

Как показали периодические обследования, проводимые на заводе в соответствии с ГОСТ 5272 – 68, имел место повышенный износ колец, ЦПГ (свыше 3 мм за 1000 часов работы, что приводило к частым заменам и остановкам компрессоров).

В качестве объекта испытаний был выбран компрессор КМ-2:

Производительность компрессора, м³/час 1500

Техническая характеристика 1 ступени:

Число цилиндров	-	2
Давление всасывания, МПа	-	1,4
Температура всасывания, С	-	60
Давление нагнетания, МПа	-	3,24
Температура нагнетания, °С	-	113
Скорость вращения вала, с ⁻¹	-	34,44
Диаметр цилиндра, мм	-	514,35
Диаметр поршня, мм	-	508
Ход поршня, мм	-	35 5,6

Техническая характеристика 2 ступени:

Число цилиндров	-	2
Давления всасывания, МПа	-	3,11
Температура всасывания, °С	-	50
Давления нагнетания, МПа	-	6,77
Температура нагнетания, °С	-	103
Скорость вращения вала, с ⁻¹	-	34,44
Диаметр цилиндра, мм	-	339,725
Диаметр поршня, мм	-	334,6
Ход поршня, мм	-	355,6

Кинематические характеристики компрессора КМ-2: $n = 329$ об/мин; $\omega = \pi n/30 = 34,45 \text{ с}^{-1}$; путь, пройденный в одну минуту $s = 2 \cdot 355,6 \cdot 329 = 233,98$ м; средняя скорость поршня $v_{\text{ср}} = s/t = s/60 = 233,98/60 = 3,9$ м/с.

Поршень первой и второй ступеней изготовлены, соответственно, из чугуна GSA-395 (США) и стали ХС-18; цилиндр первой и второй ступеней - из чугуна GSA-395 (США); кольца уплотнительные и направляющие - из фторопласта FOF-315 (США); уплотнительные кольца второй ступени - из металла 230 (США); шток - из легированной стали Z35C13 (США); коленчатый вал - из легированной стали A668CLF (США); вкладыши шатунов - из триметалла (сталь, бронза, баббит); кольца сальникового уплотнителя - из металла 230.

Анализ газа с сепаратора В06 показывает, что процентное превышение воды и углеводородов от бутана и выше от регламентных условий при снижении температуры являются благоприятным условием для конденсации отдельных компонентов газовой смеси. Расчётный анализ компонентов газа на входе первой ступени компрессора (таблица) показывает, что при содержании водяных паров 1% (вар. 3,5) при температуре $49,7^\circ\text{C}$ начинается конденсация водяных паров, а при содержании водяных паров 0,1% при температурах $31,3 - 34,7^\circ\text{C}$ начинается конденсация отдельных углеводородов (вар. 1,2,4) (рис. 1.3).

Несмотря на наличие сепараторов, призванных очищать газ от жидкой капельной фазы, периодически происходит попадание пены в рабочие полости дожимающих компрессоров установки У-141. Это приводит к поломкам деталей компрессоров (шток, пластины клапанов), простоя и ремонту оборудования. Выяснение причин поломки деталей дожимающих компрессоров - актуальная, неотложная задача.

Назначение установки У-141 АГПЗ - осуществление процесса промывки и компримирования газов стабилизации и выветривания конденсата, содержащих сероводород и окись углерода. Принципиальная схема установки представлена в соответствии с рисунком 1.11. Сырьем установки является:

1. газ стабилизации конденсата, поступающий с установки У-121;
2. газ расширения насыщенного амина, поступающий с установки У-172;
3. газ стриппинга вод, поступающий с установки У-122.

Установка У-141 состоит из двух отделений:

1. отделение хемосорбционной очистки газов водными растворами амина от сероводорода и диоксида углерода, состоящего из двух параллельно работающих (идентичных) линий 1,2РУ-141;

2. отделения компрессии газов, состоящего из пяти компрессоров, каждый производительностью 28600 Нм³/ч газа, где частично обессеренный газ из абсорбера С01 и после хемосорбционной очистки газов из линий 2РУ-141 компрессорами К01А/В, К11, К21А/В откачиваются на установку У-172.

Количество работающих компрессоров зависит от загрузки установки. Компрессоры рассчитаны на работу с сероводородсодержащей средой.

Установка работает следующим образом: смесь газов с установок У-121, У-122, У-172 подаётся в сепарационные ёмкости 141-В01 и 141-В11, оборудованные сетчатыми каплеотбойниками, где происходит отделение от газа жидкой фазы. С верха сепараторов газ поступает вниз абсорберов 141-С01 и 141-С11, в которых осуществляется промывка газа 33%-ым раствором диэтанолamina, для очистки его от кислых компонентов H₂S и CO₂.

Богатый раствор амина из нижней части абсорбера поступает на регенерацию и частичную очистку в системе фильтров. Очищенный от H₂S и CO₂ газ из верхней части абсорберов поступает в отделение компрессии. Перед подачей газа во всасывающую линию компрессора газ проходит сепарационные ёмкости 141-В04, которые установлены перед каждым компрессором. Для отделения капельной жидкости от газа эти ёмкости оборудованы сетчатыми каплеотбойниками. После сепарационной ёмкости газ подаётся в компрессор.

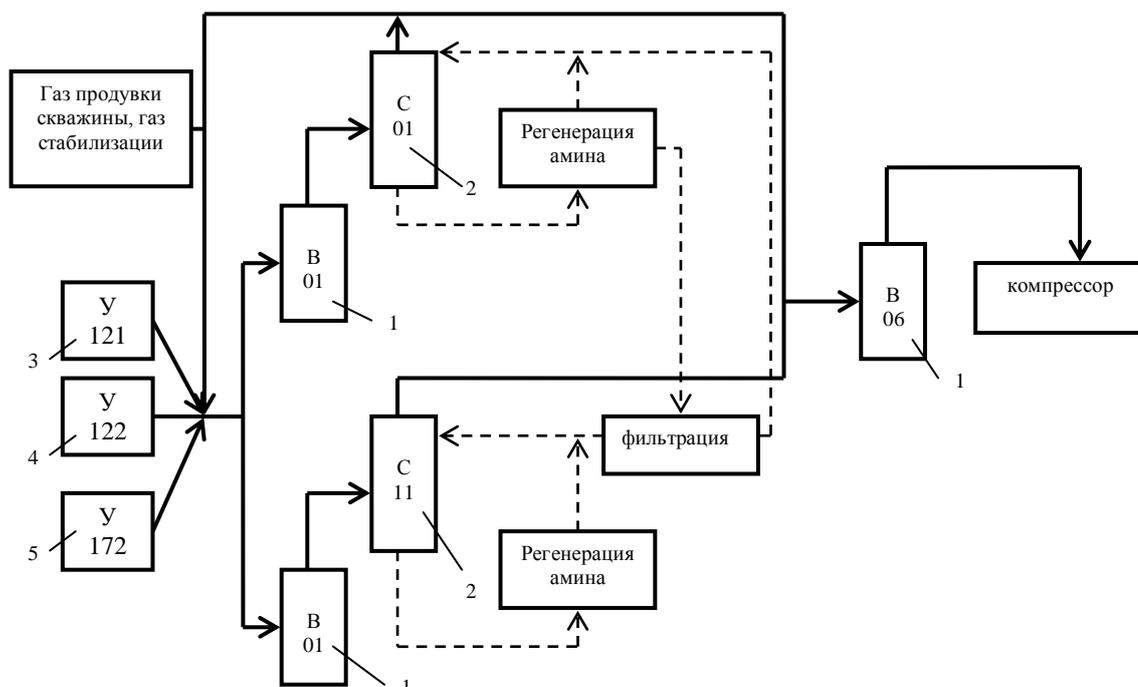


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема установки У141:
 1 – В01, В06, В11 – сепараторы; 2 – С01, С11 – абсорберы; 3 – У 121 – установка стабилизации конденсата; 4 – У 122 – установка обработки заводской технологической воды; 5 – У 172 – установка очистки исходного газа раствором диэтанолamina.

Таблица 1.2

Компонентный состав газа на всасывании первой ступени компрессора

№	Компонент	Компонентный состав, % об.				
		Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3	Вар. 4	Вар. 5
1	H ₂ O	0,1	0,1	1,0	0,1	1,0
2	H ₂ S	0,3	0,06	0,06	0,05	0,05
3	CO ₂	2,4	1,01	1,01	1,1	1,1
4	N ₂	1,4	0,71	0,71	0,64	0,64
5	C ₁	73,49	74,64	73,74	77,66	76,76
6	C ₂	6,89	9,00	9,00	7,05	7,05
7	C ₃	7,92	8,8	8,8	7,44	7,44
8	C ₄	5,5	3,63	3,63	3,07	3,07
9	C ₅	1,2	1,03	1,03	1,52	1,52
10	C ₆	0,2	0,42	0,42	0,77	0,77
11	RSH (бутилмеркаптан)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Анализ газа идущего с сепаратора, стоящего перед компрессором, показывает, что процентное превышение воды и углеводородов от бутана и выше от регламентных условий при снижении температуры являются благоприятным условием для конденсации отдельных компонентов газовой смеси [235].

Для компонентного состава газа на всасывании первой ступени компрессора построен график зависимости конденсации газовой смеси от её давления (рис. 1.4). При попадании даже малых количеств влаги и углеводородов в полость компрессора резко увеличивается интенсивность изнашивания трущихся узлов.

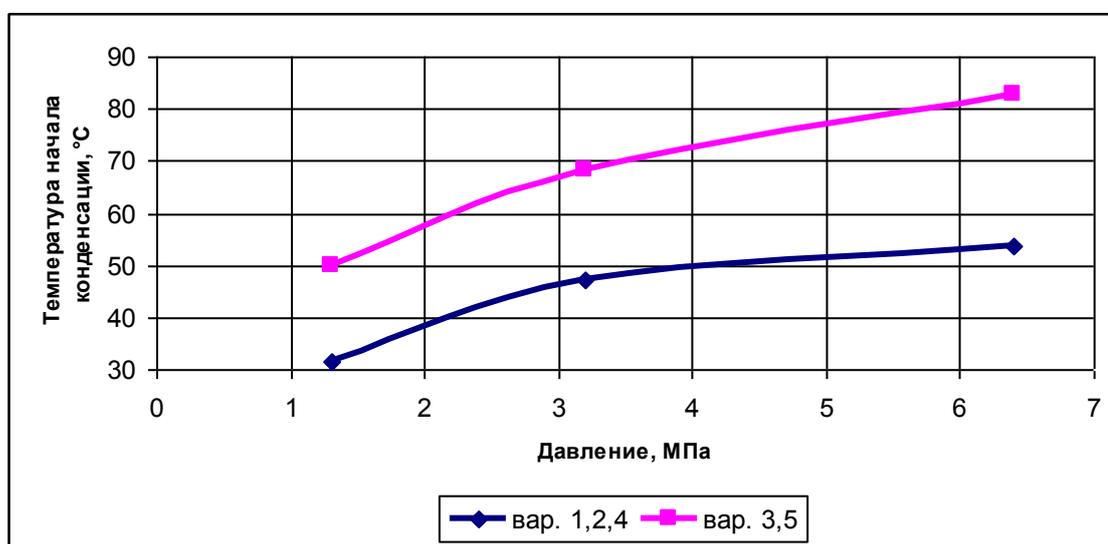


Рисунок 1.4 - Зависимости начала конденсации газовой смеси в зависимости от её давления

Современные и перспективные ГПА в целях защиты от сероводородной коррозии оборудуют сложными устройствами для подачи в систему уплотнения вала предварительно очищенного от сероводорода буферного газа, предотвращающего контакт потока сероводородсодержащего газа с деталями смазочно-уплотнительной системы. В конструкции турбокомпрессоров ВС-605, фирмы «Нуово-Пиньоне» (Италия), установленных на ДСК-1 ПО «Оренбурггаздобыча», помимо масляного уплотнителя применено уплотнение очищенным буферным газом под давлением 0,2 МПа.

Основной смазочно-уплотняющей жидкостью в центробежных ГПА является турбинное масло Тп-22с по ТУ 38.101821-83, содержащие антикоррозионную, антиокислительную (ионол), диэмульгирующую (дипроксамин 157) и антипенную (ПМС-200а) присадки. Уплотнительная система одного компрессора содержит 40 л масла. При компримировании сероводородсодержащих газов это масло не обеспечивает достаточно надежной защиты от коррозии, а уровень его эксплуатационных свойств существенно снижается при попадании в масло компонентов газа. Несмотря на применение в уплотнителях буферного газа в недегазированном масле концентрация сероводорода составляет 0.02% масс, а в масле после дегазации 0.005% масс. В последние годы проведены испытания турбинных масел с добавкой ингибитора сероводородной коррозии ИФХАНГАЗ-1.

В поршневых компрессорах типа 10ГКН завода «Двигатель Революции» предусмотрена, как правило, насосная и лубрикаторная системы смазки. Используется масло селективной очистки МС-20 по ГОСТ 21743-76, которое подаётся с расходом 10-30 л/сут. на замену масла, идущего для смазки цилиндров. При перекачивании сероводородсодержащий газ контактирует со смазочным маслом в цилиндрах компрессора при повышенных температуре и давлении. Защита от коррозии, осуществляемая путем впрыска (аэрозольное распыление) значительных количеств (до 50 л/час) 10-процентного раствора ингибитора коррозии в керосине в поток перекачиваемого газа, оказалась дорогостоящей и недостаточно эффективной. Кроме того, возможно попадание масла в картер маслосистемы, в результате прорыва уплотнения поршневого кольца. Скорость коррозии стали в масле МС-20, насыщенном сероводородом, достигает 0,6 мм/год и более. Так, в газоконпрессорах 10 ГКНА-1/31-64 на установке №194 ПО "Оренбурггаззавод" имел место повышенный коррозионный износ гильз и других деталей поршневой группы (свыше 3 мм за 1000 ч работы), вызванный наличием сероводорода. Здесь также положительные результаты по снижению сероводородной коррозии дало

введение в масло ингибитора ИФХАНГАЗ-1. Однако в промышленном масштабе полученные положительные результаты не реализованы.

В качестве картерного масла в компрессорах типа КМ-2 используется малозольное моторное масло на нефтяной основе с пакетом антиокислительных, антикоррозионных и моюще-диспергирующих присадок МГД-14М по ТУ 38.101930-87. Масло МГД-14М заменило применяемое ранее масло «Dagnis P-150» (Франция). Средний расход масла МГД-14М около 2 л/сут.

Для смазки вала и выносного подшипника применяются импортные масла «Turbel SAF-46» и «Orites-270 DS». Отечественными аналогами этих масел являются турбинное масло Т-30 по ГОСТ 7232-74, вырабатываемые из малосернистых безпарафинистых нефтей путем кислотной очистки с доочисткой землей, и турбинное масло Тп-30 по ГОСТ 9972-74, получаемое из парафинистых нефтей, с применением очистки селективным растворителем. Они содержат присадки, улучшающие антипенные, антикоррозионные и другие свойства масел. Среднегодовой расход этих масел составляет более 1500 л. Основной проблемой при применении вышеуказанных масел является быстрый выход из строя шатунных подшипников вследствие воздействия агрессивного газа.

Для транспортировки сжиженного природного газа при температуре - 40⁰С используются насосы модели ЗННН122 типа DAS 9450, в которых применяется масло МГД-14М (расход около 2500 кг/год). Образование гидратов на масляных фильтрах приводило к многократным нарушениям в работе механических уплотнителей. В настоящее время насосы эксплуатируются практически без фильтров. Несмотря на опыт, накопленный за годы эксплуатации Астраханского и Оренбургского месторождений природного газа, остаются нерешёнными многие проблемы эксплуатации и повышения сроков службы газоперекачивающего оборудования, за счет использования высокоэффективных смазочных материалов, отвечающих жестким требованиям эксплуатации.

1.3. Влияние содержания сероводорода на износостойкость оборудования

При компримировании, транспортировке и переработке сероводородсодержащего природного газа (в газе Оренбургского месторождения содержится до 4.4% водорода, в газе Астраханского – свыше 20% водорода и свыше 25% углекислого газа) возникает ряд проблем, некоторые из которых до настоящего времени не решены полностью

Основной проблемой является износ и быстрый выход из строя уплотнительных и маслосъемных колец поршневой группы, маслосъемных колец сальника штока крейцкопфа, выход из строя шатунных подшипников компрессора вследствие воздействия компонентов газа. В связи с образованием гидратов на масляных фильтрах отмечались многократные разрушения механических уплотнений и в настоящее время насосы эксплуатируются практически без фильтров.

На Оренбургском ГПЗ, и особенно часто на Астраханском ГПЗ, распространены разрушения вследствие инициируемого наводораживанием коррозионного растрескивания под напряжением. Такие разрушения характерны и отмечались не раз как для перекачивающего оборудования так и для трубопроводов с неочищенным газом, запорной арматуры, бурильных труб и другого оборудования.

Надежность ГПА во многом зависит от эффективности работы узла уплотнения нагнетателя, в котором в ряде отечественных и зарубежных конструкций предусмотрено использование в качестве герметизирующей среды уплотнительного масла и дополнительной подачи очищенного буферного газа.

Несмотря на большой расход очищенного газа (что само по себе является довольно дорогостоящим мероприятием), во многих случаях отмечаются прорывы водородсодержащего газа в маслосистемы компрессора; сероводород попадает в смазочно-уплотнительное масло также за счет диффузии. Как следствие масло выходит из строя, его необходимо заменять и регенерировать.

Одним из перспективных направлений, связанных с повышением надежности и износостойкости перекачивающего оборудования, является разработка, и создание многокомпонентной смазочной смеси, обладающей многофункциональными свойствами для работы в сероводородсодержащих средах.

Для предотвращения изменения свойств и состава масел в большинство вводятся специальные вещества и их композиции. В зависимости от состояния и растворимости в масле эти вещества получили разное название:

1. присадки – органические маслорастворимые продукты;
2. антифрикционные добавки – твердые нерастворимые, как правило неорганического происхождения, вещества.

По функциональному действию присадки делят на: антиокислительные, вязкостные, моюще-диспергирующие, антифрикционные, противоизносные, депрессорные, противопенные и др.

Концентрация присадок в маслах изменяется от долей до нескольких процентов, в композициях до 15%, исключение составляют вязкостные присадки, концентрация которых может достигать 30%.

От характера взаимодействия присадок друг с другом и с компонентами масла зависит восприимчивость (или приемистость) масел к присадкам и взаимное ослабление (антагонизм) или усиление (синергизм) функционального действия присадок при их совместном применении. На антагонизм или синергизм действия двух присадок влияют внешние факторы – температура, влажность и т.п. [69].

В России более 20% разведенных нефтегазовых месторождений содержит сероводород и углекислый газ. Компрессорное оборудование стоящие в технологических линиях очистки и повышения давления и переработки газа работает в условиях воздействия агрессивной среды состоящий из паров воды, сероводорода, различных фракций углеводородов, углекислого газа и других. Кроме этого из установок хемосорбционной очистки водными растворами амина от сероводорода и диоксида углеводорода в цилиндр компрессора могут

попасть малые количества МЭА или ДЭА, также содержащие отчищающие вещества [71].

АГКМ характеризуется аномально высоким содержанием коррозионно-активных компонентов: до 25% H_2S и до 20% CO_2 . [71].

Агрессивные составляющие перекачиваемого газа вызывают повышенную интенсивность изнашивания, в первую очередь поршневых колец и цилиндра компрессора. Собранные данные по эксплуатации компрессоров и изнашиванию и деталей, указывают на необходимость дальнейшего повышения их износостойкости.

Агрессивность газа определяется парциальным давлением сероводорода [9]:

$$P_{H_2S} = 10^{-3} \cdot p \cdot c,$$

где P_{H_2S} - парциальное давление сероводорода, МПа; p – общее давление газа в трубопроводе, МПа; c – содержание сероводорода в газе, % об.

Наиболее агрессивное воздействие сероводорода на уплотнительные кольца компрессора КМ-2 происходит во второй ступени, где давление изменяется от 3,1 МПа на всасывании до 6,7 МПа на нагнетании, при этом температура изменяется от 50°C до 103°C. Согласно с рекомендациями ВНИИГАЗа [10] по коррозионной активности эта среда относится к среде с низким содержанием сероводорода от 0,0003 до 0,01 МПа. Согласно результатам исследований [15] при данном парциальном давлении и отсутствии механических напряжений сталь имеет малое коррозионное повреждение.

По стандарту NACE MR 01-75 природный газ, содержащий сероводород при парциальном давлении более 0,35 КПа, считается сернистым, т. е. вызывает сероводородное растрескивание [388]. В процессе изнашивания трущихся пар при возникновении механических напряжений в поверхностном слое металла и возникновении повышенных температур в местах локального контакта возникает как сероводородное растрескивание, так и водородное растрескивание. Вследствие диффузии водорода в металл происходит разрыв

некогерентных границ «матрица-включение» с образованием микротрещин, давление водорода в которых достигает 300...400 МПа, что сопоставимо с пределом текучести малоуглеродистых конструкционных сталей [361].

Теория максимальных трехосных напряжений предусматривает возникновение объемно-напряженного состояния после приложения внешних усилий в зонах решетки металла около концентраторов напряжений. Водородное охрупчивание стали определяется диффузией водорода в районы максимального трехосного растяжения и влиянием его на прочностные характеристики металла. Снижение пластичности его объясняется также блокированием дислокаций водородом [366]. Воздействие сероводорода проявляется тем сильнее, чем выше прочностные характеристики металла – твердость, предел текучести и предел прочности [71].

1.4. Методы исследования изнашивания цилиндропоршневой группы компрессорного оборудования

Для разработки и правильного выбора мер борьбы с повышенным износом компрессоров необходимо знать фактические величины износа, скорость изнашивания и распределение износа по поверхности трения.

Известные методы измерения износа можно разделить на три группы. К первой группе относятся методы, требующие разборки компрессора (прямые методы) и ко второй - не требующие разборки компрессора (косвенные методы).

Методы измерения износа должны по возможности более полно отвечать следующим требованиям:

- 1) простота замеров;
- 2) низкая квалификация обслуживающего персонала;
- 3) малый период испытаний;
- 4) низкая стоимость приборов для оценки износа;
- 5) низкая стоимость установок для испытаний;

- 6) возможность замера износа без разбора установки;
- 7) возможность замера износа в нескольких местах одновременно;
- 8) оценка интегрального износа нескольких деталей;
- 9) простота эксплуатации установки при проведении замеров;
- 10) возможность разделения на этапы оценки износа;
- 11) контроль за состоянием трущихся пар в эксплуатационных условиях.

Рассмотрим современные способы измерения износа с точки зрения выполнения изложенных требований. Прямые методы измерения износа базируются на непосредственном измерении изменения геометрических размеров или массы изнашивающихся деталей.

Микрометраж - наиболее распространенный в практике метод определения износа деталей машин с помощью универсальных измерительных приборов и инструментов. Метод основан на измерении одних и тех же размеров детали до и после испытания. Микрометраж дает надежные результаты оценки износа деталей, если износ достаточно велик и деталь не деформируется в процессе работы. Практически достигаемая точность, как показывает Д.С. Ясь [331], не превышает 5 мкм. Обычно определение износа цилиндра с помощью микрометрического штихмаса, по данным Е.С. Курылева, Н.А. Герасимова [139], Н.М. Чупахина [315], дает точность до 10 мкм, такую же точность дает и штихмас с индикаторной головкой. Несколько большую точность обеспечивает кольцевой штихмас, предложенный Н.Ф. Кираковским [315]. Износ кольца определяется с помощью микрометра. Достоинство способа в его относительной простоте, недостаток в том, что необходима длительная работа сопряжения для накопления достаточного износа деталей при наперед заданной ошибке измерения. По данным М.М. Хрущева и Е.С. Берковича [292], при диаметре гильзы цилиндра 100 мм разность температур в один градус Кельвина между температурой инструмента и цилиндра дает погрешность измерения 1 мкм. Поэтому микрометраж применим тогда, когда детали имеют величины износа порядка 10 мкм и более, возникающие после длительной

работы в течение сотен часов. Кроме того, для проведения измерений необходима разборка шатунно-поршневой группы.

Взвешивание - обычно применяется как дополнение к микрометражу. Этим методом определяют износ мелких деталей: поршневых колец, пальцев, вкладышей и др. ГОСТ 491-55 предусматривает взвешивание деталей на технических весах с точностью до 1 мг. Метод, дающий интегральную оценку износа детали по изменению веса до и после изнашивания, использовали в работах А.М. Александров, Ю.П. Королевский [5], В.А. Сомов [255], К.И. Страхович и др. [258]. При 50-часовых испытаниях убыль веса поршневого кольца оценивается на весах с точностью до 1-2 мг.

К прямым методам относится метод определения износа *по измерению зазора в замке поршневого кольца*. Достоинство - простота, недостаток - длительность работы сопряжения для выработки регистрируемой величины износа. По данным С.М. Кюрегяна [142], метод позволяет замерить суммарный износ кольца и гильзы цилиндра.

Основа метода *искусственных баз* заключается в нанесении на поверхность детали, износ которой подлежит определению, небольших углублений заранее известной формы. Геометрическая форма углублений должна обладать осью, нормальной к поверхности трения, вдоль которой отсчитывается местный линейный износ.

Метод разработан М.М. Хрущовым и Е.С. Берковичем [292] и в зависимости от технологии нанесения углублений метод разделяется на метод отпечатков, лунок, рисок. Разность глубин каждой лунки до и после испытания на изнашивание характеризует величину линейного износа. Метод позволяет оценивать с высокой точностью ($\pm 1-2$ мкм) износ одной конкретной детали в разных местах ее поверхности.

Метод искусственных баз и эволюция в разработке приборов для них описана в работах А.М. Александрова и Ю.П. Королевского [5], И.Н. Величкина [63], Б.К. Соколова и др. [157], Б.А. Сомова [255], К.И. Страховича [258]. К недостаткам метода следует отнести отклонения формы углублений от

истинной формы, большую трудоемкость нанесения искусственных баз, длительность испытаний измеряется сотнями и тысячами часов, необходимость разборки компрессоров.

Для оценки износа деталей компрессора иногда применяют профилографирование поверхностей [292]. При этом существуют два способа. Для определения величины мягкого износа, то есть износа, происходящего в пределах высоты начальных микронеровностей поверхности, в разные моменты испытания снимаются профилограммы с одного и того же микроучастка поверхности. Для определения величины износа большего, чем высота неровностей, измерения от выбранной постоянной базы проводятся по двум профилограммам. У этого метода выше точность измерений по сравнению с микрометражом, но метод весьма сложен и применение его ограничивается исследованием характера износа поверхностей мелких деталей: поршневых пальцев, поршневых колец, клапанов и т.д.

Методы оценки износа, относящиеся к первой группе и получившие распространение в исследовательской практике, имеют ряд недостатков, основными из которых являются следующие:

1. При проведении замеров необходима периодическая разборка и сборка узлов, что влечет за собой повторную приработку деталей.
2. На точность результатов измерения износа оказывают влияние степень очистки измеряемых деталей от смазки, загрязнений и т.д.
3. Большая трудоемкость.
4. Методы первой группы не позволяют изучать динамику изнашивания деталей машин в процессе их работы. Кроме того они отличаются сравнительно низкой чувствительностью, что приводит к необходимости проводить длительные испытания.
5. Применение этих методов в эксплуатационной практике для прогнозирования изнашивания ЦПГ компрессоров затруднительно.

Косвенные методы применяют при изучении износа деталей, работающих в процессе непрерывной циркуляции смазки. Некоторые методы за последние годы получили значительное развитие и применяются в многочисленных исследованиях, что говорит об их возможностях и достоинствах.

Основными преимуществами методов второй группы являются следующие:

1. Высокая чувствительность.
2. Отсутствие необходимости в остановках и разборке узлов для проведения измерений, что позволяет наблюдать за динамикой изнашивания деталей.
3. Проведение испытаний возможно в условиях эксплуатации компрессоров.

Для определения износа трущихся пар *по расходу рабочей среды* используются законы движения газов и жидкостей через щели [102]. Величину износа трущихся пар определяют также по изменению давления рабочей среды в заданном объеме за определенный промежуток времени, по перепаду давления, по расходу. Обширные исследования с применением этого метода провел Ф.Я. Загавура [138]. Достоинство метода заключается в возможности замера без разборки установки, в малой стоимости приборов для оценки износа. Недостаток - невозможность локального определения износа.

В производственных условиях износ в режиме обкатки определяют по *показателям механических потерь*. В.С. Кузнецов [138], В.С. Порохов [216] для этого определяют такие следующие характеристики: коэффициент трения, время разгона машин до номинального числа оборотов и потребляемую мощность электродвигателя. Достоинством метода является простота, недостаток - низкая точность измерений.

Одним из новых методов определения износа является акустический метод. Идея метода состоит в том, что, анализируя уровень шума и его спектр, можно дать заключение о состоянии ЦПГ компрессора [142]. В настоящее

время этот метод развивается. Его достоинство - возможность контроля за состоянием сопряжений в рабочих условиях.

В сороковых годах, благодаря работам Б.В. Воинова [64], получил распространение метод построения линии износа по содержанию масла вместе с продуктами износа, содержащими железо, величина которого затем определяется калориметрическим или полярографическим методом. Сущность калориметрического метода, разработанного М.С. Боровой, Е.И. Гойес, И.П. Заевой [29], заключается в следующем: золу, полученную после выпаривания и озоления навески масла, растворяют соляной кислотой и в полученный раствор добавляют реактивы, образующие с железом соединения. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа в масле. Количественное определение содержания железа производится путем сравнения окраски полученного раствора с эталонным визуальным или на фотокалориметре.

Длительность выполнения анализа составляет от 3 до 6 часов, чувствительность метода - 10^{-6} %, при определении концентрации железа в масле воспроизводимость около 5%.

Основными недостатками калориметрического метода являются значительные затраты времени на выполнение анализов и практическое отсутствие возможности определять концентрацию других химических элементов, кроме железа. Кроме того, возможно искажение результатов из-за наличия мешающих химических реакций, влияющих на окраску раствора при ее визуальном определении.

Полярографический метод анализа является одним из электрохимических методов, он описан Ю.С. Ляликовым [153] и основан на измерении силы тока, возникающего при окислении или восстановлении определяемых веществ на поверхности рабочего электрода. Отобранную пробу масла после сжигания и прокаливании обрабатывают соляной кислотой. Раствор помещают в электролизер с катодом из капаящей ртути и анодом с большой поверхностью из ртути. При пропускании через электролизер постоянного тока, повышающегося напряжения, начинается процесс поляризации растворенных

соединений. В основе количественного анализа лежит явление, связанное с резким возрастанием силы тока при определенной концентрации данного химического элемента. Проведение анализа не требует больших затрат времени, но сам полярограф довольно сложный прибор, требующий трудоемкой наладки. Приготовление раствора определяемых элементов занимает в зависимости от выбранной методики 5-10 часов. Для нормальной работы полярографа требуется высокая чистота каломеля, ртути и эталонных солей, что связано с многочисленными дополнительными операциями и является серьезным недостатком этого метода. При соблюдении вышеперечисленных условий выполнения анализа, как показали А.В. Брусянец и С.Г. Колтыпин [57], можно добиться чувствительности - 10^{-5} - 10^{-6} %. Считается допустимым, если расхождения между параллельными определениями составляют не более 10 %. Метод позволяет оценить только суммарный износ всех стальных и чугунных деталей.

В последнее время за рубежом в результате работ E.T. Varwell, B.J. Roylance, A.L. Prill [339], получил распространение *метод феррографии* [339], применяемый для диагностики системы смазки. Метод основан на распределении частиц металла по размерам при пропускании раствора масла между полосами магнита. После анализа помимо распределения определяют общую массу продуктов износа. Метод довольно объективно оценивает износ деталей машин, но требует специального сложного оборудования, в основном, зарубежного производства. Недостатки метода те же, что и у химических методов.

При исследовании износа деталей машин в настоящее время широко применяется *метод радиоактивных изотопов*. Согласно работам А.А. Емелина, Ю.С. Заславского, В.К. Соснина [159], Р.А. Срапеньянца [110], Н.И. Ниеневича [180], Д.Г. Точильникова [270,271,272] практическое применение получили следующие разновидности метода:

- 1) радиоактивных индикаторов;
- 2) дифференциальный метод;

3) активационного анализа.

Метод радиоактивных индикаторов основан на активации деталей одним из следующих способов: введением радиоактивного изотопа в металл при плавке, нанесением радиоактивного электрического покрытия, применением радиоактивных вставок, «свидетелей», облучением в атомном реакторе. В процессе износа детали радиоактивные частицы попадают в смазочное масло, увеличивая его радиоактивность, которая измеряется специальной аппаратурой. По возрастанию содержания радиоактивных продуктов износа в масле судят об износе.

В работах О.Е. Калиновского [113], А.И. Нисневича [180], Д.Г. Точильникова [272] отмечается, что метод радиоактивных индикаторов обладает высокой чувствительностью и точностью, а также позволяет следить за динамикой изнашивания активированных деталей непосредственно в процессе работы машины без ее остановки и разборки.

Несмотря на известные преимущества, применение метода радиоактивных индикаторов на практике ограничивается сложностью подготовки машины перед испытанием, большой трудоемкостью эксперимента и необходимостью защиты обслуживающего персонала от ионизирующих излучений.

Стремление снизить дозу облучения при проведении испытания послужило причиной создания В.Я. Моисеевым, В.И. Постниковым, Д.Г. Точильниковым [110] дифференциального метода радиоактивных изотопов.

Суть дифференциального метода заключается в нанесении на поверхность детали радиоактивных пятен определенной глубины и диаметра при местном облучении тонким пучком быстрых частиц на циклотроне или другом ускорителе. При этом абсолютная активность каждого пятна, как отмечает В.И. Постников [218], обычно небольшая (10-100 мкКи), что исключает применение биологической защиты [265].

Метод применения для контроля за износом ЦПГ двигателей внутреннего сгорания колец и других деталей. Чувствительность метода 1-2 мкм. Однако

недостаточная активность продуктов износа ограничивает возможности измерения процесса изнашивания. Кроме того, измерения, связанные с необходимостью остановки машины, так как при подсчете активности подвижной детали, последняя должна быть зафиксирована в определенном положении относительно детектора.

Метод нейтронной активации применялся U.P. Colombo, G. Sironi, G.V. Fasobo [43], А.И. Нисневичем [180] и заключается в отборе пробы масла из картера компрессора с последующим облучением ее в реакторе мощным потоком нейтронов, после чего продукты износа становятся радиоактивными. Исследуя наведенную радиоактивность продуктов износа, судят об их атомарном составе и концентрации. Метод имеет то преимущество, что в процессе подготовки и испытаний машин исключается работа с радиоактивными веществами, но активация продуктов износа в реакторе и измерение ее величины представляет сложную задачу.

В практике современных исследований износа машин и механизмов в настоящее время, наряду с вышеперечисленными, применяются методы спектрального анализа масел.

Основа *спектрального анализа* по Х.И. Зильберштейну [103] заключается в определении химического состава вещества по спектру излучения паров анализируемого вещества в электрических и других источниках света. При этом парам вещества сообщается дополнительная энергия, за счет которой возникает световое излучение атомов, молекул и ионов, входящих в состав паров анализируемого вещества. Эта энергия называется энергией возбуждения. Спектры излучения наблюдают на спектральных оптических приборах, сжигая исследуемые пробы при высоких температурах в таких источниках энергии, как газовое пламя, электрическая дуга, высоковольтная искра. Каждый элемент обладает определенным спектром излучения с характерными линиями определенной длины волны. Установление этих линий в спектре проб позволяет определять их качественный состав. Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов в пробе с

интенсивностью тех же линий в спектре эталонов с известной концентрацией определяемых элементов, производят количественный анализ состава проб.

Одной из областей применения метода спектрального анализа является оценка величины износа и технического состояния ДВС, области наиболее близкой по конструктивным элементам к компрессорам. Над совершенствованием методик этого метода, заключающихся в определении в работающем масле содержания продукта износа деталей двигателя, работали: С.К. Кюрегян [143], В.Е. Канарчук [114], Willians O.G. [454], А.И. Соколов и Н.Т. Тищенко [252], В.В. Чанкин [250] и другие. Метод отличается высокой чувствительностью и превосходит подобные химические методы [114], он позволяет определять в масле наличие всех металлов, применяемых в машиностроении. Зная характерные легирующие элементы ЦПГ и определив их содержание в работавшем масле, можно судить об износостойкости отдельных деталей и трущихся пар. Например, по содержанию в масле алюминия можно судить об износе алюминиевых поршней, по содержанию меди - пары палец- шатун, по содержанию олова - пары коленчатый вал - вкладыш.

Метод относится к одному из современных методов анализа, его достоинство - в малом времени экспозиции экспериментов. При этом способе нет необходимости в разборе двигателя. Метод может быть использован для периодического определения времени профилактических мер. Совокупность достоинств и недостатков описанных методов иллюстрирует таблица 1.3, в которой отмечено наличие положительного эффекта согласно порядка следования требований, изложенных выше. Таким образом, из приведенного литературного образа можно заключить, что наиболее приемлемым для исследования ЦПГ будет метод, позволяющий проследить динамику изнашивания, а также получить информацию об износе без сложной подготовки и разбивки. Этими важными качествами обладает метод спектрального анализа масла как средства определения концентрации продукта износа. Спектральный анализ смазочных масел и других нефтепродуктов

основан на общих принципах спектроскопии. Однако, ряд особенностей этих продуктов (горючесть, летучесть и др.), как указывает Н.Т. Тищенко [252], ставит исследователей перед необходимостью разрабатывать специальные методики спектрального анализа. В связи с этим развивается новое направление спектрального анализа, анализ нефтепродуктов на содержание минеральных примесей, продуктов износа и загрязнения.

Метод атомно-абсорбционного анализа (ААА) [250] основан на резонансном поглощении света свободными атомами, возникающем при пропускании луча света через слой атомного пара исследуемого вещества.

При вводе исследуемого образца в виде раствора в пламя происходит тепловое разложение металлических элементов и превращение в атомный пар. При облучении пара световым лучом атомный пар в базовом состоянии поглощает только спектр с длиной волны, присущей для данного элемента металла, и он переходит в возбужденное состояние. Количество поглощаемого спектра пропорционально количеству атомов в базовом состоянии или концентрации металлического элемента. Исходя из этого, концентрация может быть определена измерением количества поглощенного спектра.

Метод относится к одному из современных методов анализа.

Совокупность достоинств и недостатков описанного метода указана в табл. 1.3.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [234], основан на воздействии рентгеновского излучения на анализируемый образец. В результате этого взаимодействия образец излучает вторичное рентгеновское излучение, которое в отдельных компонентах является характерным для химического состава образца. С помощью спектрометра фиксируется интенсивность излучения и определяется концентрация компонента, т.е. проводится качественный и количественный химический элементный анализ. Наряду с ранее перечисленными положительными качествами спектрального и атомно-абсорбционного анализов РФА обладает высокими точностью (0,1-0,5%) и скоростью (1 мин.) проведения анализа. Данный метод не требует разрушения

образцов, т.е. изучаемый материал остается пригодным для повторных определений.

Таблица 1.3

Оценка методов измерения износа

Классификация Методов	Технико-экономическая характеристика										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Микрометраж	+	+		+			+				
2. Взвешивание	+	+						+			
3. Измерение зазора в сопряжении	+	+		+			+				
4. Метод искусственных баз			+	+			+				
5. Профилографирование			+				+				
6. По расходу рабочей среды				+		+		+			
7. По показателям механических потерь	+			+		+		+			
8. Акустический метод						+	+	+			
9. Химические методы	+	+		+		+			+	+	+
10. Феррографии	+	+				+		+		+	+
11. Метод радиоактивных изотопов			+			+	+				
12. Метод спектрального анализа	+	+	+		+	+	+	+	+	+	
13. Метод атомноабсорбционного анализа	+		+			+	+	+	+	+	
14. Рентгенофлуоресцентный анализ	+		+			+	+	+		+	

Выводы

1. На газоперерабатывающих заводах в настоящее время применяется разнообразное компрессорное и насосное оборудование, как отечественное, так и импортное. Поддержание его работоспособности – достаточно сложная задача, сопряженная с поставкой большого количества различных запчастей и значительных материальных вложений.
2. Для уменьшения стоимости запасных деталей, затрат на производство ремонтно-восстановительных работ необходим переход на отечественное оборудование и смазывающие масла отечественного производства.
3. Установлено, что воздействие сероводорода и других примесей увеличивает интенсивность изнашивания трущихся пар ЦПГ.
4. Необходимо углубленное изучение изнашивания ЦПГ компрессоров, для чего необходимо создание нового испытательного оборудования и методик для исследования коррозионно-механического процесса изнашивания.
5. Установлено, что причиной аварий являются гидроудары из-за попадания конденсата паров воды и углеводородов при снижении температуры потока во всасывающем трубопроводе первой ступени компрессора.
6. Снижение температуры газа во всасывающем трубопроводе компрессора первой и второй ступени приводит к конденсации паров воды и отдельных компонентов газовой смеси на внутренней поверхности труб. Необходимо ввести ограничение по нижнему пределу температуры газа на всасывании первой и второй ступени и в случае необходимости подогрев потока газа на 3-5⁰С после сепараторов.
7. Для решения проблемы уменьшения сероводородной коррозии газоперекачивающего оборудования необходимы исследования новых присадок, позволяющих повысить износостойкость трущихся деталей до оптимальных технико-экономических показателей.
8. Экономические потери от ремонта и замены газоперекачивающего оборудования весьма значительны и составили только за последние три года эксплуатации АГПЗ более 14 млрд. руб.

Глава 2. Разработка и изготовление оборудования для испытания на изнашивание и методика экспериментов

Для изучения влияния трибологических факторов на коррозионно-механическое изнашивание трущихся пар, работающих в различных газовых, температурных условиях при наличии разных смазочных сред, противоизносных присадок, ингибиторов коррозии, был создан комплект оборудования, включающий следующие установки и машины трения: машина трения МП-1, машина трения ПМ-1, установка для испытания на износ в специальных углеводородных средах, установка УТ-1, трибометры разного назначения.

2.1. Машина трения пальчикового типа

При компремировании и транспортировке сероводородсодержащего природного газа происходит быстрый выход из строя деталей цилиндропоршневой группы компрессора. Надежность газоперекачивающих агрегатов во многом зависит от эффективности работы узла уплотнения нагнетателя, где в качестве герметизирующей среды используют уплотнительное масло. Одним из перспективных направлений, связанных с повышением надежности и износостойкости перекачивающего оборудования, является разработка и создание многокомпонентной смазочной смеси для работы в сероводородной среде. Поэтому объектом исследования стали присадки в смазочные масла, их воздействие на процессы трения и

изнашивания в сероводородной среде. Для изучения процесса изнашивания в коррозионных средах и оценки эффективности присадок в смазочные масла использовалась герметичная машина трения МП-1 (рис. 2.1) [49]. При испытании на машине трения МП-1 использовались трущиеся образцы пальчикового типа.

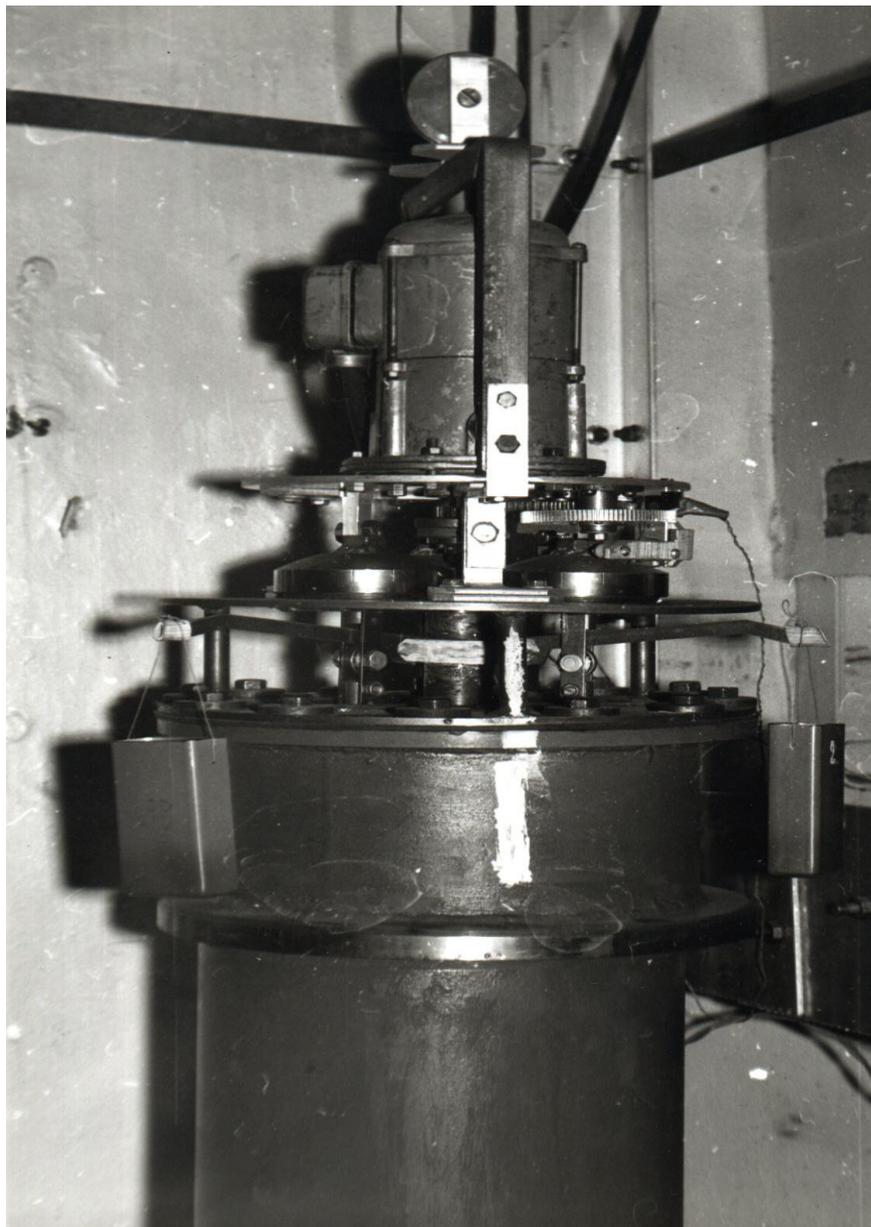


Рисунок 2.1. - Общий вид машины трения МП -1

Изнашивающиеся образцы помещены в герметизированную камеру, в которой можно создавать заданную газовую среду. В машине осуществляется

подача и отбор заданной смазочной среды. Неподвижные образцы вырезались из запасных колец компрессора, подвижные – из стали 45. Относительная скорость образцов: 2.07 и 3.06 м/с. В неподвижные образцы запрессованы вставки из химически чистого олова, играющие роль «индикаторов». Герметичная машина трения МП-1 (рис. 2.2) - машина торцового трения с использованием многокомпонентной среды представляет собой установку на изнашивание пар торцового типа. Нагрузка на неподвижный образец осуществляется с помощью нагружающего устройства 5, состоящего из неподвижного рычага 4 и груза 8. Платформа 3, с закреплённым на ней кольцевым образцом вращается от электродвигателя, помещённого в верхней части машины. Изнашивающиеся образцы 2 помещены в герметичную камеру 7 для обеспечения возможности создавать заданную газовую среду. В машине осуществляется подача и отбор заданной смазочной среды.

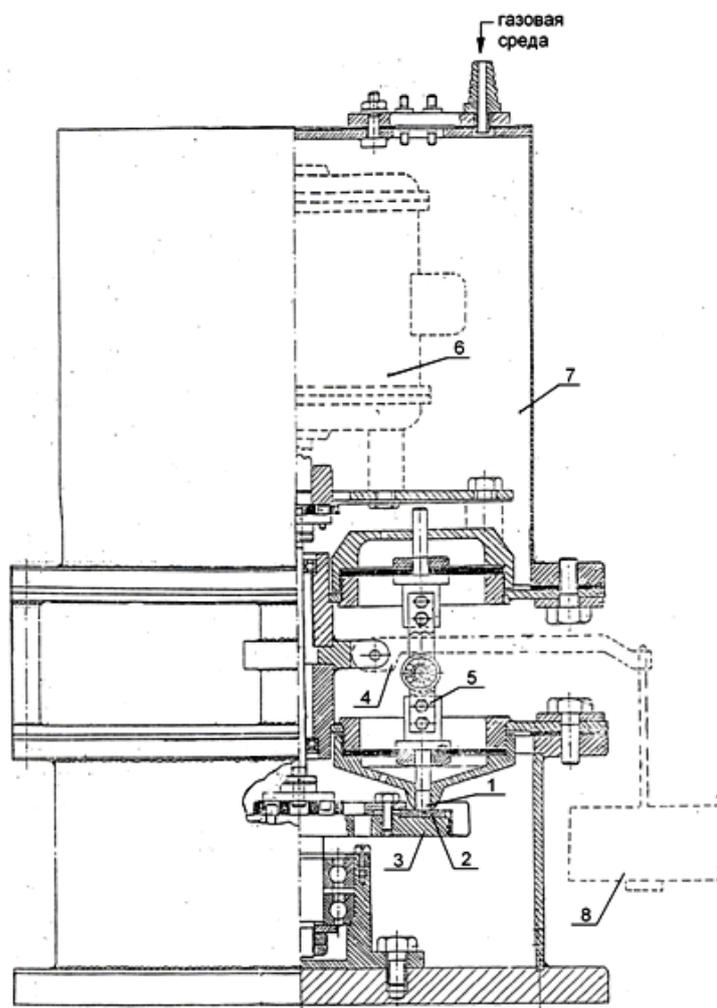


Рисунок. 2.2 - Схема машины трения МП-1

При испытании на машине трения МП-1 использовался узел трения (рис. 2.3), состоящий из неподвижных образцов цилиндрического типа 1 диаметром 8 мм и длиной 16 мм и подвижного образца 2 диаметром 126 мм. Площадь трения - $5,02 \times 10^{-5} \text{ м}^2$; шероховатость $0,20 \div 0,25 \text{ мкм}$; коэффициент перекрытия - 0,0667. Относительная скорость варьировалась в пределах 2-3,5 м/с. Температура в зоне трения - 50°C , газовая среда - воздух, сероводород (H_2S). Время испытаний - 6 часов.

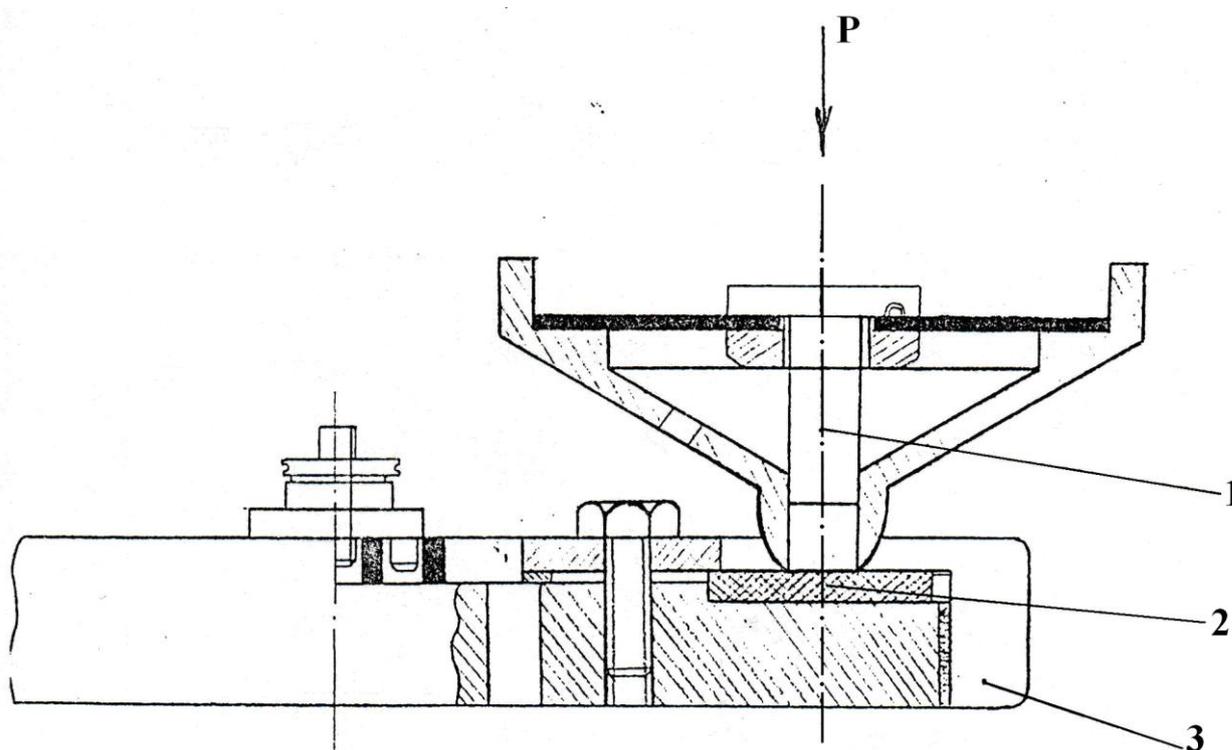


Рисунок 2.3 - Узел трения машины МП-1:

1 – неподвижный образец, 2 – подвижный образец, 3 – маслосборник

Обработка поверхности образцов была следующей:

1. плоское шлифование торцом абразивного круга;
2. дополнительное шлифование для создания сглаженного рельефа тонкой наждачной шкуркой.

Средняя высота неровностей (среднее арифметическое отклонение поршня) R_a измерялась на профилографе-профилометре модели 201.

Основные достоинства машины трения МП-1:

1. возможность замера износа доступными способами (одним или несколькими параллельно): весовыми, индикаторными, профилографированием, методом отпечатков, спектрального анализа и т.д.;
2. малые размеры трущихся тел;
3. возможность менять нагрузку и относительную скорость движения образцов;
4. возможность регулировать подачу смазки;
5. возможность менять состав газовой среды в зоне трения и ее давление (герметизация);
6. возможность непрерывного контроля изнашивания;
7. возможность непрерывного контроля в зоне трения температуры образцов, подающейся смазки, силы трения (момент силы трения).

2.2. Машина трения для испытания материала трущихся пар при переменных нагрузках

В цилиндре компрессора попадающая смесь интенсивно перемешивается, поэтому ее химический состав можно считать достаточно однородным. Как показывает исследование, поршневое кольцо и гильза цилиндра участвуют в процессе коррозионно–механического изнашивания [49,203]. Для уточнения параметров процесса коррозионно–механического изнашивания, кроме машины трения МП – 1, была создана и запатентована машина трения ПМ – 1.

Машина трения ПМ – 1 предназначена для сравнительных испытаний в различных газовых средах при использовании разнообразных масел и композиций присадок к ним [189]. Конструкции машины и разработанная на базе атомно–абсорбционного анализа методика позволила проводить ускоренные износные испытания [207].

Установка ПМ – 1 для испытаний на износ образцов по схеме «образец – колодка» - машина трения, содержащая пару трения, состоит из

электродвигателя 1 (рис. 2.4), на валу которого закреплен образец 2 в форме диска, имеющего эксцентриситет относительно оси вращения, находящийся во фрикционном контакте с колодкой 3, передающей усилие на колодку и нагружаемой толкателем 4 через нагрузочный шарик 5. Колодка закрепляется симметрично расположенными пружинами 6. Нагрузка создается при помощи нагружающего устройства электромагнитного типа 7, электрический сигнал для которого создается в устройстве формирования электрического сигнала 8. Вся установка смонтирована на раме 9, укрепленной в герметичном корпусе 10, закрепленном на основании.

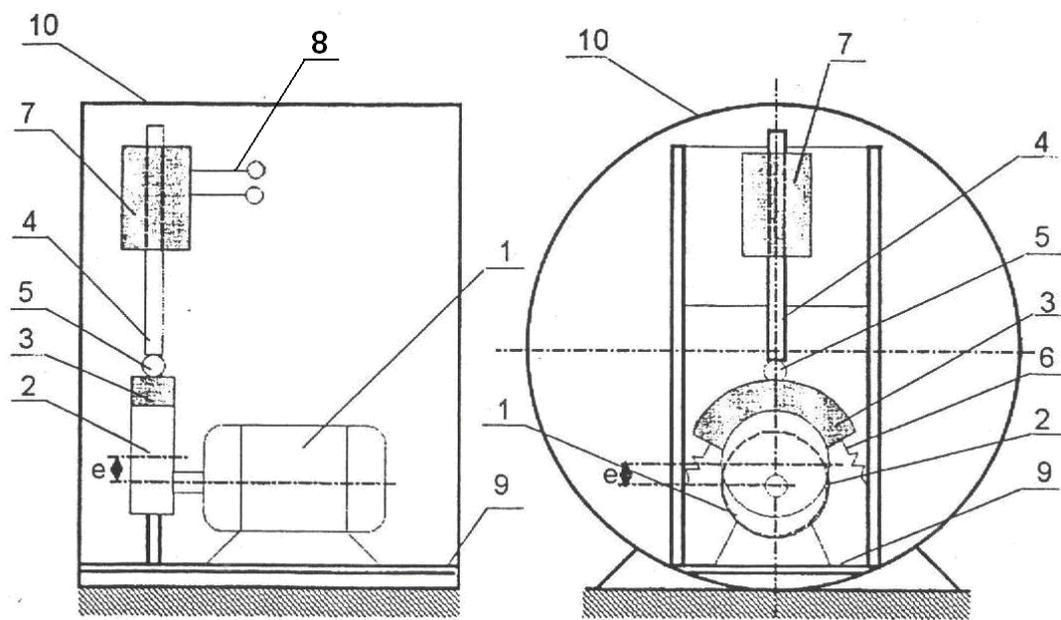


Рисунок 2.4 - Машина трения ПМ -1

Установка работает следующим образом. Испытательный образец, выполненный в виде дискового эксцентрика укреплен на ведущем валу и вращается с заданной угловой скоростью. Колодка поддерживается симметрично расположенными пружинами, предотвращающими ее перекося и заклинивание. При этом она имеет возможность поворачиваться в той же плоскости, что и образец таким образом, что нормаль к поверхности колодки всегда совпадает с нормалью к поверхности подвижного образца, обеспечивая плотное прилегание поверхностей трения (образца и колодки).

Во время работы (вращения ведущего вала) нагрузка на поверхность трения образца меняется во времени, меняется также линейная скорость в точках контакта в зависимости от угла поворота образца, при этом вращающийся диск и колодка смонтированы в герметичном корпусе.

Нагрузка задается при помощи нагружающего устройства, имеющего электромагнитный привод для регулировки давления в соответствии с параметрами цикла. Электрический сигнал с заданными характеристиками нагружения формируется в устройстве формирования электрического сигнала.

Впервые получена возможность моделировать условия изнашивания поршневых колец в зависимости от снятых предварительно индикаторных диаграмм давления внутри цилиндра компрессора. При этом достигается повышение точности определения функциональной зависимости интенсивности изнашивания трущихся поверхностей от величины нормального давления и её временной характеристики в условиях как обычных, так и агрессивных сред. Машина трения ПМ-1 позволяет определять коэффициент трения между образцами, а также динамику их изнашивания в зависимости от величины и формы цикла сил нормально давления между образцами.

2.3. Установка для испытания на износ в специальных углеводородных средах

Для изучения износостойкости материала ЦПГ компрессора была создана установка, моделирующая условия трения и износа в среде дифтордихлорметана, имеющие место между деталями цилиндропоршневой группы компрессора. Эта установка, собранная на базе компрессора ФВ-10, представляет собой машину трения возвратно-поступательного действия и стенд с измерительной аппаратурой (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 - Установка для испытания на износ:
1 – машина трения; 2 – стенд с измерительной аппаратурой

Установка позволяет проводить испытания в различных газовых средах при удельном давлении газовой среды во внутренней полости машины до 1,5 МПа. В машине могут осуществляться следующие режимы трения: полусухой, граничный, полужидкостный. Для осуществления этих режимов трения к трущимся поверхностям подается смазывающая жидкость в виде частого холодильного масла или маслохладоновой смеси. Особенностью установки является измерение износа путем определения концентрации продуктов износа в масле.

На схеме установки (рис. 2.6) на картер 1 поршневого компрессора ФВ-10 установлена плита, на которой крепится кожух 4 машины трения, герметично закрываемый сверху люком. Внутри кожуха на упругой балочке 9 подвешена обечайка 8, в которую вставлена цилиндрическая втулка 6, выполняющая роль неподвижного образца. Упругая балочка крепится на неподвижной опоре при помощи узла 11, обладающего двумя степенями свободы, что позволяет ей свободно поворачиваться как в плоскости чертежа, так и в перпендикулярной к нему плоскости. Внутри

цилиндрической втулки возвратно-поступательно движутся четыре соединенных попарно самоустанавливающихся образца 4 (рис. 2.7), прижимаемых пружиной к стенке цилиндрической втулки. Крепление подвижных образцов осуществляется при помощи оправки 6 и съемной пластинки 5. Образцы, вырезанные из поршневого кольца, вставляются в пазы пластинки 5 и принимаются к оправке 6 пластинкой 5 при помощи специальных винтов, не показанных на рисунке 5. Сочленение оправки 6 с втулкой 7 происходит по сфере аналогично [71].

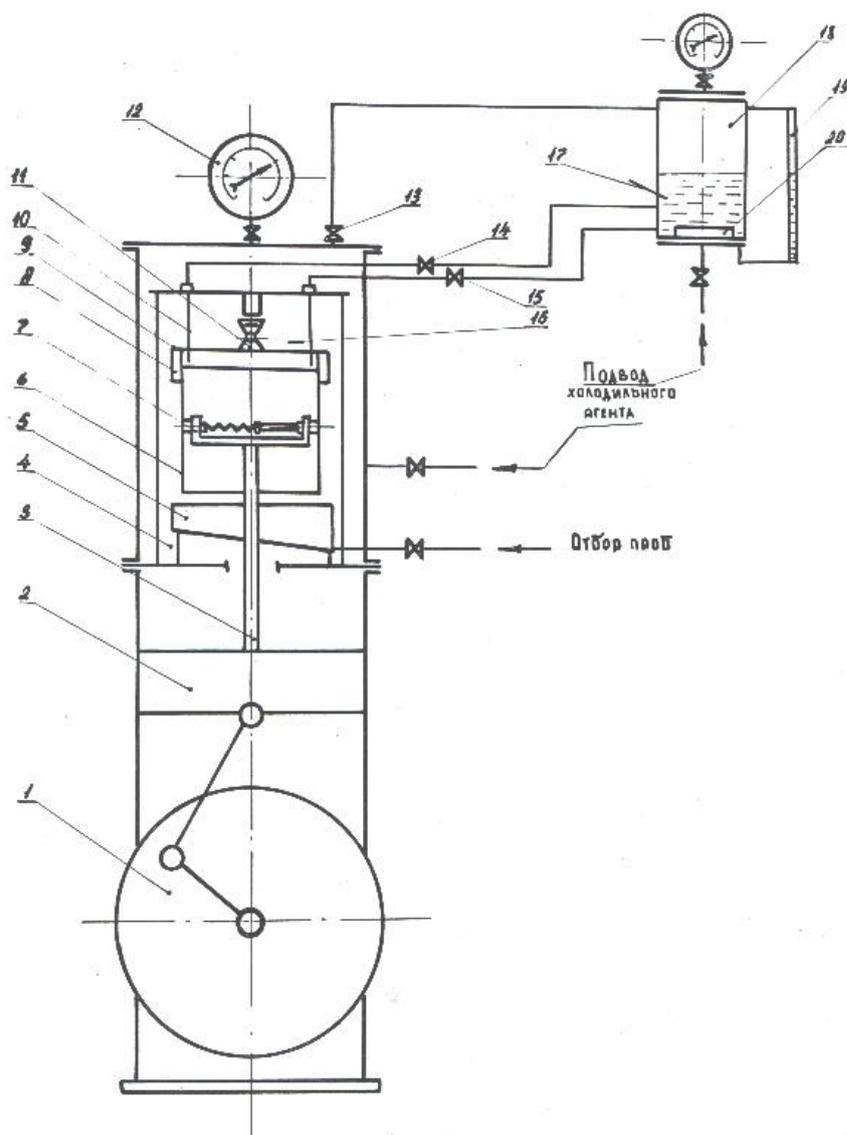


Рисунок 2.6 - Схема машины трения

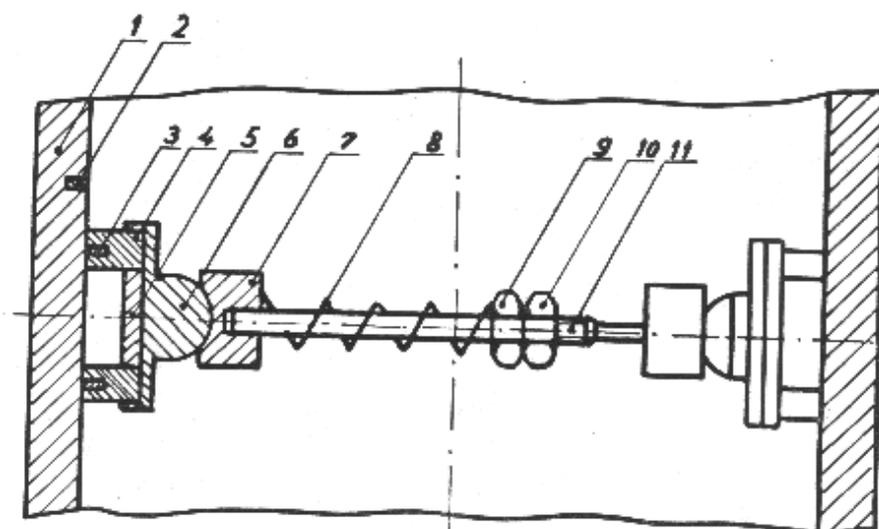


Рисунок 2.7 - Узел трения

Нагрузка на образцы осуществляется предварительно протарированной пружиной 8, одетой на валик 11. Пружина тарируется два раза, до и после испытаний. Сжатие пружины осуществляется гайкой 9 и контргайкой 10. Валик 11 посредством скобы 7 (рис. 2.6) крепится на штоке 3, который, в свою очередь, закреплен на поршне компрессора 2. Поршень компрессора в данном случае играет роль крейцкопфа.

Масло, исполняющее роль смазки между трущимися образцами, подается к поверхностям трения из масляного бачка 18 через направляющие иглы 10 и стекает в маслосборник 5, откуда отбирается на анализ. Масляный бачок 18 имеет барбатер 20 для насыщения масла парами холодильного агента. Температура масла в бачке измеряется термометром, вставленным в термогильзу 17. Температура внутри масляного бачка 18 поддерживается по возможности близкой к температуре внутри кожуха машины 4 и не отличается от нее более, чем на 10 К. Подогрев масляного бачка осуществляется грелкой мощностью 600 Вт, подключенной к автотрансформатору. Подача масла может осуществляться как за счет разности давлений в кожухе машины и масляном бачке, для чего на уравнильной линии предусмотрен запорный вентиль 13, так и за счет разностей уровней масла в масляном бачке и кожухе. Расход масла регулируется вентилями 14 и 15 и определяется как по уровнемеру 19, так и

подсчетами числа капель в минуту, для чего в кожухе предусмотрена смотровые окна.

Работа установки предусмотрена по циклу газового кольца, для чего кожух машины соединен с одним цилиндром компрессора ФВ-10 на всасывании байпасной линии. Байпасная линия имеет вентиль для регулирования количества всасываемого газа. Сжатый и нагретый газ подается внутрь машины, осуществляя, таким образом, замкнутое газовое кольцо.

2.4. Установка для определения изнашивания

Согласно генеральной схемы развития ООО «Астраханьгазпром» на период до 2010 года предусматривается дальнейшее совершенствование газотранспортной системы с учетом прогнозного объема транспортировки газа в 2010 году 5,5 млрд. м³. Мощность газового комплекса устанавливается в объеме 12,0 млрд. м³/год согласно проекту разработки газоконденсатного месторождения на период 2010 - 2019 гг.

Программой развития предусмотрены работы по следующим направлениям:

1. Замещение импортного оборудования - создание отечественного оборудования взамен импортного (запорная, регулирующая, предохранительная арматура, сосуды и аппараты, работающие под давлением, насосно-компрессорное оборудование);

2. Повышение надежности оборудования - создание новых ремонтных технологий и защитных покрытий.

Для испытания смазочных сред и материалов пар трения используется установка трения УТ-1, которая состоит из машины трения ПШ-1 [189], испытательной камеры, генератора агрессивных газов и вспомогательного технологического оборудования (рис. 2.8, 2.9).

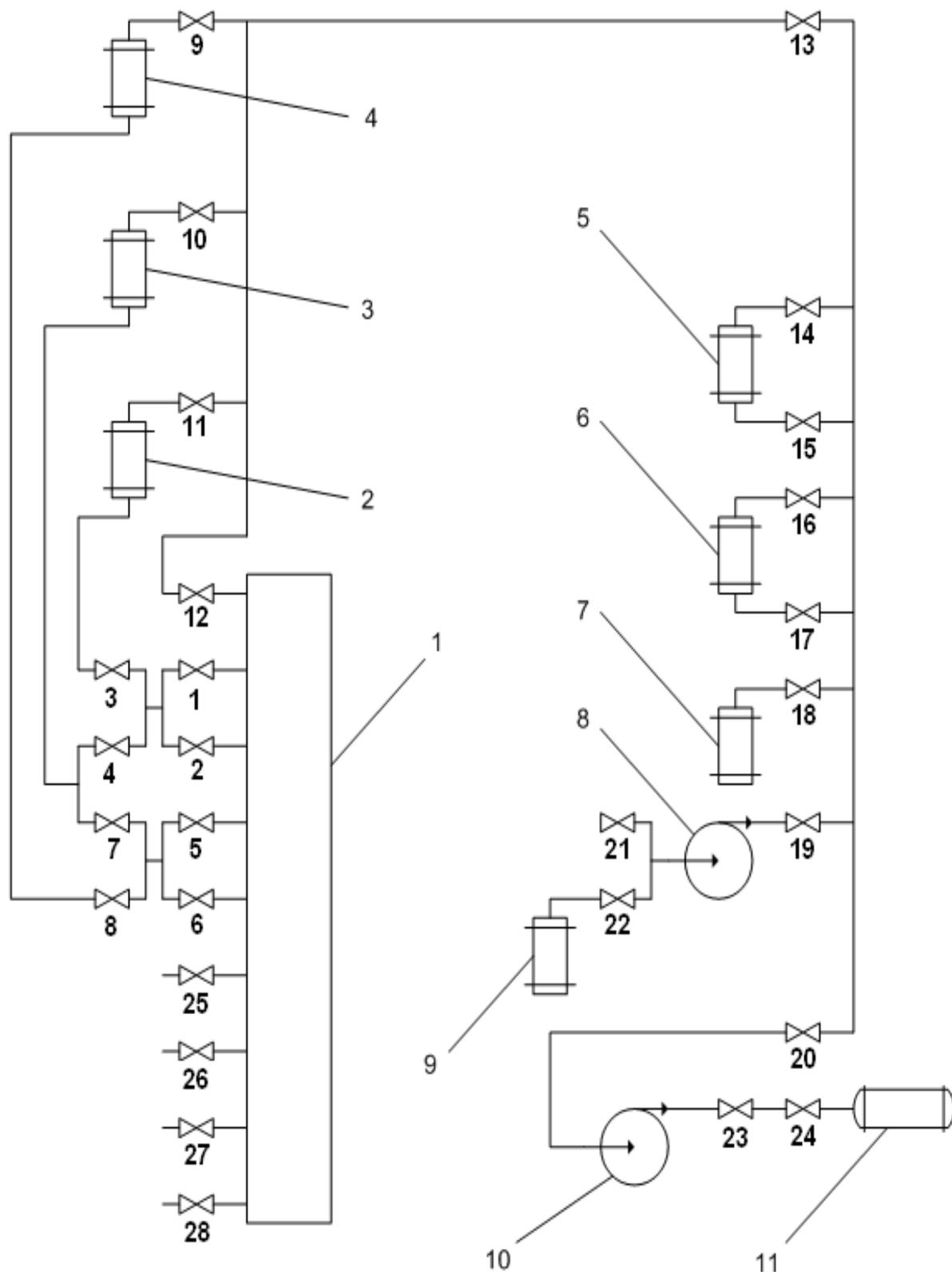


Рисунок 2.8 - Схема установки для изнашивания в коррозионной газовой среде:
 1 – машина трения; 2, 4 – сосуды со смазочной жидкостью; 3 – сосуд с промывочной жидкостью; 5 – баллон с воздухом высокого давления;
 6 – баллон с агрессивным газом; 7 – испытательная камера;
 8 – компрессор; 9 – генератор агрессивных газов; 10 – вакуум-насос;
 11 – баллон с отработанным газом



а



б

Рисунок 2.9 - Оборудование для изучения коррозионно-механических процессов в узлах трения в присутствии агрессивной газовой среды:

а – вид со стороны аппаратов по приготовлению агрессивной испытательной среды; б – вид со стороны машины трения ПШ-1

В машину трения 1 из сосудов со смазочной жидкостью 2 и 4 через вентили № 1, 2, 3, 5, 6, 8 поступает испытываемая смазочная среда. Удаление отработанной смазочной среды осуществляется путем подачи промывочной жидкости из сосуда 3 через вентили № 1, 2, 4, 5, 6, 7. Отбор отработанной смазочной среды из машины трения осуществляется через вентили № 25 - 28. Баллон со сжатым воздухом 5 заполняется с помощью компрессора 8 через вентили № 14, 19, 21. Баллон с агрессивным газом 6 используется для хранения агрессивных компонентов газовой среды. Для выдерживания испытываемых образцов в требуемой газовой среде используется испытательная камера 7.

Через вентиль № 18 осуществляется подача агрессивного газа из баллона 6. Генератор агрессивных газов 9 используется для получения сероводорода или других необходимых компонентов агрессивной газовой среды. Баллон с агрессивным газом 6 заполняется с помощью компрессора 8 через вентили № 16, 19, 22. Для вакуумирования машины трения и испытательной камеры с целью проведения испытаний, а также для удаления газовой среды из остальных емкостей установки трения используется вакуум-насос 10,

подключаемый к общему газовому коллектору. Через вентили № 23, 24 газовая среда из вакуум-насоса поступает в баллон с отработанным газом 11.

Схема машины трения ПШ-1 приведена на рис. 2.10, 2.11. Приводом машины служит электродвигатель. Машина состоит из механической, масляной, тепловой и измерительной системы. Электродвигатель приводит во вращение коленчатый вал 6, который посредством шатуна с поршнем 3 приводит в возвратно-поступательное движение узел крепления подвижных образцов. Узел возвратно-поступательного движения позволяет производить нагружение первых образцов обеих пар трения 10, самоустанавливающиеся держатели для образцов позволяют максимально скомпенсировать неточности изготовления и сборки.

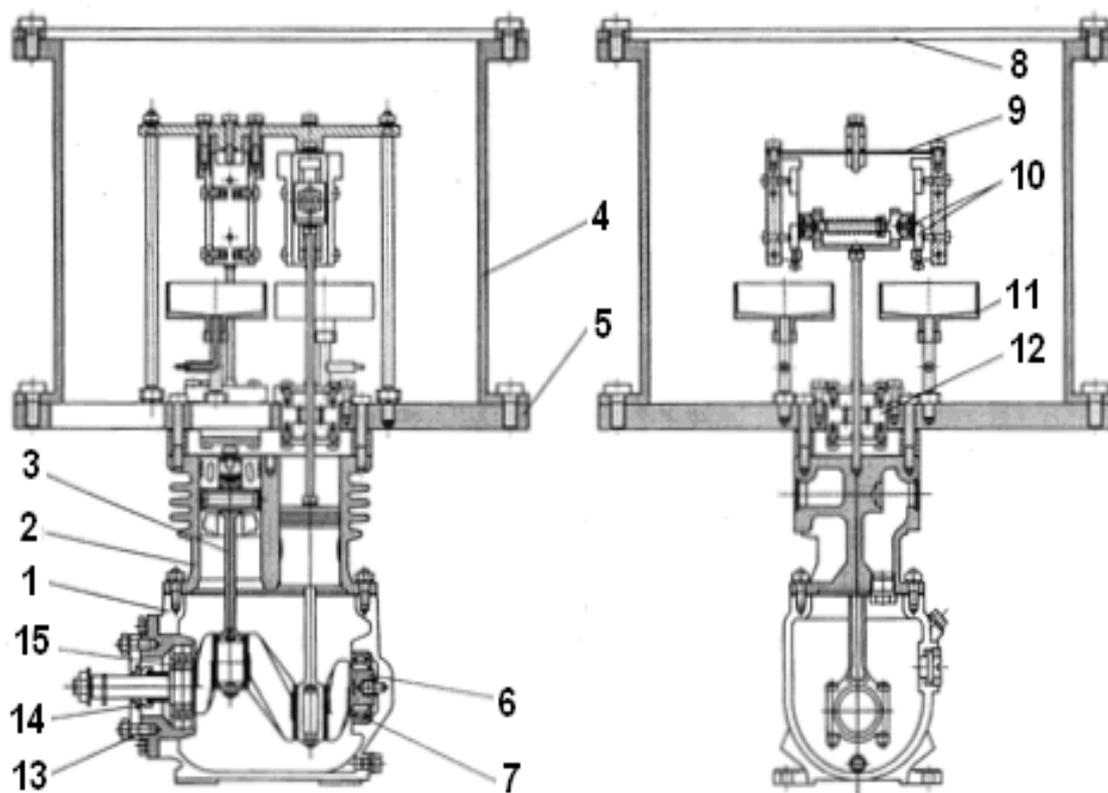


Рисунок 2.10 - Схема машины трения ПШ-1



Рисунок 2.11 - Колебательный узел машины трения ПШ-1

Нагрузка на образцы может изменяться путем изменения длины пружины, что в свою очередь достигается перемещением пары гайка – контргайка. Узел колебательного движения, в котором закреплены вторые образцы обеих пар трения, может либо совершать вынужденные колебания на упругой пластине 9, либо закрепляться неподвижно относительно корпуса машины.

Для сбора отработанной смазочной среды под каждой парой трения устанавливается маслосборник 11 из которого смазка отводится за пределы камеры машины. Герметичная камера машины трения состоит из плиты основания 5, кожуха 4 и верхней крышки 8. Для предотвращения утечек газовой и смазочной среды в блок цилиндров 2 и картер 1, предотвращения работы сальника 14, установленного на передней крышке 13, переднего 15 и заднего 7 подшипников в ненормальных условиях, на плиту основания устанавливаются уплотнительные узлы 12.

Масляная система состоит из трубопроводов подачи смазочной среды и отбора отработанной смазки, маслосборников, расположенных под четырьмя парами трения и емкостей с чистой и отработанной смазкой. Тепловая система

состоит из электронагревательного элемента и трубопроводов, по которым циркулирует нагретый воздух. Измерительная система состоит из тензодатчиков, тензоусилителя, светолучевого осциллографа, источника питания постоянного тока 9-12 В. Контроль за температурой отдельных элементов осуществляется с помощью медно-константановых термопар и потенциометра. Давление внутри герметичной камеры машины трения измеряется манометром (рис. 2.12).



Рисунок 2.12 - Пульт управления оборудованием при испытании в различных коррозионных средах и для записи диаграмм сил трения при условиях, моделирующих рабочие процессы

Машина ПШ-1 позволяет определять параметры процесса изнашивания, в том числе и через малые промежутки времени 0,1 – 10 часов работы по содержанию продуктов износа в масле методом атомно-абсорбционного анализа.

Подвижные и неподвижные образцы изготовлены из материала Сталь 20, предел прочности 440 МПа и шероховатость поверхности трущихся образцов 0,20...0,25 мкм. Площадь трения неподвижного образца $3,85 \times 10^{-4} \text{ м}^2$ Площадь

трения подвижного образца $3,5 \times 10^{-5} \text{ м}^2$ Средняя относительная скорость движения 0,55 м/с.

2.5. Устройство для определения изнашивания пар трения

Изобретенное устройство [196] относится к области испытаний, как чистых углеводородных жидкостей, так и содержащих специальные присадки, изменяющих физические свойства жидкостей.

Известна четырехшариковая машина трения [107], состоящая из одного подвижного и трех неподвижных шариков. При вращении верхнего шарика относительно нижних под действием нагружающих сил происходит изнашивание поверхности шариков. На практике такая конструкция имеет существенный недостаток, так как не позволяет контролировать процесс изнашивания во времени.

В данном устройстве решена техническая задача - создание устройства для определения изнашивания пар трения, позволяющее определить без разборки изнашивание пар трения в зависимости от времени, и достигнут положительный результат по повышению точности определения интегральной скорости изнашивания трущихся пар, достигнутый тем, что в верхней части корпуса установлен патрубок для подачи испытуемой среды, а в нижней части корпуса выполнено сливное отверстие для отбора среды, при этом патрон снабжен лопатками для турбулизации среды.

В процессе работы устройства для определения изнашивания пар трения, отделившиеся металлические частицы поверхностей трения попадают в смазывающую среду. С течением времени концентрация частиц износа в смазывающей среде растет. Зная геометрию устройства для определения изнашивания пар трения и периодически отбирая часть среды на анализ, определяем износ трущихся поверхностей. Для создания однородной смазывающей среды по всему объему камеры, на патроне в котором установлен верхний подвижный шарик, установлены лопатки для ее перемешивания.

На рис. 2.13 изображено предлагаемое устройство для определения изнашивания пар трения. Оно имеет корпус 1, камеру для шариков 2, в которую помещены стальные шарики 3, удерживаемые от поворота прижимной крышкой 4. Подводящий патрубок 5 служит для подачи испытуемой среды внутрь устройства для определения изнашивания пар трения.

К неподвижным шарикам 3 прижат патрон 7 с закрепленным в нем верхним подвижным шариком. Сальник 6 обеспечивает герметизацию узла трения, патрон 7 имеет лопатки 8 для турбулизации испытуемой среды.

Корпус 1 имеет отверстие для отвода жидкости 10 и отверстия для крепления узла трения.

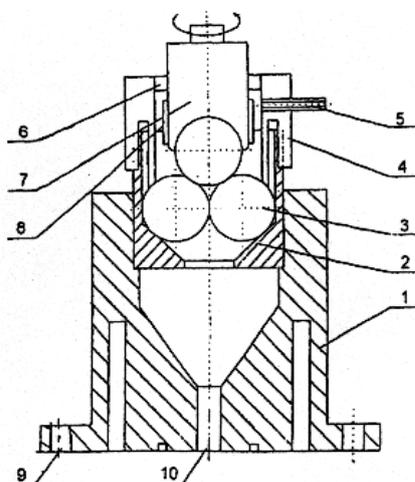


Рисунок 2.13 - Модернизированная четырехшариковая машина трения

Устройство работает следующим образом.

Патрон 7 с верхним подвижным шариком вращается вокруг вертикальной оси и прижимается заданной силой к трем неподвижным шарикам. Через патрубок 5 вводится испытуемая среда, отбираемая на анализ через отверстие 10. При вращении патрона 7, закрепленными на нем лопатками 8 создается турбулизация испытуемой среды внутри узла трения, предотвращающая оседание продуктов изнашивания на его стенках. Пробы на анализ отбираются через определенные промежутки времени из отверстия 10.

Положительный эффект предлагаемого изобретения достигается тем, что конструкция устройства для определения изнашивания пар трения позволяет

применять для определения скорости изнашивания высокочувствительные методы анализа, например, атомно-абсорбционный метод, что существенно сокращает время испытания и позволяет контролировать трибологическую стойкость смазочной пленки, а также скорость изнашивания материала узла трения.

2.6. Современные косвенные методы определения износостойкости узлов трения машин и механизмов, работающих в различных газовых средах

В данном разделе рассмотрены методы эмиссионного спектрального и атомно-абсорбционного анализа при определении износных характеристик узлов трения.

Сопоставить между собой различные методы анализа элементов практически невозможно из-за их разнообразия и условий применения. Поэтому ограничимся вариантами наиболее распространенных спектральных методов. Важными характеристиками любого метода являются пределы обнаружения и величины используемых для анализа образцов. Сравнительные возможности некоторых методов приведены в табл. 2.1 [244].

Таблица 2.1

Метод	Пределы обнаружения (твердое вещество)		Навеска
	отн. %	абс. г.	
Атомно-эмиссионный спектральный анализ	10^{-7} - 10^{-4}	10^{-9} - 10^{-7}	10-100 мг
Атомно-абсорбционный анализ	10^{-8} - 10^{-5}	10^{-13} - 10^{-11}	0,1-1 мг
Атомно-флуоресцентный анализ	10^{-8} - 10^{-6}	10^{-11} - 10^{-9}	1-5 мл
Рентгенофлуоресцентный анализ	10^{-5} - 10^{-4}	10^{-7} - 10^{-6}	0,1 мг
Спектрофотометрия	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-11} - 10^{-8}	0,2-10 мл
Лазерная масс-спектрография	10^{-8} - 10^{-5}	10^{-12} - 10^{-11}	5-100 мг

2.6.1. Оборудование для эмиссионного спектрального анализа и методика его использования для определения изнашивания трущихся пар

Износ образцов (рис. 2.14) на установке для испытания на износ в специальных углеводородных средах определялся методом спектрального анализа с последующей проверкой атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным анализами.

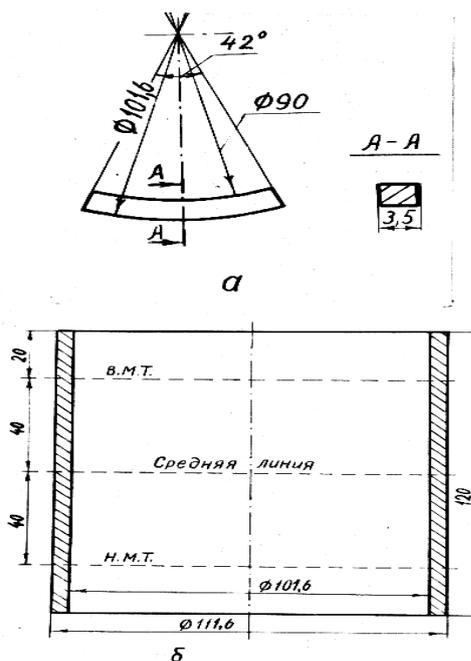


Рисунок 2.14 - Характеристики образцов: подвижный (а) и неподвижный (б)

Определение износа проводилось косвенными методами по содержанию продуктов износа в отработанной смазке.

Для этого отработанная смазка периодически отбиралась для последующего анализа. В качестве исходной методики определения изнашивания была принята методика с использованием эмиссионного спектрального анализа [204].

Для локализации мест, в которых определялась скорость изнашивания сопряженных деталей, в них были установлены индикаторы износа из химически чистых элементов, не входящих в состав материала деталей, как показано на рис. 2.15, 2.16.

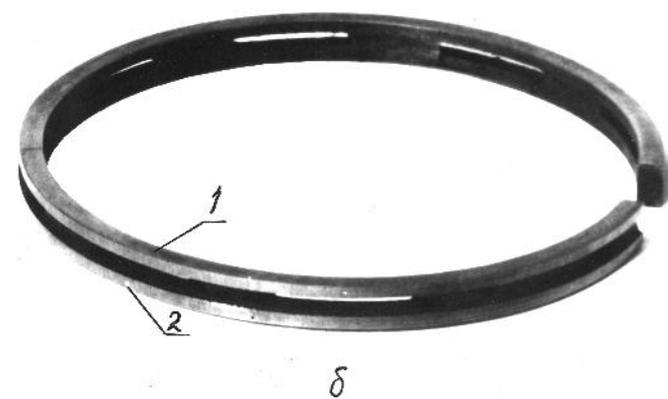
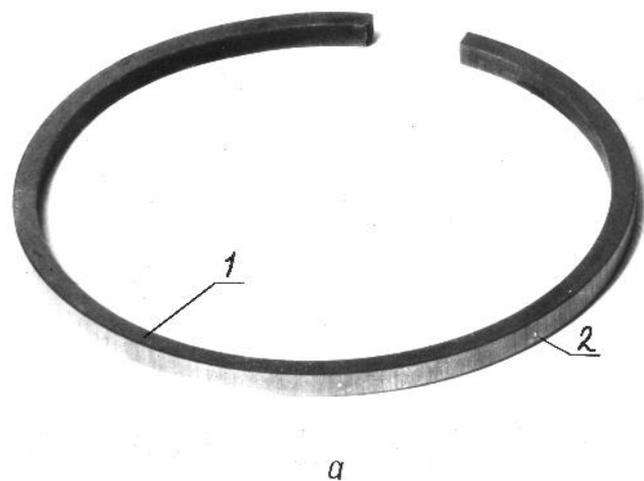


Рисунок 2.15 - Поршневые уплотнительное (а) и маслосъемное (б) кольца с установленными «индикаторами» износа:
1 – поршневое кольцо; 2 – «индикаторы» износа

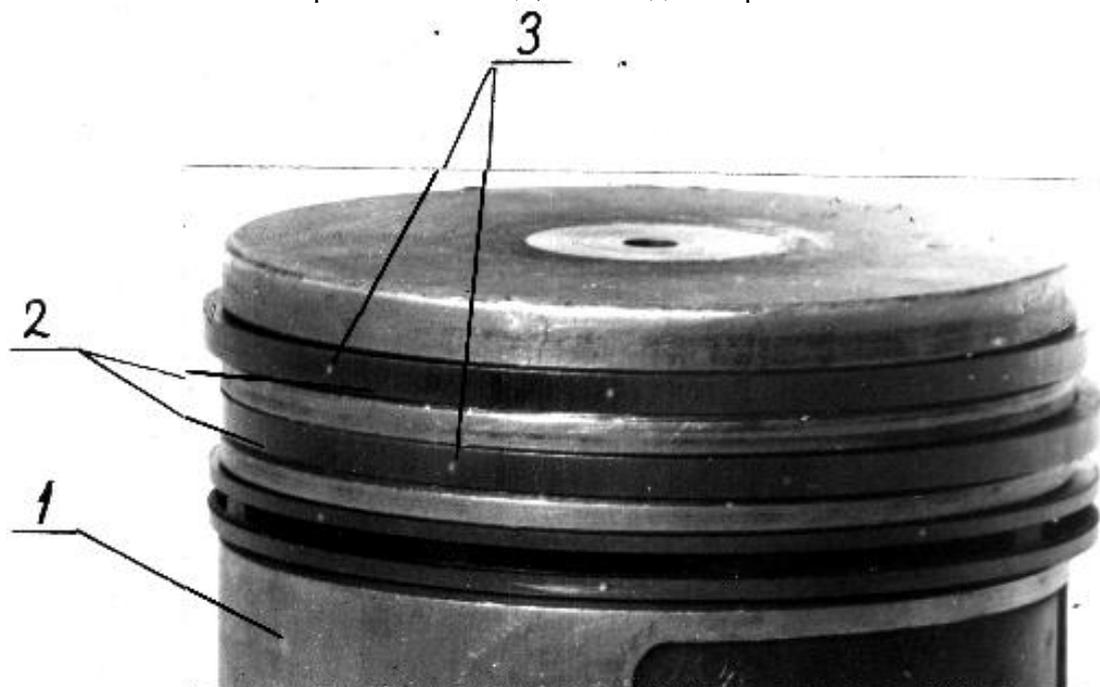


Рисунок 2.16 - Комплект колец с установленными «индикаторами» износа на поршне:
1 – поршень, 2 – уплотнительные кольца, 3 – «индикаторы» износа

В отобранную пробу масла добавлялся спектрально-чистый графитовый порошок в количестве 100 мг и, после тщательного перемешивания, масло подогревалось на электроплитке и сжигалось. Затем полученный остаток прокаливался в муфельной печи при температуре не выше $823 \pm 20 \text{K}$. Прокаливание проводилось в течение 1,5-2 часов. После прокаливания тигли охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры. Затем остаток взвешивался на аналитических весах АДВ-200 и разбавлялся графитовым порошком до общей массы 100 мг. После этого зола перетиралась в агатовой ступке и перемешивалась до получения однородного состава.

После озоления исследуемого продукта производился спектральный анализ золы. Зола представляла собой порошок, состоящий, главным образом, из смеси окислов исследуемых элементов. Для введения порошкообразных проб в пламя дуги применялся способ испарения из канала нижнего электрода. Для анализа золы масел и осадков применялись электроды марки С-3. Небольшие примеси, содержащиеся в материале электрода, как правило, не мешают анализу. Верхний электрод затачивался в виде конуса. Нижний электрод имел форму с высверленным каналом диаметром 4 мм и глубиной 3 мм. Обработка электродов велась на специально оборудованном станке с различными вставками для обточки и сверления электродов. Подготовительные электроды проходили обжиг в дуге при токе, равном 20 А и времени экспозиции 40 с.

В исследованиях был использован кварцевый спектрограф ИСП-30 и генератор дуги ДГ-2. Время экспозиции для сгорания пробы в дуге выбиралось экспериментально из условия полного выгорания пробы и в данной работе составляло 180 с.

При работе с теми аналитическими линиями, которые использовались для анализа, был выбран следующий режим:

сила тока дуги	- 14 А;
ширина щели спектрографа	- 18 мкм;

щель диафрагмы револьверного типа	- 1,2 мм;
щель диафрагмы Гартмана	- 1 мм;
расстояние между электродами	- (3,5- 4) мм;

Для фотографирования спектра были использованы фотопластинки для промышленных и научных целей (репродукционные, штриховые, сверхконтрастные), чувствительностью 5,5 единиц (ГОСТ 10691-63). Оптимальное время проявления в двухрастворном проявителе при температуре 293 К составило 240 с.

Количественный анализ проб производился с помощью микрофотометра МФ-2.

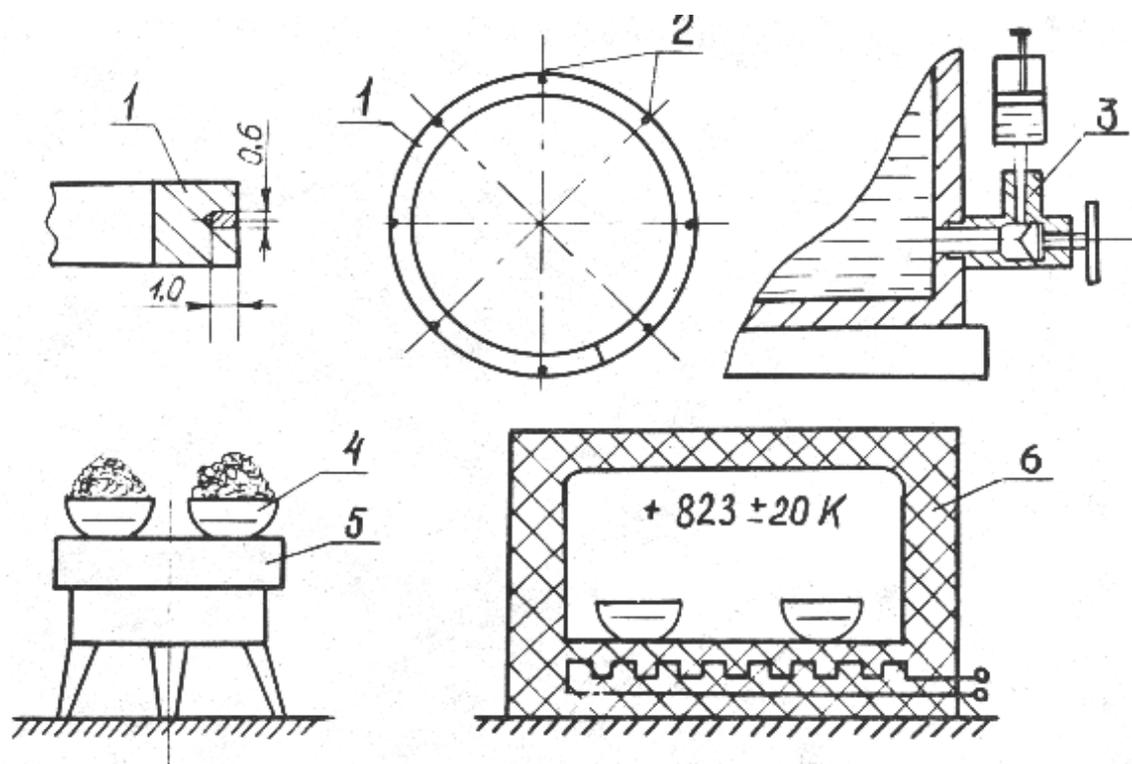


Рисунок 2.17 - Схема отбора и обработки проб масла:

- 1 – поршневое кольцо со вставками из серебра, 2 – места установки вставок,
 3 – отбор проб из компрессора, 4 – чашка с пробкой масла,
 5 – электроплитка для нагрева проб масла, 6 – муфельная печь

Для проверки полученных результатов использовались атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализы, состоящие в следующем (рис. 2.17):

- из маслосборника масло вместе с продуктами износа отбиралось в колбу, и, если полученный объем составлял менее 50 мл, то до этого количества добавлялось чистое масло. Затем вся проба помещалась в фарфоровую чашку и после взвешивания помещалась в сушильный шкаф, где доводилась до постоянного веса при температуре 105°-110° С.

Озольнение проводилось в муфельной печи в следующем режиме: 50° С - 1ч, 100° С - 1ч, 200° С - 1ч, 300° С - 1ч, 400° С - 1ч, 500° С - 1ч. Далее проводилось кислотное озольнение. Сухой остаток помещался в пробирку и добавлялось HNO₃. Процесс озольнения происходил до исчезновения остатка (6-8ч.). Оставшийся раствор растворяли в 10мл дистиллированной воды и вводили в атоизатор спектрофотометра «Хитачи 180-50». Полученные данные фиксировались на печатном устройстве.

Обработка проб рентгено-флуоресцентным методом проводилась в следующем порядке. В отобранную пробу масла добавлялся спектрально-чистый графитовый порошок в количестве 100 мг и, после тщательного перемешивания, масло подогревалось на электроплитке и сжигалось.

Полученный остаток прокаливался в муфельной печи при температуре не выше 823±20 К. Прокаливание производилось в течение 1,5-2 часов. После прокаливания тигли охлаждались в эксикаторе до комнатной температуры. Затем остаток взвешивался на аналитических весах АДВ-200 и разбавлялся графитовым порошком до общей массы 100 мг.

После этого тщательно перетирался в агатовой ступке и перемешивался до получения однородного состава. На специально изготовленном прессе приготавливались образцы в виде таблеток. Износ определялся по концентрации в пробе. Для этой цели был использован рентгенофлуоресцентный сканирующий спектрометр VRA-30. Полученные данные фиксировались на печатающем устройстве.

2.6.2. Оборудование для атомно-абсорбционного анализа и методика его использования для определения изнашивания трущихся пар

В соответствии с рисунками 2.18, 2.19 показан общий вид атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 (с электрографитовой печью Массмана), в соответствии с рисунком 4.19 его детализовка. На рисунке общий вид атомно-абсорбционного спектрометра - Shimadzu 6601 F (пламенник).



Рисунок 2.18 - Общий вид «МГА-915» и рабочее место оператора у спектрометра

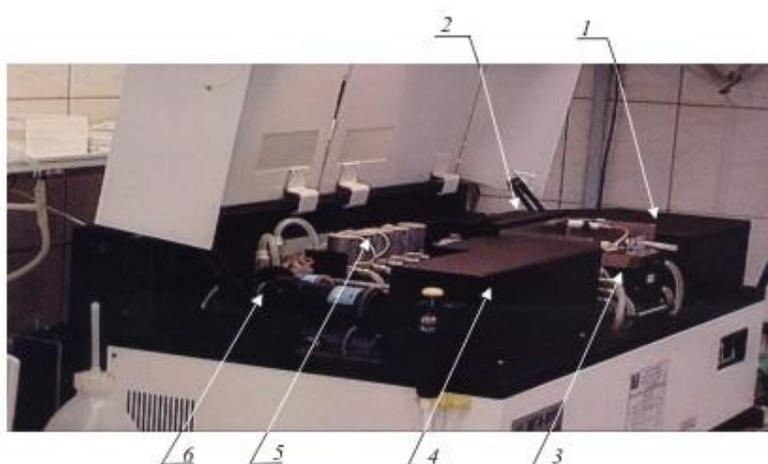


Рисунок 2.19 - Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915»:

- 1 - блок монохроматора; 2 - ФЭУ; 3 - печь Массмана с кюветами; 4 - блок, использующий метод Зеемановской поляризационной спектроскопии с высокочастотной модуляцией света; 5 - электромагнитные клапана, регулирующие подачу аргона по внутреннему и внешнему контурам; 6 - ламповая турель (лампы с полым катодом или ВЧ лампы – источники резонансного излучения)

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) анализируют содержание щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов (ТМ) в природных и питьевых водах, почвах, донных отложениях, растениях, в сырье и на различных этапах его технологической переработки, на последней стадии в виде товарной продукции и тому подобное. Кроме этого металлы могут определяться и в сточных водах, подлежащих очистке или захоронению.

С помощью универсальных приемов ААС можно определить большое количество элементов (около 50) при относительно низких пределах обнаружения [59]. Лишь элементы, молекулы которых имеют высокие энергии диссоциации (например, ниобий, тантал, цирконий, некоторые редкоземельные элементы и ряд других), не могут быть определены с достаточной для практических целей чувствительностью. Нельзя определять элементы, спектры которых не имеют линий поглощения, лежащих в недоступной для наблюдения области: инертные газы, галогены, углерод, серу, азот, кислород, водород и другие.

Компрессор Jun-Air используется ААС для подачи сжатого воздуха в горелку с целью поддержания горения горючего газа (ацетилен) и выноса пробы в виде гомонезированного аэрозоля через конденсационно-смесительную камеру (КСК) в пламя, в соответствии с рисунком 2.21.



Рисунок 2.20 - Атомно-абсорбционный спектрометр (пламенник) «Shimadzu AA-6601 F»:
 1 - ААС «Shimadzu»; 2 - газораспределительный узел; 3 - управляющий компьютер; 4 - компрессор; 5 - проба



Рисунок 2.21 - Воздушный компрессор:
 1 – воздушный компрессор «Jun-Air»; 2 – фильтр грубой очистки;
 3 – фильтр тонкой очистки

КСК используется для осаждения частиц (крупнодисперсная фракция аэрозоля) на внутренней его поверхности, обтекаемой потоком воздуха.

В соответствии с рисунком 2.22 представлен общий вид бидистиллятора. Бидистиллятор предназначен для получения повышенного качества воды (спектрально чистой), которая используется при приготовлении запасных и рабочих градуировочных растворов, а также для доведения до определенного

объема растворов и их разбавления при больших концентрациях определяемых элементов.

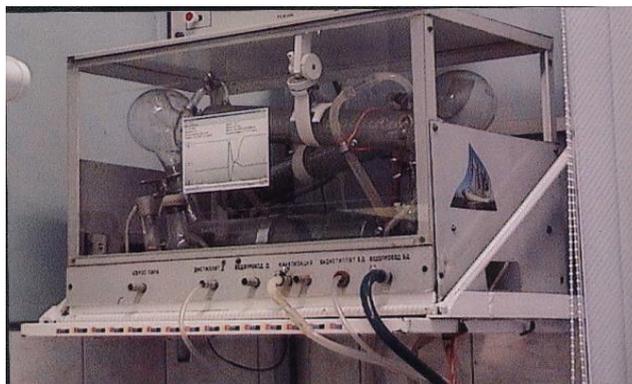


Рисунок 2.22 - Бидистиллятор БС

Для наглядного примера в соответствии с рисунком 4.23 показан график атомизации пробы при определении кадмия. В соответствии с рисунком 2.23.а демонстрирует избыточный аналитический сигнал, величина которого не укладывается в верхний предел градуировочной кривой.

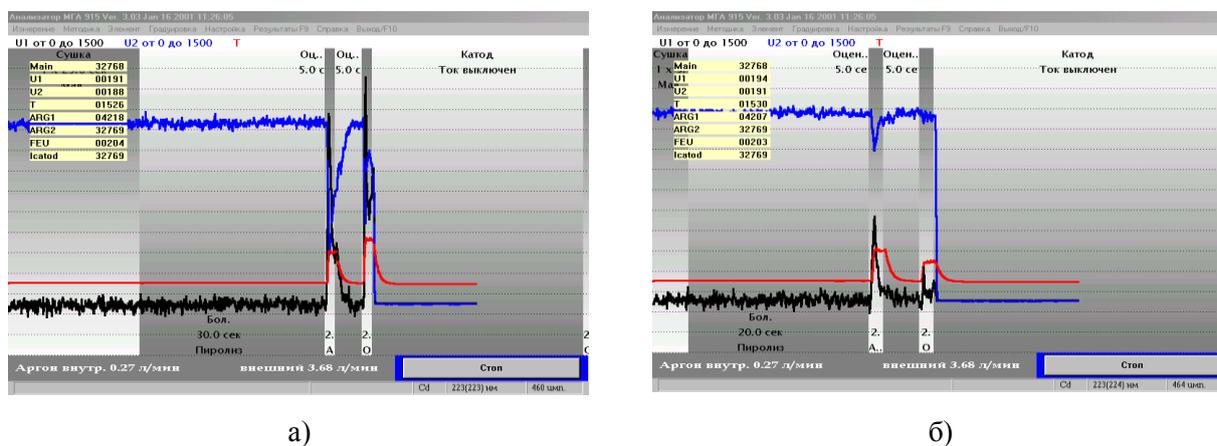


Рисунок 2.23 - Атомизация пробы на определение кадмия с пиролизом пробы
а - без разбавления пробы; б – с десятикратным разбавлением

После десятикратного разбавления этой пробы регистрируемый сигнал пришел в норму, что позволило получить надежный результат, в соответствии с рисунком 2.23.б.

Если проба со сложным матричным составом, то применяют несколько приемов пробоподготовки.

Так, введение соответствующего матричного модификатора (ММ) - один из наиболее эффективных способов устранения влияния основы. При этом

матрица анализируемого элемента преобразуется таким образом, что конечные продукты термического разложения способствуют созданию наиболее благоприятных режимов атомизации определяемого металла [60].

Аналитический сигнал может зависеть от количества добавляемого ММ, поэтому при проведении анализа необходимо уточнение температурно-временных программ в соответствии с характеристиками вводимого ММ.

В таблице 2.2 приведены рекомендуемые модификаторы матричной основы для элементов подверженных влиянию процесса износа.

Таблица 2.2

Модификаторы матричной основы

№	Элемент	Наименование модификатора	
1	Cd	Pd - соли	Mg(NO ₃) ₂
2	Cu	NH ₄ NO ₃ + H ₂ C ₂ O ₄	(NH ₂) ₂₂ ЭДТА
3	Mn	1%-ный раствор аскорбиновой кислоты	(NH ₂) ₂ ЭДТА
4	Co	то же	
5	Ni	NH ₄ VO ₃	
6	Fe	Без модификатора	
7	Cr	Ca(NO ₃) ₂ +Mg(NO ₃) ₂ (1:1)	Соли La и Cs

Для измерения абсорбции испытуемый раствор в количестве 5 - 40 мкл дозируют микрошприцем в графитовую трубчатую печь и включают цикл измерений. В случае введения ММ процесс останавливают за 2-3 сек до конца стадии высушивания, дозируют раствор ММ в охлажденную печь и повторяют цикл измерения сначала.

Если перечисленные выше этапы не дают возможности получить достаточно достоверный результат, то применяется комбинированный способ атомизации с использованием палладирования графитовой кюветы, пиролиза, и разбавления пробы. Летучие элементы (кадмий, цинк и другие) могут частично испаряться в процессе пиролиза, и полученная концентрация этих элементов будет заниженной. Чтобы увеличить энергию их активации необходимо

модифицировать эту пробу, путем введения универсального каталитического модификатора (нитрат палладия), при этом следует поднять температуру пиролиза и атомизации пробы на 300 – 400 °С [256], в соответствии с рисунком 2.24.

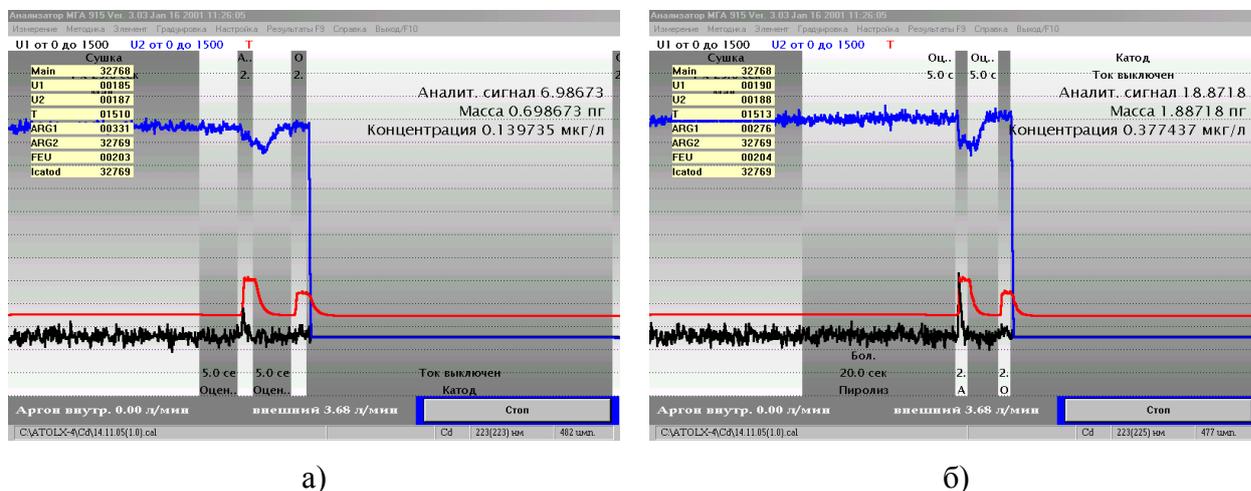


Рисунок 2.24 - Палладиование кюветы:

а – отжиг палладированной кюветы без пиролиза; б – проверка чистоты кюветы и раствора нитрата палладия с циклом пиролиза

Проведение перечисленных комплексных приемов пробоподготовки позволяет создать почти идеальную форму пика, в соответствии с рисунком 2.25, которая в свою очередь свидетельствует о том, что неселективные поглощения уже не влияют на аналитический сигнал.

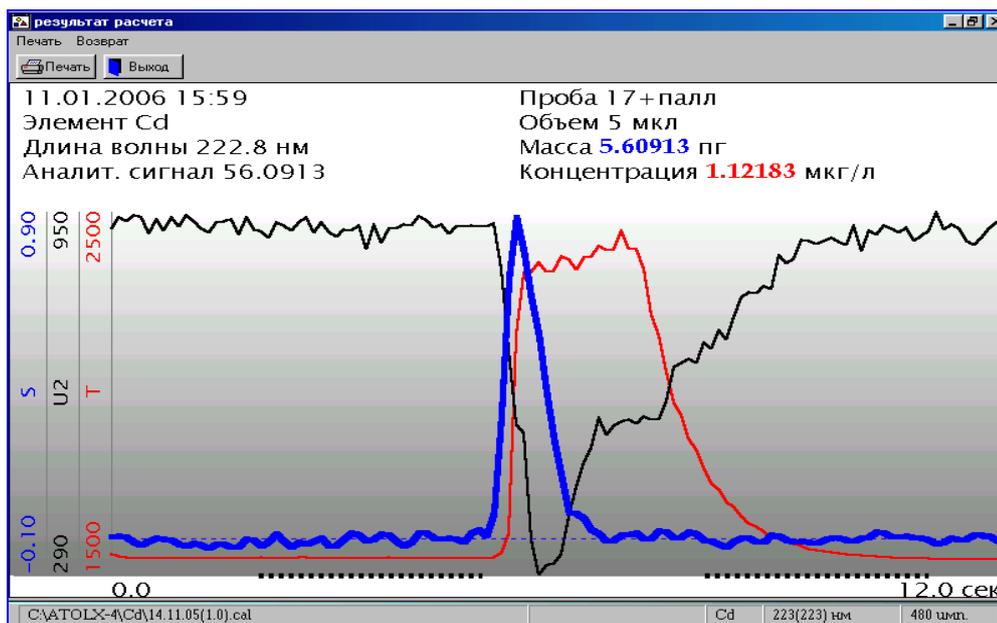


Рисунок 2.25 - Аналитический сигнал с предварительным палладированием кюветы и с циклом пиролиза

Следовательно, полученный результат может быть зарегистрирован как окончательный. Таким образом, правильный выбор способа пробоподготовки, функции атомно-абсорбционного спектрометра с Зеемановской компенсацией неселективных поглощений и цикл пиролиза, а также дополнительное модифицирование пробы и предварительное разбавление пробы (там, где это рационально) дают возможность атомизировать образцы со сложными матричными эффектами и получать конечные результаты с достаточной достоверностью.

Проблема подготовки проб масла к атомно-абсорбционному спектральному анализу и собственно анализ уровней содержания металлов в этих пробах, характеризующих степень износа, относится к одной из важнейших в индикационной технологии.

Для определения металлов названным способом необходимо провести озоление пробы (т. е. освободить ее от органической матрицы).

Разложение проб масла производится либо способом сухой минерализации по п.3 ГОСТ 26929-94, либо способом мокрой минерализации по п. 4 ГОСТ 26929-94, либо с использованием СВЧ минерализатора типа “Минотавр-1”.

Наиболее предпочтительным методом является мокрое озоление - озоление с помощью концентрированных кислот особой чистоты (ос.ч.) и пероксидом водорода (H_2O_2). При использовании этого метода не происходит потерь некоторого количества анализируемых элементов, что свойственно сухому озолению.

В нашем случае применяли смесь серной (H_2SO_4) и азотной кислот (HNO_3), которые легко вступают в реакции окисления.

1,0 см³ пробы масла вносили в колбу Кьельдаля и затем приливали по 2,5 см³ HNO_3 и H_2SO_4 . Медленно нагревали на песчаной бане до ламинарного кипения пробы. После полного выделения бурых газов (оксидов азота и серы) продолжали кипячение пробы до ее осветления (3-4 часа), после чего добавляли

по каплям $1,0 \text{ см}^3$ пероксида водорода, который вызывает главным образом окислительно-гидролитические реакции. Под влиянием H_2O_2 соединения со связями $\text{C}=\text{C}$ переходят в легкогидролизуемые соединения.

Чтобы учесть уровень возможного внесения дополнительных загрязнений, вносимых кислотами, такому же процессу подготовки в отдельной колбе подвергаются и используемые реактивы (холостой опыт).

После завершения разложения пробы и ее остывания раствор-концентрат, прошедший цикл минерализации, количественно переносится в аналитическую пробирку и доводится до метки бидистиллированной водой. Объемы (пробы и раствора концентрата) учитываются при окончательном расчете концентраций обнаруженных элементов.

Метод измерения основан на резонансном поглощении света свободными атомами элементов, возникающем при пропускании света через слой атомарного пара в графитовой кювете печи Массмана атомно-абсорбционного спектрометра «МГА-915».

При малых количествах определяемого элемента в пробе удобно пользоваться концентратором «Квант-2А-ГРГ» (рис. 2.26), что позволяет сократить период работы машины трения для получения величины интенсивности изнашивания по данному элементу за исследуемый период.



Рисунок 2.26 - Концентратор определяемого элемента в пробе «Квант-2А-ГРГ»

Выводы

1. Разработаны комплект оборудования и методики испытания скорости изнашивания конструкционных материалов, позволяющие более полно моделировать трибологические процессы, проходящие в узлах трения машин и механизмов газоперерабатывающей промышленности;
2. Разработанные экспресс-методики на базе эмиссионного спектрального анализа и атомно-абсорбционного метода позволяют определять количество продуктов износа в пробах, взятых как из машин трения, так и из полостей компрессора, насосов и других механизмов;
3. Конструкции машин трения позволяют сократить время испытания на износ до 0,1-0,5 часа, что позволяет изучать процессы изнашивания при приработке.
4. Созданная и запатентованная установка УТ-1 позволяет определять величину интенсивности коррозионно-механического изнашивания в агрессивных газовых средах, аналогичных составу природного газа;
5. Созданное оборудование и разработанные методики позволяют проводить мониторинг долговечности энергетического и технологического оборудования газоперерабатывающих заводов.

Глава 3. Некоторые теоретические аспекты процессов изнашивания компрессорного оборудования

3.1. Пары трения с возвратно-поступательным скольжением

Рассматривая пары с возвратно-поступательным скольжением применительно к поршневым компрессорам, стоящих в схеме нагнетания давления и перекачивания природного газа, необходимо отметить некоторые характерные особенности, присущие этим парам скольжения [112]:

1. невысокая скорость скольжения поршневых колец относительно гильзы цилиндра (крейцкопфные компрессора) в сочетании со значительной нагрузкой на поверхность трения;

2. разнообразие компонентного состава перекачиваемого газа, что выражается изменением температуры нагнетаемого газа;

3. наличие среди компонентов перекачиваемого газа агрессивных составляющих, таких, как сероводород в сочетании с влажностью перекачиваемой среды;

4. попадание малых количеств веществ, применяемых для извлечения из газа агрессивных составляющих, а также продуктов их разложения, которые, попадая в смазку, ухудшают ее смазочные свойства.

При возвратно-поступательном скольжении, как со смазкой, так и без нее, возникает трение и изнашивание сопряженных деталей. Трение возникает там, где две детали машины при одновременной передаче нагрузки скользят одна по

другой. Для преодоления трения должна быть затрачена работа; оно влечет за собой износ скользящих деталей на сопряженных поверхностях. Величины трения и износа определяются главным образом смазкой, находящейся между скользящими деталями; при этом состояние смазки, трения и износ взаимно обуславливают друг друга. От состояния смазки в каждый момент, кроме величины силы трения, зависит также способ, каким эти силы могут воздействовать на поверхность износа. Материальные свойства собственно трущихся поверхностей и промежуточной среды также определяют характер и величину возникающих сил трения: дело в том, что молекулярная сила внутри твердого тела компенсируется действием соседних молекул; эти силы обуславливают сцепление в твердом теле. На поверхности тела молекулярные силы компенсируются не полностью и, естественно, стремятся найти компенсацию. На малых расстояниях эти свободные (некомпенсированные) молекулярные силы проявляют большую активность.

Также, как и молекулы твердых тел, молекулы жидкостей, например, смазочного масла, живо адсорбируются поверхностью твердого тела посредством свободных валентных связей и крепко удерживается на этой поверхности; точно так же поверхности твердых тел адсорбируют газы и пары.

Тонкая пленка масла, находящаяся между двумя трущимися металлическими поверхностями, оказывает большое сопротивление отрыву этих тел друг от друга не только по тому, что пленка крепко прилипает к металлическим поверхностям, но и потому, что она сама приобретает под действием молекулярных сил значительную прочность, которая может быть даже выше, чем прочность самих металлических тел. Если эти тела принудительно удаляются друг от друга, то вследствие высокой прочности масляной пленки из этих тел могут вырываться частицы.

Состояние, именуемое «полусухим трением» или «граничной смазкой», равным образом определяется физическим процессом адсорбции смазки на поверхности скольжения. Молекулы смазки, удерживаемые молекулярными силами, образуют здесь адсорбционный слой толщиной в несколько молекул

или даже в одну молекулу – так называемый «граничный слой», который с большой силой сцепляется с металлическими поверхностями скольжения. Если прочность сцепления между пленкой масла и поверхностью металла будет в каком либо месте нарушена, то это приведет к металлическому соприкосновению.

В настоящее время широкое распространение и развитие получили экспериментальные методы изучения износа, предусматривающие отыскание зависимости износа от каждого из определяющих факторов, что само собой представляет довольно сложную задачу. Полученные результаты необходимо обрабатывать в виде функции большого числа характерных переменных величин, а выводы, сделанные на основании результатов исследования, оказываются справедливыми только для тех конкретных условий и объектов, для которых они были получены [171].

Традиционные методы изучения износа затрудняют обобщение результатов исследования в виде математических зависимостей, а также исключают возможность целенаправленного моделирования эксплуатационного износа в лабораторных условиях. Действенным инструментом в решении многих практических задач является теория подобия и размерности, позволяющая обобщать результаты частных исследований, а также разрабатывать методы представления результатов исследования в виде расчетных зависимостей и номограмм.

При эксплуатации поршневых компрессоров следует учитывать и тот факт, что вследствие небольших зазоров между поршнем и стенкой цилиндра компрессора, а также между поршнем и крышкой цилиндра («мертвое» пространство) попадание каких-либо твердых предметов или жидкости приводит к появлению угрожающих стуков, ударов, разрушению деталей цилиндропоршневой группы, искривлению штоков, поршня, вала компрессора, поломки деталей механизма движения [2].

Методы расчета износа деталей машин различных классов, предложенные Ю. Н. Дроздовым, В. Н. Пучковым, В. Г. Павловым, А. В. Чичинадзе и

другими исследователями, представляют собой новый этап в развитии теории трения и изнашивания твердых поверхностей в реальных условиях работы машин и механизмов [161].

При создании методов расчета на износ необходимо учитывать следующие закономерности:

1. Интенсивность изнашивания существенно зависит от физико-химического влияния среды, разделяющей трущиеся поверхности (смазочные материалы).

2. Стохастическое распределение и дискретность сил, действующих на поверхностях трения, тепловых источников, импульсивность их воздействия, высокую скорость протекания химических реакций.

3. Существование значительных градиентов полей напряжений, деформаций, температур, диффузионных процессов массопереноса.

4. Зависимость интенсивности изнашивания от кинетики контакта (скольжение, качение, качение со скольжением).

5. Высокую дефектность поверхностных и приповерхностных слоев материала, наличие концентраторов напряжений, механотермическую активацию, возможные динамические структурные, фазовые и химические превращения, возникновение различных химических поверхностных соединений. Неоднородность и анизотропность свойств материала, участвующего в процессе трения и изнашивания.

6. Изменение макро- и микрогеометрии трущихся тел в процессе изнашивания.

Важное значение указанных закономерностей является общепризнанным для расчета на изнашивание. Однако нельзя не отметить их ограниченную физическую информативность и затруднения в широком практическом использовании, так как количество действующих факторов в процессе изнашивания и вариация контактных ситуаций при трении

Методы расчета износа деталей компрессоров и двигателей обычно основываются на одной из следующих характеристик: линейной

интенсивностью износа I_h , весовой I_g или энергетической I_w . Линейная характеристика износа представляет собой высоту слоя h , который приходится на единицу пути трения:

$$I_h = h/l \quad (3.1)$$

или

$$I_h = \frac{V}{L \cdot A_a}, \quad (3.2)$$

где L – путь трения; V – изношенный объем материала; A_a – номинальная площадь касания.

Весовая характеристика износа представляет собой вес вещества, который удаляется с единицы номинальной площади контакта за единицу пути трения:

$$I_g = \frac{g}{A_a \cdot L}, \quad (3.3)$$

где g – вес изношенного материала.

Энергетическая интенсивность износа, определяющая объем изношенного материала, приходящегося на единицу работы силы трения, выражается следующим соотношением:

$$I_w = \frac{V}{FL} = \frac{V}{W_F}, \quad (3.4)$$

где W_F – работа силы трения; F – сила трения.

Нетрудно установить следующее соотношение между этими характеристиками износа:

$$I_g = \gamma \cdot I_h; \quad I = \frac{I_h \cdot A_a}{F}, \quad (3.5)$$

где γ – удельный вес металла.

Крагельским И.В. [125] приведен ряд расчетных зависимостей для оценки влияния различных факторов на износ. Например, зависимость износа от нагрузки имеет вид:

$$I = K \cdot q^x, \quad (3.6)$$

где q – удельная нагрузка на пару трения.

Исследованиями износа трущихся пар в условиях полужидкостного трения, проведенными Хрущовым М.М. [291], установлена зависимость для темпа износа:

$$\frac{ds}{dl} = C \cdot P^m \left(1 - K \frac{v \cdot \mu \cdot l}{h^2 \cdot P} \right), \quad (3.7)$$

где ds – изменение линейных размеров трущейся детали; l – путь трения; C , m – постоянные, зависящие от условия трения; P – давление; K – коэффициент, определяющий условия гидравлического давления в слое смазки; v – скорость относительного перемещения трущихся поверхностей; μ – динамическая вязкость масла; h – линейный зазор между трущимися поверхностями.

Весь член $K \frac{v \cdot \mu \cdot l}{h^2 \cdot P}$ определяет ту часть работы трения, которая передается через слой смазки. При сухом трении, когда его работа, передаваемая через слой смазки, равна 0, уравнение принимает вид:

$$\frac{ds}{dl} = CP^m \quad (3.8)$$

т.е. интенсивность изнашивания при данных условиях будет зависеть только от давления, причем показатель m находится в пределах от 1 до 2.

Интерес представляет работа [168], посвященная определению оптимального срока работоспособности автотракторного двигателя, которая выводится с учетом неустановившихся и пусковых режимов:

$$T_k = \frac{\pi \cdot \gamma \cdot D \cdot S \cdot \Delta l_r}{0,42 \cdot \beta \cdot (W_p + W_i)}, \quad (3.9)$$

где T_k – межремонтный срок службы; γ – удельный вес железа; D – диаметр цилиндра; S – ход поршня; Δl_r – предельный износ гильзы в верхнем поясе; W_m – скорость суммарного износа двигателя по весовому составу метода «железо в масле» при неустановившемся режиме; W_p – скорость суммарного износа двигателя при пусковом режиме; β – коэффициент, учитывающий износ двигателя при неустановившемся режиме.

Большой интерес представляет работа профессора Гинцбурга Б.Я. [69], в которой выведены комплексы, определяющие относительную долговечность двигателей. В эти комплексы входят, кроме диаметра цилиндра, отношение хода поршня к диаметру цилиндра и другие конструктивные параметры. Для цилиндра оценочный параметр имеет вид:

$$T_0 = \frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{S/D}{v_f}, \quad (3.10)$$

где T_0 – относительная долговечность; δ – относительная предельная величина радиальных износов; α – приведенная величина коэффициента пропорциональности между временем работы и износом; D – диаметр цилиндра; S – ход поршня; v_f – средняя скорость поршня.

Для поршневых колец по радиальной толщине:

$$T_0 = \frac{S/D}{v_f} \cdot \sqrt{\frac{\delta}{\alpha} \cdot D^2} \quad (3.11)$$

Пользуясь выражениями, полученными Б.Я. Гинцбургом, можно производить сравнения, долговечности аналогичных по конструкциям двигателей и компрессоров, работающих в подобных условиях.

Исследования изнашивания втулок цилиндров и поршневых колец методами математической статистики

Обработка параметров изнашивания деталей в узлах трения производилась с использованием методов математической статистики: метода модальных интервалов; метода наименьших квадратов и средних квадратичных ошибок, а также метода корреляционного анализа.

На основе статистических зависимостей строится физическая модель изнашивания и потери работоспособности цилиндрических втулок (природа, механизм, условия и причины интенсивных процессов изнашивания поверхностей трения).

При статистической обработке применим метод количественного анализа износа деталей двигателей внутреннего сгорания на основе теории скольжения при граничной смазке твердых тел.

Износы деталей в верхней части цилиндрической втулки представлены в виде функциональных связей [332]:

$$Y_{вт} = f(K_0, \alpha, \Delta t, f, P_Z, C_m, \lambda_{вт}, \lambda_k, h_k, D, \alpha_{вт}, V_s, S_{мо}, t), \quad (3.12)$$

где $Y_{вт}$ – значение износов в единицах длины цилиндрической втулки; K_0 – безразмерный коэффициент; α – коэффициент зависимости вязкости смазочного материала от температуры в формуле Рейнольдса, $1/^\circ\text{C}$; Δt – приращение температуры, $^\circ\text{C}$; f – коэффициент трения между поршневым кольцом и стенкой втулки цилиндра; P_Z – максимальное давление сгорания, МПа; C_m – средняя скорость поршня, м/с; $\lambda_{вт}$, λ_k – коэффициенты теплопроводности, соответственно, цилиндрической втулки и поршневого кольца, Вт/(м $^\circ\text{C}$); h_k – высота кольца, м; $\alpha_{вт}$ – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; V_s – объем втулки цилиндра, м^3 ; $S_{мо}$ – площадь теплоотводящей поверхности, м^2 ; t – время работы двигателя, с; D – диаметр цилиндрической втулки.

Рассматривая методы экспериментального изучения интенсивности изнашивания и методы математического расчета деталей ЦПГ, приходится отметить, что оба процесса взаимосвязаны между собой и в настоящее время не могут обойтись друг без друга.

3.2. Влияние материала трущихся пар и смазочной среды на интенсивность изнашивания

Выбор материала по техническим условиям, содержащим характеристики механических свойств или даже химический состав, не гарантирует стабильности срока службы деталей в одинаковых условиях эксплуатации. При одних и тех же химическом составе и механических свойствах материал может значительно различаться по износостойкости, что связано с некоторым различием его структур [71].

Одним из перспективных методов повышения долговечности работы цилиндропоршневой группы является доводка их поверхности финишной антифрикционной безабразивной обработки (ФАБО).

Исследования в лабораторных условиях, выполненные АзНИИ по добыче нефти, показали, что пара трения чугун-хром обладает при хромированной поверхности наилучшей износо- и противозадирной стойкостью, если эта поверхность испещрена углублениями. Наличие их улучшает смазывание и охлаждение поверхностей трения, прерывает путь трения и уменьшает возможность схватывания.

Для повышения противоизносных свойств поверхностного слоя деталей ЦПГ проводят следующие процессы:

1. цементация – процесс насыщения углеродом поверхностного слоя деталей из малоуглеродистой (до 0,3% углерода) стали с целью придания ему большей твердости при достаточно вязкой сердцевине детали;
2. азотирование – процесс насыщения азотом поверхностного слоя деталей, изготовленных из черных металлов. Азотированная поверхность имеет

большую твердость и обладает устойчивостью против коррозии на воздухе, в пресной воде, в паровоздушной среде, а при соответствующем подборе состава сплава – и в газообразной среде. В зависимости от назначения различают 2 вида азотирования – твердостное и антикоррозийное;

3. цианирование – заключается в одновременном насыщении поверхностей деталей азотом и углеродом;
4. термодиффузионное хромирование – процесс насыщения поверхности стальных деталей хромом, осуществляемый при высоких температурах (950...1300 °С) путем диффузии хрома в железо;
5. борирование – предназначается для повышения твердости, износо-, жаро- и коррозионной стойкости деталей машин. При борировании износостойкость деталей увеличивается в 2...13 раз;
6. силицирование деталей из стали, ковкого и высокопрочного чугуна осуществляется с целью повышения износостойкости, коррозионной стойкости в морской воде, кислотостойкости при различной температуре в серной, соляной и азотной кислотах различной концентрации. Сущность процесса заключается в насыщении поверхности деталей кремнием на глубину 0,3...1 мм.

Наружный слой детали, имеющий макро- и микроотклонения от идеальной геометрической формы и измененные физико-химические свойства по сравнению со свойствами основного материала, называют *поверхностным слоем*. Он формируется при изготовлении и эксплуатации и по глубине может составлять от десятых долей микрометра до нескольких миллиметров. *Качество поверхностного слоя* определяется геометрическими характеристиками и физико-химическими свойствами.

Под геометрическими характеристиками понимают макроотклонение, волнистость, шероховатость и субшероховатость [72].

Макроотклонение поверхности - это неровность на всей ее длине или ширине. Волнистость поверхности - совокупность неровностей высотой примерно 0,6-12 мкм с шагом, большим, чем базовая длина l , используемая для измерения параметров шероховатости. Под шероховатостью приработанной поверхности понимают совокупность неровностей высотой R_{\max} около 0,15-8 мкм с шагом, меньшим, чем базовая длина. Субшероховатость - это микронеровности высотой примерно 0,015-0,8 мкм, накладываемые на шероховатость поверхности;

На поверхности детали располагаются адсорбированный из окружающей среды слой (толщиной около 10 - 100 мкм) молекул и атомов органических и неорганических веществ (например, воды, смазывающеохлаждающих жидкостей, растворителей, промывочных жидкостей), обычно копирующий неровности и наложенный на слой, представляющий собой продукты химического взаимодействия металла с окружающей средой (обычно оксидов). Под этими слоями зона материала детали (толщиной примерно 0,1 - 10 мкм) с измененными кристаллической и электронной структурой, химическим составом и физико-химическими свойствами по сравнению с основным материалом.

Под физико-химическими свойствами поверхностного слоя понимают остаточные напряжения, наклеп и характеристики структуры его материала.

Широкое внедрение в практику контроля физико-химических свойств поверхности началось с конца 60-х годов прошлого столетия, когда появилась специальная вакуумная технология.

Основная задача анализа поверхности: установить элементный состав поверхности, определить количество и природу адсорбированных на ней частиц и выяснить свойства поверхностных атомов или адсорбированных частиц.

Под поверхностью при этом, как правило, понимают часть объема материала толщиной примерно 1-10 атомных слоев, лежащую под поверхностным моноатомным слоем. Для её зондирования используют пучки

частиц (электронов, ионов, фотонов, нейтральных атомов) и другие виды воздействий (нагревание, электрическое или магнитное поле, звуковые поверхностные волны) (рис. 3.1) [72].

Все они (кроме магнитного поля) вызывают эмиссию вторичных частиц: электронов, ионов, фотонов или нейтральных атомов, несущих информацию о поверхности на соответствующий детектор.

Подробное изложение таких методов анализа, как рассеивание медленных ионов (РМИ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), электронная ожеспектроскопия (ЭОС), вторично-ионная масс-спектроскопия (БИМС), атомный зонд в полевом ионном микроскопе (АЗПИМ), полевая ионная масс-спектроскопия (ПИМС) и отражательно-адсорбционная ИК-спектроскопия можно найти в специальной литературе.

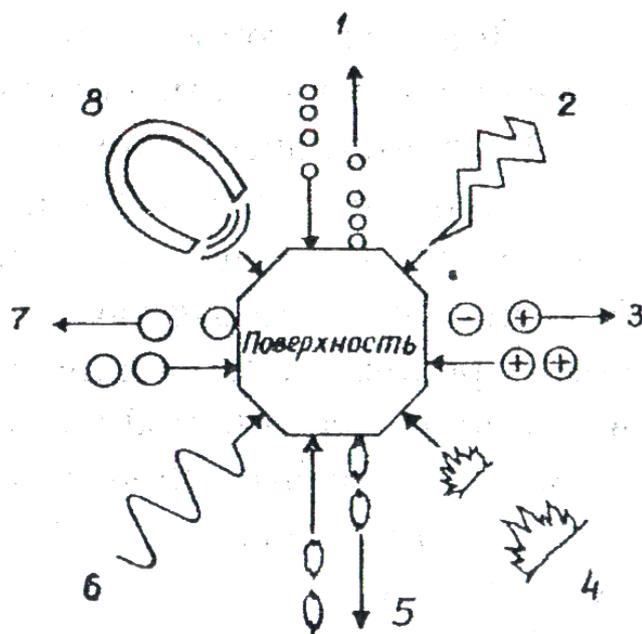


Рисунок 3.1 - Методы анализа поверхности:

1 - электроны; 2 - электрическое поле; 3 - ионы; 4 - тепловое поле; 5 - фотоны; 6 - звуковые поверхностные волны; 7 - нейтральные частицы; 8 - магнитное поле

Рабочая поверхность цилиндровой втулки поршневых компрессоров характеризуется условиями трения в ЦПГ. При этом особенностями поршневых компрессоров являются значительная мощность, передача больших усилий и крутящих моментов, наличие механического трения в узлах. В связи с этим

прекращение смазки в узлах трения, недоброкачественное масло, его несоответствие и другие причины приводят к перегревам трущихся поверхностей, их задирам, выходу из строя компрессоров [1].

Влияние физико-химических характеристик масла для группы ЦПГ очень существенно.

На преодоление трения в компрессоре, а также на привод масляного насоса, затрачивается от 5 до 15 % эффективной работы. Опыт показывает, что работа трения при $n = \text{const}$ почти не зависит от рабочих усилий в цилиндре. Мощность холостого хода $N_{\text{хол}}$ близка к мощности трения под нагрузкой $N_{\text{тр}}$ [73].

Повышение температуры масла на 10°C уменьшает работу трения на 10-15%. При повышении оборотов компрессора работа трения растет в степени 1,5-1,8 в среднем для всей машины. Для полусухого трения мощность поршневых колец пропорциональна величине трущейся поверхности, давлению, скорости поршня и коэффициенту трения.

Установлено, что мощность трения поршневых колец пропорциональна квадрату линейных размеров [73].

При жидкостном трении мощность трения высотой H_m составляет (кВт):

$$N_{\text{тр. п}} = \text{const} * D H K C_{\text{п}} * f \quad (3.13)$$

Коэффициент трения:

$$f = 2 \sqrt{\frac{4H + D}{D}} \cdot \sqrt{\frac{\mu C_{\text{п}}}{\hat{E} \hat{I}}}, \quad (3.14)$$

где K – давление; $C_{\text{п}}$ – скорость поршня; μ - динамическая вязкость масла.

Коэффициент трения оказывается большим в малых компрессорах:

$$f = \text{const} * D^{-1/2} \quad (3.15)$$

3.3. Зависимость интенсивности изнашивания от состава газовой среды

На механизм изнашивания деталей промышленных установок влияет коррозия, которая в условиях воздействия сероводородсодержащих сред, возможно, изменяет коррозионно-механические свойства материалов, способствует образованию блистеров, расслоений и коррозионных трещин, вызывающих разрушение металлических конструкций [71].

В современной технологии и нефтехимии большое значение имеют процессы сжатия газов с характеристиками, отличающимися от характеристики сжатого воздуха. Особенно большое распространение получили углеводородные газы, как естественные, так и продукты нефтепереработки. При эксплуатации компрессоров на сжатие таких газов необходимо учитывать следующие особенности. Углеводородные газы представляют собой смесь углеводородов: метана, этана, этилена, пропана, пропилена, бутана, бутилена и др. Отдельные компоненты нефтяных газов, например, C_3 , C_4 , C_5 и выше, обладают способностью легко конденсироваться.

В качестве примера можно привести данные из опыта эксплуатации компрессоров 2СГ-50 и 2СГ-60В при сжатии нефтяных газов. Компрессоры трехступенчатые, вертикальные, стационарные были установлены для сжатия газов пиролиза нефтепродуктов. При этом средний состав компримированных газов был следующий (в % об.): H_2 – 10,1; CH_4 – 35,8; C_2H_4 – 22,1; C_2H_6 – 10,8; C_3H_6 – 8,5; C_3H_8 – 7,9; C_4H_4 – 2,3; $C_{14}H_{10}$ – 0,8; C_5 и выше – 1,7.

Работа компрессоров 2СГ-50 на искусственном нефтяном газе привела к резкому сокращению межремонтных пробегов, а также к частым и незапланированным остановкам. Основные неполадки, наблюдавшиеся при работе компрессоров: забивка поршневых колец коксом и полимерами (особенно для II-III ступеней), негерметичность рабочих клапанов, чрезмерная выработка зеркала цилиндра, увеличение давления по ступеням компрессора и уменьшение его производительности, плохая работа сальников, быстрое ухудшение свойств машинного масла для смазки механизма движения [1].

Перспективным методом предотвращения сероводородной коррозии технологического оборудования является применение парофазных ингибиторов, позволяющих осуществлять эффективную защиту на труднодоступных участках защищаемой поверхности.

Большая часть распространенных в промышленности ингибиторов сероводородной коррозии представляет собой органические азотсодержащие соединения, в частности, амины и их производные [1, 141].

Механизм защитного действия, предложенный И.Л. Розенфельдом и являющийся в настоящее время общепринятым, заключается в следующем. Адсорбирующиеся на поверхности металла ионы HS^- образуют диполи, отрицательно заряженные концы которых обращены в сторону коррозионной среды и способствуют адсорбции ингибиторов катионного типа. При этом изменяется строение двойного электрического слоя на границах металл-коррозионная среда и возникает дополнительный положительный скачок электродного потенциала ψ_1 , замедляющий катодную реакцию путем торможения перехода катионов металла из кристаллической решетки в коррозионную среду. Анодная реакция замедляется в результате блокирования образующихся на поверхности каталитических комплексов $(\text{FeHS})_{\text{адс}}$ адсорбированными катионами ингибитора. Кроме того, в ингибированных сероводородсодержащих средах образуется пленка комплексного соединения, содержащая атомы железа, компоненты ингибитора и гидросульфидные группы. Она покрывает кристаллы сульфида, препятствуя их растворению и перекристаллизации, обладает высокими защитными свойствами [76, 236].

Защиту оренбургских дожимных компрессорных станций осуществляют с помощью системы нагнетания ингибиторов, работающей при давлении до 6,7 МПа и T °С – 45 до +43.

АГКМ характеризуется аномально-высоким содержанием коррозионно-активных компонентов: до 25% H_2S и до 20% CO_2 . Для защиты от коррозии установок ГПЗ в них впрыскивают ингибиторы Бактирам 3084, ИКБ – 2-2.

При одинаковом химическом составе, структуре и механических свойствах металла водородное расслоение аппаратуры локализуется в местах концентрации растягивающих напряжений и повышенной агрессивности среды [78].

3.4. Зависимость коррозионно-механического изнашивания от наличия в смазке этаноламинов

В России более 20% разведенных нефтегазовых месторождений содержит сероводород и углекислый газ. Компрессорное оборудование стоящие в технологических линиях очистки и повышения давления и переработки газа работает в условиях воздействия агрессивной среды состоящий из паров воды, сероводорода, различных фракций углеводородов, углекислого газа и других.

Для очистки природного газа в процессе его переработки от сероводорода применяются процессы следующих групп:

хемосорбционные процессы, основанные на химическом взаимодействии сероводорода с активной частью абсорбента;

процессы физической абсорбции, в которых извлечение кислых компонентов происходит за счет их растворимости в органических поглотителях;

комбинированные процессы, использующие одновременно химические и физические поглотители;

окислительные процессы, основанные на необратимом превращении сероводорода в серу;

адсорбционные процессы, основанные на извлечении компонентов газа твердыми поглотителями адсорбентами (молекулярные сита, активированные угли и др.).

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации.

В цилиндр компрессора при всасывании природного газа вместе с ним попадают в смазочную среду алканоламины, влага, агрессивные примеси, главные из которых сероводород и продукты его взаимодействия с веществами окружающей среды.

Алканоламины – бесцветные, вязкие, гигроскопические жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях, и почти не растворимые в неполярных растворителях (табл. 3.1) [69]. Следует отметить, что водные растворы этаноламинов менее вязкие и замерзают при низких температурах, что делает возможным их применение в промышленности. Так, раствор МЭА с концентрацией 15% масс. замерзает при -17°C , а раствор ДЭА (30% масс.) – при -16°C [332].

Таблица 3.1

Основные физико-химические свойства алканоламинов

Показатели	МЭА	ДЭА	МДЭА
Формула	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{CH}_3\text{N}$
Молекулярная масса	61,1	105,1	119,2
Плотность при 20°C , кг/м^3	1,015	1,094	1,018
Температура, $^{\circ}\text{C}$:			
кипения при атм. давлении	170	268	247
замерзания	10,5	27,5	-21
Давление насыщенных паров при 60°C , Па	660	4,5	24
Динамическая вязкость при 20°C , $10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$	19	300	80
Удельная теплоемкость при 20°C , $\text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	2,72	2,47	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10	20	30
Теплота реакции, кДж/кг			
с H_2S	1511	1173	1047
с CO_2	1919	1511	1340
Содержание основного вещества, % масс.,			
не менее	99	99	99

На Астраханском ГПЗ установлена технологическая линия установки аминной очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов, такая же, как эксплуатируемая в Канаде и Франции. В ней предусмотрены и отдельный ввод в абсорбер, частично и полностью регенерированного раствора амина, и двухступенчатое выветривание насыщенного раствора амина, и зона поглощения и гидролиза COS в абсорбере.

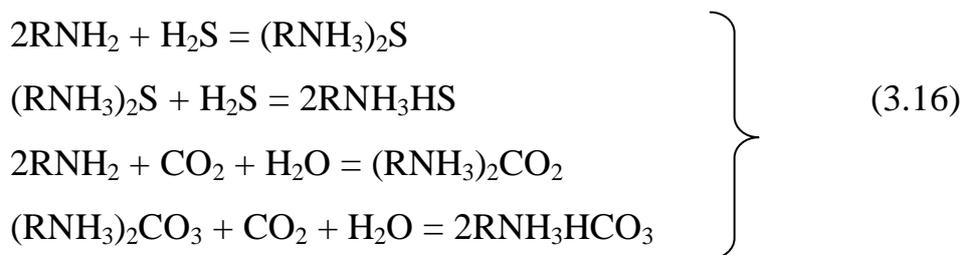
При МЭА-очистке общая степень насыщения раствора абсорбента кислыми газами составляет от 0,3-0,4 до 0,6-0,7 моль/моль МЭА. Технологический режим в абсорбере следующий: температура исходного газа 30-35⁰С, регенерированного МЭА – 35-45⁰С; давление – 3 МПа. Десорбер работает при следующих параметрах: температура насыщенного амина на входе в десорбер – 85-95⁰С, регенерированного амина в кубе десорбера – 110-120⁰С (не более 125⁰С); давление – 0,3-0,8 МПа. Количество тарелок в абсорбере и десорбере составляет 20-25 штук, тип тарелок – клапанные сетчатые или решетчатые, КПД – 0,25-0,4.

ДЭА – процесс существует в двух разновидностях – обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20-25% масс., поглотительная способность по кислым компонентам – 0,5-0,8 моль/моль ДЭА) и ДЭА-SNPA-процесс (концентрации ДЭА в растворе 25-30% масс., поглотительная способность по кислым компонентам – 1,0-1,3 моль/моль ДЭА). Первая разновидность используется при наличии COS и CS_2 и парциальном давлении кислых компонентов в нем от 0,2 МПа и выше, вторая – при парциальном давлении кислого газа выше 0,4 МПа. Технологический режим в абсорбере при ДЭА-очистке следующий: температура верхнего потока абсорбера – 35-40⁰С; среднего потока – 70-80⁰С; насыщенного абсорбента – 65-75⁰С; давление – 6,0-7,0 МПа. Общий расход абсорбента – 1,0-1,5 л/м³. Параметры технологического режима десорбера следующие: температура верха – 50-55⁰С, питания – 105-115⁰С, низа – 120-125⁰С; давление – 0,18-0,25 МПа. Количество тарелок в абсорбере и десорбере, их тип и КПД такие же, как и при МЭА-очистке.

Очистку природных газов гликолями (ДЭГ и ТЭГ) применяют обычно на промыслах в тех случаях, когда газ содержит большое количество кислых компонентов, но его не требуется глубоко очищать до требований стандарта на газ, направляемого потребителям.

Малые количества этаноламинов попадают на всасывание компрессора вследствие технологических нарушений производственного цикла, а также вместе с пеной, которая проходит через отбойные решетки сепаратора. При этом в цилиндр компрессора вместе с газом попадает и влага.

Алконоламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами (H_2S и CO_2), образуя водорастворимые соли. Процесс взаимодействия H_2S и CO_2 с алконоламинами описывается следующими суммарными реакциями (на примере моноэтаноламина) [18]:



где R – группа OHCH_2CH_2 .

Процесс поглощения кислых компонентов газа сопровождается выделением теплоты [3].

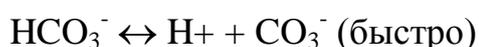
В процессах очистки природного газа от сероводорода, основанных на физической адсорбции, наиболее часто используются следующие абсорбенты: МЭА, ДЭА, триэтанолламин (ТЭА), дигликольламин (ДГА), диизопропанолламин (ДИПА), метилдиэтанолламин (МДЭА).

Алконоламины – бесцветные, вязкие, гигроскопические жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях, почти нерастворимы в неполярных растворителях [50].

Алконоламины содержат, по крайней мере, одну гидроксильную группу и одну аминогруппу. Присутствие гидроксильной группы снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость амина в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочность, необходимую для взаимодействия с

H_2S и CO_2 , которые в воздушной среде диссоциируют с образованием слабых кислот.

Механизмы поглощения H_2S и CO_2 водными растворами аминов соответствуют протеканию следующих реакций, при которых образуются водорастворимые соли [82]:



Анализ результатов испытаний (рис. 3.2) показал, что скорость изнашивания растет пропорционально концентрации ДЭА в смазочной среде. Это связано с тем, что МЭА и ДЭА уменьшают вязкость смазки и адсорбцию слоев пленки на поверхности металла.

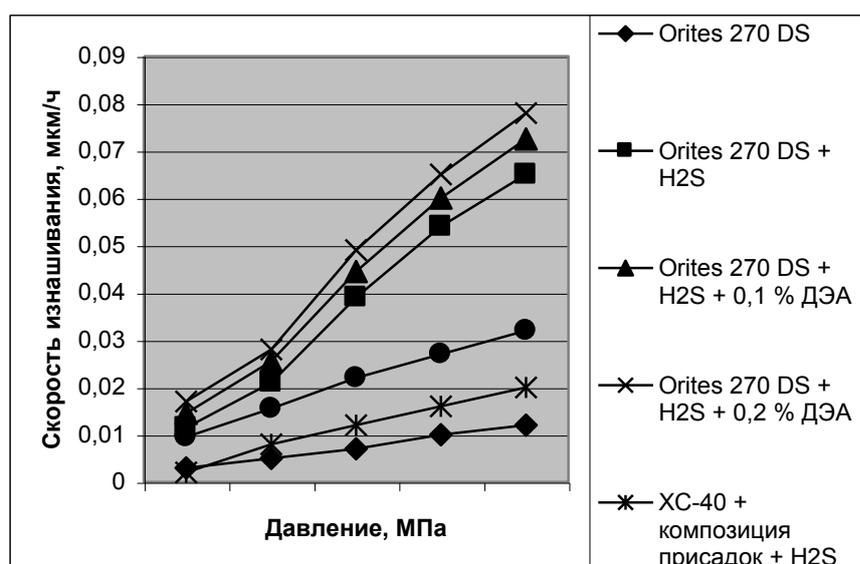
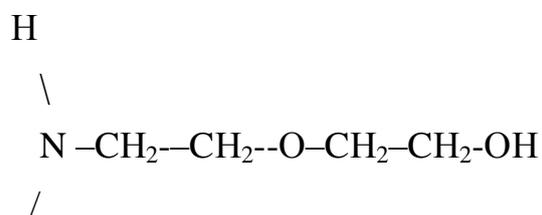


Рисунок 3.2 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в зоне контакта трущихся поверхностей

Наименьшую скорость изнашивания показывает масло Orites-270DS в воздушной среде. Сероводород действует на сталь как кислота, что приводит к образованию нерастворимого сернистого железа. При введении ДЭА в состав масла, кривые скоростей коррозионно-механического изнашивания, соответствующие наличию 0,1 и 0,2% ДЭА в масле Orites-270DS в среде сероводорода, идут более круто. Коррозионное действие сероводорода увеличивается, так как ДЭА является активным адсорбентом сероводорода. В процессе изнашивания сероводород в больших количествах действует на металлические поверхности. При повышении количества ДЭА в смазке и неизменном давлении на поверхности трения, скорость изнашивания становится больше. При замене масла Orites-270DS на отечественное масло ХС-40 с композицией присадок скорость изнашивания становится значительно меньше, но при введении в него 0,2% ДЭА скорость коррозионно-механического изнашивания увеличивается в среднем в 1,8 раза. Несмотря на то, что скорость изнашивания в этом случае меньше чем на применяемом масле Orites-270DS, она остается достаточно высокой.

Для выявления воздействия на скорость изнашивания других этаноламинов были выбраны следующие [50]:

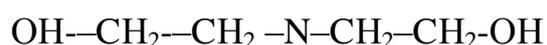
ДГА

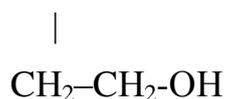


Н

Молекулярный вес 105,1 , теплота реакции с H₂S 1566 кДж/кг

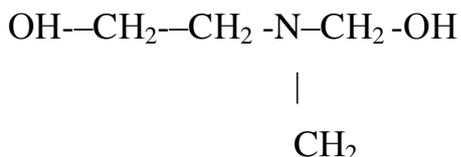
ТЭА





Молекулярный вес 149,2, теплота реакции с H₂S 930 кДж/кг

МДЭА



Молекулярный вес 119,2, теплота реакции с H₂S 1047 кДж/кг

Для селективного извлечения H₂S обычно применяют третичные амины МДЭА и ТЭА. Применение для очистки газа на Оренбургском ГПЗ МДТА вместо ДЭА дало положительные экономические результаты.

АГКМ характеризуется аномально высоким содержанием коррозионно-активных компонентов: до 25% H₂S и до 20% CO₂. [71]. Агрессивные составляющие перекачиваемого газа вызывают повышенную интенсивность изнашивания, в первую очередь поршневых колец и цилиндра компрессора. Собранные данные по эксплуатации компрессоров и изнашиванию и деталей, указывают на необходимость дальнейшего повышения их износостойкости.

Наиболее агрессивное воздействие сероводорода на уплотнительные кольца компрессора КМ-2 происходит во второй ступени, где давление изменяется от 3,1 МПа на всасывании до 6,7 МПа на нагнетании, при этом температура изменяется от 50°С до 103°С. Согласно с рекомендациями ВНИИГАЗа [9] по коррозионной активности эта среда относится к среде с низким содержанием сероводорода от 0,0003 до 0,01 МПа. Согласно результатам исследований [14] при данном парциальном давлении и отсутствии механических напряжений сталь имеет малое коррозионное повреждение.

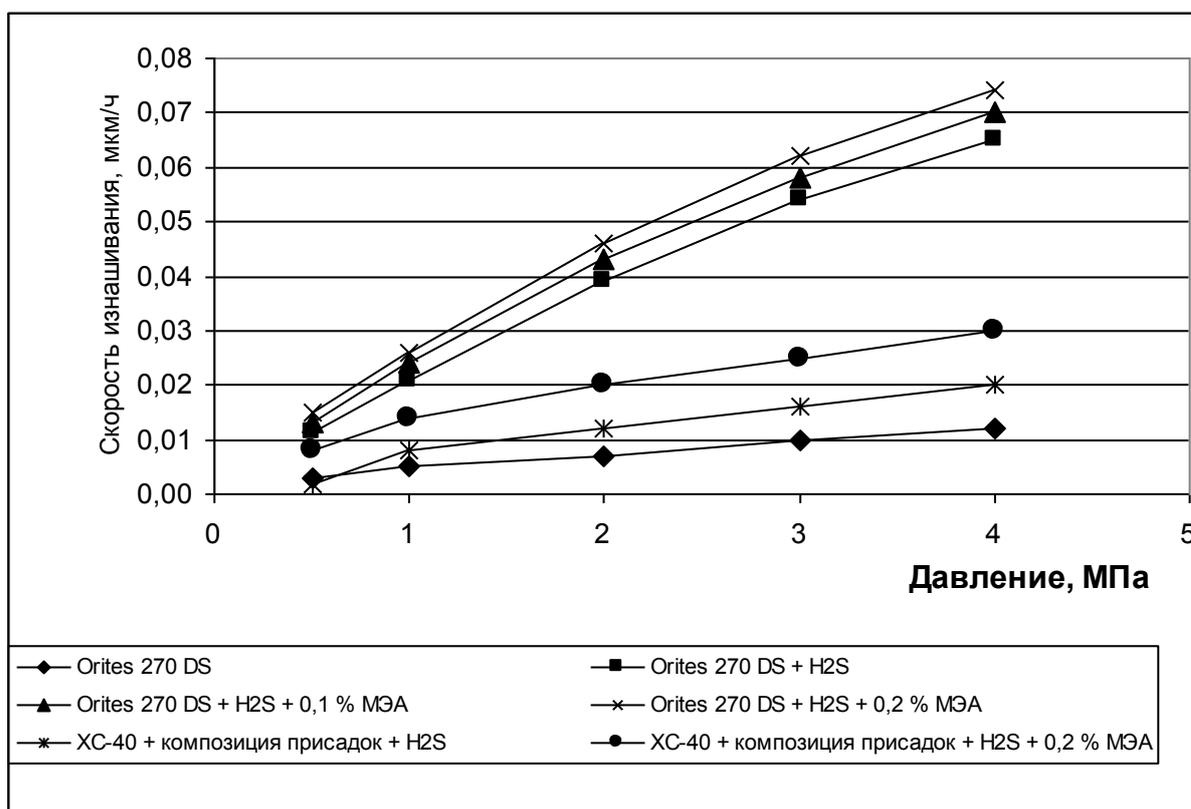
Для моделирования изнашивания деталей ЦПГ использовалась герметичная машина трения МП-1 [80] пальчикового типа. С ее помощью изучалась зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания от концентрации ДЭА в смазочных маслах Orites-270 DS и XC-40. Масла

испытывались как в воздушной среде, так и в среде сероводорода. При этом в масла вводились ДЭА до достижения концентрации 0,1 и 0,2%. В масло ХС-40 вводилась композиция присадок в составе: противоизносная присадка Трибокор М – 50 %, ингибиторы сероводородной коррозии диаметиланилин (АДА) – 45%, бензотриазол (Бетол-1) – 5%. Массовая доля композиции присадок в смазочном масле составляла 0,3% масс. [199].

На Астраханском газоперерабатывающем заводе в качестве абсорбента используются водные растворы МЭА и ДЭА. Массовая доля этаноламинов в водном растворе составляет 33%. При попадании в цилиндр компрессора малых количеств жидкости в виде пены вызывает разжижение масляной пленки, разделяющие трущиеся детали ЦПГ. Это вызывает рост интенсивности изнашивания трущихся пар в зависимости от вида и характера попавших в перекачиваемый газ веществ [330].

Наибольшее практическое применение в процессах и очистки газа от H_2S и CO_2 получили МЭА и ДЭА. Последний особенно целесообразен в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери.

При сравнении воздействия малых концентраций раствора МЭА и ДЭА попадающих в смазку, в виде пены, ДЭА оказывает более отрицательное воздействие (рис. 3.3). Это объясняется тем, что в отличие от МЭА, ДЭА более активно растворяет COS и CS_2 .



Ср. кв. отклонение $\sigma = 0,0013$; коэфф. вариации $V = 2,9$

Рисунок 3.3 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в зоне контакта трущихся поверхностей в присутствии МЭА

Скорость изнашивания трущихся пар в среде H_2S с добавкой малых количеств этаноламинов [202] в смазочную среду (рис. 3.4) показывает увеличение скорости изнашивания от их присутствия.

Состав композиции применяемый для внесения в масло XC-40 в %: Бетол-1 – 5, АДА – 45, Трибоккор-М – 50 [205].

Рассматривая скорость коррозионно – механического изнашивания (рис. 3.5) трущихся пар на импортном масле Orites – 270 DS (кривая 4) и на масле XC – 40 с композицией присадок (кривая 3) можно сделать вывод, что в условиях сильного действия коррозионных факторов, применение отечественного масла экономический более целесообразно.

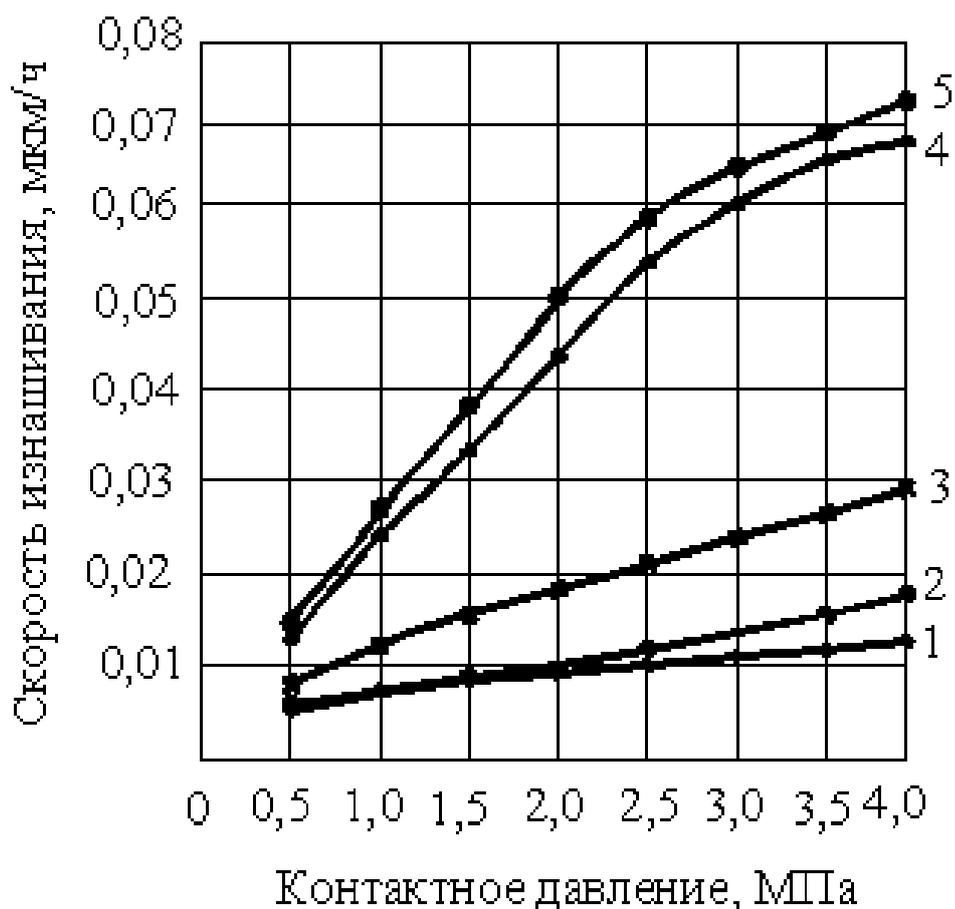


Рисунок 3.4 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания от контактного давления при использовании смазочных сред:
 1 – Масло МС – 20 + воздух; 2 –ХС – 40 + композиция присадок + H₂S; 3 –ХС – 40 + композиция присадок + H₂S + 0,2% МЭА; 4 –Orites -270 DS + H₂S + 0,2% МЭА; 5 –МС – 20 +H₂S

Анализ результатов испытаний (рис. 3.5) показал, что наименьшая скорость изнашивания образцов при смазке маслом Orites-270DS в воздушной среде. При наличии в ней 0,1 МПа сероводорода скорость изнашивания резко увеличивается и растет с нарастанием давления. Это объясняется коррозионным воздействием сероводорода на трущиеся поверхности.

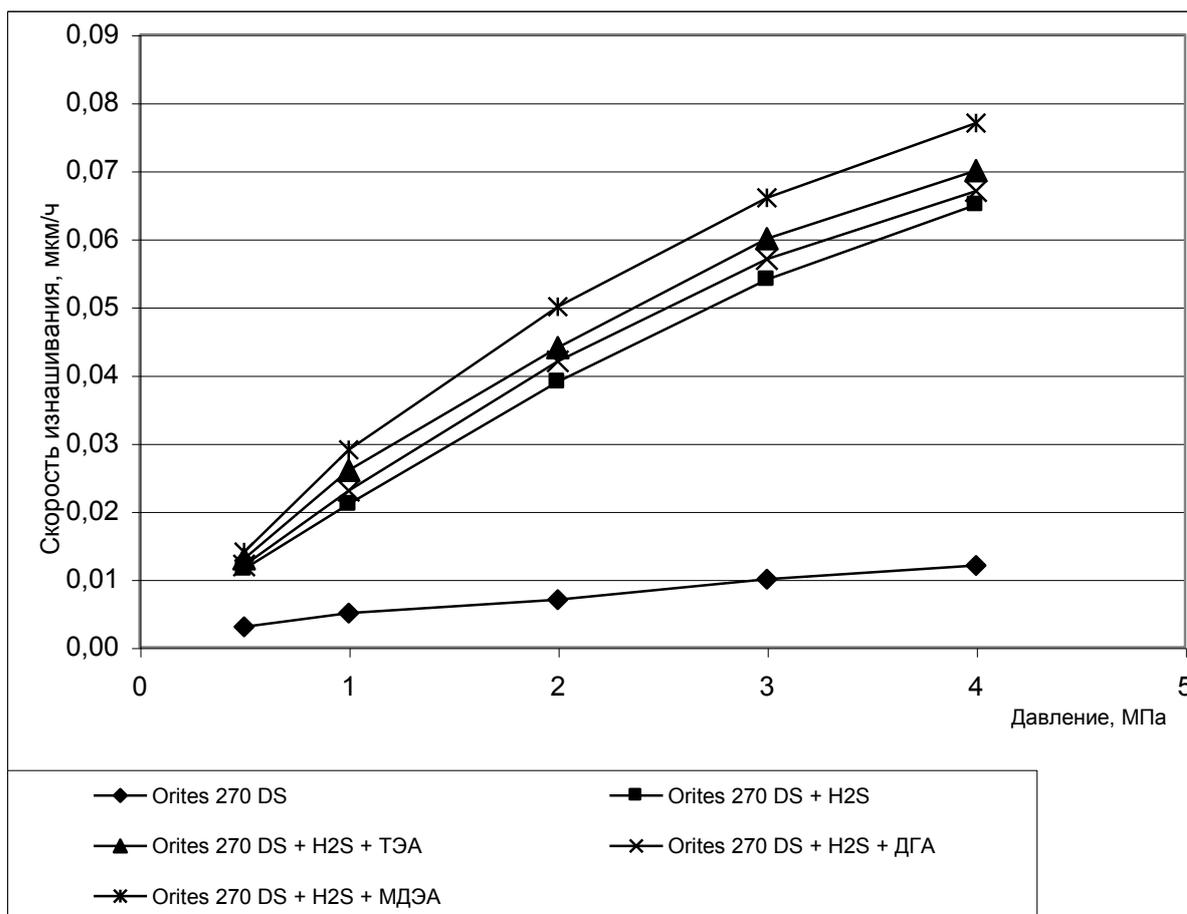


Рисунок 3.5 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в зоне контакта трущихся поверхностей

Для выяснения зависимости влияния на скорость изнашивания количества этаноламинов в смазывающей среде, провели испытания при их содержании 0,1 масс (рис. 3.6), при этом скорость изнашивания увеличилась примерно в два раза. Это объясняется, по-видимому, тем, что этаноламины абсорбируя сероводород, как бы подводят его к поверхностям трения, увеличивая его концентрацию в местах напряженного состояния поверхностей и, тем самым, усиливая коррозионно-механическое изнашивание.

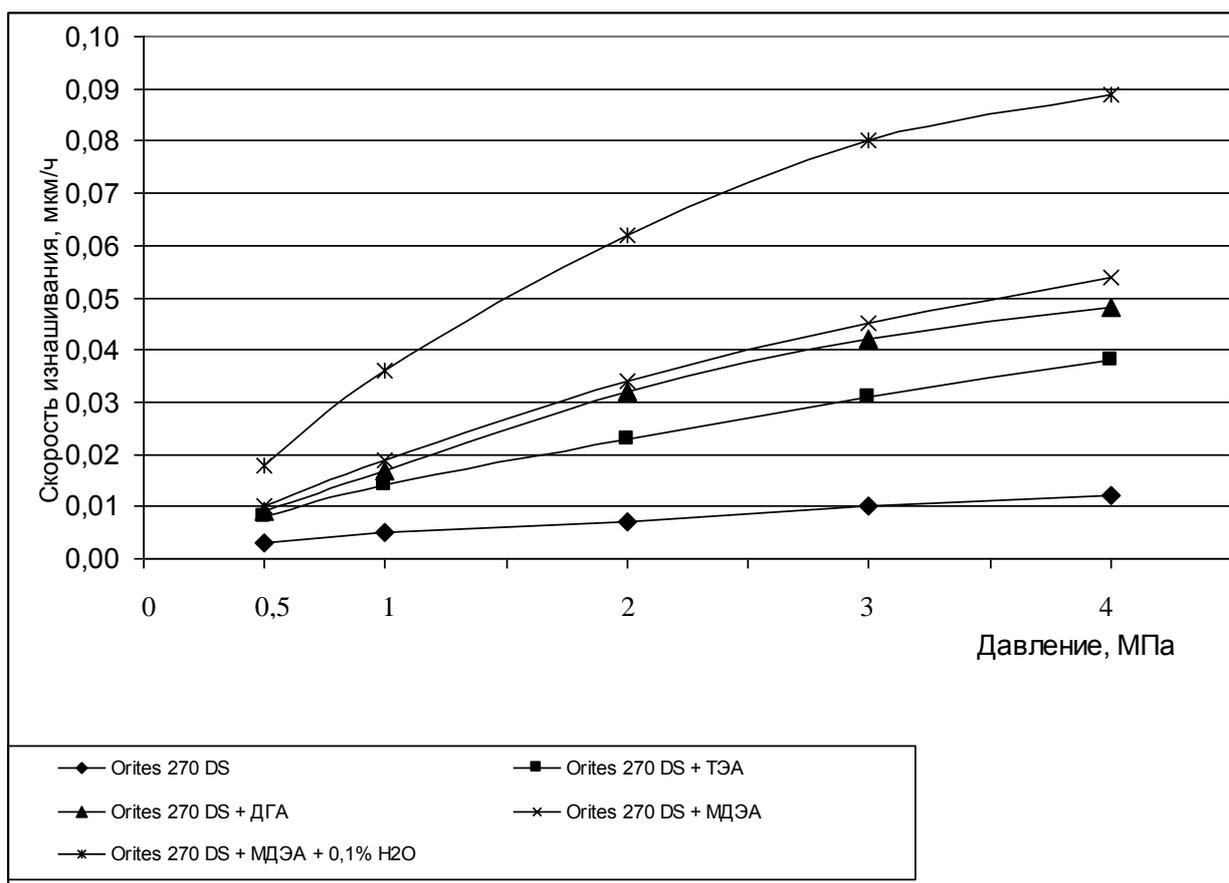


Рисунок 3.6 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания при содержании этаноламинов 0,1% масс

Для замены импортного масла Orites-270DS использовалось масло ХС-40 с композицией присадок (рис. 3.6), при этом для оценки воздействия этаноламинов вводились 0,2% ТЭА, ДГА, МДЭА. Давление сероводорода в герметичной камере составляло 0,1 МПа. Скорость изнашивания на масле ХС-40 с добавками этаноламинов значительно ниже, чем при изнашивании на масле Orites-270DS. Сравнивая воздействие этаноламинов в составе масла Orites-270DS (рис. 3.4) и ХС-40 (рис. 3.7) видно, что их воздействие на скорость изнашивания при использовании масла ХС-40 с композицией присадок в 2,5 раза меньше. Несмотря на отрицательное влияние этих добавок на процессы изнашивания, скорость изнашивания значительно меньше и такая замена технически и экономически вполне оправдана.

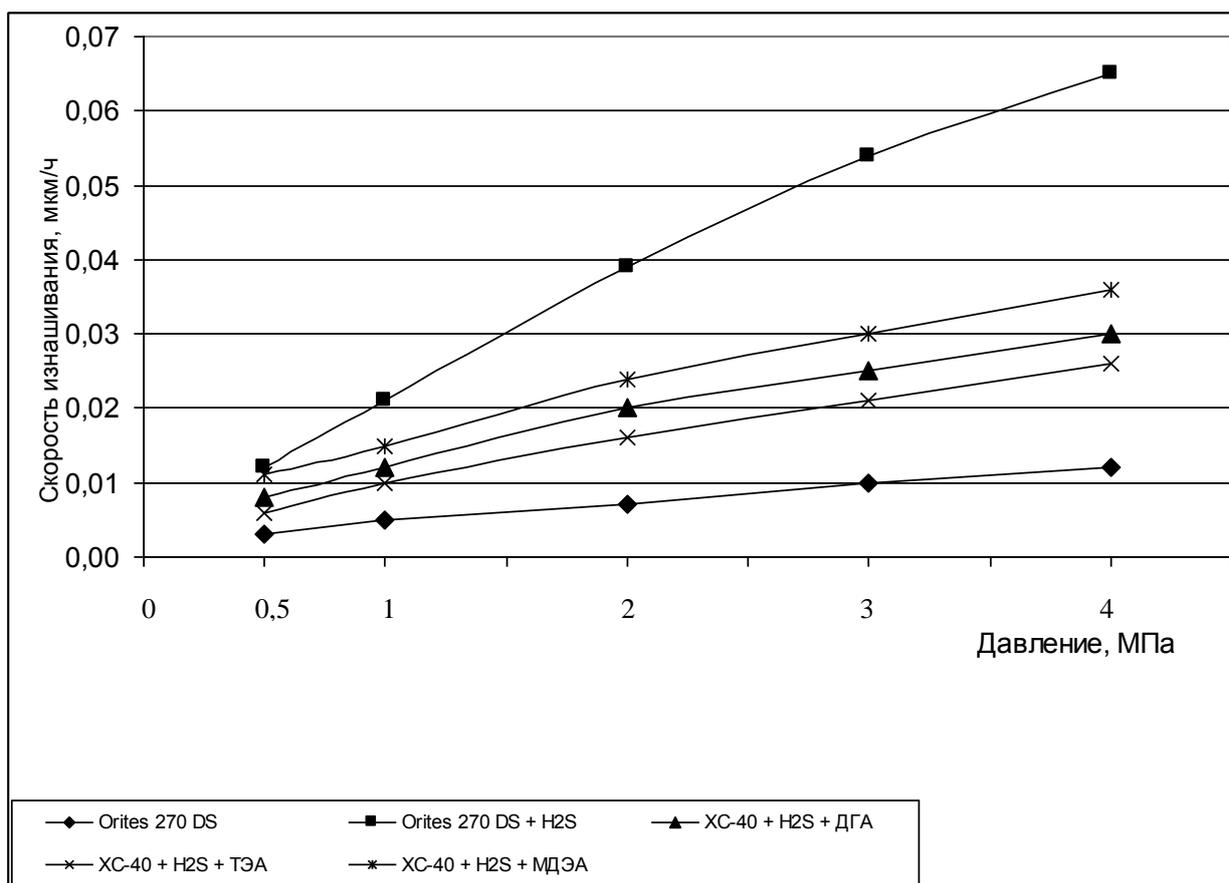


Рисунок 3.7 - Зависимость скорости коррозионно-механического изнашивания при содержании этаноламинов 0,2% масс

При очистке природного газа в ректификационных колоннах с помощью веществ, которые адсорбируют агрессивные примеси в газе, например, ДЭА, отработанный раствор подается в сепаратор жидкости. При этом, при разделении полученной смеси на жидкость и газ основная часть жидкости уходит в дренаж, а очищенный газ подается из сепаратора жидкости на вход компрессора для повышения его давления. При этом небольшая часть раствора в виде пены может засасываться в компрессор. В зависимости от формы пузырька пены классифицируют на сферические, ячеистые и полиэдрические. При нормальной работе аппаратов очистки пена представлена в виде сферической монодисперсной пены [181].

Вспенивание возникает, как правило, в абсорберах. Чаще возникает в аппаратах с высокими нагрузками по газу и раствору. Признаками вспенивания является увеличение объема пены на контактных тарелках, резкое увеличение

перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в аппаратах после адсорбера.

Основная причина вспенивания – примеси, поступающие вместе с серным газом и попадающие в абсорбент (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, различные ПАВ, смолистые вещества и др.). Пенообразователями являются также сульфид железа, смазочные масла, продукты коррозии и деградации амина [266].

Результаты испытаний по вспениванию 25%-ного масс. ДЭА при 20⁰С в присутствии различных примесей [11] показывают, что наибольшее пенообразование вызывают углеводороды, имеющие начало кипения выше 100⁰С (конденсат, ПАВ, некоторые ингибиторы коррозии). Например, при 1% массовой добавки в раствор ДЭА высота пены составляет для пентана – 4 мм, для октана – 18 мм, для нонана – 28 мм.

Расход аминов – один из важных показателей работы установок очистки газов, поскольку стоимость абсорберов высока и затраты на абсорбент составляет существенную часть эксплуатационных затрат.

Основные составляющие потерь аминов на установке: унос с газом, термохимическая деструкция аминов, механические потери [260, 261].

Общий унос амина с газом определяется уносом в паровой фазе и в капельном виде.

Величина потерь амина при нормальной работе заводских установок составляет 20-30 мг/м³ газа и возрастает до 100 мг/м³ при вспенивании раствора [160].

В отделителе жидкости вещества, участвующие в абсорбции агрессивных составляющих газа (например, моноэтаноламин, диэтаноламин и др.), разделяются и жидкие составляющие удаляются в дренаж. Тем не менее, в результате низкой плотности пены, в 10 и более раз меньшей плотности фракций и значительной плотности газа, малые количества пены могут попасть во всасывающую трубу и цилиндр компрессора. Несмотря на их малое количество, они содержат высокую концентрацию сероводорода, сероксида,

меркаптанов, которые, попадая в смазку, усиливают воздействие коррозионных составляющих на процесс изнашивания. При накапливании жидких составляющих в цилиндре компрессора, среди которых также могут быть сконденсированные высокомолекулярные составляющие газа и вода, возможны поломки деталей компрессора, перекачивающего газ, приводящие к аварийным остановкам.

Технологический режим в абсорбере следующий: обычный процесс ДЭА в растворе – 20-25% масс., поглотительная способность по кислым компонентам – 0,5-0,8 моль/моль ДЭА.

Встает вопрос: сколько жидкости, в частности, ДЭА, находится в пене и сколько ее попадает при всасывании в цилиндр компрессора? Какова роль попадания ее в смазочную среду, образующую пленку между поршневым уплотнительным кольцом и стенкой цилиндрической втулки? Для этого необходимо рассмотреть теорию пенообразования применительно к процессам очистки природного газа. Чистые жидкости неспособны образовывать сколько-нибудь устойчивую пену. Для получения устойчивой пены в жидкой фазе кроме растворителя должен находиться по крайней мере один поверхностно-активный элемент – пенообразователь, адсорбирующийся на межфазной поверхности раствор – природный газ. Таким веществом в данном случае является ДЭА, продукты его распада, а также растворенные соединения железа.

Пена, как любая дисперсная система является агрегативно неустойчивой. Нестабильность пены объясняется наличием избытка поверхностной энергии, пропорциональной поверхности раздела фаз жидкость-газ [269].

Известно, что замкнутая система, обладающая избытком внутренней энергии, находится в неустойчивом равновесии, поэтому энергия такой системы всегда уменьшается. Этот процесс протекает до момента достижения минимального значения энергии, при котором в системе наступает равновесие. Если такая система состоит из различных фаз, например жидкости и газа, как это имеет место в пенах, то минимальное значение внутренней энергии, а

значит, и поверхности раздела, будет достигнуто тогда, когда вся пена превратится в жидкость и газ.

Разрушение пены происходит в результате протекания следующих процессов:

- а) истечение между пленочной жидкости (синерезис);
- б) диффузия газа между пузырьками;
- в) разрывы индивидуальных пленок пены.

Пены с относительно толстыми жидкими прослойками, содержащими значительное количество жидкости, разрушаются в результате истечения жидкости, которое приводит к быстрому утончению пленок, лишь после этого в них начинает преобладать диффузия газа и разрыв пленок.

Суммарный процесс разрушения пен формально подчиняется кинетическим уравнениям реакции второго порядка, по крайней мере, в течение 5 минут существования пены.

Толщина толстых пленок оценивается в 100-200 нм [95]. Толщина свежеприготовленной пленки составляет несколько микрометров.

Толщину пленки находят, исходя из уравнения [70]:

$$I / I_{\text{макс}} = \left(\frac{1 + 2R^2 + R^4}{1 - 2R^2 \cdot \cos(2\delta' / \delta'') + R^4} \right) \sin^2(\delta' / \delta'') , \quad (3.17)$$

где I – интенсивность отраженного монохроматического света от пленки; $I_{\text{макс}}$ – интенсивность в условиях максимального отражения; R – коэффициент отражения; δ' – толщина пленки, эквивалентная тонкому слою воды; δ'' – толщина пленки, которой соответствует максимальное отражение.

При попадании пены в цилиндр компрессора вместе с газовой средой, в которой изменяется температура в процессе сжатия в диапазоне от 45-55⁰С до 105-113⁰С, пена разрушается, так как в ее оболочке находится 70-75% воды. При данной температуре вода, испаряясь, разрывает оболочку пузырька, освобождая тем самым ДЭА вместе с сероводородом, содержащимся в нем.

При попадании сероводорода непосредственно в смазочную пленку между компрессионным кольцом и стенкой цилиндра резко повышается его концентрация. Следовательно, в процессе коррозионно-механического изнашивания усиливается коррозионная составляющая, что приводит к увеличению скорости изнашивания.

Интенсивность коррозионно-механического изнашивания с учетом [223] примет вид [86, 251]

$$I_n = k * \Phi_{\text{мм}}^x * \Phi_{\text{гр. ад.}}^y * \Phi_{\text{кор}}^z * \Phi_{\text{ткр}}^\varphi, \quad (3.18)$$

где k – коэффициент согласования; $\Phi_{\text{мм}}$ – молекулярно-механический критерий; $\Phi_{\text{гр. ад.}}$ – свойство граничной смазки адсорбционной природы; $\Phi_{\text{кор}}$ – коррозионный критерий; $\Phi_{\text{ткр}}$ – температурный критерий; x, y, z, φ – показатели степеней при критериях.

$$\Phi_{\text{кор}} = K_{\Gamma} \cdot K_{\text{аг. ср.}} \quad (3.19)$$

где K_{Γ} – комплекс геометрических размеров; $K_{\text{аг. ср.}}$ – комплекс агрессивной среды.

3.5. Влияние сероводорода на изнашивание трущихся пар

Так как условия трения сопряженных пар (кольцо—цилиндр) ЦПГ компрессора резко ухудшаются вследствие воздействия сероводородсодержащего газа, то значительно уменьшается теплота адсорбции пленки масла на поверхности металла, приводящая к резкому увеличению изнашивания.

Тем не менее, одновременное воздействие коррозии и механических процессов, проходящих при изнашивании, изучено недостаточно. Это в полной мере относится к компрессорному оборудованию, перекачивающему природный газ.

Расчетный анализ компонентов газа на входе первой ступени компрессора показывает, что при содержании водяных паров 1% при температуре $49,7^{\circ}\text{C}$ начинается конденсация водяных паров, а при содержании водяных паров 1% при температурах $31,3-34,7^{\circ}\text{C}$ начинается конденсация отдельных углеводородов. Кроме этого в состав всасываемого газа попадают малые количества амина (около 0,1%), применяемые для отчистки газа от агрессивных составляющих. При несоблюдении технологического режима или неполадках в системе отчистки это количество может возрастать до 1% и более. Все это приводит к возникновению коррозии металлических поверхностей, физико-химические процессы и закономерности ее протекания определяются общими процессами термодинамики и кинетики гетерогенных систем и стандартизированы ГОСТ 9.908-85 (переиздан февраль 1990 г.).

Рассмотрим наиболее характерные виды коррозии, возникающие при перекачивании природного газа, на которые влияют как внутренние факторы, зависящие от природы металла (структуры, состава, метода обработки и т.д.), так и внешние, определяемые составом коррозионной среды и условиями протекания (температура, давление, и т.д.). Коррозионная активность газа определяется содержанием в нем среды-сероводорода и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой $(\text{R}-\text{SH})$). Эти соединения вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и меркаптанов металла типа $\text{RS}-\text{Me}-\text{SR}$.

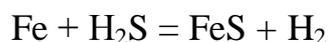
В цилиндре компрессора попадающая смесь интенсивно перемешивается, поэтому ее химический состав можно считать достаточно однородным. Поэтому для деталей ЦПГ наиболее характерен механизм сплошной коррозии, при отсутствии механического изнашивания. При наличии механического изнашивания и различного сопротивлению изнашиванию отдельных структурных составляющих металла может возникать межкристаллитная коррозия. Коррозия металлов в не электролитах, к которым относятся смазочные масла, при наличии влаги, даже в незначительных количествах, создает агрессивную среду, химическая коррозия переходит в

электрохимическую и процесс окисления металла ускоряется. При циклических изменениях напряжений в поверхностных слоях металла, вызываемых силами трения между движущимися относительно друг друга деталями может возникать коррозионная усталость. Происходит понижение предела усталости металла.

При изучении изнашивания для компрессоров перекачивающих газовую среду с содержанием сероводорода, коррозия от его воздействия на трущиеся поверхности очень значительна.

Скорость проникновенная коррозии (ГОСТ 5272-68) зависит от состава серосодержащей среды, влажности, pH, температуры, давления и скорости потока. Доминирующим фактором развития коррозионных процессов является химический состав среды. Наиболее важным коррозионным компонентом кислого природного газа является сероводород.

Как правило, газовая коррозия протекает по химическому механизму. Химическая коррозия металлов – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются в одном акте в точке взаимодействия металла с компонентом агрессивной среды. Сероводород выступает в роли окислителя, акцептора электронов. В процессе реакции водород восстанавливается. В данном случае в присутствии влаги окислителем выступает H_2S :



Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

При контакте металла с газами, содержащими до 0,05% H_2O на поверхности металла находится только физико-химическая связанная вода.

Для технически важных металлов наблюдается параболическая зависимость скорости во времени. Приблизительно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить в ряд следующие металлы: $W < Fe < Co < Cu < Ni$. К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti .

К настоящему времени не разработаны методы, учитывающие химические эффекты, зависящие от состава базовых смазочных материалов и присадок, химических свойств взаимодействующих поверхностей, содержания влаги в окружающей среде.

При относительной малой влажности сероводород оказывает незначительное влияние на углеродистые стали. С повышением внутренних напряжений возникает восприимчивость металлов к сероводородному растрескиванию (СР). Воздействие сероводорода проявляется тем сильнее, чем выше прочностные характеристики металла - твердость, предел текучести, предел прочности. Теория статического разрушения приписывает наступление разрушения интенсивным внутренним напряжениям, возникающим в решетке по мере того, как сдвиговые перемещения μ , накапливают в одном месте задержанные в своём развитии дислокации. При воздействии сил трения на поверхностные слои металла и воздействующие в них усталостные напряжения способны превысить величину местного разрушающего напряжения металла. В реальных твердых телах с уже существующими дефектами, когда основную роль играет не зарождение, а размножение дислокаций, пороговая энергия ничтожна мала по сравнению с модулем сдвига (10^{-5} - $10^{-4}\mu$) [287].

При трении твердое тело открыто с поверхности и геометрические ограничения для перестройки атомной структуры минимальны; с другой стороны эти условия наиболее благоприятны для проявления высокой реакционной способности образующихся дефектов в реакциях с молекулами окружающей среды, а также с атомами поверхности контртела [100].

Трибокоррозионные процессы приводят к поверхностной усталости, сопряженной с отрывом частиц материала в результате износа [370].

Механохимический эффект при напряжениях ниже макроскопического предела текучести был установлен в работах по изучению механохимической коррозии. При изучении коррозии высокопрочной [$\sigma_b > 1600$ МН/м² (160 кгс/мм²)] мартенситной стали 30ХГСНА в различных водных растворах при растягивающих напряжениях скорость коррозии возрастает в десятки раз [100].

Наступающее в результате присутствия сероводорода снижение антифрикционных и противоизносных свойств смазочных масел ведет к нарушению режима работы агрегатов и аварийным остановкам.

Изменение направления скорости движения поршня в мертвых точках затрудняет образование смазочного слоя гидродинамической природы, т.к. скорость относительного движения деталей в местах максимального износа близко к 0. С учетом структуры уравнения для расчета коэффициента трения скольжения, полученного Ю.Н. Дроздовым, уравнение для определения коэффициента трения скольжения ЦПГ компрессора, перекачивающего агрессивный природный газ, будет иметь вид:

$$f = 0,021g \frac{P \cdot H \cdot B}{\mu \cdot V_m \cdot R_{np} \cdot E_{np}} + 0,14 ,$$

где P – давление, МПа; $HВ$ – твердость материала втулки по Бринеллю, МПа; μ - динамическая вязкость масла, Па*с; V_m – скорость поршня вблизи верхней мертвой точки, м/с; R_{np} – приведенный радиус кривизны, м; E_{np} – приведенный модуль упругости для поршневого кольца и цилиндровой втулки.

Давление и температура внутри цилиндра поршневого компрессора при сжатии газа взаимосвязаны и определяются уравнением, полученным П.И. Пластининым:

$$T_H = T_{BC} \left(\frac{P_H}{P_{BC}} \right)^{\frac{K_T - 1}{K_T}} ,$$

где T_H – температура нагнетания, °С; T_{BC} – температура всасывания, °С; P_H – давление нагнетания, МПа; P_{BC} – давление всасывания, МПа; K_T – показатель политропы.

Оценим коэффициент трения в области цилиндровой втулки вблизи верхней мертвой точки, соответствующей углу поворота кривошипа 5°.

Основное отличие смазочной среды компрессора, перекачивающего природный газ, является попадание пузырьков пены из абсорбера, особенно, при технологическом сбросе системы очистки газа. В данном случае, согласно E. Manegold, в смазочной среде присутствует газовая эмульсия, в которой пузырьки газа имеют шарообразную форму. Пузырьки, попавшие в смазочную пленку, участвуя в качестве смазочной среды, согласно принципу Ле Шателье, еще более уменьшаются вследствие увеличения внешнего давления. С другой стороны, вследствие вскипания жидкости стенки пузырьков разрываются и газ внутри пузырьков переходит в перекачиваемый газ. При этом происходит сближение трущихся поверхностей с изменением коэффициента трения и интенсивности изнашивания в большую сторону. Одновременно с увеличением давления на единичном контакте, за счет выделившегося из разрушенной пленки пузырька сероводорода происходит коррозия на поверхности единичного контакта.

При граничном трении для металлов, смазываемых углеводородными жидкостями, по Б.В. Дерягину, В.П. Лазареву выполняется биномиальный закон трения. Многочисленные эксперименты, проведенные N. Gane и J. Skinner, показали рост сдвигового сопротивления от нормального давления по биномиальному закону.

Экспериментально получены зависимости коэффициента трения от давления и температуры в зоне трения в среде различных смазочных масел (МС-20, ХС-40, Orites-270DS). На рис. 3.8 показана графическая зависимость коэффициента трения от давления в трибосопряжении при температуре $T = 95^{\circ}\text{C}$, что соответствует параметрам работы ЦПГ вблизи верхней мертвой точки гильзы цилиндра компрессора. На графике видно, что коэффициент трения имеет максимальные значения при экстремальных условиях проведения эксперимента ($P = 4 \text{ МПа}$, $T = 95^{\circ}\text{C}$), которые характерны для процесса нагнетания в цилиндре компрессора КМ-2.

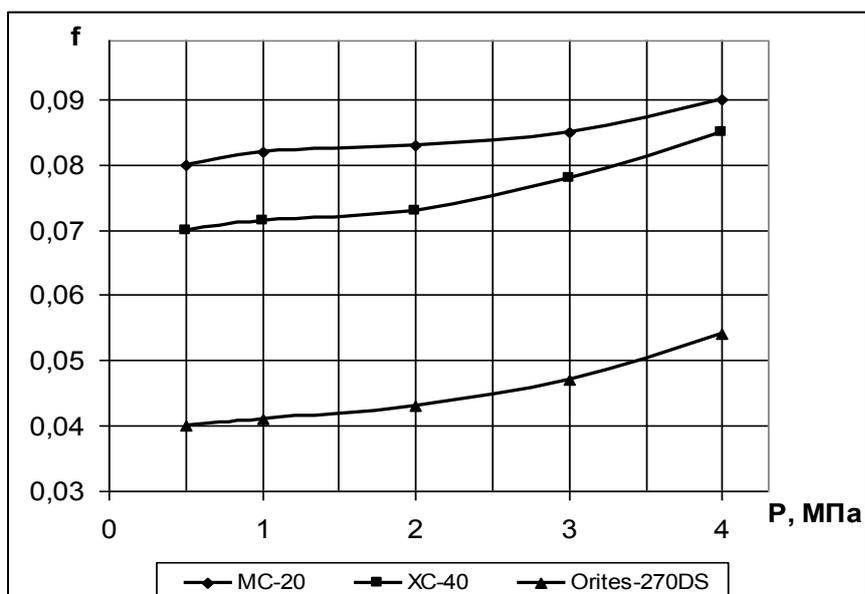


Рисунок 3.8 - Зависимость коэффициента трения от номинального давления в паре трения при температуре $T = 95^{\circ}\text{C}$

На рис. 3.9 показана зависимость коэффициента трения от изменения температуры в зоне трения при давлении $P = 4$ МПа. Как видно из полученных результатов, влияние температуры на изменения коэффициента трения скольжения оказывается существенно изменения давления в паре трения в 3-4 раза.

Так как коэффициент трения является энергетической характеристикой, показывающей диссипацию энергии в окружающее пространство, то уменьшение его значения характеризует повышение энтропии процессов. Для применяемых масел коэффициент трения необходимо снижать, что способствует снижению потерь энергии при работе машин и механизмов.

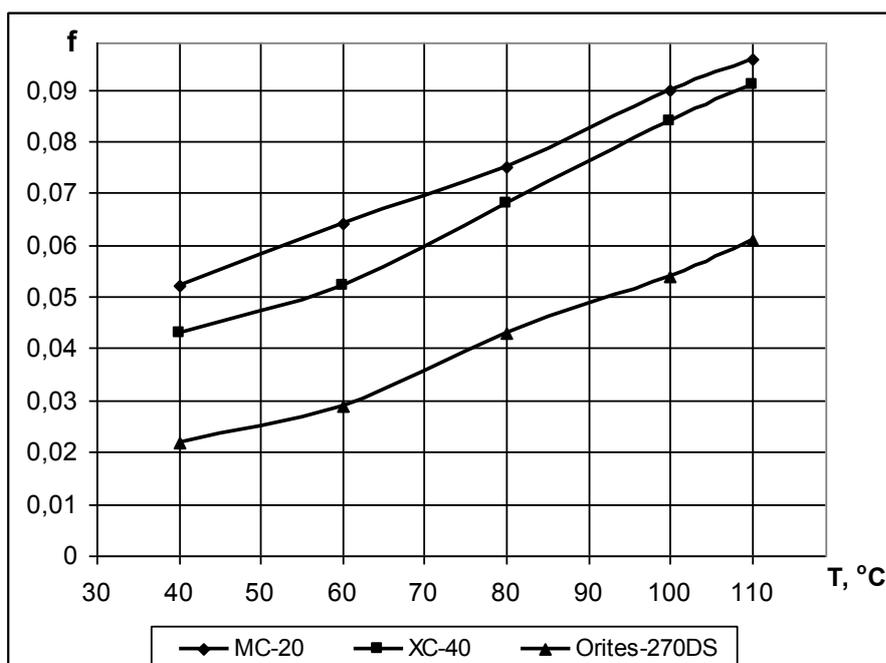


Рисунок 3.9 - Зависимость коэффициента трения от температуры в зоне трения при давлении $P = 4$ МПа

При одновременном протекании процессов изнашивания и коррозии наибольшая величина коэффициента трения имеет место, когда интенсивность изнашивания и скорость коррозии пары трения примерно одинаковы (рис. 3.10).

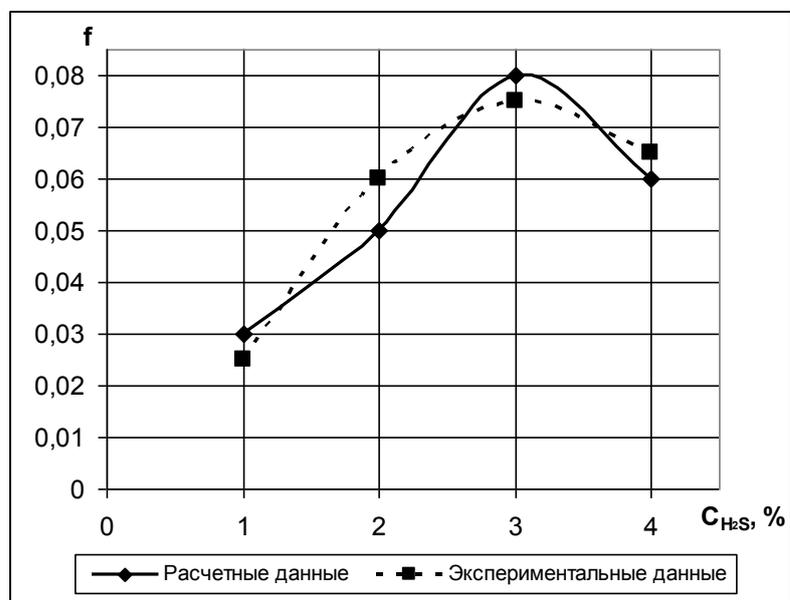


Рисунок 3.10 - Зависимость коэффициента трения от величины концентрации сероводорода в смазочной пленке

Из рис. 3.10 видно, что расчетные значения совпадают с экспериментальными, при этом средняя погрешность составляет 12%.

3.6. Использование метода теории размерности для прогнозирования изнашивания трущихся пар в агрессивной среде

Интенсивность изнашивания при механическом воздействии среды, когда химические и тепловые процессы не имеют решающего значения, интенсивность изнашивания целесообразно находить в виде зависимостей

$$J_{hm} = f(\Phi_e, \Phi_{...}, \Phi_y, \Phi_{us})$$

где $\Phi_a = \frac{P}{HB}$ или $\Phi_a = \frac{fP}{HB}$ - комплексы, характеризующие напряженное состояние контакта, без размерную площадь фактического касания тел; P - нормальное контактное давление; HB - твердость материала; f - коэффициент трения скольжения; $\Phi_{cm} = \frac{h}{x}$ - комплекс, определяющий относительную толщину смазочного слоя в контакте (h -толщина смазочного слоя; x -характерный размер (диаметр) режущий абразивной частицы или приведенный размер шероховатости; $x = R_a = (R_{a1}^2 + R_{a2}^2)^{1/2}$ где R_{a1} и R_{a2} - среднеарифметические отклонения шероховатостей); $\Phi_y = \xi \frac{P}{\sigma_0}$ - комплекс, используемый для характеристики усталостной прочности трущихся поверхностей (ξ - коэффициент, зависящий от коэффициента трения f и напряженного состояния в контакте; σ_0 - предел усталости материала в данных условиях трения);

$\Phi_{us} = \frac{R_{max}}{rb^{1/b}}$ - комплекс шероховатости, r - приведенный радиус неровностей.

Средняя интенсивность изнашивания деталей ЦПГ при возвратно поступательном движении является функцией многих переменных, обработка которых методом теории размерностей приводит к следующему критериальному уравнению, предложенному в работах [102, 224, 104].

$$J_h = K \cdot \Phi_{cm}^x \cdot \Phi_{n.c}^y \cdot \Phi_M^z \cdot \Phi_{вр}^\gamma \cdot \Phi_{\phi-x,k}^\varphi \quad (3.20)$$

где K - коэффициент пропорциональности;

$\Phi_{см}$ – критерий определяющий величину смазочного слоя;

$\Phi_{н.с}$ – комплекс, характеризующий напряженное состояние в месте контакта поршневого кольца и втулки;

$\Phi_{вр}$ – комплекс, учитывающий времени характеристики контакта;

$\Phi_{м}$ - комплекс, учитывающий микрогеометрию, маслосъемность;

$\Phi_{ф-х,к}$ – комплекс, характеризующий физико-химические процессы протекающие на трущихся поверхностях, разрушение граничных смазочных и модифицированных материалов;

$\Phi_{см}$ - определяет относительную толщину смазочного слоя

$$\Phi_{с.м} = \frac{h_{с.м}}{\sqrt{R_{a_1}^2 + R_{a_2}^2}}, \text{ где}$$

$h_{с.м}$ - толщина смазочного слоя различной природы;

R_{a_1}, R_{a_2} - среднеарифметическое отклонения профиля шероховатостей контактирующих поверхностей.

$$\Phi_{н.с.} = \frac{P}{HB}, \text{ где}$$

P – нормальное напряжение сжатие

HB – твердость поверхности

$$\Phi_{ш} = \frac{R_{\max}}{r \times b^{\nu}}, \text{ где}$$

R_{\max} - наибольшая высота неровностей профиля

b и ν параметры опорной кривой

r – приведенный радиус неровностей

$$\Phi_{вр.} = \frac{\tau_p}{\tau_B}, \text{ где}$$

τ_p - время разрушения защитных пленок различной природы;

τ_B - время их восстановления.

$$\Phi_{Фх} = \frac{RT}{Q}, \text{ где}$$

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура поверхности в месте износа;

Q - теплота адсорбции для граничных смазочных слоев

Интенсивность изнашивания материалов при физико-химических превращениях в области контакта [105].

$$J_{h\Phi x} = K_{\Phi x} \left(\frac{PV\tau_0}{HBd_\phi} \right)^m \Pi_i^n \cdot L_{ei}^\psi, \text{ где}$$

$\frac{PV\tau_0}{HBd_\phi} = \Pi_{\text{кин}}$ – кинетический фактор, безразмерное время физико-химических

превращений в области контакта;

$\Pi_i = \Pi_{\text{гр.ад}}$ - при граничной смазке адсорбционной природы;

$\Pi_i = \Pi_{\text{гр.х}}$ – при химическом модифицировании и образовании защитных пленок в результате действия присадок;

L_{ei} - временной симплекс, выраженный через отношение характерных факторов времени;

m, n, ψ – показатели степени в первом приближении равны 1

P - нормальное напряжение сжатия (давления);

HB - твердость, наименее твердого материала;

V - относительная скорость перемещения в области контакта;

τ_0 - постоянная величина, равная периоду тепловых колебаний атомов твердых веществ

($\tau_0 = 10^{-13}$ с);

d_ϕ - средний диаметр пятна физического контакта;

$K_{\Phi x}$ - коэффициент.

В окончательном виде формулу интенсивности изнашивания трущихся пар с учетом сероводородной коррозии, можно представить в виде:

$$J_{h.\Phi.x} = K_{\Phi.x} \cdot \Phi_{\text{кин}}^m \cdot \Phi_{\text{гр.ад}}^n \cdot \Phi_{\text{гр.х}}^\varphi \cdot \Phi_\tau^\psi,$$

где $K_{\Phi.x}$ - коэффициент,

$$\Phi_{\text{кин}} = \frac{PV\tau_0}{HBd_\phi}$$

Выводы

1. Исследования изнашивания пар при возвратно-поступательном скольжении применительно к паре «втулка цилиндра – кольцо» поршневого компрессора исследовалась многими авторами в течение длительного времени;
2. Были выявлены зависимости изнашивания от многих геометрических факторов, кинематических факторов, свойств материалов соприкасающейся пары, смазочной среды, перекачиваемого газа, но вывести универсальную формулу для расчета изнашивания деталей не удалось;
3. Рассматривая различные методы исследования изнашивания цилиндропоршневой группы компрессора, которые можно условно разделить на две группы: непосредственного замера износа деталей и косвенного замера (по расходу рабочей среды, по определению количества продуктов износа в смазочной среде, по изменению радиоактивной активности, по изменению флуоресцентности смазочной среды в совокупности с продуктами изнашивания, по изменению магнитной активности продуктов изнашивания) -, было установлено, что в настоящее время нет универсального способа определения изнашивания, а одни способы дополняют другие.

Глава 4. Прогнозирование изнашивания трущихся поверхностей машин в агрессивных средах

4.1. Зависимость изнашивания трущихся пар от сорта масла

Смазочные свойства масел и исследования их влияния на процесс трения являются очень важными. Различные узлы и детали компрессора смазываются обычно одним маслом, а условия трения, изнашивания и режим смазки существенно различны. Ниже приведены характеристики различных сортов испытываемых масел (табл. 4.1-4.3).

Таблица 4.1

Характеристика масла МС-20 по ГОСТ 21743-76

№ № п/п	Наименование показателя	Метод испытания, ГОСТ	Нормируемое значение показателя
1	Вязкость кинематическая 10^{-6} , м ² /с при 100 ⁰ С, не менее	33-82	20,5
2	Индекс вязкости, не менее	25374-82	85
3	Коксуемость, %, не более	19932-74	0,27
4	Кислотное число, мг кон/г, не более	5985-75	0,03
5	Зольность, %, не более	1461-75	0,005
6	Содержание селективных растворителей	1057-88	Отсутствует
7	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	6307-75	Отсутствует
8	Содержание механических примесей	6370-83	Отсутствует
9	Содержание воды	2477-65	Отсутствует
10	Температура, С: вспышки, не ниже не ниже застывания	4333-87 6356-75	270 -18
11	Цвет, единиц ЦНТ, не менее	20284-75	7,0

12	Термоокислительная стабильность при 250 С, не менее	23175-78	
13	Коррозионность на пластинках из г/м ² , не более	20502-75	18
14	Плотность, при 20 С, г/см ³ , не более	3900-47	0,897

Таблица 4.2

Характеристика масла Orites-270DS

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытаний ГОСТ	Нормируемое значение показателя
1	Вязкость кинематическая 10, м ² /с при 100°С, не менее при 40°С, не менее	33—82	45 200—245
2	Температура вспышки в открытом тигле, °С	4333—87	260
3	Антикоррозионные свойства	2917—76	1а
4	Защитная эффективность в среде сероводорода (200 мг/л), 25±1°С, 4 ч. ст.10 -скорость коррозии, г/(м ² *с) -ингибиторный эффект -степень защиты, % - латунь Л-59 -скорость коррозии, г/(м ² *с) -ингибиторный эффект -степень защиты, % латунь Л-59	исследовательский метод (ВНИИ НП)	2,432 0,150

Таблица 4.3

Характеристика масла ХС-40 по ТУ 38901446-83

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания, ГОСТ	Нормируемое значение показателя
1	Вязкость кинематическая, 10 м ² /с при 100°С, не менее	33—82	10
	при 40°С, не менее		40
2	Кислотное число мг КОН/г, не более		00,2
3	Стабильность, показатели после окисления:	5985—75	-
4	Содержание осадка, не более		-
5	Зольность, %, не более	-	00,2
	Содержание селективных растворителей	-	
		1461—75	отсутствует
6	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	1057—88	отсутствует
7	Содержание механических примесей		отсутствует
	Содержание воды	6307—75	отсутствует
8	Температура, °С:	6370—75	
	Вспышки, не ниже	2477—65	200
	Застывания, не ниже		-45
		4333-87	
		20284—75	

Воздействие сероводорода и других агрессивных составляющих газа на узлы трения компрессоров накладывает жесткие ограничения на рабочие масла. Так основным маслом, смазывающим цилиндропоршневую группу компрессоров КМ-2, является Orites-270DS фирмы Shell. Были также сделаны попытки перейти на масло Frizzing oil-46 производитель Tovoil Финляндия, имеющие худшие физико-химические свойства (температура вспышки 200°С вместо 260°С и кинематическая вязкость при 100°С 6.8 м²/с вместо 45 м²/с). Работа компрессоров на масле Orites-270DS вызывает повышенный износ деталей трущихся пар вследствие того, что состав перекачиваемого газа отличается от проектного по максимально допустимому содержанию вредных примесей.

Проводимые рядом авторов в начале 90-х годов исследования по замене импортных масел на одно из наиболее близких по физико-химическим

свойствам отечественное масло ХС-40 (температура вспышки 200°С и кинематическая вязкость при 100°С 10 м²/с) показали, что несмотря на его несомненную экономическую эффективность, смазочные и противоизносные свойства значительно уступают аналогичным свойствам масла Orites-270DS.

Исследования также показали, что масла Orites 270 DS и ХС-40 обладают недостаточными противоизносными свойствами в присутствии сероводорода.

Основной проблемой работы поршневых компрессоров является достаточно быстрый выход строя уплотнительных и маслосъемных колец поршневой группы, маслосъемных колец сальника штока крейцкопфа и шатунных подшипников.

Для изучения влияния различных факторов на изнашивание ЦПГ компрессоров, работающих в воздушной среде, а также содержащей сероводород H₂S, использовалась машина трения торцового типа МП-1, моделирующая изнашивание этой группы деталей. Предварительно масла проверялись на соответствие ГОСТам и ТУ: МС-20 ГОСТ 21743-76, ХС-40 ТУ 38901446-83, Orites-270DS - паспортным данным.

При работе узлов трения ЦПГ в воздушной среде смазочные способности масла Orites270 DS и ХС-40 мало различаются, что видно из таблицы 4.4 [187].

В таблице 4.5 показаны значения скорости изнашивания неподвижного образца в воздушной среде в испытательной машине МП-1.

Таблица 4.4

Сравнительные характеристики испытываемых масел

Сорт масла	P _к , Н	P _с , Н	W, мкм/ч	P, МПа
Orites-270DS	500	1100	0,0082	2
ХС-40	420	950	0,0087	
МС-20	480	1095	0,009	

Таблица 4.5

**Зависимость скорости изнашивания материала трущихся пар от сорта
масла и давления между опытными образцами**

Сорт масла	Давление, МПа				
	0,5	1	2	3	4
	Скорость изнашивания, мкм/ч				
Orites270DS + воздух	0,0028	0,0054	0,0087	0,0108	0,013
XC-40 + воздух	0,0032	0,006	0,0098	0,0104	0,0142
MC-20 + воздух	0,0038	0,0064	0,0091	0,0114	0,0146

На рис. 4.1 дана графическая интерпретация значений скорости изнашивания, показанных в таблице 4.5. При этом видно, что при испытаниях в воздушной среде значения скорости изнашивания данных масел между собой мало отличаются.

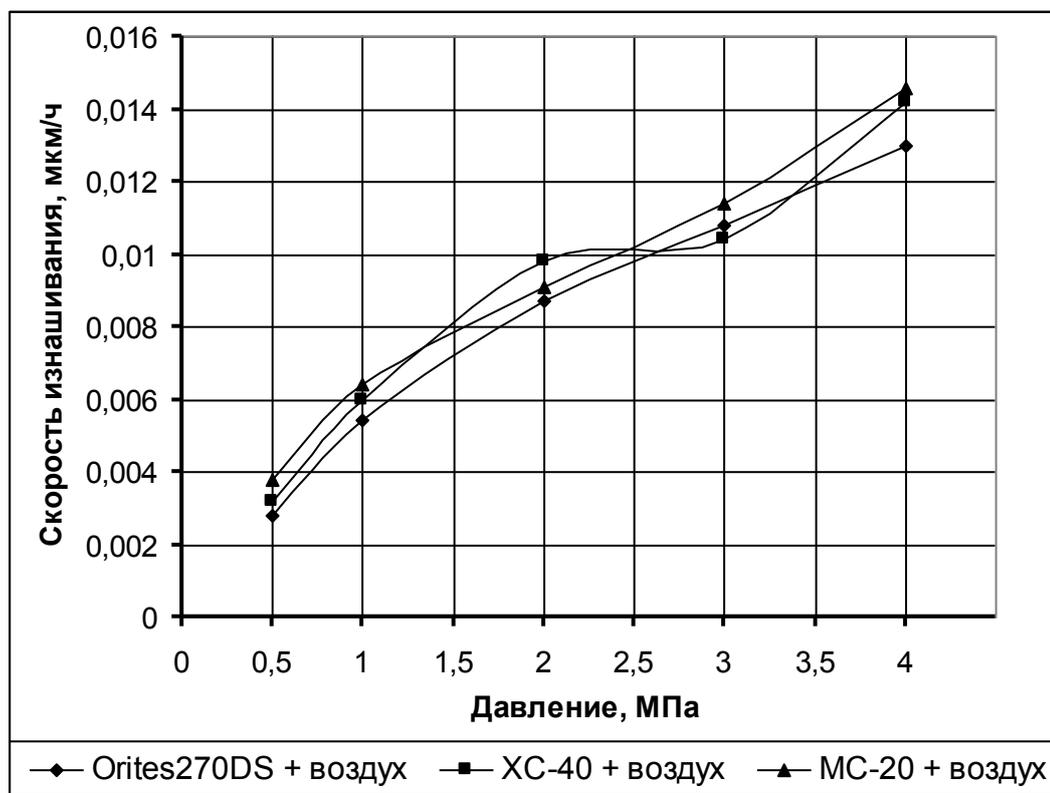


Рисунок 4.1 - График изменения величины скорости изнашивания материала трущихся пар в зависимости от сорта масла и давления между опытными образцами

Картина соответствия скорости изнашивания на данных маслах в присутствии агрессивных составляющих природного газа существенно изменяется.

Исследования показали, что масла Orites-270DS и XC-40 обладают недостаточными противоизносными свойствами в присутствии сероводорода. Скорость изнашивания в масле, насыщенном сероводородом, достигает чрезвычайно высоких значений: при давлении 2,0 МПа - 0,038 мкм/ч; 0,043 мкм/ч; при давлении 4,0 МПа - 0,061 мкм/ч; 0,074 мкм/ч. Поэтому задача состояла в повышении свойств масел Orites-270DS и XC-40 через подбор смазочной композиции, которая была бы устойчивой к воздействию сероводородсодержащего газа, и при этом не ухудшала остальные физико-химические характеристики.

Наступающее в результате присутствия сероводорода снижение антифрикционных и противоизносных свойств смазочных масел и конструкционных материалов узлов трения ведет к нарушению режима работы агрегатов и аварийным остановкам. Поэтому, как видно из проведенных исследований, для повышения износостойкости деталей компрессора имеются три пути:

1. применять высококачественные импортные масла, имеющие, как правило, высокую стоимость;
2. насыщать смазочные масла противоизносными присадками, повышающими износостойкость компрессора, ингибиторами коррозии, уменьшающими воздействие сероводорода;
3. так изменить технологическую схему очистки газа от сероводорода, чтобы количество его, попадающее в смазочное масло, было незначительно.

4.2. Противоизносные присадки в смазочные масла, уменьшающие интенсивность изнашивания трущихся пар

Переработка природного газа, содержащего сероводород и другие агрессивные примеси, связана со снижением антифрикционных и противоизносных свойств смазочных масел перекачивающих компрессоров. Наибольшей агрессивностью отличается сероводород, растворимость которого в маслах достигает до 10 г/л при стандартных условиях. При этом значительно меняются физико-химические, коррозионные, противоизносных свойства смазочных масел [276].

Изучалось воздействие композиций присадок при введении их в следующие масла: импортное паспортное масло Orites-270DS, лучшее предварительно выбранное отечественное масло ХС-40 и базовое масло МС-20 (рис. 4.2).

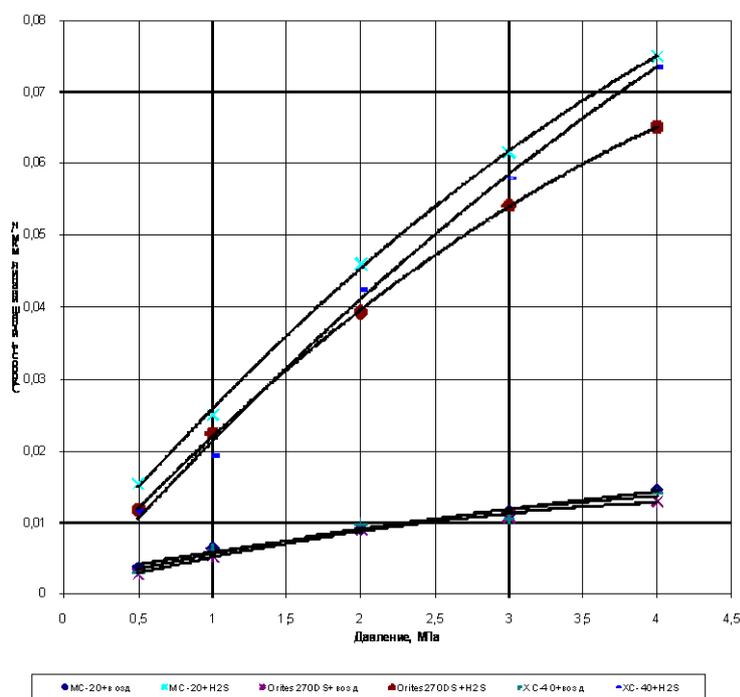


Рисунок 4.2 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления масел МС-20, Orites-270DS, ХС-40 без присадок на воздухе и в среде сероводорода

Полученные данные на установке МП-1 показывают, что наличие сероводорода существенно влияет на рост скорости изнашивания трущихся пар при использовании любых испытуемых масел. Главная опасность от воздействия сероводорода заключается в водородном охрупчивании и коррозионном растрескивании. Коррозионные процессы в данном случае протекают не изолированно, а в сочетании с механическим воздействием, что приводит к коррозионно-механическому изнашиванию — трибокоррозии. В этом случае процесс адсорбции пленки масла на поверхности металла изменяется в худшую сторону, уменьшается прочность сцепления молекул масла с поверхностью металла, т. е. теплота адсорбции уменьшается. Для устранения этого явления в масло вводятся различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в виде присадок различного действия.

Проделанная работа проводилась совместно с ВНИИНП и ГАНГ им. И.Н. Губкина. Была разработана композиция присадок к маслам, включающим в себя ингибиторы коррозии черных и цветных металлов и антифрикционные присадки. Поэтому было выбрано направление – улучшить смазочные свойства масла введением в него различных композиций присадок. Состав композиций присадок, в которых упор сделан на ингибиторы коррозии, противодействующие сероводородному воздействию на трущиеся поверхности, приведен в таблице 1.

В нашем случае это композиции присадок, составы которых приведены в табл. 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6

Компонент композиции	Состав композиций присадок, масс. %						
	1	2	3	4	5	6	7
ИФХАНГАЗ-1	33	50	67	33	50	67	50
ФОМ-9	-	-	-	-	-	-	50
Д-4	67	50	33	-	-	-	-
Д-5	-	-	-	67	50	33	-

При составлении композиций присадок, эффективно снижающих потери на трение, коррозию и износ в среде сероводорода необходимо учитывать, что между полярными молекулами присадок композиций происходит взаимодействие, которое заметно влияет на их поведение в процессе трения и изнашивания [108].

Для правильного подбора присадок необходимо учитывать следующие факторы:

- химическое строение и функциональные свойства каждого из выбранных продуктов (ПАВ);

- межмолекулярные и межфазовые взаимодействия выбранных продуктов в объеме масла (малополярной углеводородной среды), приводимых к образованию новых ассоциатов, комплексов, смешанных мицелл и других сложных структурных единиц. Межмолекулярные и межфазовые взаимодействия в объеме масла непосредственно связаны с их поверхностными свойствами, в частности со способностью образовывать абсорбционно-хемсорбционные пленки на металле, уменьшающие потери на трение, коррозию и износ [317];

- влияние ингибиторов, а также их композиций с противоизносными присадками на смазочные свойства масел вследствие межмолекулярного взаимодействия может быть как положительным (синергизм), так и отрицательным (антагонизм) [258];

- подбирать композиции из присадок, один которых успешно функционируют в жидкой фазе, а другие – в газовой фазе.

Поэтому, опираясь на выше изложенное был проведен подбор эффективных композиций присадок, улучшающих смазочные и антикоррозионные свойства масел в присутствии сероводорода, содержащих компоненты в оптимальных соотношениях, и составлена композиция присадок №8 - №19 (табл. 4.7) [111].

Таблица 4.7

Компонент композиции	Состав присадок композиций, масс. %											
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ИФХАНГАЗ-1	50	75	50	-	-	-	20	20	40	40	40	-
Бетол-1	-	-	-	50	-	-	20	40	20	20	-	5
Викор-1	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	20	-
ОТП	25	-	25	25	25	25	40	20	20	-	20	-
АДА	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45
ПАФ-4	-	25	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-
Трибоккор-М	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	50
Фриктол-1	25	-	-	25	25	-	20	20	20	20	20	-
ДФБ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-

При составлении композиций присадок было учтено, что наиболее предпочтительны соотношения между компонентами, входящими в состав композиций 3:1, 2:1:1 и 2:1:1:1:1 [258].

Поэтому композиция №8 была составлена в соотношении 2:1:1, №9 – 3:1, №10 – 2:1:1, №11- 3:1:1, №12 – 2:1:1, №13 – 2:1:1, №14 – 2:1:1:1, №15 – 2:1:1:1, №1 – 2:1:1:1, №17 – 2:1:1:1, №18 – 2:1:1:1, №19 – 10:9:1.

Исследования Шора Г.Г., Спиркина В.Г., Школьников В.М., Шехтера Ю.Н. и др. показали, что коррозионно-механическое изнашивание сопряженных пар трения, работающих в агрессивных средах главным образом зависит от концентрации основного компонента, воздействия температуры и удельного давления в зоне контакта. Поэтому нами были проведены эксперименты на определение износа от изменения удельного давления.

Эксперименты, проведенные на машине трения МП-1 в среде сероводорода (5%) на маслах МС-20, Orites-270DS, ХС-40 без присадок, показали, что увеличения удельного давления с 0,5 МПа до 4 МПа приводит к увеличению скорости коррозионно-механического изнашивания пальчиковых образцов в 5 раз.

Физическая адсорбция молекул таких присадок на поверхности металла характеризуется теплотой адсорбции 6-35 кДж/моль и хемосорбции — 40 кДж/моль.

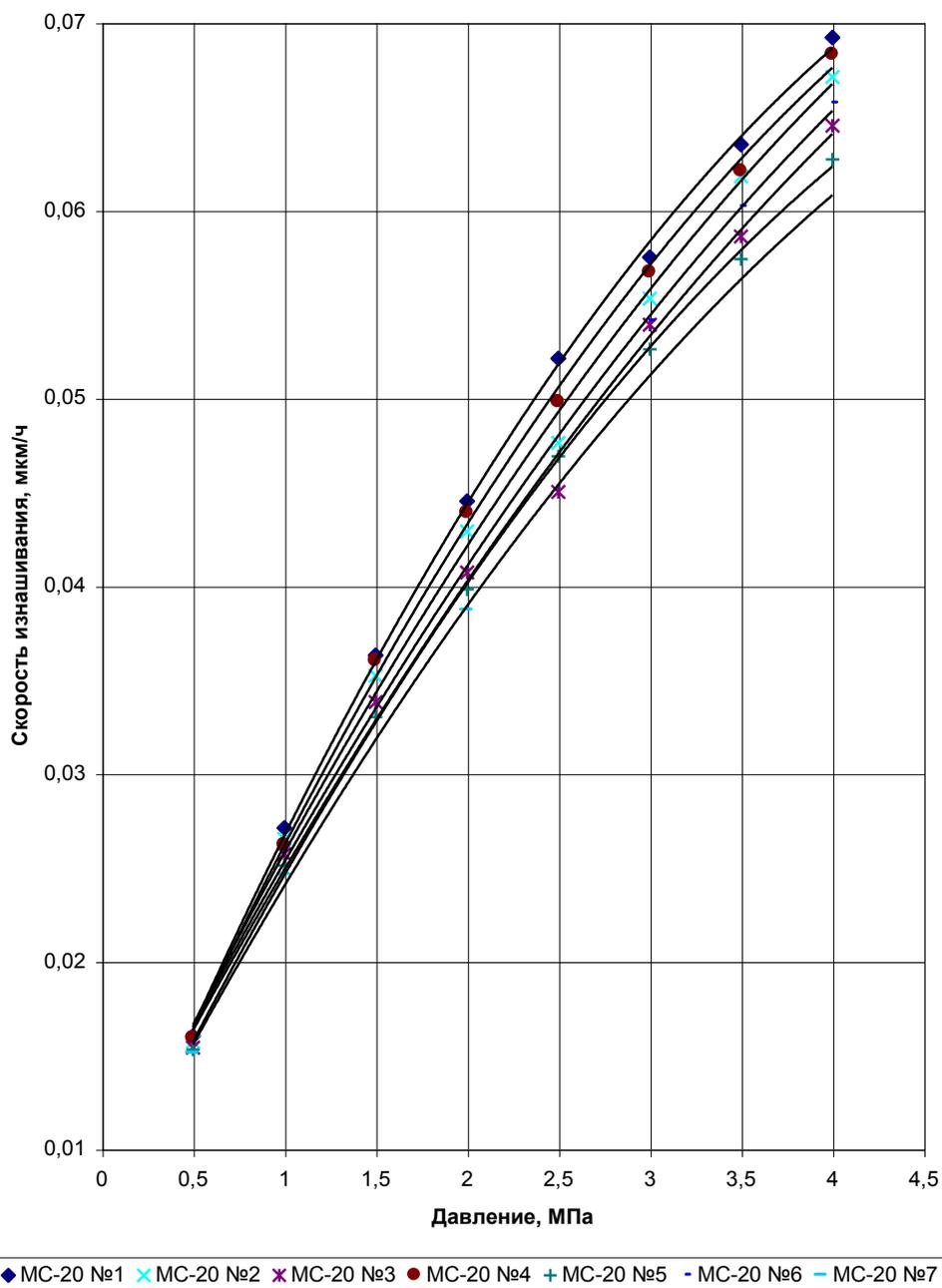


Рисунок 4.3 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла МС-20 с композициями присадок №1-7

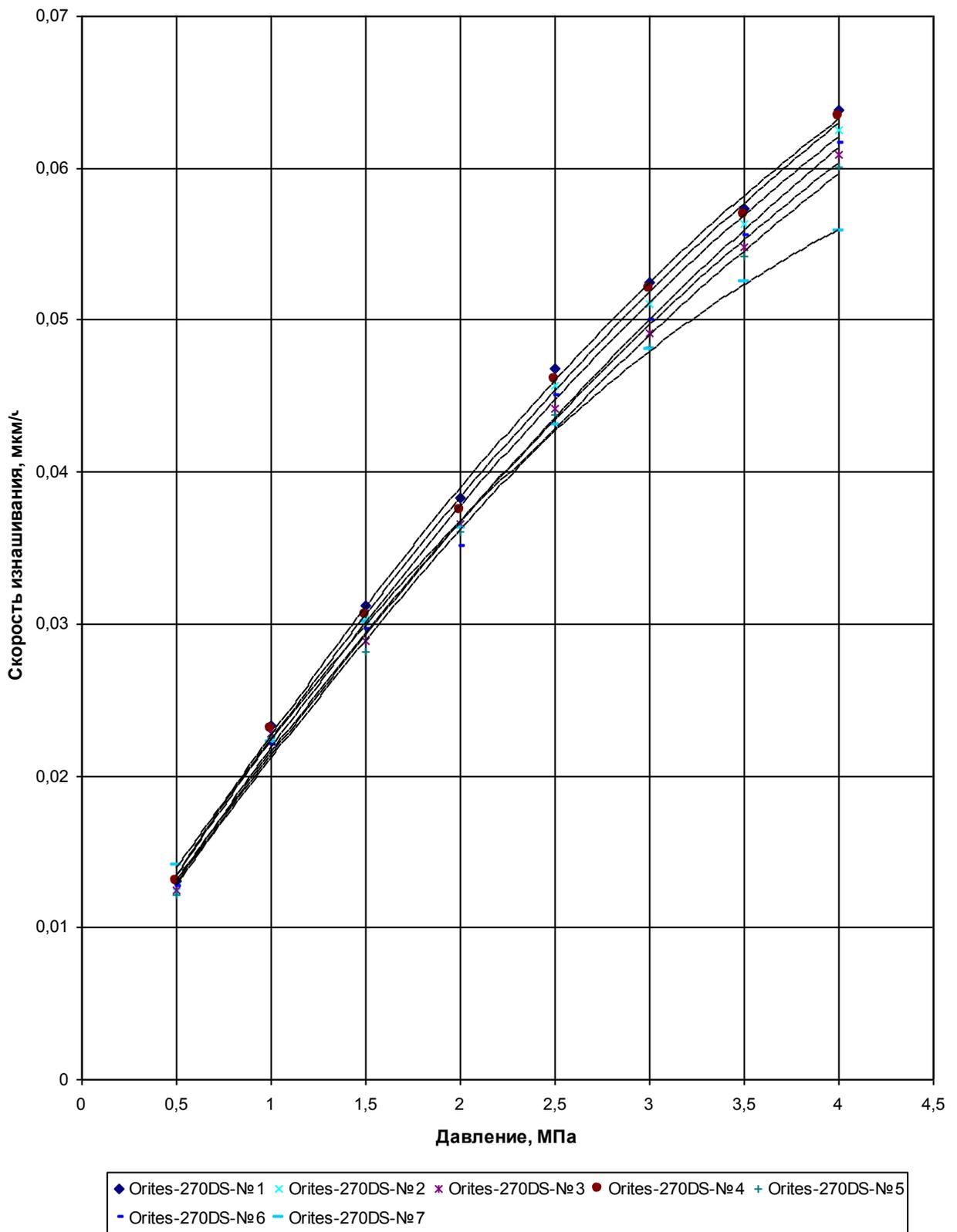


Рисунок 4.4 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла Orites-270DS с композициями присадок №1-7

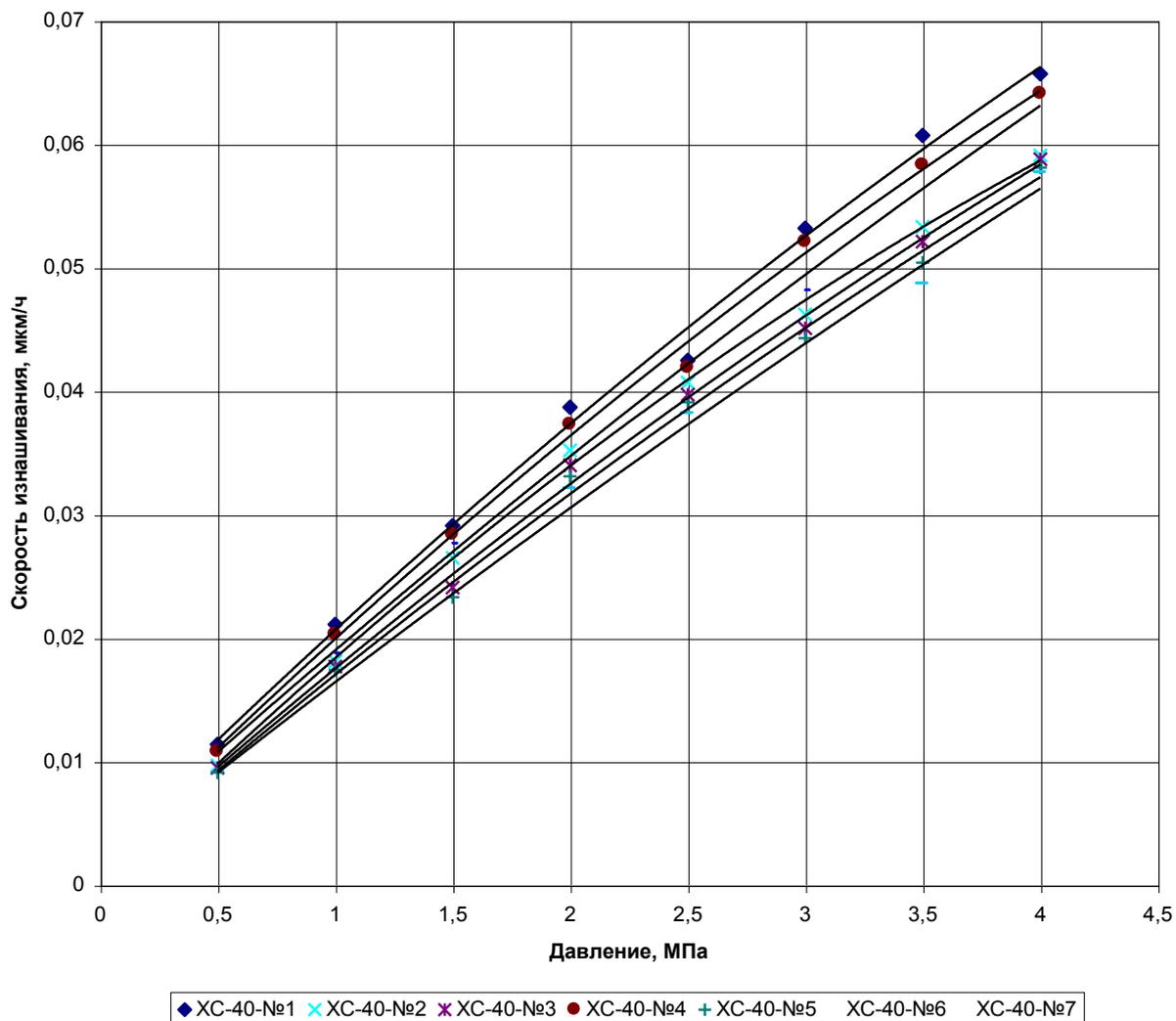


Рисунок 4.5 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла XC-40 с композициями присадок №1-7

В качестве базового масла, в котором отсутствуют присадки, было выбрано масло МС-20. В него добавляли композиции присадок с №8 по №19 (рис. 4.6, 4.7). Из всех композиций присадок наименьшая скорость изнашивания была получена при использовании композиции присадок №19, наихудшая с композицией присадок №15. При этом в зависимости от удельного давления отношение скоростей изнашивания на этих «пакетах» композиций присадок было больше в 2-3 раза.

При исследовании влияния композиций присадок №8-19 на масле Orites-270DS (рис. 4.8, 4.9) закономерности снижения скорости изнашивания сохраняются. На рис. 4.10, 4.11 приведены зависимости изменения скорости

изнашивания от удельного давления при введении композиций присадок №8-19 для масла ХС-40, которые показывают, что наилучшие свойства имеет композиция присадок №19.

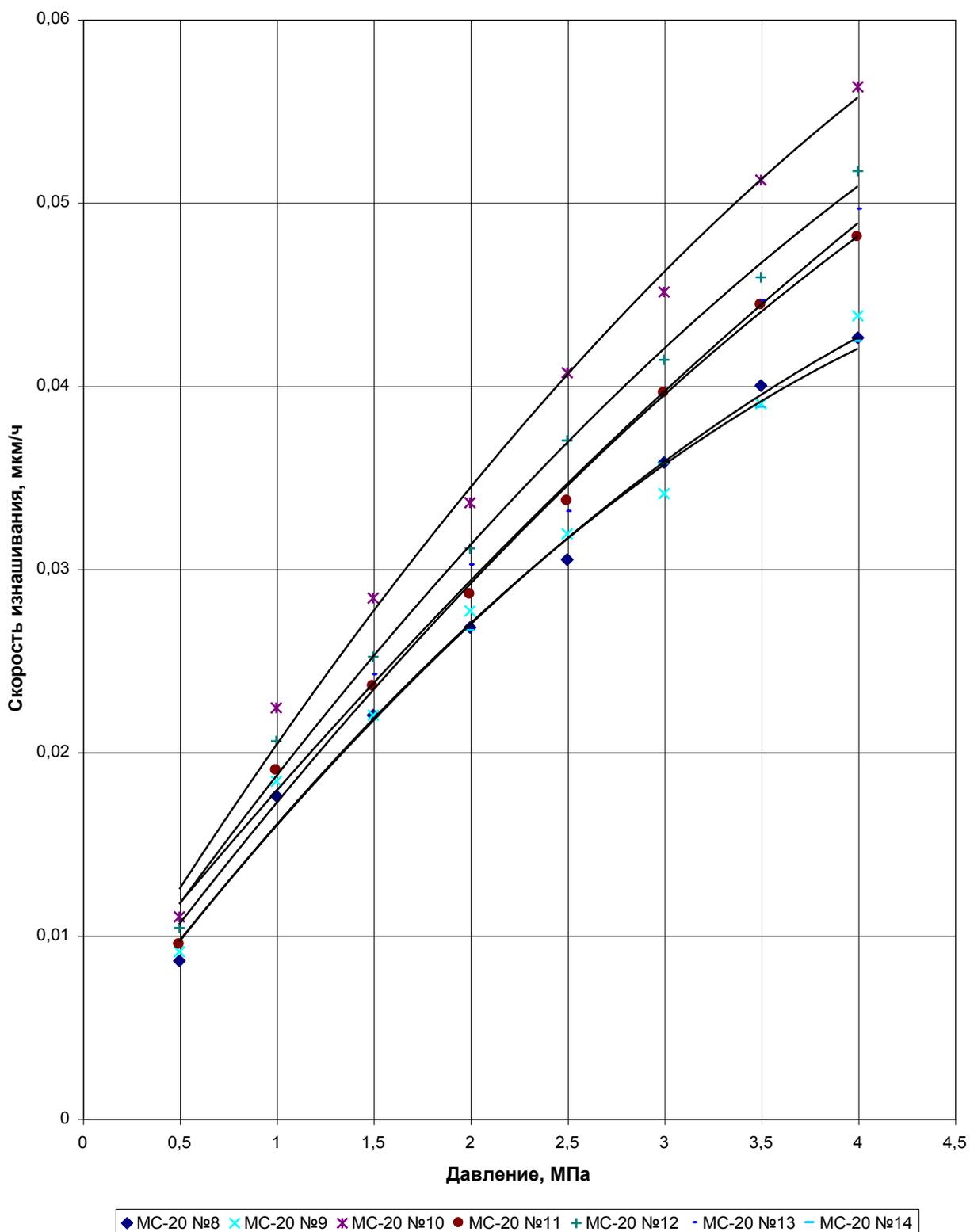


Рисунок 4.6 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла МС-20 с композициями присадок №8-14

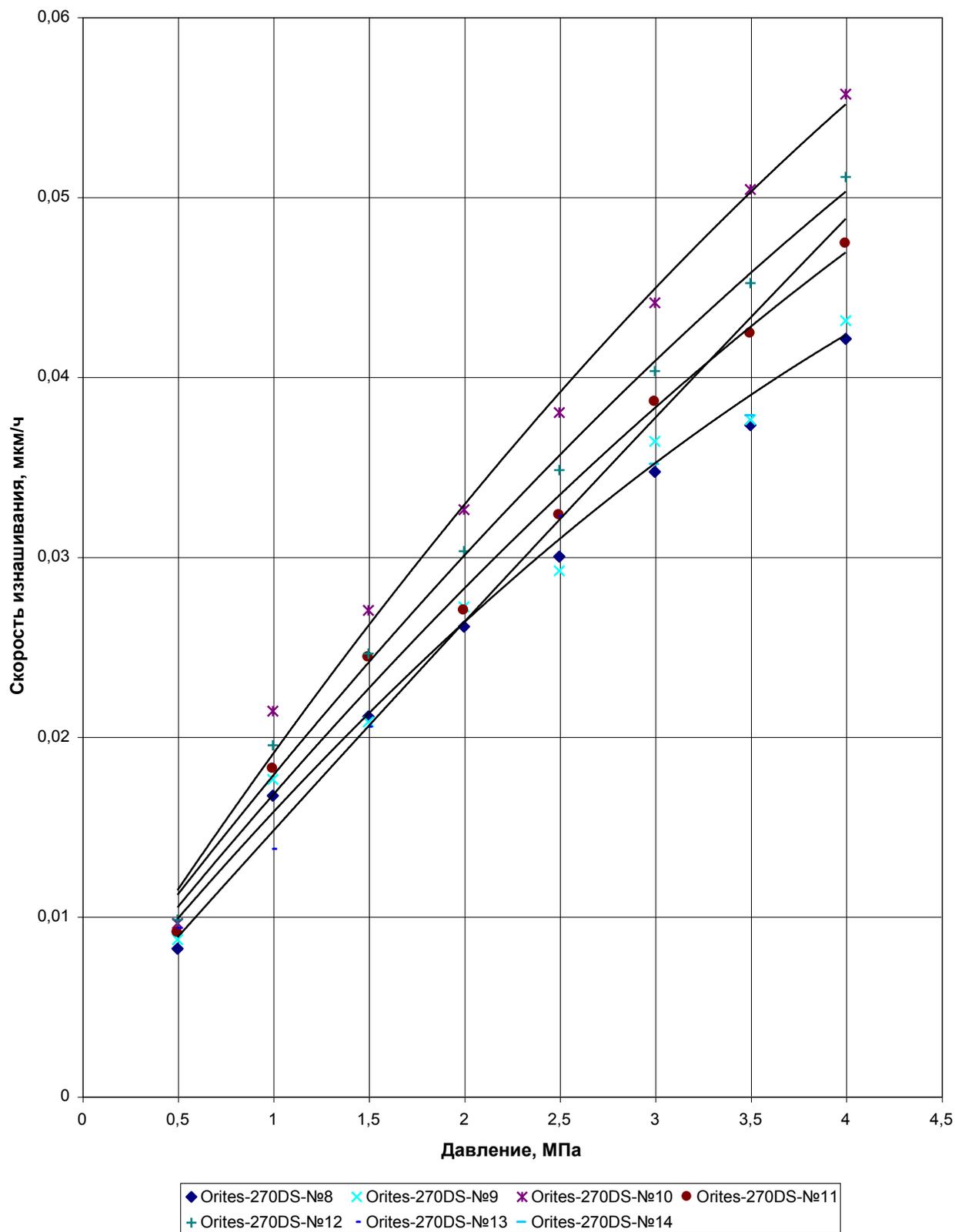


Рисунок 4.7 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла Orites-270DS с композициями присадок №8-14

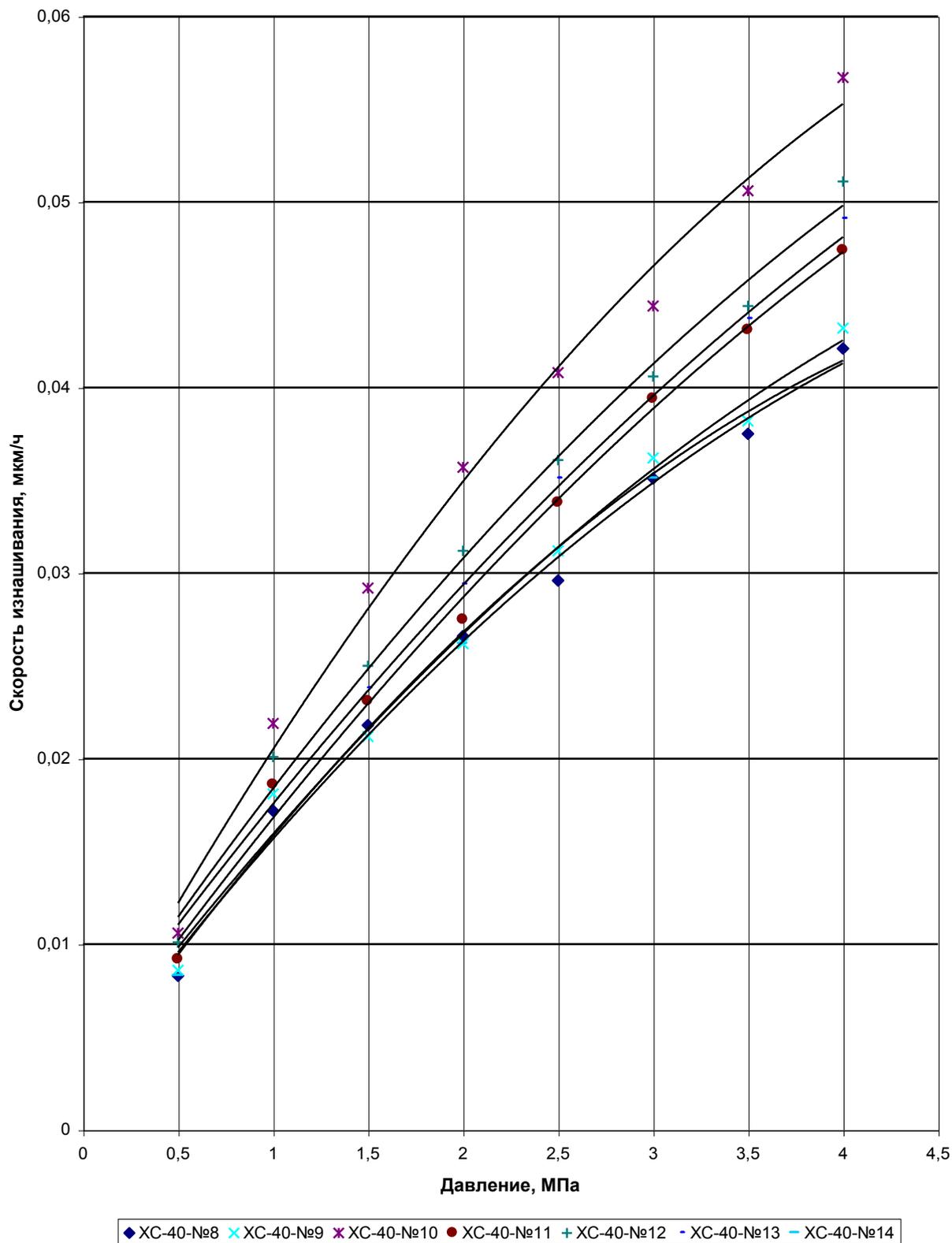


Рисунок 4.8 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла XC-40 с композициями присадок №8-14

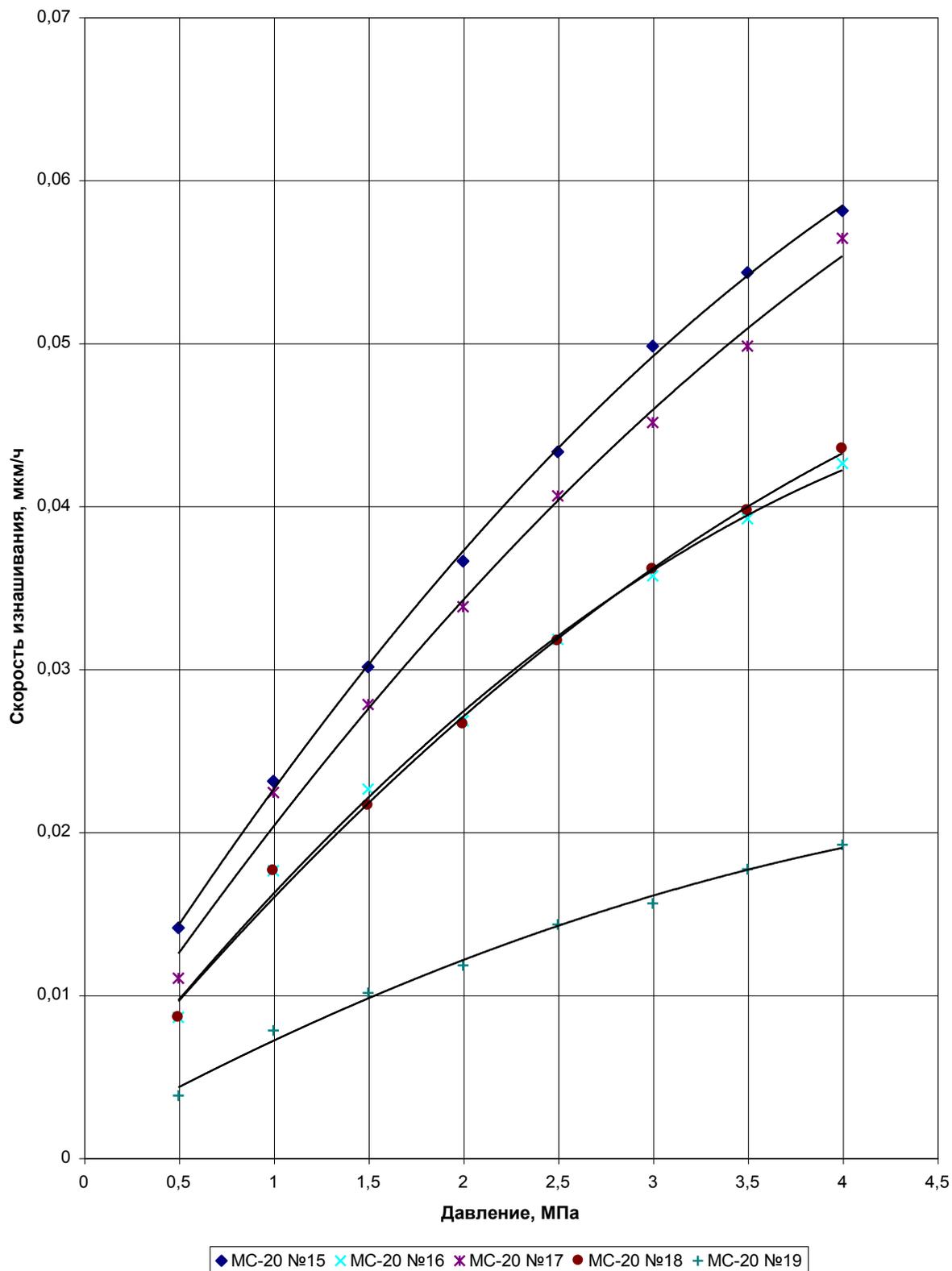


Рисунок 4.9 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла МС-20 с композициями присадок №15-19

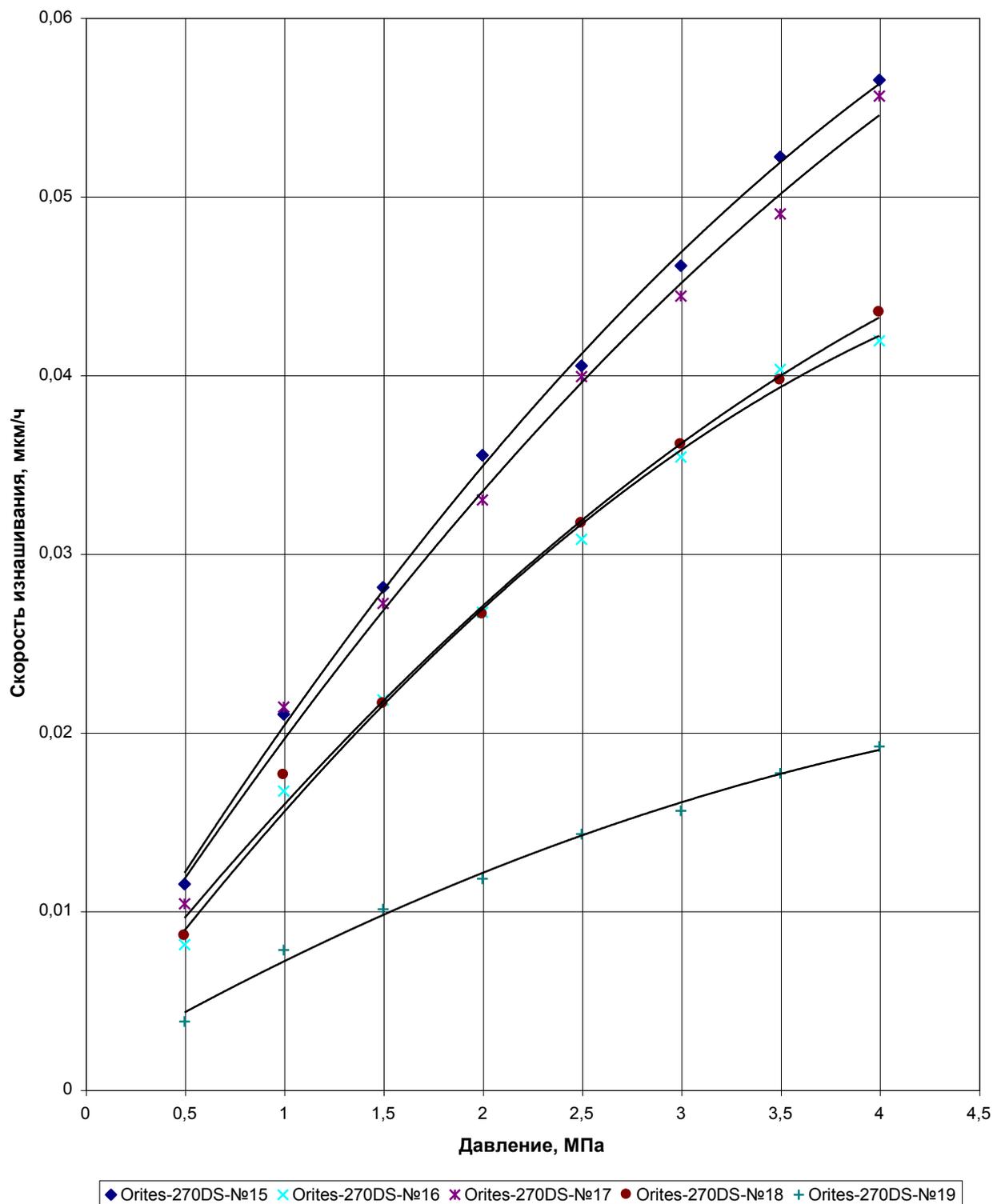


Рисунок 4.10 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла Orites-270DS с композициями присадок №15-19

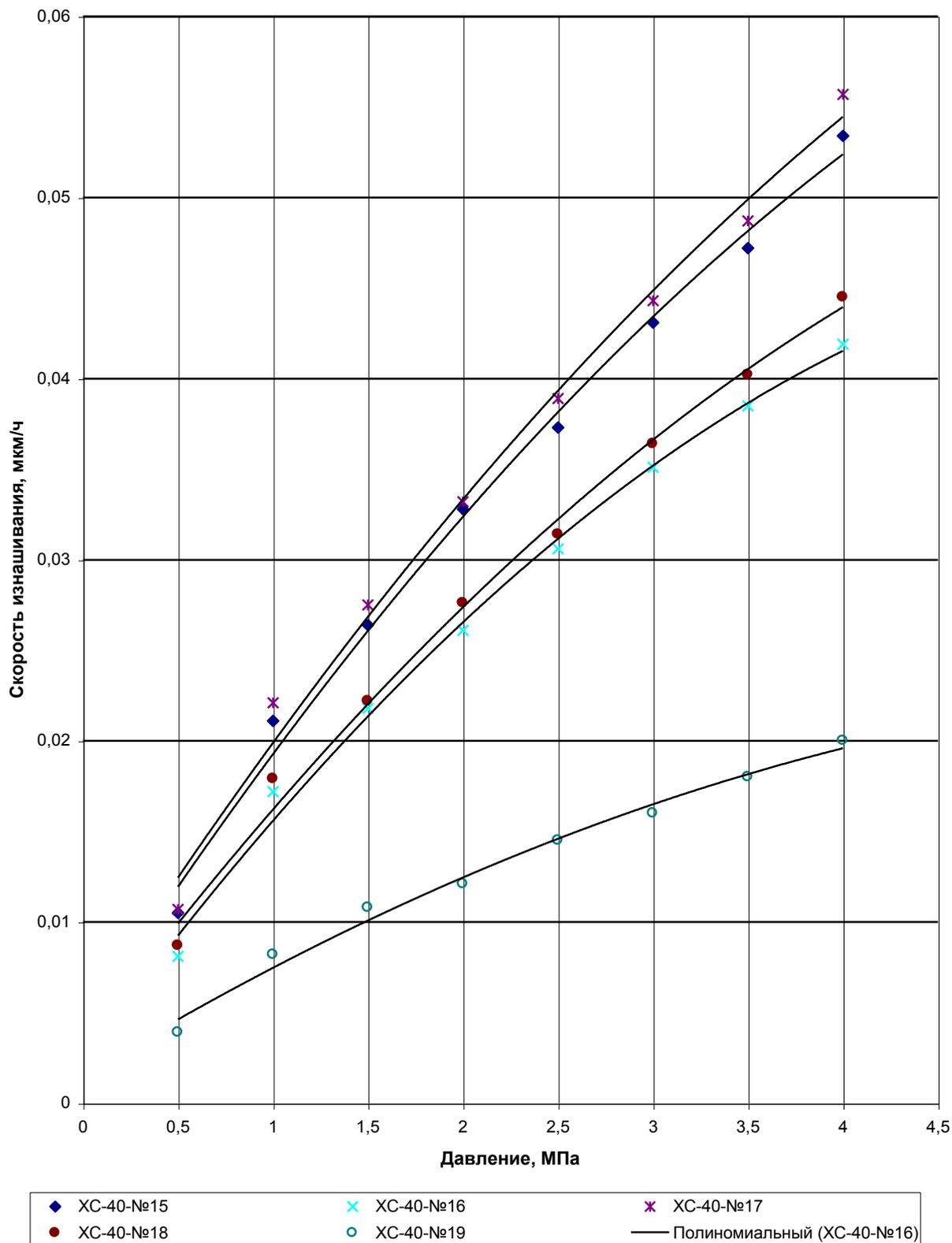


Рисунок 4.11 - Изменение скорости коррозионно-механического изнашивания от давления в среде сероводорода для масла XC-40 с композициями присадок №15-19

Наиболее эффективный результат из всех исследуемых композиций присадок, снижающих коррозионно-механический износ показала композиция

присадок №19 (Бетол-1 + АДА + Трибокор-М). Можно предположить, что в результате механохимической (трибохимической), электрохимической и химической активации композиции присадок №19 в зоне трения, процессов адсорбции, хемосорбции и трибо-термодеструкции происходит модифицирование в поверхностные слои металла молибдена, лигирующего трущиеся поверхностные слои, изменяющие его структуру и рельеф. Атомы молибдена связывают значительное количество атомов железа, образуя структуры, стойкие к питингу, препятствующие образованию микротрещин, возникновению коррозионной усталости, а также растрескиванию и фреттинг-коррозии [318].

Состав композиции присадок № 19: противоизносная присадка Трибокор-М – 50%, ингибиторы сероводородной коррозии диметиланилин (АДА) – 45% и бензотриазол (Бетол-1) – 5%.

Для определения интенсивности изнашивания ЦПГ компрессора в рабочих условиях были проведены натурные испытания на одном из компрессоров КМ-2 установки У-141 АГПЗ масла ХС-40 с композицией присадок №19.

В процессе изнашивания в более напряженном состоянии находится ЦПГ второй ступени, так как разность давлений нагнетания и всасывания ΔP составляет 3,66 МПа, тогда как на первой ступени соответственно 1,84 МПа. Поэтому измерения износа поршневых колец проводились только для второй ступени.

Испытания компрессора проводилось в три этапа:

- на первом этапе определялась интенсивность изнашивания на штатном масле,
- на втором этапе интенсивность изнашивания на экспериментальном масле (масло ХС-40 с композицией присадок №19),
- на третьем этапе проводилось контрольное испытание на штатном масле.

Для уменьшения скорости изнашивания в смазочную среду (20 л) была внесена композиция присадок №19 в концентрации 0,3% масс. Приготовление масляной композиции проводилось тщательным перемешиванием при комнатной температуре. После перемешивания производилась проверка приготовления смеси на однородность по цвету. Во время разборки компрессора был проведен предварительный микрометраж трущихся деталей.

После 120 часов работы компрессора, через каждые 8 часов проводился отбор отработанной смазки, которая поступила в специально подготовленный бак. Делалось три последовательных замера, после чего в бак заливалось масло с растворимой в нем композицией присадок и через каждые 8 часов производился отбор смазки, затем компрессор переводился на смазку штатным маслом. Такие же замеры делались через 240 и 480 часов работы компрессора. В каждом случае отбиралась смазка в количестве 200 см^3 (из расчета 3 пробы по 50 см^3).

После 720 часов работы компрессор разбирался и проводился микрометраж

После разборки компрессора, удаления с поверхности колец масла, промывки в гексане и просушки в течении 2 часов, производился микрометраж компрессионных колец в соответствии с ГОСТ 621-87. После работы в течении 720 часов компрессор останавливался и проводился повторный микрометраж трущихся частей. В качестве исходной методики для определения интенсивности изнашивания ЦПГ был принят экспресс – метод на базе эмиссионного спектрального анализа [6]. Полученные результаты приведены в табл. 4.8.

Как показали результаты испытаний, скорости коррозионно-механического изнашивания кольца на масле ХС-40 с «пакетом» композиций присадок №19 меньше, чем на масле Orites-270DS. Интенсивность изнашивания кольца на масле ХС-40 с «пакетом» композиций присадок №19 составила $0,12 \div 0,09 \cdot 10^{-11}$.

Таблица 4.8

Износ и интенсивность изнашивания колец второй ступени компрессора КМ-2

№ этапа испытания	№ кольца	Износ, мкм	Интенсивность изнашивания $I_H \cdot 10^{11}$
1	1	63,9	0,63
	2	51,2	0,57
2	1	12,3	0,12
	2	9,8	0,09
3	1	61,4	0,61
	2	50,3	0,5

4.3. Выводы

1. Метод экспресс - анализа, основанный на эмиссионном спектральном анализе, позволяет оценивать интенсивность изнашивания ЦПГ на натурном объекте, сокращая при этом испытания в 20-30 раз.

2. Полученные результаты дают основание говорить, что масло ХС - 40 с “пакетом” композиций присадок №19 в 0,3% по массе дают интенсивность изнашивания меньше, чем при работе на масле Orites - 270 DS.

Глава 5. Создание металлоплакирующего слоя на трущихся поверхностях с помощью противоизносной присадки на магнитной мицеллярной основе

5.1. Магнитные жидкости, способы их получения и применения

5.1.1. Общие сведения о магнитных жидкостях

Во второй половине прошлого века были синтезированы коллоидные растворы магнитных материалов, которые впоследствии получили название «магнитные жидкости (Magnetic fluids)» [406]. Синтез магнитных жидкостей включает в себя стадии получения частиц очень малых размеров, их стабилизацию в соответствующей жидкости-носителе и испытание полученной дисперсии в гравитационном и магнитном полях.

МЖ – ультрадисперсные (со средним диаметром $d_{cp} \sim 10$ нм) устойчивые коллоиды ферро- или ферромагнитных однодоменных частиц, диспергированных в различных жидкостях и совершающих интенсивное броуновское движение. В качестве дисперсной фазы используют малые частицы таких металлов как железо, кобальт, никель, гадолиний, их разнообразные ферриты, ферромагнитные окислы. Для предотвращения коагуляции коллоидного раствора, которая была бы неизбежной вследствие магнитного диполь-дипольного и ван-дер-ваальсовского взаимодействий и

последующего укрупнения частиц, в качестве стабилизаторов применяют ПАВ типа олеиновой кислоты. Адсорбируясь на поверхности микрокристаллических дисперсных частиц ПАВ образуют защитную оболочку, представляющую из себя своеобразный структурно-механический барьер [443]. Вследствие малого размера частиц МЖ она не расслаивается и сохраняют свою однородность практически неограниченное время. Перечень многих характеристик МЖ приводился в ряде работ [83 – 428], однако главным коллоидно-химическим свойством, определяющим условия применения МЖ по назначению, является агрегативная устойчивость этой коллоидной системы в сочетании с высокой дисперсностью магнитной фазы.

Исследование таких жидкостей имеют большое теоретическое значение, так как связаны с решением фундаментальных физико-химических проблем, а также практическое значение, так как способствуют их применению в машиностроении, электронике, медицине, космической технике и т.д. [144], [406], [120], [119], [175]. Разработка устройств с применением МЖ, основанные на взаимодействии их с внешним магнитным полем, воздействующим на внутреннюю структуру коллоидной системы.

В технике функционирование машин и механизмов невозможно без использования узлов трения – подшипников качения и скольжения, различных зубчатых передач. Интенсивная эксплуатация этих узлов приводит к повышенному износу их поверхностей, значительным энергозатратам на преодоление сил трения и даже их заклинивание, поэтому для обеспечения работы узлов трения применяются различные типы смазок. Однако смазывающие жидкости только тогда смогут выполнять предназначенную им роль, когда обеспечено их постоянное положение в зоне трения или подача в нее.

С этой целью магнитная жидкость просто позиционируется с помощью постоянного магнитного поля, поэтому естественна мысль об использовании ее в качестве смазывающей среды. Управлять положением такой среды и ее

доставкой в зону трения не представляет труда, однако возникает вопрос о ее смазывающих свойствах.

Магнитные жидкости отличаются от традиционных смазок, прежде всего наличием твердых частиц. Однако, как оказывается, твердые частицы не только не ухудшают, но и значительно улучшают смазывающие свойства магнитных жидкостей. Размеры частиц (~ 10 нм) намного меньше характерного размера шероховатостей трущихся поверхностей, что исключает их абразивное действие. Гидродинамическое взаимодействие частиц приводит к повышению вязкости жидкости, описываемому формулой Вэнда, т.е. гидромеханический механизм смазки в магнитных жидкостях выражен сильнее, чем в их основах. Кроме того, материал, из которого выполнены элементы пары трения, как правило, сталь, обладающая высокими магнитными свойствами. Поэтому частицы магнетика, двигаясь в потоке жидкости около микронеровностей поверхности, тормозятся магнитными силами, что приводит к дополнительному увеличению вязкости в приграничной области. Более того, магнитные частицы образуют на поверхности плотный слой, препятствующий непосредственному контакту трущихся поверхностей. Таким образом, как гидродинамический, так и граничный механизмы смазки в магнитных жидкостях выражены сильнее, чем в обычных смазках.

Общепринятыми характеристиками смазочных материалов являются их вязкость и смазочная способность. Смазочная способность характеризует свойство масла уменьшать потери на трение при граничном и отчасти полужидкостном режиме смазки (когда основным является соответственно граничный или гидродинамический механизм смазки). Это свойство зависит от прочности тонкой пленки жидкой смазки, образующейся при смачивании твердой поверхности. При некоторой критической температуре пленка разрушается, трущиеся поверхности вступают в посредственный контакт, температура возрастает еще больше, износ поверхностей резко возрастает и возможно схватывание или даже сваривание трущихся поверхностей. Для турбинного масла критическая температура 130-140°C.

Результаты испытаний смазочных свойств магнитной жидкости на основе турбинного масла Тп-22, приведены в таблице 5.1 [28]. Из приведенных данных видно, что смазочные свойства магнитной жидкости заметно выше, чем у основы: начальная нагрузка, при которой появляется износ, критическая нагрузка и нагрузка сваривания повысились по сравнению с базовым маслом приблизительно в полтора раза, индекс задира – в три раза.

Таблица 5.1

Результаты испытаний смазочных свойств магнитной жидкости на основе турбинного масла

Нагрузка, Н	Средний диаметр пятна износа, мм	Нагрузка, Н	Средний диаметр пятна износа, мм
Масло турбинное Тп - 22		Магнитная жидкость ММТ-65	
320	0,38	400	0,35
400	0,40	630	0,43
450	1,83	710	0,65
500	2,03	790	0,72
560	2,51	1000	0,9
630	2,84	1260	1,04
890	2,64	1410	1,21
1000	2,78	1590	1,37

Исследование свойств магнитных жидкостей в магнитном поле показывает, что положение магнитного поля дополнительно улучшает смазочные свойства: нагрузка сваривания в магнитном поле возросла почти вдвое. Это увеличение объяснимо, если учесть, что магнитное поле увеличивает как вязкость магнитной жидкости, так и взаимодействие частиц с твердой магнитной поверхностью, т.е. интенсифицирует оба механизма смазки.

Подводя итог, можно сказать, что магнитные жидкости обладают высокими смазочными свойствами, по меньшей мере, не уступающими свойствам их основ, а чаще всего их превосходящими.

Использование магнитных жидкостей в системах смазки и в герметизаторах требует их работоспособности при повышенных температурах, но применяемая чаще всего в качестве стабилизатора олеиновая кислота при

этом окисляется, что может привести к коагуляции коллоидной системы. Н. П. Матусевич и Л. В. Сулоевой [176 - 282] были разработаны магнитные жидкости с антиокислительными присадками, которые нашли широкое применение в промышленности. Процесс получения пасты на высоковязких основах трудоёмок и требует тщательного контроля за отделением воды. При неполном отделении воды в процессе разбавления вместо устойчивой коллоидной системы может образоваться гель. Поэтому для получения магнитных жидкостей в высоковязких средах, а также в средах, в которых стабилизатор плохо растворим, может оказаться полезным метод их замены, предложенный Р. Е. Розенцвейгом [325 – 428].

Магнитные жидкости на основе углеводов нашли применение как герметизаторы для вращающихся валов, как демпфирующее устройство в радио-технике, как хорошие смазочно-охлаждающие материалы и теплоносители, а также в аппаратах для очистки воды от нефтепродуктов [195, 232, 263, 400, 402, 231].

МЖ на основе кремнийорганических (силиконовых) соединений. Для многих технических задач важно, чтобы рабочая жидкость имела низкое давление насыщенных паров, была работоспособна в широком температурном интервале, при контактах с агрессивными средами. Этим требованиям во многом соответствуют кремнийорганические жидкости, представляющие собой полимерные соединения, молекулы которых состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода с присоединёнными углеводородными радикалами по свободным связям кремния. Процесс производства МЖ на кремнийорганической основе осуществлялся в той же последовательности, что и на углеводородах, то есть вначале изготавливали концентрат, который затем пептизировали в определённом объёме дисперсионной среды. В качестве стабилизатора применялась смесь поверхностно-активных веществ, что позволило получить образцы магнитной жидкости на полифенилметилсилоксилане с намагниченностью 40 кА/м [245].

Магнитные жидкости на кремнийорганической основе используются в качестве герметизирующих материалов аппаратов, работающих в условиях агрессивных сред, в демпфирующих устройствах и датчиках угла наклона [323, 326].

МЖ на основе фторорганических соединений. МЖ на перфторорганической основе обладают высокой химической инертностью. Для стабилизации магнитной фазы используются специальные стабилизаторы типа перфтордекалина, позволяющие обеспечить устойчивость магнитной фазы за счёт равно-мерного полного покрытия каждой их частицы мономолекулярным слоем.

МЖ на основе фторорганических соединений используются, подобно МЖ на основе углеводов и кремнийорганических соединений, в промышленности, в качестве герметизирующих и смазочно-охлаждающих средств [61, 176].

МЖ на водной основе. Стабилизация высокодисперсного магнетита, полученного реакцией Элмора, может проводиться мылами жирных кислот, и их сульфопроизводными, высокоатомными спиртами и эфирами, электролитами, обеспечивающими ионное взаимодействие между частицами, или полимерами, где главную функцию несёт стерическая составляющая межчастичного взаимодействия.

На основании обширного экспериментального материала можно утверждать, что устойчивые высокомагнитные коллоиды удаётся получить, используя в качестве стабилизаторов лаурилсульфат натрия или олеат натрия в сочетании с додециламином и ундециламинохлоридом. Намагниченность таких образцов составляла 10-15 кА/м при объёмной концентрации магнитной фазы 2-3%. Применение метода замены несущей среды с введением дополнительных водорастворимых короткоцепочечных стабилизаторов [83, 282, 382, 336, 345, 427] позволило довести намагниченность образцов МЖ до 25-30 кА/м при объёмной концентрации магнитной фазы около 3-5%.

Дисперсии магнитных частиц с диаметром более 1000 нм ($d > 1$ мкм) в различных жидкостях-носителях называют МРС. Они представляют собой отдельную подгруппу, характеризуемую тем, что, в отличие от классических магнитных жидкостей, главными факторами стабилизации здесь выступают структурно-механический и гидродинамический, а не адсорбционно-сольватный и электростатический. Устойчивость подобного рода систем объясняется высокой концентрацией (до 20 объёмных %) магнитной фазы и высокой вязкостью всей дисперсной системы. Частицы как бы «сжаты» между собой в объёме и дисперсионная среда (жидкость-носитель) существует между ними в виде тонких прослоек или даже плёнок, выполняя при этом роль «смазки» для скольжения магнитных частиц. Подобные системы могут быть получены теми же способами, что и рассматривавшиеся выше магнитные жидкости, однако при добавлении избытка жидкости-носителя они расслаиваются. Во избежание этого явления МРС получают на основе высоковязких минеральных масел, глицерина или силиконовых масел, либо, применяя обычные жидкости-носители (керосин, трансформаторное масло или полиметилсилоксан), вводя в объём растворимые в них загустители (олеаты или стеараты магния, кальция, ПАВы на основе кремнийорганических соединений). Преимущество МРС перед магнитными жидкостями заключается в простоте их изготовления (нет необходимости добиваться высокой дисперсности магнитной фазы для её стабилизации поверхностно-активным веществом или полимером). В качестве магнитной фазы могут быть использованы металлические порошки с различной формой частиц (сферической, игольчатой или дендритной), а также ферриты различного состава. Использование смеси ферритов и магнитных металлов в виде порошков при получении МРС приводит к резкому увеличению намагниченности насыщения композиции (если для керосиновой магнитной жидкости максимальная намагниченность насыщения составляет 80-90 кА/м, и при этом она более напоминает пасту, нежели жидкость, то магнитно-реологическая суспензия той же консистенции имеет намагниченность

насыщения 150-200 кА/м). При воздействии магнитного поля подобная система очень сильно изменяет свою реологию (отсюда и название) и буквально «застывает» как твёрдое тело, а при снятии магнитного поля – принимает прежнее состояние. Такое поведение магнитоуправляемой дисперсной системы позволило использовать её в демпферной и амортизационной технике в качестве рабочей среды, а также в процессах шлифования и полирования твёрдых материалов. Известны работы зарубежных [400, 402] и отечественных [308] авторов посвящённые именно этим системам, и в настоящее время МРС составили серьёзную конкуренцию МЖ при их использовании в некоторых технических устройствах.

Магнитные жидкости и их составляющие (дисперсная магнитная фаза) могут быть использованы как основной материал в процессах гетерогенного катализа.

Катализаторами, как известно, принято называть вещества, которые изменяют скорость химических реакций, однако сами при этом не меняются. На самом деле в ходе многочисленных элементарных процессов, составляющих в сумме химическую реакцию, катализатор претерпевает сложнейшие изменения и превращается в одно или несколько других веществ, однако в результате заключительного процесса он принимает первоначальную форму.

Существует много веществ, способных инициировать химические реакции, но для получения заданного продукта были необходимы определённые условия, причём одно из них состояло в том, что реагирующие вещества должны были обязательно контактировать. Для ускорения химических реакций увеличивали поверхность контакта реагентов. Наиболее простой и быстрый способ – возможно более тонкое измельчение веществ, поскольку при одном и том же количестве вещества меньшему диаметру его частиц соответствовала большая площадь поверхности. Этот фактор надо было учитывать при использовании катализаторов. Магнитные частицы металлов и ферритов, полученные рассмотренными выше способами, имеют субмикронные размеры и, в силу своей малости, образуют колоссальную

площадь контакта [8, 175]. Если эти частицы перевести в псевдооживленное состояние, а ещё лучше – создать устойчивую во времени дисперсию, то подобный «жидкий» катализатор помог бы решить много технологических проблем. Очень часто в промышленности сталкиваются с проблемой потери катализатора из технологической цепи в результате различного рода механических потоков, давления газов или вымывания контактирующей жидкостью. В данном случае, когда в качестве катализатора выступают дисперсные магнитные частицы, их постоянное присутствие в реакционной массе можно контролировать воздействием магнитного поля, одновременно заставляя перемешиваться в этом поле всю контактную массу. Академик Ю. Д. Третьяков в своих работах [274] неоднократно указывал на возможность использования дисперсных магнитных материалов в каталитических процессах на примере металлов, сплавов, ферритов и манганитов. Причём, если использовать магнитомягкий магнетит, то его каталитическая активность будет достаточно хорошей, а вот способность к окислению составляющего его двухвалентного железа приведёт к быстрой потере устойчивости в жёстких условиях катализа. Частичная или полная замена ионов двухвалентного железа ионами других металлов (например, марганца, никеля, кобальта, цинка, магния или кальция), приводящая к образованию ферритов по типу магнетита со структурой обращённой шпинели, придавала бы большую каталитическую устойчивость такого рода материалам. Кроме того, из многих работ [130, 445, 446] известно, что различного рода добавки подобных ионов отражаются и на свойствах самого феррита. Изменяя состав феррита, мы можем изменять температуру, при которой полученное вещество из магнитного состояния переходит в немагнитное состояние, то есть просто понизить температуру магнитофазового перехода (точку Кюри). Это перспективный путь к контролируемому в магнитном поле управлению каталитическими процессами в технических исследованиях.

Применение магнитных жидкостей в различных областях науки и техники определяют и разнообразие требований к их физико-химическим

характеристикам с учётом конкретных условий их использования. В большинстве случаев ряд свойств МЖ однозначно определяет эффективность её работы независимо от сферы применения. Среди них можно назвать намагниченность насыщения и устойчивость к действию гравитационных сил и магнитных полей, – чем они выше, тем, как правило, достигаются более высокие выходные показатели магнитожидкостных устройств. О других свойствах МЖ этого сказать нельзя, так как они дифференцированы в зависимости от условий применения. К таким характеристикам МЖ можно отнести вязкость, испаряемость, токсичность, термостойкость и специальные требования по химической устойчивости к рабочим средам, что достаточно подробно было освещено в литературе [83, 428].

В настоящее время наряду с разработкой новых применений МЖ ведутся теоретические и экспериментальные исследования их физических и физико-химических характеристик, которые, в свою очередь, определяются свойствами коллоидных частиц, их взаимодействием во внешних полях. Научные достижения в этой области стали возможны за счет комплексного подхода с применением классических методов статистической термодинамики, молекулярной оптики, физики магнитных явлений, физической химии, механики сплошных сред.

Существенный вклад в экспериментальное изучение физических свойств МЖ вносят оптические методы (двойное лучепреломление, дихроизм, рассеяние света и т.д.). К примеру, существует методика проведения экспериментов по светорассеянию, целью которой является изучение кинетики рассеяния света МЖ при воздействии на неё импульсных электрических магнитных полей. Одной из причин изменения интенсивности рассеяния света МЖ является образование в магнитном поле цепочечной структуры магнетитовых частиц, что позволяет рассматривать такие МЖ как пространственную дифракционную решётку. Другой причиной увеличения интенсивности рассеянного света может служить возникновение кластеров (агрегатов) частиц.

В зависимости от метода регистрации интенсивности рассеянного света приборы можно разделить на два класса – визуальные и фотометрические. В первом из них визуально сопоставляют величины интенсивности светорассеяния для исследуемого раствора и определенного эталона, во втором для регистрации рассеянного света служит фотоэлектрическое измерительное устройство. Применительно к потребностям измерений светорассеяния были разработаны различные конструкции визуальных и фотоэлектрических приборов.

Первый фотоэлектрический прибор был применен для исследования растворов полимеров Дебаем [420]. Фотоэлемент, перемещавшийся в этой конструкции вокруг кюветы с раствором, позволял измерять интенсивность света рассеянного под различными углами θ к первичному световому пучку. В приборе, сконструированном Зиммом [420], был впервые использован для указанных целей фотоумножитель, что освобождало от последующего усиления фототока, требовавшегося в приборе Дебая.

Весьма актуальными являются задачи исследования оптическими методами межчастичных взаимодействий, ориентационных эффектов, развивающихся в МЖ под действием электрического и магнитного полей.

По данным электронной микроскопии, размер однодоменных частиц магнетита в магнитной жидкости $\sim 100 \text{ \AA}$. Эксперименты по двойному лучепреломлению в магнитной жидкости в магнитных и электрических полях дают значительно большие размеры частиц. Задача данной экспериментальной работы по светорассеянию состоит определении размеров наблюдаемых частиц и построении простейшей модели образования кластеров частиц, состоящих из 100 \AA частиц. Предварительные исследования кинетики спада двулучепреломления (ДЛП) в магнитной жидкости на основе Fe_3O_4 показывают, что кластеры состоят из 3 – 15 частиц. Модельно такие кластеры пока представляются эллипсоидами вращения.

5.1.2. Способы получения магнитных жидкостей

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоёв на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент появления последних. Малые частицы можно получить, измельчая более крупные или выращивая их из молекул раствора.

Метод диспергирования

Из всех разнообразных способов измельчения твёрдых частиц только один – механический – оказался эффективным для получения магнитных жидкостей. Следует отметить, что первые магнитные жидкости были получены С. Пейпелом [225] в 1965 году именно в результате механического измельчения частиц магнетита в шаровых мельницах.

Мокрое измельчение проводили в присутствии поверхностно-активного вещества в течение 1000 ч. Магнетитовая пудра смешивалась с жидкой основой (керосином) и поверхностно-активным веществом (олеиновой кислотой), содержание которого составляло 10-20% объёма основы. Разовая загрузка магнетита в жидкую фазу не превышала 0,2 кг/л. Такое соотношение между магнетитом и поверхностно-активным веществом создавало благоприятные условия для получения мономолекулярного защитного слоя на каждой частице, средний размер которой в конечном продукте составлял около 10 нм. В процессе центрифугирования более крупные частицы удалялись из жидкости и снова подавались в загрузочную ёмкость. Р. Кайзер [329] усовершенствовал описанный процесс и получил магнитные жидкости на воде, органических основах (в том числе ароматических углеводородах) и эфирах. В дальнейшем в

результате систематического изучения и оптимизации физико-химических условий получения концентрированных коллоидных растворов намагниченность насыщения была увеличена приблизительно на порядок (от 8 кА/м до 80 кА/м). Благодаря простоте этот метод получил широкое распространение.

Ещё одним усовершенствованием метода явилась предложенная С. Халафалой и Г. Реймерсом [146] замена магнетита антиферромагнитным вюститом, продолжительность измельчения которого оказалась на порядок меньше. Затем при температуре 530°C высоко-дисперсный вюстит превращался в магнетит и железо. При дроблении немагнитного вюстита отсутствовала агрегация, что и ускоряло процесс получения частиц коллоидного размера.

Основными недостатками этого метода явились низкая производительность, а также загрязнение магнитной жидкости продуктом истирания шаров при работе мельницы. Кроме того, полученная этим способом дисперсная фаза характеризовалась значительным разбросом частиц по размерам.

Методы конденсации

Частицы коллоидных размеров могут образовываться благодаря объединению (конденсации) отдельных молекул. При объединении молекул или атомов свободная энергия системы уменьшается, поэтому процесс происходит самопроизвольно. На размер образующихся частиц существенно влияют условия, при которых происходит объединение отдельных молекул в частицы, поэтому для получения коллоидных частиц магнитных материалов используют различные варианты метода.

Получение магнитных жидкостей методом конденсации первоначально начали использовать для частиц магнитных металлов. Одним из первых был развит карбонильный метод, основанный на термическом разложении карбониллов металлов. Пары карбонила металла, испаряющегося в специальном

резервуаре, разбавленные в целях безопасности инертным газом (например, азотом или аргоном), поступали в реактор, где при повышенной температуре (порядка 250°C) происходило разложение пентакарбонила металла. При этом атомы металла объединялись в частицы, а летучие продукты разложения конденсировались в специальном аппарате. Изменяя условия протекания процесса в реакторе (температуру, соотношение растворителя и ПАВ, их состав) можно было получать частицы металлов размером от 2 до 30 нм. Тома [195] получил магнитные жидкости путём разложения пентакарбонила железа, дикобальтокарбонила и других.

При этом в качестве ПАВ были использованы полимеры молекулярной массой около 10000 – полибутилметакрилат, метилметакрилат, полистирол и другие. Однако, несмотря на высокую намагниченность металлов, полученные этим методом жидкости имели невысокие параметры. Так, кобальтовые жидкости имели следующие характеристики [406]: намагниченность насыщения 0,5 кА/м, размер частиц 10 нм, толщина слоя ПАВ 20 нм.

Малая намагниченность насыщения объяснялась большой толщиной слоя ПАВ, необходимого для предотвращения слипания частиц металлов с большой намагниченностью. С ростом толщины стабилизатора объёмная доля магнитного материала резко уменьшалась, что приводило к падению намагниченности насыщения. Кроме того, частицы металлов, как правило, имели несферическую форму, что приводило к усилению сил притяжения частиц (по сравнению с притяжением сферических частиц), то есть требовало дополнительного увеличения слоя ПАВ. Использование недостаточно больших молекул ПАВ для стабилизации частиц могло привести к агрегированию последних и расслоению жидкости при длительном хранении. Такие ограниченно устойчивые магнитные жидкости можно было использовать в технических устройствах при условии постоянного перемешивания дисперсной фазы.

Одним из видов конденсации является электролитическая конденсация из водных растворов солей металлов частиц, которые диспергируют в

дисперсионной среде (жидкости-носителе) в присутствии стабилизатора. Процесс осуществляли в двухслойной электролитической ванне с вращающимся катодом [120], где нижний слой представлял собой раствор электролита, а верхний – раствор стабилизатора в жидкости-носителе.

Катод быстро вращался и частицы металла, едва успев сконденсироваться из электролита на его поверхности, сразу попадали в дисперсионную среду, и покрывались слоем ПАВ (например, олеиновой кислоты).

Методом электролитической конденсации можно было получать частицы металла различной дисперсности в зависимости от скорости вращения катода, глубины его погружения, концентрации электролита, температурного режима, материала катода. Этим методом были получены магнитные жидкости с частицами кобальта и магнетита, имеющие намагниченность насыщения до 10 кА/м. При этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве дисперсионной среды толуола, а в качестве электролита – водного раствора хлорида кобальта (CoCl_2) или сульфата железа (FeSO_4) с концентрацией 30 г/л, при оптимальном значении плотности тока 20 А/дм², скорости вращения катода (диаметром 180 мм) 40 – 60 оборотов в минуту. Частицы магнитных материалов имели размер 30 – 80 нм, что затрудняло их стабилизацию и ограничивало концентрацию магнитной фазы в жидкости-носителе. Производительность метода оказалась очень низкой, поэтому из-за совокупности указанных недостатков этот способ получения МЖ не нашёл широкого применения.

Электроконденсационный метод получения органо- и гидрозолей металлов, предложенный Бредигом [119, 372], Сведбергом [443] и А. Гурвичем [379], был основан на явлении, впервые установленном в 1883 году В. Тихомировым и А. Лидовым [455].

Оно состояло в том, что при погружении двух кусков металла (электродов) в жидкость и включении электрического тока между ними образовывалась вольтовая дуга. Если на дно сосуда, куда помещены электроды, помещали небольшое количество молотого металла или его стружки, то

вольтовая дуга замыкалась, и начиналось сильное диспергирование этих металлов с образованием крайне мелкой металлической пыли. Для проведения процесса применялся высокочастотный ток.

Образование коллоидных частиц при конденсации металлического пара в парах или на поверхности жидкости, происходило преимущественно вокруг электродов. Следовательно, при образовании дисперсных систем по методу Сведберга наблюдали два процесса: диспергирование расплавленного металла в окружающей жидкой среде и конденсацию паров этого металла в парах этой же среды. Продукт, получающийся путём диспергирования, сильно отличался по размерам частичек от той же части дисперсной фазы, которая образовывалась при конденсации, и легко удалялся седиментацией. Полученные золи имели чёрно-коричневую окраску, опалесцировали и существовали короткое время (от нескольких секунд до нескольких минут), после чего частицы в них агрегировали и седиментировали.

Е. М. Прейс-Александрова и М. А. Николаева-Лунина вместе с сотрудниками [348, 367] получили по методу Сведберга органозоли железа, никеля, кобальта и их сплавов с марганцем, цинком, медью в различных средах (углеводородной, кетоновой, спиртовой и эфировой).

При этом сила тока в высокочастотном контуре составляла 0,1 – 0,8 А, а напряжение около 100 В. Диспергируемый материал вводился в пространство между платиновыми электродами в виде мелких стружек. Продолжительность распыления составляла 10 – 15 минут. Сразу же после получения золи подвергались пятиминутному центрифугированию для удаления грубодисперсных частиц. Для придания агрегативной и седиментационной устойчивости полученным золям применяли различные типы стабилизаторов (соли жирных кислот: олеаты, пальмитаты и стеараты натрия, калия, аммония и кальция, нафтенат алюминия; спирты: поливиниловый, стеариновый, полиизопрпиловый; эфиры: полиоксиэтилен, смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диалкилфенолов ОП-7 и ОП-10, нонилфенол, додециловый эфир фталевой кислоты; полимеры: каучук, метил- и

карбоксиметилцеллюлоза). Размер частиц в полученных золях составлял от 5 до 20 нм, намагниченность насыщения 2 – 6 кА/м; устойчивость их определялась от нескольких суток до нескольких недель. Несмотря на относительно небольшую намагниченность насыщения полученных гидро- и олеозолей ферромагнетиков, метод получил распространение в технике изготовления дисперсных металлов и их сплавов, используемых в процессах химического катализа [8, 150, 175, 316].

Известен способ получения высокодисперсных порошков путём вакуумной конденсации паров металлов, нагреваемых до высоких температур. Процесс конденсации происходил преимущественно на поверхности стенок сосуда, в котором создавали вакуум, и условия взаимодействия атомов металла с поверхностью играют основную роль при образовании коллоидных частиц. Однако удобно было получать высокодисперсные частицы металлов конденсацией их паров непосредственно в дисперсионной среде. При этом большое значение имела смачиваемость поверхности образовавшихся частиц, то есть их лиофильность по отношению к дисперсионной среде (жидкости-носителю). При лиофильной поверхности частицы быстро смачивались дисперсионной средой и их рост прекращался. Таким образом можно было получать очень малые частицы.

Методы вакуумной конденсации до последнего времени не использовали для получения магнитных жидкостей ввиду сложности их реализации. Однако развитие вакуумной технологии позволило добиться хороших результатов, объединив вакуумное испарение металлов с их конденсацией в жидкости [376, 390].

Устройство для вакуумного испарения работало следующим образом. Источник паров помещали в центре вакуумной камеры, представлявшей собой вращающийся горизонтальный цилиндр. На дне цилиндра располагался раствор ПАВ в углеводородной жидкости с низким давлением насыщенных паров. При вращении цилиндра на его стенке образовывалась тонкая плёнка жидкости, в которой и происходила конденсация паров металла. Присутствующий в

растворе стабилизатор делал поверхность частиц лиофильной, что резко ограничивало их рост. Насыщенная частицами плёнка жидкости вследствие вращения камеры сменялась свежей, в результате чего концентрация частиц в жидкости непрерывно росла. При скорости вращения камеры 2 оборота в минуту и давлении в ней 0,03 Па интенсивность испарения металла достигала 0,3 г/мин. Для выделения частиц из полученного коллоида последний подвергали отжигу в атмосфере аргона в течение 20 минут при температуре 270°C. Флокулированные частицы отделяли путём центрифугирования, а затем вновь диспергировали в жидкости в присутствии ПАВ.

Описанная процедура была громоздкой, однако она позволила получить [376, 390] достаточно малые частицы металлов – железа, кобальта и никеля.

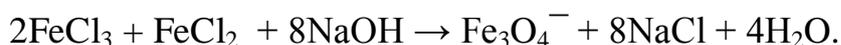
По данным электронной микроскопии размеры частиц составляли: Fe – 3,7 нм, Co – 4,8 нм, Ni – 7,5 нм. Размеры частиц, полученных другими методами (о которых говорилось выше), составляли 10 – 80 нм. Для получения магнитных жидкостей с хорошими показателями намагниченности насыщения это имело принципиальное значение, так как крупные частицы плохо стабилизировались в дисперсионной среде, и не всегда удавалось получить магнитный коллоид требуемого качества.

Магнитные жидкости, полученные методом вакуумной конденсации, имели относительно невысокие показатели намагниченности насыщения: она составляла 13,1 кА/м для жидкости с частицами Fe, 21,5 кА/м – с частицами Co и 6,7 кА/м – Ni. Образцы оставались устойчивыми в гравитационном и магнитном полях, а рентгеноструктурный анализ показал отсутствие окислов металлов в жидкостях (за исключением некоторого количества FeO). Эти данные говорят о перспективности описанного метода получения магнитных жидкостей с металлами в качестве магнитной фазы, хотя в существующем виде метод был малопроизводителен и непригоден для широкомасштабного производства магнитных жидкостей.

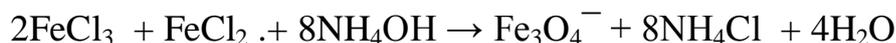
На основании проведённого анализа различных методов получения МЖ можно сделать вывод: для придания устойчивости МЖ в гравитационном и

магнитном полях необходимо обеспечить получение частиц ферромагнетика размером от 5 до 20 нм.

Одним из вариантов метода конденсации явилась химическая конденсация высокодисперсного магнетита, предложенная В. С. Элмором в 1938 году [363], в основе которой лежит реакция:



Растворы $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10% массовой концентрации каждый) смешивали при 70°C и при постоянном перемешивании к ним добавляли в избытке 10% раствор гидроксида натрия. Для получения высокодисперсного осадка необходимо было ограничить рост частиц, что и достигалось интенсивным перемешиванием растворов. Эта реакция проводилась при соотношении растворов солей $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 2/1$ с тем, чтобы получить магнетит требуемого состава (31% FeO – вюстит и 69% Fe_2O_3 – магемит). Замена гидроксида натрия (NaOH) на гидроксид аммония (NH_4OH , 25%-ный) позволила создать более мягкие условия соосаждения солей, что способствовало образованию в ходе реакции осадка $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ с определённым соотношением оксидов:



Образующийся в ходе реакции хлорид аммония удаляли из осадка многократной промывкой дистиллированной водой, что предотвращало коагуляцию частиц магнетита и обеспечивало в дальнейшем взаимодействие молекул стабилизатора с частицами магнетита. Кроме того, использование гидроксида аммония позволило проводить реакцию соосаждения при температуре 25-40°C. Характерной особенностью процесса явилось требование полуторного избытка основания (по объёму или концентрации) – только в этом случае происходило полное осаждение образующихся частиц магнетита.

Таким образом, суть метода химического осаждения высокодисперсного магнетита заключалась в быстрой нейтрализации при постоянном перемешивании солей двух- и трёхвалентного железа избытком водного раствора аммиака. Образующийся в ходе реакции осадок состоял из частиц

магнетита размерами от 2 до 20 нм при среднем размере около 7 нм. Магнитные свойства частиц были близки к магнитным свойствам монокристаллов магнетита $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (намагниченность насыщения составила 400 кА/м). Поверхность частиц обладала хорошей адсорбционной способностью, что было важным для обеспечения их стабилизации.

В случаях получения сложных ферритов [445, 446] ионы двухвалентного железа Fe_2^+ могут быть полностью или частично замещены ионами других металлов, но с непременным соблюдением того же соотношения $\text{Fe}_3^+ / (\text{Fe}_2^+ + \text{Me}_2^+) = 2/1$ или $\text{Fe}_3^+ / \text{Me}_2^+ = 2/1$. В таких случаях применяли соли цинка (ZnCl_2), никеля (NiCl_2), кобальта (CoCl_2) или марганца (MnCl_2), а в качестве осадителей использовали концентрированные растворы щелочей NaOH или KOH для достижения наиболее полной сокристаллизации оксидов разных металлов. Было отмечено, что наиболее качественные осадки ферритов получают при дополнительном прогревании реакционной массы на водяной бане при температуре 80-90°C в течение двух часов и интенсивном перемешивании. В ходе реакции осаждения происходило так называемое «созревание» осадков, что отмечалось постепенным переходом его окраски от тёмно-коричневой до чёрной (как у магнетита).

Интерес к ферритам различного состава был связан с тем, что при отрицательных температурах эти материалы обладали более высокими магнитными характеристиками по сравнению с магнетитом [83, 130, 395, 396]. Присутствие ионов данных металлов в составе частиц дисперсной фазы повышало устойчивость этих частиц к окислению.

Ещё одной важной технологической особенностью получения магнитных жидкостей является защита частиц высокодисперсных магнитных материалов от окисления и предотвращения их коагуляции, как в процессе получения, так и при переводе частиц в коллоидное состояние в дисперсионной среде. Наиболее успешно эта задача решается путём получения высокодисперсных частиц непосредственно в дисперсионной среде и стабилизации их поверхностно-

активными веществами (или полимерами) сразу после их образования [150, 316, 345, 427].

Условием эффективной стабилизации частиц является совместимость феррофазы, стабилизатора и дисперсионной среды, при этом наилучшими стабилизаторами оказываются такие вещества, которые хорошо растворяются в дисперсионной среде. Это вещества с длинной углеводородной цепочкой (C_{10} – C_{20}), особенно те, которые содержат двойные ненасыщенные связи между атомами углерода или ароматические группы, и в которых присутствуют функциональные группы ($-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-OSO_3H$). Стабилизация объясняется понижением поверхностной энергии диспергированных частиц и увеличением абсолютной величины их электрокинетического потенциала, а также за счёт структурно-механического и стерического факторов.

Основываясь на предложенной реакции Элмора, Е. Е. Бибик одним из первых в СССР в 1973 году [376] разработал следующий метод получения магнитных жидкостей. Полученный осадок коллоидных частиц магнетита переводили в жидкую основу с помощью метода пептизации. Пептизацию осуществляли воздействием поверхностно-активного вещества на осадок, для этого на поверхности частиц создавали слой олеиновой кислоты, который предотвращал возможную коагуляцию частиц и их оседание. Затем стабилизированные частицы переводились в органическую основу. Для наиболее полного обезвоживания осадка при переводе магнитной фазы из жидкой полярной среды в неполярную использовали этиловый спирт или ацетон, обладающие хорошими гигроскопическими свойствами. Далее, пасту-концентрат разбавляли соответствующей дисперсионной неполярной средой и получали высокоустойчивую магнитоуправляемую коллоидную систему необходимой концентрации. Магнитную жидкость подвергали центрифугированию (в течение 1 часа при 6000 об/мин), в ходе которого отделялись магнитные частицы грубодисперсных фракций.

Таким образом, концентрированный магнитоуправляемый золь представлял коллоидную систему, содержащую сферические частицы с диаметром от 5 до 20 нм, и намагниченностью насыщения 30 кА/м [37-40].

Магнетитовая магнитная жидкость на водной основе была предложена Нилом [395, 396]. Для стабилизации частиц магнетита со средним размером около 10 нм, полученных химической конденсацией, применяли побочный продукт бисульфитной обработки древесины – лигносульфонат натрия.

Группой французских исследователей под руководством Р. Массарта и Ж.-К. Бакри [336-382] в 1980 – 1989 годах были описаны методы получения магнитных жидкостей на водной основе с магнетитом без применения специальных органических реагентов – поверхностно-активных веществ. В качестве стабилизаторов применяли электролиты, присутствие которых в системе обеспечивало ионную стабилизацию высокодисперсных частиц магнетита. Выпадавший в ходе реакции осадок магнетита обрабатывали растворами этих электролитов. Для получения МЖ в области высоких значений рН (9,0 – 12,0) пептизацию осуществляли водным раствором гидроокиси тетраметиламмония. При получении магнитной жидкости в области низких значений рН (1,0 – 5,0) осадок магнетита обрабатывали водным раствором перхлорной кислоты (HClO_4) с последующим центрифугированием (использовали также растворы азотной и хлороводородной кислот). Пептизация магнетита происходила при добавлении воды. Стабилизация частиц осуществлялась за счёт электростатического отталкивания ионов OH^- , которые адсорбировались на частицах магнетита в щелочной среде, и ионами H_3O^+ – в кислой. В интервале рН от 5,0 до 9,0 этим методом не удалось получить устойчивых магнитных жидкостей на водной основе, что связано, по-видимому, с не-достаточной концентрацией ионов в двойном электрическом слое, возникающем вблизи каждой частицы из-за избирательной адсорбции на ней ионов одного знака. Электростатические силы довольно быстро уменьшаются с увеличением расстояния, и поэтому получение устойчивых

магнитных жидкостей без использования поверхностно-активного вещества было затруднено.

Получение ионстабилизированных золь магнетита открыло дорогу к приготовлению концентрированных магнитных жидкостей на водной основе с использованием в качестве стабилизаторов водорастворимых полимеров различного состава (например, поливинилового спирта, сывороточного альбумина, полисахаридов с различной молекулярной массой: декстрина и декстрана и так далее) [325 – 335]. Суть метода заключалась в особенностях поведения полимеров (особенно полисахаридов) в среде электролита при различных значениях рН. Так, например, декстран и декстрины обладают способностями при значениях рН < 5,5 (кислая среда) сворачиваться в клубки, а при значениях рН > 5,5 (нейтральная и щелочная среда) раскручиваться по всей длине, благодаря присоединению по гидроксильным группам ионов натрия, калия или аммония. Это свойство использовали при получении магнитных жидкостей и суспензий на основе магнитных частиц, вводя в полученные по методу Р. Массарта [336- 382] магнитные золи растворы данных полисахаридов и постепенно выпаривая образованную смесь на водяной бане (или лиофильно высушивая её). В результате образовывались насыщенные по концентрации магнитных коллоидных частиц дисперсные системы, представляющие собой своего рода «магнитный кисель», где каждая частица была как бы «обхвачена» или «завёрнута» в цепь или участок цепи полисахарида. Естественно, что в таких структурированных системах заметно повышается вязкость всей дисперсии, что и обеспечивает уже не электростатическую, а стерическую стабилизацию всего коллоида в целом. Добавление избытка воды в такие системы или введение небольшого количества основания (NaOH, KOH, NH₄OH) приводило к дестабилизации данной системы и осаждению дисперсной магнитной фазы.

Н. А. Брусенцовым совместно с сотрудниками [325 – 327] впервые в СССР был предложен метод получения комплексного магнитоуправляемого соединения – декстранферрита, используемого в медицине для направленной

транспортировки лекарственных препаратов по организму. Сущность этого синтеза сводилась к стадиям: а) получения по реакции Элмора высокодисперсного магнетита; б) обработке магнетита хлороводородной кислотой и получению ионстабилизированного золя по Р. Массарту [190 – 194]; в) пептизации золя в водном растворе полиглюкина (декстрана); г) нагреванием на водяной бане (90-100°C) в течение одного часа с непрерывным перемешиванием и охлаждением до температуры окружающей среды (20°C); д) вымораживанием кристаллов воды в атмосфере жидкого азота, лиофильной (вакуумной, или сублимационной, при медленном повышении температуры до 20°C) сушке полученного порошка; е) пептизации порошка в дистиллированной воде с получением устойчивой магнитной жидкости тёмно-коричневого цвета.

Другим вариантом является получение МЖ с использованием в качестве стабилизатора предварительно прокарбоксилированного декстрана, который был предложен М. А. Афониним и Г. М. Семёновой [328 – 330]. Этот способ практически полностью исключал стадии нагревания и активации поверхности получаемой магнитной фазы. Натриевую соль карбоксиметилдекстрана смешивали с раствором, содержащим соли Fe_3^+ и Fe_2^+ , взятые в соотношении 2/1, и затем титровали 30% раствором NaOH до значения pH = 10,5, после чего концентрировали синтезированный гидрозоль на роторном испарителе. В результате, получали устойчивую магнитоуправляемую коллоидную систему, в которой стабилизация частиц происходила при их образовании в растворе.

Возвращаясь к вопросу получения магнитных жидкостей, в которых стабилизация дисперсной фазы достигалась за счёт адсорбции (а точнее, хемосорбции) на их поверхности молекул поверхностно-активных веществ, необходимо сказать следующее. В своё время были отработаны приёмы целенаправленного управления свойствами магнитных жидкостей. Целая серия процессов, посвящённых изменению свойств магнитных жидкостей, была разработана Р. Е. Розенцвейгом (R. E. Rosenszveig) с сотрудниками [26-40]. В основе этих процессов лежат три типа реакций стабилизированных магнитных частиц на добавление посторонней жидкости:

1) При добавлении жидкости, родственной основе, например декана, к магнетитовой магнитной жидкости на основе гептана или керосина, никаких нарушений устойчивости не наблюдается;

2) В процессе смешивания магнитной жидкости на основе неполярной среды с полярной жидкостью (типа этилового спирта или ацетона) происходит интенсивная флокуляция частиц магнетита, то есть агрегация и быстрая седиментация. Если затем поместить осевшие частицы в чистую основу (гептан, декан или керосин), то вновь происходит процесс пептизации.

Такое поведение частиц свидетельствует о том, что они флокулируют вместе со слоем поверхностно-активного вещества, покрывающим каждую частицу. Подобное же действие на стабилизированные высокодисперсные частицы оказывают кремнийорганические жидкости (полидиметилсилоксан) и полимеры [245];

3) Существуют такие жидкости, которые при добавлении в магнитную жидкость, растворяют поверхностно-активное вещество (например, хлороформ), и осевшие частицы уже невозможно перевести в дисперсионную среду методом пептизации. Такая флокуляция называется необратимой, и она часто используется в количественном анализе магнитных жидкостей на предмет определения процентного содержания магнитной фазы в коллоидах с неполярной дисперсионной средой [313 –314].

Руководствуясь основными положениями выдвинутой теории Р.Е. Розенцвейг [428] со своими учениками разработал способы получения магнитных жидкостей по методу замены дисперсионной среды с сохранением ПАВ и с его изменением. Они основаны на том, что с помощью флокулирующего агента проводили обратимую флокуляцию дисперсной фазы (для этого использовали этиловый спирт или ацетон). Жидкую фазу, содержащую смесь первоначальной дисперсионной среды и агента, удаляли. Одновременно удалялся избыток поверхностно-активного вещества из жидкости при заметном снижении вязкости системы. Эффективной стадией процесса перевода МЖ из одной дисперсионной среды в другую являлась

магнитная сепарация частиц. Отделённые в магнитном поле частицы магнитной фазы с хемосорбированными на них молекулами ПАВ отмывали водой от остатков жидкой фазы и высушивали при слабом нагревании. Затем их повторно диспергировали в новой дисперсионной среде. Намагниченность насыщения МЖ достигала 30-50 кА/м.

При переведении частиц магнитной фазы из неполярной среды в полярную, был разработан и эффективно внедрён в промышленное производство метод, позволяющий использовать одновременно два поверхностно-активных вещества. Так, например, на первом этапе осуществлялся синтез МЖ на основе неполярной среды (декана, керосина) по следующей схеме: а) получали магнетит по реакции Элмора; б) отмывали магнетит дистиллированной водой до значения рН 6 – 7 среды; в) добавляли стабилизирующей смеси из расчёта: магнетит (60 – 65% масс.) – ПАВ (олеиновая кислота, 10 – 15% масс.) – основа (керосин, декан, 15 – 20% масс.); в) нагревали и перемешивали систему до полного отделения воды с остатками растворённых солей; г) разбавляли полученную пасту-концентрат жидкой основой до необходимой концентрации; д) отделяли грубодисперсные частицы из МЖ центрифугированием.

В этом случае происходила хемосорбция молекул поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты – $C_{17}H_{33}COOH$) на высокодисперсных частицах магнетита с образованием первого защитного адсорбционного слоя, обеспечивающего магнитным частицам агрегативную и седиментационную устойчивость.

На втором этапе проводили флокуляцию частиц магнитной фазы описанным выше способом. После полного отделения частиц готовили полярную дисперсионную среду, в которой пептизировали отмывую магнитную фазу. Для этого в неё добавляли ПАВ, относящееся к типу анионоактивных, после чего при хорошем перемешивании и слабом нагревании (25-40°C) производили пептизацию магнитной фазы с хемосорбированной на её частицах олеиновой кислотой. При стабилизации магнетита в полярной среде

происходило образование второго слоя – физически адсорбированного уже на модифицированной поверхности частицы. В качестве второго ПАВ использовали как различные производные жирных кислот (олеаты натрия, калия или аммония), так и производные более короткоцепочечных соединений, преимущественно содержащих ненасыщенную двойную связь между атомами углерода или включающих в состав ароматические группы (например, сульфонолы, водорастворимые производные нафтеновых кислот). Это позволило значительно уменьшить толщину двойного адсорбционного слоя и, тем самым, увеличить намагниченность насыщения (до 30 кА/м) полученных образцов магнитных жидкостей. Таким образом, удалось получить высококонцентрированные МЖ в водной среде, а также на основе одно- и многоатомных спиртов.

Указанный метод обладал существенными преимуществами по сравнению с другими методами получения высокодисперсных частиц магнетитов (или ферритов), рассмотренными выше. Прежде всего, он высокопроизводителен – его производительность ограничивается лишь ёмкостью химического реактора, так как сама реакция протекает очень быстро. Кроме того, он пригоден для промышленного производства и легко автоматизируется и механизмуется. Основным недостатком метода заключается в том, что получаемый материал имел относительно невысокую намагниченность насыщения – она в три-четыре раза меньше, чем у металлов.

Использование метода осаждения для получения магнитных жидкостей с магнетитом (или ферритами указанного состава) в качестве дисперсной фазы позволило на два порядка (по сравнению с размолотом в шаровых мельницах) повысить производительность и понизить стоимость МЖ. Это обеспечило возможность их получения в промышленности и их широкого использования в технических устройствах. Кроме того, магнетитовые МЖ оказались даже превосходящими магнитные жидкости с металлической магнитной фазой в отношении интенсивности взаимодействия с магнитным полем: их намагниченность насыщения достигала 70-80 кА/м (в случаях керосина в смеси

с гептаном и толуолом) [116 , 420]. Поэтому в последние годы для получения магнитных жидкостей в качестве дисперсной фазы использовали магнетит.

5.1.3. Физико-химические свойства магнитных жидкостей

Электрическая проводимость магнитной жидкости на постоянном токе с помощью зондового метода была измерена в работах [29-42].

Измерения [41] диэлектрической проницаемости магнитных жидкостей на частоте 1 кГц показали, что зависимость $\epsilon(\varphi)$ имеет максимум при концентрации $\varphi \sim 0,06$, где φ – концентрация твердой фазы. В однородном магнитном поле напряженностью $\sim 10^5$ А/м диэлектрическая проницаемость увеличивается не более чем на 5%.

Для понимания электрических свойств магнитных жидкостей может оказаться полезным анализ процесса приготовления коллоидных частиц магнетита, наиболее часто используемого в качестве магнитного материала при производстве жидкостей [44].

Физические свойства МЖ описаны в прекрасном обзоре Шлиомиса [413], следуя этому обзору, напомним статистические свойства магнитных коллоидов.

Существование магнитных коллоидов предполагает, что взвешенные в дисперсной среде твердые частицы дисперсной фазы не оседают под действием силы тяжести. Это возможно в том, случае, если скорость оседания частиц, определяемая формулой Стокса, не будет превышать скорость теплового движения этих частиц в несущей жидкости.

В поле тяжести твердая частица, взвешенная в жидкой несущей среде, испытывает действие силы $f_T = (\rho_1 - \rho_2)g \cdot \frac{\tilde{n}d^3}{6}$, которая уравнивается в стационарных условиях силой вязкого трения Стокса: $f_C = 3\tilde{n}\eta dv$. Отсюда

$$v = \frac{(\rho_1 - \rho_2)gd^3}{18\eta},$$

т.е. сферические частицы диаметра d образуют седиментационный поток $j_c = vn$, равный числу частиц, пересекающих в единицу времени единичную площадку, расположенную перпендикулярно к линии действия силы тяжести. В результате такого движения частиц возникает градиент концентрации, приводящий в свою очередь к возникновению диффузионного потока частиц, описываемого законом Фика: $j_g = -D \frac{dn}{dh}$, и направленного противоположно седиментационному потоку.

В равновесном состоянии эти потоки должны уравновешивать друг друга: $v_n = -D \frac{dn}{dh}$, откуда следует

$$n = n_0 e^{-\frac{v}{D}h}$$

С учетом того, что для сферических частиц коэффициент диффузии равен $D = \frac{2kT}{3\tilde{n}\eta d}$, получим:

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{h(\rho_1 - \rho_2)gd^2 \cdot 3\tilde{n}\eta d}{18\eta \cdot 2kT} \right] = n_0 \exp \left[-\frac{(\rho_1 - \rho_2)g \frac{\tilde{n}d^3}{6} h}{2kT} \right]$$

Из этих формул можно сделать оценочные прикидки. В качестве оценочных параметров примем: $c_1 = 5200 \text{ кг/м}^3$; $c_2 = 770 \text{ кг/м}^3$; $z = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$; $d = 10 \text{ нм}$; $T = 300 \text{ К}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}$.

Тогда средняя скорость оседания: $v = \frac{4430 \cdot 9,8 \cdot 10^{-16}}{18 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$.

Тепловая скорость: $v_T = 1,24 \text{ м/с}$.

Характеристическая высота, на которой концентрация частиц уменьшается в e раз: $h_{\text{хар}} = 0,37 \text{ м}$.

Из приведенных оценок видно, что диффузионные процессы явно преобладают над седиментационными. Например, под действием силы тяжести частица $d = 10 \text{ нм}$ смещается на 1 мм примерно за 70 дней, а такое же диффузионное смещение произойдет за $2,5$ часа.

Броуновское движение частиц в магнитной жидкости

Для оптических исследований в макроскопических объемах магнитной жидкости ее разбавляют до очень низких концентраций порядка $5 \cdot 10^{-3}$ объемных процентов ($\eta = 5 \cdot 10^{-5}$ объемной концентрации).

Объемная концентрация частиц твердой фазы в коллоидных растворах рассчитывается из следующих соображений. Объем магнитной жидкости $V_{МЖ}$ складывается из объема жидкой основы V_O , объема твердой фазы V_T и объема поверхностно-активного вещества, покрывающие частицы, $V_{ПАВ}$:

$$V_{МЖ} = V_O + V_T + V_{ПАВ}$$

Соответственно масса магнитной жидкости складывается из массы твердой и жидкой фаз:

$$\rho_{МЖ} \cdot V_{МЖ} = \rho_O V_O + \rho_T V_T + \rho_{ПАВ} (V_{МЖ} - V_O - V_T),$$

где $\rho_{МЖ}$ – плотность магнитной жидкости; ρ_O – плотность жидкой основы; ρ_T – плотность магнитного материала; $\rho_{ПАВ}$ – плотность поверхностно-активного вещества.

Тогда

$$\rho_{МЖ} = \rho_O \frac{V_O}{V_{МЖ}} + \rho_T \frac{V_T}{V_{МЖ}} + \rho_{ПАВ} \left[1 - \left(\frac{V_O}{V_{МЖ}} + \frac{V_T}{V_{МЖ}} \right) \right]$$

Обозначим: $\varphi_O = \frac{V_O}{V_{МЖ}}$ – объемная концентрация жидкой основы;

$\varphi_T = \frac{V_T}{V_{МЖ}}$ – объемная концентрация твердой фазы

$$\rho_{МЖ} = \rho_O \varphi_O + \rho_T \varphi_T + \rho_{ПАВ} [1 - (\varphi_O + \varphi_T)]$$

Плотность жидких компонент часто приблизительно равны, поэтому считая $\rho_{ПАВ} \approx \rho_O$, получим

$$\rho_{МЖ} = \rho_O \varphi_O + \rho_T \varphi_T + \rho_O - \rho_O \varphi_O - \rho_O \varphi_T$$

$$\varphi_T = \frac{\rho_{МЖ} - \rho_O}{\rho_T - \rho_O}$$

По методике химического осаждения, предложенной Е.Е. Бибиком [42], удается получить однородную магнитную жидкость с плотностью $c_{МЖ}=1320$ кг/м³ и намагниченностью насыщения $M_{\infty}=46$ кА/м. Объемная концентрация частиц магнетита в таких жидкостях равна $\varphi=0,124$. Число частиц в единице объема для такой жидкости составит $N=2,4 \cdot 10^{23}$ м⁻³ и, следовательно, среднее расстояние между частицами со средним диаметром $d=10$ нм будет порядка 16 нм.

Для проведения оптических экспериментов МЖ разбавляют керосином с добавлением ПАВ до объемных концентраций магнетита $c_{ПАВ}=5 \cdot 10^{-5}$. При таких концентрациях МЖ число частиц в единице объема составляет $n=10^{20}$ м⁻³ и, соответственно, среднее расстояние между частицами возрастает до 200 нм.

В таких разбавленных малоконцентрированных коллоидных системах устойчивость обеспечивается за счет броуновского движения частиц магнетита. В соответствии с уравнением Эйнштейна средний квадрат смещения частицы за время t равен:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt,$$

где D – коэффициент диффузии определяется как отношение тепловой энергии $k_B T$ к коэффициенту сопротивления при движении в вязкой среде. Учитывая, что частицы магнетита покрыты слоем олеиновой кислоты, используемой в качестве ПАВ, и средняя толщина этого слоя по оценкам работы [419] составляет $\delta=11,2E$, можно записать значение коэффициента диффузии как:

$$D = \frac{k_B T}{3\tilde{\eta} \eta (d + 2\delta)},$$

где $(d + 2\delta)$ – составляет диаметр частицы вместе со стабилизирующей оболочкой.

Из этой формулы можно оценить время, в течение которого частица магнетита в керосине при $T=300$ К сместится на расстояние, равное своему гидродинамическому диаметру:

$$t = \frac{\langle (d + 2\delta)^2 \rangle \cdot 3\tilde{n} \eta (d + 2\delta)}{2k_B T} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ c} = 3 \text{ мкс}$$

Кроме поступательного движения, частицы магнитной жидкости участвуют во вращательном броуновском движении, среднеквадратичное угловое смещение при котором описывается формулой

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = 2D_{\text{вр}} t$$

Коэффициент броуновской вращательной диффузии равен:

$$D_{\text{вр}} = \frac{k_B T}{\tilde{n} \eta (d + 2\delta)^3}$$

Можно оценить время, в течение которого частица магнетита в керосине при $T=300\text{K}$ повернется на \tilde{n} , т.е. изменит свою ориентацию на 180° :

$$t = \frac{\tilde{n}^2 \cdot \tilde{n} \eta (d + 2\delta)^3}{2k_B T} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ c} = 10 \text{ мкс}$$

Сам коэффициент вращательной диффузии для таких частиц равен

$$D_{\text{вр}} \approx 5 \cdot 10^5 \text{ рад}^2 / \text{c} = 5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$$

Статистические магнитные свойства МЖ

Коллоидные частицы ферромагнетика обладают постоянным по величине магнитным моментом. Внешнее магнитное поле упорядочивает направление магнитных моментов, а тепловое движение их разориентирует. Существуют два механизма дезориентации магнитных моментов коллоидных частиц. В твердой одноосной частице происходит тепловой «переброс» магнитного момента между двумя противоположными направлениями от легкого намагничивания кристалла. При малых размерах частиц энергия магнитной анизотропии KV становится сравнимой с тепловой энергией $k_B T$. Тепловые флуктуации приводят к спонтанному изменению магнитного момента с одного направления на противоположное и к исчезновению среднего магнитного момента частицы, если время наблюдения больше

характеристического процесса «переброса» магнитного момента. Неель в своих работах [427], [428] показал, что этот механизм специфичен для субдоменных частиц, а вероятность такого «переброса» пропорциональна $\exp\left(-\frac{kV}{kT}\right)$, т.е. сильно зависит от размера частиц. Для времени релаксации τ_N , характеризующего процесс Нееля, Браун [420], [421] получил асимптотическую формулу

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-\frac{1}{2}} e^{\sigma} \quad \left(\sigma = \frac{kV}{k_B T}\right),$$

справедливую при $y \geq 2$, где ϕ_0 связано с временем затухания ларморовой прецессии, зависит от y и имеет величину порядка 10^{-9} с. если время наблюдения t оказывается больше времени релаксации ϕ_N , то в результате тепловых флуктуаций магнитный момент \vec{m} успевает несколько раз изменить свое направление на противоположное и говорят, что частица является суперпарамагнитной [418]. В качестве критерия суперпарамагнетизма обычно выбирают равенство $\frac{kV}{k_B T} = 1$. С учетом того, что первая константа кристаллографической анизотропии магнетита равна $1,1 \cdot 10^4$ Дж/м³, критический объем частицы равен $V_{кр} = 4 \cdot 10^{-25}$ м³, что как раз и соответствует частицам с диаметром $d \approx 10$ нм, что является средним оценочным параметром для жидкостей на основе магнетита. Критический размер свидетельствует о том, что коллоидные частицы магнетита могут проявлять как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные свойства.

Второй механизм дезориентации магнитных моментов коллоидных частиц обусловлен броуновским (тепловым) вращением частиц относительно жидкой основы. При отсутствии магнитного дипольного взаимодействия между монодисперсными коллоидными частицами при помещении МЖ во внешнее магнитное поле в равновесном состоянии намагниченность жидкости зависит от объемной концентрации магнитного материала, величины магнитного момента частицы, приложенного поля и энергии разупорядочивающего

теплового движения, и ее можно описать классическим законом Ланжевена, выведенным для намагниченности ансамбля молекул парамагнитного газа:

$$\frac{M}{\varphi_T M_S} = \operatorname{cth} \xi - \frac{1}{\xi} \equiv Z(\xi),$$

где φ_T - объемная концентрация магнитного материала; $\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}$ - ланжевенский аргумент; для сферических частиц $\xi = \frac{\tilde{n} \mu_0 M_S H d^3}{6 k_B T}$; $Z(0)$ - функция Ланжевена.

Приведем асимптотические значения Ланжевена для слабых и сильных полей (т.е. для малых и больших значений аргумента ξ).

В слабых полях ($H \ll \frac{k_B T}{\mu_0 m}$) при разложении функции Ланжевена в ряд Тейлора получаем:

$$Z(\xi) = \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \frac{2\xi^5}{945} + \dots$$

Обычно пользуются значением $\lim_{\xi \rightarrow 0} Z(\xi) = \frac{\xi}{3}$ и из него находят начальную магнитную восприимчивость

$$\chi_0 = \frac{M}{H} = \frac{\varphi_T M_S Z(\xi)}{H} = \frac{\tilde{n} \mu_0 M_\infty M_S}{18 k_B T} d^3 \quad (0 \ll 1)$$

где $M_\infty = \varphi_m \cdot M_S$ - намагниченность насыщения жидкости в магнитном поле, напряженность которого $H \rightarrow \infty$. M_S - намагниченность насыщения объемного магнетита.

В сильных полях ($H \gg \frac{k_B T}{\mu_0 m}$) функция Ланжевена имеет вид:

$$Z(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi} \quad \text{и} \quad \frac{M}{\varphi_T M_S} = 1 - \frac{k_B T}{\mu_0 m H}; \quad M = M_\infty - \frac{6 M_\infty k_B T}{\tilde{n} \mu_0 M_S H d^3} \quad (0 \gg 1)$$

В магнитной жидкости характерна полидисперсность частиц твердой фазы, чему свидетельствуют гистограммы распределения частиц по размерам, полученные с помощью электронного микроскопа УЭМВ – 100К. Среднее арифметическое выборки определялось по формуле

$$d_{cp} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

и оказалось равным $115 E=11,5$ нм для частиц Fe_3O_4 ; $119E=11,9$ нм для частиц $CoFe_2O_4$.

Кривые намагничивания, построенные по закону Ланжевена, показывают сильное влияние размера частиц магнетита на χ_0 и M_∞ . (см. рис. 5.1) [409].

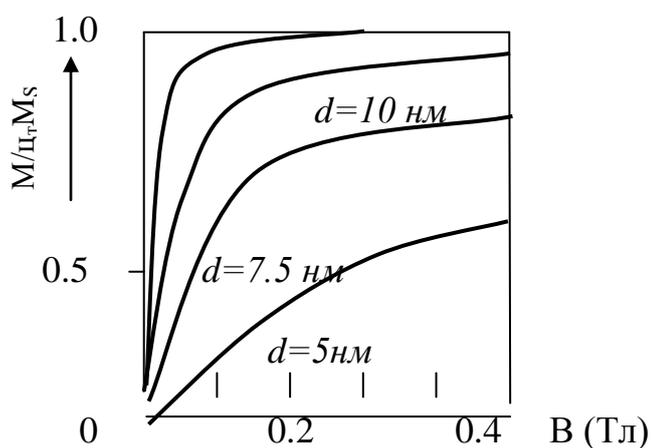


Рисунок 5.1

В основе гранулометрического метода определения размера малых магнитных частиц лежит сопоставление экспериментальных кривых намагничивания и зависимостью Ланжевена.

По зависимости $M(H^1)$ для сильных полей можно найти d_∞ , а по начальному наклону кривой намагничивания $\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0}$ в слабых полях можно найти диаметр частиц d_0 . Крупные частицы с относительно большими моментами легче ориентируются в слабых полях, чем мелкие, и именно они оказывают большее влияние на начальную магнитную восприимчивость. В области насыщения намагниченности в сильных полях ориентируются и

особенно мелкие частицы с диаметром d_{∞} . Средний размер, определяемый по измерениям намагниченности, лежит в пределах $d_{\infty} < d < d_0$.

По данным зависимости намагниченности магнетитовой МЖ на основе керосина удается рассчитать эффективное значение магнитного момента $m_{эф}$, для которого сумма квадратов отклонений экспериментальных и расчетных значений минимальна, и по нему найти эффективный диаметр магнетита, который составил $d_{эф} = 11,7$ нм, что находится в очень хорошем соответствии с данными электронной микроскопии $d_{cp} = 11,5$.

Нужно отметить, что результаты многолетних измерений намагниченности и определение по ним объемной концентрации частиц магнетита $\varphi_T = \frac{M_{\infty}}{M_S}$ не совпадают с данными φ_T , вычисленными по плотности,

$\varphi_T = \frac{\rho_{МЖ} - \rho_0}{\rho_T - \rho_0}$, а именно, объемная концентрация магнетита, вычисленная по

магнитным измерениям, оказывается значительно меньше (примерно в 1,25 раза) концентрации, вычисленной по плотности.

В.Е. Фертман [409] указывает на несколько причин такого расхождения:

- 1) некоторая доля твердых частиц сразу после получения является немагнитной;
- 2) в результате химического взаимодействия с адсорбированным ПАВ возможно образование немагнитного поверхностного слоя на дисперсных частицах магнетита;
- 3) адсорбция на поверхности частиц молекул ПАВ и ионов, которые ориентируются так, что снижают реальный магнитный момент частиц магнетита.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в МЖ, помещенной во внешнее магнитное поле, равновесная ориентация магнитных моментов коллоидных частиц может достигаться путем вращения частиц в окружающей жидкости (броуновский механизм) или путем движения магнитного момента относительно твердой частицы (неелевский механизм).

В зависимости от того, какой тип релаксации намагниченности реализуется в конкретной магнитной жидкости, пользуются или моделью жестких магнитных диполей, или моделью индуцированных диполей, и чаще всего приходится учитывать как броуновский, так и неелевский механизм релаксации.

МОДЕЛИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Исследования физических и химических свойств МЖ показали, что в одинаковых по внешним характеристикам МЖ (плотность, магнитная восприимчивость, вязкость и т.д.) могут наблюдаться различные по сложности явления и невозможно предположить единую модель магнитной жидкости, с позиций которой можно было бы объяснить все наблюдаемые явления.

Одночастичная модель МЖ

Простейшей моделью магнитного коллоида является одночастичная, согласно которой частицы магнитного материала представляют собой взвесь в несущей жидкости, сами частицы – сферы или эллипсоиды вращения, покрытые одним слоем ПАВ.

Для оценочных расчетов используются монодисперсные приближения сферических частиц со средним диаметром $d_{cp} \approx 10$ нм, которые не взаимодействуют друг с другом, находясь в непрерывном броуновском движении, энергия которого преобладает над энергией гравитационной и магнитной седиментации.

Коагуляция происходит под действием ван-дер-ваальсовых сил приближения между частицами при их сближении (так называемые дисперсионные силы, у которых энергия приближения с увеличением расстояния L между центрами частиц уменьшается пропорционально e^{-6}).

Гамакер получил выражение для энергии взаимодействия двух сфер одинакового диаметра d в виде:

$$E_s = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right)$$

где $l = \frac{2S}{d}$; S – расстояние между поверхностями сфер; A – постоянная Гамакера, зависящая от диэлектрических свойств частиц и жидкой основы, которая определяет значение дисперсионных сил в данной системе.

Из этого выражения следует, что при соприкосновении сфер ($S=0$) энергия притяжения стремится к бесконечности и происходит объединение частиц.

В магнитном поле энергия притяжения двух сферических точечных диполей равна:

$$E_s = -\frac{\bar{n}M_s^2}{9\mu_0} \frac{d^3}{(l+2)^3}$$

Агрегативная устойчивость коллоидных систем с магнитными частицами обеспечивается поверхностными адсорбционными слоями.

На рис. 5.2 схематично изображены две частицы, покрытые адсорбционными слоями. Молекулы ПАВ имеют полярную группу 1, связанную с поверхностью частицы физическим или химическим способом. Длинноцепочечная хвостовая часть молекулы 2, расположенная в жидкой неполярной основе, подвержена беспорядочному тепловому движению.

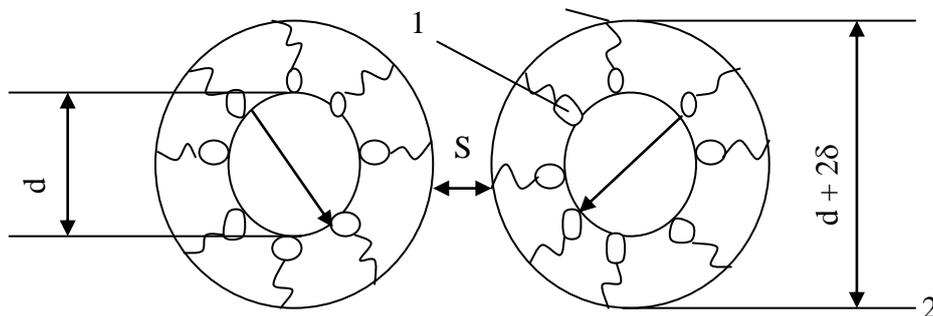


Рисунок 5.2

При сближении частиц адсорбционные слои деформируются и между ними возникает стерическое отталкивание, энергия которого по оценке Розенцвейга [404] при $S \leq 2\delta$ равна:

$$E_{CT} = \tilde{n}d^2 N k_B T \left[1 - \frac{S+d}{2\delta} \ln \frac{2\delta+d}{2(S+d)} - \frac{S}{2\delta} \right]$$

где N – поверхностная плотность адсорбционных молекул ПАВ, δ – толщина адсорбционного слоя. Из этого выражения следует, что существует максимальная энергия отталкивания для достаточно толстых адсорбционных слоев, равная:

$$\frac{E_c}{k_B T} = \tilde{n}d^2 N$$

Причин возникновения стерического отталкивания несколько. Во-первых, ему способствует ограниченность пространства, в котором происходит тепловое движение гибких концов молекул, что приводит к деформации молекул и возникновению буфера на каждой частице. Во-вторых, повышение концентрации длинноцепочечных молекул в зоне пересечения адсорбционных слоев вызывает осмотический эффект (увеличение давления в этой зоне).

Результат алгебраического суммирования энергий ван-дер-ваальсового притяжения, магнитного дипольного притяжения и стерического отталкивания монодисперсных магнетитовых частиц диаметром 10 нм приведен в справочном пособии В.Е. Фертмана [409]. Для $d = 2$ нм на кривой суммарной потенциальной энергии существует барьер порядка 25 kT . Этого вполне достаточно, чтобы предотвратить коагуляцию частиц при броуновском столкновении. Кривая для $\delta = 0,5$ нм показывает, что броуновское движение не приводит к дезагрегации, если расстояние между частицами меньше 3 нм. Тем не менее, наш опыт показывает, что в лабораторных условиях хранятся магнитные жидкости различных концентраций в течение 15-20 лет и сохраняют свои свойства неизменными.

Таким образом, одночастичная модель магнитного коллоида не только имеет право на существование, но и широко применяется, особенно для описания поведения частиц в сильно разбавленных магнитных жидкостях [416].

Модель цепочечных агрегатов в МЖ

Ясно, поскольку частицы в МЖ обладают собственными магнитными моментами, то это увеличивает вероятность образования ассоциатов частиц по сравнению с немагнитными частицами [412], [424] и др. Представления о цепочечных агрегатах используются при рассмотрении магнитооптических эффектов [41], [407], [425] и др.

Исследуя взаимодействие магнитных диполей в коллоидных частицах Джордан [424] рассмотрел силы, действующие между одинаковыми частицами такого типа.

Потенциальная энергия взаимодействия U двух магнитных диполей описывается следующими выражениями:

$$U = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{(\vec{m}_1 \vec{m}_2) - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \vec{r}) \cdot (\vec{m}_2 \vec{r})}{r^3} \right]$$

где $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$; \vec{m}_1, \vec{m}_2 и \vec{r}_1, \vec{r}_2 - соответственно магнитные моменты и радиус-векторы первой и второй магнитных частиц.

Для характеристики взаимодействия двух сферических магнитных частиц удобно ввести коэффициент связи при константе между ними:

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{d^3 kT}; \quad \varepsilon_d = \frac{\mu_0 m^2}{d^3} = \lambda \cdot kT$$

Оценка коэффициента связи двух сферических частиц магнетита диаметром $d=10$ нм, покрытых слоем ПАВ толщиной $\delta \approx 2$ нм при $T=300$ К дает $\lambda > 1$. Следовательно, в такой жидкости могут иметь место процессы агрегирования.

Оценка энергии связи между магнитными частицами дает 25 кДж/моль, что сравнимо с энергией водородных связей (8-32 кДж/моль).

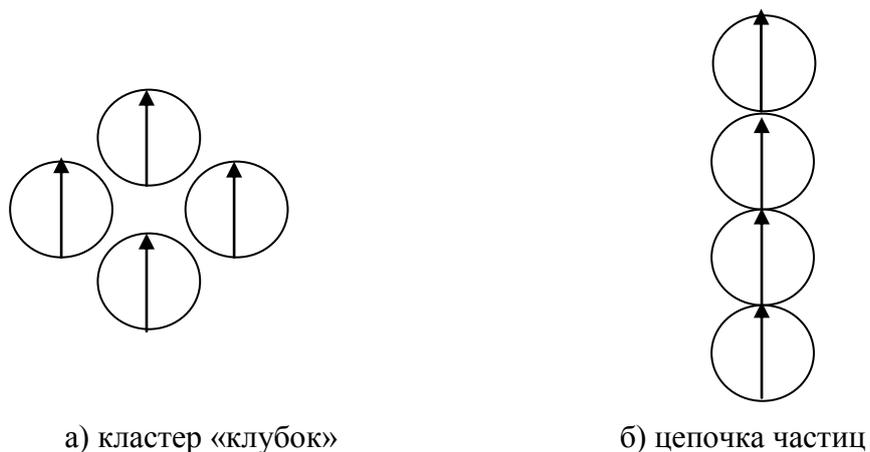
Джордан исследовал начальную стадию агрегирования, т.е. слипания нескольких магнитных частиц. Два случая объединения четырех коллоидных частиц с образованием либо двух пар, либо агрегата из трех частиц и одной отдельной частицы представлены на рис. 5.3.



Рисунок 5.3

В случае а) энергия связи составляет $18-4e_d$, а в случае б) достигает $-4,25e_d$, т.е. вторая конфигурация оказывается устойчивее.

На рис. 5.4 показаны еще два вида агрегатов, когда частицы объединяются в кластеры типа «клубок» или образуют цепочки.



а) кластер «клубок»

б) цепочка частиц

Рисунок 5.4

Обозначая энергию связи в этих случаях соответственно e_1 и e_2 , Джордан получил следующее равенство:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + 0,13\varepsilon_d$$

Число степеней свободы в цепочечном кластере выше. Между состояниями а) и б) существует энергетический барьер. Важно, что обе структуры возникают в отсутствие внешнего магнитного поля, однако при его приложении образование цепочечных кластеров более вероятно.

Когда агрегирование затрагивает большое число частиц, Джордан, используя матричный метод вычисления, показал, что и в случае малой концентрации магнитных частиц при приложении внешнего магнитного поля происходит агрегирование частиц с образованием цепочек или линейных кластеров, поскольку именно такой процесс требует наименьших энергетических затрат.

Модель капельных агрегатов в МЖ

В работе Ю.Н. Скибина [406] указано, что усложнение модели магнитной жидкости связано с наблюдаемыми экспериментальными явлениями коалесценции и коацервации при увеличении концентрации твердых частиц и ПАВ в растворе. В МЖ микрокапельные агрегаты при малых полях не видны в оптический микроскоп, но при напряженности магнитного поля порядка 8 кА/м в поле зрения появляются тонкие цепи из множества частиц, которые после выключения поля распадаются на множество мелких капелек, которые в свою очередь очень быстро растворяются. При включении поля капли концентрированной МЖ сливаются и деформируются, вытягиваясь вдоль поля.

Впервые В.В. Чеканов в работе [307] предложил рассматривать возникновение агрегатов в магнитных коллоидах как фазовый переход дипольный газ – жидкость. Эта идея оказалась плодотворной и представления об образовании микрокапельных агрегатов получили развитие в целом ряде работ [398], [414].

Так, в работе Сано и Дюи [432] рассматривают коллоидные частицы в МЖ как молекулы газа, причем влиянием на них молекул основы пренебрегается. Состояние, когда частицы существуют в основе по отдельности, рассматривается как газ; если же частицы объединились в агрегаты, то такое состояние приравнивается к жидкой фазе.

В результате действия магнитного поля взаимодействие между частицами магнитного материала возрастает так сильно, что флуктуации

концентрации приводят к спонтанному разделению коллоида на фазы с разными концентрациями частиц [301]. Теория фазовых переходов в магнитных коллоидах получила развитие в работах А.Ю. Зубарева с сотрудниками [106]. В работе [301] показано, что зародышами для образования агрегатов являются наиболее крупные частицы. В работе [106] предложена модель равновесного фазового перехода “газ – жидкость” в ансамбле парамагнитных частиц с учетом образования линейных цепочечных кластеров. Недавно [101] высказана гипотеза, что в коллоидных системах могут возникать рыхлые квазиферрические агрегаты, известные как “фрактальные кластеры”. Их главная особенность заключается в том, что концентрация агрегированных частиц φ меняется по степенному закону в зависимости от расстояния r до формального центра кластера:

$$\varphi(r) \approx r^{df-3},$$

где d_f - называется фрактальной размерностью. В МЖ такие объекты могут образовываться за счет действия молекулярных сил, аналогично классическому механизму коагуляции коллоидов.

По отношению к реальным МЖ на практике используются все вышеперечисленные модели в зависимости от задач, стоящих перед исследователями. Это связано с тем, что применение магнитных жидкостей имеет очень широкий спектр, который часто требует иногда взаимоисключающих свойств МЖ: в одних случаях требуется отсутствие в МЖ агрегатов частиц, а в других – наличие таких агрегатов является обязательным условием функционирования МЖ в конкретных условиях, например, в дефектоскопии или визуализации магнитной записи [19]. Поэтому вполне закономерен интерес исследователей к оптическим методам изучения коллоидных систем как наиболее чувствительным и информативным методам диагностики МЖ и вообще исследованию МЖ как объекта.

5.2. Получение и применение противоизносной магнитной присадки и ее свойства

На АГПЗ получают в промышленных масштабах дизельное топливо из конденсата природного газа, сопутствующего его получению. Задача по повышению качества дизельного топлива является одной из приоритетных задач по изготовлению и реализации топлива как в нашей стране, так и за рубежом. В последние годы большое внимание уделяется повышению смазочных свойств дизельного топлива, так как оно является непосредственной смазочной средой узлов дизельной топливной аппаратуры, особенно, таких узлов трения, как ТНВД, «клапан – седло клапана» форсунки дизельного двигателя [206].

Интенсивность износа трущихся деталей при контакте с топливом определяется конструктивными и эксплуатационными особенностями топливных систем и свойствами применяемых топлив.

Опыт использования дизельного топлива с содержанием серы 0,005% в ряде стран Западной Европы и США, наряду с положительными моментами — снижением содержания вредных веществ в выхлопных газах, выявил негативные последствия — преждевременный выход из строя топливных насосов из-за снижения смазывающей способности дизельного топлива. Высокий уровень износа отмечен уже после 5000 км пробега, кроме того, имела место тенденция к увеличению заедания деталей насоса. Исследования, проведенные в США и Германии, также показали низкую смазывающую способность и плохие противоизносные характеристики малосернистых дизельных топлив, в результате чего возникали поломки инжекторных насосов [162, 253].

Таким образом, смазочная способность малосернистого дизельного топлива ухудшилась по сравнению с обычным топливом в несколько раз.

Считается, что при содержании серы в топливе менее 0,05% требуется применение специальных противоизносных присадок на основе следующих

соединений: карбоновые кислоты или их сложные эфиры со спиртами; азотосодержащие соединения; смесь карбоновых кислот и азотсодержащих соединений; фосфорсодержащие сложные эфиры, позволяющих на порядок продлить срок службы топливной аппаратуры.

Наиболее распространенными из присадок зарубежных фирм являются Kerokorr LA 95, Kerokorr LA 96, Kerokorr LA 99, Dodilube V 4716, Dodilube V 4377, Dodilube V 4940, Paradyne 655, ADX 4101 B [163].

Как видно из изложенного, все применяемые заграничные противоизносные присадки представляют собой жидкости, хорошо растворимые в дизельном топливе и представляющие собой присадки объемного действия, зависящие от качественного перемешивания с дизельным топливом. Недостатком этих присадок является их сгорание вместе с топливом.

Этих недостатков лишена противоизносная магнитная присадка нового поколения к дизельному топливу с находящимися в ней мицеллами на основе молекул твердой пластичной смазки оксида железа (Fe_3O_4) с окружающими ее молекулами олеиновой кислоты ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) [191], применение которой приводит к повышению смазочной способности дизельного топлива.

Присадка представляет собой жидкость на основе дизельного топлива с добавленными в него мицеллами, включающими в себя оксид железа и олеиновую кислоту. Молекулы олеиновой кислоты адсорбируются на поверхности магнетита в результате процесса хемосорбции. Оксид железа, входящий в мицеллу, характеризуется низким сопротивлением сдвигу и является пластической смазкой, уменьшающей коэффициент трения и интенсивность изнашивания поверхностей в местах их соприкосновения. Молекулы олеиновой кислоты, входящие в состав мицелл, предотвращают их слипание и дают возможность их нахождения во взвешенном состоянии в жидкости. Оксид железа Fe_3O_4 (магнетит) имеет характеристику: молекулярная масса 231,54; цвет - темно-красный; плотность $5,11 \text{ г/см}^3$. Олеиновая кислота (октадецен-9-овая кислота) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $286 \text{ }^\circ\text{C}$, плотностью $0,9 \text{ г/см}^3$. Длина

молекулы олеиновой кислоты 2 нм. Средняя величина мицеллы составляет 10 нм. Намагниченность насыщения порядка 10 кА/м. Присадка предназначена для работы в слабых магнитных полях $\xi \ll 1$, где ξ - функция Ланжевена $L(\xi)$, с напряженностью магнитного поля 20-40 кА/м. Основа мицеллы представляет собой молекулы твердой пластичной смазки оксида железа, а окружающие молекулы являются олеиновой кислотой с содержанием веществ в присадке, мас. %: Fe_3O_4 - 0,00001, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ - 0,0001, дизельное топливо - до 100.

Присадка растворяется в дизельном топливе в соотношении 1:10 при температуре 60°C и непрерывном помешивании в течение 1 часа.

При лабораторных испытаниях дизельного топлива, приготовленного с введением в него присадки, в соответствии с описанием выше получены следующие результаты. При испытании на трибометре, аналогичном HFRR, при температуре 60°C в течение 45 минут в высокоочищенном от серы дизельном топливе (менее 500 ppm) смазывающая способность (диаметр пятна износа) составила 540 мкм. При введении в топливо предлагаемой присадки и создании напряженности внешнего магнитного поля в зоне трения 30 кА/м смазывающая способность при многократных испытаниях составила 230-250 мкм. При уменьшении концентрации присадки в 10 раз смазочная способность топлива падает и соответствует 430 мкм. При увеличении концентрации в 10 раз смазывающая способность топлива соответствует 220 мкм. Экономически более выгодно применять предлагаемую концентрацию присадки.

Предлагаемая мицеллярная присадка обладает следующими преимуществами:

1) не выпадает в осадок, поскольку ее частицы являются участниками броуновского движения молекул;

2) частицы присадки целенаправленно движутся под влиянием приложенного магнитного поля к поверхностям трения;

3) удерживается в местах повышенной интенсивности изнашивания вследствие действия магнитного поля и сил адсорбции и хемосорбции поверхностей трения.

Присадку получали следующим способом: исходный химически чистый порошок Fe_3O_4 подавали в шаровую мельницу, как представлено на рис. 5.5, где он измельчался (800-1000) часов, затем порошок поступал в отстойник 2, где проходил процесс воздушной сегментации в течение 20-30 минут.

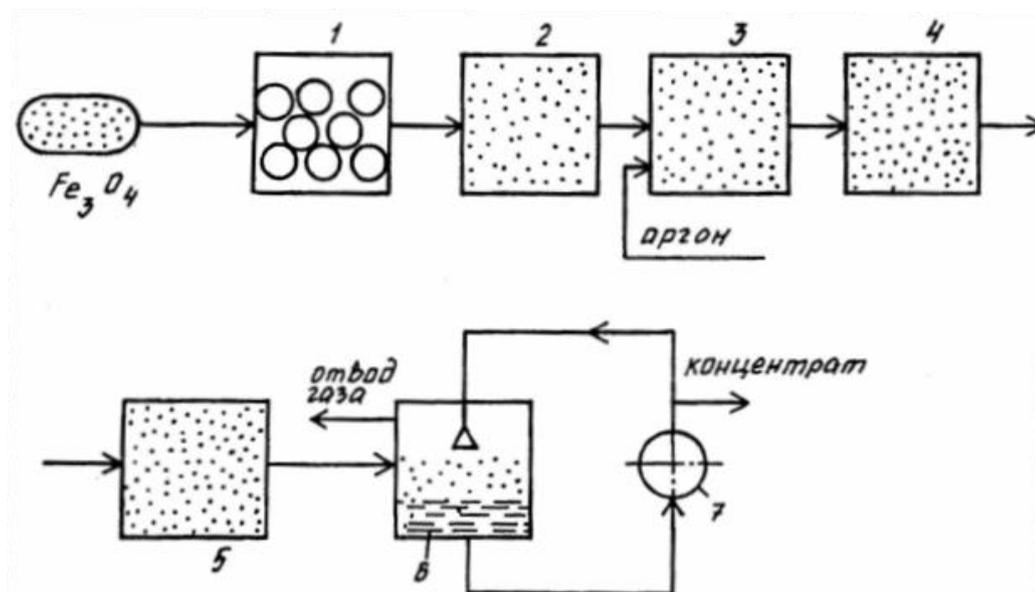


Рисунок 5.5 - Схема получения противоизносной присадки

После этого воздушная смесь порошка Fe_3O_4 с размерами частиц $10^{-8} \dots 10^{-12}$ м поступает в накопитель 3, а выпавший в отстойнике 2 осадок возвращается на доработку в шаровую мельницу 1. В потоке аргона порошок Fe_3O_4 направлялся в конденсационную камеру 4, где находятся пары кипящей олеиновой кислоты при давлении 100 мм. рт. ст. и температуре $286^{\circ}C$. Здесь происходит конденсация паров олеиновой кислоты на поверхности более холодных частиц Fe_3O_4 . В потоке аргона частицы попадают в охладитель 5, где их температура доводится до $25 \dots 30^{\circ}C$, далее поток газа вместе с частицами попадают в градирню 6. В градирне 6 сверху подается распыляемое дизельное топливо, которое осаждаёт частицы в жидкость. Дизельное топливо из градирни 6 с помощью насоса 7 снова подается в верхнюю часть аппарата на распыление. В результате рециркуляции концентрация присадки в растворе повышается и по достижению заданной концентрации получаем 10% концентрат. Концентрат представляет собой дизельное топливо с мицеллами на основе Fe_3O_4 и ПАВ, концентрат сливают как готовый продукт.

Из верхней части градирни 6 отмытый газ отводят в накопитель 3. Из полученного концентрата размешиванием и добавлением чистого дизельного топлива создается дизельное топливо с концентрацией, достаточной для увеличения смазочной способности топлива в рабочих условиях. Полученную присадку в двигателе приложенным магнитным полем направляют к поверхностям трения, где она осаждается. Со временем работы количество осажденных частиц растет, что уменьшает изнашивание трущихся поверхностей. То же магнитное поле удерживает частицы на поверхностях трения и препятствует попаданию основной их массы вместе с топливом в цилиндр двигателя. Те частицы, которые попали в цилиндр двигателя, осаждаются в нем и препятствуют его изнашиванию, особенно в верхней части цилиндра. Это повышает противоизносный эффект присадки для двигателя. В результате накопительного эффекта концентрация присадки в дизельное топливо может быть на один-два порядка меньше, чем у обычных противоизносных присадок.

Для совершенствования присадок данного типа и создания новых были разработаны и запатентованы трибометры, оценивающие смазочную способность дизельного топлива с учетом влияния физических параметров магнитного поля на эффективность работы применяемых присадок: трибометр с постоянным магнитом [192] и трибометр с переменным электромагнитным полем [190].

Конструкции созданных нами приборов состоят из пар трения: подвижного образца (шарика) и неподвижного образца (пластинки). При совершении возвратно-поступательного движения с высокой частотой шарика относительно пластинки под действием нагружающих сил происходит изнашивание поверхности шарика и пластинки, помещенных в камеру с испытуемой жидкостью.

При исследованиях на приборах необходимо придерживаться определенной методики проведения экспериментов. Источник магнитного поля (постоянный магнит либо дроссель), создающий магнитное силовое поле, расположен таким образом, чтобы обеспечивать стабильную намагниченность

неподвижного образца и образования на нем смазывающего слоя определенной толщины. Эти параметры можно изменять, устанавливая различные по своим характеристикам источники поля, либо изменяя их количество в приборе. Изменяя режим работы нагревательного элемента, мы можем изменять температуру испытываемой жидкости и поддерживать ее в определенном диапазоне с помощью термометра (например, при температуре 60°C). Частицы магнитной присадки притягиваются к поверхности трения неподвижного образца. По истечении 45 минут под микроскопом измеряется диаметр пятна износа на неподвижном образце. Чем меньше диаметр пятна износа, тем меньше интенсивность изнашивания и, следовательно, лучше смазочные свойства топлива.

В процессе работы трибометра металлоплакирующие частицы магнитной присадки осаждаются на металлические поверхности трения и удерживаются на них под действием магнитного поля. Изменяя напряженность магнитного поля, изменяется толщина смазывающего слоя, чем достигаются оптимальные смазывающие свойства присадок [198].

Рассмотрим конструкцию трибометра, имеющего постоянный магнит (рис. 5.6). Рама состоит из неподвижного основания **1** с закрепленными на ней прямоугольными стойками **2** с перекладиной **3**. На раме закреплен сосуд (испытательная камера) **4** для дизельного топлива, в котором находится закрепленный неподвижный образец **5**. Под нижнюю часть, по центру, испытательной камеры помещен постоянный магнит **6** в виде цилиндра. К неподвижному образцу прижимается нагружающим устройством подвижный образец **7** в виде шара, совершающий возвратно-поступательное движение с помощью штока **8**. Один конец штока прикреплен к устройству **9**, обеспечивающему возвратно-поступательное движение шарика с частотой 50 Гц и амплитудой 1 мм. Нагружающее устройство состоит из тарированной пружины **10** и подвижного ползуна **11**. Изменяя длину пружины, создаем нужное давление подвижного образца на неподвижный. В перекладине

закреплены нагревательный элемент **12** и термометр **13** в целях поддержания требуемой температуры в процессе проведения опытов.

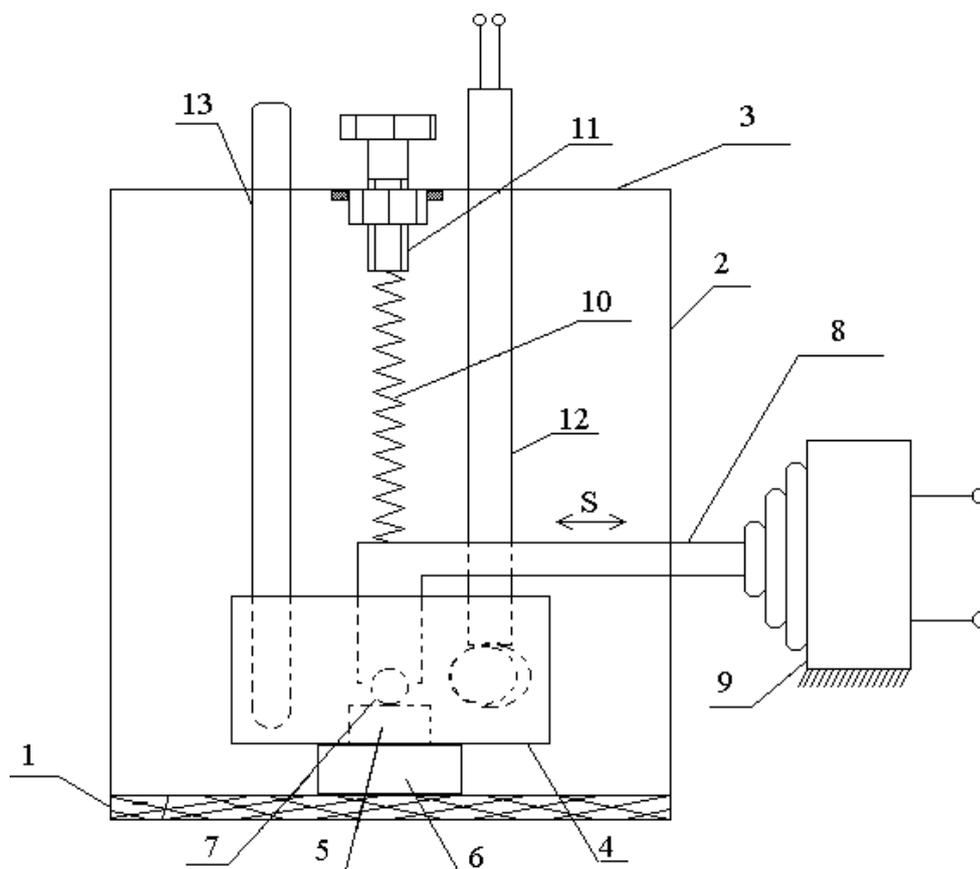


Рисунок 5.6 - Конструкция трибометра с постоянным магнитом

В данном трибометре применен магнит в виде прямого кругового цилиндра, намагниченного по длине. Так как температура в испытуемой среде невелика и не требуется наличие сильных магнитных полей в зоне трения, то магнит изготовлен из сплава альнико VA (остаточная индукция $B_r = 1,2$ Тл, коэрцитивная сила $H_c = 57,3$ кА/м) [12].

Для нахождения оптимальной конфигурации магнитного поля в рабочей зоне трения был изменен магнитный элемент трибометра [164]. В результате, неподвижный образец в трибометре нижней частью через магнитопровод соединен с постоянными магнитами, выполненными в форме цилиндров, заключенных в боковую диамагнитную оболочку, причем полярность магнита в центре противоположна полярности окружающих его магнитов.

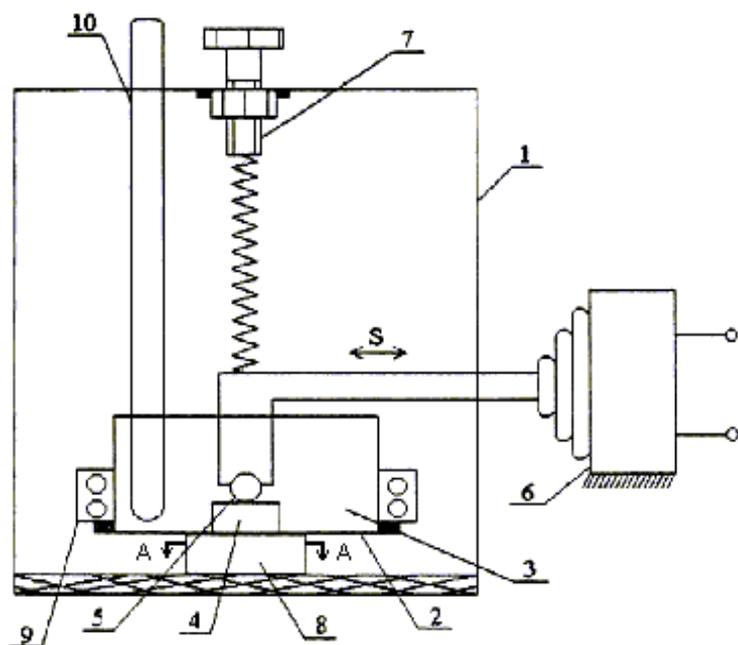


Рисунок 5.7

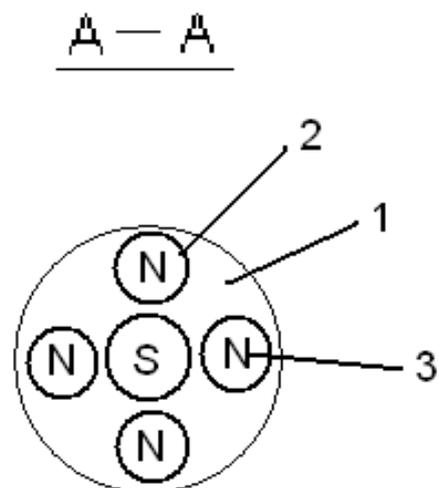


Рисунок 5.8

На рис. 5.7 и 5.8 изображено данное устройство. Оно имеет корпус 1, ванночку 2 с углеводородной средой 3, в которую помещены неподвижный образец (пластинка) 4 и подвижный образец (шарик) 5. Подвижный образец (шарик) 5 прикреплен к вибратору 6 и совершает возвратно-поступательное движение с высокой частотой. Нагрузочное устройство 7 обеспечивает необходимую нагружающую силу. Ванночка 2 лежит на обойме с постоянными магнитами 8, которые создают необходимую напряженность магнитного поля. Нагревательный элемент 9 обеспечивает нагрев углеводородной среды 3 до оптимальной температуры, которая регулируется контактным термометром 10.

На рис. 5.8 изображено поперечное сечение обоймы с постоянными магнитами. Она имеет диамагнитную оболочку 1 с вложенными в нее постоянными магнитами 2, имеющими определенное направление магнитных полюсов 3.

На рис. 5.9 изображен трибометр, снабженный дросселем в качестве источника магнитного поля. Он имеет корпус 1, ванночку 2 с углеводородной средой 3, в которую помещены неподвижный образец (пластинка) 4 и

подвижный образец (шарик) 5. Подвижный образец (шарик) 5 прикреплен к вибратору 6 и совершает возвратно-поступательное движение с высокой частотой. Нагрузочное устройство 7 и дроссельная катушка с магнитопроводом 8, сердечник 9 которой жестко скреплен с неподвижным образцом 4. Нагревательный элемент 10 обеспечивает нагрев углеводородной среды 3 до оптимальной температуры.

Диапазон необходимой напряженности магнитных силовых линий, создаваемых прибором $0-1,2 \cdot 10^6$ А/м.

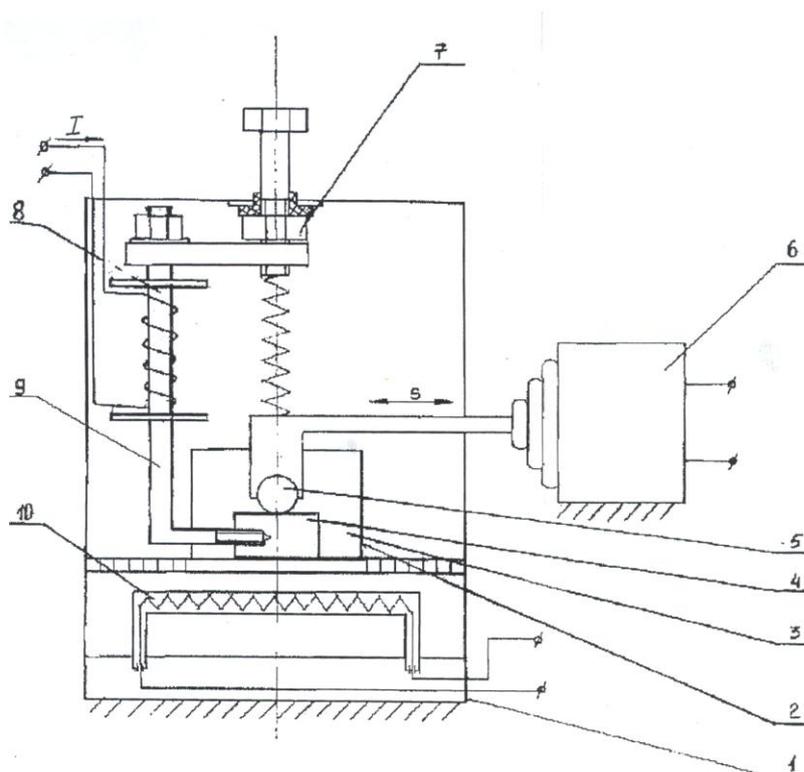


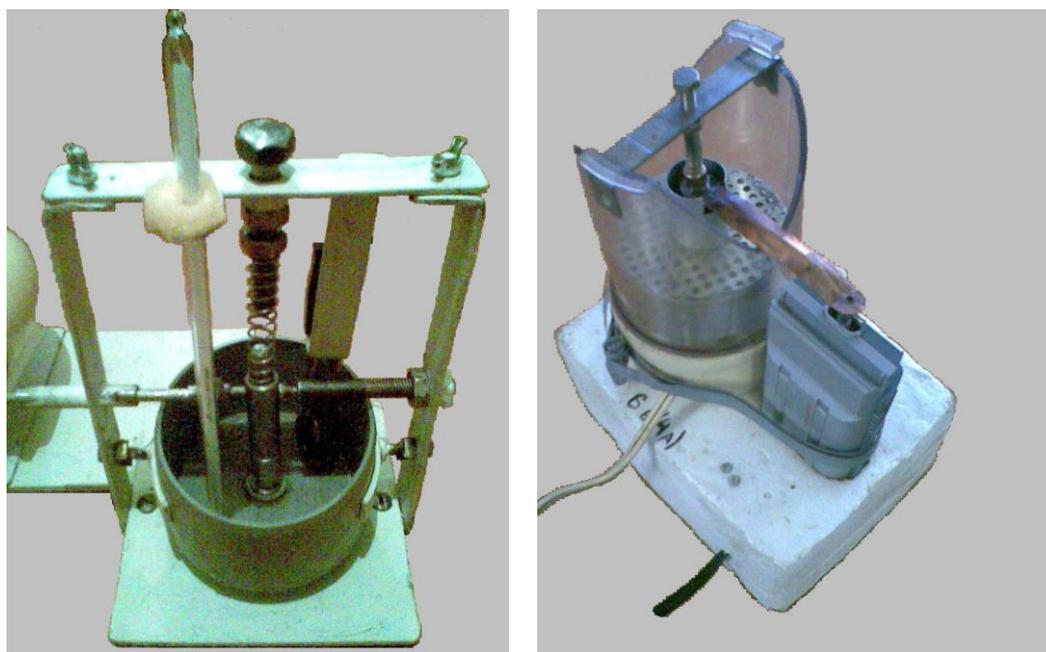
Рисунок 5.9 - Конструкция трибометра, снабженного дросселем

Экспериментальное изучение свойств магнитных жидкостей с помощью трибометра должно сопровождаться теоретическим обоснованием условий проведения экспериментов, таких, как параметры и характеристики источников магнитного поля и создаваемых ими магнитных полей. Так как для определения качества магнитных присадок в процессе экспериментальных исследований мы должны ответить на ряд весьма важных вопросов: определение диапазона напряженности магнитного поля H в зоне действия присадок; скорость движения частицы в исследуемой жидкости при наличии

магнитного поля; сила сцепления частиц присадки и металлической поверхности и др. Поэтому нашей задачей становится детальное изучение влияния магнитного поля на динамику движения магнитных частиц присадки и на физико-технические свойства магнитной жидкости, основываясь как на теоретических расчетах, так и на экспериментальных данных.

Для нахождения оптимальной конфигурации магнитного поля в рабочей зоне трения был изменен магнитопровод трибометра [215].

На рисунке 5.10 показан внешний вид конструкций трибометров.



а

б

Рисунок 5.10 - Внешний вид трибометров для определения смазочной способности дизельного топлива при использовании магнитных противоизносных присадок: а – трибометр с постоянным магнитом; б – трибометр с источником электромагнитного поля в виде дросселя

При лабораторных испытаниях на приборе HFRR дизельного топлива, приготовленного с введением в него присадки, получены следующие результаты (табл. 5.2).

В связи с тем, что смазочную способность дизельного топлива, в соответствии с EN ISO 12156, оценивают по диаметру пятна износа, то по данным таблицы 8 можно сделать вывод о высокой эффективности магнитной присадки, так как наименьшие диаметры пятна износа соответствуют испытаниям «пробы №11» (214 и 337 мкм).

Таблица 5.2

Наименование пробы	Смазывающая способность, мкм по EN ИСО 12156	
	С выдерживанием шарика в магнитной камере	Без выдерживания шарика в магнитной камере
У-1.731 Фракция 180-350 ⁰ С от 31.08.11	616	595
У-510 резервуар 8 взлив 15.97 от 29.08.11	408	421
Проба №11 (предоставлена АГТУ)	214	337

При работе в жидких агрессивных средах-электролитах интенсивному изнашиванию подвергается ряд деталей и оборудования, эксплуатирующихся в химической, нефтехимической, газодобывающей и газоперерабатывающей промышленности. К таким деталям относятся поршневые кольца, гильзы цилиндров компрессоров, двигателей внутреннего сгорания, сальники штоков крейцкопфных компрессоров, корпуса и детали насосов и т.п.

Согласно определению [82], изнашивание при трении материалов, вступивших в химическое взаимодействие со средой, называется коррозионно-механическим. В этом случае разрушение поверхности материалов происходит под действием двух одновременно протекающих процессов: коррозии и механического изнашивания. В машиностроении среди возвратно-поступательных пар трения широкое применение получили сопряжения типа «цилиндр - поршневое кольцо», являющиеся неотъемлемой частью компрессора, двигателя внутреннего сгорания и других поршневых машин. При этом вопросы, связанные со смазкой и изнашиванием рабочих поверхностей гильз цилиндров, во многом не решены до сих пор [7]. Как показывают авторы [7, 98], гидродинамический режим смазки вблизи реверса движения нарушается, переходя на полужидкостный и граничный, где толщина масляной пленки меньше 1 мкм.

Смена режима смазки вызывает повышение коэффициента трения и интенсивности изнашивания, особенно, гильзы цилиндровой втулки в районе

верхней мертвой точки, где осуществляется реверс движения поршневых уплотнительных колец. Это, в свою очередь, вызывает необходимость предъявлять повышенные требования к трибологическим свойствам смазочных материалов. Для уплотнения работающих в среде сероводородсодержащего природного газа деталей цилиндропоршневой группы в верхней мертвой точке характерно высокое давление как газовой среды, так и в трибоконтакте, температура, влажность, граничный режим смазки, низкая скорость относительного движения (0-0,1 м/с).

В настоящее время импортное масло Orites-270DS поставляется в Россию американскими производителями, поэтому стоимость его, по сравнению с отечественными маслами, на порядок выше.

Над повышением трибологических свойств смазочных масел работали многие отечественные и зарубежные исследователи: Ю.С. Заславский, М.Ю. Матвеевский, Ю.А. Розенберг, Г.В. Виноградов, Б.Н. Костецкий, М.М. Хрущев, Б.В. Дерягин, В.П. Лазарев, А.С. Ахматов, В.П. Боуден, Д. Табор, Gane N., Skinner J. и другие.

Основным направлением совершенствования смазочных свойств применяемых смазочных материалов является введение веществ, называемых присадками, суспензиями, для улучшения трибологических свойств рабочих жидкостей. В третьем тысячелетии разработаны порошки с наноразмерными частицами и присадки на мицеллярной основе с новыми качествами. Дерягин Б.В. и Лазарев В.П. установили зависимость коэффициента трения от числа адсорбированных молекулярных слоев при граничной смазке [144]. С ростом количества слоев сдвиговое сопротивление падает [127]. При наличии граничной смазки, при увеличении числа пленок с одной до шестидесяти трех сдвиговое давление уменьшается примерно в 5 раз [127]. С увеличением длины молекулярной цепи, из которой состоит углеводородная масляная пленка, сдвиговое сопротивление пленки уменьшается. Как установили Gane N. и Skinner J., для углеводородных соединений, выбранных в качестве смазок, выполняется биномиальный закон трения [438].

Академик П.А. Ребиндер установил, что задачи физико-химической механики сводятся к изучению процессов разрушения твердого тела (в зависимости от его состава, структуры, влияния температуры внешней среды) и процессов структурообразования. Содержание присадок, добавляемых в рабочие масла, изменяется от 1% до 20% в маслах для судовых двигателей, работающих на тяжелых высокосернистых топливах [172].

Для улучшения трибологических свойств отечественного масла МС-20 была разработана присадка на мицеллярной основе [441]. Мицелла состоит из несущей базовой углеводородной жидкости, ферромагнетика (Fe_3O_4), поверхностно-активного вещества (ПАВ) (олеиновая кислота). Модель образующихся мицелл показана на рис. 5.11, а.

При мицеллообразовании в углеводородных средах образуются мицеллы с противоположной ориентацией молекул ПАВ (рис. 5.11, б).

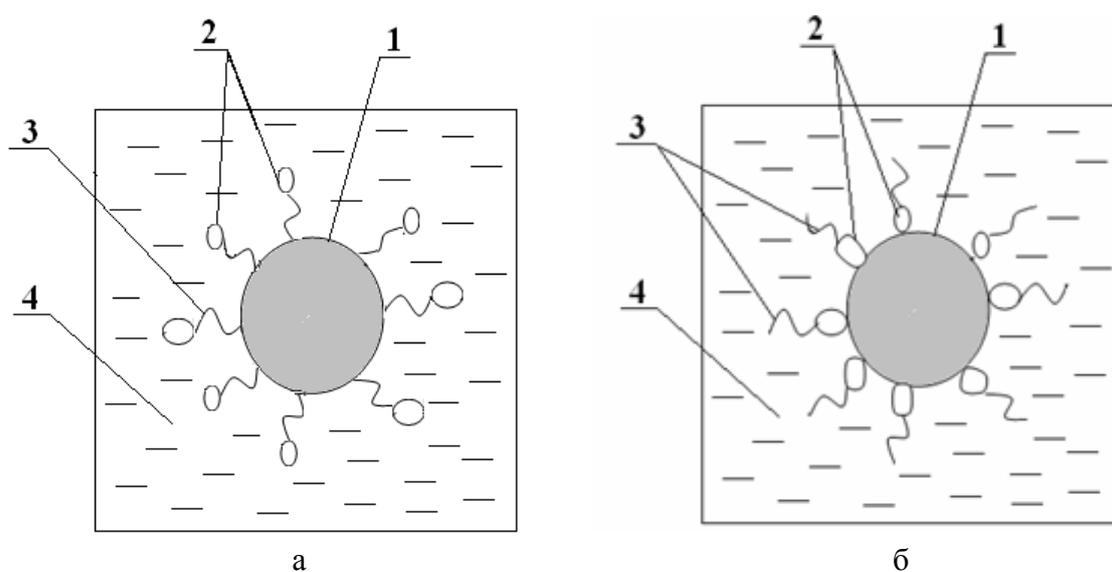


Рисунок 5.11 - Модель магнитной жидкости:

а – прямая мицелла: 1 – ядро мицеллы; 2 – полярные группы; 3 – углеводородные радикалы; 4 – несущая жидкость (водосодержащая среда);

б – обратная мицелла: 1 – ядро мицеллы; 2 – полярные группы; 3 – углеводородные радикалы; 4 – несущая жидкость (углеводородная среда)

С ростом содержания ПАВ в растворе при $C_0 > KKM$ (критическая концентрация мицеллообразования, C_0 – общая концентрация ПАВ в системе) наряду с увеличением концентрации сферических мицелл постепенно происходит изменение их формы (сферические мицеллы превращаются в

анизометричные, а затем в ленточные, пластинчатые мицеллы, в которых углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу [454]).

Впервые такие мицеллы обнаружил Мак-Бен. Как показали исследования З.Н. Маркиной [327], структура ленточных и пластинчатых мицелл идентична бимолекулярному слою, что фиксируется оптическими, рентгенографическими, реологическими методами, при этом характеризуется малым коэффициентом трения скольжения. В отличие от водной среды, мицеллообразование в неполярных средах имеет не энтропийную, а «силовую» природу: она заключается в выгоды замены связи полярная группа-углеводород (при молекулярном растворении) на связь между полярными группами при их объединении в ядро мицеллы. Энергетический выигрыш системы при объединении полярных групп настолько существенен, что и при самых малых концентрациях истинных растворов ПАВ может находиться не в виде отдельных молекул, а в виде небольших предмицеллярных ассоциатов.

На рис. 5.12 показана модель образования мицеллярных слоев, состоящих из сферических мицелл, так называемых мицелл Гартли-Ребиндера, которые с ростом содержания ПАВ перешли в цепные пластинчатые структуры. Таким образом, появляется возможность снизить коэффициент трения скольжения в паре «гильза цилиндра – поршневое кольцо» за счет применения магнитной противоизносной мицеллярной присадки в составе смазочных масел. Частицы присадки под воздействием внешнего магнитного поля заданных параметров образуют на поверхности трения несколько дополнительных слоев, улучшающих условия граничного режима смазки. В соответствии с этим, достигается снижение коэффициента трения и интенсивности изнашивания трущихся пар.

При оседании присадки, находящейся в масле в виде слоев пленки, обладающей малым коэффициентом трения, предотвращается неопредельный контакт трущихся поверхностей. Получены следующие данные: коэффициент трения для масла МС-20 в среднем изменился в меньшую сторону в два раза. Так как по данным Б.В. Дерягина и В.П. Лазарева коэффициент трения зависит

от толщины масляной пленки, то для ее утолщения применен метод воздействия на нее магнитным полем [455]. В данном случае применялись постоянные магниты с напряженностью магнитного поля 10 и 20 кА/м.

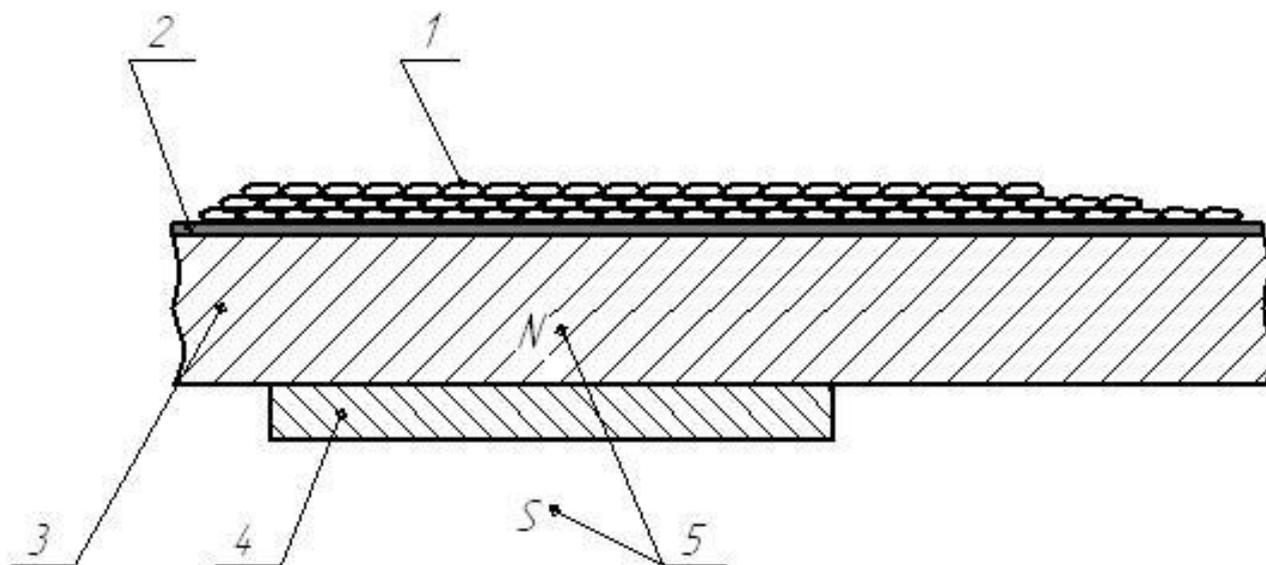


Рисунок 5.12 - Вид граничного слоя смазки на поверхности гильзы цилиндра в области верхней мертвой точки:

1 – мицеллярный слой магнитной противоизносной присадки; 2 – слой граничной смазки углеводородной природы; 3 – гильза цилиндра; 4 – постоянный магнит; 5 – расположение полюсов постоянного магнита

Как показали исследования, при напряженности магнитного поля 10 кА/м коэффициент трения при концентрации присадки в масле 1,2% падает в 5 раз и превосходят показатели масла Orites-270DS.

При возрастании напряженности магнитного поля до 20 кА/м и концентрации присадки 1,2% коэффициент трения изменится примерно на порядок.

Исследования влияния магнитной присадки на процессы трения и изнашивания металлических пар выполнялись на модернизированной машине 2070 СМТ-1.

На рис. 5.13-5.15 приведены графические зависимости изменения интенсивности изнашивания и коэффициента трения испытуемых образцов от наличия в масле МС-20 присадки, нагрузки на образцы и напряженности магнитного поля в зоне трения.

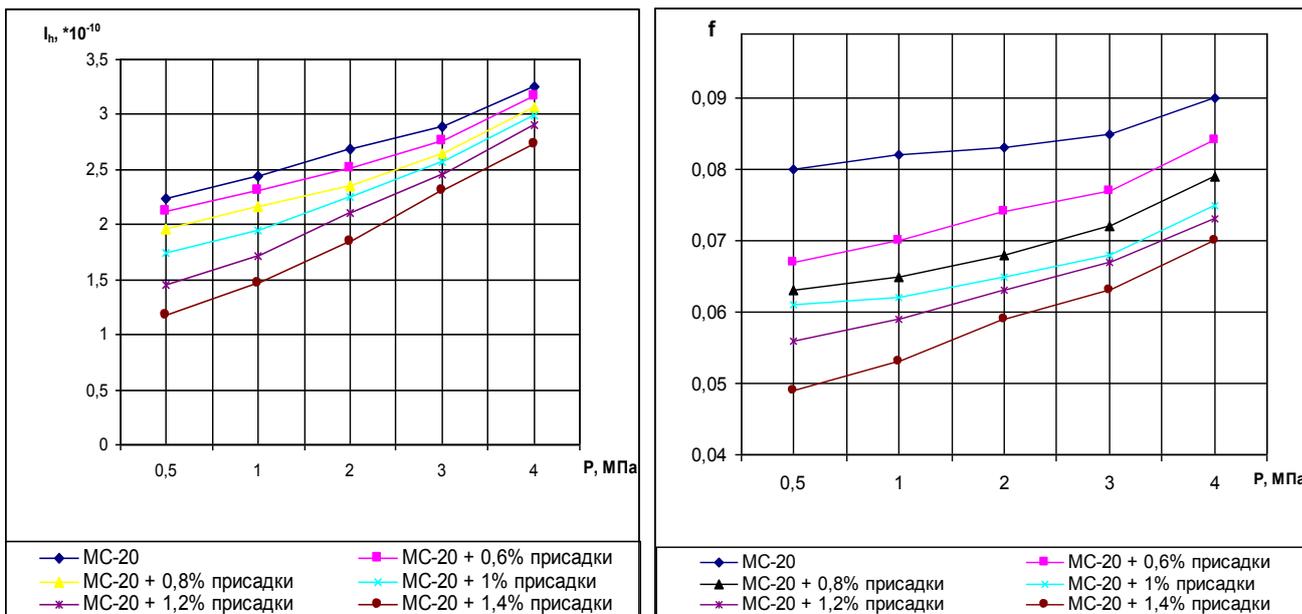


Рисунок 5.13 - Изменение интенсивности изнашивания и коэффициента трения испытуемых образцов от давления и концентрации присадки в смазочном масле при температуре 95°C (магнитное поле отсутствует)

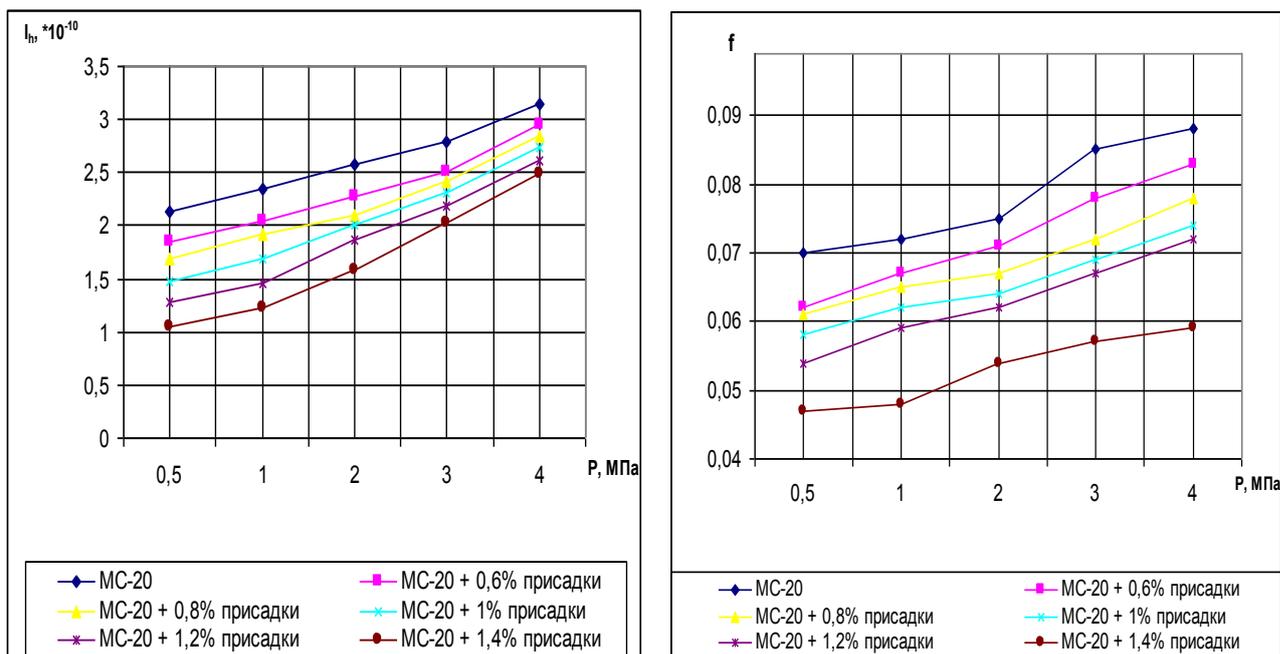


Рисунок 5.14 - Изменение интенсивности изнашивания и коэффициента трения испытуемых образцов от давления и концентрации присадки в смазочном масле при температуре 95°C (напряженность магнитного поля 10кА/м)

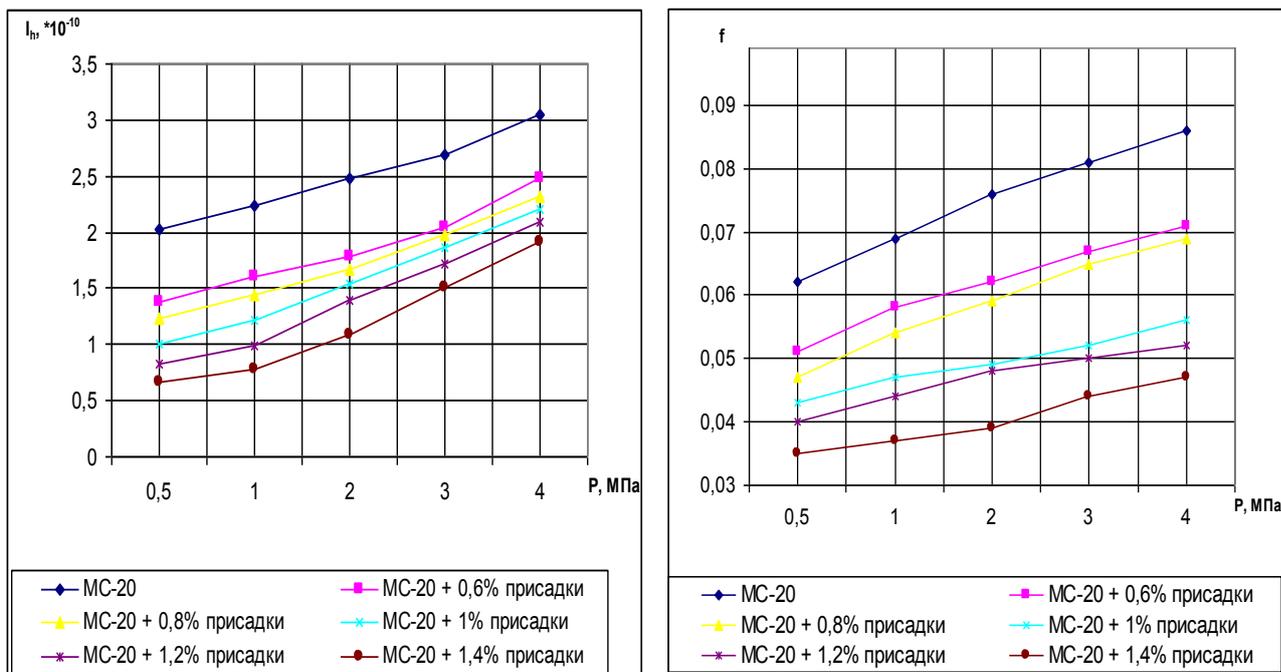


Рисунок 5.15 - Изменение интенсивности изнашивания и коэффициента трения испытуемых образцов от давления и концентрации присадки в смазочном масле при температуре 95°С (напряженность магнитного поля 20кА/м)

Рассмотрение полученных данных позволяет отметить, что наиболее оптимальной является концентрация присадки в диапазоне 1,2-1,4% при наличии внешнего магнитного поля в диапазоне 20-30 кА/м. При этом диапазон интенсивности изнашивания находится в пределах $I_h = 0,16-1,95 \cdot 10^{-10}$.

7.3. Расчет магнитных полей для адсорбирования частиц противоизносной присадки на поверхностях трения

В созданном нами трибометре выбран магнит в виде прямого кругового цилиндра, намагниченного по длине. Этот выбор обусловлен простотой в эксплуатации данного магнита и несложностью его производства, что ведет к уменьшению его стоимости.

При выборе материала для постоянного магнита перед инженером встают четыре основных вопроса:

1. Какие магнитные свойства материала необходимы?
2. Какие требования предъявляются к физическим свойствам материала?
3. Какие температуры предстоит выдерживать магниту?

4. Какие требования предъявляются к стоимости магнита?

На сегодняшний день существует много материалов, используемых при изготовлении постоянных магнитов: альнико, ферриты (керамика), самарий-кобальт, неодим-железо-бор, железо-хром-кобальт и материалы в виде смеси магнитного порошка и какой-либо связующей компоненты. В качестве связующего материала могут выступать каучук, пластик и материалы на базе эпоксидной смолы.

Основных критериев выбора типа материала постоянного магнита два – стоимость и температурная стабильность. Стоимость магнита почти всегда является основным критерием выбора. Цена является одной из основных величин, характеризующих магнит вместе с такой информацией, как тип материала, размер, форма, направление намагниченности и т.д.

Исходя из всего этого, мы можем сделать вывод, что в наших экспериментах, где температуры невысоки и не требуется наличие сильных магнитных полей в зоне трения, наиболее подходящим материалом для нашего магнита является сплав альнико VA (остаточная индукция $B_r = 1,2$ Тл, коэрцитивная сила $H_c = 57,3$ кА/м), который, кроме всего прочего, является также и относительно недорогим материалом.

Краткая характеристика сплава альнико

Альнико – один из старейших магнитных материалов, используемый еще со времён второй Мировой Войны. Он имеет несколько положительных качеств по сравнению с другими материалами. У него может быть очень высокая остаточная намагниченность B_r , изменяющаяся от 0,67 до 1,35 Тл. Температура Кюри (температура, при которой материал полностью теряет свои магнитные свойства) у этого материала примерно 840°C , температурная стабильность данного материала очень высока. Температурный коэффициент индукции и других магнитных характеристик составляет 0.02 ($\% / ^{\circ}\text{C}$), меньше чем у многих других доступных материалов.

Еще одно достоинство альнико – возможность формирования в материале магнитного поля большой кривизны. Одна из старейших форм альнико – форма подковы, искривлённый магнит с северным и южным полюсами, выровненными так, что они могут, например, поднимать стальной стержень.

Один из недостатков альнико – определённая трудность использования в составе изделия. Альнико - очень жесткий и хрупкий материал. Он может быть обработан только полированием, шлифованием или электроэрозионной обработкой. У альнико низкая коэрцитивная сила, изменяющаяся в пределах 51-150 кА/м.

Любой постоянный магнит представляет собой источник магнитного поля с распределёнными параметрами. Поэтому строгий расчет возможен здесь только по уравнениям теории электромагнитного поля. Однако ввиду трудности применения этих уравнений к расчету магнитных систем обычно применяют упрощенные методы.

При расчете магнитных систем измерительных приборов и средств автоматики наиболее употребительны три основных метода: метод отношений, метод размагничивающего фактора и метод эквивалентного соленоида.

Практика показала, что перечисленные методы удобны для анализа при выборе наилучшего соотношения параметров и дают приемлемую точность: метод отношений – при расчете магнитов с арматурой, метод размагничивающего фактора – при расчете магнитов без арматуры в форме брусков и цилиндров, метод эквивалентного соленоида – при расчете магнитов без арматуры, выполненных из новых материалов с очень высокими значениями коэрцитивной силы и энергетического произведения (ферриты и редкоземельные металлы).

Исходя из этого, наиболее приемлемым методом для нас является метод эквивалентного соленоида, так как он отличается удобностью и относительной легкостью расчетов.

Метод эквивалентного соленоида основан на возможности рассматривать постоянный магнит как однослойный соленоид, имеющий очень тонкую

обмотку, по которой протекает намагничивающий ток i . Линейная плотность тока должна быть такой, чтобы поле эквивалентного соленоида точно соответствовало полю данного магнита. Условием эквивалентности является равенство магнитных моментов соленоида и магнита.

Магнитный момент P_c соленоида равен сумме магнитных моментов всех его витков:

$$P_c = \omega \cdot i \cdot S = \omega_0 \cdot i \cdot l \cdot S = \omega_0 \cdot i \cdot V_c, \quad (5.1)$$

где l – длина соленоида; $\omega_0 = \omega/l$ – число витков на единицу длины соленоида; S – площадь, охватываемая витком; V_c – объем соленоида.

Магнитный момент P_m магнита, измеряемый в тех же единицах ($A \cdot m^2$), выражается формулой:

$$P_m = M_m V_m, \quad (5.2)$$

где V_m – объем магнита; M_m – его намагниченность.

Так как $V_c = V_m$, то условие эквивалентности $P_c = P_m$ приводит к выражению:

$$i\omega_0 = \frac{i\omega}{l} = M_m \quad (5.3)$$

Следовательно, линейную плотность тока $i\omega/l$ можно рассматривать как намагниченность соленоида:

$$M_c = i\omega/l. \quad (5.4)$$

Поскольку $i\omega/l = const$, то и намагниченность M_c также должна быть одинаковой во всех точках магнита. Это условие соблюдается точно только в магнитах эллипсоидальной формы, а у магнитов других форм соблюдается тем точнее, чем выше магнитная твердость θ материала. Поэтому на практике метод эквивалентного соленоида следует использовать только при расчете магнитов, выполненных из материалов с магнитной твердостью $\theta > 0,8$, т.е. ферритов и РЗМ.

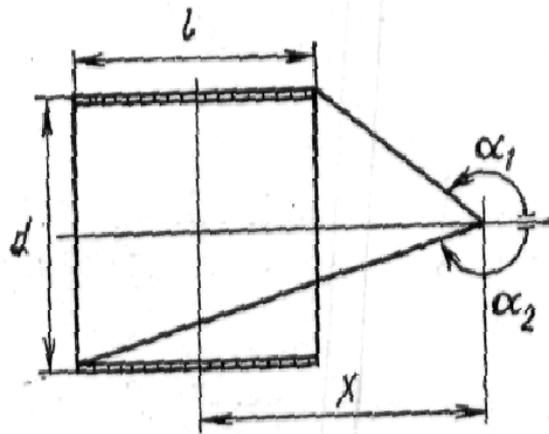


Рисунок 5.16 - К расчету поля по оси цилиндрического магнита

Индукция B_x в точке x на оси эквивалентного соленоида выражается формулой [456]:

$$B_x = \frac{\mu_0 i \omega_0}{2} (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2), \quad (5.5)$$

где μ_0 – магнитная постоянная ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$); i – намагничивающий ток в соленоиде; ω_0 – число витков на единицу длины соленоида.

При переходе к магниту на основании формулы $i \omega_0 = \frac{i \omega}{l} = M_m$ принимаем $i \omega_0 = M_m$ (M_m – намагниченность постоянного магнита). Отсюда (5.5) принимает вид:

$$B_x = \frac{\mu_0 i \omega_0}{2} (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = \frac{\mu_0 M_m}{2} \left[\frac{l - 2x}{\sqrt{d^2 + (l - 2x)^2}} + \frac{l + 2x}{\sqrt{d^2 + (l + 2x)^2}} \right] \quad (5.6)$$

Индукция в центре магнита ($x = 0$) и в центре торца магнита ($x = l/2$) соответственно находятся по следующим формулам:

$$B_u = \mu_0 M_m \frac{l}{\sqrt{l^2 + d^2}} \quad (5.7)$$

$$B_T = \mu_0 M_m l / \sqrt{4l^2 + d^2} \quad (5.8)$$

Координаты рабочей точки постоянного магнита можно найти из равенства [457]:

$$\frac{B}{H} = (1,89 - a) \left(\frac{l}{D} + a \right)^{1,82}, \quad (5.9)$$

где l – длина магнита; $D = 2 \frac{\sqrt{S_{\text{сеч.маг.}}}}{\pi}$ – эффективный диаметр магнита; a –

постоянная сплава.

Чтобы перейти к анализу формул (5.6), (5.8) и (5.9), необходимо найти величину намагниченности постоянного магнита M_m выполненного из сплава альнико VA.

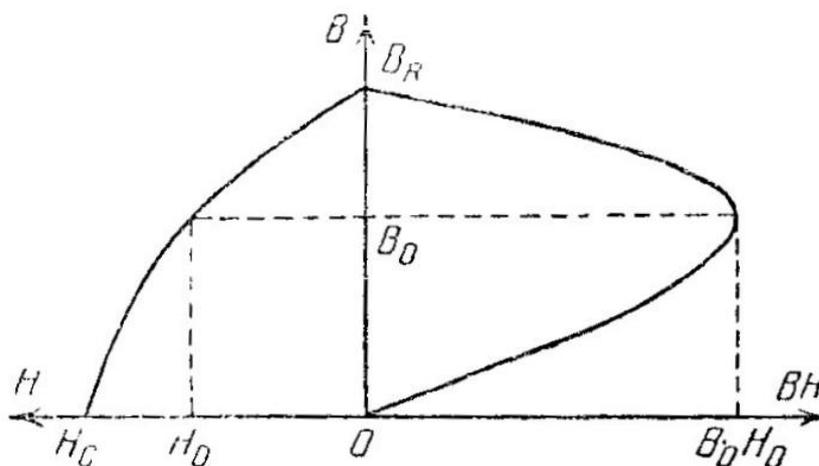


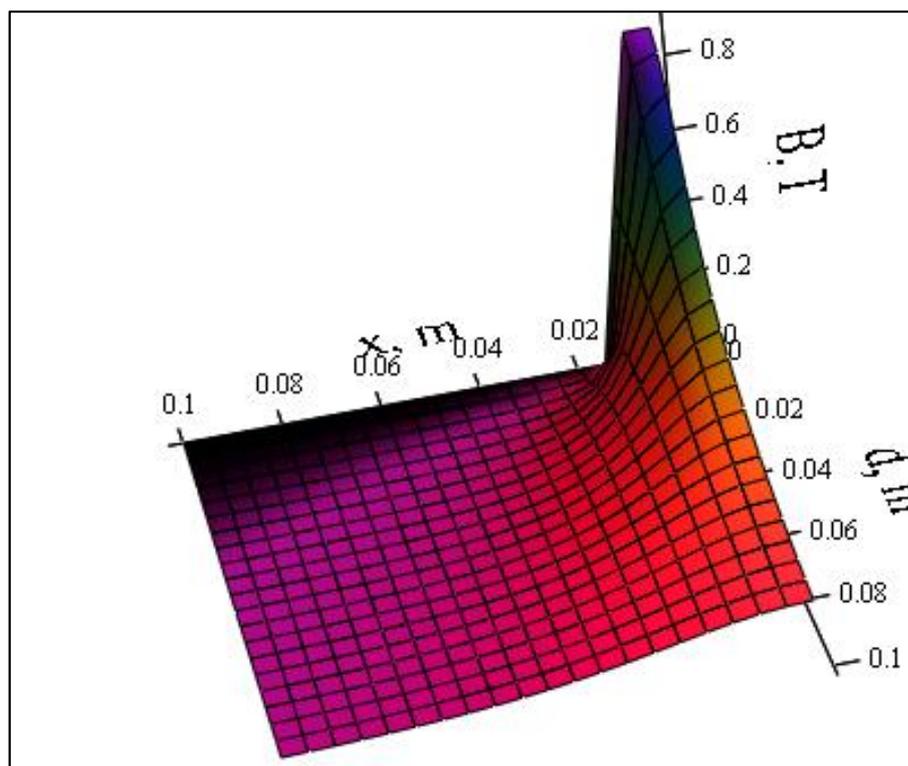
Рисунок 5.17 - К расчету намагниченности постоянного магнита

Для этого воспользуемся кривыми размагничивания и энергетического произведения для данного сплава (см. рис. 5.17 и рис. 5.20). На оси B находим точку B_0 , соответствующую наибольшей величине энергетического произведения $(BH)_{\text{max}}$. Для нашего сплава $B_0 = 0,9$ Тл. Используя выражение:

$$B_0 = \mu_0 \cdot M_m, \quad (5.11)$$

находим искомую величину намагниченности постоянного магнита $M_m = 716,2$ кА/м.

Перейдем к анализу формул (5.6), (5.8) и (5.9). Используя программу Mathcad 11 Enterprise Edition, строим графики функций: индукции по оси, проходящей через центр магнита, в зависимости от расстояния до центра магнита и его диаметра $B(x, d)$ (рис. 5.18); индукции в центре торца магнита в зависимости от диаметра постоянного магнита и его длины $B(l, d)$ (рис. 5.19).



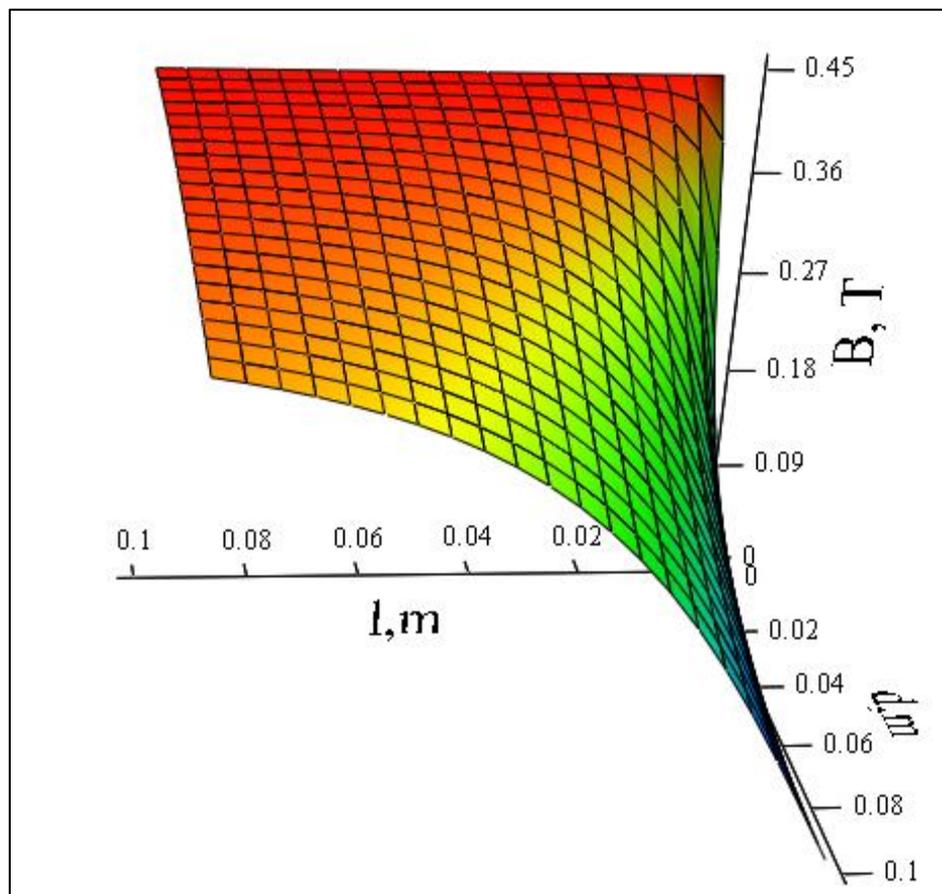
В

Рисунок 5.18 - График функции $B(x, d)$

Рассмотрим влияние увеличения величины диаметра на величину индукции B . Из графика, изображенного на рис. 5.18, видим, что увеличение диаметра постоянного магнита дает сравнительно малый положительный эффект при значениях $x > 0,02$ м, т.к. при затрате большого количества магнитного материала увеличение величины магнитной индукции относительно невелико. Этот фактор является достаточно важным, т.к. в наших исследованиях мы рассматриваем магнитные поля на расстоянии не более 0,01 м от рабочей поверхности магнита.

Рассмотрим зависимость величины индукции в центре торца магнита от величин длины и диаметра постоянного магнита, поскольку для нас это имеет наиболее важное значение величина магнитного поля на поверхности магнитопровода (рис. 5.20). Вследствие небольшой толщины неподвижного образца магнитное поле на его поверхности будет незначительно меньше магнитного поля на поверхности магнитопровода, так как магнитная проницаемость материала неподвижного образца приблизительно равна

единице. Видно, что с увеличением диаметра постоянного магнита величина индукции убывает, с увеличением же длины – возрастает, но до определенного значения ($B_{max} = 0,45$ Тл).



В1

Рисунок 5.19 - График функции $B(l, d)$

Опираясь на графики (рис. 5.18 и 5.19), принимаем, что наиболее подходящими для наших исследований (в целях экономии магнитного материала и создания эффективного магнитного поля) являются следующие линейные параметры постоянного магнита: $l = 0,02$ м; $d = 0,02$ м. При данных параметрах в центре торца магнита величина индукции составляет $B = 0,4$ Тл, а величина напряженности $H = 54,9$ кА/м (см. рис. 5.21).

Пользуясь выражением (5.9) и кривой размагничивания для сплава альнико VA (рис. 5.20), найдем значения рабочей точки нашего магнита B_p и H_p . Учитывая, что отношение $B/H = 6$, имеем: $B_p = 0,5$ Тл и $H_p = 54,1$ кА/м.

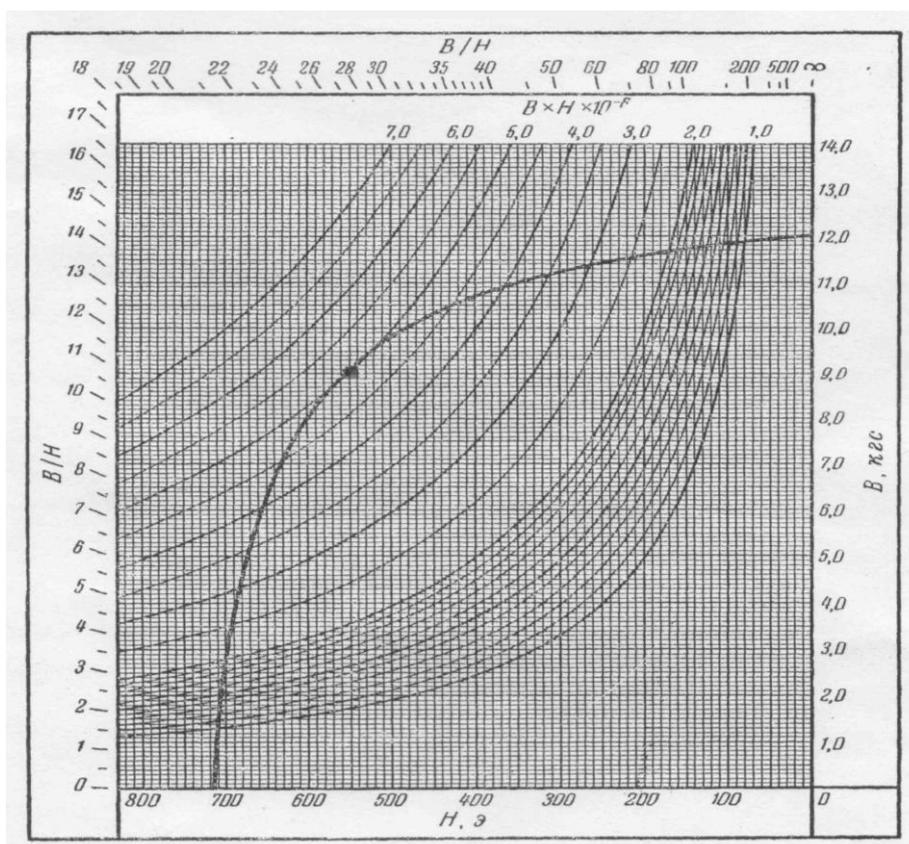


Рисунок 5.20 - Кривые размагничивания и энергетического произведения для сплава альнико VA

Появление запатентованной присадки требует от нас детального изучения движения ее магнитных частиц под влиянием магнитного поля в целях определения смазочных свойств магнитной присадки

Рассмотрим модель мицеллы (магнитной частицы), представляющую собой невзаимодействующий с другими частицами шарик и движущийся в дизельном топливе под влиянием магнитного поля постоянного магнита (рис. 5.21).

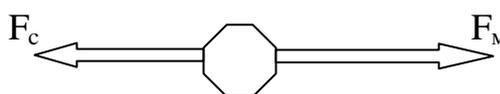


Рисунок 5.21 - Модель частицы магнитной присадки

Составим уравнение равнодействующей сил, действующих на частицы, и проанализируем его:

$$R = F_m - F_c,$$

где F_m – сила магнитного притяжения (сила прикрепления частицы к поверхности магнита); F_c – сила вязкостного сопротивления движению частицы.

Отметим, что данное уравнение не учитывает влияния диффузии на динамику движения магнитной частицы.

Тогда уравнение движения магнитной частицы можно представить в виде:

$$ma = F_m - F_c.$$

Подробнее рассмотрим каждую из сил, действующих на мицеллу.

Сила магнитного притяжения F_m характеризует степень взаимодействия двух намагниченных тел (в нашем случае – мицелла и постоянный магнит) в зависимости от расстояния между ними и выражается формулой:

$$F_m = \frac{\frac{A_m^2}{F_0^2 A_g} \left(B_p + \frac{B_R}{H_c} (1-a) H_p \right)}{8\pi \left(1 + \left(\frac{n}{F_0} + \frac{B_R (1-a) A_m f}{H_c F_0 A_g l_m} \right) l \right)^2} \text{ (Н)}, \quad \text{где}$$

A_m – площадь поперечного сечения магнита; l_m – длина магнита; l – длина зазора; A_g – площадь поперечного сечения зазора; f – коэффициент рассеяния; $F_0 - \text{const} = 2$; B_R – остаточная магнитная индукция постоянного магнита; H_c – коэрцитивная сила; a – постоянная сплава магнита; B_p, H_p – координаты рабочей точки постоянного магнита на кривой размагничивания; n – функция R_E .

Учитывая, что сила F_m является функцией l , мы задаем начальные условия других переменных в формуле, исходя из выбора материала постоянного магнита и его параметров. Ниже приведен график функции F_m (рис. 5.22) для магнита, выполненного из сплава альнико VA (8% Al, 15% Ni, 24% Co, 3% Cu, 50% Fe).

Анализ формулы показывает, что существенное влияние на величину F_m оказывают величины координат рабочей точки магнита и его длина. Поэтому для создания необходимой магнитной силы не стоит применять постоянный

магнит больших размеров, а следует применить материал магнита, имеющий большие значения магнитной индукции B_p и напряженности H_p .

В данном графике возможно нахождение силы сцепления частиц присадки и металлической поверхности. Величина магнитной силы в точке пересечения графика функции с осью ординат и будет являться искомой величиной ($F_m = 1,9 \cdot 10^{-5}$ Н).

Также представляет интерес зависимость величины магнитной силы от нескольких переменных, входящих в данную формулу, но это является предметом наших дальнейших исследований.

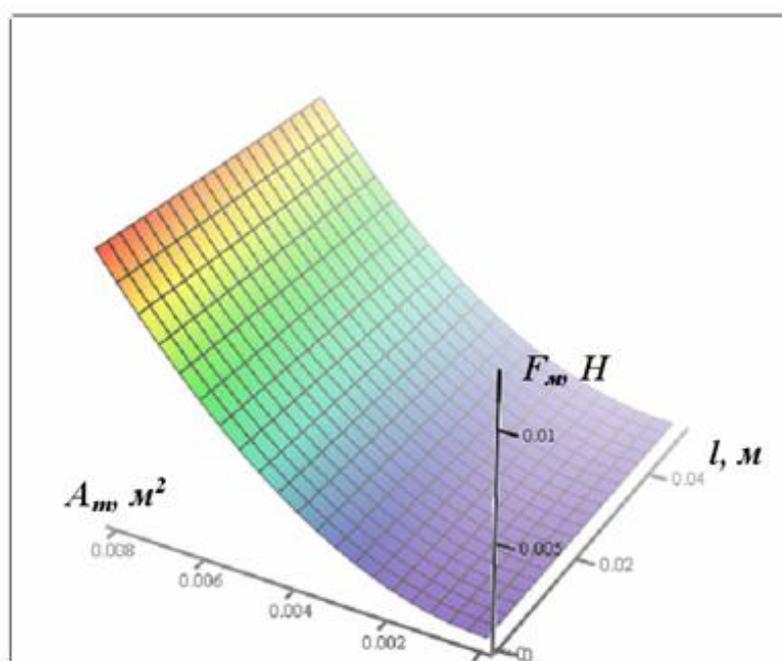


Рисунок 5.22 - График зависимости магнитной силы от величин длины зазора и площади поперечного сечения магнита

Рассчитывая по данной формуле силу сцепления магнитной частицы и металлической поверхности трения в магнитном поле постоянного магнита, выполненного из сплава альнико VA, для заданных размеров, получаем $F_m = 1,9 \cdot 10^{-5}$ Н.

При лабораторных испытаниях малосернистого дизельного топлива с введенной в него противоизносной присадкой смазочная способность увеличилась в 2,5-3 раза.

5.4. Выводы

1. Проблемы получения магнитных жидкостей и применения их в различных областях современной науки и техники, биологии и медицины являются, безусловно, актуальными;
2. Интерес научно-технических работников к магнитным жидкостям постоянно растёт, ими активно интересуются физики и механики, но, к большому сожалению, эти тенденции имеют место, в основном, за рубежом. Между тем проблемы получения и испытания этих систем на предмет агрегативной и седиментационной устойчивости в различных условиях с заданными техническими параметрами, являются очень насущными;
3. До сих пор не выстроена общая теория поведения магнитных коллоидных систем на границе раздела «поверхность частицы – дисперсионная среда» и «поверхность частицы – посторонняя поверхность» (явления коагуляции и дезагрегации, смачивания и адсорбции) в различных условиях, ввиду того, что в отечественной литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по поверхностным явлениям в этих дисперсных системах;
4. Исследование процессов коагуляции частиц МЖ в различных условиях могло бы помочь при создании устойчивых магнитных коллоидов целевого назначения. Они бы представили большой интерес для специалистов в физике, химии, технике, биологии и медицине;
5. Необходимость введения противоизносных присадок в малосернистое дизельное топливо доказана международной практикой;
6. Важное значение для надежности топливной аппаратуры дизельных двигателей является создание новых противоизносных присадок;
7. Исследования условий работы магнитных присадок нового поколения диктует необходимость создания приборов, позволяющих оценивать и повышать эффективность их рабочих свойств, и устройств для создания области их применения.

8. Применение противоизносной магнитной присадки с использованием нанотехнологий дает возможность получить смазывающую жидкость с низким коэффициентом трения, обладающую металлоплакирующим эффектом.
9. Нарастиваемый слой магнитных частиц на поверхности дает возможность не только уменьшать напряжение сдвига в поверхностном слое, но одновременно и повышать плотность контакта сопрягаемых поверхностей.

Представленные в работе аналитические исследования имеют большой практический интерес, так как касаются новой и еще не до конца изученной магнитной присадки. Применяв данную методику расчетов, мы можем ответить на ряд важнейших вопросов, касающихся качества магнитной присадки, ее смазочных свойств:

1. определение диапазона напряженности магнитного поля H и индукции B в зоне действия присадок;
2. сила сцепления частиц присадки и металлической поверхности;
3. скорость движения частицы в исследуемой жидкости при наличии магнитного поля.

В результате расчетов получено приближенно представление о характере движения и поведения частиц магнитной присадки в магнитном поле. Это обстоятельство имеет важное значение при практическом определении свойств магнитных присадок в машинах и механизмах, а также при создании новых магнитных противоизносных присадок, в основе создания которых лежат нанотехнологии.

Глава 6. Коррозионно-механическая теория изнашивания

6.1. Обзор существующих моделей изнашивания

Как показано выше, при изучении процесса изнашивания ЦПГ компрессора, перекачивающего природный газ, необходимо учитывать большое количество различных факторов, влияющих на процесс изнашивания. Большое количество действующих факторов и, как следствие, нескольких процессов изнашивания, проходящих одновременно; среди них один ведущий, на который падает основное количество изнашиваемого материала. Среди них как детерминированные, так и стохастические (вероятностные) процессы. Неизвестно, когда одни процессы заканчиваются и начинаются другие, и какие из них будут доминировать. При одновременном учете большого количества факторов, влияющих на поведение трибосопряжения, В.Д. Кузнецов отмечает данную особенность взаимодействующих поверхностей, предлагал исследователям при теоретическом описании процесса трения «не стремиться к созданию общей теории, а последовательно изучать отдельные стороны явлений, возникающих при контактном взаимодействии поверхностей, объединяя и анализируя их затем во взаимосвязи» [115]. В данной работе поэтому не ставится задача создания общей теории изнашивания, а рассматриваются пути построения модели коррозионно-механического изнашивания для трибосопряжений компрессоров.

Рассмотрим существующие модели, их достоинства и недостатки. Над разработкой физической модели, ее расчетных аналогий работало много отечественных и зарубежных ученых: В.Д. Кузнецов, И.В. Крагельский, Н.Б. Демкин, М.М. Хрущов, Ю.Н. Дроздов, Ф.Р. Геккер, М.Н. Добычин, А.К. Зайцев, Ф.П. Боуден, Д. Тейбор, Д. Арчард, Т.Ф. Куин, Г. Польцер и др.

В последние десятилетия интенсивно развивались представления о физико-химическом взаимодействии поверхностей твердых тел, появились новые расчетные модели, а также новые технические средства для анализа разрушения, например, программные математические пакеты ANSYS 5.1, ABAQUS, FEMAP, основанные на методах конечных и граничных элементов.

Существующие расчетные модели изнашивания можно условно разделить на 4 типа: эмпирические, полуэмпирические, энергетические, кинетические [239].

В эмпирических моделях механические характеристики связываются с характеристиками процесса изнашивания (интенсивностью изнашивания, скоростью изнашивания, коэффициентом трения) через безразмерные эмпирические коэффициенты, не имеющие четкого физического смысла.

Эмпирические модели разрабатывали М.М. Хрущев, М.А. Бабичев, В. Тонн, Х.Д. Стронг, Д.Т. Барвелл и др. В основном они применялись для абразивного процесса изнашивания.

В полуэмпирических моделях устанавливается связь параметров, определяющих процесс изнашивания, с физико-механическими свойствами материалов. Экспериментальная оценка этих параметров позволяет производить анализ реальных физических явлений.

Полуэмпирические модели разрабатывали В.Д. Кузнецов, Д. Арчард, Д.Г. Эванс, Д.К. Ланкастер и др. Наиболее разработанная модель и расчетная методика изнашивания этого типа предложена И.В. Крагельским, широко распространенная в России, основана на концепции: износ пропорционален объему взаимного внедрения шероховатостей. В соответствии с этой концепцией И.В. Крагельским предложено базовое уравнение изнашивания,

которое предлагает усталостный механизм разрушения поверхностей, подобный малоцикловой усталости [117].

В энергетических моделях процесс изнашивания рассматривается на основе термодинамического анализа. Параметрами энергетических моделей являются основные термодинамические характеристики материала поверхностного слоя: температура, энергия, энтропия и тд. Расчетные зависимости для этих моделей выводятся на основе уравнений баланса энергии.

В рамках термодинамического подхода стало возможным пользоваться общими понятиями и использовать параметры состояния, пригодные для описания любых макроскопических систем, а также в удобной форме, через изменение термодинамических потенциалов, учитывать адсорбционные и другие эффекты. Это привело к созданию энергетических моделей, представляющих функциональную зависимость интенсивности изнашивания:

$$I = f(U, S, t, \dots), \quad (6.1)$$

где U – внутренняя энергия; S – энтропия; t – время.

Изучению и разработке энергетических моделей были посвящены работы А.Д. Дубинина, Б.В. Протасова, В.А. Буфеева, Б.И. Костецкого, Ю.И. Линника, Л.И. Бершадского, Ю.К. Машкова, Б.М. Силаева, А.А. Полякова, А.А. Рыжова, Г. Польцера, Г. Пурше, Г. Фляйшера и др.

В этих моделях не учитывается, что при деформации активируются самоорганизующие диссипативные процессы, в результате которых перед разрушением в деформированном материале вместо ожидаемого хаоса и деградации наблюдаются высокоупорядоченные структуры.

Изнашивание – сугубо неравновесно-необратимый процесс, описание которого скорее может быть получено не из уравнений баланса в рамках равновесной и неравновесной термодинамики, а из кинетической теории неравновесных процессов.

Кинетические модели изнашивания построены на базе термофлуктуационной концепции прочности твердых тел. Особенностью их

является использование подхода Больцмана для связи скорости изнашивания с внешними факторами и описанием материала через его активационные характеристики; энергию активации и структурно-чувствительный коэффициент.

С позиции кинетической теории поверхностный слой рассматривается как тело, состоящее из множества структурных составляющих – кинетических единиц, в качестве которых могут приниматься атомы и молекулы вещества, т.е. элементы, совершающие тепловые колебания. При кинетическом описании явлений, происходящих по термоактивационному механизму, используются следующие предположения [115]:

1. в основе накопления повреждений и усталостного разрушения поверхностного слоя лежат термоактивируемые кинетические процессы;
2. зависимость между скоростью изнашивания материала и внешними факторами устанавливается через его активационные параметры: энергию активации U_0 и структурно-чувствительный коэффициент γ :

$$I = f(U_0, \gamma, \sigma, T, \dots), \quad (6.2)$$

где σ – действующее напряжение; T – абсолютная температура.

Расчетные модели, построенные на основе термофлуктуационных представлений, были проверены и нашли подтверждение в многочисленных экспериментах. Достоинством полученных феноменологических выражений является возможность их использования для любого напряженно-деформированного состояния материалов при описании процесса изнашивания. Разработке и исследованию кинетических моделей изнашивания посвящены работы М.А. Бартенева, Ю.Н. Дроздова, Д.Г. Громаковского, А.Г. Ковшова, Т.Ф. Куинна, И. Усуи, И.Д. Ибатуллина и др.

Синергетический подход

Исследования в области кинетики деформации показали, что активационные параметры при переходе определенных значений температур

способны изменяться скачком. Причем было установлено, что каждое изменение параметров соответствует смене доминирующего диссипативного механизма. Впервые этот эффект был обнаружен Дорном при исследовании ползучести металлов, когда для различных механизмов деформации был получен спектр значений энергии активации. При трении было также установлено существование различных механизмов диссипации энергии. Объяснение этому эффекту можно дать на основе теории синергетики, согласно которой деформируемый материал поверхностного слоя может рассматриваться как функциональная система, которая в условиях непрерывного притока энергии извне начинает проявлять признаки живой материи: обнаруживаются эффекты памяти, наследственности, самоорганизации, фазовых превращений, реакций системы на изменение внешних факторов и т.д. Синергетический подход, развиваемый в трудах Д. Кайзера, И.А. Одингга, Н.А. Буше, В.С. Ивановой, Л.И. Бершадского, И.Ж. Бунина, А.Н. Назарова, И.И. Гарбара, Б.И. Костецкого и др., при моделировании изнашивания может состоять в выборе критериев устойчивости системы и установлении критических значений параметров моделей, в которых система достигает точки бифуркации – неустойчивости, предшествующей смене диссипативного механизма.

Система понятий, использованных при разработке новой кинетической модели изнашивания

Моделирование изнашивания связано с использованием основополагающих в трибологии терминов и понятий. Основными при разработке моделей изнашивания являются понятия «трибосистема», «модель трибосистемы» и «узел трения» [275].

Трибосистема – совокупность связанных между собой механизмов (узлов трения), выполняющих заданные функции посредством относительного перемещения частей, сопровождаемого трением.

Модель трибосистемы – определяется как некоторая логико-математическая структура, имеющая систему переменных, соответствующих элементам трибосистемы. Изменениям реакции трибосистемы должны соответствовать изменения переменных математической модели.

Понятие «узел трения». В триботехнике принято рассматривать узлы трения как механизмы или составляющие машин, в которых имеет место относительное движение соприкасающихся частей.

Понятие «динамическая модель узла трения». Под динамической моделью понимают описание механизма (узла трения), отражающее его динамические свойства и связи с помощью совокупности символов, условных обозначений и аналитических приемов с условием, что динамические воздействия на модель вызывают реакцию, идентичную реальной в узлах трения.

Процесс разработки и характеристика кинетической модели изнашивания

При разработке модели учитывалось, что в трибологии уже достигнуто понимание основ иерархии процессов деформации и разрушения поверхностей трением.

Общепризнаны следующие масштабные уровни: микроскопический (атомные и дислокационные размеры), мезоскопический (кооперативные дислокационные эффекты в объемах с размерами сечений 0,1...3,0 мкм), структурный (10^{-6} ... 10^{-3} м) и макроуровень, на котором применимы методы теории упругости.

Экспериментальные результаты исследований и публикации различных авторов свидетельствуют, что основные, наиболее существенные изменения в состоянии материала, деформируемого трением, ведущие к разрушению, происходят на мезоскопическом уровне. К этому уровню относятся микронеровности поверхностей (высотные характеристики), флуктуации полей напряжений при встречах микронеровностей, фрагментированные микрообъемы материала и др.

Сам разрушающийся слой материала толщиной 0,1...3,0 мкм тоже, как правило, за исключением грубых форм износа, имеет мезоскопический масштаб. Такой масштабный предел в физике и металловедении связывают с предельно возможной длиной пробега дислокации.

При разработке модели использовали представления микромеханики разрушения материалов, химических процессов коррозии материалов в микрообъемах и математический аппарат кинетической термофлуктуационной теории прочности.

Основные предложенной модели изнашивания заключаются в следующем:

1. модель описывает процесс превращения некоторого поверхностного микрообъема материала под действием трения в мелкодисперсную частицу износа. Результирующей характеристикой этого процесса является скорость изнашивания j_v ($\text{м}^3/\text{ч}$).
2. конструкция модели подсказана изученным феноменом циклического отделения частиц износа при трении.
3. накопление повреждений локализуется в микрообъемах материала, ограниченного площадью ΣA_r и глубиной h , на которой находится зона наибольшей концентрации дислокаций и других повреждений материала, так называемый debris – слой. Качественно микрообъем материала, лежащий выше этого слоя, характеризуется преобладанием накопления повреждений над их релаксацией, что обуславливает необратимость его разрушения:

$$V_d = \Sigma A_r * n_r * h$$

4. разрушение каждого локализованного микрообъема материала при изнашивании имеет групповой характер и протекает за время охарактеризованного выше кинетического цикла «упрочнение→разупрочнение→разрушение». При этом на первой стадии износ минимален ($J \rightarrow 0$), а накопление повреждений носит латентный характер. Длительность этой стадии около 0,7 времени цикла. На второй

стадии наблюдается быстрый рост отделения частиц износа. После удаления продуктов износа начинается новый цикл накопления повреждаемости и разрушения на новой совокупности выступающих неровностей.

5. для описания элементарного акта разрушения использованы представления кинетической термофлуктуационной концепции прочности, в которой долговечность (время существования единичной связи под нагрузкой) определяется известной формулой С.Н. Журкова:

$$\tau = t_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (6.3)$$

где t_0 – постоянная времени; U_0 – энергия активации разрушения межатомной связи при отсутствии внешних напряжений; γ – структурно-чувствительный коэффициент; k – постоянная Больцмана; T и σ – абсолютная температура и напряжение.

6. общее число связей λ , разрушающихся в каждом микрообъеме материала V_d за один кинетический цикл, оценивается гипотетически с помощью ряда принятых упрощений. Так, форма частиц износа условно принята сферической. Такую же форму имеет элементарный активационный объем V_a . Число разрушаемых связей определяется по количеству межузлий единичной кристаллической решетки N_p с учетом отношения локализованного микрообъема материала V_d к объему среднестатистической частицы $V_{кр}$ и отношения поверхности частицы среднестатистического размера $S_{V_{кр}}$ к поверхности одного активационного объема S_{V_a} :

$$\lambda = N_p * V_d * S_{V_{кр}} / (V_{кр} * S_{V_a}) \quad (6.4)$$

7. общее время одного цикла τ , необходимое для разрушения микрообъема материала V_d , определяется на основе гипотезы линейного суммирования повреждаемости, при уточнении количественной стороны по экспериментальным данным:

$$T_{ц} = \phi * \lambda \quad (6.5)$$

8. изнашивание в расчетной модели измеряется средней скоростью диспергирования локализованного поверхностного микрообъема материала, м³/ч, за время цикла:

$$J_v = V_d/T_{ц} \quad (6.6)$$

С учетом требований размерности, характеристики релаксации повреждений P_p , исходной повреждаемости материала ξ , а также диссипативности контакта (коэффициент поглощения ψ) предыдущее соотношение как базовое уравнение изнашивания представлено в виде:

$$J_v = \frac{\Sigma A_r \cdot n_r \cdot h}{P_T \cdot \sigma \cdot l \cdot t_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \psi \cdot r \cdot \gamma}{R \cdot T}\right)} \quad (6.7)$$

Уравнение является базовым для построения расчетных схем и методик прогнозирования скорости изнашивания конкретных триботехнических задач.

Теория тепловой флуктуационной прочности

Формула С.Н. Журкова:

$$\tau_p = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (6.8)$$

где τ_p – долговечность; U_0 – энергия активизации элементарного акта процесса разрушения; γ – коэффициент, зависящий от природы и структуры материала; σ – приложенное напряжение; k – постоянная Больцмана ($k = 1,4 \cdot 10^{-21}$ Дж/°С); τ_0 – временная постоянная; T – абсолютная температура.

В основу эргодинамического метода инженерного расчета интенсивности изнашивания трибосистем положена модель движущегося критического объема трения, в котором вся совокупность процессов механо-физико-химической природы обобщенно описывается уравнениями энергетического баланса трения [278]:

$$W_T = \Delta U_{e\Sigma} + Q_{\Sigma}, \quad (6.9)$$

$$F = \frac{\Delta U_{e\Sigma}}{l} + \frac{Q_{e\Sigma}}{l}, \quad (6.10)$$

$$f = \frac{\Delta U_{e\Sigma}}{N \cdot l} + \frac{Q_{\Sigma}}{N \cdot l}, \quad (6.11)$$

где $\Delta U_{e\Sigma} = \Delta U_{e1} + \Delta U_{e2} + \Delta U_{e3}$ – изменение скрытой (потенциальной) энергии различного рода дефектов и повреждений, накапливающихся в контактных (деформируемых) объемах двух материалов трибопары (1 и 2) и третьего тела 3; $Q_{\Sigma} = Q_1 + Q_2 + Q_3$ – соответственно тепловой эффект трения; W_T, F, f – работа, сила и коэффициент трения; N и l – нормальная нагрузка и путь трения.

Эта модель трения позволила получить основные расчетные уравнения для оценки реального трения, формализованные для условий критического трения.

Однако, для дополнительной и полной проверки представлений о коэффициенте трения, как характеристики износа, необходимо привлечение широкого массива экспериментальных результатов по износу материалов.

6.2. Особенности процесса изнашивания при возвратно-поступательном скольжении

Тип процесса изнашивания при возвратно-поступательном движении соответствует поршневым компрессорам различного применения, согласно принятой классификации [3] их разделяют на:

- 1) стационарные компрессоры;
- 2) передвижные компрессоры;
- 3) переносные компрессоры;
- 4) транспортные компрессоры;
- 5) авиационные компрессоры;
- 6) судовые компрессоры;
- 7) специальные компрессоры.

По виду сжимаемой среды принята следующая классификация:

- 1) воздушные компрессоры общего назначения;
- 2) воздушные компрессоры специального назначения;

- 3) технологические газовые компрессоры;
- 4) газоперекачивающие компрессоры для перекачки природного газа;
- 5) кислородные компрессоры;
- 6) гелиевые компрессоры.

По давлению компрессоры различают:

- 1) компрессоры низкого давления (до 1,5 МПа);
- 2) компрессоры среднего давления (от 1,5 до 10 МПа);
- 3) компрессоры высокого давления (от 10 до 100 МПа);
- 4) компрессоры сверхвысокого давления (свыше 100 МПа).

При перекачивании природного газа при его обработки в заводских условиях используются горизонтальные крещкопфные компрессоры, работающие по оппозитной схеме, область применения которых соответствует большей мощности, чем для бескрейцкопфных. На схеме (рис. 6.1) показаны компрессоры, у которых ряды попарно расположены по обе стороны вала, как бы оппозитно друг другу; при этом в попарно оппозитных распложенных рядах поршни движутся навстречу друг другу.

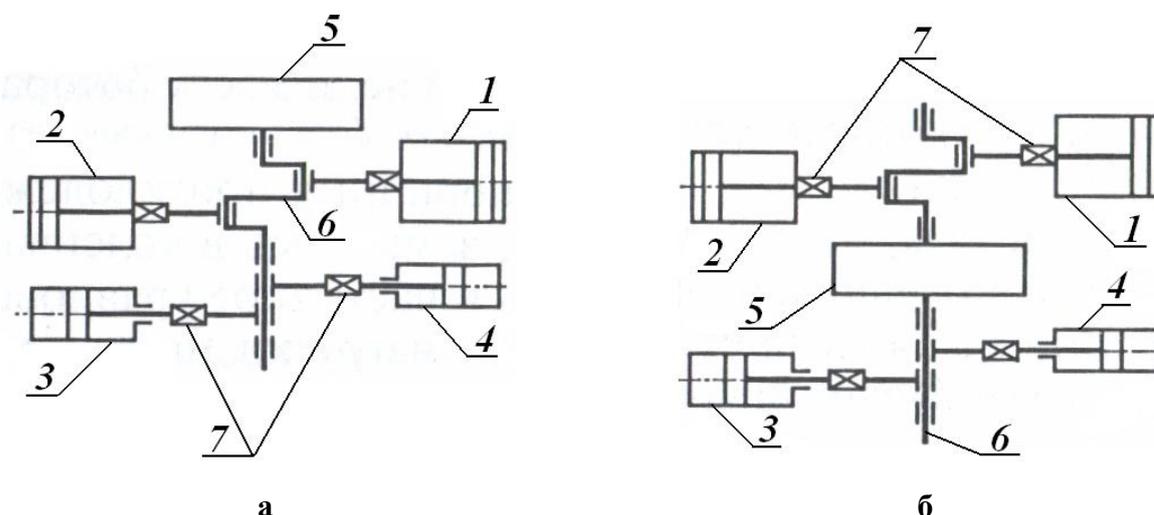


Рисунок 6.1 - Схема оппозитных крещкопфных компрессоров:
1, 2, 3, 4 – цилиндры; 5 – маховик; 6 – коленвал; 7 – крещкопфы

По классификации, принятой в России, в компрессорах типа М (схема а) все ряды выполнены с одной стороны электродвигателя, а в компрессорах типа Н (схема б) – с двух сторон. Оппозитные крещкопфные компрессоры типа

М и Н хорошо динамически уравновешены, что позволяет выполнять их высокооборотными и быстроходными, и, кроме того, требуются фундаменты меньших размеров и массы (рис.6.2).

Силы давления газа, действующие на поршни в противоположных рядах, частично уравновешивают друг друга, замыкаясь в коленчатом валу. Хорошая динамическая уравновешенность и частичное уравновешивание сил давления газа обуславливает меньшие нагрузки на коренные подшипники.

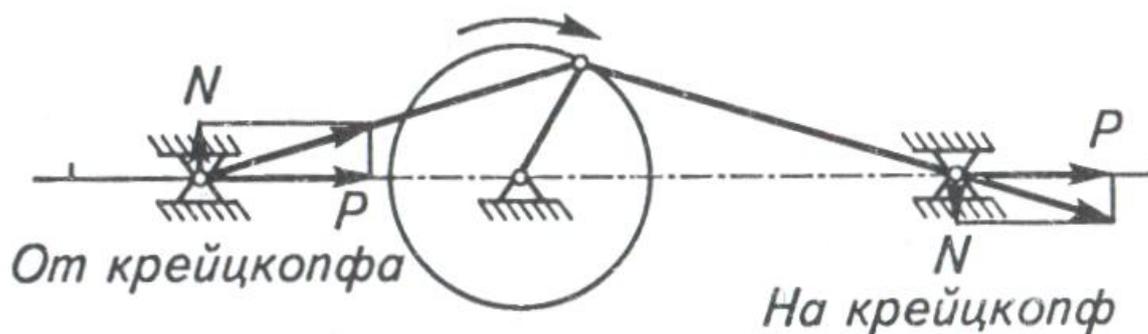


Рисунок 6.2 - Направление сил в противоположных рядах оппозитного компрессора:
N – нормальная сила, действующая на направляющую крейцкопфа;
P – сила, действующая на шток крейцкопфа

Недостатки горизонтальных оппозитных компрессоров:

- 1) более тяжелые условия работы сальников и поршневых колец из-за более высоких средних скоростей поршней, что особенно существенно для ступеней высокого давления;
- 2) уменьшение срока службы клапанов и других деталей, работающих на усталость, из-за более высокой частоты вращения вала. Более тяжелые условия работы сальников и поршневых колец оппозитных компрессоров с цилиндрами двойного действия обусловлены тем же, что в каждой паре оппозитно расположенных рядов в одном из рядов нормальная сила N действует в основном на нижнюю направляющую крейцкопфа, а в другом ряду – на верхнюю направляющую.

В последнем случае действие нормальной силы N совместно с силой тяжести крейцкопфа, штока и поршня вызывает биение крейцкопфа в

вертикальной плоскости, а, следовательно, и биение штока в сальнике и поршня в цилиндре.

Кинематика кривошипно-шатунного механизма

Для кривошипных и безкривошипных схем поршневых компрессоров кинематика движения поршня одинакова. Когда ось цилиндра центрального кривошипного механизма пересекает ось коленчатого вала, такой механизм называют аксиальным. В большинстве случаев для поршневых компрессоров используется эта схема (рис. 6.3.).

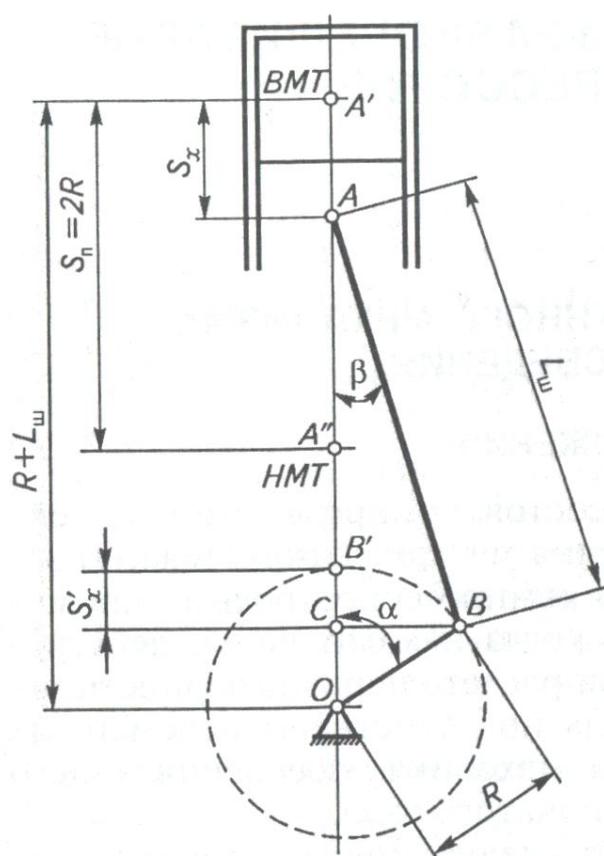


Рисунок 6.3 - Схема центрального кривошипно-шатунного механизма

За исходное положение кривошипно-шатунного механизма [211] принимают положение, при котором поршень находится в ВМТ. От этого исходного положения начинают отсчет перемещения поршня S_n и угла поворота α коленчатого вала. Угол β отклонения оси шатуна от оси цилиндра считается положительным, если в начале движения поршня из его исходного положения шатун отклоняется от оси цилиндра в сторону вращения

коленчатого вала, и отрицательным — при отклонении шатуна в противоположном направлении.

Основные размеры и параметры центрального КШМ (рис. 6.3): S_x — текущее перемещение поршня от ВМТ при конечной длине шатуна; S'_x — текущее перемещение поршня от ВМТ при бесконечной длине шатуна; α — угол поворота кривошипа от начального положения, соответствующего положению поршня в ВМТ,

$$\alpha = \omega t \quad (6.12)$$

где ω — угловая скорость вращения коленчатого вала; t — время; β — угол отклонения шатуна от оси цилиндра; R — радиус кривошипа; S_{Π} — полный ход поршня; L_{III} — длина шатуна; A' — ВМТ; A'' — НМТ; λ_R — отношения радиуса кривошипа к длине шатуна.

$$\lambda_R = \frac{R}{L_{III}} \quad (6.13)$$

Типичные для порневых компрессоров значения отношения радиуса кривошипа к длине шатуна λ_R от одной 1/4 до 1/5.

Между углами α и β существует связь:

$$\sin \beta = \lambda_R * \sin \alpha \quad (6.14)$$

При угле поворота кривошипа на угол α перемещение поршня от его начального положения S_x :

$$S_x = f(\alpha) = R \left[(1 - \cos \alpha) + \frac{\lambda R}{4} (1 - \cos 2\alpha) \right] \quad (6.15)$$

Формулу для определения скорости поршня получают дифференцированием уравнения (5.15):

$$c = \frac{dS_x}{dt} = \frac{dS_x}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dS_x}{d\alpha} \cdot \omega = R \cdot \omega \cdot \left(\sin \alpha + \frac{\lambda R}{2} \cdot \sin 2\alpha \right) \quad (6.16)$$

Ускорение поршня находят из выражения, получаемого после дифференцирования уравнения (5.16).

$$j_x = R \cdot \omega^2 \cdot (\cos \alpha + \lambda_R \cdot \cos 2\alpha) \quad (6.17)$$

Рассматривая расчетную модель изнашивания для поршневого кольца и стенки цилиндра, многие исследователи за основной тип процесса изнашивания принимают усталостный характер фрикционного разрушения [95].

Под термином усталость обычно принимают особый тип разрушения, вызываемый повторно действующими циклами напряжений, амплитудное значение которых не превышает предела упругости материала. Привлечение концепции усталостного разрушения для объяснения закономерностей изнашивания имело решающее значение для раскрытия механизма разрушения при трении.

В широком диапазоне внешних усилий нагружения фрикционного взаимодействия не приводит к прямому разрушению. Элементарный акт поверхностного разрушения проявляется как процесс порогового типа с латентным периодом, длительность которого намного больше периода между единичными фрикционными взаимодействиями и возрастает с уменьшением нагрузки.

В основу теории фрикционной усталости как механизма изнашивания при трении положены следующие:

1) дискретный характер фактического поля сил контактного взаимодействия, возникающий как прямое следствие микро- и макрогеометрических несовершенств строения поверхностного слоя реальных тел, а также микронеоднородность физических свойств приповерхностных слоев;

2) наличие в трибологической системе стационарного режима изнашивания, занимающего в условиях нормальной работы основную долю ресурса сопряжения и характеризуемого постоянством во времени всех интенсивных параметров процесса;

3) существование в процессе изнашивания критических точек;

4) усталостный характер фрикционного разрушения.

Под фрикционным контактом понимают примыкающую к границе раздела контактирующих тел область, в которой сосредоточены процессы массопереноса, обуславливающие потери на трение и износ пары. Вследствие шероховатости поверхностей и неоднородности их физико-механических свойств силовое воздействие тел при трении характеризуется локальностью, т.е. происходит на пятнах фактического контакта. В результате возникают флуктуации напряжений и деформации, локализуемые в окрестностях пятен фактического контакта, это определяют зону фрикционного разрушения в виде тонкого подповерхностного слоя.

При относительном сдвиге реальных тел вследствие гетерогенности субмикроструктуры материалов (атомно-молекулярная структура с дефектами). Сдвиг не может быть реализован в одной плоскости скольжения. В него втягивается система плоскостей скольжения и деформации сдвига, реализующая относительное скольжение тел, охватывая тонкий пограничный слой (третье тело). Стационарное состояние пограничного слоя рассматривается как динамическое равновесие процессов разрушения и восстановления физических связей дисперсионной природы. Мгновенные значения напряжения сдвига в нем определяют касательные напряжения фрикционных связей, которые в свою очередь следует рассматривать как компоненты внешних сил по отношению к подповерхностному слою. В кинематическом аспекте приграничный слой локализует в себе разрыв скорости, обусловленный относительным перемещением тел, в чем и заключается его принципиальное отличие от поверхностного слоя.

Фрикционный контакт имеет двухуровневую систему и состоит из приграничного и подповерхностного слоев. Пограничный слой в начальном состоянии можно рассматривать как матричный материал в состоянии пластического сдвига, микроструктурными особенностями которого являются дефекты различной природы, микропоры, образованные вкладышами между микронеровностями контактирующих тел; субмикропоры материала как

результат эволюции зародышевых микротрещин; граница раздела трущихся тел в пределах пятна фактического касания.

Общая картина этого процесса выглядит так. Вследствие шероховатости реальных тел их взаимодействие при трении является дискретным, касание происходит на отдельных участках, совокупность которых составляет ФПК. Шероховатые поверхности под нормальной нагрузкой взаимно внедряются или расплющиваются, а в области пятен фактического контакта возникают соответствующие напряжения и деформации. При трении фиксированный объем материала, лежащий в приповерхностном слое, испытывает многократно повторяющееся воздействие.

Изучение изменения микронапряжений в тонких поверхностных слоях материала, участвующих в трении, установило циклический по времени характер изменения микронапряжений [156].

Интенсивность усталостного изнашивания материала [117]:

$$I = \frac{\Delta h}{L} = \frac{\Delta V_c}{A_c L} = i \frac{A_r}{A_c}, \quad (6.18)$$

где Δh – толщина изношенного слоя; L – путь трения; ΔV_c – контурный объем изношенного материала; A_c – контурная площадь поверхности контакта; A_r – площадь фактического контакта; i – удельный износ, представляющий собой фактический объем изношенного материала ΔV_r , деленный на площадь фактического касания, отнесенный к пути трения, равному диаметру пятна касания d ; $i = \Delta V_r / \Delta A_r$.

Фактический объем изношенного материала связан с объемом деформируемого при трении материала V_r равенством:

$$\Delta V_r = V_r / n, \quad (6.19)$$

где n – число циклов взаимодействия, приводящее к разрушению объема ΔV_r .

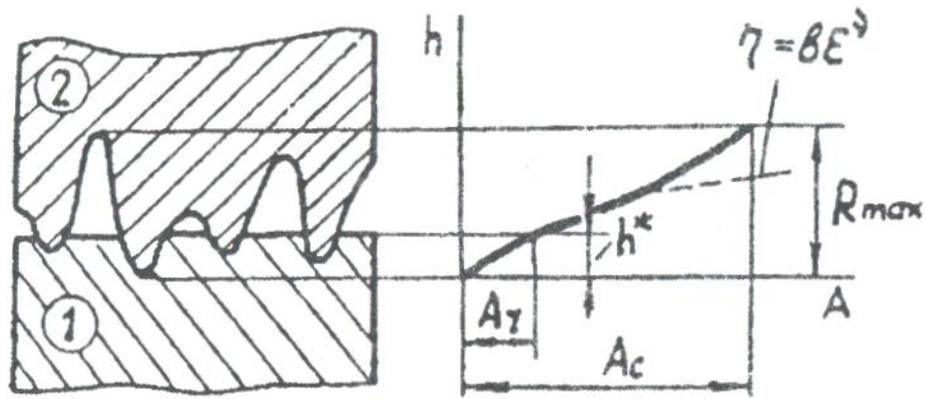


Рисунок 6.4 - Построение кривой опорной поверхности к определению объема деформируемого материала

Принимаем объем деформируемого материала равным объему внедренных микронеровностей:

$$V_r = \int_0^{h^*} A_r dh = \int_0^{h^*} A_c b \left(\frac{h}{R_{\max}} \right)^\nu dh = \frac{h^*}{\nu + 1} A_r, \quad (6.20)$$

где h^* - максимальное абсолютное внедрение микронеровностей твердого тела; R_{\max} - максимальная высота микронеровности; b и ν - параметры кривой опорной поверхности, начальный участок которой аппроксимирован степенной функцией;

$$\eta = \frac{A_r}{A_c} = b \left(\frac{h}{R_{\max}} \right)^\nu = b \varepsilon^\nu. \quad (6.21)$$

Подставляя (6.20) в (6.19), получаем

$$I = \frac{h^*}{(\nu + 1)nd} \frac{A_r}{A_c}.$$

Фактическая площадь касания A_r и максимальная глубина внедрения h^* зависит от упругопластических свойств материалов, формы и распределения микронеровностей, нагрузки. Число циклов n до разрушения зависит от свойств материалов. Для упругих материалов

$$n = \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^{t_y}, \quad (6.22)$$

где σ_0 – константа, имеющая физический смысл прочности при однократном нагружении; σ – действующее напряжение; t_y – коэффициент, характеризующий усталостные свойства материала.

При пластическом контакте имеет место малоцикловая усталость:

$$n = \left(\frac{\varepsilon_{кр}}{\varepsilon} \right)^{t_n} \quad (6.23)$$

где $\varepsilon_{кр}$ – относительное удлинение, соответствующее разрыву образца при однократном растяжении; ε – действующее относительное удлинение; t_n – коэффициент, определяющий усталостные свойства материала в условиях малоцикловой усталости.

Определение значений A_r , h^* , σ , ε и подстановка их в выражение (6.21) дает громоздкие и малопригодные для инженерных расчетов выражения. Тем не менее, возможно определение влияния различных параметров на интенсивность изнашивания материалов. При этом интенсивность изнашивания зависит от вида упругого или пластического контакта. При наличии смазочной пленки на поверхности трущихся тел интенсивность изнашивания рассчитывается как для упругого контакта [116].

Усталостное изнашивание возникает в деталях, подвергающихся длительному нагружению переменными по направлению и величине усилиям. Под действием больших удельных повторно-переменных нагрузок, превышающих предел текучести металла, возникают, микропластические деформации сжатия и упрочнения поверхностных слоев. Усталостные трещины берут начало на поверхности трения и входят, сужаясь, в глубь слоя. Развиваясь по длине, мелкие трещины образуют сетку на отдельных ограниченных или больших участках поверхности. Раскрытие трещин происходит под действием пульсирующего давления смазочного масла. На более поздней фазе трещина, достигнув основания антифрикционного слоя, изменяет свое направление, распространяясь по стыку между слоем и основанием, в результате отдельные участки поверхностного слоя обособляются от остального слоя, а затем

выкрашиваются. Большую роль в отделении частиц, вероятно, играет смазочный материал, который, проникнув в трещину, как бы подрывает металл над ней. Иногда трещина не доходит до стыка и продвигается вблизи него и параллельно ему. Разновидностью *усталостного изнашивания* является усталостное выкрашивание, заключающееся в следующем. Под действием больших удельных давлений поверхность трения подвергается деформации смятия. При низком качестве обработки трущихся поверхностей фактическая площадь контакта намного меньше теоретической: детали соприкасаются только выступающими гребнями. В связи с этим увеличивается удельное давление, испытываемое поверхностями контакта. При достижении предельного давления происходит деформация смятия участков, выступающих за среднюю поверхность контакта. Частое изменение направления и величины нагрузки на трущиеся поверхности приводит к усталости металла, в результате чего с трущихся поверхностей отслаиваются отдельные частицы.

Усталостное разрушение можно разделить на четыре стадии:

1. инкубационная. В отдельных зернах развиваются после некоторого числа циклов нагружения полосы скольжения, и в локальных объемах накапливаются искажения кристаллической решетки, что приводит к повышению микротвердости и предела жесткости при снижении модуля упругости. На некотором этапе этой стадии микротвердость начнет снижаться, оставаясь все же выше исходной.

2. разрыхление. В некоторых зернах, расположенных в наиболее напряженных объемах, в результате сдвигов появляются широкие полосы скольжения, в которых зарождаются поры и субмикроскопические трещины, развивающихся до микроскопических размеров.

3. распространение полное скольжение за пределы зерен и рост микротрещин вследствие концентрации напряжений из их концов до критического размера (макротрещин).

4. окончательное разрушение в результате самопроизвольного распространения макротрещин в образцах малого размера или из хрупких материалов.

Если усталостное разрушение происходит по границам зерен, то оно может завершиться еще до развития широких полос скольжения.

Субмикроскольжение трещины как дефект структуры существуют в исходном материале или образуются уже при малых статических или циклических нагрузках. Под действием переменных нагрузок, превышающих некоторый предельный диапазон, в наиболее напряженной зоне поверхностного слоя образуются трещины, дальнейшее изменение которой определяется общими условиями контакта.

Усталостное изнашивание зависит от режима работы и конструкции деталей, физических свойств материала и покрытия и др.

Модель изнашивания в дискретном контакте применима как для анализа изменения микрогеометрии поверхности в процессе приработки, так и для исследования кинетики изнашивания неоднородных тел с жесткими включениями. Обычно *модели изнашивания*, модели накопления усталостных повреждений и другие рассматривают отдельно, хотя они имеют много общего и для их описания используют одни и те же или очень близкие математические соотношения. Поскольку построение *моделей изнашивания* является непростой задачей, в трибологии обычно используются наиболее простые модели, учитывающие только основные факторы, влияющие на процесс разрушения поверхности. Для металлических пар трения предлагается несколько механизмов переноса. *Модель изнашивания*, понимаемого как срез мостика сварки на реальном пятне фрикционного контакта, была использована в работах Боудена и Тейбора для объяснения причин переноса материала с одной поверхности на другую. Повышенная сложность задач механики контактного разрушения сдерживает развитие указанного направления, но применение численных методов позволит разрешить большинство возникающих проблем. Некоторые *модели изнашивания*, основанные на подходах механики

разрушения, повреждение при скольжении поверхностей, появление ямок питтинга и изнашивания отслаиванием, зарождение и развитие трещин фреттинг-усталости.

Своеобразие превращений энергии при трении и изнашивании заключается в многообразии этих превращений. К примеру, пластическая деформация протекает в условиях неоднородности не только напряженного состояния, но и температуры, и химического потенциала, т.е. характеризуется механической, термической и физико-химической обстановкой.

Смазка снижает напряжение, действующее в контакте, в результате процесса образования трещин идет медленнее, что зафиксировано японскими исследователями [364].

В зависимости от геометрии трущихся поверхностей и их шероховатости, смазочного материала, температурных условий, давления в узле трения, скорости относительного движения, газовой среды режим трения при возвратно-поступательном движении может быть различным. При этом режим трения переходит от гидродинамического (в средней части цикла) к несовершенному и граничному в области вблизи верхней и нижней мертвой точки.

При определении интенсивности изнашивания в условиях, характерных для машин трения, моделирующих процессы изнашивания ЦПГ компрессора нельзя не учитывать физических параметров, определяющих состояние смазывающей среды, которые накладывают определенные условия на процессы трения и изнашивания соприкасающихся поверхностей.

При полужидкостном режиме трения двух поверхностей, участвующих в относительном движении друг относительно друга следует учитывать гидравлическое давление, возникающее в слое смазки между поверхностями. Над созданием теории полужидкостного трения работали Л. Гюмбель, Л. Лелю, Г. Тренкер, А.М. Эртель, В.А. Кудинов [125].

Согласно модели, предложенной И.В. Крагельским [126], контактирование поверхностей происходит лишь по отдельным участкам,

площадь которых составляет незначительную долю от номинальной площади трущихся поверхностей. Между ними образуются микрополости, соединяющиеся друг с другом и заполненные смазкой и продуктами износа, которые имеют расширение и сужение по высоте. По мнению В.А. Кудинова [85] при движении поверхностей, увлекающих за собой смазку, в местах сужения образуются элементарные гидродинамические клинья (рис. 6.5).

Действия таких элементарных клиньев суммируются и вызывают всплывание одной параллельной поверхности над другой. Подъемная сила, возникающая при относительном движении двух поверхностей, в полужидкостном режиме трения для элементарного клина вычисляется по формуле:

$$Q = \frac{4\mu \cdot v \cdot l^2 \cdot h}{8(h_0 + y_0)^3 + 12h(h_0 + y_0)^2 + 6h^2(h_0 + y_0) + h^3}, \quad (6.24)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости; v – относительная скорость движения поверхностей.

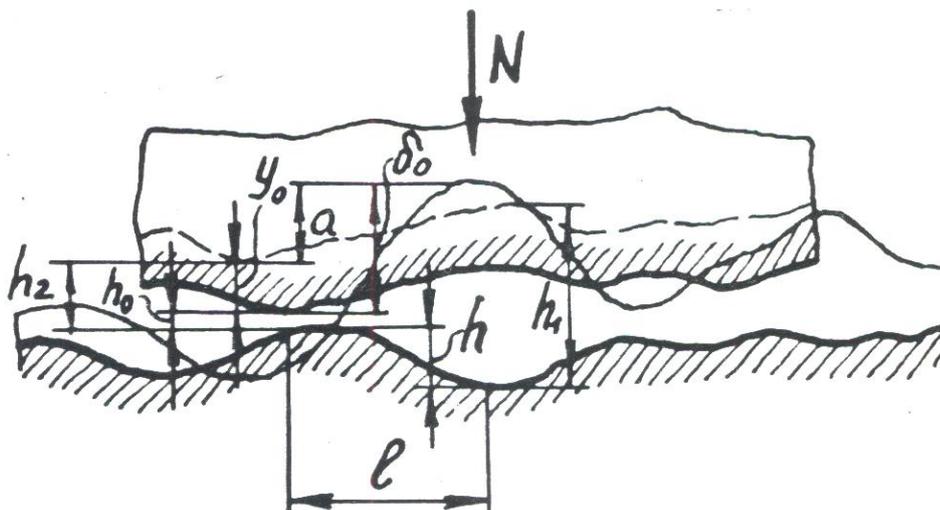


Рисунок 6.5 - Схема элементарного гидродинамического клина, образованного неровностями трущихся поверхностей:

l, h - длина и высота элементарного клина; h_0 - начальный зазор; y_0 - величина всплывания скользящего тела; a - сближение поверхностей; δ - контактная деформация тел; h_1, h_2 - геометрические параметры, характеризующие всплывающую поверхность; N - приложенная нормальная нагрузка

О необходимости учитывать возникшую подъемную силу на микронеровностях поверхности, вызванной в результате обработки

поверхности свидетельствуют исследования, проведенные Равва Ж.С. и Янковским В.В. [229].

Наиболее интенсивное изнашивание происходит в режиме граничного трения. В этом случае, по мнению В.И. Крагельского, изнашивание можно учитывать по формулам расчета усталостного износа при упругом контакте [116]. Для более точного определения интенсивности изнашивания трущихся пар приходится моделировать процессы изнашивания при соответствующих рабочих условиях на машинах трения.

Второстепенными типами изнашивания при наличии в смазочной пленке частиц износа и механических загрязнений могут осуществляться такие виды изнашивания, как микрорезание и абразивное. Однако, в технике при наличии современных масляных фильтров в машинах и надлежащем обслуживании персонала, соблюдающего регламентные работы, вероятность этих типов изнашивания мала.

6.3. Коррозия материалов при возвратно-поступательном движении

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс, сельское хозяйство, химия, нефтехимия.

Статистика отказов оборудования нефтегазовых систем показывает, что около 70% из них приходится на повреждения, получаемые вследствие различных видов коррозии [71].

Тем не менее, одновременное воздействие коррозии и механических процессов, проходящих при изнашивании, изучено недостаточно. Это в полной мере относится к компрессорному оборудованию, перекачивающему природный газ.

Рассмотрим примерный процентный состав газа на входе первой ступени компрессора КМ-2, стоящей в технологической цепочке очистки и компримирования природного газа Астраханского газоперерабатывающего завода:

H_2O 0,1...1; H_2S 0,3...0,5; CO_2 1,01...2,4; N_2 0,64...1,4; CH_4 73,49...77,66; C_2H_6 6,89...9,0; C_3H_8 7,44...7,92; C_4H_{10} 3,07...5,5; C_5H_{12} 1,03...1,52; C_6H_{14} 0,2...0,77; RSH (бутилмеркаптан) 0,6.

Кроме этого, в состав всасываемого газа попадают малые количества амина (около 0,1%), применяемые для отчистки газа от агрессивных составляющих. При несоблюдении технологического режима или неполадках в системе отчистки это количество может возрасти до 1% и более. Все это приводит к возникновению коррозии металлических поверхностей, физико-химические процессы и закономерности ее протекания определяются общими процессами термодинамики и кинетики гетерогенных систем и стандартизированы ГОСТ 9.908-85 (переиздан февраль 1990 г.).

Рассмотрим наиболее характерные виды коррозии, возникающие при перекачивании природного газа, на которые влияют как внутренние факторы, зависящие от природы металла (структуры, состава, метода обработки и т.д.), так и внешние, определяемые составом коррозионной среды и условиями протекания (температура, давление, и т.д.). Коррозионная активность газа определяется содержанием в нем среды-сероводорода и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой $(R-SH)$). Эти соединения вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и меркаптанов металла типа $RS-Me-SR$ [71].

В цилиндре компрессора попадающая смесь интенсивно перемешивается, поэтому ее химический состав можно считать достаточно однородным. Поэтому для деталей ЦПГ наиболее характерен механизм сплошной коррозии, при отсутствии механического изнашивания. При наличии механического изнашивания и различного сопротивлению изнашиванию отдельных структурных составляющих металла может возникать межкристаллитная коррозия. Коррозия металлов в неэлектролитах, к которым относятся смазочные масла, при наличии влаги, даже в незначительных количествах, создает агрессивную среду, химическая коррозия переходит в электрохимическую и процесс окисления металла ускоряется. При циклических

изменениях напряжений в поверхностных слоях металла, вызываемых силами трения между движущимися относительно друг друга деталями может возникать коррозионная усталость. Происходит понижение предела усталости металла.

Таблица 6.1

Зависимость интенсивности изнашивания от процентного содержания влаги и сероводорода в перекачиваемом газе

Содержание сероводорода, %	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Интенсивность изнашивания, $\times 10^{10}$					
0,2	4.188	7.152	8.301	9.066	9.656	10.140
0,4	4.475	7.620	8.839	9.649	10.270	10.790
0,6	4.761	8.086	9.374	10.230	10.890	11.430
0,8	5.046	8.551	9.908	10.810	11.500	12.070
1	5.330	9.013	10.440	11.380	12.110	12.710

$$J_h(\varphi, V_{H_2S}) = 100 + 25 \cdot x + 5 \cdot y - 1,0815E-12 \cdot x^2 + 7,9048E-13 \cdot x \cdot y + 5,899E-12 \cdot y^2$$

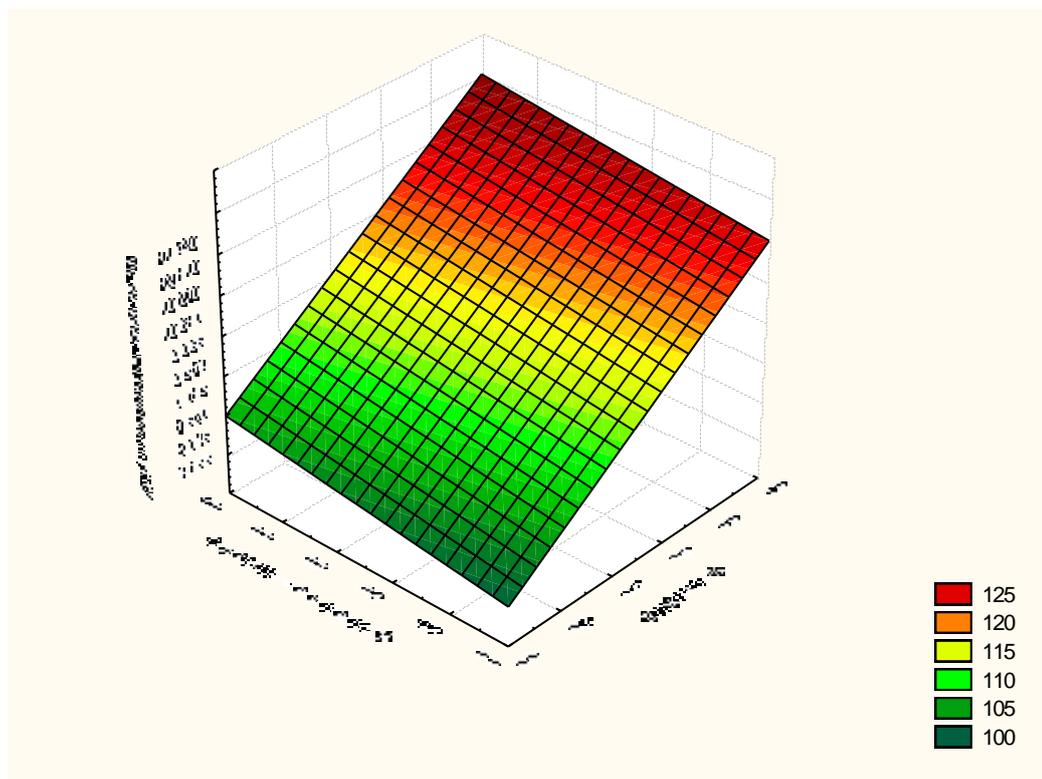


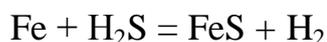
Рисунок 6.6

При изучении изнашивания выяснилось, что для компрессоров, перекачивающих газовую среду с содержанием сероводорода, коррозия от его воздействия на трущиеся поверхности очень значительна.

Скорость проникновенная коррозии (ГОСТ 5272-68) зависит от состава серосодержащей среды, влажности, pH, температуры, давления и скорости потока. Доминирующим фактором развития коррозионных процессов является химический состав среды. Наиболее важным коррозионным компонентом кислого природного газа является сероводород.

Как правило, газовая коррозия протекает по химическому механизму.

В данном случае в присутствии влаги окислителем выступает H_2S , а водород восстанавливается:



Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

При контакте металла с газами, содержащими до 0,05% H_2O на поверхности металла находится только физико-химическая связанная вода.

Для технически важных металлов наблюдается параболическая зависимость скорости во времени. Приблизительно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить в ряд следующие металлы: $W < Fe < Co < Cu < Ni$. К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti, [71].

К настоящему времени не разработаны методы, учитывающие химические эффекты, зависящие от состава базовых смазочных материалов и присадок, химических свойств взаимодействующих поверхностей, содержания влаги в окружающей среде [67].

Коррозия – разрушение металлов в результате химической или электрохимической реакции. При коррозии активных металлов в деаэрированных кислотах поверхность металла в значительной степени покрыта адсорбированными атомами H, следовательно, можно принять, что большая ее часть является катодом [130]. Потенциал разомкнутой цепи равен

-0,059 рН, если $j_{кор}$ значительно больше j_0 для реакции $H^+ \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 - e^-$, то катодная поляризация описывается тафелевским уравнением. Тогда

$$E_{кор} = - \left(0,059 pH + \beta \cdot \lg \frac{j_{кор}}{j_0} \right), \quad (6.25)$$

где рН – кислотность среды; $j_{кор}$ – коррозионный ток; j_0 – эмпирическая постоянная; β – тафелевская константа.

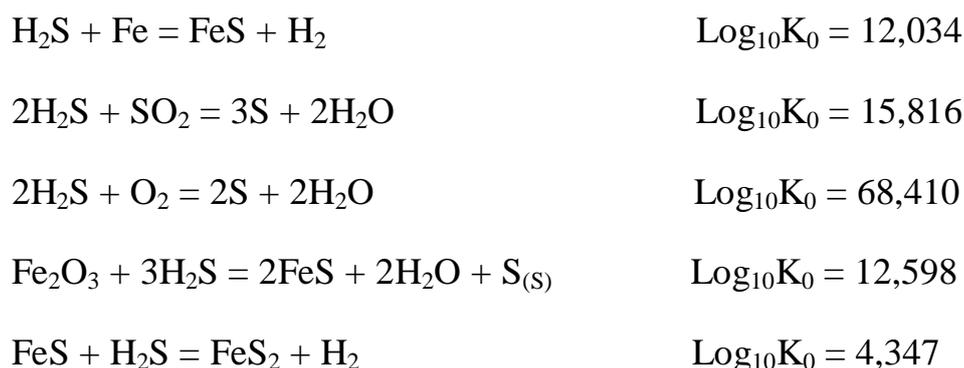
Скорости коррозии железа, рассчитанные по уравнению (6.24) с использованием эмпирических значений β и j_0 , хорошо согласуются с измеряемыми величинами скорости коррозии.

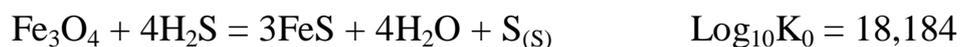
В условиях слабой поляризации, для которой $\Delta E \leq 10$ мВ, отношение анодной и катодной площадей (оно не обязательно должно быть известно) остается практически постоянным и другие условия на поверхности металла не изменяются.

Уравнение (6.25) может быть успешно использовано для определения скоростей коррозии различных металлов при обычных или повышенных температурах [130].

Степень агрессивности сероводородсодержащей среды определяется составом, влажностью, рН, температурой, давлением и скоростью потока. Снижение рН раствора стимулирует сероводородную и углекислотную коррозию [189].

Следует отметить, что стандартное состояние констант равновесия ($\text{Log}_{10}K_0$) положительны для следующих химических реакций, протекающих в потоке газа [193]:





Чем выше значение положительно стандартного состояния констант равновесия, тем более вероятно относительно быстрое протекание реакций.

Несмотря на высокий уровень обессеривания, достигнутый на современных газоперерабатывающих предприятиях, сернистые соединения, влага и другие загрязняющие примеси, содержащиеся в потоке газа, мешают абсолютному удалению нежелательных примесей из газового потока, так как это технически невозможно или экономически нецелесообразно [193].

По стандарту NACE MR 01-75 природный газ, содержащий сероводород при парциальном давлении более 0,35 КПа, считается сернистым, т. е. вызывает сероводородное растрескивание [132]. В процессе изнашивания трущихся пар при возникновении механических напряжений в поверхностном слое металла и возникновении повышенных температур в местах локального контакта возникает как сероводородное растрескивание, так и водородное растрескивание. Вследствие диффузии водорода в металл происходит разрыв некогерентных границ «матрица-включение» с образованием микротрещин, давление водорода в которых достигает 300-400 МПа, что сопоставимо с пределом текучести малоуглеродистых конструкционных сталей [362].

Теория максимальных трехосных напряжений предусматривает возникновение объемно-напряженного состояния после приложения внешних усилий в зонах решетки металла около концентраторов напряжений. Водородное охрупчивание стали определяется диффузией водорода в районы максимального трехосного растяжения и влиянием его на прочностные характеристики металла. Снижение пластичности его объясняется также блокированием дислокаций водородом [14]. Воздействие сероводорода проявляется тем сильнее, чем выше прочностные характеристики металла – твердость, предел текучести и предел прочности [71].

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ

Различают, по крайней мере, пять характерных случаев коррозионно-механического разрушения металлоконструкций, отличающихся своеобразием воздействия механического фактора:

- 1) Общая коррозия напряженного металла (не сопровождаемая хрупким разрушением);
- 2) Коррозионное растрескивание;
- 3) Коррозионная усталость;
- 4) Коррозионная кавитация;
- 5) Коррозионная эрозия (коррозионное истирание, фреттинг).

Для процесса изнашивания ЦПГ характерен первый и второй процессы.

1. Общая коррозия напряженного металла

Наличие механических напряжений в металле, лежащих в упругой области или связанных с деформацией решетки, безразлично внутренних или приложенных извне, растягивающих, сжимающих или сдвиговых, влияет на коррозионное поведение металла вследствие двух основных причин [92]:

- 1) сообщения металлу добавочной энергии и в результате этого некоторого понижения его термодинамической стабильности;
- 2) нарушения сплошности пассивных пленок, т. е. снижения их защитных свойств.

Согласно международному стандарту ISO 8044 под коррозией понимают физико-химическое или химическое взаимодействие между металлом (сплавом) и средой, приводящей к ухудшению функциональных свойств металла (сплава), среды или включающей их технической системы [93].

Коррозию подразделяют на:

1. химическую;
2. электрохимическую;
3. механохимическую.

При механо-химической коррозии к химическим и электрохимическим процессам добавляются механические воздействия: трение, напряжение, циклические изгибающие воздействия и т.д.

Механохимическую коррозию еще называют динамической коррозией или коррозионно-механическим изнашиванием. Коррозионная усталость также является следствием совместного действия механического напряжения и коррозии. Однако, циклические нагрузки опаснее статических. Усталостное растрескивание часто наступает и в отсутствие коррозии, но разрушительный эффект коррозионных трещин, которые создают места концентрации напряжений, очевиден. Вероятно, все так называемые усталостные механизмы включают коррозию, так как невозможно полностью исключить поверхностную коррозию.

Нарушение сплошности пленок при деформации металла или возникновение менее совершенных защитных пленок на деформированных поверхностях, может гораздо в большей степени влиять на установление скорости коррозионного процесса. Как правило, наличие напряжений, как растягивающих, так и сжимающих, несколько увеличивают скорость равномерного коррозионного процесса.

2. Коррозионное растрескивание

Коррозионное растрескивание — это разрушение металлов и сплавов при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих механических напряжений, приводящее к ускоренному образованию коррозионных трещин. Оно наблюдается для многих металлов и сплавов: углеродистых и низколегированных сталей, нержавеющей сталей, сплавов меди, алюминия, титана, магния и др.

Теория коррозионного растрескивания Коррозионное растрескивание под напряжением возможно только при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений. В отсутствие одного из этих факторов коррозионное растрескивание не происходит, несмотря на повышение уровня

напряжений или агрессивности среды. Трещины, как правило, развиваются, в общем, по плоскостям, близким к направлениям, перпендикулярным основным растрескивающим напряжениям. Правда, наличие внутренних микронапряжений и неоднородность структуры металла может в большей или меньшей степени изменять простой линейный ход трещины. Коррозионная трещина развивается как по границам зерен (что характерно для менее напряженного состояния), так и транскристаллитно, что особенно характерно для коррозионного растрескивания и усталости. При коррозионном растрескивании нормально пластичные металлы подвергаются ярко выраженному хрупкому разрушению. Несмотря на многочисленные исследования проблемы коррозионного растрескивания, из-за сложности этого явления, многообразия факторов, влияющих на него, представления о механизме коррозионного растрескивания неоднозначны. По адсорбционной теории, развиваемой Г. Улигом, процесс коррозионного растрескивания объясняется ослаблением межатомных связей в напряженном состоянии сплава при адсорбции анионов раствора, происходящей преимущественно на подвижных дислокациях или других несовершенствах структуры. Это приводит к снижению поверхностной энергии и облегчает разрыв межатомных связей металла. На основе этой теории объясняется специфичность сред, вызывающих коррозионное растрескивание, действие коррозионной защиты. Согласно адсорбционной теории П. А. Ребиндера, зарождение трещин — концентраторов напряжения, приводящих к коррозионному растрескиванию, может происходить в результате расклинивающего действия поверхностно-активных веществ при адсорбции их в микро щелях на поверхности металла.

Наиболее общей и более экспериментально обоснованной представляется электрохимическая теория, согласно которой основным фактором развития трещины является ускоренное анодное растворение металла в ее основании. Зарождение трещин в металле при наложении растягивающих напряжений, как правило, происходит в средах, которые вызывают локализованную коррозию.

Обычно это соответствует пассивному состоянию, однако, при условии, когда пассивность нарушается, например, механическим напряжением.

Развитие ее можно рассматривать как электрохимический процесс, сильно интенсифицированный наложенными напряжениями, т. е. как работу коррозионной пары с малоизолируемым анодом, вследствие непрерывной депассивации вершины трещины.

Процесс коррозионного растрескивания можно представить следующим образом. Первичный концентратор напряжений (который в высокопрочном материале не может легко релаксировать), возникающий на поверхности напряженного растяжением образца металла, вследствие какого-либо несовершенства структуры может вызвать нарушение пассивности в этой точке и развитие повышенной скорости химического или (в электропроводных средах) электрохимического растворения. Если растягивающие напряжения не очень велики и скорость пассивации в данных условиях значительна, т. е. если линейная скорость пассивации превосходит линейную скорость развития трещины, то пассивация в этой точке возобновляется, и ускорение коррозионного роста трещины не происходит. При обратном соотношении вершина трещины все время остается в активном состоянии. Поэтому, а также благодаря локализации напряжений в вершине трещины, в этой точке атомы металла имеют максимальную энергию и с большей легкостью переходят в раствор. Можно полагать, что в зоне вершины трещины местное увеличение внутренней энергии будет соответствовать смещению потенциала металла в отрицательную сторону на десятки милливольт.

Несомненно, что при этом сопутствующими процессами, усиливающими развитие трещины и коррозионное растрескивание будут:

- 1) наводороживание поверхности металла в вершине трещины и водородное охрупчивание в зоне предразрушения;
- 2) адсорбционное понижение прочности (расклинивающий эффект Ребнидера);
- 3) высокая прочность и, следовательно, малая пластичность сплава, не

- позволяющая из-за процессов релаксации снизить концентрацию напряжений на первичном концентраторе напряжений;
- 4) неоднородность микроструктуры сплава (микровключения, субмикро несовершенства структуры), способствующая возникновению концентраторов напряжений и первичной трещины;
 - 5) характер дислокаций, микро деформаций и разрыва атомной решетки в вершине трещины.

3. Коррозионная усталость

Усталость металлов — это хрупкое разрушение их в результате образования трещин меж- и транскристаллитного характера при одновременном воздействии коррозионной среды и переменных (циклических) напряжений, обычно не превышающих предел упругости. При воздействии коррозионной среды усталостное разрушение металла, как правило, происходит гораздо быстрее, чем в вакууме или сухой атмосфере при одинаковой интенсивности циклических напряжений. При этом любое наложенное напряжение может вызвать разрушение, если только число циклов окажется достаточно высоким.

Коррозионным процессом, протекающим на поверхности металла, всегда предшествуют процессы адсорбции. Каждая коррозионная среда, прежде всего, является средой поверхностно-активной в смысле адсорбционного воздействия на механические свойства металла. Следовательно, на первом этапе воздействия коррозионной среды на усталостную прочность металла проявляется адсорбционный эффект, заключающийся в снижении предела усталости в результате роста числа сдвигов, снижения предела текучести и облегчения образования микротрещин усталости. И лишь на следующих этапах, когда коррозионная среда проникает в эти микротрещины, и в них накапливаются продукты коррозии, объем которых, как правило, превышает объем металла, из которого они образовались, адсорбционные явления уступают место чисто коррозионным явлениям.

В процессе коррозионной усталости металла сначала на отдельных участках его поверхности происходит накопление упругих искажений кристаллической решетки за счет увеличения плотности дислокаций; затем появляются субмикроскопические трещины в тех объемах металла, где в процессе массового скольжения отдельных блоков достигается критическая плотность дислокаций, и наконец происходит перерастание микротрещин в макротрещины. При этом по одной из них, наиболее интенсивно развивающейся, происходит хрупкое разрушение. Ускорить воздействие агрессивной среды, особенно содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ), можно адсорбцией ПАВ, вызывающих расклинивающее действие по микро щели. Если в коррозионном процессе возможно образование водорода, то водород может легко диффундировать в металл. Охрупчивание металла в зоне предразрушения (в глубине трещины) также ускорит разрушение. При пластической деформации возможно ускорение диффузии водорода в металл по зонам плоскостей сдвигов. Охрупчивание металла под действием водорода объясняют блокированием движения дислокаций атомарным водородом, внедрившимся в решетку металла. Агрессивность среды значительно влияет на коррозионно-усталостную прочность.

Между стойкостью к коррозионной усталости, коррозионной стойкостью и прочностью на растяжение прямой зависимости нет. Например, хромоникелевая сталь 14X17H2, несмотря на более высокую коррозионную стойкость по сравнению со сталью 45, в напряженном состоянии в 3%-ной NaCl имеет практически тот же предел усталости. В качестве мер, предупреждающих коррозионную усталость, возможно применение катодной и анодной защиты, ингибиторов, покрытий, обработки поверхности. Процесс коррозионной усталости в электролитах является механоэлектрохимическим.

6.4. Вероятностно-детерминистский подход при прогнозировании изнашивания в агрессивных средах

Природные газы в зависимости от условий нахождения в природе разделяются на: сопровождающие нефть (попутные) и добываемые из газовых и газоконденсатных месторождений. Количество попутных газов, всегда сопровождающих нефтяные залежи и выделяющихся из нефти при ее добыче, определяется газовым фактором, выражающим число i^3 газа на 1 т нефти. Этот показатель прямо указывает на родство природного газа и нефти и позволяет рассматривать газ как самую легкую фракцию нефти. Основной составной частью природного газа является метан (CH_4). Кроме метана, в состав природного газа входят его ближайшие гомологи: этан, пропан, бутан. Содержание метана в природном газе обратно пропорционально общей молекулярной массе углеводорода. Различный состав имеет природный газ разных месторождений. Средний состав природного газа следующий (% об.): метан – 80-97, этан - 0,5-0,4, пропан - 0,2-1,5, бутан - 0,1-1, пентан – 0-1. На другие газы приходится от 2 до 13% объема. Газы газоконденсатных месторождений отличаются от газов обычных газовых месторождений тем, что метану в них сопутствуют большие количества гомологов C_5 и выше. Эти углеводороды при снижении давления на выходе газа конденсируются, образуя жидкую фазу. Образование таких месторождений связывается с обратной растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Состав газов газоконденсатных месторождений после отделения конденсата близок к составу природного газа. Состав попутных нефтяных газов зависит от условий залегания нефти (температуры и давления) и от состава природного газа отличается значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов.

Помимо углеводородов, природные газы могут содержать азот, кислород, некоторое количество инертных газов, диоксид углерода и др. Содержание их в попутных нефтяных и природных газах колеблется в различных пределах. Так,

содержание азота может быть от 0 до 30-50% об., а иногда азот составляет преобладающую часть газа. Количество диоксида углерода может быть от 0 до 10-15% об. Сероводород присутствует преимущественно в попутных нефтяных газах: его содержание колеблется от десятых долей процента до 6% об., изредка достигая более высоких значений. Содержание гелия и аргона невелико – до 0,1% об. (табл. 6.2 и 6.3) [99].

Изменение состава попутного газа в процессе эксплуатации нефтяного месторождения связано с физическими свойствами газообразных углеводородов. Метан находится в нефти только в газообразном состоянии, его гомологи - в виде растворов, из которых потом они выделяются в определенной последовательности в зависимости от различия в свойствах. Когда давление газа в месторождении высоко, газ состоит практически из метана, но по мере снижения давления содержание гомологов метана в газе нарастает. Поэтому в конце эксплуатации нефтеносного горизонта из нефти выделяется газ, содержащий заметные количества жидких углеводородов, - газовый бензин.

Таблица 6.2

Состав природных газов некоторых месторождений

Месторождение	Содержание, % об.							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂ S	N ₂
Лугинецкое (Томская область)	85,1	3,6	3,0	2,3	1,1	1,0	-	3,9
Тюменская область («сухой» газ)	98,6	0,1				0,2		1,1
Астраханское (газоконденсатное месторождение)	47- 54	2,0- 5,5	0,9- 1,7	0,4-0,9	0,3-1,6	18-21	20-26	0,2
Ставрополь	98,8	0,3	0,2	0,1	-	0,2	-	0,4

Таблица 6.3

Состав попутных нефтяных газов

Месторождение	Состав газа, % об.							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂ S	N ₂
Анастасиевско-Троицкое (Краснодарский край)	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0		0,1
Ново-Дмитровское (Краснодарский край)	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	0,0	0,1
Ромашкинское (Татарстан)	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	0,0	10,0
Яблонувый овраг (Оренбургская область)	29,5	16,0	16,4	8,6	3,4	0,6	0,0	

Как видно из приведенных таблиц (табл. 6.2 и 6.3), состав природного газа из различных месторождений значительно отличается по составу. Попадая в цилиндр компрессора при перекачке, он оказывает различное воздействие на процесс изнашивания его деталей. В зависимости от содержания агрессивных составляющих, главным из которых является сероводород, влаги и температуры могут возникать коррозионные процессы, приводящие к коррозионно-механическому изнашиванию деталей ЦПГ. Поэтому для прогнозирования износа ЦПГ необходимо контролировать и учитывать влияние изменения компонентного состава.

Проводимые на заводе посменные контроли за процентным содержанием компонентов газа во всасываемой смеси в компрессор позволяют учитывать ее воздействие на процесс изнашивания. Более глубоко изучая компонентный состав всасываемого газа, удалось установить его изменение не только от месторождения, но и от номера скважины и времени ее эксплуатации.

Рассмотрим основные предпосылки для разработки математической модели процесса изнашивания, и проанализируем закономерности процесса

протекающего по усталостному механизму. Качественные представления о процессе изнашивания служат основой математического описания процесса. Процесс изнашивания рассматривается как непрерывный стохастический процесс, возрастающий и дифференцируемый с вероятностью, равной единицы. Предполагается, что величина износа за некоторое время и время достижения определенной величины износа – обращенные процессы.

При изучении закономерностей изнашивания можно исходить из двух на первый взгляд диаметрально противоположных позиций. Стремясь выяснить, как влияют условия трения (скорость, давление и т.д.) на интенсивность износа, целесообразно игнорировать случайные вариации и опираться лишь на явно выраженную закономерность. Для такого похода характерно предположение, что изнашивание – детерминированный процесс и случайные вариации его протекания обусловлены воздействием некоторых неучтенных факторов.

Противоположная позиция основана на предположении, что изнашивание протекает органически случайно и что все изменения, которые наблюдаются в трущейся паре, по существу стохастические. Исходя из этой позиции, исследователь не только не должен игнорировать случайные вариации износа, но и тщательно изучать закономерности, управляющие ими.

Выбор похода к анализу процесса изнашивания диктуется целью исследования. Если эта цель заключается в выявлении качественной картины износа, выявлении его физических основ, сравнительной оценке условия трения и т.д., то рационально предположить, что износ – детерминированный процесс. Однако такой поход совершенно неприемлем, если необходимо рассчитать надежность трущейся пары. При этом требуется вычислить вероятность безотказной работы пары в течение заданного времени. Вероятность может быть подсчитана лишь на основе вероятностных закономерностей процесса изнашивания. Каждая отдельная реализация случайного процесса представляется собой случайную кривую, однако общие закономерности процесса характеризуются неслучайными функциями времени.

Одной из неслучайных функций является математическое ожидание случайного процесса. Представить изнашивание в виде детерминированного процесса – значит проанализировать поведение его математического ожидания.

По своей сущности процесс изнашивания является эволюционным, нестационарным процессом. Поэтому решение математических моделей процессов изнашивания классическими аналитическими методами оказывается неэффективным, а чаще – невозможным. Математические модели указанных процессов оказываются, как правило, нелинейными вследствие зависимости механических и теплофизических свойств от температуры, а фрикционных свойств – от температуры, нагрузки, скорости. Получаемые аналитические решения даже для одномерных задач имеют громоздкий вид и доводятся окончательно численными методами.

Использование численных методов для решения дифференциальных уравнений математической физики создает возможность постановки и решения двух- и трехмерных контактных задач и задач теплопроводности как линейного, так и нелинейного характера. Применение метода Монте-Карло открывает возможность решения задач статистического моделирования процессов трения и изнашивания. Реализация численных методов решения на ЭВМ позволяет производить расчеты для большого количества вариантов, выбирать оптимальные решения, управлять процессами изнашивания на этапе проектирования машин.

Случайные процессы разделяются на два вида: стационарные и нестационарные. Теории этих двух видов случайных процессов существенно различны. Математическая сторона обоих видов случайных процессов хорошо разработана, но наибольшее применение в технических приложениях получила теория стационарных случайных процессов. Эта теория в отличие от теории нестационарных процессов не связана с очень большими математическими трудностями и трудностями вычислительного характера. К тому же, для получения статистических характеристик стационарных процессов не требуется располагать большим числом экспериментальных записей-

реализаций, описывающих один и тот же физический процесс при сходных условиях.

Современная инженерная практика призвана решать задачу прогнозирования долговечности деталей машин в связи с эффектами ползучести и усталости, исключаящими процессы разрушения на макро- и микроскопических уровнях. Эти решения носят характер междисциплинарных исследований, методологический аспект которых состоит в диалектическом использовании статистической механики материалов на микроуровне и дискретных моделей физики твердого тела для конкретизации феноменологической модели сплошной среды.

Металлы и их сплавы уже на поликристаллическом уровне имеют сложную статистическую систему анизотропных и различных по прочности микроэлементов, на фоне которых случайным образом распределены дефекты. Применительно к каждому кристаллиту система дискретна, а строение атомных решеток зерен сплава сплошной среды, феноменологическая механика деформируемого тела дает универсальное, применимое к любой структуре материалов описание в микромасштабе поведение такой сложной системы, ее эволюции в процессе деформирования. В рамках реологических моделей сплошной среды возможен учет особенностей этой эволюции в процессе нагружения, определяющих долговечность по времени (ползучесть) или по числу циклов переменных нагрузок (усталость). Это утверждение определяет идею введения в уравнения состояния набора структурных параметров, отражающих в микромасштабе как упрочнение, так и повреждение на микроуровне. Кинетические модели ползучести и усталости должны стать определяющими для оценки долговечности при переменных режимах нагружения и в условиях теплосмен, так как процесс деформирования при переходе к новому режиму определяется не только новым уровнем напряжения и температур, но и состоянием структуры, достигнутому к этому моменту.

Под изнашиванием понимается процесс изменения размеров тела при трении, проявляющийся в отделении с поверхности трения материала и (или) его остаточной деформации [134].

Количественно процесс изнашивания характеризуется: скоростью изнашивания $\gamma = h/t$, где h — величина износа; t — время изнашивания; интенсивностью изнашивания $J = h/l$, где l — путь трения. Износостойкость есть свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания или интенсивности изнашивания.

Износостойкие свойства контактирующих материалов зависят от физико-механических (твердости, модуля упругости, предела текучести, усталостных характеристик и т.д.) и химических (обуславливающих характер взаимодействия с внешней средой) свойств поверхностных слоев материалов, а также от микрорельефа поверхностей трения. Процессы трения и изнашивания протекают на площадках контакта микровыступов сопряженных поверхностей. Износ материалов обусловлен напряженным состоянием и температурой материалов в зоне контакта и скоростью взаимного перемещения деталей. Влияние непосредственно скорости на процессы изнашивания при граничном трении проявляется главным образом через температуру трения и в меньшей степени через реологию контакта.

На изнашивание узла трения (сопряжения деталей) оказывают влияние следующие группы факторов: износостойкие свойства материалов; режим работы узла (нагрузка, температура, скорость, режим трения); внешняя среда (состав окружающей среды, наличие смазки, абразива и т. д.); конструкция узла (геометрия сопряженных поверхностей, подвод смазочного материала в зону контакта, система теплоотвода, наличие уплотнений и т. д.); условия эксплуатации (соблюдение правил и норм технического обслуживания и ремонта, квалификация механика и др.).

Модели процессов изнашивания материалов. Другим важным направлением исследований, на котором базируются расчетные методы

прогнозирования износа узлов трения, является установление закономерностей изнашивания материалов от физико-химических и механических свойств, структуры поверхностных слоев, изменения свойств и структуры в зависимости от режимов

трения и во времени.

Классификация взаимодействия микронеровностей контактирующих поверхностей по видам фрикционной связи и разработка теории усталостного изнашивания твердых тел позволили объяснить многие закономерности изнашивания. Согласно этой теории процесс изнашивания рассматривается как поверхностное диспергирование в результате многократной деформации микро-неровностей контактирующих поверхностей, приводящее к упрочнению и последующему усталостному разрушению. Адсорбционное и адсорбционно-химическое воздействия окружающей среды интенсифицируют этот процесс, облегчают пластическое деформирование (накопление дислокаций) и последующее хрупкое разрушение материала в поверхностном слое. Тот факт, что в поверхностном слое в период предразрушения могут происходить самые разнообразные физико-химические процессы, не противоречит представлениям о природе усталостного изнашивания, наоборот, подтверждает их, так как аналогичные изменения в материале имеют место и при усталости в обычном понимании этого процесса.

Экспериментальные исследования изнашивания материалов и узлов трения. Одновременно с развитием теоретических концепций развивались экспериментальные исследования по трению и изнашиванию в машинах. В практике машиностроения сложилась поэтапная система испытаний на трение и изнашивание.

На первом этапе проводится оценка износостойких свойств материалов при испытаниях их на изнашивание на лабораторных машинах. Цель испытаний: произвести отбор оптимальных сочетаний конструкционных и смазочных материалов; установить зависимости между износостойкими свойствами и более «простыми» физико-механическими свойствами

материалов с целью направленного создания материалов с заранее заданными свойствами; установить закономерности изнашивания от параметров, характеризующих режим эксплуатации (температуры, удельной нагрузки).

На втором этапе испытания проводятся на специальных стендах, моделирующих работу конструкции узла трения. Цель испытаний — установить влияние конструкционных параметров на изнашивания узла трения.

Третий этап — завершающий — представляет собой эксплуатационные испытания машины с целью определения ее показателей надежности, взаимовлияния различных узлов и агрегатов.

Большое значение для промышленности имеют экспериментальные исследования.

Общие допущения в расчете износа деталей машин сводятся к следующим:

1. Контакт на контурной площади принимается непрерывным. Это позволяет использовать в расчетах основные положения классических теорий механики деформируемых тел и теплопроводности.

2. В расчетах не учитывается формоизменение деталей в процессе изнашивания.

3. Свойства объемов материалов, участвующих в трении, принимаются изотропными и неизменяющимися в процессе трения.

4. Изнашивание рассматривается как детерминированный процесс, характеризуемый определенными функциональными связями между интенсивностью изнашивания и многочисленными определяющими его факторами.

Вероятностный подход к оценке процессов изнашивания. На скорость протекания процессов изнашивания влияют параметры режимов работы узла, изменяющиеся в широких пределах в процесс эксплуатации машины. Скорость изнашивания зависит от физико-механических свойств материалов и

микрогеометрии поверхностей трения, колеблющихся в определенных пределах, установленных стандартами и техническими условиями. Изнашивание зависит от макрогеометрии сопряженных деталей в сборке, регламентированной системой допусков и посадок. Наконец, скорость изнашивания зависит от взаимовлияния различных узлов машины, условий эксплуатации, квалификации механика и т. д. В эксплуатации возможны различные комбинации действующих факторов. Поэтому скорость изнашивания и ресурс узлов трения — случайные величины.

Вероятностный характер ресурса и износа узлов трения не означает отсутствия причинных связей между износом и разнообразными его факторами. Установлению этих связей служат развиваемые в настоящее время теории изнашивания и многочисленные экспериментальные исследования.

Развитие нового направления в вычислительной математике — вычислительной вероятности и статистики — уже в ближайшем будущем позволит создавать расчетные статистические модели изнашивания узлов трения.

Узел трения представляет собой сложную систему, характеризующуюся свойствами, параметрами состояния и внешнего воздействия

Свойства узла трения обусловлены физико-механическими и износостойкими показателями материалов и их взаимосвязями с параметрами состояния и внешнего воздействия,

Состояние узла трения характеризуется формой, напряженным состоянием деталей, распределением температурного поля в сопряженных деталях и т. д.

К параметрам внешнего воздействия относятся: внешняя нагрузка, скорость взаимного перемещения деталей, температура окружающей среды, внешняя среда и т. д.

Основным параметром, отвечающим за работоспособное состояние узла трения, является форма сопряженных деталей, изменяющаяся в процессе

изнашивания. Поэтому задача изнашивания узлов трения является задачей формоизменения сопряженных деталей.

Построение указанных алгоритмов базируется на математическом аппарате численных методов. В основу численных методов решения задач изнашивания положено рассмотрение ряда дискретных состояний, через которые проходит узел трения в процессе эксплуатации.

Эти состояния рассматриваются через определенный интервал, названный шагом износа. Форма деталей при каждом состоянии узла описывается массивами векторов $S_j^{(1,2)}$ дискретных точек на их поверхности. В качестве шага износа принимается малая величина износа деталей $\delta h_j^{(1,2)}$ за малый конечный промежуток времени δt или величина этого времени

$$\delta h_j^{(1,2)} = J_j^{(1,2)} l_j^{(1,2)} n_j^{(1,2)} \delta t,$$

где $l_j^{(1,2)}$ — пути трения, пройденные j -й точкой деталей 1, 2 за одно взаимодействие с момента входа точки в контакт с сопряженной поверхностью и до момента выхода из контакта; $n_j^{1,2}$ — число взаимодействий сопряженных деталей в j -й точке контакта в единицу времени; $J_j^{(1,2)}$ — интенсивности изнашивания материалов деталей 1, 2 в j -й точке контакта; p — удельная нагрузка; v^* — характеристическая температура, в качестве которой принимаются средняя температура поверхности, температура вспышки или их суммарная величина.

Закономерности изнашивания материалов в зависимости от наиболее влияющих параметров (температуры, удельной нагрузки, внешней среды) принимаются известными и могут быть определены заранее экспериментально на лабораторных машинах или аналитически с помощью теории изнашивания твердых тел.

Переход от одного состояния к другому осуществляется скачкообразно на основании уравнения

$$S_{i+1, j}^{(1,2)} = S_{i, j}^{(1,2)} + \delta h_{i, j}^{(1,2)},$$

где i — порядковый номер состояния.

В пределах шага износа параметры состояния и свойств системы (напряженное состояние, пути трения и т. д.) принимаются неизменными. Таким образом, континуальное развитие процессов, протекающих при изнашивании, заменяется квазистатической расчетной моделью. Чем меньше выбранный шаг, тем более корректно расчетная модель описывает протекающие процесс.

Если известны распределения $\varphi(x)$ вероятностей случайных величин, от которых зависит изнашивание узла трения [134], то распределение ресурса при заданном уровне износа $\varphi(t) \Big|_{S=const}$ или износа при заданном уровне ресурса $\varphi(S) \Big|_{t=const}$ могут быть определены перебором возможных сочетаний. Для этого площади под кривыми распределения вероятностей исходных параметров разбиваются на ряд участков через интервал Δx со средним значением x_i величины X в этом интервале. Вероятность попадания случайной величины X в интервал $(x_i - \Delta x/2) < X \leq (x_i + \Delta x/2)$ находится из выражения

$$P \left(x_i - \frac{\Delta x}{2} < X \leq x_i + \frac{\Delta x}{2} \right) = \int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} \varphi(x) dx,$$

где $\varphi(x)$ — функция плотности распределения вероятности случайной величины.

Вероятность появления значения ресурса, рассчитанного для каждого сочетания случайных исходных параметров $x_i^{(1)}, x_j^{(2)}, \dots, x_k^{(m)}$, будет равна произведению вероятностей этих величин

$$P_i^t(t | S=[S]) = p_i(x_i^{(1)}) p_j(x_j^{(2)}) \dots p_k(x_k^{(m)}),$$

где m — число независимых исходных параметров, необходимых для расчета ресурса узла трения.

По результатам расчета для всех возможных сочетаний находятся законы распределения ресурса и износа.

Перебор всех сочетаний при большом количестве исходных параметров затруднителен. В связи с чем, для сокращения машинного времени ЭВМ

целесообразно воспользоваться методом случайной выборки исходных сочетаний параметров с помощью генератора случайных чисел.

Принимаем известным объем выборки ($n > 60$), по которому построено распределение значений параметра X . Располагаем вариационный ряд значений указанного параметра в порядке их нарастания, обозначив последовательно каждое значение $1, 2, \dots, i, \dots, n$. Математический эксперимент по выбору случайного значения x_i состоит в случайном выборе шара с номером из совокупности n шаров. В ЭВМ эта операция выполняется с помощью известной программы «датчика случайных чисел». Значение случайной величины x_i представляет собой квантиль

$$x_i |_{p_i} = a + z |_{p_i} \sigma,$$

где a — математическое ожидание; σ — среднее квадратичное отклонение; $z |_{p_i}$ — квантиль нормированного распределения; p_i — статистический аналог уровня вероятности, $p_i = i/n$. Выбор любого номера шара из n шаров равновероятен.

Вероятность появления случайной величины, соответствующей уровню вероятности p_i , зависит от параметров закона распределения. Считая, что все значения вариационного ряда укладываются в интервал $a \pm 3\sigma$, следует ограничить нижний и верхний пределы уровня вероятности соответственно значениями 0,003 и 0,997.

Аналогичным образом выбираются случайные значения всех исходных параметров. Для получившейся случайной комбинации параметров по известным алгоритмам проводится расчет износа узла трения.

Математический эксперимент по различным случайным комбинациям проводится столько раз, сколько необходимо для достоверного построения закона распределения искомых параметров: ресурса и износа. Результаты математических экспериментов отождествляются с результатами натурных испытаний, после чего известными статистическими методами обработки результатов находятся законы распределения искомых величин.

Зная закон распределения, можно определить математическое ожидание ресурса $M(t) = \sum p_i t_i$, где t_i - ресурс для i -й случайной комбинации исходных параметров; p_i — соответствующая вероятность появления значения t_i .

При достаточно большом количестве экспериментов математическое ожидание может быть найдено на основании закона больших чисел $M^*(t) = \sum t_i / N$, где N — число экспериментов. Среднее квадратичное отклонение величины $M^*(t)$ зависит от числа экспериментов и равно $\sigma(t) / \sqrt{N}$.

Одни исходные параметры (начальные размеры, физико-механические свойства материалов и т.д.) обычно известны и регламентированы соответствующими техническими условиями. Для математического эксперимента процесса изнашивания их случайная комбинация определяется в начале расчета и не изменяется в течение эксперимента. Другие параметры (нагрузка, пути трения, скорость) могут изменяться в процессе эксплуатации. Поэтому их случайная комбинация рассчитывается на каждом шаге износа. Распределение параметров режимов эксплуатации не всегда известно на этапе проектирования машины. Для его определения, в свою очередь, можно предложить провести математический эксперимент технологического процесса, выполняемого машиной.

6.5. Коррозионно-механическая модель изнашивания трущихся пар

Рассмотрим модель процесса изнашивания, соответствующую взаимодействию микронеровностей контактирующих поверхностей в паре трения «поршневое кольцо-стенка цилиндра». Многие закономерности изнашивания в этой паре трения объясняет теория усталостного изнашивания твердых тел [117]. Согласно этой теории процесс изнашивания рассматривается как поверхностное диспергирование в результате многократной деформации микронеровностей контактирующих поверхностей, приводящее к упрочнению и последующему усталостному разрушению [273]. Абсорбционное и адсорбционно-химическое воздействие окружающей среды интенсифицируют

этот процесс, облегчают пластическое деформирование (накопление дислокаций) и последующее хрупкое разрушение материалов в поверхностном слое. В поверхностном слое в период предразрушений могут происходить самые различные физико-химические процессы, в том числе коррозионные. В этом случае мы говорим о коррозионно-механическом изнашивании. Вероятностный характер ресурса и износа узлов трения не означает отсутствия причинных связей между износом и разнообразными его факторами. Установление этих связей служит развиваемым в настоящее время теория изнашивания и многочисленные экспериментальные исследования [136].

Учитывая большое количество и разнообразие действующих факторов, многие из которых являются следствием различных механических, физических и химических законов, становится ясно, что прогнозировать на длительное время такие величины, как скорость или интенсивность изнашивания, очень трудно, а иногда – невозможно. В общем случае можно остановиться на модели черного ящика.

Рассмотрим открытую и релаксирующую к равновесию систему как черный ящик. На рисунке 6.7 X_1, X_2, \dots, X_j - множество входных; Y_1, Y_2, \dots, Y_j - множество выходных параметров.

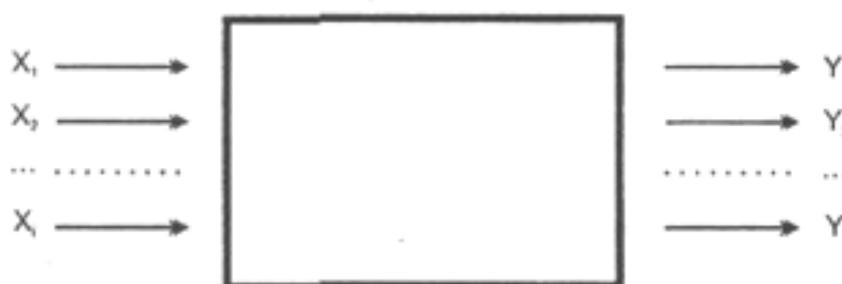


Рисунок 6.7 - Модель взаимосвязи физико-химических свойств системы по принципу черного ящика

Таким образом, в регрессионном анализе важно знать фундаментальную взаимосвязь между множеством входных X и выходных Y переменных. Тогда уравнение модели имеет следующий вид:

$$\bar{Y} = F(\bar{X}),$$

где

$$\bar{Y} = \begin{bmatrix} \bar{Y}_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_n \end{bmatrix} \text{ и } \bar{X} = \begin{bmatrix} \bar{X}_1 \\ X_2 \\ \dots \\ X_n \end{bmatrix}.$$

Основная идея регрессионного анализа и методов планирования эксперимента предельно проста: разлагают левую часть функции отклика в ряд Тейлора в окрестностях незначительного изменения переменных X_1, \dots, X_n . При этом обычно ограничиваются квазилинейными функциями вида

$$Y = A_0 + \sum_{j=1}^N A_j X_j^n,$$

где $A_{0,j}$ - константы, определенные природой системы и внешним воздействием.

Исследования физической сущности уравнений показывают, что в непосредственной близости от состояния равновесия они линейны [137]. Для описания процессов изнашивания в экспериментальной области на базе теории размерности были составлены трибологические инварианты.

Как видно из приведенного обзора, коррозионно-механическое изнашивание описывается только в области экспериментальных данных.

Определение величины износа цилиндра газового компрессора вблизи ВМТ в зависимости от времени эксплуатации

В связи с многочисленными факторами, влияющими на скорость изнашивания стенки цилиндра поршневого компрессора, то расчет производится для конкретного компрессора, перекачивающего конкретную газовую смесь, параметры компонентов которых могут иметь вероятностные характеристики. Начальные параметры узла трения известны. Процесс изнашивания узла трения для упрощения представляется вместо континуального развития квазистатической расчетной моделью. Величина

накопленного износа деталей, входящих в узел трения разбивается на элементарные временные шаги. Интенсивность изнашивания внутри каждого шага считается постоянной, но начало каждого шага начинается с сравнения экспериментальной интенсивности изнашивания в данных условиях. И так до тех пор, пока временная сумма шагов не станет равной времени работы узла трения.

На рис. 6.8 показана блок-схема алгоритма расчета износа деталей узла трения.

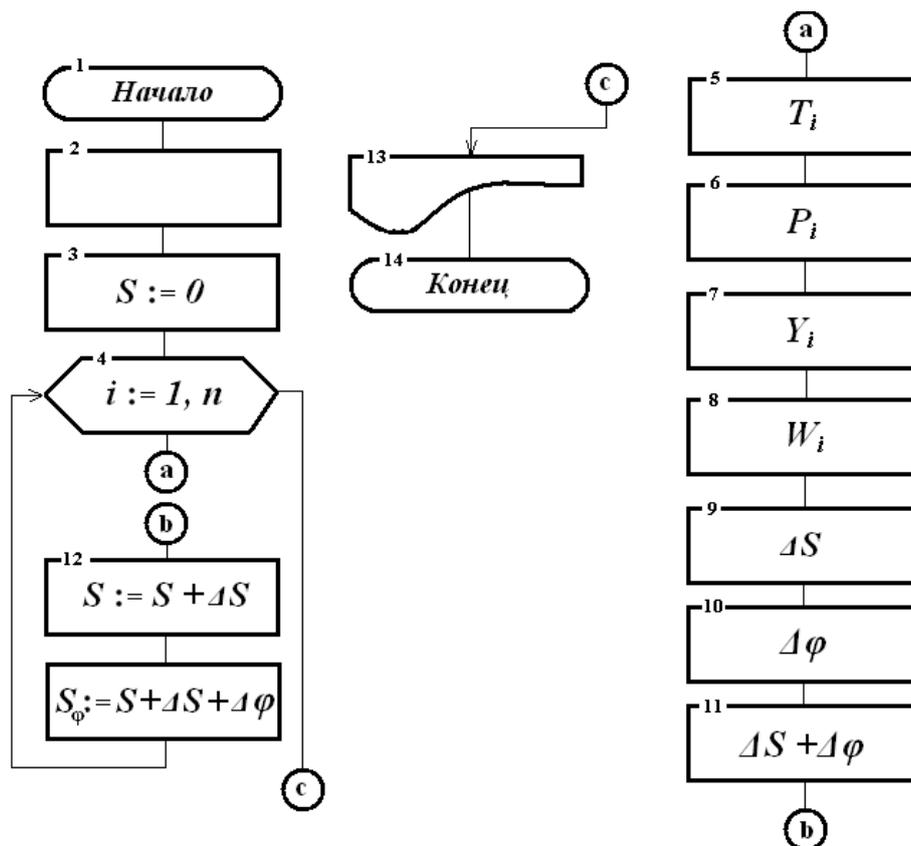


Рисунок 6.8 - Блок-схема алгоритма расчета износа деталей узла трения

Формируем блок данных:

1. геометрические параметры:
 - a. волнистость;
 - b. шероховатость;
 - c. субшероховатость;
 - d. радиус цилиндра;
 - e. ход поршня;
 - f. форма поршневого кольца;

2. кинематические параметры:
 - а. скорость;
 - б. ускорение;
3. силовые факторы:
 - а. удельная нагрузка;
 - б. давление сжатия газа внутри цилиндра поршневого компрессора;
4. температурные факторы:
 - а. температура сжатия газа – $T = f(S)$, S – ход поршня;
 - б. температура как функция содержания компонентов сжимаемого газа – $T = f(x_1, \dots, x_n)$;
5. механические свойства материалов сопряженных пар:
 - а. материал;
 - б. его обработка и структура;
 - с. твердость;
6. смазочный материал:
 - а. марка масла и его физико-химические свойства;
 - б. предварительная обработка масла;
 - с. присадки в масло;
7. газовая среда, сжимаемая в цилиндре компрессора:
 - а. плотность;
 - б. влажность;
 - с. коррозионность.

В основу расчета положена температура нагнетания T_{Π} политропного идеального компрессора (нашедший широкое применение в инженерных расчетах поршневых компрессоров) [120].

$$T_{\Pi} = T_{\text{вс}} \left(\frac{P_{\Pi}}{P_{\text{вс}}} \right)^{\frac{n-1}{n}},$$

где $T_{\text{вс}}$ – температура всасывания компрессора, К; n – показатель политропы сжимаемого газа; P_{Π} – давление нагнетания, Па; $P_{\text{вс}}$ – давление всасывания, Па.

Так как основной компонент перекачиваемого газа составляет метан CH_4 , то показатель политропы принимаем для метана – $n = 1,32$. Более точно можно рассчитать [289], учитывая точный состав сжимаемого газа.

Таблица 6.4

Свойства газов

Газ	Химическая формула	Молекулярная масса	Газовая постоянная, Дж/(кг*К)	Плотность (при 0 °С и $p = 0,1013$ МПа), кг/м ³
Аммиак	NH_3	17,03	488,3	0,7714
Ацетилен	C_2H_2	26,04	319,4	1,1709
Бутан	C_4H_{10}	58,12	143,1	2,703
Водород	H_2	2,02	4125,0	0,08987
Воздух	-	28,96	287,2	1,2928
Гелий	He	4,00	2077,4	0,1785
Кислород	O_2	32,00	259,9	1,42895
Метан	CH_4	16,03	518,9	0,7168
Окись углерода	CO	28,01	296,9	1,250
Двуокись углерода	CO_2	44,01	188,9	1,9768
Сернистый ангидрид	SO_2	64,06	129,8	2,9263
Сероводород	H_2S	34,08	244,1	1,5392
Хлор	Cl_2	70,91	117,3	3,220
Этилен	C_2H_4	28,05	296,5	1,2605
Газ	Критические параметры		Массовая теплоемкость (при 0 °С и $p = 0,1013$ МПа), кДж/кг*К	Показатель адиабаты κ (при 0 °С и $p = 0,1013$ МПа)
	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, МПа		
Азот	126,0	3,39	1,038	1,40
Аммиак	405,4	11,30	2,043	1,31
Ацетилен	308,5	6,24	1,610	1,25
Бутан	425,0	3,80	1,592	1,10
Водород	32,8	1,29	14,195	1,41
Воздух	132,5	3,77	1,005	1,40
Гелий	5,0	0,23	5,207	1,66
Кислород	154,6	5,08	0,915	1,40
Метан	190,5	4,64	2,165	1,32
Окись углерода	133,0	3,50	1,040	1,40
Двуокись углерода	304,0	7,38	0,815	1,31
Сернистый ангидрид	430,5	7,88	0,607	1,27
Сероводород	373,4	9,00	0,992	1,33
Хлор	417,0	7,71	4,723	1,36
Этилен	282,9	5,10	1,459	1,26

$$\varepsilon^* = \frac{P_n}{P_{вс}^*} = n^{\frac{n}{n-1}},$$

где ε^* - относительное повышение давления, соответствующее максимальной мощности, потребляемой компрессором.

Механизм функционирования граничной плёнки представляется в следующем виде. Под нагрузкой происходит упругая и пластическая деформации на площадках контакта, под которыми здесь следует понимать площадки наиболее близкого прилегания поверхностей, покрытых граничной плёнкой смазочного материала, вплоть до мономолекулярного слоя. На площадках контакта может произойти взаимное внедрение поверхностей без нарушения целостности смазочной плёнки. Сопротивление движению при скольжении складывается из сопротивления сдвигу граничного слоя и сопротивления «пропахиванию» поверхностей внедрившимися объёмами. Кроме того, на площадках контакта, подвергнувшись наиболее значительной пластической деформации, и в местах с высокими местными температурами может произойти разрушение смазочной плёнки с наступлением адгезии обнажившихся поверхностей и даже схватывание металлов на микроучастках, что вызывает дополнительное сопротивление движению. Благодаря подвижности молекул смазочного материала на поверхности контакта, адсорбция протекает с большой скоростью, что придает смазочной плёнке свойство «самозалечиваться» при местных ее повреждениях. Это свойство играет большую роль в предупреждении лавинного процесса схватывания. Для упругого контакта смазанных и достаточно гладких металлических поверхностей (8-й класс и выше) расчётная формула для оценки износа имеет вид [139]:

$$I_h = \frac{C_1}{\chi(1-\mu^2)^{t-\beta-1}} \left(\frac{P_a}{E} \right)^{1+\beta t} \left(\frac{K \cdot f}{C_2 \cdot \varepsilon_0} \right)^t, \quad (6.26)$$

$$\text{где } C_1 = 0,12 \frac{16^{\frac{2t}{5}}}{2,6^{\frac{t-5}{4}}}; \beta = \frac{1}{2\nu+1}; K = 1,5 \sqrt{4(1-\mu-\mu^2) + \frac{(1-2\mu^2)}{f^2}}; C_2 = 0,5 \left(\frac{3\pi}{2K_2} \right)^{\frac{2\nu}{2\nu+1}} \Delta^{\frac{2\nu+1}{\nu}};$$

$$K_2 = \frac{\Gamma(\nu+1)\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\nu+\frac{3}{2}\right)}.$$

Из анализа выражения следует, что в условиях упругого контакта интенсивность износа зависит от геометрических характеристик (b, ν, h_{\max}, R) , механических свойств (σ_0, E, μ) , коэффициента трения f , усталостной характеристики t и давлений – номинального p_a и контурного p_c . Формула принимает следующий вид, пригодный для инженерного расчёта на износ:

$$I_h = K_2 \cdot \alpha \cdot K_{t_y} \cdot p_c^{1+\frac{t_y}{2\nu+1}} \cdot E^{\frac{2\nu t_y}{2\nu+1}-1} \cdot \Delta^{\frac{\nu t_y}{2\nu+1}} \cdot \left(\frac{k \cdot f}{\sigma_0} \right)^{t_y} \quad (6.27)$$

где $K_2 = 0,5 t_y^{-1-\frac{1}{2\nu}} 2^{\frac{1}{2\nu}} K_1$; K_1 – множитель, определяемый геометрической конфигурацией и расположением по высоте единичных микронеровностей на поверхности твёрдых тел; обычно $K_1 \approx 0,2$; α – коэффициент перекрытия; t_y – параметр кривой фрикционной усталости; σ_0 – разрушающее напряжение при однократном растяжении; k – коэффициент, характеризующий напряжённое состояние на контакте; E – модуль упругости; Δ – комплексная характеристика шероховатости; ν – параметр опорной кривой; f – коэффициент трения.

Возьмем отношение интенсивности изнашивания в начале и в конце элементарного шага изнашивания согласно уравнению (6.26):

$$\frac{I_{h_1}}{I_{h_0}} = \frac{\frac{c_1}{\chi(1-\mu^2)^{t-\beta-1}} \left(\frac{P_a}{E} \right)^{1+\beta t} \left(\frac{k \cdot f}{c_2 \cdot \varepsilon_0} \right)^t}{\frac{c_{1_0}}{\chi(1-\mu^2)^{t-\beta-1}} \left(\frac{P_{a_0}}{E_0} \right)^{1+\beta t} \left(\frac{k_0 \cdot f}{c_2 \cdot \varepsilon_0} \right)^t},$$

где I_{h_0}, I_{h_1} – интенсивность изнашивания в начале и конце элементарного шага изнашивания.

Так как после сокращения, учитывая, что большинство параметров на элементарном шаге не меняется, то получим:

$$\frac{I_{h_1}}{I_{h_0}} = \left(\frac{P_a}{P_{a_0}} \right)^{1+\beta t} .$$

Тогда

$$I_{h_1} = I_{h_0} \left(\frac{P_a}{P_{a_0}} \right)^{1+\beta t} , \quad (6.27)$$

где P_{a_0} и P_a - удельная нагрузка в начале и конце элементарного шага изнашивания.

Так как $\frac{I_{h_1}}{I_{h_0}} = \frac{W_1}{W_0}$, то формулу (6.27) можно переписать

$$W_{h_1} = W_{h_0} \left(\frac{P_a}{P_{a_0}} \right)^{1+\beta t} . \quad (6.28)$$

При нормальной работе установки концентрации сероводорода меняется в газовом потоке медленно, поэтому область для определения вероятности концентрации сероводорода (H_2S) принимаем в виде круга.

Вычислим вероятность того, что случайная величина попадает в круг.

Рассмотрим случай, когда в формуле $\frac{x^2}{E^2_x} + \frac{y^2}{E^2_y} = k^2$ $E_x=E_y=E$.

Тогда для круга попадания уравнение принимает вид $x^2 + y^2 = k^2 E^2 = (kE)^2$ с радиусом $R=kE \Rightarrow$ вероятность попадания двумерной случайной величины в круг радиуса R [140]:

$P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_R] = \iint_{D_R} \frac{\rho^2}{\pi E^2} e^{-\rho^2 \left[\frac{x^2}{E^2} + \frac{y^2}{E^2} \right]} dx dy = \iint_{D_R} \frac{\rho^2}{\pi E^2} e^{-\frac{\rho^2}{E^2} (x^2+y^2)} dx dy$, где D_R - область ограничена кругом.

Сделаем замену переменных, полагая $x=Eu$, $y=Ev$, тогда $dx = E du$, $dy = E dv$

$$P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_R] = \frac{1}{\pi} \iint \rho^2 e^{-\rho^2 (u^2+v^2)} du dv$$

Перейдя к полярным координатам $u=r \cos \varphi$, $v=r \sin \varphi$ имеем

$$P[(\bar{x}; \bar{y}) < D_R] = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^R \rho^2 e^{-\rho^2 r^2} r dr d\varphi = \frac{\rho^2}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R r e^{-\rho^2 r^2} dr =$$

$$= -\frac{2\pi\rho^2}{\pi} * \frac{1}{2\rho^2} \int e^{-\rho^2 r^2} d(-\rho^2 r^2) = \int_0^R -e^{-\rho^2 r^2} dr = -(e^{-\rho^2 (\frac{R}{E})^2} - 1) = 1 - e^{-\rho^2 \frac{R^2}{E^2}}$$

$$\text{Итак, } P[(\bar{x}; \bar{y}) < D_R] = 1 - e^{-\rho^2 \frac{R^2}{E^2}}$$

При технологических сбоях, пульсации струи газа или нестационарных процессах работы установки изменение концентрации сероводорода (H₂S) за малый промежуток времени Δt более значительно, чем при нормальной работе, поэтому область определения вероятностного значения концентрации сероводорода (H₂S) более адекватно для площади в виде эллипса. Соотношение между осями эллипса тем больше, чем больше амплитуда колебательного процесса в данный момент времени.

Вычислим вероятность того, что случайная величина $(\bar{x}; \bar{y})$ попадет в эллипс рассеивания.

$\frac{x^2}{E_x^2} + \frac{y^2}{E_y^2} = k^2 = \text{const}$, если плотность распределения дается формулой [141]:

$$f(x;y) = \frac{\rho^2}{\pi E_x E_y} e^{-\rho^2 (\frac{x^2}{E_x^2} + \frac{y^2}{E_y^2})}, \text{ тогда } P[(\bar{x}; \bar{y}) < D_3] = \iint_{D_3} \frac{\rho^2}{\pi E_x E_y} e^{-\rho^2 (\frac{x^2}{E_x^2} + \frac{y^2}{E_y^2})} dx dy, \text{ где } D_3 -$$

область ограничена эллипсом. Сделаем замену переменных, полагая $x = E_x u$, $y = E_y v$, $dx = E_x du$, $dy = E_y dv$

При этом преобразовании эллипс D_3 перейдет в круг.

Т.к. $u = \frac{x}{E_x}$ и $v = \frac{y}{E_y} \Rightarrow u^2 + v^2 = k^2$ Поскольку $1 = E_x E_y$ имеем:

$$P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_3] = \frac{1}{\pi} \iint \rho^2 e^{-\rho^2 (u^2 + v^2)} du dv$$

Перейдя к полярным координатам в последнем интеграле получим:

$$u = z \cos \varphi, v = z \sin \varphi$$

$$P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_3] = \frac{1}{\pi} \iint \rho^2 e^{-\rho^2 (u^2 + v^2)} du dv =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^k \rho^2 e^{-\rho^2 r^2} r dr d\varphi = \frac{\rho^2}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^k e^{-\rho^2 r^2} r dr = \frac{\rho^2}{\pi} \frac{2\pi}{-2\rho^2} \int_0^k e^{-\rho^2 r^2} d(-\rho^2 r^2) =$$

$$= -(e^{-\rho^2 k^2} - 1) = 1 - e^{-\rho^2 k^2}$$

$$\text{Итак, } P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_3] = 1 - e^{-\rho^2 k^2}$$

$$k = 1 \quad P[(\bar{x}; \bar{y}) \in D_3] = 1 - e^{-\rho^2} = 0,203$$

$$k = 4 \quad P[(\bar{x}; \bar{y}) < D_3] = 1 - e^{-16\rho^2} = 0,974$$

Проводя исследования на установке трения УТ-1 [132], получаем данные по зависимости скорости изнашивания при давлении, равном 1 МПа, от таких факторов, как рост температуры и количество влаги. Данные экспериментов сведены в таблицу 6.5.

Таблица 6.5

Температура, °С	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.00347	0.00635	0.00877	0.012	0.015	0.019
40	0.00527	0.00929	0.012	0.015	0.019	0.023
60	0.00598	0.01	0.013	0.017	0.02	0.024
80	0.00563	0.00987	0.013	0.016	0.019	0.023
100	0.00419	0.00753	0.01	0.013	0.016	0.02
120	0.00167	0.00342	0.00539	0.00791	0.011	0.015

Обработывая полученные данные с помощью программы Statistica 6.0, получаем эмпирическое уравнение вида:

$$v(t, \varphi) = 149,9299 - 0,1376 * x - 0,7003 * y + 0,001 * x * x + 0,0003 * x * y + 0,0066 * y * y$$

Геометрическая аппроксимация данного уравнения приводит к виду, показанному на рис. 6.9.

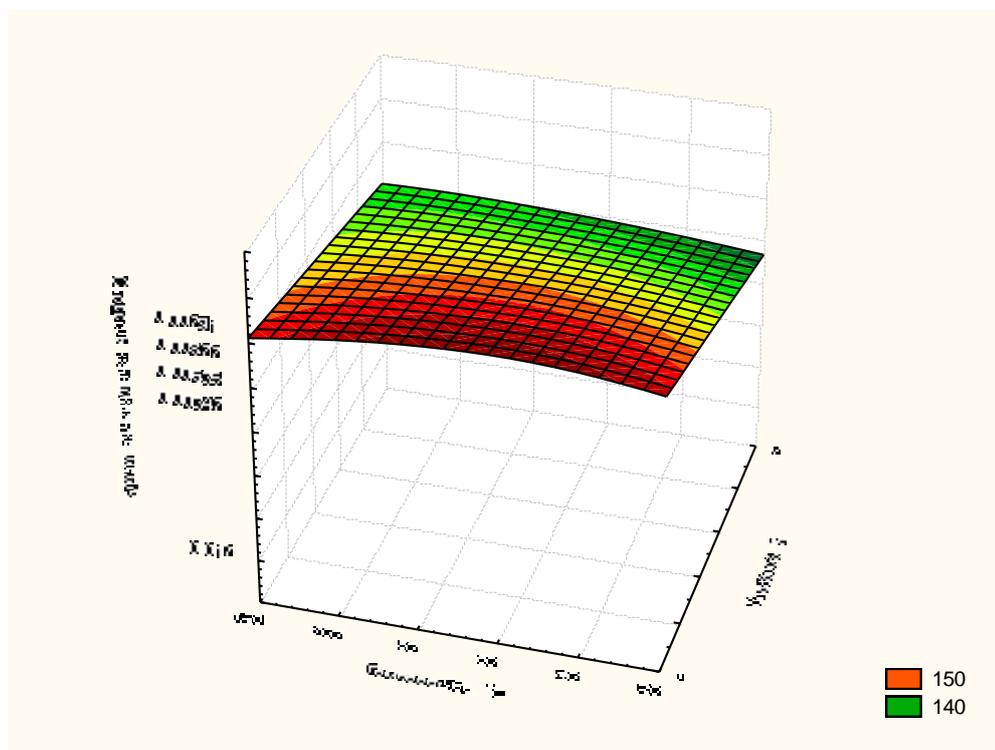


Рис. 6.9

Интенсивность коррозионно-механического изнашивания с учетом [197, 200]:

Интенсивность коррозионно-механического изнашивания принимает вид:

$$I_h = \hat{O}_{\dot{i} \dot{i}}^x \cdot \hat{O}_{\dot{C}\dot{A}\dot{U}}^y \cdot \hat{O}_{\dot{O}\dot{E}\dot{E}}^z \cdot \hat{O}_{\dot{E}\dot{I} \dot{D}}^\phi,$$

где $\Phi_{\text{мм}}$ – молекулярно-механический критерий; $\Phi_{\text{защ}}$ – свойство граничной смазки адсорбционной природы; $\Phi_{\text{ткк}}$ – температурный критерий; $\Phi_{\text{кор}}$ – коррозионный критерий; x, y, z, ϕ – показатели степеней при критериях.

Формируя комплексы:

$$\pi_{h_{1,2}} = \frac{h_{1,2} V_{ck}^2 K_{1,2}}{P_{II}^2} \text{ - толщина покрытия}$$

$$\pi_B = \frac{B}{V_{ck}^{-2} Q_{1,2}^{1/2}} \text{ - влажность}$$

$$\pi_D = \frac{D}{V_{ck}^{-2} Q_{1,2}^{1/2}} \text{ - количество } H_2S \text{ в газе}$$

$$\pi_{A_{1,2}} = \frac{A_{1,2}}{P_{II}^4 V_{ck}^{-4} K_{1,2}^{-2}} \text{ - номинальная площадь трения;}$$

получаем коррозионный критерий подобия:

$$\Phi_{кор} = \frac{\pi_B^{0,5} \cdot \pi_D^{0,5} \cdot \pi_{A_{1,2}}^{0,5}}{\pi_{h_{1,2}}}.$$

$$\Phi_{кор} = \frac{D^{0,5} \cdot B^{0,5} \cdot A_1^{0,5} \cdot A_2^{0,5} \cdot V_{ck}^2}{Q \cdot h_1 \cdot h_2}$$

Молекулярно-механический критерий выводим путем преобразования и произведения следующих комплексов:

$$\pi_{\rho_{1,2}} = \frac{\rho_{1,2} V_{ck}^2}{K_{1,2}} \text{ - плотность}$$

$$\pi_{E_{1,2}} = \frac{E_{1,2}}{V_{ck}^2 K_{1,2}} \text{ - модуль упругости}$$

$$\pi_{H_{1,2}} = \frac{H_{1,2}}{V_{ck}^2 K_{1,2}} \text{ - твердость}$$

$$\pi_{R_{1,2}} = \frac{R_{1,2} V_{ck}^2 K_{1,2}}{P_{II}^2} \text{ - высота микронеровностей}$$

$$\pi_{\tau_{1,2}} = \frac{\tau_{1,2}}{V_{ck}^2 K_{1,2}} - \text{сопротивление сдвигу пленки}$$

$$\pi_{R_{np}} = \frac{R_{np} V_{ck} K_{1,2}^{1/2}}{P_{II}} - \text{приведенный радиус кривизны.}$$

$$\Phi_{MM} = \frac{E_1 \cdot E_2 \cdot P_{II} \cdot K_1^{2,2} \cdot K_2^{2,2} \cdot R_{np} \cdot V_{ck}^{0,4}}{H_1 \cdot H_2 \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \tau_1^{1,7} \cdot \tau_2^{1,7}}, \quad \text{где } \tau_{1,2} = \tau_{\min}.$$

Критерий, характеризующий свойства граничной смазки адсорбционной природы, а также химическую модификацию и образование защитных поверхностных соединений, в результате трения и действия присадок к смазочным материалам:

$$\Phi_{защ.} = \frac{R \cdot T}{Q} \cdot \frac{RT}{E_x} = \frac{R^2 \cdot T^2}{QE_x}, \quad \sqrt{\Phi_{защ.}} = \frac{R \cdot T}{\sqrt{Q \cdot E_x}} \Rightarrow \Phi_{защ.} = \frac{R \cdot T}{\sqrt{Q \cdot E_x}}$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура поверхности в месте износа; Q - теплота адсорбции для граничных смазочных слоев; E_x - энергия активации распада межатомных связей химически модифицированных слоев.

Преобразуя комплексы

$$\pi_{\frac{\partial \theta}{\partial n}} = \frac{\left(\frac{\partial \theta}{\partial n}\right)_{1,2}}{P_{II}^{-2} V_{ck}^2 \theta_{1,2} K_{1,2}} - \text{градиент температуры}$$

$$\pi_{\lambda_{1,2}} = \frac{\lambda_{1,2} \theta_{1,2}}{P_{II}^2 V_{ck}^2} - \text{коэффициент теплопроводности}$$

$$\pi_{C_{1,2}} = \frac{C_{1,2} \theta_{1,2}}{V_{ck}^4} - \text{удельная теплоемкость}$$

$$\pi_{\alpha_{1,2}} = \frac{\alpha_{1,2} \theta_{1,2}}{V_{ck}^4 K_{1,2}} - \text{коэффициент теплоотдачи}$$

$$\pi_{S_{1,2}} = \frac{S_{1,2} P_{II}^2}{V_{ck}^2 K_{1,2}} - \text{коэффициент формы}$$

получаем выражение для теплофизического контактного критерия:

$$\Phi_{ТКК} = \frac{grad\theta_1 \cdot grad\theta_2 \cdot c_1^2 \cdot c_2^2 \cdot P_{II}^2 \cdot K_1 \cdot K_2}{V_{ck}^2 \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_2}$$

Моделируя процессы изнашивания на установке УТ-1 в условиях коррозионной среды, где главной коррозионной составляющей является H_2S , применительно к изнашиванию цилиндровой втулки поршневого компрессора КМ-2, перекачивающего природный газ, получаем значения входящих переменных (табл. 6.6).

Используя математический пакет MathCad 14, находим величины степеней x , y , z и φ путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} \Phi_{MM_1}^x \cdot \Phi_{защ_1}^y \cdot \Phi_{ткк_1}^z \cdot \Phi_{кор_1}^\varphi = 0,5 \cdot 10^{-10} \\ \Phi_{MM_2}^x \cdot \Phi_{защ_2}^y \cdot \Phi_{ткк_2}^z \cdot \Phi_{кор_2}^\varphi = 0,3 \cdot 10^{-9} \\ \Phi_{MM_3}^x \cdot \Phi_{защ_3}^y \cdot \Phi_{ткк_3}^z \cdot \Phi_{кор_3}^\varphi = 0,5 \cdot 10^{-9} \\ \Phi_{MM_4}^x \cdot \Phi_{защ_4}^y \cdot \Phi_{ткк_4}^z \cdot \Phi_{кор_4}^\varphi = 1,2 \cdot 10^{-11} \end{cases}$$

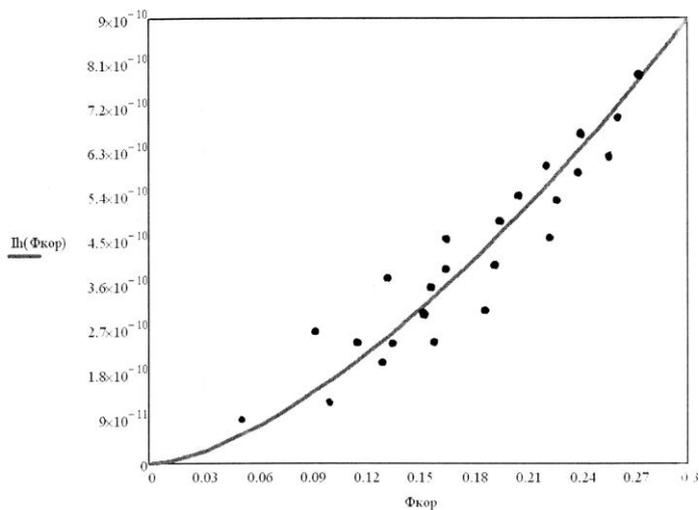
Таким образом, получаем искомые значения: $x = 1,377$, $y = 1,309$, $z = 1,169$, $\varphi = 1,544$.

Критериальное уравнение интенсивности коррозионно-механического изнашивания принимает вид:

$$I_h = \Phi_{MM}^{1,377} \cdot \Phi_{защ.}^{1,309} \cdot \Phi_{ТКК}^{1,169} \cdot \Phi_{КОР}^{1,544}$$

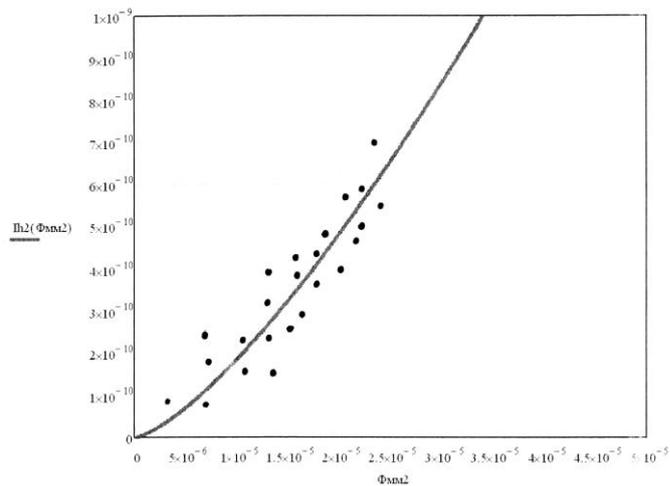
Таблица 6.6

Величина переменных															Величина критериев	
R_{np}	V_{ck}	E_1	E_2	ρ_1	ρ_2	P_{II}	τ_1	τ_2	K_1	K_2	R_1	R_2	H_1	H_2		
0,257	0,02	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	7800	7800	$2 \cdot 10^4$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^8$	$19 \cdot 10^8$	$\Phi_{MM} = 2,58 \cdot 10^{-6}$	
0,257	0,04	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	7800	7800	$4 \cdot 10^4$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^8$	$19 \cdot 10^8$	$\Phi_{MM} = 6,8 \cdot 10^{-6}$	
0,257	0,02	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	7800	7800	$8 \cdot 10^4$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^8$	$19 \cdot 10^8$	$\Phi_{MM} = 1,03 \cdot 10^{-5}$	
0,257	0,04	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	7800	7800	$12 \cdot 10^4$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^8$	$19 \cdot 10^8$	$\Phi_{MM} = 2,04 \cdot 10^{-5}$	
Q	T	R	E_x													
10800	378	8,314	15800												$\Phi_{заш.} = 0,241$	
10800	371	8,314	15800												$\Phi_{заш.} = 0,236$	
10800	383	8,314	15800												$\Phi_{заш.} = 0,244$	
10800	368	8,314	15800												$\Phi_{заш.} = 0,234$	
α_1	V_{ck}	α_2	λ_1	λ_2	grad Θ_1	grad Θ_2	K_1	K_2	c_1	c_2	P_{II}	S_1	S_2	Θ_1	Θ_2	
8,2	0,02	8,2	50	50	200	500	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	540	481	$2 \cdot 10^4$	37	15	378	383	$\Phi_{TKK} = 0,26$
8,2	0,04	8,2	50	50	200	500	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	540	481	$4 \cdot 10^4$	37	15	371	376	$\Phi_{TKK} = 0,28$
8,2	0,02	8,2	50	50	200	500	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	540	481	$8 \cdot 10^4$	37	15	383	388	$\Phi_{TKK} = 0,41$
8,2	0,04	8,2	50	50	200	500	$20,1 \cdot 10^{-9}$	$25,4 \cdot 10^{-9}$	540	481	$12 \cdot 10^4$	37	15	368	373	$\Phi_{TKK} = 0,43$
Q	V_{ck}	h_1	h_2	B	D	A_1	A_2									
10800	0,02	10^{-5}	10^{-5}	0,072	1,36	0,0008	0,000116								$\Phi_{KOP} = 3,5 \cdot 10^{-2}$	
10800	0,04	10^{-5}	10^{-5}	0,108	2,72	0,0008	0,000116								$\Phi_{KOP} = 0,245$	
10800	0,02	10^{-5}	10^{-5}	0,144	4,08	0,0008	0,000116								$\Phi_{KOP} = 8,6 \cdot 10^{-2}$	
10800	0,04	10^{-5}	10^{-5}	0,18	0,112	0,0008	0,000116								$\Phi_{KOP} = 6,4 \cdot 10^{-2}$	



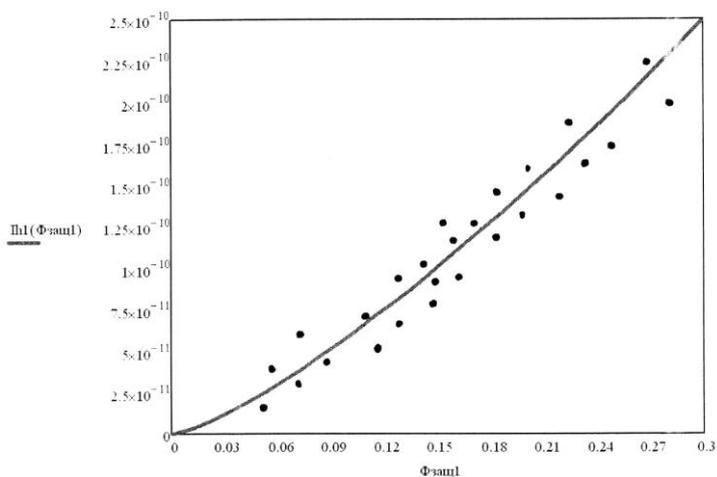
Ср. кв. отклонение $\sigma = 4 \cdot 10^{-11}$;
коэфф. вариации $V = 3,5$

а



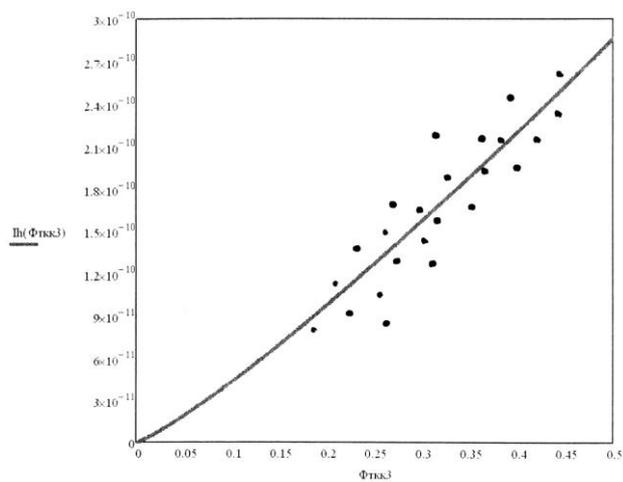
Ср. кв. отклонение $\sigma = 3 \cdot 10^{-11}$;
коэфф. вариации $V = 1,1$

б



Ср. кв. отклонение $\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$;
коэфф. вариации $V = 2,7$

в



Ср. кв. отклонение $\sigma = 6 \cdot 10^{-11}$;
коэфф. вариации $V = 2,3$

г

Рисунок 6.10 - Зависимость интенсивности изнашивания от критериев подобия:
а – коррозионного; б – молекулярно-механического; в – критерия, характеризующего свойства
границной смазки адсорбционной природы; г – температурно-контактного

6.6. Выводы

1. Учитывая большое количество и разнообразие действующих факторов на изнашивание узла трения, например, цилиндра компрессора, в общем случае его можно смоделировать в виде «черного ящика». При этом на малом шаге в области конкретной точки процесс изнашивания можно считать линейным;
2. При расчете интенсивности изнашивания узла трения можно прогнозировать этот процесс при наличии предварительного моделирования и испытания на созданных автором машинах трения;
3. Если совокупность компонентов перекачиваемого газа является функцией вероятности, то интенсивность изнашивания узла трения тоже является функцией вероятности от агрессивности компонентов и влажности;
4. При функции, которая резко меняет свое значение, как по величине, так и по знаку, то область определения рационально брать в виде эллипса, большая полуось, которой направлена параллельно оси изменения концентрации (H_2S). Если вероятность попадания выше, то аппроксимация функции более точная.

Глава 7. Технологическая цепочка по предотвращению аварийных ситуаций при эксплуатации компрессорного оборудования

После очистки природного газа в ректификационных колоннах растворами алканоламинов от агрессивных составляющих (например, сероводорода) газ подается в сепаратор жидкости, где жидкие составляющие уходят в дренаж, а газ на всасывании в компрессор, повышающий его давление. Однако при образовании в удаляемой жидкости пены, часть ее через отбойную решетку сепаратора уносится газовым потоком на всасывании в компрессор. При технологических неполадках этот процесс еще более усиливается. Так как перекачиваемый газ является многокомпонентным продуктом с различной температурой конденсации составных фракций, где высокомолекулярные соединения имеют температуру конденсации около 30°C , то в приемной всасывающей трубе компрессора конденсируется углеводородная жидкость. При ее скоплении и попадании в компрессор возникает влажный ход компрессора – гидравлический удар. Гидравлический удар приводит к разрушению штока компрессора, поломке всасывающих и нагнетательных клапанов и выходу компрессора из рабочего состояния – аварии. Для нормальной работы технологической схемы очистки и повышения давления перекачиваемого газа необходимо ввести технологическую цепочку по предотвращению аварийных ситуаций при эксплуатации компрессорного оборудования.

На рис. 7.1 показан ультразвуковой генератор, установленный в сепараторе В06. Его назначение – разрушать образующуюся пену и не допускать ее попадания во всасывающую трубу компрессора.

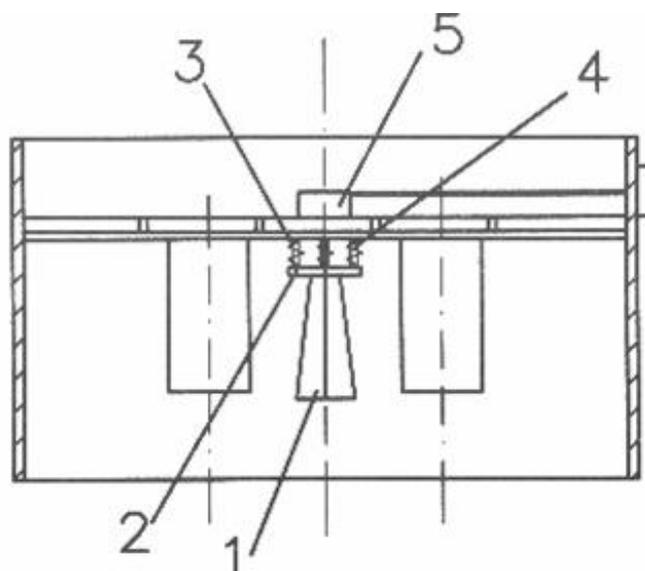


Рисунок 7.1 - Схема установки ультразвукового генератора в сепараторе В06:
1 – ультразвуковой генератор; 2 – упругое основание; 3 – металлические пружины; 4 – шпильки; 5 – устройство подвода электропитания

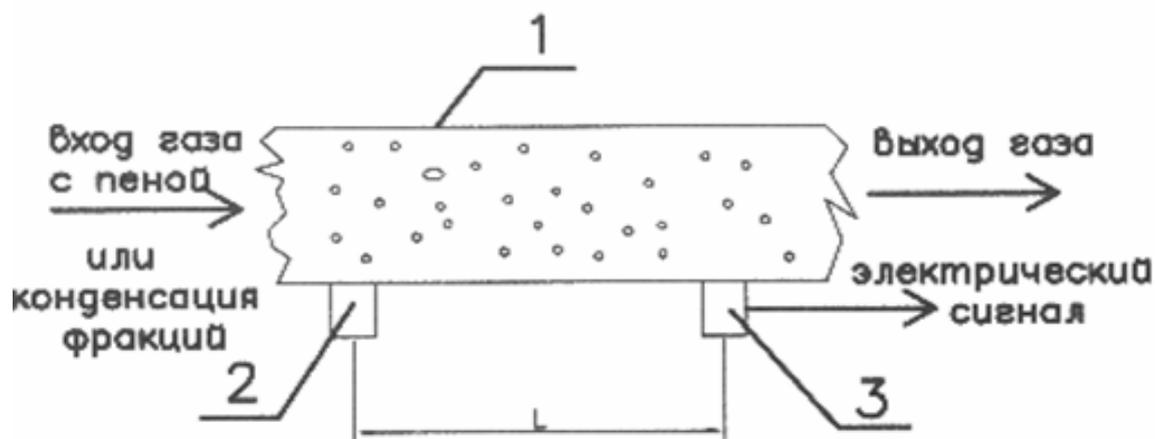


Рисунок 7.2 - Схема устройства для предотвращения влажного хода компрессора:
1 – всасывающая труба; 2 – ультразвуковой генератор; 3 – датчик ультрафиолетового излучения; L – расстояние между 2 и 3

На рис. 7.2 показана схема устройства для предотвращения влажного хода компрессора [97]. При конденсации пара во всасывающей трубе 1 и работе ультразвукового генератора 2 частицы конденсирующейся жидкости под действием ультразвукового поля приводятся в состояние возбуждения и возникает эффект сонолюминесценции, т.е. свечение частиц жидкости в

ультрафиолетовом диапазоне. Датчик ультрафиолетового излучения 3 при интенсивности свечения выше порога его чувствительности дает электрический сигнал на отключение электродвигателя компрессора, предотвращая тем самым аварийную ситуацию.

На рис. 7.3 показана технологическая схема очистки газа с установленными устройствами безопасности. Предложенная схема гарантирует безопасную работу компрессора даже при технологических сбоях в системе очистки природного газа от агрессивных составляющих алканоламинами (например, диэтаноламин – ДЭА и моноэтаноламин - МЭА) и низкой температуры на всасывающей трубе компрессора.

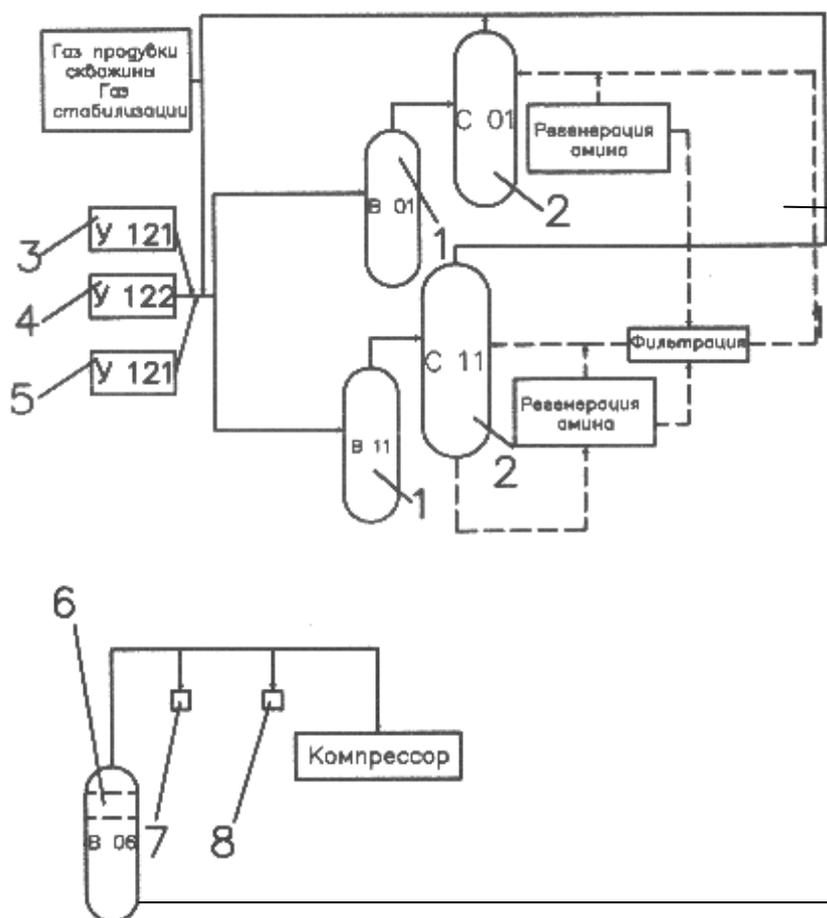


Рисунок 7.3 - Технологическая схема очистки газа с установленными устройствами безопасности:

1 – B01, B06, B11 – сепараторы; 2 – C01, C11 – абсорберы; 3 – У 121 – установка стабилизации конденсата; 4 – У 122 – установка обработки заводской технологической воды; 5 – У 172 – установка очистки исходного газа раствором ДЭА; 6,7 – ультразвуковые генераторы; 8 – датчик ультрафиолетового излучения

Данная схема обладает следующими преимуществами:

1. Впервые в мировой практике полностью исключено попадание частиц жидкости в компрессор, перекачивающий природный газ;
2. Оборудование, применяемое для разрабатываемых устройств, выпускается отечественной промышленностью, поэтому применение его экономически рентабельно;
3. Повышена надежность и долговечность компрессорного оборудования, так как устраняется попадание малых количеств алканоламинов в смазочное масло и уменьшается изнашивание цилиндропоршневой группы компрессора;
4. Устраняется опасность возникновения аварий компрессора и повышена безопасность обслуживающего персонала;
5. Возможность диагностики правильной эксплуатации технологического оборудования по очистке газа от агрессивных примесей.

Проанализировав различные схемы поршневых газовых компрессоров, выпускающихся в настоящее время в мире, а также компрессоров, находящихся в эксплуатации на заводах, перекачивающих природный газ в России, была предложена новая схема поршневого газового бесшатунного компрессора с малым количеством движущихся частей и хорошим динамическим уравновешиванием рабочего процесса [194].

На рис. 7.4-7.11 изображено предлагаемое устройство. Оно содержит: корпус 1, поршень с кольцами 2, впускной и выпускной клапаны 3, направляющие поршня 4, колесо 5, выполненное в виде двух цилиндров аксиального типа, где 5.1 – малый цилиндр, приводимый в движение от привода, и 5.2 – больший цилиндр, приводимый в движение от малого цилиндра, внешняя часть которого выполнена в виде трапециидального обода. Направляющие поршня состоят из двух деталей 4.1 и 4.2, соединение этих деталей производится с помощью болтового соединения, при этом эти детали образуют направляющий паз 7.1 (см рис. 7.9). Деталь 4.1 имеет головку 8, которая входит в контакт пазом 7.2, выполненным в поршне 2.

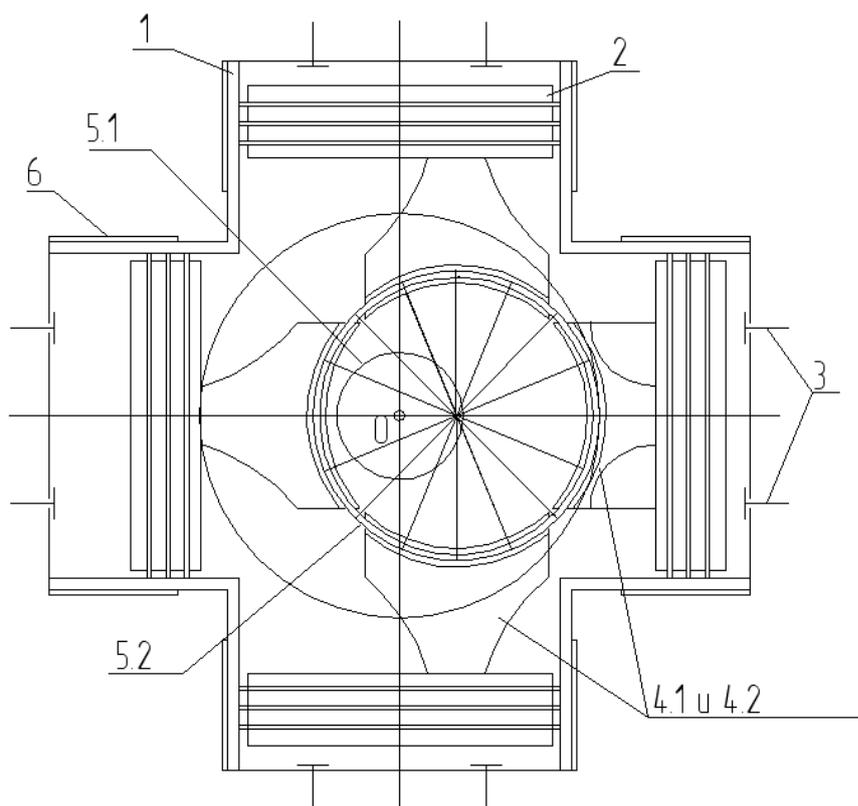


Рисунок 7.4 - Схема бесшатунного компрессора:

1 - корпус компрессора, 2 - поршень с кольцами, 3 - впускной и выпускной клапаны,
 4.1 и 4.2 – направляющие поршня, 5.1 – малый цилиндр, 5.2 – больший цилиндр,
 6 - постоянные магниты

Устройство работает следующим образом.

Привод приводит колесо 5 в движение вокруг центральной оси O. Малый цилиндр 5.1 приводится в движение от привода, больший цилиндр 5.2 (большого диаметра) колеса 5 вращается вокруг оси O и своей внешней частью в виде трапециидального обода входит в контакт с направляющими, которые состоят из двух деталей 4.1 и 4.2, заставляя направляющие поршня совершать поступательное движение. Головкой 8 направляющие 4 контактируют с поршнем 2, имеющим в теле направляющий паз 7.2, заставляя поршень 2 совершать возвратно-поступательное движение.

Варианты исполнения привода:

1. Привод находится в самом механизме компрессора – в этом случае применяется смазка на магнитной основе, для этого необходимо с внешней стороны втулки закрепить постоянные магниты в виде параллелепипедов, что позволит уменьшить расход смазочного материала

2. Привод находится вне компрессора, т.е. компрессор получает вращение от вала в этом случае применяется обычная подача масла в картерном исполнении.

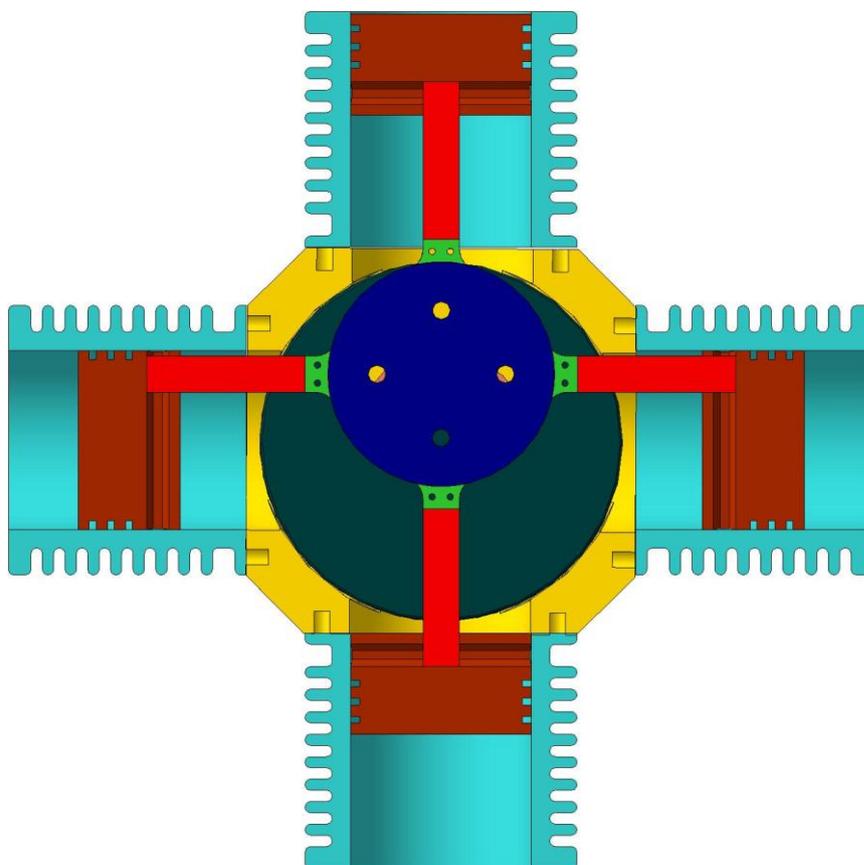


Рисунок 7.5 - Вертикальный разрез компрессора

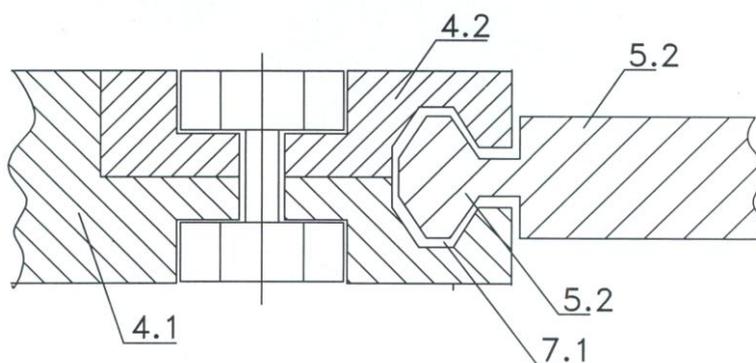


Рисунок 7.6

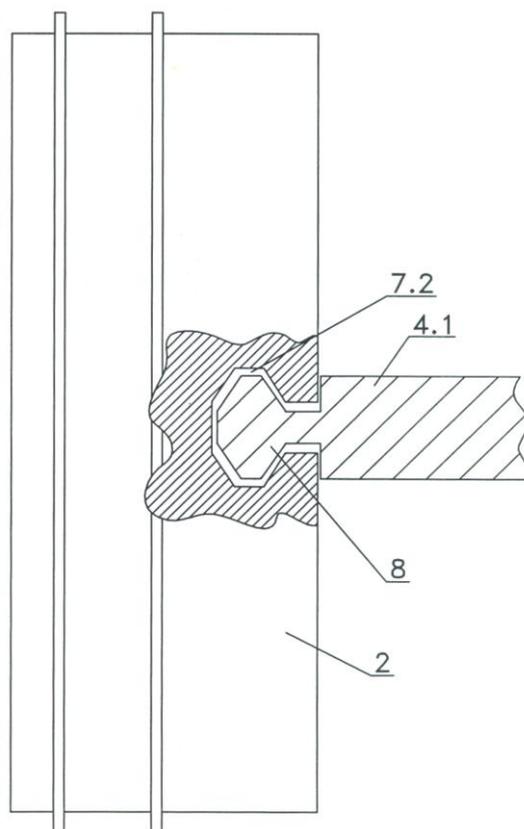


Рисунок 7.7

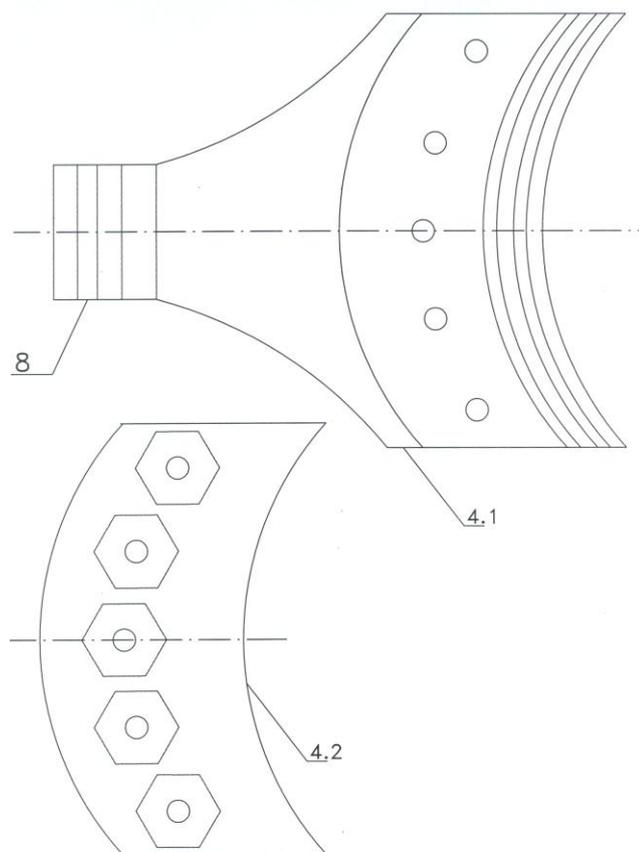


Рисунок 7.8

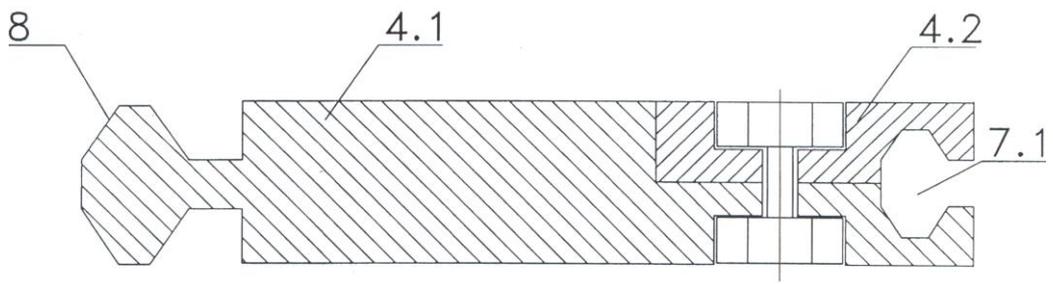


Рисунок 7.9

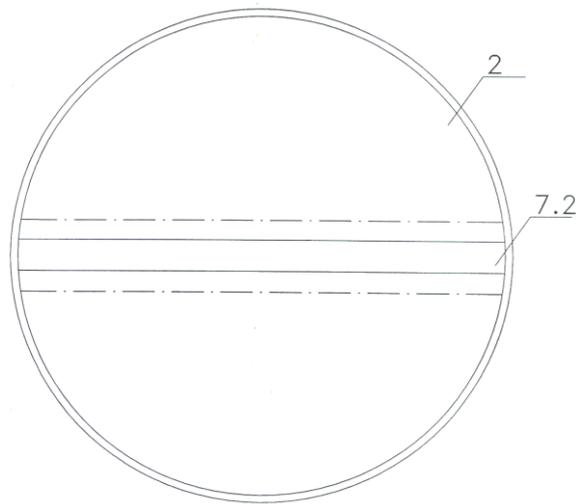


Рисунок 7.10

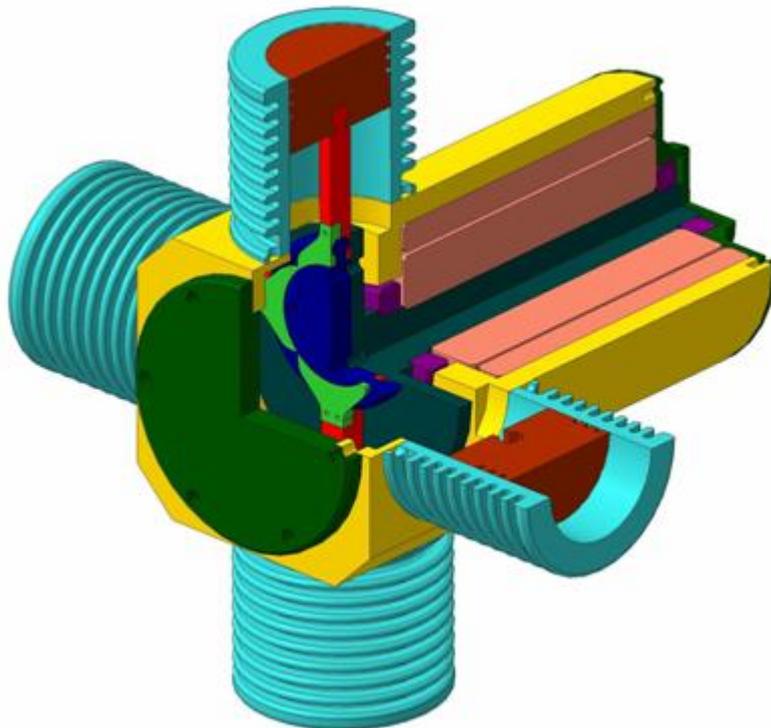


Рисунок 7.11- Объемная модель компрессора

Данное устройство обладает следующими преимуществами:

1. Обладает небольшой массой, малыми габаритами и имеет малое количество подвижных частей за счет применения бесшатунного механизма с круговыми звеньями, что дало возможность повысить мощность компрессора на единицу массы и уменьшить габариты компрессора.
2. Вся конструкция механизма и его движения происходит в одной плоскости, а электродвигатель может располагаться внутри ведущего колеса.
3. В конструкции отсутствуют шатуны, механизм привода компрессора состоит из ведущего колеса, выполненного в виде двух цилиндров аксиального типа, больший из которых имеет обод трапециидальной формы.
4. Данная конструкция снабжена устройством для предотвращения влажного хода компрессора.
5. С целью уменьшения сил трения и изнашивания для смазки компрессора используется магнитная противоизносная присадка на наносонове нового поколения, состоящая из мицелл оксида железа и молекул олеиновой кислоты.

Основные результаты и выводы

В результате проведенных исследований решена крупная научно-техническая проблема, имеющая важное научное и народно-хозяйственное значение – повышение износостойкости трибосопряжений компрессорного оборудования, работающих в сероводород содержащих смазочных материалах.

1. Разработаны и изготовлены (патент РФ № 2239171, патент РФ № 2234074, патент РФ №57908, патент РФ №115917) испытательные установки для исследования процессов трения и изнашивания подвижных сопряжений в сероводородсодержащих смазочных материалах.

2. Показано, что наличие малых концентраций этаноламинов (0,1...0,2% масс.) и влаги (0,2...1,0% об.) в смазочных материалах повышает скорость изнашивания цилиндропоршневой группы компрессора в 6...8 раз, а также установлено, что содержание сероводорода в зоне трения пары «поршневое кольцо-гильза цилиндра» превышает его количество в перекачиваемом природном газе в 12...26 раз, что ведет к интенсивному коррозионно-механическому изнашиванию подвижных сопряжений.

3. Результаты исследований разработанных композиций противоизносных присадок показали, что использование масла ХС-40 с композицией присадок №19 (Бетол-1 + АДА + Трибоксор-М) в 0,3% по массе позволяет снизить интенсивность изнашивания на 30...50% в сравнении с использованием масла Orites-270 DS.

4. Установлено негативное воздействие сероводорода, находящегося в газовой среде перекачиваемого природного газа, на изнашивание пар трения ЦПГ, на основе чего разработаны критерий коррозионной стойкости и уравнение для прогнозирования коррозионно-механического изнашивания ЦПГ компрессора.

5. Предложено критериальное уравнение интенсивности изнашивания гильзы цилиндра, полученное на основе теории размерности для моделирования коррозионно-механического изнашивания подвижных сопряжений компрессоров, перекачивающих природный газ, содержащий сероводород. Впервые получены

нелинейные уравнения, аппроксимирующие ряд трибологических исследуемых процессов, в частности, по изменению, например, коэффициентов трения.

6. Предложен метод и устройство (патент РФ №2303754, патент РФ №2370735), предотвращающее аварийный выход из строя компрессора в результате «влажного» хода, а также схема привода многоцилиндрового бесшатунного компрессора (патент РФ №2290535). Предложено устройство (патент РФ №2214854), обеспечивающее уменьшение попадания этаноламинов и влаги на 50...70% в цилиндропоршневую группу компрессора.

7. Проведены трибологические исследования запатентованных магнитных противоизносных присадок и их композиций, результаты которых показали снижение коэффициента трения в трибосопряжениях в 1,5...2,0 раза при использовании отечественных смазочных масел. Таким образом, полученные магнитные смазочные композиции превосходят зарубежные аналоги по своим эксплуатационным характеристикам.

8. С помощью разработанной технологии производства магнитных присадок на основе $Fe_3O_4 + C_{18}H_{34}O_2$ получены и испытаны экспериментальные образцы присадки с заданным диаметром частиц ($d = 10...100$ нм). Результаты испытаний МЖ подтвердили ее эффективность, т.к. износостойкость трибосопряжений повышается в 1,5...2 раза, вязкость смазочной среды – в 1,7...1,8 раза.

9. Результаты диссертационной работы внедрены на Астраханском газоперекачивающем заводе и в учебном процессе Астраханского государственного технического университета при подготовке специалистов по дисциплинам «Теоретическая механика», «Прикладная механика», «Механика», «Теория изнашивания». Экономический эффект от внедрения технических разработок составил более 2,3 млн. руб. на один компрессор.

Список использованных источников

1. Абдуллин, Р.А. Сероводородная коррозия газонефтепромыслового оборудования и некоторые методы защиты / Р.А. Абдуллин // М.: ВНИИЭГазпром.- 1971. – 62 с.
2. Абдурашитов, С.А. Насосы и компрессоры / С.А. Абдурашитов, А.А. Тупиченков, И.М. Вершинин, С.М. Тененгольц // М.: «Недра».- 1974. - 296 с.
3. Агаев, Г.А. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов // М.: Недра.- 1996. – 301 с.
4. Аксельрод, Л.А. Анализ малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в немагнитных феррожидкостях / Л.А. Аксельрод, Г.П. Гордеев, Г.М. Драбкин, И.М. Лазебник, В.Г. Лебедев // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91, вып. 2(8). – С. 531-541.
5. Александров, А.М. Нормирование износов основных двигателей рыбопромысловых судов / А.М. Александров, Ю.П. Королевский // М.: Пищевая промышленность.- 1965. – 143 с.
6. Анализ работы установки очистки и компремирования газов низкого давления (У-141) Астраханского ГПЗ и рекомендации по её модернизации.- ЮЖНИИ ГИПРОГАЗ.- Донецк.- 1989 г.- 32 с.
7. Анжер, В.В. Трение, износ и противозадирная стойкость при возвратно-поступательном скольжении образцов / В.В. Анжер, Ю.Н. Дроздов, В.И. Комендант // «Вестник машиностроения», 1979. - №2. - С.7-10.
8. Артёмов А. В. // Катализ в промышленности.- № 2.- 2001.- С. 18 – 23.
9. Артёмов, А. В. / А. В. Артёмов, М. А. Лунина, А. А. Хачатурян // Журн. Прикл. Хим.- № 3.- 1985.- С. 591 - 595.
10. Архипенко, В. И. / В. И. Архипенко, Ю. Д. Барков, В. Г. Баштовой // Магн. Гидродин.- № 3.- 1978.- С. 131 - 134.

11. Афанасьев, А.И. Влияние технологических добавок на пенообразующую способность ДЭА / А.И. Афанасьев, С.П. Маслютин, Н.Н.Кисленко, Н.И. Подлегаев // Газовая промышленность. - №9.- 1984.- С. 30-31.
12. Ахалая, М. Г. Способ получения магнитоуправляемого композиционного материала. А. С. № 1589327/ М. Г. Ахалая, В. Г. Герливанов, Н. П. Глухоедов // Б. И. № 32. -1990.
13. Ахалая, М. Г./ М. Г. Ахалая, М. С. Какиашвили, К. А. Закарая / Тез. Докл. IV Всес. Конф. по магнитным жидкостям // Плѣс.- том I.- 1985.-С. 16 – 17.
14. Ахназарова, С. Л., Кафаров, В. В., Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
15. Ахназарова, С. Л., Кафаров, В. В., Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
16. Байбуртский, Ф. С. Коллоидно-химические закономерности взаимодействия частиц магнитных жидкостей с поверхностями натуральных волокон. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999, С. 50 – 85.
17. Байбуртский, Ф. С., Брусенцов, Н. А. // Хим.-Фарм. Журн., 1999, Т. 33, № 2, С.3 – 7.
18. Балыбердина, И.Т. Физические методы переработки и использования газа: учебник для вузов. – М.: Недра, 1988. – 248 с.
19. Баштовой, В. Г., Берковский, Б. М., Вислович, А. Н., Кондратьев В. А. // Магн. Гидродин., 1980, № 2, С. 31 – 34.
20. Баштовой, В. Г., Будник, А. М., Полевиков, В. К., Рекс А. Г. // Магн. Гидродин., 1984, № 2, С. 47 – 53.
21. Баштовой, В. Г., Краков М. С. // Магн. Гидродин., 1985, № 1, С. 19 – 24.

22. Баштовой, В. Г., Погирницкая, С. Г., Рекс А. Г. // Магн. Гидродин., 1987, № 3, С. 23 – 26.
23. Беджанян, М. А. Эффекты взаимодействия капель магнитной жидкости с электрическим и магнитным полями. Автореф. дисс...канд. физ-мат. наук. Ставрополь, 2002, 18 с.
24. Белоногова, А. К., Фролова, Л. В., Трофименко, М. И. // Тез. Докл. III Всес. Школы-семинара по магнитным жидкостям, г. Плёс, 1983, С. 26 – 27.
25. Берковский, Б. М., Баштовой, В. Г., Полуниин, В. М., Рослякова, Л. И. // Магн. Гидродин., 1986, № 1, С. 69 – 72.
26. Берковский, Б. М., Медведев, В. Ф., Краков, М. С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989, С. 8 – 21, 132 – 167, 172 – 223.
27. Берковский, Б. М., Полевиков В. К. // Магн. Гидродин., 1983, № 4, С. 60 – 66.
28. Берковский, Б.М. и др. Магнитные жидкости. М. 1989 г. стр. 159-162.
29. Берковский, Б.М., Медведев, В.Ф., Крипов, Н.С. Магнитные жидкости. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
30. Берлин, М. А., Грабовский, Ю. П., Карабак, Т. П. // Тез. Докл. IV Всесоюзн. Совещ. по физике магнитных жидкостей, Душанбе, 1988, С.28 – 29.
31. Берлин, М. А., Грабовский, Ю. П., Карабак, Т. П. Способ получения магнитной жидкости на водной основе . А. С. СССР № 1074826 // Б. И. 1984, № 7.
32. Берлин, М. А., Грабовский, Ю. П., Соколенко, В. Ф., Пиндюрина, Н. Г. // Тез. Докл. II Всес. Школы-семинара по магнитным жидкостям, Иваново, 1981, С. 5 – 6.
33. Берлин, М. А., Грабовский, Ю. П., Соколенко, В. Ф., Филиппова, Т. П. Способ получения магнитной жидкости на кремнийорганической основе. А. С. СССР № 1090662 // Б. И. 1984, № 17.

34. Бибик, Е. Е. // Журн. Всес. Хим. Общ., 1989, Т. 34, № 2, С. 68 – 74.
35. Бибик, Е. Е. // Коллоид. Журн., 1973, Т. 36, № 6, С. 1141 – 1142.
36. Бибик, Е. Е., Бодрова, Л. Д., Лавров, И. С. // Журн. Прикл. Хим., 1975, Т. 48, С. 191 – 195.
37. Бибик, Е. Е., Бузунов, О. В., Грибанов, Н. М., Лавров, И. С. // Журн. Прикл. Хим., 1979, Т. 52, № 7, С. 1631 – 1632.
38. Бибик, Е. Е., Бузунов, О. В., Грибанов, Н. М., Лавров, И. С. // Тез. Докл. 4 Всес. Конф. по магнитным жидкостям. Иваново, 1985, С. 45 – 46.
39. Бибик, Е. Е., Лавров, И. С. Способ получения феррожидкости. А. С. № 457666 СССР, МКИ СОIG 49/08., 1974.
40. Бибик, Е. Е., Матыгуллин, Б. Н., Райхер, Ю. Л., Шлиомис, И. И. // Магнитная гидродинамика, 1973, № 1, С. 68 – 72.
41. Бибик, Е.Е. Магнитооптический эффект агрегирования в поперечном электрическом поле // Коллоид. Журнал. – 1970. – Т. 32. №2. – с. 307.
42. Бибик, Е.Е. Приготовление феррожидкостей // Коллоидный журнал. – 1973. – Т.35, №6. – с. 1141.
43. Бибик, Е.Е. Эффекты взаимодействия частиц в дисперсных ферромагнетиках: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛТИ, 1971.
44. Бибик, Е.Е., Бузунов, О.В. Достижения в области получения и применения ферромагнитных жидкостей /ЦНИИ «Электроник». – М., 1979. – 60 с.
45. Блум. Э.Я., Майоров, М.М., Цеберс, А.О. Магнитные жидкости. – Рига: Зинатне, 1986. – 386 с.
46. Блумс, Э. Я., Майоров, М. М., Цеберс, А. О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989, С. 45 – 68, 90 – 105, 148 – 210.
47. Блумс. Э. Я., Михайлов, Ю. А., Озолс, Р. Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига: Зинатне, 1980, С. 55 – 80, 156 – 207.
48. Борен, К., Хафмен, Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер с англ. – М.: Мир, 1986. – 664 с.

49. Боровая, М.С., Гойес, Е.И., Заева, И.П. Колометрический метод определения железа в обработанных маслах. - В. сб. Исследование и применение нефтепродуктов. – М. 1944. – с. 43-48.
50. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. – 214 с.
51. Брусенцов, Н. А., Гогосов, В. В., Лукашевич, М. В. // Хим.-фарм. журн., 1996, № 10, С. 48 – 53. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. 5-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия, 1973 – 136 с.
52. Брусенцов, Н. А., Лукашевич, М. В., Гогосов, В. В. // Магнитная гидродинамика, 1994, Т.30, № 2, С. 215 – 218.
53. Брусенцов Н. А., Лыков В. В. // Журн. Всес. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева, 1989, том 34, № 5, С. 566 – 572.
54. Брусенцов Н. А., Сергеев А. В. // Хим.-фарм. журн., 2000, Т. 34, № 4, С. 38 – 44.
55. Брусенцов Н. А., Филиппов В. И., Тарасов В. В., Комиссарова Л. Х., Байбуртский Ф. С. // Хим.-Фарм. Журн., 2002, Т. 36, № 3, С.32 – 40.
56. Брусенцов Н.А., Байбуртский, Ф. С., Комиссарова Л.Х., Брусенцова Т. Н. // Хим.-Фарм. Журн., 2002, Т. 36, № 3, С.8 – 10.
57. Брусянцев, А.В., Колтынин. С.Г. Применение полярографического анализа при исследовании износа автомобильных двигателей. - В сб.: Научные труды ЦНИКАТ. - М., 1949. вып. У.С. 25/29.
58. Бутенко, А.А., Ларионов Ю. А., Никитин Л. В., Тулинов А. А., Чеканов В. В. // Известия АН СССР, Сер. Физическая, 1991, Т. 55, № 6, С. 1141 – 1148. Точильников Д.Г. Радиоизотопный метод определения износов деталей судовых дизелей. – М: Судостроение, 1963. – №1, с. 62-66.
59. Аметов, В.А. Саркисов, Ю.С. Спирин, Е.Н. Влияние комбинированных воздействий на процессы в трибосопряжениях // Химия и технология топлив и масел. – 2004. - №5. – с. 46-50.
60. Гмурман, В.Е. «Руководство к решению задач по теории вероятностей

и математической статистике» М.2001г.

61. Варданян, В. Д., Хачатурян, А. А., Литвинцев, И. Ю., Лунина, М. А., Артёмов, А. В. // Журн. Физ. Химии, 1976, Т. 50, № 11, С. 2826.
62. Вейнберг, Б.С. Поршневые компрессоры холодильных машин. Изд. 2-е. М.: «Машиностроение, 1965. 355 с.
63. Величкин, И.Н. Ускорение испытания дизельных двигателей на износостойкость. – М.: Машгиз, 1964. – 183 с.
64. Воинов, Н.П. Подбор смазочных масел для обкатки двигателей и механизмов. – М.-Л.: Гостотехиздат, 1950. – 334 с.
65. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
66. Временные рекомендации по материалному оформлению и расчету толщин стенок трубопроводов и оборудования, контактирующих с сероводородсодержащими средами на газоперерабатывающих заводах. – М.: ВНИИГАЗ. – 1988. – 23 с.
67. Временные рекомендации по материалному оформлению и расчету толщин стенок трубопроводов и оборудования, контактирующих с сероводородсодержащими средами на газоперерабатывающих заводах. – М.: ВНИИГАЗ. – 1988. – 23 с.
68. Вукс, М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и твердых растворах. Л.: ЛГУ, 1977, 320 с.
69. Гаркунов, Д. Н. Триботехника. М. Машиностроение 1989 г. – 328 с.
70. Гаркунов, Д.Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин): Учебник. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: «Издательство МСХА», 2002 г. 632 с.
71. Гафаров, Н. А., Гончаров, А. А., Кушнаренко, В. Н. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. Под. Ред. В. М. Кушнаренко. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1968. – 437 с.

72. Гермашев, В.Г. Стабилизация углеводородных феррожидкостей поверхностно-активными веществами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л., 1976. – 135 с.
73. Гинцбург, Б.Я. О критериях износа и долговечности ДВС. – «Вестник машиностроения», 1950, №7.Славин А.С. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия. 1971. – 312 с.
74. Глухоедов, Н. П., Шавленкова, Е. В., Каменская, О. В. // Тез. Докл. X Всес. Совещ. по магнитным жидкостям. Ставрополь, 1986, С. 118 – 119.
75. Гогосов, В. В., Симоновский, А. Я. // Известия АН СССР, Сер. Механика жидкости и газа, 1989, № 2, С. 3 – 11.
76. Гогосов, В. В., Смолкин, Р. Д., Гарин, Ю. М. // Тез. Докл. XI Рижского Совещ. по магнитной гидродинамике, Саласпилс, 1984, Т. 3, С. 191 – 194.
77. Гогосов, В. В., Смолкин, Р. Д., Гарин, Ю. М., Губаревич, В. Н. Магнитогидростатический сепаратор. А. С. № 782870 // Б. И. 1980, № 44.
78. Гогосов, В. В., Смолкин, Р. Д., Гарин, Ю. М., Губаревич, В. Н., Заскевич, М. В. Магнитогидростатический сепаратор. А. С. № 908404 // Б. И. 1982, № 8.
79. Гогосов, В. В., Смолкин, Р. Д., Гарин, Ю. М., Губаревич, В. Н., Крохмаль, В. С. Феррогидростатический сепаратор. А. С. № 1136840 // Б. И. 1985, № 4.
80. Горлевская, Н.Г., Воронкова, М.А., Воскресенская, В.С. Атомно-абсорбционное определение микроколичеств бериллия, таллия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома в природных объектах с электротермической атомизацией пробы // Минеральное сырье. М.: ВИМС, № 8, 2000. – С. 42 – 53.

81. Горленко, А.О. Триботехнология: учеб.пособие / А.О. Горленко, О.А. Горленко, А.С. Проскурин; под. ред. О.А. Горленко. – Брянск: БГТУ, 2006. – 188 с.
82. ГОСТ 16429-70 Трение и изнашивание в машинах: Основные термины и определения.
83. Грабовский, Ю. П. Разработка физико-химических основ синтеза магнитных жидкостей с заданными свойствами. Автореф. дисс. ... д-ра. техн. наук. Ставрополь, 1998, 44 с.
84. Гуревич, Н.Л. Технология переработки нефти и газа, ч.1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа.— М.: Химия, 1972. – 360с.
85. Гутман, Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М., Металлургия, 1974.232 с.
86. Данилов, А.М. Классификация присадок и добавок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997, №6, с.11-14.
87. Дёмкин, Н. Б., Болотов А. Н., Силаев В. А., Козлов Ю. М., Созонтов К. К. // Тез. Докл. V Всесоюзн. Конф. по магнитным жидкостям. Плёт, 1988, Т. I, С. 79.
88. Диканский, Ю. И. // Магнитная гидродинамика, 1984, № 1, С. 123 – 124.
89. Диканский, Ю. И., Беджанян, М. А., Киселёв, В. В. // Магнитная гидродинамика, 1995, № 1, С. 19 – 23.
90. Диканский, Ю. И., Беджанян, М. А., Чуенков, И. Ю., Суздаев, В. Н. // Магнитная гидродинамика, 2000, Т. 36, № 1, С. 61 – 68.
91. Диканский, Ю. И., Ларионов, Ю. А., Суздаев, В. Н., Полихрониди, Н. Г. // Коллоид. Журн., 1998, Т. 60, № 6, С. 753 – 756.
92. Диканский, Ю. И., Майоров М. М. // Магнитная гидродинамика, 1982, № 4, С. 117 – 118.

93. Диканский, Ю.И. Эффекты взаимодействия частиц и структурно-кинетические процессы в магнитных коллоидах: Автореф. ... докт. физ.-мат. наук. – Ставрополь, 1999, 35 с.
94. Долomatov, М.Ю. Феноменологические методы анализа многокомпонентных стохастических высокомолекулярных систем: Дисс. докт. хим. наук. — М., 1993. - 361 с.
95. Дроздов, Ю. Н., Перекрестов А. П. Прогнозирование изнашивания в условиях сероводородной коррозии на основе трибологических инвариантов. Материалы X Юбилейного международного научного семинара «Технологические проблемы прочности» М.: Подольский институт МГОУ, 2003, с. 46-51.
96. Дроздов, Ю. Н., Перекрестов А. П. Прогнозирование изнашивания в условиях сероводородной коррозии на основе трибологических инвариантов. Материалы X Юбилейного международного научного семинара «Технологические проблемы прочности» М.: Подольский институт МГОУ, 2003, с. 46-51.
97. Дроздов, Ю.Н., Матвеевский Р.М., Агидер В.В., Комендант В.И. Режим смазки при возвратно-поступительном движении тел. Вестник машиностроения. №5. 1979. – с. 17-20.
98. Дроздов, Ю.Н., Матвеевский Р.М., Анжер В.И., Комендант В.И. Режим смазки при возвратно-поступательном движении тел // «Вестник машиностроения», 1979. - №5. - С.17-20.
99. Дроздова, В.И., Скибин Ю.Н., Шагрова Г.В. Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному рассеянию. Магнитная гидродинамика, 1987, №2, С. 63-66.
100. Вентцель, Е.С. «Теория вероятностей и математическая статистика» М.2002г.
101. Елфимова, Е.А. Эффективная магнитная проницаемость агрегированной феррожидкости: влияние фрактальных агрегатов // Сб.

- научных Трудов 10 международной конференции по магнитным жидкостям 2002. С.142-147.
102. Загавура, Ф.Я. Определение износа трущихся пар расходом рабочей среды. – Киев: Изд. Киев. Гос. ун-та, 1969. – 92 с.
 103. Зильберштейн, Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. - Л.: Химия. 1971. – 417 с.
 104. Зубарев, А.Ю. К теории кинетических явлений в умеренно концентрированных магнитных жидкостях //Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, №3. – С. 335 – 341.
 105. Зубарев, А.Ю. Юшков, А.В., Исакова, Л.Ю. К теории динамических свойств неразбавленных магнитных жидкостей. Эффект цепочечных агрегатов // Магнитная гидродинамика. – 1998. – Т.34. №4. – С. 324 – 335.
 106. Зубарев, А.Ю., Исканова, Л.Ю., Романчук, А.П. Фазовые переходы в магнитореологических суспензиях // Сб. науч. Трудов 10 международной конференции по магнитным жидкостям 2002. – С. 124-128.
 107. Цуркан, И.Г., Кузнецов, В.П., Гвирцман, А.А. Смазочные и защитные материалы. М., Транспорт, 1988, с. 47.
 108. Иванов, А. О. // Коллоид. Журн., 1995, Т. 57, № 3, С.347 – 350.
 109. Иванов, А. О. // Коллоид. Журн., 1997, Т. 59, № 4, С. 482 – 491.
 110. Изучение износа деталей машин при помощи радиоактивных изотопов. - М.: Изд. АН СССР, 1957. – 135 с.
 111. Иофа, З.А. О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа и кислых растворах // Защита металлов. – 1980. – Т. 16.- №3. – С. 295 – 300.
 112. Энглиш, К. Поршневые кольца. Т. 1 Теория, изготовление, конструкция и расчет. М.: Машгиз, 1962. – 583 с.

113. Калиновский, О.Е. Применение радиоактивных изотопов при исследовании износа деталей двигателей внутреннего сгорания. - М.: Машиностроение, 1962. – 70 с.
114. Канарчук, В.Е. Влияние неустановившихся режимов работы на износ двигателя ЗИЛ - 130. Автомобильная промышленность, 1966. – №11, с. 1-3.
115. Каншин, Н. Н., Пермьяков, Н. К., Джалагония, Р. А. // Архив патологии, 1978, № 8, С. 56 – 61.
116. Карпенко, Г.В., Крипякевич, Р.И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 198 с.
117. Квитанцев, А.С., Налетова, В.А., Турков, В.А. // Известия РАН, Сер. Механика жидкости и газа, 2002, № 3, С.12 – 20.
118. Кеваев, Н. М., Мушников, Ю. С., Русакова, Н. Н. // Тез. Докл. IV Всес. Конф. по магнитным жидкостям, г. Плёс, 1985, Т. I, С. 147 – 148.
119. Клемушин, Ф.М. Применение триботехнических инвариантов для расчета интенсивности поверхностного разрушения цилиндропоршневой пары двигателя внутреннего сгорания. // Поверхность. Физика. Химика. Механика. №1.1993, с.121-124.
120. Когаев, В.П., Дроздов, Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин: Учеб.пособие для машиностр. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
121. Когаев, В.П., Дроздов, Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин: Учеб.пособие для машиностр. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 319 с.
122. Когаев, В.П., Дроздов, Ю.Н. Прочность и износостойкость деталей машин: Учебное пособие для машиностроительных вузов. – М.: Высш.шк., 1991.- 319 с.
123. Комиссарова, Л. Х., Филиппов В. И. // Известия АН СССР, Биологическая серия, 1988, № 5, С. 785 – 788.

124. Крагельский, И.В. Трение и износ. – М.: Машиностроение, 1968. - 480 с.
125. Крагельский, И.В. Трение и износ. М.: «Машиностроение», 1986. – 246 с.
126. Крагельский, И.В., Добычин, М.Н., Камбалов, В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
127. Крагельский, И.В., Добычин, М.Н., Камбалов, В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: «Вестник машиностроения» 1977. - 526 с.
128. Крагельский, И.В., Непомнящий, Е.Ф., Харач, Г.М. Усталостный механизм и краткая методика аналитической оценки величины износа поверхности трения при скольжении (исходя из свойств материалов и условий их работы). М.: АН СССР, 1967. – 19 с.
129. Крагельский, И.В., Непомнящий, Е.Ф., Харач, Г.М. Усталостный механизм и краткая методика аналитической оценки величины износа поверхностей трения при скольжении (исходя из свойств материалов и условий работы). – М.: АН СССР, 1967. – 18с.
130. Кронкалнс, Г. Е., Блумс, Э. Я., Майоров, М. М. // Тез. Докл. VII Межд. Конф. по магнитным жидкостям, Плёс, 1998, С.13 – 15.
131. Кронкалнс Г. Е., Блумс, Э. Я., Майоров М. М. // Тез. Докл. VII Межд. Плёсской Конф. по магнитным жидкостям 1998 года, С.152 – 155.
132. Кругляков, П.М., Ровин, Ю.Г., Физико-химия черных углеводородных пленок. М.: Наука, 1978. – 183 с.
133. Крутогин, Д. Г., Черкасова, О. Г., Денисова М. Н., Харитонов Ю. Я., Цыбусов С. Н. // Магнитология, 1994, № 1, С. 12 – 13.
134. Крылов, И. А., Прудников, Н. К., Трофименко, М. И. // Тез. Докл. III Всес. Школы-семинара по магнитным жидкостям, г. Плёс, 1983, С. 147 – 148.

135. Кудинов, В.А. Гидродинамическая теория полужидкостного трения. – Труды III Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. – М., 1960, с. 161-170.
136. Кудинов, В.А. Гидродинамическая теория полужидкостного трения. – Труды III Всесоюзной конференции по трению и износу в машинах. – М., 1960, с. 161-170.
137. Кузнецов, В.Д. Физика твердого тела. – Томск: Красное знамя. – 1947 (4).
138. Кузнецов, В.С. Режимы технического обслуживания автомобилей. – М.: Автотрансиздат, 1963. – 258 с.
139. Курылев, Е.С., Герасимов, Н.А. Холодильные установки. – М.-Л.: Машгиз, 1961. – 607 с.
140. Кутушов, М. В., Комиссарова, Л. Х., Глухоедов, Н. П. Способ получения магнитоуправляемого композиционного материала для биомедицинских целей. Патент РФ № 2109522 // Б. И. 1998, № 12.
141. Кушнаренко, В.М., Гетманский, М.Д., Бугай Д.Е. и др. Ингибирование коррозии и коррозионного растрескивания нефтепромыслового оборудования в сероводородных средах. – М.: ВНИИОЭНГ, 1989. – 60 с.
142. Кюреган, С.К. Оценка износа двигателей внутреннего сгорания методом спектрального анализа. – М.: Машиностроение, 1966. – 152 с.
143. Кюрегян, С.К. Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. – М.: Химия, 1969. – 467 с.
144. Лазарев, Г.Е., Харламова, Т.Л., Верейкин, В.И. Особенности трения и изнашивания материалов в агрессивных средах. Трениеиизнос, том 11, №1, 1981. - С. 43-52.
145. Ландсберг, Г.С. Оптика. М.: Наука, 1976.- 928 с.

146. Ларионов, Ю. А. Кинетика структурирования магнитного коллоида в приэлектродном слое. Автореф. дисс...канд. физ-мат. наук. Ставрополь, 2002, 24 с.
147. Лунина, М. А. О природе устойчивости высокодисперсных металлов в органических средах. Дисс. ... д-ра. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, С. 96 – 165.
148. Лунина, М. А., Ромина, Н. Н., Сенатская, И. И., Байбуртский, Ф. С. // Тез. Докл. IX Межд. Конф. по магнитным жидкостям. Плёс, 2000 года, С.28 – 32.
149. Лунина, М. А., Байбуртский, Ф. С., Сенатская И. И. // Тез. Докл. X Межд. Конф. по магнитным жидкостям, Плёс, 2002, С.12 – 18.
150. Лунина, М. А., Байбуртский, Ф. С., Сенатская И. И. // Тез. Докл. X Межд. Конф. по магнитным жидкостям, Плёс, 2002, С.29 – 36.
151. Лунина, М. А., Ромина, Н. Н., Коренев, А. Д. // Коллоид. Журн. - 1989. - Т. LI. - С. 774 – 777.
152. Лунина, М. А., Хачатурян, А. А., Ромина, Н. Н., Коренев, А. Д., Писаренко, О. И. // тез.докл. всес. симп. по гидродинамике и теплофизике магнитных жидкостей. – Рига, 1980. - С.13 – 20.
153. Ляликов, Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ляликов Ю. С. - 5-е изд. перераб. и доп. - М.: Химия – 1973. – 136 с.
154. Магнитные жидкости в машиностроении /Д.В. Орлов и др.: под общей ред. Д.В. Орлова, В.В. Подгорнова. – М.: Машиностроение. 1993. - 272 с.
155. Малсугенов О. В. Каплеструйное движение магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях: автореф. дис...канд. физ-мат. наук: Малсугенов Олег Владимирович. - Ставрополь, 2004. - 24 с.
156. Марченко, Е.А. Циклический характер накоплений искажений II рода в поверхностном слое как физическое подтверждение усталостной

- природы износа/Марченко, Е.А., Непомнящий, Е.Ф., Харач, Г.М. // ДАН СССР. - 1968. - №5. - С. 1103-1104.
157. Материалы второго междуведомственного совещания по изучению и нормированию износов судовых двигателей внутреннего сгорания. – М.: Пищевая промышленность. - 1962. – 235 с.
158. Матусевич, Н. П. Разработка методик получения магнитных жидкостей целевого назначения: дис. ... канд. хим. наук:Матусевич Николай Петрович. - ИТМО АН БССР Минск. – 1988. – С. 20 – 55, 67 – 82, 103 – 120.
159. Метод изотопных индикаторов в научных исследованиях и в промышленном производстве. - М.: Автомиздат. - 1971. – 123 с.
160. Миллер, А. Б. Газпром – новое качество роста /А. Б. Миллер // Пульс Аксарайска. Еженедельник ООО «Астраханьгазпром». – 2008. – 7 июля. - №27. – С. 4.
161. Милованов, В.И. Долговечность малых холодильных компрессоров. – М.: Агропромиздат. - 1991. – 176 с.
162. Митусова, Т.Н. Производство и качество дизельных топлив/Т. Н. Митусова // Мир нефтепродуктов. – 2000. - №3 – с. 3-5.
163. Митусова Т.Н. Присадки к современным дизельным топливам / Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. - №7. – с.34-38.
164. Митусова Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним. /Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. - М.: Техника. – 2002. – 64 с.
165. Михалёв, Ю. О./ Магн. Гидродинам. // Михалёв, Ю. О., Евсин, С. И., Орлов, Д. В. – 1991. - № 1, С. 29 – 35.
166. Михалёв, Ю. О. / Трение и износ. //Михалёв, Ю. О., Земляков, А. М., Лапочкин, А. И., Орлов, Д. В. – 1989. - Т. 10. - № 2. - С. 250 – 256.

167. Михалёв, Ю. О. / Трение и износ. // Михалёв, Ю. О., Земляков, А. М., Орлов, Д. В. - 1987. - Т. 8. - № 2. - С.288 – 292.
168. Мишин, И.А. Долговечность двигателей. - М.: Машиностроение. - 1968. – 367 с.
169. Моисеев, В.Я. / Способ определения степени износа деталей машин и механизмов. // Моисеев, В.Я., Постников, В.И., Точильников, Д.Г. – 1962. – 20 мая. - №184501. – С.2.
170. Морозова, Т. Ф. Формирование структуры в магнитной жидкости при воздействии поляризующего напряжения: автореф. дис. ...канд. физ-мат. наук: Морозова Т. Ф. - Ставрополь, 2002. - 24 с.
171. Москвин, С.В., Рыбаков, К.В., Удлер, Э.М. Применение метода подобия для оценки износа двигателей внутреннего сгорания. – Томск: Томский университет, 1978. – 77 с.
172. Мышкин, Н.К., Петроковец, М.И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. - М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. – 368 с.
173. Надворецкий, В.В., Соколов, В.В. Поглощение ультразвука в магнитной жидкости с эллипсоидальными агрегатами / Магнитная гидродинамика. – 1997. – Т. 33, №1. – С. 30-34.
174. Налетова, В.А./ Труды института прикладной математики и механики НАН Украины. // Налетова, В.А., Квитанцев, А.С., Турков, В.А. – 2001. - № 6. - С.90-91.
175. Натансон, Э. М. Коллоидные металлы. Киев: изд. Акад. Наук УССР. - 1959. - С. 289 – 302.
176. Натансон, Э. М., Ульберг, З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наук.думка. - 1979. - С. 281 – 289.
177. Нестеренко, В. М. / Тез. Докл. III Всесоюзн. конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. // Нестеренко, В. М., Апросин, Ю. Д., Шлимак, В. М. - Сухуми, 1989. - С.158 – 159.

178. Нечаева, О. А. Структурная организация магнитных коллоидов в электрическом и магнитном полях. автореф. дис. ...канд. физ-мат. наук: Нечаева Ольга Александровна. - Ставрополь, 2004. - 20 с.
179. Николаева (Лунина), М. А. Агрегативная устойчивость органоzeлей металлов: дис. ...канд. хим. наук: Николаева (Лунина) Мария Андреевна. - М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1970. - С. 25 – 86.
180. Нисневич, А.И. Применение радиоактивных изотопов для изучения долговечности деталей машин. - М.: Госатомиздат, 1962. – 184 с.
181. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Часть 2 / [Г.М. Островский [и др.]: ред.: Г.М. Островский [и др.]. – СПб: НПО «Профессионал», 2006. – 915 с.
182. Орлов, Д. В. Ферромагнитная жидкость для магнитоожидкостных уплотнений./ Орлов, Д. В., Курбатов, В. Г., Силаев, В. А. – 1984. - № 17.№ 516861.
183. Орлов, Д. В. Матер.всес. семинара по проблемам намагничивающихся жидкостей. / Орлов, Д. В., Михалёв, Ю. О., Перминов, С. М., Страдомский, Ю. И. - М.: МГУ, 1979. - С. 43 – 45.
184. Орлов, Д. В. Магнитные жидкости в машиностроении. /Орлов, Д. В., Михалёв, Ю. О., Сизов, А. П. - М.: Машиностроение, 1993 - С. 6 – 41, 166 – 242.
185. Орлов, Д. В., Страдомский, Ю. И. Вопросы теории и расчёта электрических аппаратов. Расчёт поля и статического удерживаемого давления магнитного уплотнения. - Иваново: ИЭИ, 1975 - С.35 – 45.
186. Орлов, Д. В. Влияние геометрических размеров рабочей зоны магниожидкостного уплотнения на удерживаемый им перепад давлений. / Орлов, Д. В., Страдомский, Ю. И., Перминов, С. М. - Иваново: ИЭИ, 1987 - 10 с. / Деп. в Информэлектро. 12. 05. 1987, № 833 – ЭТ87.

187. П. И. Пластинин, А. П. Перекрестов, В. А. Кривоносов. К вопросу воздействия агрессивной среды на работу поршневого компрессора. – Санкт–Петербург: Компрессорная техника и пневматика. Выпуск 1 – 2 (10 – 11), 1996 – с. 54 – 55.
188. Падалка, В.В., Ерин, К.В. Оптический метод обнаружения агрегатов в разбавленных магнитных коллоидах / Сборник научных трудов 10-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. Иваново: Изд-во ИГЭУ, 2002. – С. 162 – 167.
189. Патент № 2239171 РФ Машина трения / Перекрестов, А. П., Шаталов, М.Ю. – № 2002120247; Заявл. 25.07.2002; Оpubл. 27.10.2004 - Бюл. № 30.
190. Патент № 72069, МПК G01N 3/56 (2006.01) Трибометр / Перекрестов, А. П. – №2007140301; Заявл. 30.10.2007; Оpubл. 27.03.2008 - Бюл. 9.
191. Патент №2276681 РФ, МПК C10L 1/18 (2006.01) Противоизносная присадка / Перекрестов, А.П., Сычева, А.А. - №2004132806/04; Заявл. 10.11.2004; Оpubл. 20.05.2006 - Бюл. №14.
192. Патент №70579 МПК G01N 3/56 (2006.01) Трибометр / Перекрестов, А. П., Чанчиков, В.А. - № 2007130186; Заявл. 06.08.2007; Оpubл. 27.01.2008. - Бюл. №3.
193. Патент РФ № 2234074, МПК 7 G 01N 3/56 Машина трения / Невенчанная Т. О., Перекрестов, А. П., Митин, А Ю. – № 2002120249; Заявл. 25.07.2002; Оpubл. 10.08.2004. - Бюл. №22.
194. Патент РФ №2290535, МПК F04B 27/00 Многоцилиндровый поршневой бесшатунный компрессор / Перекрестов, А. П., Дюсенбаев, Д.С. - № 2005105186/06; Заявл. 24.02.2005; Оpubл. 27.12.2006. - Бюл. №36.
195. Патент РФ №2303754, МПК F25B 1/00 (2006.01), F16P 7/02 (2006.01), F25B 49/02 (2006.01) Устройство для предотвращения влажного хода

- компрессора / Перекрестов, А. П., Нгуен, Д.Ф. - № 2005139242/11; Заявл. 15.12.2005; Опубл. 27.07.2007. - Бюл. №21.
196. Патент РФ №57908, МПК G01N 3/56 Устройство для определения изнашивания пар трения / Перекрестов, А. П. - №2005100191/22; Заявл. 11.01.2005; Опубл. 27.10.2006. -Бюл. №30.
197. Перекрестов, А. П. Определение интенсивности изнашивания в агрессивных газовых средах, являющихся компонентами перерабатываемого и перекачиваемого природного газа / упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. - №5. - с. 48-55.
198. Перекрестов, А. П. Разработка и применение трибометра нового типа для изучения смазочных свойств дизельного топлива с магнитными противоизносными присадками / сборник докладов совещания-семинара заведующих кафедрами теоретической механики Южного Федерального округа. // Перекрестов, А. П., Чанчиков, В.А. - 22-25 апреля 2008 г. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ),2008.- с. 69-72.
199. Перекрестов, А. П. Атомно-абсорбционный экспресс-метод определения зависимости изнашивания трущихся пар трения. Образование. Экология. Экономика. Информатика. Сборник научных трудов VIIIМеждународной конференции из серии «Нелинейный мир». /Перекрестов, А. П., Шаталов, М. Ю., Сокирко, Г. И. -Под. Ред. Н. В. Амосовой, И. Б. Коваленко, Ольневой, А. Б. – Астрахань, ИПЦ «Факел», 2004. - с. 210-213.
200. Перекрестов, А.П. Влияние фактора коррозионности на интенсивность изнашивания цилиндропоршневого компрессора // Сборник докладов совещания-семинара заведующих кафедрами теоретической механики Южного Федерального Округа. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2009. – с. 63-65.
201. Перекрестов, А.П. Зависимость коррозионно–механического изнашивания конструкционных материалов от наличия в смазке малых

- количеств этаноламинов/ «Вестник машиностроения», 2006. - №3. - С.43-44.
202. Перекрестов, А.П. Коррозионно–механическое изнашивание конструкционных материалов при наличии в масле этаноламинов «Вестник машиностроения», 2004. - №12. - С.32-33.
203. Перекрестов, А.П. Прогнозирование изнашивания поршневых колец компрессора перекачивающего природный газ. Славянтрибо – 7а. Материалы международной научно–практической школы – конференции. Т.2. Рыбинск–Санкт–Петербург–Пушкин, 2006. - С. 152 – 159.
204. Перекрестов, А.П. Исследования скорости изнашивания холодильного компрессора методом спектрального анализа. / Перекрестов, А.П., Абдульманов, Х.А. – Холодильная техника, 1980. - №9. – С. 21-24.
205. Перекрестов, А.П. Прогнозирование изнашивания поршневой группы компрессора в условиях сероводородной коррозии / Перекрестов, А.П., Кривоносов, В.А. - «Вестник машиностроения», 2003. - №2. - С.29-31.
206. Перекрестов, А.П., Повышение надежности и износостойкости дизельной аппаратуры путем применения противоизносной магнитной присадки. Тяжелое машиностроение. /Перекрестов, А.П., Чанчиков, В.А. – 2008. - №3. – с. 27-29.
207. Перекрестов, А.П. Разработка и применение методики атомно – абсорбционного анализа для определения интенсивности изнашивания трущихся пар. Проблемы динамики и прогноза исполнительных механизмов и машин (2002, октябрь): Материалы науч. Конф. /Перекрестов, А.П., Шаталов, М.Ю. - АГТУ – Астрахань: издательство АГТУ, 2002. – С. 105-107.
208. Петров, В. И. Тез. Докл. IV Всесоюзн. Конф. по магнитным жидкостям. / Петров, В. И., Черкасова, О. Г., Руденко, Б. А. - Плёт, 1985. - Т. 2. - С. 33 – 34.

209. Писаренко, О. И., Артёмов, А. В., Плачинда, А. С., Лунина, М. А. // Журн. Физ. Химии, 1982. - Т. 56. - № 1. - С. 80.
210. Писаренко, О. И., Лунина, М. А., Лисичкин, Г. В. // Высокомол. Соед., 1975. - № 9. - С. 658 – 661.
211. Пластинин, П.И. Поршневые компрессоры. Том 1. Теория и расчет. - 3-е издание, перераб. и доп. - М.: КолосС, 2006. – 456 с.
212. Пластинин, П.И. Поршневые компрессоры. Том 2. Основы проектирования. Конструкции. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2008. – 711 с.
213. Подгорков, В. В. в сборнике: Физико-химическая механика процесса трения. Исследование смазочного действия ферромагнитных жидкостей при трении и резании металлов. / Подгорков, В. В., Орлов, Д. В., Кузьмин, Н. Н., Гладков, В. М. - Иваново: ИГУ, 1979. - С. 58 – 66.
214. Подгорков, В. В. в сборнике: Физико-химическая механика процесса трения. Исследование смазочных свойств ферромагнитных жидкостей. / Подгорков, В. В., Орлов, Д. В., Кутин, А. А. - Иваново: ИГУ, 1979. - С. 75 – 78.
215. Положительное решение о выдаче патента на изобретение от 18.09.2008 по заявке №2007130137/28 (032841) «Устройство для определения эффективности противоизносных магнитных присадок» / Перекрестов, А. П., Чанчиков, В.А.
216. Порохов, В.С. Совершенствование методов обкатки холодильных поршневых компрессоров. - Экспресс-информация ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ. / Порохов, В.С., Криворотько, В.Н., Лысенко, Т.А. – М., 1979. – вып.1. – 31 с.
217. Поршневые компрессоры: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Холодильные машины и установки» / Б.С. Фокин, И.Б. Пирумов, И.К. Прилуцкий, П.И. Пластинин; под общ.

- ред. Б.С. Фокина. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. – 372 с.
218. Постников, В.И. Новый метод непрерывного контроля за износом деталей машин. - В сб.: изотопы в СССР – М. 1966. – №3. - С. 11-16.
219. Постоянные магниты: справочник (А.Б. Альтман, Э.Е. Верниковский, А.Н. Герберг и др.). Под редакцией Ю.М. Пятина.- 2-е издание, дополненное и переработанное. - М.: Энергия, 1980.- 486 с.
220. Постоянные магниты: справочник (А.Б. Альтман, Э.Е. Верниковский, А.Н. Герберг и др.). Под редакцией Ю.М. Пятина.- 2-е издание, дополненное и переработанное. - М.: Энергия, 1980.- 486 с.
221. Прейс, Е. М. Коллоид.журн. / Прейс, Е. М., Николаева, М. А. - 1946. - Т. 8. - С. 409 – 410 .
222. Прейс, Е. М., Николаева, М. А. Коллоид.журн. / Прейс, Е. М., Николаева, М. А. - 1949. - Т. 11. - С. 184 – 185.
223. Прикладная механика: учебник для вузов / В.В. Джамай, Ю.Н. Дроздов, Е.А. Самойлов, и др.; под ред. В.В. Джамая. - М.: Дрофа, 2004. – 414 с.
224. Прикладная механика: учебник для вузов / В.В. Джамай, Ю.Н. Дроздов, Е.А. Самойлов, и др.; под ред. В.В. Джамая. - М.: Дрофа, 2004. – 414 с.
225. Прикладная механика: учебник для вузов / В.В. Джамай, Ю.Н. Дроздов, Е.А. Самойлов, и др.; под ред. В.В. Джамая. - М.: Дрофа, 2004. – 414 с.] примет вид [Современная трибология: итоги и перспективы. Ответственный редактор К.В. Фролов. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 480 с.
226. Пшеничников, А. Ф. Известия АН СССР. / Пшеничников, А. Ф., Шрубор, И. Ю. - Серия физическая, 1987. - том 51. - № 6. - С.1081 – 1082.
227. Пшеничников, А. Ф. Магнитная гидродинамика. / Пшеничников, А. Ф., Шрубор, И. Ю. – 1988. - № 4. - С. 29 –31.

228. Пшеничников, А.Ф. Расслоение магнитных жидкостей: условия образования и магнитные свойства капельных агрегатов / Пшеничников, А. Ф., Шрубор, И. Ю. - Известия АН СССР сер. физ. - 1987. – Е. 51б №6. – С. 1081-1087.
229. Равва, Ж.С. О зависимости силы трения от степени сближения направляющих скольжения. – В сб.: Адаптация, динамика, прочность и информационное обеспечение систем. / Равва, Ж.С., Янковский, В.В - Куйбышев, 1974. – С. 335-340 .
230. Радионов, А. В. Тез. Докл. X Всес. Конф. по магнитным жидкостям. / Радионов, А. В., Виноградов, А. Н., Белый, В. Ф.- Плёс, 2002. - С. 427 – 431.
231. Радионов, В. А. Тез. Докл. X Всес. Конф. по магнитным жидкостям. / Радионов, В. А., Виноградов, А. Н., Белый, В. Ф., Казакуца, А. В. Плёс, 2002. - С. 432 – 434.
232. Радионов, В. А. Тез. Докл. X Всес. Конф. по магнитным жидкостям. / Радионов, В. А., Гавриш, В. И. - Плёс, 2002. - С. 435 – 438.
231. Радионов, В. А. Амортизатор. / Радионов, В. А., Виноградов, А. Н., Белый, В. Ф., Казакуца, А. В., Гавриш, В. И. А. С.// Б. И. 1984. - № 44. № 112738.
232. Райхер, Ю. Л. Журн. теор. и эксп. физики./ Райхер, Ю. Л., Русаков, В. В. - 1996, Т. 110. - № 5. - С. 1797 – 1811.
233. Райхер, Ю. Л. Коллоид. Журн. /Райхер, Ю. Л., Русаков, В. В - 1996, Т. 58.- № 4.- С. 539 – 545.
234. Рентгено-флуоресцентный анализ. Применение в заводских условиях. Сборник научных трудов. Под редакцией Х. Эдхардта - М.: Металлургия, 1985. - 352 с.
235. Рид, Р., Праусниц, Дж., Шервуд, Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие – Л.: Химия. 1982. – 592 с.
236. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1997. – 352 с.

237. Розенцвейг, Р. Е. Феррогидродинамика: Пер. с англ. / Под ред. В. В. Гогосова. - М.: Мир, 1989.– С. 120 – 240.
238. Розенцвейг, Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир. 1989. – 357 с.
239. Рубцов, В.Е. Исследования сдвиговой пластичной деформации в поверхностном слое при трении. Результаты моделирования. Часть 1. Описание моделей. Трение и износ. /Рубцов, В.Е., Колубаев, А.В. - Т.28. №1. – с. 64-75.
240. Русакова, Н. Н. Тез. Докл. IV Всес. Конф. по магнитным жидкостям. /Русакова, Н. Н., Аврамчук, А. З., Кеваев, Н. М., Кудряков, Ю. Б. - Плѣс, 1985. - Т. I.- С. 4 – 5.
241. Семѣнова, Г. М. Тез. Докл. 13 РижскогоСовещ. по магнитной гидродинамике. / Семѣнова, Г. М., Брусенцов, Н. А. - Рига, 1990. - Т. 3.- С. 183 – 184.
242. Семѣнова, Г. М. Способ получения феррочастиц. / Семѣнова, Г. М., Шлимак, В. М., Афонин, Н. И. - А. С. // Б. И. 1987. - № 16.№ 1476643.
243. Семѣнова, Г. М. Способ получения ферромагнитной жидкости. / Семѣнова, Г. М., Шлимак, В. М., Слуцкий, В. Э., Нестеренко, В. М. - А. С. // Б. И. 1987. - № 16. 1489010
244. Сергеев, Г. Б. Нанохимия: учебное пособие / Г.Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2006. – 336 с.: ил.
245. Сизов, А. П.Магнитожидкостное уплотнение. / Сизов, А. П., Козлов, Ю. И., Силаев, В. А. - А. С., // Б. И. 1981. - № 39.№ 875163.
246. Силаев, В. А. Тез. Докл. VII Межд. Конф. по магнитным жидкостям. Плѣс, 1996. - С. 27.
247. Симоновский, А. Я. Тез. Докл. X Межд. Конф. по магнитным жидкостям. / Симоновский, А. Я., Орлов, А. Б. - Плѣс, 2002. - С. 400 – 402.
248. Скибин, Ю.Н. Деполяризация света рассеянного магнитной жидкостью // Коллоид. Ж. – 1984. – Т. 46, №5. – С. 955-960.

249. Скибин, Ю.Н. Молекулярно-кинетический механизм электро- и магнитооптических явлений в магнитных жидкостях: дис. ... доктора физ.-мат. наук: Скибин Юрий Николаевич – Ставрополь, 1996. – 319 с.
250. Славин, А.С. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия. 1971. – 312 с.
251. Современная трибология: итоги и перспективы. Ответственный редактор К.В. Фролов. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 480 с.
252. Соколов, А.И., Тищенко, Н.Т. Исследование износа деталей автомобильных двигателей методом спектрального анализа масла. Материалы семинара. Надежность и долговечность автомобилей и двигателей, Томск, 1971. – С. 10-17.
253. Соколов, В.В. Технические требования к качеству моторных топлив для современной и перспективной автомобильной техники /Соколов,В.В., Туровский, Ф.В. // Мир нефтепродуктов. – 2004. - №2. – С.22-25.
254. Солдатенков, В. А. Тез. Докл. V Всес. Конф. по магнитным жидкостям. / Солдатенков, В. А., Глухоедов, Н. П., Архипов, Ю. Г. - Плёс, 1988. - С. 92 – 93. (322)
255. Сомов, В.А. Повышение моторесурса и экономичности дизелей. – Л.: Машиностроение, 1967. – 194 с.
256. Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915». Руководство по эксплуатации 915.00.000.00.00.РЭ. Санкт-Петербург, 2001. – С. 33 – 34.
257. Сперанская, Т. Б. Тез. Докл. IV Всесоюзн. Конф. по магнитным жидкостям. / Сперанская, Т. Б., Козлов, Ю. И., Силаев, В. А. - Плёс, 1985. - С. 112 – 113.
258. Спиркин, В.Г. Оптимальные композиции присадок для турбинных масел. / Спиркин, В.Г., Гильмутдинов, Ш.К., Бочаров, А.А. // Химотология. 1996. – №6. - С. 24-25.

259. Справочник по триботехнике. Под общ. ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе в 3-х томах. Т. 1. Теоретические основы. - М.: Машиностроение, 1989. - 400 с.
258. Страхович, К.И. и др. Компрессорные машины. М.: Госторгиздат, 1961. - 213 с.
259. Стромберг, А.Г. Физическая химия. /Стромберг, А.Г., Сенченко, Д.П. - М.: Высшая школа, 1988. - 492 с.
260. Стрючков, В.М. Интенсификация процесса очистки природного газа от кислых компонентов /Стрючков, В.М., Афанасьев, А.И., Шкляр, Р.Л. // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. информация. - М.: ВНИИЭгазпром. - 1984. - №6. - 60 с.
261. Стюарт, Э.Дж. Сокращение потерь реагента на установке очистки аминами /Стюарт, Э.Дж., Ланнинг, Р.А. // Нефтегазовые технологии. - 1995. - №2. - С. 53-56.
262. Такетоми, С., Тикадзуми, С. Магнитные жидкости. - М.: Мир, 1993. - 272 с.
263. Такетоми, С., Тикадзуми, С. Магнитные жидкости. Пер. с англ. / Под редакцией В. Е. Фертмана. М.: Мир, 1993, С. 69 - 94, 113 - 122, 125 - 137.
264. Татишвили, Г. Г., Ахалая, М. Г., Зурабашвили, З. А. // Вестник хирургии, 1989. - № 4. - С. 37 - 39.
265. Теоретические основы и опыт внедрения метода поверхностной активации для исследования износа машин. - М.: Машгиз, 1969. - 183 с.
266. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник, в 2 ч. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. - 4,1. - 517 с.
267. Технология переработки сернистого газа: Т.38 Справочник / А. И. Афанасьев, В. М. Стрючков, Н. И. Полегаев, М. Н. Кисленко и др.; Под ред. А. И. Афанасьева. - М.: Недра, 1993.-152 с.

268. Тихомиров, В., Лидов, А. // Журн. Росс. Физ.-Хим. Общ. 1883. - Т. 15.- С. 421.
269. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. - М.: Химия, 1983. – 264 с.
270. Точильников, Д.Г. Радиоактивные индикаторы при исследовании износа деталей дизелей: (из опыта работы Ленинградского института Водного транспорта). - М.: Атомиздат, 1967. – 96 с.
271. Точильников, Д.Г. Радиоактивные методы в исследованиях, повышающих износостойкость деталей двигателей. – М: Судостроение, 1966. – №11. - С. 43-47.
272. Точильников, Д.Г. Радиоизотопный метод определения износов деталей судовых дизелей. – М: Судостроение, 1963. – №1. - С. 62-66.
273. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А.В. Чичинадзе, Э.М. Берлинер, Э.Д. Браун и др.; Под общ. ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с.
274. Третьяков, Ю. Д. Основы криохимической технологии. /Третьяков, Ю. Д., Олейников, Н. Н., Можаяев, А. П. - М.: Высшая школа, 1987. - С. 104 – 114.
275. Трибология. Физические основы, механика и технические приложения. Учебник для вузов / И.И. Беркович, Д.Г. Громаковский; Под ред. Д.Г. Громаковского; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2000. -268 с.
276. Трофимов, В. А. Термостабильные производные пропиленаминов как защитные присадки к маслам для систем перекачивания сероводородсодержащих газов. /Трофимов, В. А., Паниди, И. С., Спиркин, В. Г. и др. - «Химия и технология топлив и масел», 1 – 1995. - С. 17-18.
277. Фабелинский, И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. – 512 с.

278. Федоров, С.В. Эргодинамический метод инженерной оценки изнашивания трибосистем // Инженерные проблемы трения, смазки, изнашивания. Сб. научных трудов. Вып. 48. – Калининград: БГА РФ, 2001. – 88 с.
279. Фертман, В. Е. Магнитные жидкости. Минск.: Высш. школа, 1988. - С. 9 – 44, 104 – 162.
280. Фертман, В. Е. Тез. Докл. 4 Всесоюзн. Конф. по магнитным жидкостям. / Фертман, В. Е., Матусевич, Н. П., Миканович, Т. А., Шабуневич, Л. Д. - Иваново, 1985. - С. 204 – 205.
281. Фертман, В. Е. Получение и свойства магнитных жидкостей. / Фертман, В. Е., Матусевич, Н. П., Орлов, Л. П., Самойлов, В. Б. - Минск, ИТМО АН БССР, 1985. - С. 2 – 12.
282. Фертман, В. Е. В сборнике: Конвекция и волны в жидкостях. / Фертман, В. Е., Матусевич, Н. П., Рахуба, В. К., Самойлов, В. В., Сулоева, Л. В. - Минск, ИТМО АН БССР, 1977. - С. 5 – 11.
283. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия. – Т.2. 1990. – С. 673 – 675.
284. Франк, В. А. Хирургия, 1988. - № 3. - С. 113 – 115.
285. Френкель, М.И. Поршневые компрессоры – Л.: Машиностроение. 1960. – 655 с.
286. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
287. Хайнике, Г. Трибохимия. Пер. с англ. – М.: Мир., 1987.- 584 с.
288. Харкевич, Д. А. Фармакология и токсикология. / Харкевич, Д. А., Аляутдин, Р. Н., Каспаров, С. А. – 1985. - № 5. - С. 32 – 35.
289. Хачатурян, А. А. Исследования в области устойчивости и коагуляции дисперсных металлов: дисс. ... канд. хим. наук: Хачатурян А. А. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1992. - С. 35 – 67.
290. Хачатурян, А. А. Коллоид. Журн. / Хачатурян, А. А., Лунина, М. А. - 1985, Т. XLVII, № 3. - С. 562 – 567.

291. Хрущов, М.М. Классификация условий и видов изнашивания деталей машин. – Сб.: Трение и износ. - М., Изд. АН СССР, 1953.
292. Хрущов, М.М. Определение износа деталей машин методом искусственных баз./Хрущов, М.М., Беркович, Е.С. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 218 с.
293. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика, 1975. - № 4. - С. 37 – 44.
294. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика, 1981. - № 3. - С. 41 – 49.
295. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика, 1983. - № 1, - С. 3 – 8.
296. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика, 1984, № 4. - С. 17 – 22.
297. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика, 1985. - № 1. - С. 25 – 34.
298. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика. / Цеберс, А. О., Майоров, М. М. - 1980. - № 1. - С. 27 – 35.
299. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика. / Цеберс, А. О., Майоров, М. М. -1980. - № 2. - С. 22 – 26.
300. Цеберс, А. О. Магнитная гидродинамика. / Цеберс, А. О., Майоров, М. М. – 1980. - № 3. - С. 15 – 20.
301. Цеберс А.О. К вопросу о причинах образования микрокапельных агрегатов в коллоидных системах ферромагнетиков / А.О. Цеберс // Магнитная гидродинамика. – 1987 . - № 3. – С. 143-145.
302. Цеберс А.О. Образование и свойства крупных конгломератов магнитных частиц / А.О. Цеберс // Магнитная гидродинамика. – 1983. - №3. – С. 3 – 11.
303. Цеберс А.О. Термодинамическая устойчивость магнитных жидкостей / А.О. Цеберс// Магнитная гидродинамика. – 1982. - №2. – С. 42 – 48.
304. Чеканов В. В. Автоколебания в магнитных жидкостях. В сборнике: Физические свойства магнитных жидкостей. – Свердловск : 1983. - С. 42 – 52.
305. Чеканов В. В., Дроздова В. И., Ницубидзе П. В. // Магнитная гидродинамика. – 1984. -№ 1. - С. 3 – 9.

306. Чеканов В. В., Кожевников В. М., Падалка В. В., Скибин Ю. Н. // Магнитная гидродинамика. – 1985. - № 2. - С. 79 – 83.
307. Чеканов В.В. Возникновение агрегатов как фазовый переход в магнитных коллоидах. В книге: физические свойства магнитных жидкостей. – Свердловск. – 1983. – С. 42 – 49.
308. Черкасова О. Г // Хим.-фарм. журн. – 1992. -№ 7. - С. 84 – 88.
309. Черкасова О. Г. Физико-химические основы применения мелкодисперсных магнитных материалов в фармации : автореф. дис. ... д-ра.фарм. наук / Черкасова О. Г. - Москва, 1993. - 35 с.
310. Черкасова О. Г., Филимонова Н. В., Литвинова Л. Г., Цыбусов С. Н., Харитонов Ю. Я. // Тез. Докл. Всеросс. Конф. по лазерной и магнитной терапии в экспериментальных и клинических исследованиях. – Обнинск : 1993. - Ч. II. - С. 231 – 232.
311. Черкасова О. Г., Харитонов Ю. Я., Гонием А. А., Шульгин В. И. // Хим.-фарм. журн.– 1992. - № 5. - С.83 – 86.
312. Черкасова О. Г., Харитонов Ю. Я., Гукасян С. Е., Нестеров В. И., Гонием А. А. // Известия АН СССР, Серия Неорганические материалы. – 1991. - Т. 27. - № 4. - С. 766 – 770.
313. Черкасова О. Г., Харитонов Ю. Я., Колочевская М. Н. // Заводская лаборатория. – 1989. - Т. 55. - № 12. - С. 7 – 9.
313. Черкасова О. Г., Харитонов Ю. Я., Крутогин Д. Г., Сагалова Т. Б., Горелик С. С. // Хим.-фарм. журн. – 1995. - № 12. - С. 49 – 52.
314. Черкасова О. Г., Харитонов Ю. Я., Петров В. И., Гонием А. А. // Фармация. – 1990. - № 6. - С. 26 – 31.
315. Чупахин Н.М. Монтаж, эксплуатация и ремонт холодильных установок. – М.: Пищевая промышленность, 1968. – 307 с.
316. Шаройко Е. С., Лунина М. А. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1967. Т. LIV Исслед. в обл. физ. химии, электрохимии и аналит. Химии. - С. 83 – 85.

317. Школьников В.М., Шехтер Ю.Н., Фураев А.А. и др. // Масла и составы против износа автомобилей. – М.: Химия, 1988. – 96 с.
318. Школьников В.М., Шехтер Ю.Н., Фураев А.А. и др. // Масла и составы против износа автомобилей. – М.: Химия, 1988. – 96 с.
319. Шлиомис М. И. // Докл. АН СССР, 1974. - Т. 218. - № 5. - С. 1071 – 1074.
320. Шлиомис М. И. // Журн. Эксп. и Теор. Физики, 1971. - Т. 61. - С. 2411 – 2418.
321. Шлиомис М. И. // Успехи физических наук. - 1974. - № 112. -Вып. 3, - С. 3 – 9.
322. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости //Успехи физических наук. – 1974. – Т. 112. – С. 427 – 458.
323. Щелькалов Ю. Я. Сайкин М. С., Евсин С. И. // Тез. Докл. VII Всес. Конф. по магнитным жидкостям. - г. Плёс, 1996. - С. 154 – 155.
324. Щелькалов Ю. Я., Лашин И. В. // Тез. Докл. VII Всес. Конф. по магнитным жидкостям. - г. Плёс, 1996. - С. 158 – 159.
325. Щелькалов Ю. Я., Русакова Н. Н., Большакова И. А. // Тез. Докл. VII Всес. Конф. по магнитным жидкостям. - г. Плёс, 1996. - С. 163 – 164.
326. Щелькалов Ю. Я., Шурыгин М. Н., Крылов Н. И., Кудряков Ю. Б. // Тез. Докл. VII Всес. Конф. по магнитным жидкостям. -г. Плёс, 1996. - С. 177 – 178.
327. Щукин Д.Е., Перцов А.В., Амелина Е.А. // Коллоидная химия. - Москва : Изд. Московского университета, 1982. – 352 с.
328. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. – Л.: Наука, 1986. - 288 с.
329. Ю.Н. Дроздов К разработке методики расчета на изнашивание и моделировании трения - Сб. «Износостойкость» - М. : Наука, 1975. – 120-135 с.

330. Ю.Н. Дроздов, А.П. Перекрестов Интенсивность коррозионно-механического изнашивания цилиндра поршневого компрессора, перекачивающего природный газ // Материалы XVI международного семинара «Технологические проблемы прочности». – Подольск, 2009. – 41-45 с.
331. Ясь Д.С., Подпоков В.Б., Дяденко Н.С. Испытание на трение и износ. – Киев: Техника, 1971. – 140 с.
332. Яхьяев И.Я. Оценка интенсивности изнашивания втулок цилиндров и поршневых колец судовых двигателей внутреннего сгорания / И. Я. Яхьяев // Двигателестроение. - 2002. - №4. - С. 6-9.
333. Atarashi T., Imai T., Shimoizaka I. // J. Mag. Mag. Mat., 1990. - V. 85. - P. 3 – 6.
334. Babincova M., Babinec P. // Pharmazie, 1995. - V. 50. - № 12. - P. 828 – 829.
335. Babincova M., Leszczyndlka D., Souriong P. // J. Mag. Mag. Mat., 2001. - V.225. - P. 109 – 112.
336. Bacri J. C., Perzynski R., Salin D., Cabuil V., Massart R. // J. Mag. Mag. Mat., 1986. - V. 62. -P. 36 – 46.
337. Bacri J. C., Salin D., Massart R. // J. Phys. Lett., 1983. - V. 44. -P. 415 – 420.
338. Bacri J. C., Salin D., Massart R. // J. Phys. Lett.– 1984. - V. 45. - № 11. - P. 415 – 420.
339. Barwell F.T., Roylance B.J., Price A.L. Failure prevention throughy monitoring of wear debris in machinery lubrication systems. “Congr. mondengren, Paris, 1977. Texteintegr. conf. Vol.1” Paris, 1977. - S. 449-466.
340. Bayburtskiy F. S., Senatskaya I. I., Komissarova L. K., Brusentsov N. A., Razumovskiy V. A. // J. Eur. Cells and Mat. – 2002. - V. 3. - № 2. - P.142 – 145.

341. Bean C.P., Livingston I.D. Superparamagnetism // J. Appl. Phys. – 1959. – V. 30S. -№4. – P. 120S – 129S.
342. Berkowitz A. E., Walter J. L. // Journal Mag, Mag. Mat., 1983. - V. 39. - P. 75 – 76.
343. Berkowitz A. E., Walter J. L. // Materi. Sci. Engin., 1982. - V. 55. - P. 275 – 277.
344. Berkowitz, Zahut J.A., Van Buren C.E. Properties of magnetic fluid particles. //Transactions of Magnetic – 1980. - V. 16. - №2. – P. 184 – 190.
345. Bica D. , Vékás L. // Magn. Hydrodyn. – 1994. - № 30. – C. 194 – 196.
346. Bica D., Vékás L. // Rom. Rep. Physics. – 1995. - № 47. – C. 265 – 272.
347. Blums E., M. M. Maiorov, G. Kronkalns // IEEE Trans. Magn., 1993. - V. 29. - P. 3267 – 3270.
348. Bredig G. // Z. ang. Chem., 1898. - V. 22. - P. 951.
349. Bredig G. // Z. Electrochem., 1898. - V. 4. - P. 514.
350. Brown W.E. Magnetic interactions of superparamagnetic particles // J. Appl. Phys. – 1967. – V. 38, №3. – P. 1017 – 1018.
351. Brown W.F. Thermal fluctuations of a single-domain particle //Phys. Rex. – 1963. – V. 130. №5. – P. 1677 – 1686.
352. Brusentsov N. A., Brusentsova T. N., Komissarova L. Kh., Kuznetsov A. A., Bayburtskiy F. S. // J. Eur. Cells and Mat., 2002. - V. 3. - № 2. - P.70 – 73.
353. Chan D. C., Kirpotin D. B., Bunn P. A. // J. Magn. Magn. Mat.– 1993. - V. 122, - № 374 – 378.
354. Chem. Eng. Sci., 1983. -V. 38. - № 9. -P. 1411., J. Chem. A. Eng. Data, 1988. -V. 43. - № 3. -P. 33.
355. Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurihara Y. Physics of magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1987. – V. 65. – P. 245-251.
356. De Cuyper M. // Handb. Nonmcd. Appl. Liposomes. – 1996. - № 3. -P. 325 – 342.

357. De Cuyper M., Joniau M. // *Charact. Metab., Novel Biol. Appl., Proc. Int Colloq.*, 6th 1993 (pub. 1995), P. 101 – 110.
358. De Cuyper M., Noppe W. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1996. - V. 182. - № 2. - P. 478 – 482.
359. Dikanskiy Yu. I., Bedzhanyan M. A., Kiselev V. V. // *Colloid Journal*, 2002. - V.64. - № 1. - P. 29 – 33.
360. Donia B. // *Rom. Rep. Phys.*, 1995. - V. 47. - № 3 – 5. - P. 265 – 272.
361. Dvorachek L. M. High strength steels for H₂S servis// *Material performance.* – 1976. - №5. – P.9 – 12.
362. Dvorachek L. M. High strength steels for H₂S servis// *Material performance.* – 1976. - №5. – P.9 – 12.
363. Elmore W. C. // *Phys. Rew.*, 1938. - V. 54. -P. 309.
364. Endo K., Fukuda Y., Togata H. The wear of steel in lubricating oil under varying load. / K. Endo, Y. Fukuda, H. Togata. // *Bull. JSME.* – 1969. - vol. 12. - №51. -P. 539-547.
365. Grants A., Kronkalns G., Maiorov M. M. // *J. Mag. Mag. Mat.*, 1990. - V.85. - P.129 – 135.
366. Greko E. C., Wright W. B. // *Corrosion.* – 1962. – Vol.18. - № 119 t. (14)
367. Gurvich L. G. // *Koll. Z.*, 1926. - V. 40. - P. 141 – 142.
368. Hayes C.K. Observation of association a ferromagnetic colloid // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1975. – V. 52. - №2. – P. 239-243. (423)
369. Herght R., Andra W. // *IEEE Transactions on magnetics*, 1998. - V. 34. - № 5. - P. 3745 – 3754.
370. Hurricks P.L., *Wear*,30 - 189 (1974).
371. Jordan P.C. Field dependent chain formation by ferromagnetic colloids // *Molecular Physics.* – 1979. – V. 38. - №3. – P. 769 – 780.
372. Kaiser R. Ferrofluid composition / R. Kaiser. Patent USA. – 1972. - Int. Cl. H 01 F 1/10, № 3700595.

373. Kaiser R., Miskolczy G. // *J. Appl. Phys.*, 1970. - V. 41. - № 3. - P. 1064 – 1072.
374. Kaiser R., Rosenszveig R. E. Study of ferromagnetic liquid. SFSTJ./ Rep. NASA – CR – 1407, Washington, D. C. - 1969. - P. 91.
375. Khalafalla S. E., Reimers G. W. Magnetofluids and theirs manufacture. / S. E. Khalafalla, G. W.Reimers.PatentUSA. – 1973. -Int. Cl. H01 C 11/28, № 3764540.
376. Kimoto K., Kamiya Y., Nonoyama M., Ueda R. // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1963. - V. 2. - P. 702 – 704.
377. Komissarova L. Kh., Filippov V. I. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. -V.225. -P. 197 – 201.
378. Kronkalns G., Maiorov M. M., Blums E. // *Magnetic Hydrodynamics.* – 1997. - № 1. -P.112 – 117.
379. Luborsky F. E., Opie J. D. // *J. Appl. Phys.*, 1963. - V. 34. -P. 1317 – 1320.
380. Lyklema J., Schotten P., Mysels K. // *J. Phys. Chem.*, 1965. - V. 69. - №1. - P. 116-123.
381. Martinet T.A. Birefringence at dichroismelineaire des ferrofluids sous champ magnetique / T.A. Martinet // *RheologiecActa.* – 1974. – V. 52. - №3. – P. 260 – 264.
382. Massart R. // *IEEE Trans. Magnetics.* / R. Massart / MAG-17. – 1980. - № 2. - P. 1247 – 1248.
383. Massart R., Fruchart J-M. // *Nouveau journal de chimie.* – 1983. - V. 7. - № 5. - P. 325 – 331.
384. Molday R. S. and Molday L. L. // *FEBS Lett.*– 1984. - V. 170. - № 2. - P. 232 – 238.
385. Molday R. S., Yen S. P. S., Rembaum A. // *Nature.* – 1977. - V. 268. -№ 4. - P. 437 – 438.
386. Morimoto Y., Sugibayaschi K., Akimoto M. // *Chem. Pharm. Dyn.*. – 1980. -V. 28. - № 10. -P. 3087 – 3093.

387. Morimoto Y., Sugibayaschi K., Okomora M. // J. Pharm. Dyn., 1980. - V. 3. - P. 264 – 267.
388. Nakasugi H., Matsuda H., Development of new dine-pipe steels for sour gas servis / H. Nakasugi, H.Matsuda//Nippon stelltechn. rep. – 1979. - № 14. – P.66-78.
389. Nakasugi H., Matsuda H., Development of new dine-pipe steels for sour gas servis/ H. Nakasugi, H.Matsuda//Nippon stelltechn. rep. – 1979. - № 14. – P.66-78.
390. Nakataki I., Furubayashi T., Takahashi T., Hanaoka H. // J. Mag. Mag. Mat.. - 1987. - V. 65. - № 283. - P. 261 – 264.
391. Naletova V. A., Kirjushin V. V., Turkov V.A. Shkel Y. M., Klingenberg D. J. // Magnetohydrodynamics, 2001. - V.37. - № 1 – 2. - P. 206 – 211.
392. Naletova V.A., Kvitantsev A.S., Turkov V.A. // J. Mag. Mag. Mat., 2002. - V.252. - P.212 – 214.
394. Naletova V.A., Kvitantsev A.S., Turkov V.A.. // J. Mag. Mag. Mat., 2002. - V.258-259. - P.439 – 442.
395. Neal J. A. Clarification process. / J. Neal. – 1978. - Patent USA C 02 B 1/20, №4088779.
396. Neal J. A. Clarification process. / J. Neal. – 1978. - Patent USA C 02 B 1/20, №4088779 .
397. Neel Z. Influence des fluctuations thermiquessurl'aimantation de grains ferromagnetiques fins. //Acad des sciences. Completrendu. – 1949. – V. 228, №8, - P. 664 – 666.
398. Neel Z. Theoric du triage magnetiqueferromagnetiques on grains fins avec application souxterrescuites / Z. Neel// Ann. Geophys. – 1949. - V. 5. - №2. – P. 99 – 120.
399. Neitzel U., Barner K. Optical measurement on ferromagnetic colloids / U. Neitzel, K. Barner // Physics letters. – 1977. – V.63. -№3. – P.327-329.

400. Odenbach S., Blums E., Mezulis A., Maiorov M., Kronkalns G. // J. Mag. Mag. Mat., 1997. - V.169. - P.220 – 228 .
401. Odenbach S., Blums E., Mezulis A., Maiorov M., Kronkalns G. // Phys. Fluids, 1998. - V. 10. - № 9. - P. 2155 – 2163.
402. Odenbach S., Blums E., Volker T. Bossis G. // J. Mag. Mag. Mat., 2002. - Vol. 252. - P.120 – 124.
403. Odenbach S., Blums E., Volker T., Bossis G. // Magn. Hydrodyn. – 2000. - V.36. - № 2. - P.10 – 12.
404. Oil and Gas. -2001. – 24 Dec.
405. Padmanabhan R., Corsico C., Yolter W., Howard T., Howard B. // J. Immunogenet., 1989. - V.16. - № 2. - P. 91 – 102.
406. Papell S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. / S. S. Papell. -Patent USA. – 1965. - USA Cl. 149 – 2, № 3215572
407. Permichev A. Book of abstracts. Transaction of the European Bioelectromagnetics Congress. / N., Tzibusov S. N., Bulanova L. A., Bulanov G. A. –Slovenia :Bled, 1993.- P. 90 – 92.
408. R.V. Mehta Scattering and polarization of light by magnetic fluids // IEEE. Transaction on Magnetic. – 1980. – V. – MAG-16. - №2. – P. 203-206.
409. R.V. Mehta Scattering and polarization of light by magnetic fluids // IEEE. Transaction on Magnetic. – 1980. – V. – MAG-16. - №2. – P. 211-214.
410. Raikher Yu. L., Shliomis M. I. // Advances in Chemical Physics, 1994. - V. 87. - P. 595 – 751.
411. Raikher Yu. L., Shliomis M. I. // Advances in Chemical Physics, 1994. - V. 87. - P. 801-815.
412. Rosenszveig R. E. // AIAA Journal, 1966. - V. 4. - № 10. - P. 1751 – 1758.
413. Rosenszveig R. E. // AIAA Journal, 1966. - V. 4. - № 10. - P. 1900 – 1902.
414. Rosenszveig R. E. // AIAA Journal, 1966. - V. 4. - № 10. - P. 1850 – 1858.
415. Rosenszveig R. E. // Int. Sci.Tech.– 1966. - № 7. - P. 48 – 56.

416. Rosenszveig R. E. // Ind. Eng, Chem. Fundam. 1979. - V. 18. - № 3. - P. 260 – 269.
417. Rosenszveig R. E. // Nature (London). – 1966. - V. 210. - P. 613 – 614, № 5036
418. Rosenszveig R. E. // Sci. Amer., 1982. - V. 247. - № 4. - P. 136 – 145, 194.
419. Rosenszveig R. E. // Sci. Amer., 1982. - V. 247. - № 4. - P. 154 – 163, 194.
420. Rosenszveig R. E. Fluidization: // Science. - 1979. - 6 April. - V. 204. - P. 57 – 60.
421. Rosenszveig R. E. Fluidization: // Science. – 1979. -6 April. -V. 204. - P. 62 – 64.
422. Rosenszveig R. E. Material separation using ferromagnetic liquid techniques. / Patent USA. - 1969, № 3700595.
423. Rosenszveig R. E. Method of substituting one ferrofluid solvent for another. / Patent USA. – 21.01. 1970. -Int. Cl. B 01 D, № 3531413. Rosenszveig R. E., Kaiser R., Miskolczy G. // J. Coll. Int. Sci., 1969. - V. 29, - № 4. - P. 680 – 686.
424. Rosenszveig R. E., Kaiser R., Miskolczy G. // J. Coll. Int. Sci., 1969. - V. 29. - № 4. - P. 690 – 693.
425. Rosenszveig R. E., Miskolczy G., Ezekiel F. D. // Mach. Des., 1968. - V. 40. - P. 145 – 150.
426. Rosenszveig R. E., Miskolczy G., Ezekiel F. D. // Mach. Des., 1968. - V. 40. - P. 155-160.
427. Rosenszveig R. E., Nestor J. W., Timmins R. S. // Chem. Eng.– 1965. - Ser. 5. - P. 104 – 118.
428. Rosenszveig R. E., Zahn M. Magnetized drive fluids. / Patent USA. – 1975. - Int. kl. F 21 B 43 / 22, № 4579173.
429. Rosenszveig R. E., Zahn M., Shumovich R. // J. Mag. Mag. Mat.– 1983. - V.39. - № 1.- P.127 – 132.

430. Rosenszveig R. E., Zahn M., Shumovich R. // J. Mag. Mag. Mat.– 1983. - V.39. - № 1. - P.137-140.
431. Sano K. Theory of agglomeration of ferromagnetic particles in magnetic fluids / K. Sano, M. Doi //J. Phys. Soc. Jap. – 1983. – V. 52. -№8. – P. 2810 – 2815.
432. Sato T., Ijima T., Seki M., Inagaki N. // J. Mag. Mag. Mat., 1987/ - V.65/ - P. 252 – 256.
433. Scholten P.C. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids/ P.C.Scholten// IEEE Translations Magnetism Vol Mag-16. – 1980. - №2. - P. 221-225.
434. ShimazakiCh., Wiesnewski D. // Blood, 1988. - V. 72. - № 4. - P. 1248 – 1254.
435. ShimazakiCh., Wiesnewski D. // Blood, 1988. - V. 72. - № 4. - P. 1260 – 1268.
436. Sicben S., Bergemann C., Lubbe A. // J. Mag. Mag. Mat., 2001. - V. 225. - P. 73 – 78.
437. Skinner J., Gane N. Sliding Friction under NegativeLoad.J.Appl.Phys., Ser D.– 1973. - Vol.5. -P. 2088-2094.
438. Tadachi M., Noriyuki T. // Biomagnet. Seramikkusu, 1995. - V. 30. - № 4. - P. 359 – 396.
439. Tadachi M., Noriyuki T. // Biomagnet. Seramikkusu, 1995. - V. 30. - № 4. - P. 405-410.
440. Taketomi S., Takahashi H., Inaba N., Miyajim H. Experimental and Theoretical Investigations on Agglomeration of Magnetic Colloid Particles in Magnetic fluids // Journal of the Physical Particles in Magnetic fluids // Journal of the Physical Society of Jap.
441. The Svedberg. // Koll. Z., 1919. - V. 21. - P. 1 – 7.
442. Thomas J. R. // J. Appl. Phys., 1966. - V. 37. - P. 2914 – 2916.
443. Turkov V.A. // J. Mag. Mag. Mat., 2002. - V.252. - P.156 – 158.

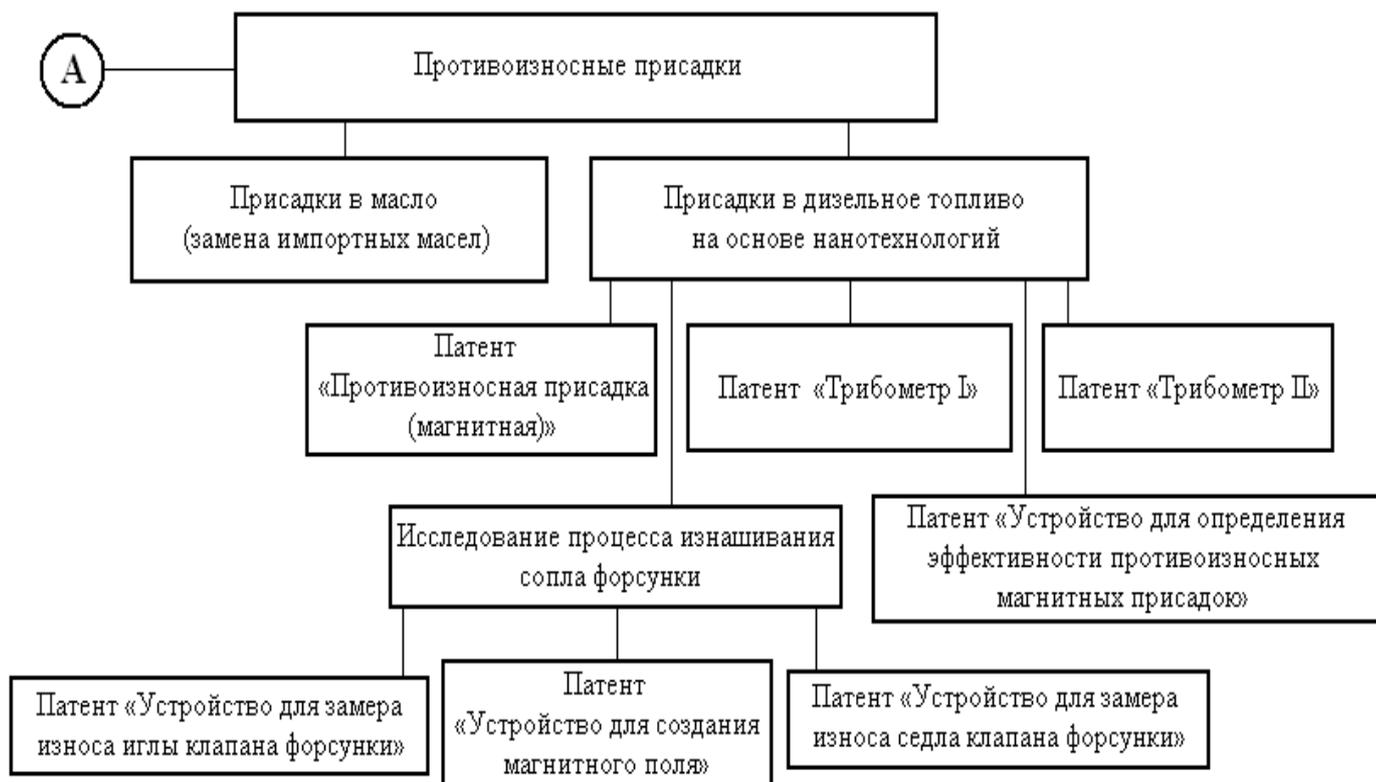
444. Upadhyay R.V., Mehta R.V., Kinnari P., Srinivas D., Pant R.P. // J. Mag. Mat., 1999. - V. 201. - P. 129 – 132.
445. Upadhyay T., Upadhyay R.V., Mehta R.V., Goyal P.S., Aswal V.K. // Phys. Rev., 1997. -V. 55. -P. 5585 – 5590.
446. Vékás L., Raşa M. // Eur. Phys. J. 2000. - V. E 2. - P. 265 – 275.
447. Vékás L., Raşa M., Bica D. // J. Coll. Int. Sci., 2000.- V. 231. - P. 247 – 254.
448. Wayen Reed. Anisotropic aggregates as the origin of magnetically induced dichroism in ferrofluids / Wayen Reed, Janson H. Fendler // J. Appl. Phys. 59(8). – 1986. - 15 April. - P. 2914 – 2924.
449. Widder K. J., Morris R. M., Poore G. // Eur. J. Cancer Clin. Oncol. – 1983. - V. 39. - № 1 – 2. -P. 135 – 139.
450. Widder K. J., Morris R. M., Poore G. // Proc. Nat. Acad. Sci.– USA : 1981. - V. 78. - № 1. -P. 579 – 581.
451. Widder K. J., Senyei A. E., Czerlinski G. // J. Appl. Phys. 1978. - V. 49. - № 6. - P. 3578 – 3583.
452. Widder K. J., Senyei A. E., Scarpelli D. G. // Proc. Soc. Exp. Biol. And Med.– 1978. - № 58. -P. 141 – 146.
453. Williams O.G. Collected reslaches an cilinder wear. - Inst. Automob. Eng.– 1940. - № 24. -P. 119-124.
454. Windle P. L., Popplewell J., Charles S. W. // IEEE Trans. Mag., 1975. - MAG-11. - P. 1367 – 1370.
455. Yukie T., Kotaro O. // Drug Delivery Syst., 1997. - V.12. - № 1. - P. 43 – 48.
456. Zakhlevnykh A. N., Sosnin P. A. // Int. J. Polym. Mat., 1994. -V. 27. - № 1 – 2. -P. 89 – 99.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Схема работ, направленных на повышение износостойкости оборудования

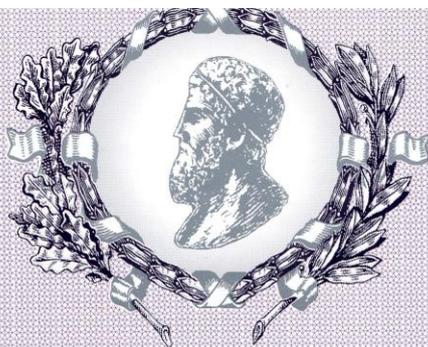




Приложение 2

Полученные дипломы и патенты

ХII МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ПРОМЫШЛЕННОЙ
СОБСТВЕННОСТИ



ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ,
ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ

«АРХИМЕД-2009»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

СЕРЕБРЯНОЙ МЕДАЛЬЮ

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный
технический университет»
за разработку «Комплект оборудования для определения
коррозийной стойкости конструкционных материалов
при изнашивании в среде природного газа»
(Перекрестов А.П., Дроздов Ю.Н., Шаталов М.Ю., Чанчиков В.А.)

Председатель
Международного Жюри,
Президент Евразийской
патентной организации

А.Н. Григорьев

Президент Салона

Д.И. Зезюлин

Руководитель
Федеральной службы по
интеллектуальной собственности,
патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

Россия, Москва, 01.04 – 03.04.2009 г.



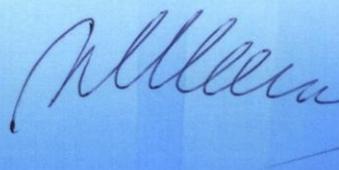
КОНКУРС ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ

ДИПЛОМ
I СТЕПЕНИ

**Федеральное государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования «Астраханский государственный
технический университет»**

Проект «Комплект оборудования для определения коррозионной
стойкости конструкционных материалов при изнашивании в
среде природного газа»

Заместитель председателя
Правительства Астраханской области,
министр промышленности, транспорта
и связи Астраханской области



Ю.А. Махошвили

АСТРАХАНЬ 2009
8-10 ФЕВРАЛЯ



VIII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ

ДИПЛОМ

награждается

серебряной медалью

ГОУ ВПО «Астраханский государственный
технический университет»

за разработку

Технологическая цепочка по предотвращению
аварийных ситуаций при эксплуатации
компрессорного оборудования

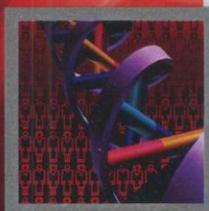
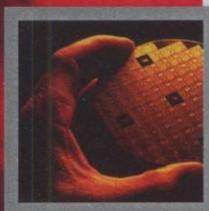
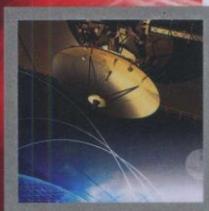
автор:

Перекрестов А.П., к.т.н.,
доцент

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2008





VIII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ

ДИПЛОМ

награждается

бронзовой медалью

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный
технический университет»

за разработку

Устройство для определения эффективности
противоизносных магнитных присадок

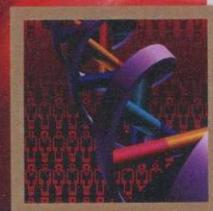
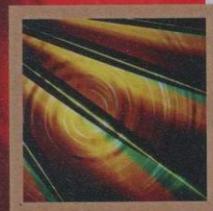
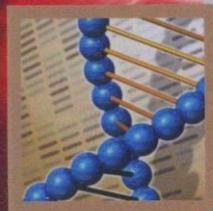
авторы:

Перекрестов А.П., к.т.н., доцент
Чанчиков В.А.

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2008





**IX МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

ДИПЛОМ

награждается

Астраханский государственный
технический университет, ФГОУ ВПО

за разработку

Комплект оборудования для
определения коррозионной стойкости
конструкционных материалов при
изнашивании в среде природного газа

Авторы:

Перекрестов А.П., Дроздов Ю.Н.,
Клыкканова А.А., Шаталов М.Ю.,
Чанчиков В.А.

Министр образования и науки
Российской Федерации



А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2009



**IX МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

ДИПЛОМ

награждается

Астраханский государственный
технический университет, ФГОУ ВПО

за разработку

Бесшатунный компрессор с устройством
для предотвращения влажного хода
и устройством для уменьшения
трения в поступательных парах

Авторы:

Перекрестов А.П.,
Дроздов Ю.Н.

Министр образования и науки
Российской Федерации



А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2009



ДИПЛОМ

V специализированная выставка
«Образование – инвестиции в успех - 2010»

Министерство образования и науки Астраханской области

НАТРАЖДАЕЛЛ

победителя конкурса инновационных проектов

Перекрестова Аршавира Петровича
(ФГОУ ВПО «АГПУ»)

за инновационный проект
«Производство запатентованной присадки нового поколения для дизельного топлива»

Министр



В.А. Гутман

г. Астрахань, 23.04. 2010 г.





**VII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

ДИПЛОМ

награждается

Серебряной медалью

**ФГОУ ВПО Астраханский
государственный технический
университет**

за разработку

***Противоизносная присадка в дизельное
топливо нового поколения и устройство
для её применения***

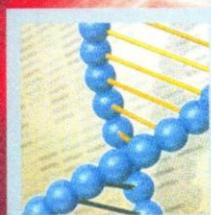
авторы

***Перекрестов А. П., к. т. н., доцент
Саидов М. А.***

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2007





**VII МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ
САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

ДИПЛОМ

награждается

Серебряной медалью

**ФГОУ ВПО Астраханский
государственный технический
университет**

за разработку

**Установка, моделирующая процессы
трения и изнашивания в агрессивных
газовых средах УТ-1**

авторы

**Перекрестов А. П., к. т. н., доцент
Шаталов М. Ю.**

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко

МОСКВА, ВВЦ, 2007



**X МОСКОВСКИЙ
МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН
ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ**

7 – 10 сентября 2010 г.; Москва, ВК Гостиный двор

ДИПЛОМ

награждается золотой медалью

**ФГОУ ВПО «Астраханский государственный
технический университет»**

за разработку

Производство запатентованной присадки
нового поколения для дизельного топлива
(автор: Перекрестов А. П. – к.т.н., доцент)
Дроздов Ю.Н. - д.т.н., профессор

Министр образования и науки
Российской Федерации

А. А. Фурсенко



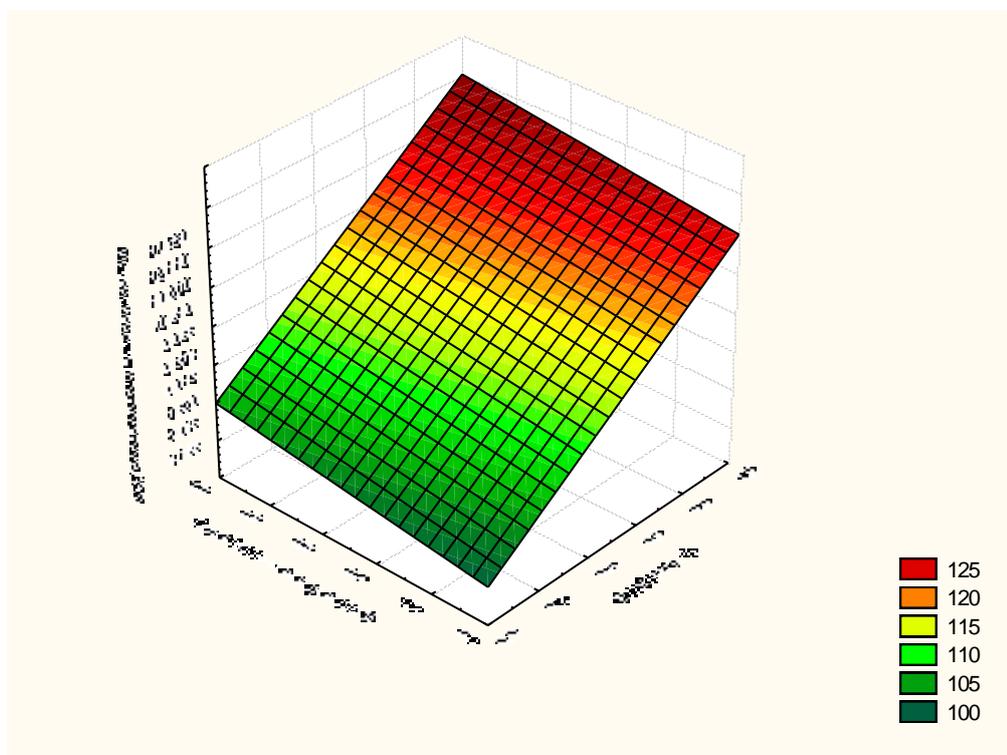
Приложение 3

Статистическая обработка экспериментальных данных

Зависимость интенсивности изнашивания от процентного содержания влаги и сероводорода в перекачиваемом газе

Содержание сероводорода, %	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Интенсивность изнашивания, $\times 10^{10}$					
0,2	4.188	7.152	8.301	9.066	9.656	10.140
0,4	4.475	7.620	8.839	9.649	10.270	10.790
0,6	4.761	8.086	9.374	10.230	10.890	11.430
0,8	5.046	8.551	9.908	10.810	11.500	12.070
1	5.330	9.013	10.440	11.380	12.110	12.710

$$J_h(\varphi, V_{H_2S}) = 100 + 25 \cdot x + 5 \cdot y - 1,0815E-12 \cdot x^2 + 7,9048E-13 \cdot x \cdot y + 5,899E-12 \cdot y^2$$



**Зависимости скорости изнашивания от процентного содержания
влаги и температуры в зоне трения при различном давлении**

$P_1 = 0,5 \text{ МПа}$

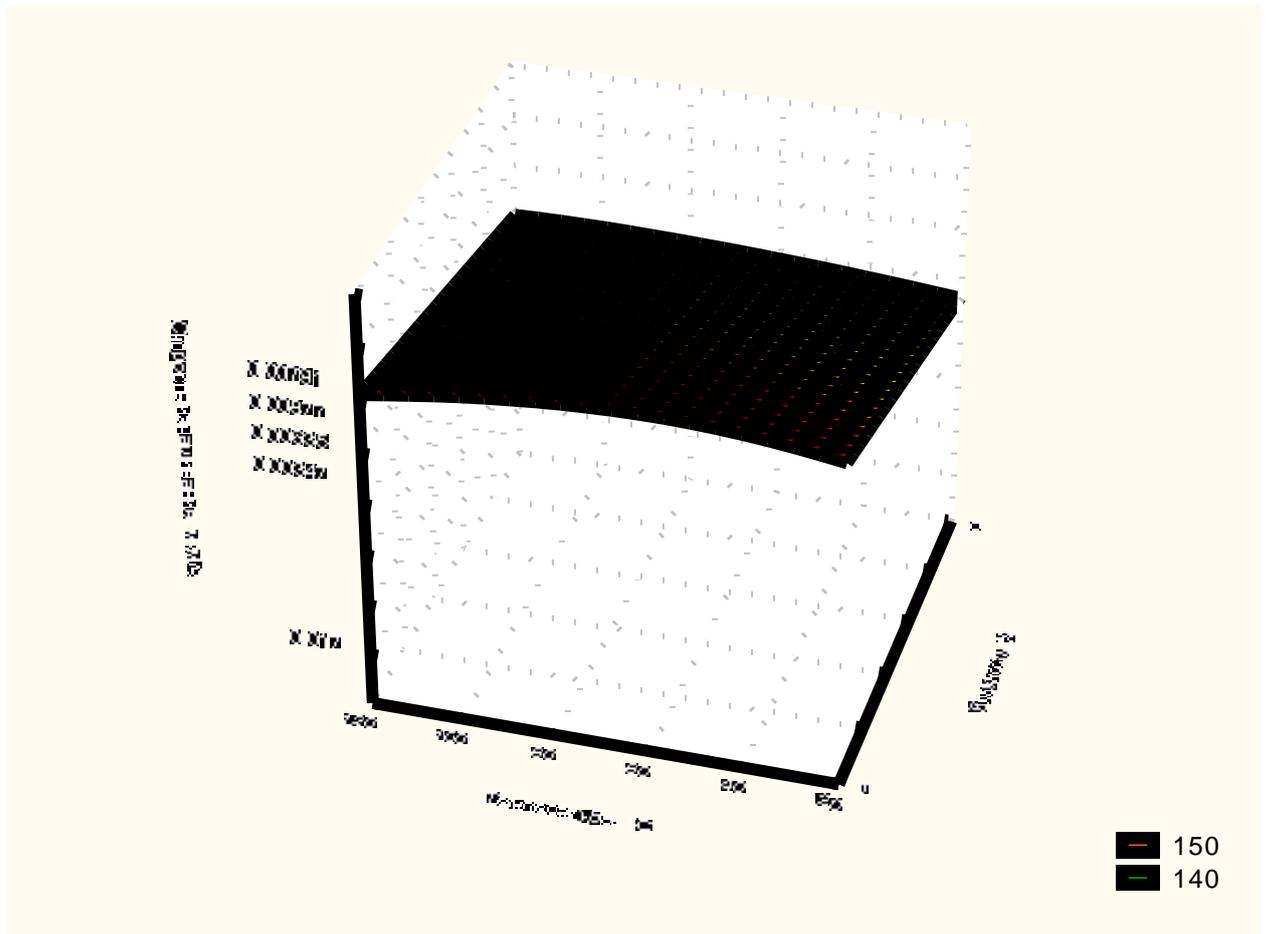
Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.017	0.032	0.044	0.058	0.074	0.093
40	0.026	0.046	0.061	0.076	0.094	0.113
60	0.03	0.052	0.067	0.083	0.101	0.121
80	0.028	0.049	0.064	0.08	0.097	0.117
100	0.021	0.038	0.051	0.065	0.082	0.101
120	0.0083	0.017	0.027	0.04	0.055	0.073

$$v(t, \varphi) = 115,2267 + 0,083 \cdot x - 3,2077 \cdot y - 0,0004 \cdot x \cdot x + 1,75E-5 \cdot x \cdot y + 0,0312 \cdot y \cdot y$$

$P_2 = 1 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.00347	0.00635	0.00877	0.012	0.015	0.019
40	0.00527	0.00929	0.012	0.015	0.019	0.023
60	0.00598	0.01	0.013	0.017	0.02	0.024
80	0.00563	0.00987	0.013	0.016	0.019	0.023
100	0.00419	0.00753	0.01	0.013	0.016	0.02
120	0.00167	0.00342	0.00539	0.00791	0.011	0.015

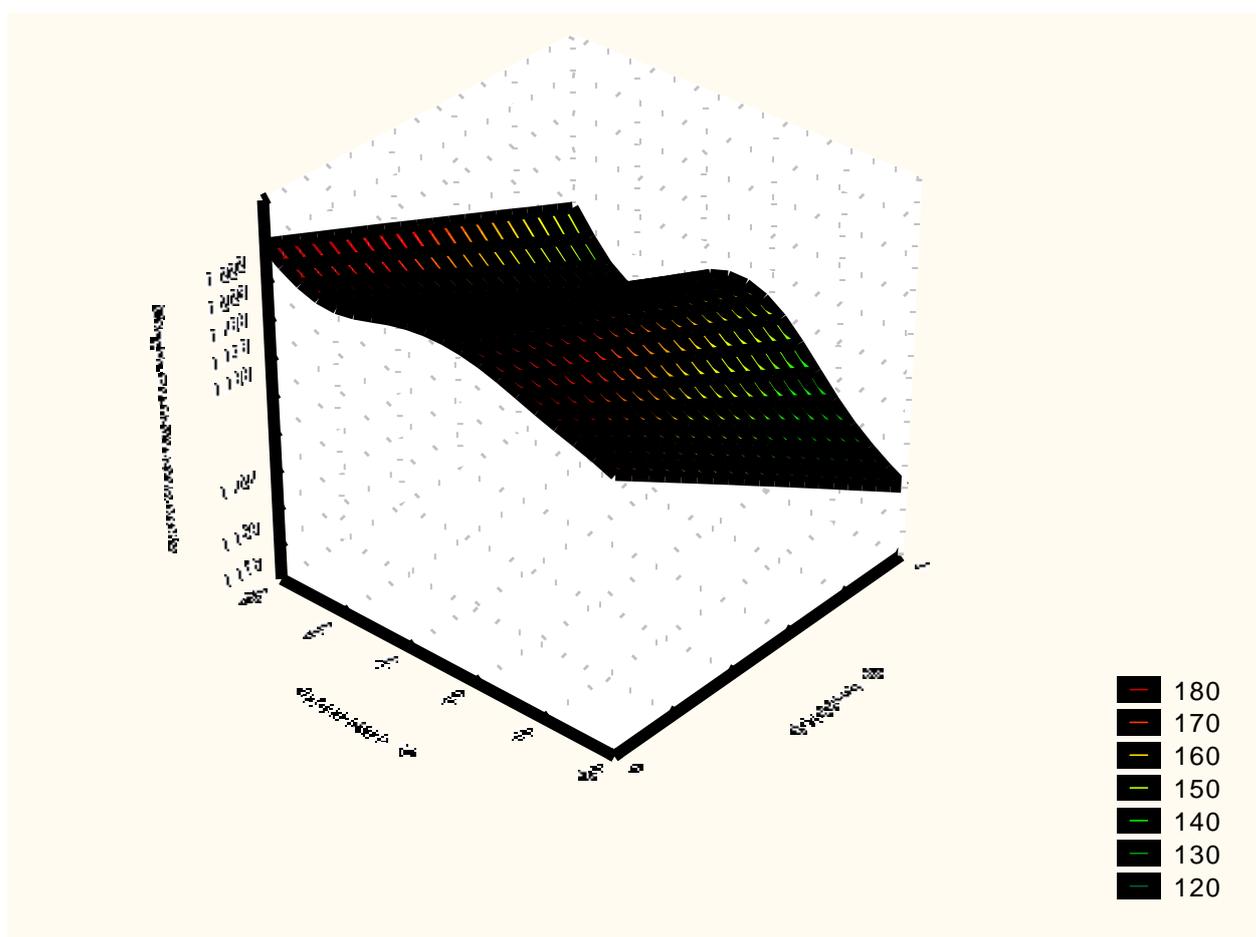
$$v(t, \varphi) = 149,9299 - 0,1376 * x - 0,7003 * y + 0,001 * x * x + 0,0003 * x * y + 0,0066 * y * y$$



$P_3 = 1,5 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.038	0.07	0.096	0.127	0.163	0.205
40	0.058	0.102	0.134	0.168	0.206	0.249
60	0.066	0.115	0.148	0.184	0.223	0.267
80	0.062	0.109	0.141	0.176	0.214	0.258
100	0.046	0.083	0.111	0.143	0.18	0.222
120	0.018	0.038	0.059	0.087	0.121	0.16

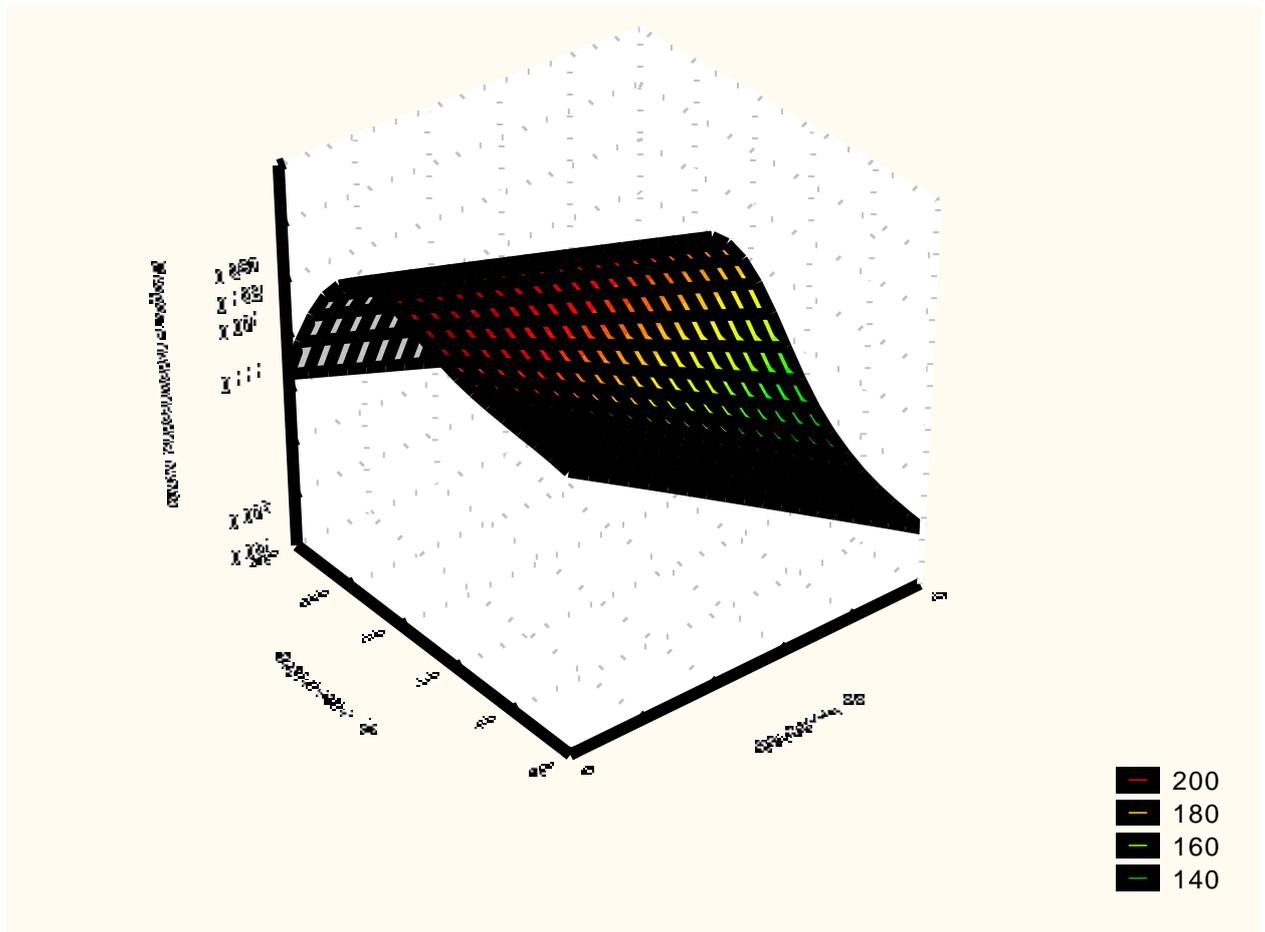
$$v(t, \varphi) = 131,5073 + 0,8408 \cdot x - 2,3788 \cdot y - 0,0047 \cdot x^2 - 0,0036 \cdot x \cdot y + 0,0261 \cdot y^2$$



$P_4 = 2 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.044	0.08	0.111	0.147	0.188	0.236
40	0.067	0.118	0.154	0.193	0.237	0.287
60	0.076	0.132	0.171	0.211	0.257	0.307
80	0.071	0.125	0.162	0.202	0.247	0.297
100	0.053	0.095	0.128	0.165	0.208	0.256
120	0.021	0.043	0.068	0.1	0.139	0.184

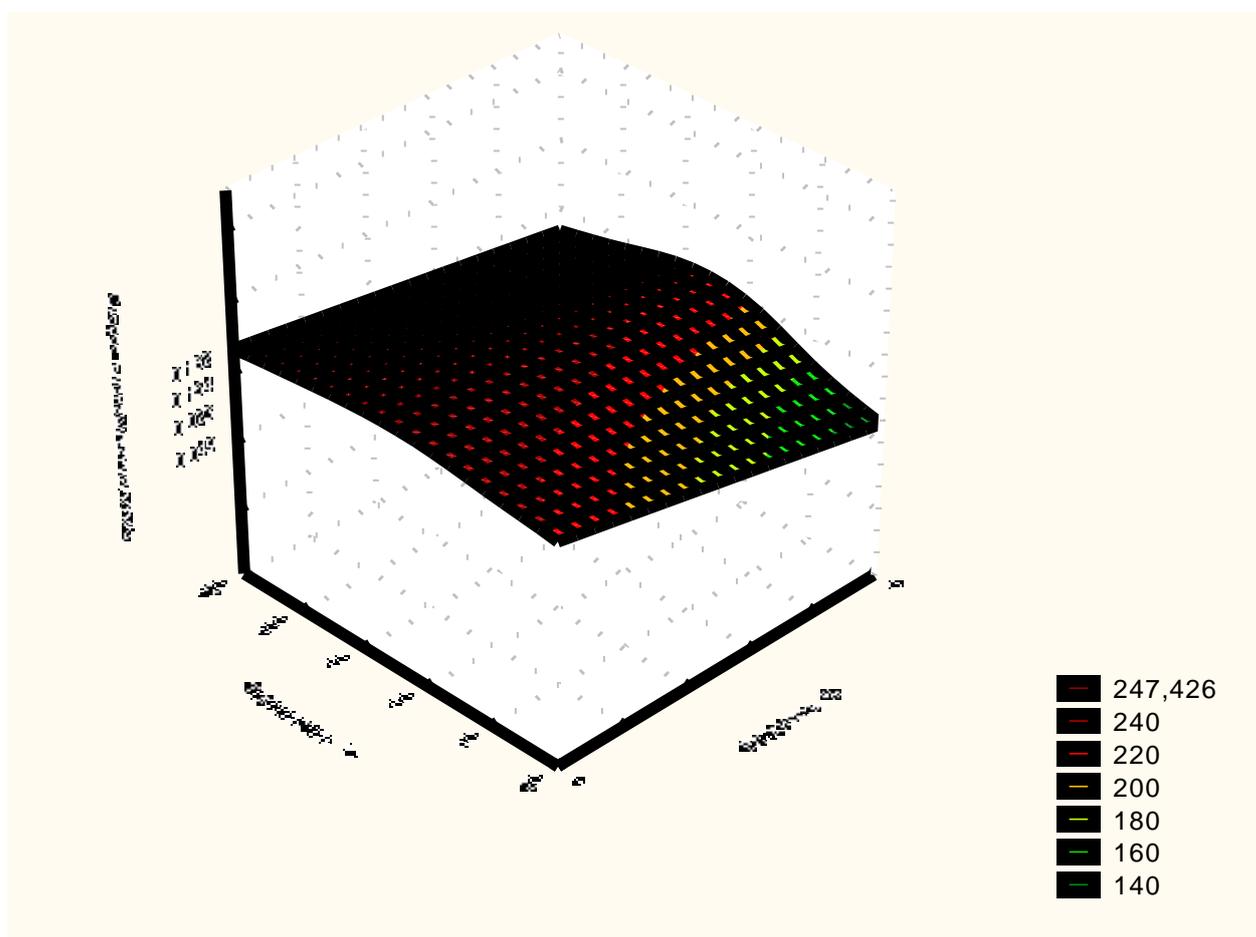
$$v(t, \varphi) = 137,8201 + 1,2492 \cdot x - 2,016 \cdot y - 0,0085 \cdot x^2 + 0,0015 \cdot x \cdot y + 0,0209 \cdot y^2$$



$P_5 = 2,5 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.049	0.089	0.123	0.162	0.208	0.26
40	0.074	0.13	0.17	0.213	0.262	0.317
60	0.084	0.146	0.189	0.234	0.284	0.34
80	0.079	0.138	0.179	0.223	0.273	0.328
100	0.059	0.105	0.142	0.182	0.23	0.283
120	0.023	0.048	0.076	0.111	0.154	0.204

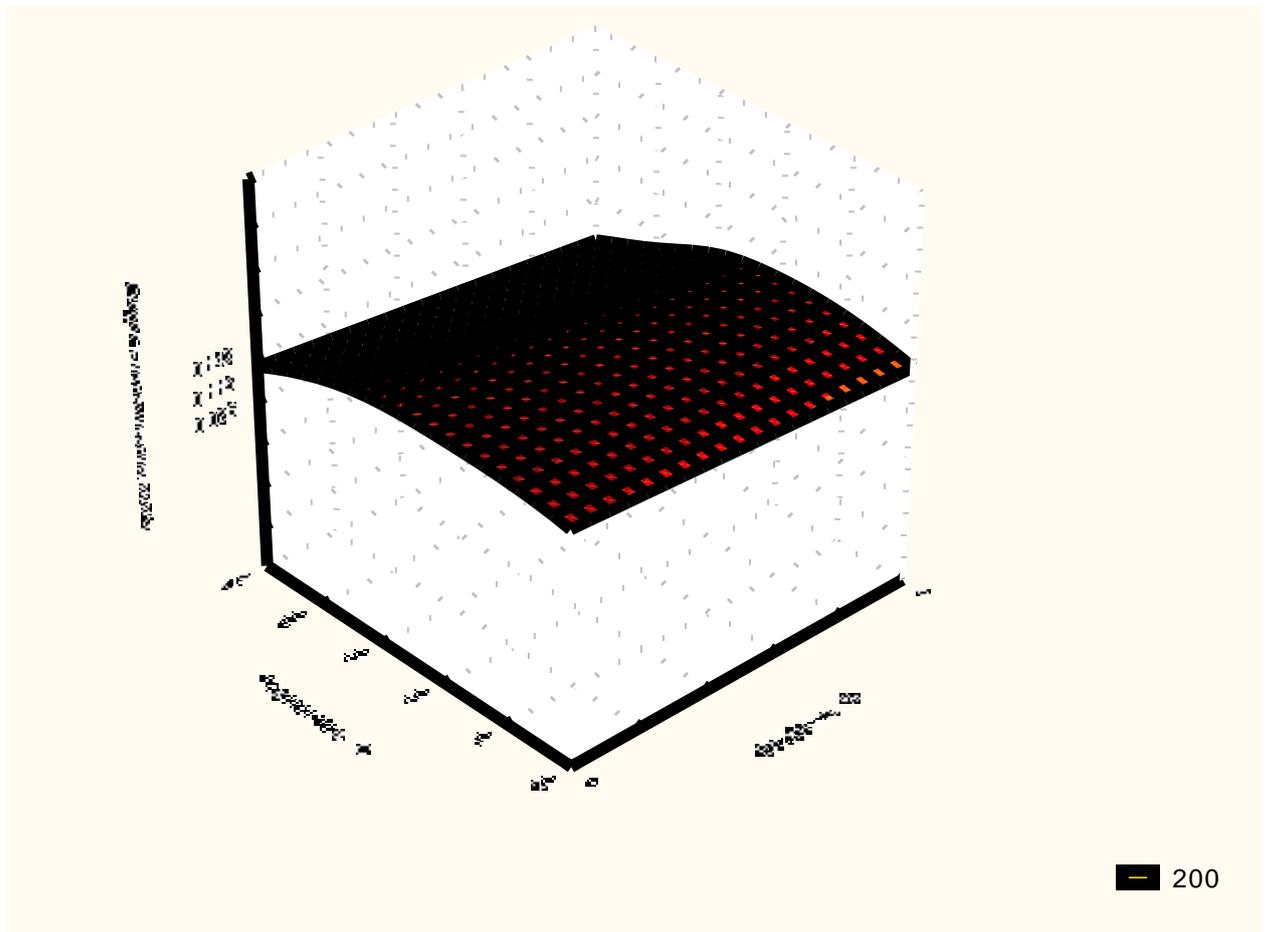
$$v(t, \varphi) = 127,3977 + 2,2354 * x + 6,9471 * y - 0,0138 * x * x - 0,0055 * x * y - 0,0625 * y * y$$



$P_6 = 3 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.053	0.097	0.134	0.177	0.228	0.285
40	0.081	0.142	0.186	0.233	0.287	0.347
60	0.092	0.16	0.207	0.256	0.311	0.372
80	0.086	0.151	0.196	0.245	0.299	0.36
100	0.064	0.115	0.155	0.2	0.251	0.31
120	0.026	0.052	0.083	0.121	0.168	0.223

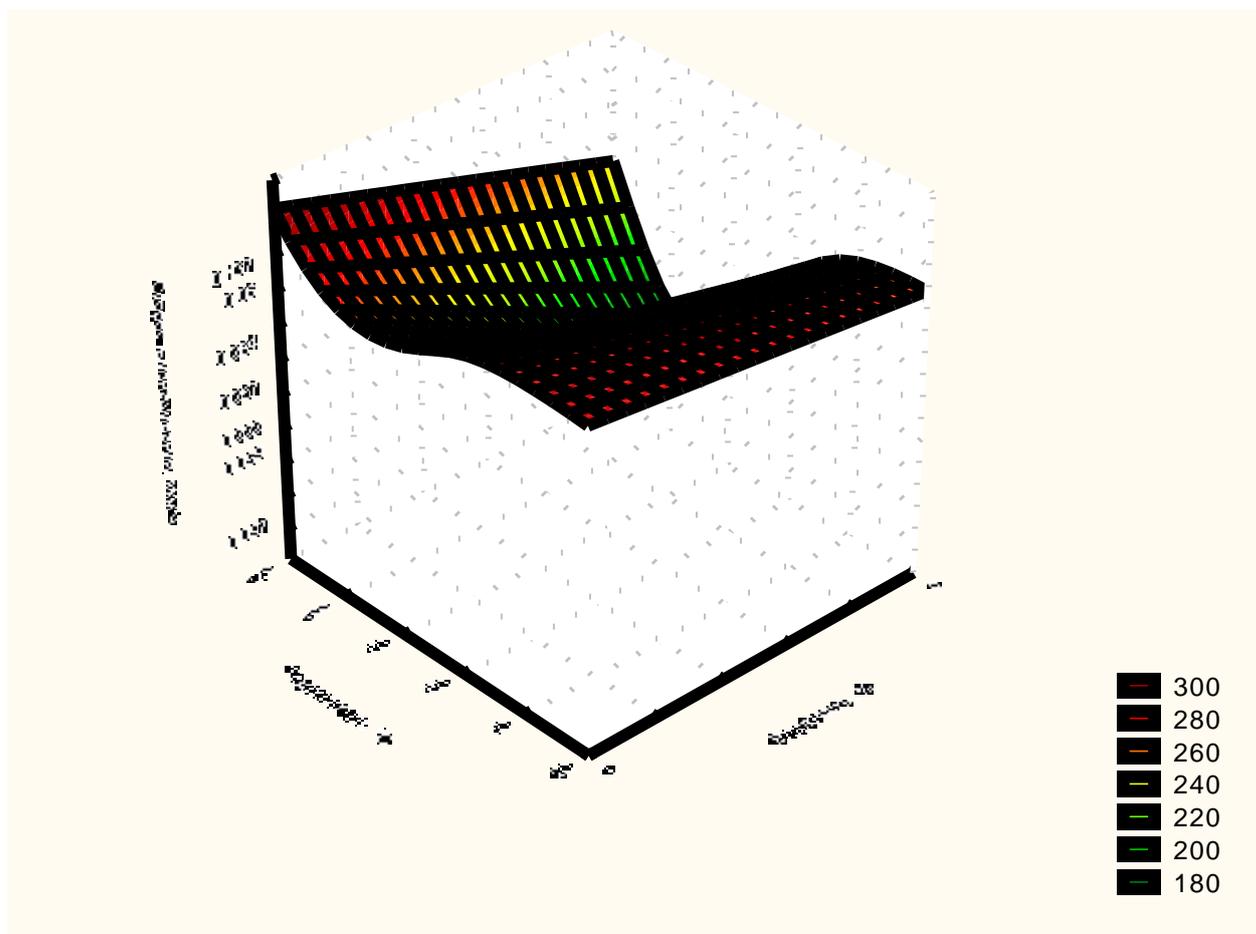
$$v(t, \varphi) = 170,274 + 3,4651 \cdot x - 12,3464 \cdot y - 0,031 \cdot x^2 + 0,004 \cdot x \cdot y + 0,1167 \cdot y^2$$



$P_7 = 3,5 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.06	0.11	0.152	0.201	0.257	0.322
40	0.091	0.161	0.21	0.264	0.324	0.393
60	0.104	0.181	0.21	0.289	0.351	0.421
80	0.097	0.171	0.222	0.277	0.338	0.407
100	0.073	0.13	0.175	0.226	0.284	0.35
120	0.029	0.059	0.093	0.137	0.19	0.252

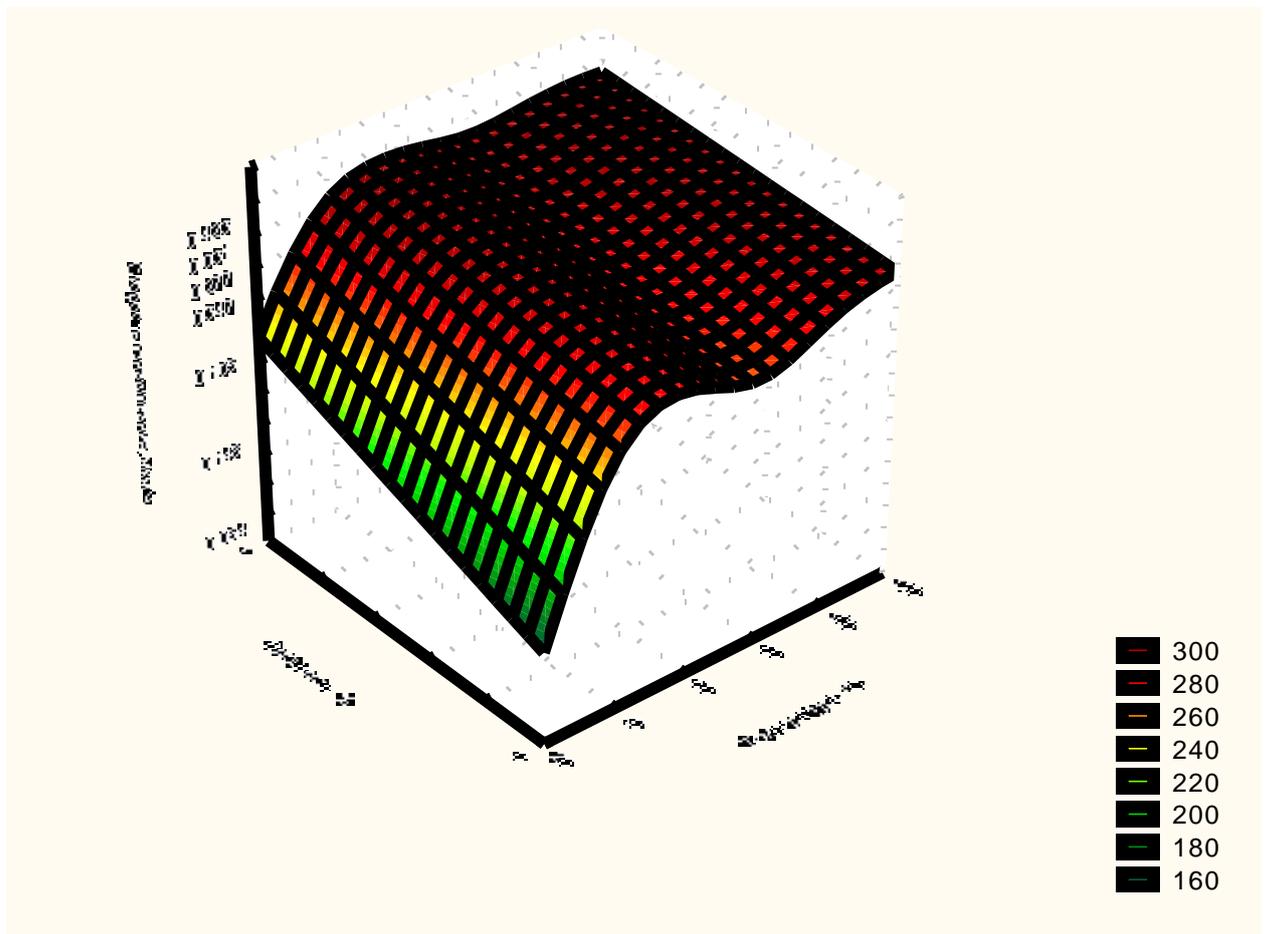
$$v(t, \varphi) = 277,6957 - 0,1929 \cdot x - 5,8137 \cdot y - 0,0012 \cdot x \cdot x - 0,0007 \cdot x \cdot y + 0,0567 \cdot y \cdot y$$



$P_8 = 4 \text{ МПа}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Влажность, %					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
	Скорость изнашивания, мкм/ч					
20	0.065	0.119	0.164	0.216	0.277	0.347
40	0.098	0.173	0.227	0.284	0.349	0.423
60	0.112	0.195	0.252	0.312	0.378	0.453
80	0.105	0.184	0.239	0.298	0.364	0.438
100	0.078	0.14	0.189	0.243	0.306	0.377
120	0.031	0.064	0.101	0.148	0.205	0.272

$$v(t, \varphi) = 133,0675 + 4,3011 \cdot x - 5,3601 \cdot y - 0,0252 \cdot x^2 - 0,018 \cdot x \cdot y + 0,0629 \cdot y^2$$



Приложение 4

Полученные акты

Утверждаю
Главный инженер – первый заместитель
генерального директора ООО «Газпром
добыча Астрахань»
В.И.Гераськин

« 12 »

2008г.

АКТ

об использовании разработок заф. кафедрой ТПМ к.т.н. Перекрестова А.П.,
направленных на обеспечение безопасности и повышение износостойкости деталей
компрессора КМ-2, эксплуатируемых в составе установки У-141, У-241.

Астрахань

«19» ноября 2008г.

Компрессор КМ-2 установлен в технологической линии по очистке природного газа от агрессивных составляющих (сероводород, окись углерода, меркаптаны и др.) и повышает давление от 1,4 до 6,7МПа. В результате технологических отклонений процесса очистки в газ попадают малые количества диэтанолamina. Они вместе с пеной могут проскочить через отбойную сетку сепаратора и попасть во всасывающую трубу компрессора. Другой возможный вариант попадания жидкости - при понижении температуры на всасывании до 30°С и ниже. При этом начинают конденсироваться высокомолекулярные гомологи метана. Попадание в компрессор очень малых их количеств повышает интенсивность изнашивания деталей компрессора, а значительных – вызывает «влажный» ход компрессора и, как следствие, поломку штока, клапанов и других деталей.

Для устранения этих последствий, разработано «Устройство по предотвращению «влажного» хода компрессора» (патент РФ № 2303754 по заявке №2005139242, опубликовано 27.07.2007г., Бюл. №21). Предполагаемое применение данного технологического решения даст возможность получить экономию в размере один миллион двести тысяч рублей в год на каждый компрессор.

Главный механик
ООО "Газпром добыча Астрахань"


А.Ф.Коренькин

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО



«ПЕРВОМАЙСКИЙ СУДОРЕМОНТНЫЙ ЗАВОД»

414009 г.Астрахань ул. Набережная Тимирязева, 64

E- mail: psrz@mail.ru. тел./факс (8512) 32-06-55 ИНН 3016003813

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

А.А.Овсянников А.А.Овсянников

» июня, 2010г.

АКТ

Настоящим удостоверяю, что разработанная противоизносная присадка в дизельное топливо, запатентованная в ФГОУ ВПО «АГТУ» (патент РФ №2276681, авторы Перекрестов А.П., Сычева А.А.), прошла испытания на заводе. Присадка, содержащая в своем составе мицеллы магнетита Fe_3O_4 и олеиновую кислоту, применяется на заводе для улучшения приработки сопряженной пары «клапан – седло клапана» форсунки дизельных двигателей. Применение противоизносной присадки с малым коэффициентом трения и созданием на поверхности металлоплакирующего слоя в магнитном поле (патент РФ №2363859, авторы Перекрестов А.П., Саидов М.А.) позволяет сократить время приработки на 20% и получить более качественную приработанную поверхность.

Главный инженер

А.А.Овсянников



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ОАО «ЦНИТА», к.т.н.

С.В.Бойко
С.В.Бойко
февраля 2008 г.

ПРОТОКОЛ

испытаний противоизносной присадки для дизельного
малосернистого топлива (патент РФ № 2276681)

В соответствии с договором от 07.02.2007 г. между Астраханским государственным техническим университетом и ОАО «Центральный научно-исследовательский и конструкторский институт топливной аппаратуры автотракторных и стационарных двигателей» испытывалась пара трения иглы распылителя – корпус распылителя для дизельных форсунок марок 33.1112010-03 (КАМАЗ) и 26.1112010-11 (МАЗ) на малосернистом дизельном топливе по ГОСТ 305-82 с добавлением противоизносной присадки (патент РФ № 2276681), предоставленной ОАО «ЦНИТА» Астраханским ГТУ.

Было проведено испытание 10 шт. форсунок КАМАЗ и 12 шт. форсунок МАЗ по 100 часов на каждой форсунке.

Было отмечено уменьшение износа в паре трения игла распылителя – корпус распылителя за время испытаний по сравнению с форсунками, работающими на дизельном топливе без присадки, на 30%.

По результатам проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

1. Применение противоизносной присадки уменьшает интенсивность изнашивания трущейся пары и повышает долговечность сопряжения.
2. Уменьшаются утечки топлива в уплотнении игла распылителя – корпус распылителя.

Зав.лабораторией
качества, надежности и
эксплуатационных испытаний
к.т.н., ст.научный сотрудник

В.В.Соколов
В.В.Соколов

423570, Татарстан Республикасы,
Түбән Кама шәһәре, а/я 97 РУПС
тел: (8555) 49-02-02, 49-02-10
факс: (8555) 49-02-00
e-mail: referent@taneco-npz.ru
web: www.taneco-npz.ru



423570, Республика Татарстан,
г. Нижнекамск, а/я 97 РУПС
тел: (8555) 49-02-02, 49-02-10
факс: (8555) 49-02-00
e-mail: referent@taneco-npz.ru
web: www.taneco-npz.ru

АКТ

передачи научно-технической информации

Настоящим актом подтверждается передача в ОАО «ТАНЕКО» для изучения комплекта научно-технической информации по результатам проведенных в АГТУ под руководством к.т.н. Перекрестова А.П. научных исследований, предполагающих (согласно заключению ООО «Газпром ВНИИГАЗ» №РС-7987 от 04.09.2009г.) перспективность:

- разработки отечественных конкурентоспособных импортозамещающих противоизносных присадок к маслам и топливам, представляющих актуальную задачу общегосударственного значения. Решение этой проблемы может быть востребовано как со стороны производителей дизельного топлива, так и со стороны производителей дизельных двигателей в аспекте повышения долговечности элементов ТПА.
- распространения полученного опыта на другие газо- и нефтеперерабатывающие предприятия, оснащенные аналогичными машинами. Вопросы продления срока службы и предотвращения аварийных ситуаций при эксплуатации технологических компрессоров представляют несомненный интерес как для Астраханского ГПЗ, так и для других заводов, где эксплуатируется аналогичное оборудование.
- продолжения работы в направлении промышленного использования полученных результатов исследований

Комплект переданной научно-технической информации:

1. список патентов, полученных Перекрестовым А.П. в процессе научной работы;
2. общая характеристика мицеллярной магнитной противоизносной присадки;

3. методика применения запатентованной присадки;
4. методика проведения экспериментов с применением данной присадки;
5. пути развития и совершенствования магнитных противоизносных присадок;
6. расчет ресурса работы клапана форсунки дизельного двигателя;
7. описание конструкции бесшатунного компрессора;
8. оборудование для исследований интенсивности изнашивания трущихся пар в различной газообразной среде при смазывании маслами
9. описание технологической цепочки, направленной на повышение надежности и безопасности работы перекачивающего оборудования

Прилагаемые документы:

1. Письмо-отзыв из ООО «Газпром ВНИИГАЗ» о заключении на конкурсную работу по теме «Комплекс мероприятий, направленных на повышение износостойкости компрессорного газоперекачивающего оборудования, повышение надежности и безопасности его эксплуатации, а также на выпуск высококачественного малосернистого дизельного топлива».

Заместитель директора НПЗ
ОАО «ТАНЕКО»



Аббасов М.М.



ООО "Астраханьгазпром"
Астраханский газоперерабатывающий завод

✉ 416154, Астраханская обл.
40702810900000001004

Красноярский район, пос. Аксарайский
• Тел. 24 – 35 – 55
Телетайп 254415 «радий»
Факс (8512) 22 – 75 – 56; газовый 41-80

Расчетный счет

Астраханский филиал Газпромбанка
Кор. Счет 30101810500000000709
Бик. 041203709; ИНН 3006000034

г. Астрахань

УТВЕРЖДАЮ

главный инженер
Бердников В.М.



«19» 10 2006г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Работы проведенные к.т.н. Перекрестовым А.П. направлены на повышение износостойкости компрессорного оборудования с 2000 года по настоящее время, а именно:

1. Исследование коррозионно – механического изнашивания поршневых колец компрессоров КМ – 2 перекачивающего природный газ в части замены импортного компрессорного масла "Ogites – 270DS" отечественным маслом ХС – 40 с композицией присадок № 19.
2. Исследование надежности работы технологического оборудования цепочки сепаратор жидкости, трубы на всасывание в компрессор, компрессор КМ -2 – патент РФ №2214854 от 27 октября 2003г.
3. Экспериментально подтвержденные уравнения прогнозирования интенсивности изнашивания материала поршневых колец компрессора в зависимости от марки масла и наличия состава присадки в нем. (патент РФ № 2002120247 от 27 октября 2004г; патент РФ № 2002120249 от 10 августа 2004г.)

Годовой экономический эффект от внедрения на один компрессор составил 2,3 миллиона рублей в год.

Главный механик АГПЗ

А.Ф. Корнякин



Федеральное агентство по рыболовству
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Астраханский государственный технический университет»

Разработка и предоставление образовательных услуг в области среднего профессионального, высшего, дополнительного, дополнительного профессионального образования, международного бизнес-образования, воспитательная работа, научно-исследовательская и инновационная деятельность сертифицированы DQS и ГОСТ Р по ISO 9001 2008



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе,
д.п.н., профессор

Зелетдинова Э.А.

12 2015 г.

А К Т
о внедрении научной работы в учебном процессе

Комиссия в составе:

Председатель комиссии – директор института морских технологий, энергетики и транспорта, к.т.н., доцент кафедры «Эксплуатация водного транспорта» Титов А.В.

Члены комиссии:

Покусаев М.Н. – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Эксплуатация водного транспорта»;

Ильин Р.А. – к.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Теплоэнергетика»;

Кораблин А.В. – к.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии наземного транспорта»

подтверждает внедрение в учебный процесс для студентов специальностей и направлений:

26.05.06 Эксплуатация судовых энергетических установок;

26.03.01 Управление водным транспортом и гидрографическое обеспечение судоходства;

13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника;

23.03.01 Технология транспортных процессов;

23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов

результатов диссертационной работы Перекрестова Аршавира Петровича «Повышение технического ресурса подвижных сопряжений технологическими методами (на примере работы компрессора в агрессивной среде с сероводородом)». Результаты диссертационной работы используются при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий по дисциплинам: «Теоретическая механика», «Механика», «Теория изнашивания», а также в научно-исследовательской работе студентов указанных выше специальностей и направлений.

Директор ИМТЭиТ,
к.т.н., доцент

 Титов А.В.

Зав. кафедрой «ЭВТ»,
д.т.н., профессор

 Покусаев М.Н.

Зав. кафедрой «Теплоэнергетика»
к.т.н., профессор

 Ильин Р.А.

Зав. кафедрой «ТТНТ»,
к.т.н., профессор

 Кораблин А.В.