

D. V. Kapsky, V. N. Sedjukevich, V. K. Jaroshevich, S. N. Karasevich. The influence of the system organization transportation on ecological parameters of automobile transport working.

Ecological compatibility of automobile transport systems is considered on the basis of the account of efficiency of process of transportations. It is shown, that ecological compatibility of transportations in the big degree is defined by a degree of use of automobiles on run and capacity.

УДК 620.192.32.

Л. В. САМУСЕВА, ассистент; Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, НАПОЛНЕННЫЕ КАРБАМИДОМ, ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ДЕТАЛЕЙ ТРАНСПОРТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рассмотрены некоторые аспекты создания полимерных антикоррозионных композитов на основе полиэтилена и азотсодержащих органических соединений методом термического анализа. Показано образование фаз типа «твёрдый раствор» и «химическое соединение» для системы полиэтилен–карбамид.

Современная наука и техника располагают разнообразными средствами борьбы с коррозией. Однако разработка и внедрение новых, более эффективных методов защиты металлов остаются актуальными задачами в связи с возрастающим использованием в технике агрессивных сред, высоких температур и давлений.

В ряде случаев, когда покрытия (металлические, лакокрасочные, полимерные) оказываются недостаточно эффективными или неприемлемыми для защиты изделий, аппаратов и конструкций, целесообразно применение ингибиторов (замедлителей) коррозии.

Совместимость полимеров с ингибиторами коррозии и другими добавками можно оценить путем изучения фазового состава таких материалов.

Подчиняемость полимеров правилу фаз позволяет использовать для исследования их фазового состояния традиционный для материаловедения метод термического анализа. Применение этого метода к ряду полимерных композитов на основе полиэтилена дало новые результаты, в частности, позволило установить возможность образования для полимерных систем фаз, аналогичных твердым растворам и фазам типа «химическое соединение» [1, 2].

Наибольший интерес представляет собой исследование систем на основе полиэтилена, карбамида и его производных, так как эти наполнители полимера обладают ингибирующим действием по отношению к коррозии металлических изделий. Такие полимерные композиты, содержащие органические ингибиторы коррозии, являются весьма перспективными для использования в качестве защитных покрытий и плёнок.

Цель работы – разработка оптимальных по антикоррозионным свойствам составов защитных покрытий и пленок.

Методика исследований. В исследованиях использовали полидисперсные порошки полиэтилена низкого давления (ПЭ) марки 277-75 (ГОСТ 16338-85) и кристаллический карбамид (КА) (ГОСТ 6691-77). Исходные вещества, твёрдые при комнатной температуре, использовали в порошкообразном состоянии. Исследуемые составы для формирования покрытий (Пк) приготавливали смешением порошкообразных компонентов. Образцы для коррозионных испытаний представляли собой металлические пластинки с нанесённым на их поверхность полимерным покрытием из исследуемых материалов.

Эксперимент выполняли следующим образом. Готовились образцы композитов в виде прессованных при $T = 425$ К и $P = 5$ МПа пленок различного состава, служащих полимерным Пк для стальных пластинок. В центре Пк, плотно прилегающего к подложке и связанного с ней адгезионно, сформировано отверстие $\varnothing 50$ мкм, через которое среда проникает к подложке. Отверстие имитирует дефект в полимерном Пк. Затем эти образцы помещали в коррозионную ячейку. Испытания продолжались три месяца.

Схема коррозионной ячейки представлена на рисунке 1.

Коррозионная ячейка состоит из текстолитовых дисков (1), соединенных между собой стяжными болтами (2). Между дисками располагается образец с покрытием (3, 4), плотно прижатый к нижнему диску стеклянным сосудом (6) вместимостью 25 мл, заполненным электролитом. С целью предотвращения утечки электролита между образцом

с покрытием и сосудом располагается герметизирующая прокладка (5) из вакуумной резины толщиной 3 мм. В качестве электролита, заполняющего стеклянный сосуд и служащего агрессивной средой, в эксперименте использовали дистиллированную воду. Сосуд с электролитом закрыт резиновой пробкой (7) во избежание химического взаимодействия электролита с атмосферным воздухом.

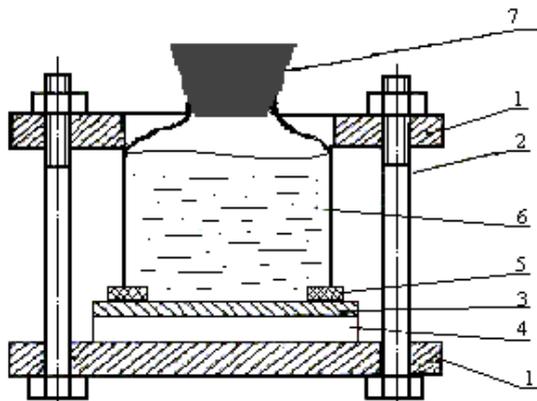


Рисунок 1 – Коррозионная ячейка: 1 – диски для крепления образцов; 2 – стяжные болты; 3, 4 – образец с покрытием; 5 – герметизирующая прокладка; 6 – сосуд; 7 – резиновая пробка

Результаты исследований. Согласно физико-химической классификации структур кристаллов КА ($H_2N-CO-NH_2$) принадлежит к молекулярным кристаллам. Им соответствуют структуры, сложенные обособленными группами частиц – молекулами. Соседние молекулы в таких структурах сравнительно слабо связаны межмолекулярными силами.

Строение кристаллов указывает на способность КА образовывать соединения включения (кластеры) с различными органическими соединениями. Соединения включения возникают при смешивании пересыщенного раствора КА или его производных с углеводородом. В этих условиях образуются игольчатые кристаллы, длина которых достигает нескольких миллиметров. Оболочка кристалла, созданная молекулами КА, имеет в сечении шестигранную форму. Во внутренней полости кристалла могут находиться молекулы углеводорода, расположение которых указано на рисунке 2 [3].

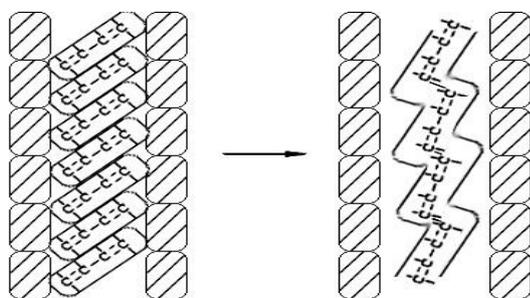


Рисунок 2 – Схема образования кластерного соединения на основе полиэтилена в карбамиде

Каждая элементарная ячейка кристалла соединения включения состоит из шести молекул КА. Длина его составляет $12,5 \text{ \AA}$, при внутреннем диа-

метре полости – около $5,8-5 \text{ \AA}$. Строго определенное положение атомов в канале создает благоприятные условия для одинакового пространственного расположения молекул углеводорода, образующих кристалл соединения включения.

В промышленности КА используют в качестве ингибирующих добавок при защите металлоизделий от коррозии. Защитное действие КА, в отличие от других исследованных органических веществ, продолжается сравнительно долгое время.

Для того чтобы подобрать оптимальный состав антикоррозионных покрытий на основе ПЭ и КА, необходимо оценить их совместимость, определить предельное содержание КА в полиэтилене. Для этих целей нами построена диаграмма состояния ПЭ–КА. Для построения диаграммы состояния использовали методику, описанную в работе [4].

Диаграмма состояния сплава ПЭ–КА приведена на рисунке 3. Она имеет вид, характерный для фазовых равновесий ограниченных твердых растворов с эвтектическим превращением. На диаграмме присутствуют два сплава, оба образующие устойчивые химические соединения (G_1 и G_2), и три эвтектики (S_1 , S_2 , S_3). Вертикальные пунктирные линии, проведенные через точки G_1 и G_2 , отвечают составу соединений, плавящихся конгруэнтно. Они делят систему на три части, каждую из которых можно рассматривать как самостоятельную идеальную эвтектическую систему.

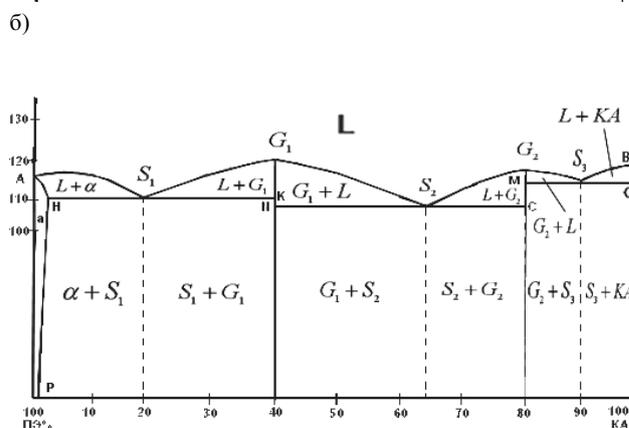
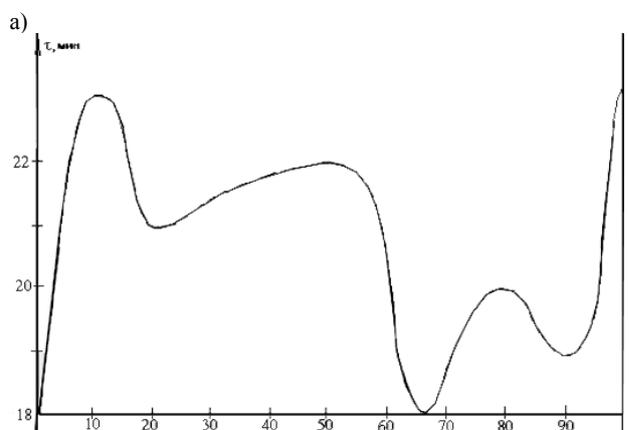


Рисунок 3 – Термический анализ сплавов на основе полиэтилена и карбамида: а – время охлаждения образцов на основе ПЭ (изотерма охлаждения) в зависимости от содержания в них КА; б – диаграмма состояния системы ПЭ–КА

Выше линии ликвидус $AS_1G_1S_2G_2S_3B$ оба компонента находятся в жидком состоянии, неограниченно растворяясь друг в друге. Ниже линии солидус $AHS_1KNS_2CMS_3O$ сплавы системы находятся в твердом состоянии. Анализ диаграммы показывает, что при затвердевании происходят следующие превращения. Образуются α -твердый раствор КА в ПЭ. Область существования α -твердого раствора – ANP , прилегает к линии чистого ПЭ. Точка N показывает максимальную растворимость КА в ПЭ, линия NP – ограничение растворимости.

Формируются три эвтектики S_1, S_2, S_3 . Первая представляет собой механическую смесь кристаллов α -твердого раствора и G_1 , образующегося из L . При температуре 111°C для состава с содержанием КА – 20 % наблюдается эвтектическое превращение. Вторая эвтектика представляет собой механическую смесь G_1 и G_2 соединений. Эвтектическому составу отвечает содержание КА – 65 % при температуре 108°C . Третья – это механическая смесь кристаллов КА и G_2 . Эвтектическое превращение здесь наблюдается при содержании КА – 90 % при температуре 115°C . Составы с содержанием КА – 40 % и 80 % отвечают конгруэнтно-плавящемуся соединению. Для корректировки формы линии ликвидус диаграмм состояния в работе [5] предложены так называемые “изотермы охлаждения”, т. е. кривые зависимости от состава времени охлаждения сплавов в постоянном интервале температур (например, от 200 до 50°C). Изотерма охлаждения позволяет контролировать и корректировать результаты анализа кривых охлаждения, лежащие в основе построения основных линий диаграммы состояния. Этому способствует тот факт, что ошибка в определении времени охлаждения при тщательном проведении эксперимента гораздо менее вероятна, чем ошибка в определении точек перегиба кривых охлаждения. Показано, что форма этих кривых практически совпадает с формой линии ликвидус за исключением её участков, отвечающих твердым растворам. Сравнение формы линии ликвидус диаграммы и изотермы охлаждения подтверждает существование ограниченного твердого раствора при содержании КА до 10 %. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, относительно большие размеры области составов, в которых возможно существование гомогенных твердых растворов (до 15 % КА); во-вторых, существенное различие по времени охлаждения чистого ПЭ и сплавов, содержащих карбамид. И то, и другое подтверждает, что особенности кристаллизации КА могут способствовать увеличению его совместимости с ПЭ.

При использовании ингибированных полимерных Пк и пленок ингибиторный механизм торможения процессов коррозии на металлах является

более эффективным по сравнению с барьерно-механическими механизмами защиты, так как ингибиторный механизм предусматривает торможение электрохимического процесса за счет подавления анодной или катодной реакции или обеих одновременно.

По представлениям, развитым в работах Ю. Эванса, В. А. Каргина, Я. М. Колотыркина, И. Л. Розенфельда, Д. Е. Майна и других специалистов в области коррозии, защитное действие полимерных покрытий обуславливается торможением коррозионных процессов на границе раздела металл–пленка. Это торможение может быть связано с ограниченной скоростью поступления веществ, необходимых для развития коррозионного процесса, повышенным электрическим сопротивлением материала пленки, специфическим влиянием адгезии, химическим или электрохимическим воздействием материала пленки на подложку. Таким образом, факторами, определяющими защитные свойства покрытий, являются: изолирующая способность, степень локализации активных центров поверхности, эффект ингибирования.

Химическое поведение и изолирующие свойства покрытий во многом определяются их сплошностью и диффузионными характеристиками. Исследование вышеуказанных характеристик можно выполнять методом ускоренных коррозионных испытаний.

Чтобы вызвать коррозионный процесс, в качестве коррозионной среды использовали дистиллированную воду. Известно, что достаточно поступления к 1 см^2 поверхности стали всего 11 мг воды в год, чтобы коррозия составила $700\text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ [6, с. 652]. В процессах взаимодействия защищенного металла и коррозионно-активного агента наряду с проникновением последнего через Пк имеют место также его адсорбция на поверхности металла и анодная реакция. В условиях воздействия слабого электролита (H_2O) определяющее влияние на коррозию оказывает способность электролита инициировать анодную реакцию. Полимерная пленка в коррозионном электрохимическом элементе выполняет как бы роль внутренней цепи, где происходит перенос ионов электролита. Электрическое сопротивление сухих пленок, как указывается в [7], достаточно велико, что является препятствием для возникновения коррозии. При погружении в раствор электролита электрическое сопротивление пленок заметно снижается, диэлектрические потери увеличиваются. Исследуемые Пк образованы гидрофобным пленкообразователем, поэтому способны длительное время сохранять высокое электрическое сопротивление и тем самым препятствовать развитию коррозионного процесса.

Однако сформированное нами сквозное отверстие в Пк заполняется электролитом и служит дефектом, способствующим уменьшению электрического сопротивления плёнки. Исследуемые пленки, модифицированные КА, содержат атом азота, неподеленная пара электронов у которого ($2s^2$) создает условия для адсорбции ИнК на активных участках металла, пассивируя их. КА-стойкий длительно действующий ингибитор, имеет высокую температуру кипения и, следовательно, низкую упругость пара, поэтому десорбция его с поверхности металла происходит медленно. На рисунке 4 показаны результаты коррозионных исследований стальных образцов (Ст3) под пленками из исследуемых материалов.



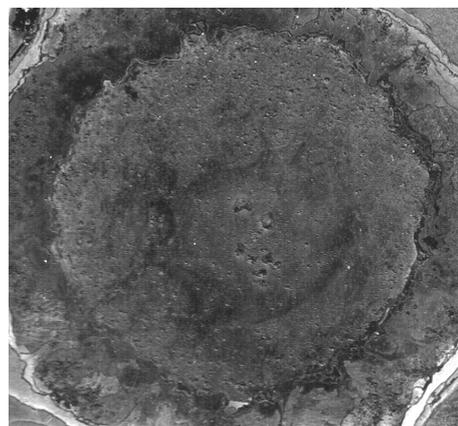
Образец № 1



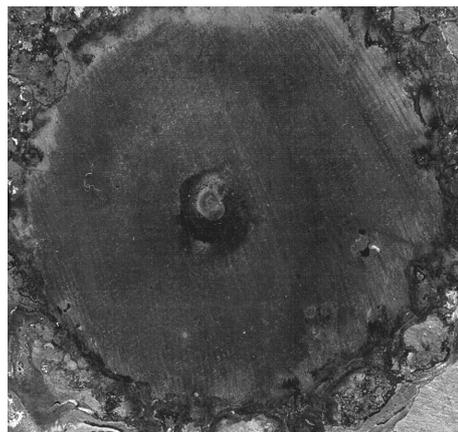
Образец № 2



Образец № 3



Образец № 4



Образец № 5

Рисунок 4 – Вид образцов после коррозионных испытаний:
образец № 1 – коррозия под пленкой из чистого ПЭ;
образец № 2 – коррозия под пленкой ПЭ + 1 % КА;
образец № 3 – коррозия под пленкой ПЭ + 3 % КА;
образец № 4 – коррозия под пленкой ПЭ + 5 % КА;
образец № 5 – коррозия под пленкой ПЭ + 10 % КА

Под плёнкой из чистого полиэтилена наблюдается интенсивная язвенная коррозия, особенно хорошо заметная при наблюдении под микроскопом (рисунок 4, образец № 1). Вся поверхность образца, расположенная внутри ячейки, усеяна мелкими язвочками, а непосредственно под искусственным дефектом вытравлено углубление значительного размера (~1 мм).

Изучение поверхности исследуемого металлического образца, защищённого плёнкой из полиэтилена, наполненного 1 % КА (рисунок 4, образец № 2), показало следующее. Часть образца, находящаяся внутри ячейки, практически не подверглась коррозии, за исключением участка, находящегося непосредственно под искусственным дефектом. Здесь в области непосредственного контакта с агрессивной средой имеется небольшая язвочка. Остальная часть поверхности образца не имеет видимых дефектов при наблюдении невооружённым глазом и под микроскопом. Однако изменение цвета поверхности свидетельствует о присутствии на ней защитной плёнки, сформированной под действием ингибитора. Орелл сильно прокорродировавшей поверхности за пределами

ячейки обусловлен, по-видимому, недостаточно плотной герметизацией ячейки, в связи с чем агрессивная среда, вытекающая из ячейки, обусловила развитие интенсивной щелевой коррозии в тех областях образца, где отсутствовало защитное покрытие.

На поверхности исследуемых металлических образцов при использовании защитных пленок с содержанием 3 и 5 % КА (рисунок 4, образцы № 3 и 4) в пределах ячейки имеет место общее потемнение, т. е. сформирована защитная плёнка на поверхности металла. В центре, где был сделан искусственный дефект, отмечается незначительная точечная коррозия, остальная часть поверхности абсолютно ровная. По бокам ячейки, под герметизатором, имеет место щелевая коррозия за счёт проникновения влажного воздуха извне (за пределами ячейки). Для зоны контакта металла с полимером характерна щелевая коррозия, так как в щелях происходит депассивация поверхности металла, вследствие чего наблюдается усиление коррозии.

Под пленкой с 10 % КА (рисунок 4, образец № 5) в пределах ячейки имеет место образование защитной плёнки на поверхности, в центре, непосредственно под искусственным дефектом, небольшие точечные язвочки коррозии, остальная поверхность ровная, чистая.

Таким образом, с помощью метода термического анализа по кривым охлаждения построена диаграмма состояния ПЭ–КА и исследованы процессы разделения фаз. С помощью диаграммы состояния при условии строгого соблюдения параметров формования определен оптимальный в отношении совместимости компонентов состав ис-

следуемых пленок. Составы на основе ПЭ и КА обладают ярко выраженными антикоррозионными свойствами. КА хорошо совмещается с ПЭ вплоть до 15–20 %. При этом физико-механические показатели пленок практически не изменяются. В антикоррозионных целях достаточно вводить от 1 до 3 % КА. Даже при наличии дефектов в покрытии коррозия не происходит за счет того, что на поверхности образуется пассивная защитная пленка.

Предложенные антикоррозионные составы являются недефицитными и экологически безопасными, что создает благоприятные предпосылки для применения их на железнодорожном транспорте.

Список литературы

- 1 Неверов, А. С. Особенности кристаллизации расплавов полиолефинов, содержащих низкомолекулярные жидкости /А. С. Неверов, Д. А. Родченко// Физика и технология тонкопленочных материалов: сб. науч. ст. Вып. 3.–Гомель: БелГУТ, 1996.–С. 37–40.
- 2 Пинчук, Л. С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии /А. С. Пинчук, А. С. Неверов. – М.: Химия, 1993.–176 с.
- 3 Лосев, И. П. Химия синтетических полимеров /И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. – М.: Химия, 1964. – 640 с.
- 4 Самусева, Л. В. Физико-химические основы создания полимерных композитов на основе полиэтилена и азотсодержащих органических соединений /Л. В. Самусева, А. С. Неверов// Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т.8. – № 3. – С. 35-38.
- 5 Неверов, А.С. Исследование закономерностей разделения фаз в системах полимер-низкомолекулярная жидкость / А. С. Неверов, Л. В. Самусева, Д. М. Луговцов //Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – № 4. – С. 54–59.
- 6 Пэйн, Г.Ф. Технология органических покрытий /Г. Ф. Пэйн.– Л.: Госхимиздат, 1963.– 776 с.
- 7 Электрические свойства полимеров /под ред. Б. И. Сажина. – 2-е изд. – Л.: Химия, 1977.– 192 с.

Получено 29.04.2005

L.V. Samuseva. The Polyethylene Coverings Filled Carbamide for Save from the Corrosion a Detail of Transport Equipment

Some aspects of creation of polymeric anticorrosive composites are considered on the basis of polythene and organic substances containing nitrogen by a method of the thermal analysis.

Вестник Белорусского государственного университета транспорта: Наука и транспорт. 2005. № 1(10)

УДК 656.224.072.4

В. В. СВИРИДЕНКО, начальник отдела сертификации; В. С. ЗАЙЧИК, заместитель начальника отдела сертификации; Л. В. СЕНЬКО, ведущий инженер отдела сертификации; Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ОБСЛУЖИВАНИЯ ПассажиРОВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ВОКЗАЛАХ

Приводятся результаты маркетинговых исследований качества обслуживания пассажиров на вокзалах Белорусской железной дороги.

При сертификации услуг особое внимание уделяется вопросам выборочной проверки результатов услуг. Одним из методов такой проверки является социологический опрос