

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В. Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



РЯЗАНОВА АНАСТАСИЯ ЮРЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЭМУЛЬСИИ
ДЛЯ ЗАКАЛКИ СТАЛИ**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Строкова В.В.**

Белгород – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1 Коллоидно-химические основы создания стабильных эмульсий на водной основе	14
1.2 Методы закалки и виды традиционных закалочных сред для термической обработки стали.....	18
1.3 Опыт применения полимерных закалочных сред и перспективность перехода на водополимерные эмульсии.....	31
1.4 Особенности механизма действия полимерных закалочных сред при термической обработке стали.....	37
1.5 Области использования полиметилсилоксановых масел	39
1.6 Выводы.....	43
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Объекты исследований	46
2.1.1 Компоненты водной эмульсии полиметилсилоксанового масла как закалочной среды для термообработки стали	46
2.1.2 Легированная хромистая сталь.....	50
2.2 Методы исследования коллоидно-химических и физико- механических свойств сырьевых и синтезированных материалов...	51
2.2.1 Методы исследования эмульсии	51
2.2.2 Методы исследования термообработанной стали	54
2.3 Выводы.....	55
3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА (ПМС) КАК ЗАКАЛОЧНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ СТАЛИ	57
3.1 Дизайн исследования для разработки водной эмульсии ПМС и ее использования в качестве закалочной среды	

для термической обработки стали	60
3.2 Сравнительная оценка реологических характеристик эмульсии ПМС различной молекулярной массы как основы закалочной среды.....	62
3.3 Изучение коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла, как дисперсной фазы эмульсии....	76
3.3.1 Анализ распределения капель эмульсий ПМС по данным лазерного динамического светорассеивания	77
3.3.2 Исследование агрегативной устойчивости эмульсий ПМС по величине ζ-потенциала	82
3.3.3 Определение агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии.....	85
3.4 Способ получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла методом инверсии фаз	92
3.5 Выводы.....	96
4 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА НА ЗАКАЛИВАЕМОСТЬ СТАЛИ.....	98
4.1 Определение зависимости вязкости эмульсии полиметилсилоксановой смолы от температуры, как индикатор эффективности закаливаемости.....	98
4.2 Характеристики эмульсии ПМС как закалочной среды	101
4.3 Влияние разработанной эмульсии на физико-механические свойства и структурные особенности закаленной стали	106
4.4 Феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксановой смолы – сталь».....	110
4.5 Технология и технико-экономическое обоснование эффективности получения закалочной водной эмульсии	

на основе полиметилсилоксана	113
4.6 Выводы.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЯ	147
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Титульный лист технологического регламента на производство водной эмульсии полиметилсилоксана	148
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт выпуска опытной партии водной эмульсии полиметилсилоксана	149
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Протокол о намерениях	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт опытно-промышленных испытаний закалки хромистой конструкционной легированной стали марки 40Х в водной эмульсии полиметилсилоксанового масла	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Протокол о намерениях	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий на основе кремнийорганических жидкостей, имеющих широкий спектр областей использования, и изучение их коллоидно-химических и физико-механических свойств являются предметом исследований многих российских и зарубежных ученых, работающих в различных сферах науки. Особый практический интерес из всего многообразия данных видов продукта представляют прямые эмульсии типа «масло в воде» на основе полиметилсилоксана (полиметилсилоксана), как наиболее распространенного представителя силиконовых масел, представляющего собой линейный или циклический олигомер с повторяющимися звеньями $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$. Благодаря сохранению своих свойств в широком температурном диапазоне и нетоксичности полиметилсилоксанового (ПМС) масла являются перспективными при использовании в металлообрабатывающем производстве. Применение эмульсии, в которой дисперсная фаза представлена гидрофобным органическим веществом с выраженной химической инертностью, а дисперсионной средой выступает водный раствор термопластичного полимера, отличающийся более высокой охлаждающей способностью по сравнению с полимером, будет благоприятно сказываться на структуре стали.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка водной эмульсии полиметилсилоксанового масла, предназначенной для использования в качестве закалочной среды (ЗС), характеризующейся высокой дисперсностью, агрегативно-седиментационной устойчивостью при разбавлении и изменении температуры, обеспечивающей водоподобную интенсивность охлаждения в сочетании с мягким теплоотводом в высокотемпературном диапазоне, отсутствием на поверхности изделия термоизолирующей пленки и снижением пожароопасности и токсичности процесса закалки стали.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственных заданий Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006, № FZWN-2026-

0005 и № FZWN-2026-0008.

Степень разработанности темы. Проблемы создания и использования полимерных эмульсий в качестве ЗС при термической обработке стали входят в круг интереса специалистов в области коллоидной химии, химической технологии, экологической безопасности, металлургии, что свидетельствует о существенной междисциплинарности данного вопроса в науке. Несмотря на имеющийся опыт создания эмульсий для различных областей применения (лакокрасочная, строительная, горнодобывающая, текстильная, кожевенная, целлюлозно-бумажная, пищевая промышленности, медицина и косметология), остаются не до конца изученными вопросы оптимизации процесса эмульгирования ПМС и повышения стабильности эмульсий с учетом области их применения. Малоизученность использования эмульсионных составов ПМС в качестве ЗС подтверждается отсутствием информации по влиянию разбавления и изменению температур в процессе закалки на свойства дисперсной системы.

Цель работы. Разработка и изучение коллоидно-химических свойств эмульсии на основе полиметилсилоксана для закалки стали.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение влияния марки ПМС масел в присутствии поливинилового спирта (ПВС) на реологические и коллоидно-химические показатели водных эмульсий, получаемых на их основе;
- разработка рецептурно-технологических параметров эффективного получения водной эмульсии полиметилсилоксана с заданными эксплуатационными характеристиками;
- исследование агрегативно-седиментационной устойчивости полиметилсилоксановой эмульсии, с оценкой ее структурных особенностей;
- установление закономерностей влияния вязкости эмульсии и степени ее разбавления на равномерность теплоотвода и предотвращение дефектов структуры закаливаемой стали как на ее поверхности, так и в объеме;
- установление комплексной оценки эффективности разработанной водной эмульсии ПМС как закалочной среды.

Научная новизна работы. Коллоидно-химически обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий полиметилсилоксановых масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима (подготовка водного раствора ПВС при $\vartheta_1 = 1000$ – 1200 об/мин, $\tau_1 = 10$ мин, $t_1 = 55$ – 60 °С с последующим эмульгированием ПМС при $\vartheta_2 = 10000$ об/мин, $\tau_2 = 1$ ч, $t_2 = 30$ °С и скорости введения эмульгатора $\vartheta_3 = 50$ – 100 мл/ч) инициирует межфазные взаимодействия, обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель ~ 570 нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

Установлена прямая корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксанового масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$, при этом постоянство коэффициента Хаггинса доказывает неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от $+10$ до $+40$ °С конформация макромолекул ПВС остается неизменной, что обеспечивает реологическую стабильность полимерной оболочки дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды.

Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (менее 10 мВ по модулю). Установлено, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость системы, при этом композиция обладает оптимальными пространственно-стерическими характеристиками, что выражается в минимальной вариации размера капель в объеме.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующегося на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

Разработан состав и рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий полиметилсилоксанов высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования в качестве закалочной среды при термообработке стальных изделий и деталей. Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью 0,05–0,1 Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий 15–40 %.

Экспериментально доказано, что температурные условия и механические нагрузки не приводят к разрушению стабилизированных эмульсионных капель. Система демонстрирует высокую устойчивость, предсказуемость реологических характеристик и сохранение структурной целостности в широком интервале концентраций ПМС масла.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде 15–24 °C/с; температура водополимерной среды при закаливании: начало 20 °C, конец 50 °C. Характеристики стали марки 40X после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены; прокаливаемость – 20 мм; микроструктура – игольчатый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести –

585 Н/мм²; предел прочности – 910 Н/мм²; относительное сужение – 62 %.

Методология и методы исследования. Методологической основой выполняемой работы являются результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области коллоидной химии полимеров, технологии высокомолекулярных соединений и термическом производстве в процессе закалки стальных изделий. Методология работы построена на принципах стабилизации многокомпонентных коллоидных систем (эмульсий), их получении (эмульгировании) и применении в качестве закалочных сред при термической обработке улучшаемых сталей для изменения их структуры и физико-механических свойств. Полученные составы эмульсий были оценены по следующим показателям: реологические характеристики при изменении температурного режима и сдвиговой нагрузки; размер капель дисперсной фазы; заряд на плоскости скольжения частиц; агрегативная устойчивость эмульсии, оцениваемая методом центрифугирования. Кроме того, использовались как стандартные методики, позволяющие оценить эффективность скорости охлаждения при помощи измерительных приборов, так и поверенное оборудование для оценки твердости и иных структурных особенностей закаленной в разработанной среде стали.

Положения, выносимые на защиту:

- способ, состав и режимы получения водных эмульсий ПМС, коллоидно-устойчивых в диапазоне различных концентраций и температур эксплуатации, предназначенных для использования в качестве ЗС при термообработке стальных деталей и изделий;
- корреляция между кинематической вязкостью ПМС масел (100, 200 и 300 сСт) и агрегативной устойчивостью их водных эмульсий, стабилизированных ПВС;
- характер влияния режима высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз ПМС масел (ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300) водным раствором ПВС на межфазовые взаимодействия компонентов эмульсии и ее коллоидно-химические свойства;

– значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения, физико-механические свойства и структурные особенности стали.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена комплексным подходом к выполнению исследований, согласующимся с требованиями нормативной документации, при использовании сертифицированного и поверенного оборудования, гарантирующего достоверность полученных экспериментальных данных. Результаты выполненного исследования не противоречат общепризнанным фактам и согласуются с работами других авторов, специализирующихся в данной предметной области.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Инженерные задачи: проблемы и пути решения» (Архангельск, 2019, 2022, 2024); «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2019, 2023–2025); «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2020); «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» (Тюмень, 2020, 2022); «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2022, 2024); «Перспективные материалы и передовые производственные технологии» (Воронеж, 2023); «XXX, XXXI Каргинские чтения» (Тверь, 2024, 2025); «Интеграционные процессы в научно-техническом и образовательном пространстве» (Бишкек, 2024); «Состояние и инновации технического сервиса конструкций, машин и оборудования», (Новосибирск, 2024); «Современные проблемы горно-металлургического комплекса» (Старый Оскол, 2024); «Промышленные покрытия. Актуальные технические решения» (Новосибирск, 2024, 2025); «Научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева» (Тюмень, 2025); «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2025).

Внедрение результатов исследований. С целью внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство водной эмульсии полиметилсилоксана, с выпуском опытной партии эмульсии ПМС для закалки

стали на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород). Проведены опытно-промышленные испытания закалки хромистой конструкционной легированной стали в водной эмульсии полиметилсилоксанового масла на предприятии ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш–БЗЭМ» (г. Белгород).

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлениям «Наноматериалы» и «Материаловедение и технологии материалов».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 12 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению эмульсии с требуемой закалочной способностью, характеризующейся равномерным теплоотводом и предотвращением дефектов структуры стали, достигнутое за счет обеспечения стабильности коллоидной системы и недопущения пленкообразования на поверхности стали. Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно- и физико-химических свойств ПМС масел различной молекулярной массы (кинематической вязкости 100, 200 и 300 сСт) как дисперсной фазы эмульсии, а также реологических характеристик и агрегативной устойчивости эмульсий, стабилизированных ПВС. Принято участие в подготовке публикаций, включая формирование основных результатов и выводов работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 153 страницах текста, включающего 15 таблиц, 34 рисунка, список литературы из 135 источников, 6 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

С точки зрения коллоидной химии, эмульсия представляет собой дисперсную систему, в которой одна жидкость (дисперсная фаза) распределена в виде мелких капель в другой, несмешивающейся с ней жидкости (дисперсионной среде). Перспективным направлением в области закалочных сред является применение прямых эмульсий типа «масло в воде», в которых дисперсная фаза представлена гидрофобными органическими веществами (полимерами, силиконами, гидрофобными кремнийорганическими жидкостями, алкидными смолами), а непрерывной средой выступает вода, отличающаяся более высокой охлаждающей способностью по сравнению с полимером. Стабильность таких систем обеспечивается эмульгаторами – поверхностно-активными веществами (ПАВ), которые адсорбируются на границе раздела фаз, снижая межфазное натяжение и препятствуя коалесценции (слиянию) капель. Именно стабильность и дисперсность эмульсии критически важны для воспроизводимости закалочного процесса.

Закалочный процесс, являясь ключевой операцией термической обработки стали, определяет ее конечную структуру и механические свойства. Интенсивность охлаждения, зависящая от типа закалочной среды, напрямую влияет на формирование мартенсита, уровень остаточных напряжений, деформацию и склонность к образованию трещин. Наряду с традиционными средами – водой и маслом – все более широкое применение находят закалочные среды на основе водных эмульсий полимеров, что обусловлено их уникальными регулируемыми свойствами.

При погружении раскаленной детали в водную полимерную эмульсию происходит сложный трехстадийный теплоотвод, аналогичный охлаждению в масле. На стадии парообразования (пленочного кипения) на поверхности металла образуется сплошная паровая рубашка, замедляющая охлаждение. На второй, ключевой стадии пузырькового кипения, паровая рубашка разрушается, и теплоотвод достигает максимума. Здесь концентрация и тип полимера играют решающую роль: полимерные молекулы, осаждаясь на горячую поверхность,

формируют тонкую непрерывную пленку, которая регулирует скорость отвода тепла. Чем выше концентрация, тем толще и более термостойкой становится пленка, смещая кинетику охлаждения от водоподобной к маслоподобной. На третьей стадии конвективного теплообмена охлаждение замедляется.

Таким образом, изменяя концентрацию раствора, можно гибко управлять интенсивностью охлаждения в широком диапазоне – от скоростей, характерных для воды, до скоростей, типичных для масел, что позволяет минимизировать деформации и риск трещинообразования.

Особый практический интерес представляют эмульсии на основе полисилоксанов (силиконов). Их применение благоприятно сказывается на структуре стали, обеспечивая оптимальную скорость охлаждения. Так, применение полисилоксановой эмульсии особенно целесообразно при закалке хромированных сталей. Важным фактором в современных экономических условиях является вопрос импортозависимости.

Большинство готовых полимерных закалочных сред – импортные, что в условиях санкций и логистических ограничений приводит к значительному росту их стоимости. Ключевое преимущество полисилоксановых эмульсий заключается в том, что сырье для их производства (силиконовые жидкости, эмульгаторы) доступно на отечественном рынке. Это позволяет организовать локальное производство закалочных сред, значительно удешевив как компонентный состав, так и конечный продукт, обеспечивая технологическую и экономическую независимость предприятия.

Таким образом, водные полимерные эмульсии, и в частности полисилоксановые, представляют собой технологически продвинутую и экономически обоснованную альтернативу традиционным закалочным средам. Они сочетают в себе регулируемую охлаждающую способность, снижающую брак, дополнительную антикоррозионную функцию и потенциал для импортозамещения, что делает их применение высокоэффективным для современного машиностроительного производства.

1.1 Коллоидно-химические основы создания стабильных эмульсий на водной основе

Термическая обработка, и, в частности, операция закалки, является ключевым процессом, определяющим структуру и механико-технологические свойства стальных изделий. Целью термической обработки является получение необходимой структуры стали, обеспечивающей требуемый комплекс свойств стали при нагреве до определенной температуры и охлаждении. Эффективность закалки напрямую зависит от интенсивности и кинетики охлаждения, которые регулируются средой, в которую погружается деталь. Традиционные среды – вода и минеральные масла – обладают существенными недостатками. В этой связи все большую актуальность приобретают закалочные среды на основе водных полимерных эмульсий. Они представляют собой сложные дисперсные системы, позволяющие гибко управлять скоростью охлаждения в широком диапазоне – от водоподобной до маслоподобной – путем варьирования состава и концентрации. Однако создание эффективной и технологичной среды невозможно без глубокого понимания коллоидно-химических принципов, лежащих в основе формирования и стабилизации эмульсий.

С позиций коллоидной химии эмульсия – это гетерогенная, лиофобная (термодинамически неустойчивая) дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых или ограниченно смешивающихся жидкостей. Одна из жидкостей (дисперсная фаза) распределена в другой (дисперсионной среде) в виде мелких капель или глобул. Размер частиц дисперсной фазы, как правило, лежит в диапазоне от 0,1 до 100 мкм, что относит эмульсии к микрогетерогенным системам [1]. Эмульсии находят широкое применение практически во всех отраслях благодаря своей способности совмещать несовместимые жидкости [2–3]. В пищевой промышленности они являются основой майонезов, соусов, молока, сливочного масла и маргарина, а также иных продуктов [4]. В косметике и фармацевтике в виде эмульсий производят кремы, лосьоны, мази, лекарственные и парфюмерные формы. В сельском хозяйстве используются эмульсионные

пестициды, гербициды и удобрения. В строительстве и лакокрасочной отрасли эмульсии – это водоэмульсионные краски, битумные дорожные покрытия, клеи и пропитки. В металлообработке они служат смазочно-охлаждающими жидкостями (СОЖ) [5]. В нефтяной промышленности эмульсии встречаются при добыче (нефтяные эмульсии) [6–8] и в виде буровых растворов. В химической технологии и производстве полимеров эмульсии используются для синтеза каучуков, смол, ПВХ и других материалов. В быту это разнообразные моющие и чистящие средства. Даже в фотографии и производстве взрывчатых веществ эмульсионные процессы играют ключевую роль. Таким образом, эмульсии являются базовой и неотъемлемой частью современных технологий.

Для целей закалки стали исключительный интерес представляют эмульсии типа «масло в воде» (М/В или О/В). В таких системах дисперсной фазой является гидрофобное органическое вещество: полиметилсилоксановое (силиконовое) масло, полиалкиленгликоль, растительное или минеральное масло, а дисперсионной средой – вода [9]. Именно такая структура обеспечивает необходимую пожаробезопасность, хорошую смачиваемость поверхности стали и возможность регулирования охлаждающей способности.

Процесс создания эмульсии – *эмульгирование* – требует преодоления высокого межфазного натяжения на границе раздела фаз, которое стремится минимизировать площадь контакта и привести к быстрому расслоению системы. Для получения стабильной дисперсии это значение необходимо существенно снизить.

Ключевым компонентом, обеспечивающим как сам процесс эмульгирования, так и последующую стабильность системы, являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), или эмульгаторы. Это соединения с амфифильным строением молекулы, содержащие полярную (гидрофильную) «голову» и неполярный (гидрофобный) «хвост» [10, 11]. При введении в систему ПАВ адсорбируются на поверхности вновь образующихся капель, ориентируясь гидрофобными частями внутрь масляной фазы, а гидрофильными – в водную среду. Это приводит к формированию адсорбционного монослоя (слоя Гиббса) и резкому снижению

межфазного натяжения, что облегчает диспергирование при механическом воздействии (гомогенизации, ультразвуковой обработке) [12].

Устойчивость дисперсных систем в технологических процессах, таких как закалка, обеспечивается специальными стабилизаторами, действие которых основано на различных физико-химических механизмах. В зависимости от природы используемых ПАВ и условий среды различают электростатическую и стерическую стабилизацию, определяющую эффективность защиты частиц от коалесценции [13–15].

Электростатическая (электрокинетическая) стабилизация. Характерна для ионогенных ПАВ (ИПАВ) (например, алкилсульфатов, мыл). Ионогенные стабилизаторы создают на поверхности капель одноименно заряженные адсорбционные слои. Электростатическое отталкивание препятствует сближению частиц на расстояние, достаточное для коалесценции. При сближении капель возникает электростатическое отталкивание, высота энергетического барьера которого зависит от потенциала (практически измеряемого через ζ -потенциал) и ионной силы раствора. Высокие концентрации электролитов сжимают двойной слой, снижая стабильность.

Стерическая (пространственная) стабилизация. Этот механизм является доминирующим для неионогенных ПАВ (НПАВ) и высокомолекулярных соединений, которые наиболее предпочтительны в закалочных средах (например, полиоксиэтиленовые эфиры, блок-сополимеры, поливинилпирролидона и полиакрилатов [16]). Стабилизация за счет электрических взаимодействий или стерических затруднений, которые мешают частицам, объединяться и седиментировать. Стерическая стабилизация высокоэффективна, мало чувствительна к электролитам и обеспечивает стабильность в широком диапазоне температур и pH.

Длительная стабильность закалочной эмульсии – критически важное технологическое требование. На нее влияет комплекс взаимосвязанных факторов, таких как [17, 18]:

– **Дисперсность и полидисперсность.** Чем меньше средний диаметр капель

(оптимально 1–10 мкм) и уже их распределение по размерам, тем выше кинетическая устойчивость. Полидисперсные системы склонны к ускоренному Оствальдовскому созреванию – процессу, при котором молекулы вещества диффундируют от мелких капель (с большим внутренним давлением по Лапласу) к крупным, что приводит к росту среднего размера частиц и расслоению.

– **Подбор эмульгатора.** Критическим является выбор ПАВ с оптимальным значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). У каждой молекулы существует характеристика, носящая название ГЛБ. Если гидрофильная группа у частицы большая, а углеводородный хвост маленький, то частица хорошо растворяется в воде, вещество гидрофильное, если же наоборот, то частица плохо растворяется в воде, вещество гидрофобное. Для стабильных эмульсий М/В требуются эмульгаторы с ГЛБ в диапазоне 8–18. Концентрация должна быть достаточной для полного монослойного покрытия всей межфазной поверхности.

– **Температура.** Повышение температуры снижает вязкость и увеличивает кинетическую энергию частиц, что может ускорять коалесценцию. Для закалочных сред важна термостабильность не только при хранении (20–50 °С), но и в приповерхностном слое при контакте с раскаленной деталью.

– **Вязкость дисперсионной среды.** Увеличение вязкости водной фазы (за счет добавления загустителей – водорастворимых полимеров) замедляет седиментацию по закону Стокса и диффузию капель, повышая кинетическую стабильность.

К основным процессам дестабилизации эмульсий, приводящим к их разрушению и расслоению, относятся:

– **Кремлинг** или **седиментация** – всплытие или оседание капель под действием гравитации с образованием концентрированного слоя без слияния (обратимый процесс при перемешивании).

– **Коалесценция** – необратимое слияние капель с разрушением межфазной пленки и полным расслоением системы на две макрофазы.

– **Инверсия фаз** – превращение эмульсии типа «масло в воде» (М/В) в тип «вода в масле» (В/М) при изменении соотношения фаз, температуры или природы

эмульгатора.

Контроль качества и прогнозирование эксплуатационных характеристик закалочных эмульсий, так же, как и всех видов закалочных сред, базируется на испытание охлаждающей способности. Стандартизированные методы, предусмотренные международным стандартом международной организации по стандартизации (ISO) 9950 для построения кривых охлаждения и определения таких характеристик, как время охлаждения в различных температурных интервалах [19].

Таким образом, разработка эффективной закалочной среды на основе водной эмульсии полимера представляет собой целенаправленное коллоидно-химическое проектирование. Успех определяется глубоким пониманием роли ПАВ в снижении межфазного натяжения и создании электростатического или стерического барьера стабилизации. Учет факторов дисперсности, полидисперсности, вязкости и температурного режима позволяет получить систему с заданной кинетической и агрегативной устойчивостью. Применение современных методов анализа обеспечивает контроль качества и связь коллоидно-химических параметров (размер капель, ζ -потенциал) с функциональными характеристиками – охлаждающей способностью и технологичностью применения. Синтез знаний коллоидной химии и металловедения открывает путь к созданию нового поколения экологичных, безопасных и высокоэффективных закалочных сред для термической обработки стали, способных заменить традиционные масла и жесткую водную закалку.

1.2 Методы закалки и виды традиционных закалочных сред для термической обработки стали

Определение и значение термообработки

Термообработка стали представляет собой совокупность технологических процессов нагрева, выдержки и охлаждения, направленных на изменение структуры и свойств металла. Эти методы известны человечеству с древних времен, но

современные технологии позволили вывести их на принципиально новый уровень точности и эффективности. Сегодня термообработка является обязательным этапом в производстве ответственных деталей машиностроения, авиакосмической техники, инструментов и других изделий, где требуются особые механические характеристики [20–22].

Термическая обработка представляет собой наиболее распространенный в современной промышленности метод регулирования свойств металлов и сплавов, занимая ключевое место в технологических цепочках металлургических и машиностроительных предприятий при производстве как полуфабрикатов, так и готовых деталей машин [23, 24]. Данный процесс применяется в двух основных направлениях: в качестве промежуточной операции для оптимизации технологических характеристик (повышения обрабатываемости давлением, резанием и другими методами), так и в качестве финишной обработки, призванной обеспечить металлическим изделиям необходимый комплекс механических, физических и химических свойств, определяющих их эксплуатационные характеристики [25–27]. Примечательно, что степень применения термической обработки напрямую коррелирует с ответственностью конструкции – чем более критичным является изделие, тем большее количество его компонентов подвергается различным видам термообработки. Этот технологический процесс позволяет целенаправленно изменять структуру материала, достигая оптимального сочетания прочности, пластичности, износостойкости и других важнейших характеристик, что делает его незаменимым инструментом в современном машиностроении и металлообработке.

В современной металловедческой практике термическую обработку классифицируют на три основных вида, различающихся по характеру воздействия на материал (рисунок 1.1). Первый вид – собственно термическая обработка – предполагает исключительно тепловое воздействие на металл или сплав. Второй вид – термомеханическая обработка, сочетает температурное воздействие с пластической деформацией [28]. Третий вид – химико-термическая обработка, объединяет термическое и химическое воздействие на материал [29].

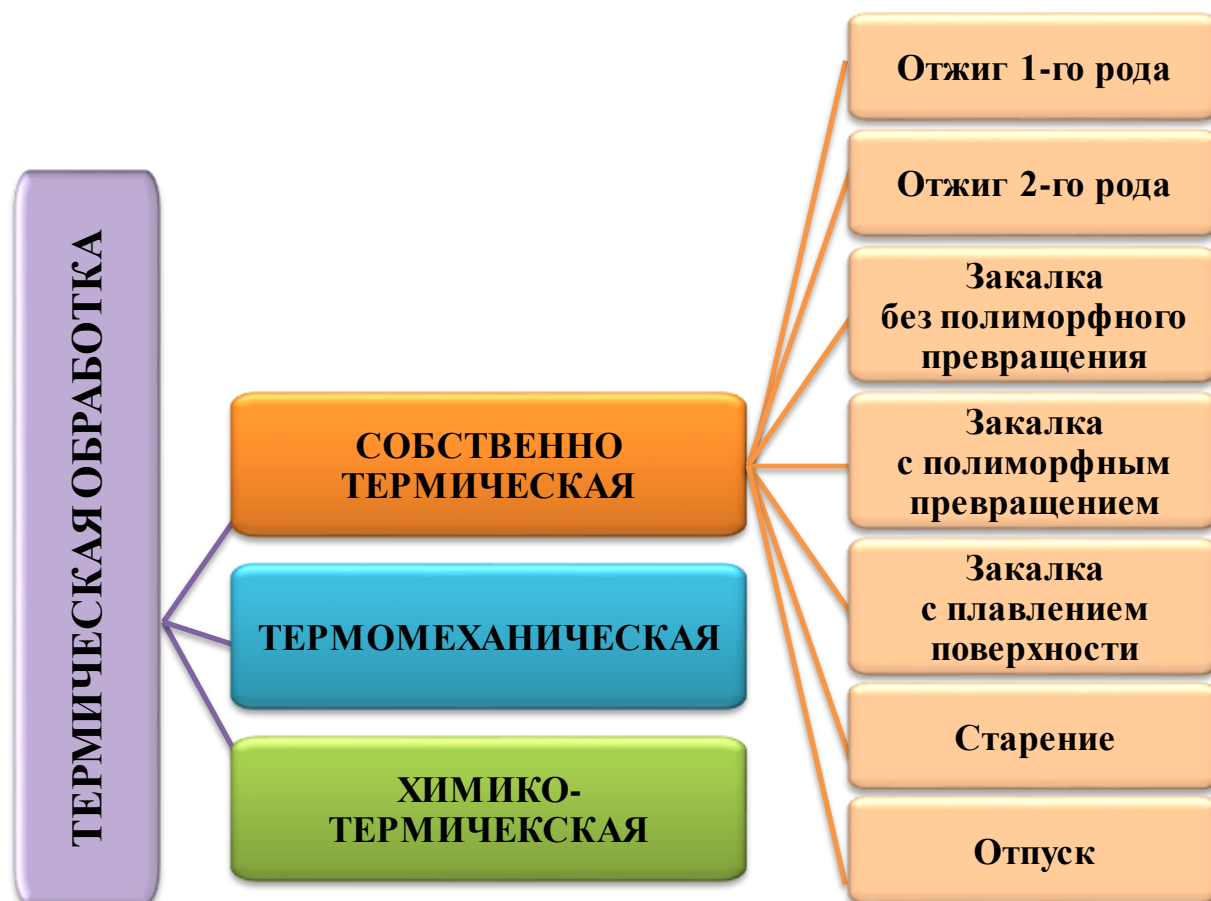


Рисунок 1.1 – Классификации основных методов термообработки металлов

Собственно, термическая обработка включает несколько базовых разновидностей, применяемых как для сталей и чугунов, так и для цветных металлов и сплавов. К ним относятся: отжиг первого рода (снятие внутренних напряжений), отжиг второго рода (с изменением структуры), закалка с полиморфным превращением, закалка без полиморфного превращения, а также отпуск и старение. Каждый из этих методов имеет свои специфические модификации, которые варьируются в зависимости от типа обрабатываемого сплава и его химического состава. Например, режимы отжига для алюминиевых сплавов существенно отличаются от параметров отжига сталей, что обусловлено различиями в их фазовых диаграммах и критических температурах.

Особое значение имеет дифференциация методов термической обработки в зависимости от базового металла сплава. Для сталей характерны одни виды термообработки, для титановых сплавов – другие, а для медных или магниевых

сплавов – третьи. Эта специализация обусловлена особенностями кристаллической структуры, температурой фазовых превращений и другими металлофизическими характеристиками различных групп металлов. При этом все виды термической обработки преследуют единую цель – получение материала с заданными эксплуатационными свойствами путем направленного изменения его структуры на макро- и микроуровне.

Фазовые превращения в сталях описываются с помощью диаграммы состояния железо-углерод (Fe-Fe₃C) и диаграммы изотермического распада аустенита (ТТТ-диаграммы) (рисунок 1.2). Эти графические модели позволяют прогнозировать структуру и свойства стали в зависимости от температуры, времени выдержки и скорости охлаждения.

Основные критические точки и фазы:

- аустенит (γ -Fe) – твердый раствор углерода в γ -железе (ГЦК-решетка), устойчив при высоких температурах (727–1495 °С);
- феррит (α -Fe) – твердый раствор углерода в α -железе (ОЦК-решетка), малопрочный, но пластичный;
- цементит (Fe₃C) – карбид железа, твердый и хрупкий (6,67 % С);
- перлит – эвтектоидная смесь феррита и цементита (0,8 % С);
- ледебурит – эвтектическая смесь аустенита и цементита (4,3 % С, встречается в чугунах).

Критические точки:

- A₁ (727 °С) – превращение перлита в аустенит, критическая точка, соответствующая температуре эвтектоидного превращения (линия PSK);
- A₃ (для доэвтектоидных сталей) – завершение растворения феррита в аустените (линия GS);
- A_{cm} (для заэвтектоидных сталей) – завершение растворения цементита в аустените (линия SE).

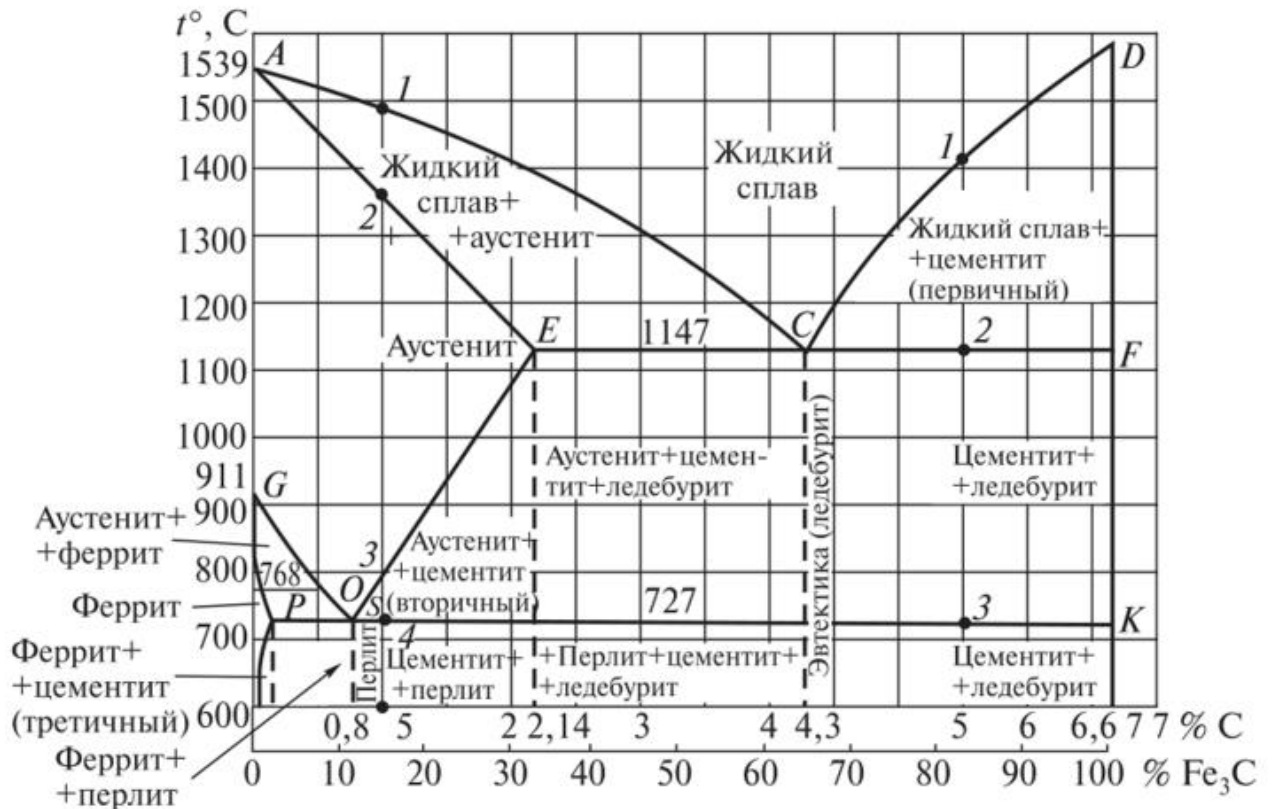


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния сплавов железо-углерод («диаграмма железо-цементит») [30]

Виды термической обработки

Отжиг. Отжиг включает, нагрев стали до определенной температуры, выдержку в течении определенного времени, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Основные разновидности:

1. Полный отжиг (нагрев до 20–30 °С выше точки A_{c3}) для получения равновесной структуры.

2. Неполный отжиг (температура между A_{c1} и A_{c3}) для улучшения обрабатываемости.

Изотермический отжиг происходит с выдержкой при температуре перлитного превращения (550–680 °С).

Нормализация. Нагрев на 30–50 °С выше A_{c3} с охлаждением на воздухе. Приобретение мелкозернистой и однородной структуры стали.

Закалка. Закалка включает, нагрев стали с последующим моментальным

охлаждением. Ключевые параметры закалки включают в себя контроль температуры нагрева, скорости охлаждения и выбора ЗС.

Отпуск. Обязательная операция после закалки направленная на снятие внутренних напряжений. Виды отпуска стали:

- низкий отпуск (150–250 °С) с выдержкой в течении 1–3 часов в зависимости от геометрических параметров детали;
- средний отпуск (350–500 °С) с выдержкой 2–4 часа;
- высокий отпуск (500–650 °С) с выдержкой 2–3 часа.

Специальные методы термообработки

Термомеханическая обработка (ТМО) металлов. Комбинация пластической деформации и термического воздействия:

1. Низкотемпературная ТМО (НТМО) – температура 700–800 °С.
2. Высокотемпературная ТМО (ВТМО) – температура 900–1100 °С.

Изотермическая закалка. Охлаждение до температуры бейнитного превращения с выдержкой: температура 250–400 °С, время выдержки 30–90 минут. Используется с целью уменьшения остаточных напряжений.

Азотирование. Диффузионное насыщение поверхности азотом: температура 500–600 °С, длительность 10–90 часов. Эффект: твердость поверхности до 1200 HV, износостойкость в 2–3 раза выше чем после цементации.

Закалка занимает центральное место и является ключевым технологическим процессом при термической обработке сталей, так как именно закалка с последующим отпуском позволяет достичь оптимального сочетания прочностных характеристик, износостойкости и других эксплуатационных показателей стальных деталей и конструкций. Выбор охлаждающих сред – закалочных жидкостей (вода, масло, полимерные растворы) и режимов охлаждения позволяет точно регулировать процесс фазовых превращений, формируя требуемую структуру металла. Современные технологии закалки, включая использование сред, изготовленных на водополимерной основе, обеспечивают высокую повторяемость результатов и

минимизируют структурные дефекты материала.

Таким образом, термическая обработка, как составляющая любого технологического процесса получения металлических конструкций и деталей [31, 32], является незаменимым и наиболее эффективным методом преобразования и улучшения как физико-механических, физико-химических свойств, так и структурных особенностей металлов и сплавов, обеспечивающим металлическим изделиям заданные эксплуатационные характеристики, требуемые в современном машиностроении и металлообработке.

Одним из ключевых этапов этого процесса является закалка, в ходе которой сталь подвергается резкому охлаждению для достижения необходимых характеристик. Выбор закалочной среды оказывает значительное влияние на конечные свойства стали [33, 34].

При описании всей технологической линии производства отдельных деталей или соединительных элементов для создания металлоконструкций отдельно стоит отметить закалку в охлаждающих жидкостях. Исходя из цели этого этапа – достижение требуемого уровня поверхностной и объемной твердости закаливаемой детали, контроль самих жидкостей (рисунок 1.3), предназначенных для охлаждения, имеет очень важную и неотъемлемую часть всего процесса закалки. Контроль скорости охлаждения и преобразование металлической структуры и, как следствие, обеспечение необходимой твердости, имеет первостепенное значение в выборе охлаждающей жидкости, называемой закалочной средой (ЗС) [35, 36].

Анализ российского рынка закалочных сред

Анализ ассортимента продукции закалочных сред, основанный на доступных открытых источниках компаний, занимающихся разработками ЗС, демонстрирует отсутствие единой систематики. При анализе ассортимента закалочных сред в России выявляется крайне фрагментированная структура, в которой доминирует несколько ключевых игроков при фактическом отсутствии массового рынка типовых продуктов.

В сегменте полимерных закалочных сред безраздельно лидирует ООО

«Политерм-Тюмень» с продуктом ПКМ, занимающим оценочно 25 % от общего ассортиментного поля; это единственная современная отечественная разработка, которая активно замещает традиционные масла и обладает регулируемыми характеристиками охлаждения.



Рисунок 1.3 – Взаимозависимость процессов при закалке металла [35]

Примерно 20 % ассортимента приходится на продукцию ЗАО НПО «Промэкология» из Омска, которое декларирует выпуск закалочных масел и сред, однако детальная номенклатура их продукции в открытых источниках не раскрыта, что создает информационный вакуум внутри самой этой доли.

Еще 15 % занимает специализированное масло NordHard 46, производитель ООО «НТК НОРДОИЛ» г. Талдом, позиционируемое как нишевый продукт для импортозамещения в объемной закалке.

Существенную долю, суммарно около 30 %, занимают импортные масла,

представленные боснийской серией TERMOL SE от Modriča (широкий вязкостный ряд) и продукцией Castrol, такой как Iloquench 455. Эти бренды обеспечивают разнообразие ассортимента за счет разных классов вязкости и специфики применения, хотя и не являются отечественными.

Наконец, около 10 % информационного поля занимает исторический пласт советских патентов и разработок 80-х годов, которые уже не являются реальной товарной продукцией, но продолжают влиять на терминологию и техническую литературу, тем самым искажая картину актуального рыночного ассортимента (рисунок 1.4).

Таким образом, российский рынок фактически располагает двумя актуальными, документально подтвержденными группами отечественных продуктов: полимерная среда ПКМ (Тюмень) – современная, технологичная, с низким расходом и высокой стойкостью; масла и среды «Промэкология» (Омск) – присутствие подтверждено, детали ассортимента отсутствуют в открытом доступе; масло NordHard 46 – отечественное специализированное масло.

Однако, в ходе анализа ассортимента закалочных сред в России было установлено, что такой класс продуктов, как эмульсии, в открытых источниках и рыночном предложении не идентифицируется и отсутствует как самостоятельная товарная группа. Эмульсии же (как правило, системы «масло в воде») являются базовой основой для смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), применяемых при механической обработке (точение, фрезерование, сверление). Проанализированные источники, включая тематику выставки «Термообработка-2025» [37] и продуктовые линейки производителей, строго разделяют эти две области: закалочные среды и СОЖ существуют в разных технологических нишах и не пересекаются.

Специфика выпускаемой продукции основных производителей и поставщиков

Действующий ассортимент на российском рынке формируется крайне узким кругом компаний, чью продукцию можно идентифицировать:

– ООО «Политерм-Тюмень» [38]: является единственным в России производителем и прямым поставщиком высокотехнологичного продукта – универсальной водополимерной закалочной среды ПКМ, являющейся полноценным заменителем нефтяных и иных закалочных масел при термообработке заготовок, деталей и инструмента. Закалочная система включает в себя высокоэффективную систему охлаждения рабочего закалочного раствора собственной разработки, что позволяет в максимально короткие сроки и круглосуточно оказывать услуги по термообработке больших партий металла. Это улучшенная модификация советской разработки (а.с. СССР № 724581). Среда позиционируется как нетоксичный, негорючий и полноценный заменитель промышленных масел типа И-20А. Ее ключевая особенность – возможность регулировки охлаждающей способности в системе «вода – масло» за счет изменения концентрации, температуры и перемешивания. Заявленный расход составляет всего 2,5 кг на тонну металла, при этом полная замена раствора не требуется – только корректировка;

– ЗАО НПО «Промэкология» (Омск) [39]: основным направлением деятельности предприятия является разработка и выпуск смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), эмульсолов, промышленных и специальных масел, смазок, литейных связующих, закалочных сред, гидравлических жидкостей, защитных составов и ингибиторов коррозии. Компания также производит контрольно-измерительное оборудование («Компатон») для контроля качества этих сред;

– Nord Oil (NordHard 46) [40]: представлено специализированное закалочное масло NordHard 46. Продукт предназначен для использования в процессах объемной закалки металлических деталей из углеродистых, легированных сталей, сплавов черных и цветных металлов, где технологически требуются масла, в основном, импортного производства с высоким уровнем эксплуатационных свойств;

– Modriča (TERMOL SE) [41]: МПЗ Модрича является известным и крупнейшим производителем смазочных материалов и функциональных

жидкостей в юго-восточной части Европы и производителем смазочных материалов наравне с самыми известными европейскими и мировыми брендами в смазочной промышленности;

– Castrol (lioquench 455) [42]: Импортное индустриальное масло на минеральной основе для холодных ванн с увеличенной скоростью охлаждения (области применения: винты, поршни, подшипники).

Значительный объем информации в результатах поиска относится к патентам 1978–1987 годов. Эти документы описывают составы, разработанные в СССР (на основе неполной железной соли полиакриловой кислоты [43], гексаметиленгетрамин [44], хлористого бария с оксидом магния [45]). Данные патенты носят исторический характер и не отражают текущий рыночный ассортимент, хотя технология ПКМ является эволюционным исключением, развитым из советской базы.

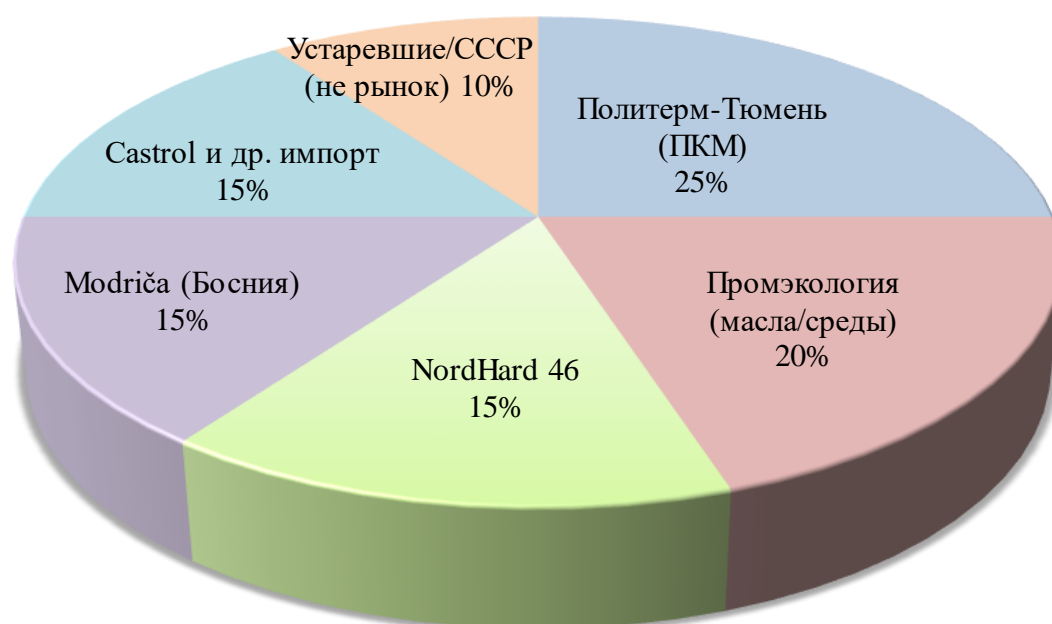


Рисунок 1.4 – Распределение долей производителей в оценке рынка ассортимента закалочных сред на начало 2026 года

Традиционные среды: вода и масло. Преимущества и недостатки

Основным различием между всеми закалочными составами, помимо наполнения, является способность их к охлаждению в различном температурном

диапазоне (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Различие скорости охлаждения металла исходя из вида ЗС [35]

Закалочная среда		Скорость охлаждения, °/с, при температуре, °С	
		650–550	300–200
Дистиллированная вода		250	250
Вода при температуре, °С	18	600	270
	26	500	
	50	100	
	74	30	
10 %-ый раствор поваренной соли в воде при 18 °С		1100	300
10 %-ый раствор серной кислоты в воде при 18 °С		750	300
Минеральное масло		100–150	20–50
Трансформаторное масло		120	25
Эмульсия масла в воде		70	200
Медные плиты		60	30
Железные плиты		35	15
Воздух под давлением		30	10

Из всего многообразия в качестве закалочных сред в производстве принято использовать воду (наиболее доступная ЗС) и промышленное масло (оптимальная ЗС, не вызывающая деформации и снижающая напряжение металла).

Вода и водные растворы. Вода является одной из самых распространенных закалочных сред благодаря своей доступности и низкой стоимости. Однако использование воды в процессе закалки имеет свои недостатки:

– *Высокая скорость охлаждения.* При закалке в воде сталь охлаждается слишком быстро, что может привести к возникновению внутренних напряжений и образованию трещин. Это особенно критично для углеродистых сталей, которые имеют высокую склонность к образованию трещин при резком охлаждении.

– *Окалина и коррозия.* Вода может привести к образованию окалины на

поверхности стали, что ухудшает качество готового изделия. Кроме того, влага может способствовать коррозии, если детали не были должным образом обработаны после закалки.

Для улучшения свойств водных ЗС используются различные добавки – соли и щелочи, которые способствуют повышению температуры кипения и улучшения охлаждающей способности.

Масло. Масло является альтернативой воде и обладает рядом преимуществ:

– *Низкая скорость охлаждения.* Закалка в масле обеспечивает более плавное охлаждение, что снижает риск образования трещин и других дефектов. Это особенно важно для легированных сталей, которые могут быть более чувствительными к резкому изменению температуры.

– *Устойчивость к дефектам.* Масло формирует защитную пленку на поверхности стали, что помогает предотвратить образование коррозии и окалина.

Однако воспламеняемость, горючесть, отравление работников масляными парами и продуктами окисления ведет к повышению риска пожароопасности на производстве при использовании масла.

Ввиду выделенных преимуществ и недостатков, наиболее часто используемых в производстве при закалке металлов – воды и масла, традиционно используемые закалочные среды требуют пересмотра и использования совершенно новых составов, что будет способствовать решению следующих задач производства:

1. Устойчивое охлаждение (проблема: пленочное кипение – при закалке в воде; невозможность контроля температурного режима и состава – при закалке в масле);
2. Экологичность (проблема: испарение ядовитых паров при закалке в масле);
3. Безопасность (проблема: воспламеняемость масла и усиление контроля при работе на производстве).

И в этой связи целесообразно рассмотреть перспективы использования закалочных сред на полимерной основе, к которым в том числе относятся водные эмульсии на основе масел или полимерных водных растворов [46, 47].

Как отмечалось выше закалка является одной из ключевых операций термической обработки стальных деталей. Основное требование к закалочной среде заключается в том, чтобы она обеспечивала необходимую прокаливаемость изделия, но при этом минимизировала риск возникновения закалочных трещин, деформаций и других дефектов. Следует учитывать, что конечный результат закалки определяется не только свойствами самой охлаждающей среды, но также химическим составом стали и конструктивными особенностями детали.

1.3 Опыт применения полимерных закалочных сред и перспективность перехода на водополимерные эмульсии

Оценкой особенностей закалочного охлаждения в различных закалочных средах на полимерной основе занимаются исследовательские группы России и всего мира. Так, учеными из Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург) – Майсурадзе М.В., Антаковым Е.В., Назаровой В.В. и др., получены траектории охлаждения стандартного термозонда в водных растворах полимерных сред Thermisol и Aquatensid в сравнении с закалочным маслом И20-А, позволившие произвести количественную оценку параметров охлаждения в разных температурных интервалах стальных заготовок марки 40ХН [48]. Результаты исследований показывают возможность полного исключения стадии пленочного кипения при использовании модифицированных охлаждающих сред, что обеспечивает увеличение интенсивности теплоотвода в 4–6 раз в высокотемпературной области (выше 400 °С).

Учеными Казанского (Приволжского) федерального университета – Мухаметзянова Г.Ф. и Астащенко В.И. проанализированы водные растворы закалочной жидкости «ТОСОЛ-К». Термогравиметрический метод демонстрирует высокую эффективность при исследовании водорастворимых полимерных закалочных сред. Данная методика фиксирует физико-химические превращения в нагреваемых закалочных жидкостях, определяя эндо- и экзотермические эффекты

с соответствующими температурными диапазонами. Анализ кривой охлаждения раствора «ТОСОЛ-К» выявил два характерных пика при 600 и 300 °С, обусловленных окислением полимера при высокотемпературном воздействии. Указанный процесс протекает в интервале 500–300 °С с максимальным тепловыделением при 400 °С [49].

Исследования влияния среды «TITANIUMQUENCH 200» закалки на физико-механические свойства и микроструктуру сталей 40X, 95X18, ШХ15, 30ХГСА, 14X17Н2 и 16X16НЗМАД, проведенные Шляпиной А.К., Закировой Р.М., Ростовской М.В. на базе Удмуртского государственного университета (Ижевск) показали успешную замену традиционно применяемого масла И-20А [50]. По данным, представленных в статье, по сравнению с закалкой в масле, применение полимерных сред обеспечивает стабильность физико-механических показателей, улучшенную прокаливаемость и более равномерную структуру стали.

При оценке трех закалочных жидкостей Камгидрол-ЗАК, УЗСП-1 и Акресол с добавлением к ним антикоррозионных добавок триэтанолamina и бензотриазола, исследователем Шевченко С.Ю. из МГТУ им. Н.Э. Баумана, проанализированы эксплуатационная стойкость растворов и кривые охлаждения. Так, экспериментальные исследования позволили определить оптимальные температурные режимы эксплуатации полимерных закалочных составов: для Камгидрол-ЗАК и УЗСП-1 рекомендуемый диапазон нагрева составляет 20–40 °С, тогда как для Акресола допустим нагрев до 60 °С. Исследования подтвердили длительную работоспособность всех трех составов при интенсивной эксплуатации с большими партиями деталей без необходимости полной замены среды. Особое внимание требует Камгидрол-ЗАК – данный состав нуждается в частом контроле параметров и корректировке химического состава для поддержания стабильных характеристик. Исследования показали, что присутствие незначительного количества масляных примесей не оказывает существенного влияния на охлаждающие свойства полимерных сред. В то же время, введение антикоррозионных добавок приводит к снижению охлаждающей способности, причем наиболее шадящее воздействие наблюдается у триэтанолamina. Для

компенсации этого эффекта установлена оптимальная концентрация триэтаноламина: 1 % для составов Камгидрол-ЗАК и Акресол, что позволяет сохранить баланс между антикоррозионными свойствами и охлаждающей способности [51].

Водные эмульсии как перспективная альтернатива.

Кремнийорганические эмульсии

В качестве альтернативной закалочной среды актуальным является совмещение двух традиционно применяемых ЗС в одной, не менее эффективной с точки зрения закаливаемости металла и более доступной с точки зрения экономического фактора, а также перспективной с точки зрения экологических аспектов в производстве – применение водных эмульсий, а также растворов на основе полимера [52, 53]. Ввиду своей структуры эмульсия способствует контролю скорости охлаждения, адаптируя процесс термической обработки под индивидуальный запрос, особенно такие закалочные среды хороши для закалки деталей со сложной структурой. Из-за характерного состава, а также разбавления, использование полимерной эмульсии при повышенных температурах способствует повышению экологичности и снижению рисков в безопасности в масштабах производства, так как они не воспламеняемы и не выделяют вредных веществ в процессе использования.

Обширно и наиболее детально полимерные эмульсии на различной полимерной основе представленными кремнийорганическими жидкостями, алкидными смолами, а также иными полимерами с гидрофобизирующими и пленкообразующими свойствами, с практической точки зрения их применения исследованы:

– в медицине и косметологии, где используются в качестве систем доставки лекарственных веществ (в том числе липофильных), основа трансдермальных терапевтических систем (пластырей), солнцезащитных кремов и эмульгелей для ухода за кожей. Отдельно стоит выделить их роль в создании наноэмульсий с пролонгированным высвобождением фармпрепаратов и полимерных адгезивных матриц [54–56];

– в лакокрасочной промышленности, где их используют как самостоятельное покрытие при обработке различного вида поверхностей, обеспечивая заданные свойства поверхности изделий (гидрофобность/гидрофильность, биоцидность, атмосферостойкость, коррозионную стойкость, стойкость к истиранию) различных видов материалов и изделий (неорганические строительные материалы, древесина, стекло, керамика и т.д.), а также как функциональную добавку в ЛКМ (модификаторы реологии, загустители, диспергаторы пигментов, эмульгаторы для связующих) [57–59];

– в горно-обогатительном направлении в качестве пылеподавляющих реагентов, а также в других областях, где имеются объекты хранения и транспортировки сыпучих материалов [60]; при мокром обогащении полезных ископаемых – при флотационном разделении компонентов;

– в направлении химических технологий и охраны окружающей среды, где эмульсии находят применение в качестве реагентов для очистки сточных вод (в том числе ионообменным методом) [61, 62], регенерации ценных компонентов (например, фторсодержащих эмульгаторов), создании сорбентов для разделения эмульгированных нефтепродуктов и производства высокопористых полимеров (polyHIPE) для селективного захвата загрязнителей [63, 64]. Полимерные эмульсии также играют ключевую роль в создании экологически чистых безэмульгаторных латексов и полимерных флокулянтов.

Предметом исследования и установления возможности применения в качестве охлаждающих жидкостей (закалочных сред) при закалке металла полимерные водные эмульсии мало изучено. Однако, упрочнение стали в водно-полимерных растворах встречается и пользуется популярностью в металлопромышленности [65]. Так, охлаждение в концентратах синтетических сред, приготовленных на основе эмульсий водорастворимых полимеров применимо прежде всего для легированных сталей. Помимо данных преимуществ, стоит отдельно отметить, что водные полимерные эмульсии обладают высокими антикоррозионными свойствами (или обеспечивают защиту от коррозии), так как полимерные компоненты в составе эмульсий помогают предотвратить образование коррозии на поверхности стали, что

увеличивает срок службы изделий и снижает затраты на их обслуживание.

Водополимерные эмульсии можно разделить на две основные группы:

1. Эмульсии с осаждением полимеров. Эти эмульсии создают защитный слой на поверхности стали, который предотвращает коррозию и улучшает адгезию. Они могут использоваться в различных процессах термической обработки, включая закалку и отпуск.

2. Эмульсии с образованием пленки. Эти эмульсии формируют пленку, стабилизирующую паровую рубашку, что позволяет контролировать скорость охлаждения и улучшает эффективность процесса закалки. Это особенно полезно для деталей, требующих точного контроля температуры.

Стоит отметить актуальность в создании металлоконструкций с коррозионной устойчивостью [66–68]. Особое внимание достойны водные эмульсии на основе кремнийорганических (силиконовых) жидкостей. Их разработками активно занимаются российские и зарубежные исследователи, в связи с уникальностью коллоидно-химических характеристик и перспектив для создания функциональных покрытий с заданными физико-механическими свойствами [59, 69, 70]. Эти материалы представляют особый интерес благодаря высокой стабильности, экологической безопасности, гидрофобности и возможности модификации свойств за счет изменения состава и структуры [71].

Кремнийорганические смолы, как основа при получении таких эмульсий, представляют собой высокомолекулярные соединения с неорганической кремний-кислородной основной цепью, дополненной органическими радикалами (метильными, фенильными, виниловыми и др.), которые служат определением их химической активности и функциональности [72]. В зависимости от типа заместителей, молекулярной массы и степени разветвленности цепи, силиконовые полимеры проявляют широкий спектр свойств – от высокой термостойкости и гидрофобности, до повышенной адгезии и механической прочности.

Классификация этих соединений осуществляется по нескольким критериям:

– химическому составу (например, метилсиликоны, фенилсиликоны, их сополимеры);

- структуре (линейные, разветвленные, сшитые)
- функциональным группам (гидроксильные, алкоксильные, винильные и др.).

Данные критерии позволяют предугадывать и прогнозировать их поведение в эмульсионных системах и свойствах покрытий, получаемых на их основе [71, 73].

Исследования в этой области включают не только вопросы стабилизации эмульсий (влияние ПАВ, pH, ионной силы), но и механизмы формирования покрытий, включая процессы пленкообразования, межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз, а также зависимость физико-механических характеристик (твердости, эластичности, адгезии) от условий нанесения и последующей обработки, например, изучения в области эффективного пылеподавления или гидрофобизации, рассматриваемые ранее автором диссертации.

Таким образом, следует подчеркнуть, что термическая обработка является незаменимым методом управления свойствами металлов, а закалка занимает в ней центральное место как наиболее ответственный этап, определяющий конечные характеристики стальных изделий. Выбор закалочной среды особенно важен. Традиционные вода и масло обладают рядом недостатков: высокая скорость охлаждения и дефектообразование – у первой, пожароопасность и токсичность – у второго. Это является определяющим фактором необходимости перехода к инновационным составам. Анализ российского рынка выявил его неоднородную структуру с преимуществом единичных составов отечественного производства (ЗС ПК-М производства «Полимер-Тюмень»). При этом такой класс составов, как эмульсии, в качестве закалочной среды для термической обработки фактически отсутствует. В этой связи наиболее перспективным направлением является применение ЗС на полимерной основе, включая водные эмульсии и растворы полимеров. Многочисленные исследования научных школ: УрФУ, КФУ, УдГУ, МГТУ им. Баумана, подтверждают – полимерные среды исключают стадию пленочного кипения, обеспечивают равномерную микроструктуру, стабильность

физико-механических характеристик и позволяют успешно заменять традиционно используемые охлаждающие среды – воду и индустриальное масло. Ключевыми преимуществами таких сред являются регулируемая скорость охлаждения, негорючесть, экологическая безопасность, антикоррозионные свойства и экономическая эффективность. Особого внимания заслуживают кремнийорганические (силиконовые) эмульсии в сочетании с термостойким полимером поливиниловым спиртом, в качестве эмульгирующего компонента [74–76], открывающие перспективы создания на их основе закалочных сред с высокой степенью эффективности и термостойкости.

Таким образом, в условиях импортозамещения и ужесточения экологических требований именно водополимерные закалочные эмульсии выступают в качестве наиболее технологичной, безопасной и экономически оправданной альтернативы традиционным маслам и воде, что делает дальнейшие исследования в этой области актуальной задачей современного металловедения.

1.4 Особенности механизма действия полимерных закалочных сред при термической обработке стали

Полимерные закалочные среды (ПЗС) – современная альтернатива традиционным закалочным жидкостям (вода, масло). Их применение позволяет регулировать скорость охлаждения, минимизировать коробление и трещинообразование, а также улучшать экологическую безопасность процессов термообработки. Механизм действия ПЗС основан на сложном взаимодействии полимерных молекул с поверхностью нагретой стали, что обеспечивает управляемый теплоотвод.

Полимерные закалочные среды представляют собой водные растворы полимеров (чаще всего полиалкиленгликолей, поливинилпирролидона, поливинилового спирта и др.), которые используются для контролируемого охлаждения стальных деталей при закалке. Их главное преимущество перед традиционными средами – возможность регулировать скорость охлаждения за счет

изменения концентрации полимера, температуры раствора и перемешивания.

Основные стадии охлаждения в полимерных средах.

1. Паровая фаза (паровая рубашка) – при погружении раскаленной стали (800–900 °С) полимерный раствор вблизи поверхности мгновенно испаряется, образуя паровую пленку, которая замедляет теплоотвод.

2. Кипение – при снижении температуры паровой слой разрушается, и происходит интенсивное кипение раствора с быстрым отводом тепла.

3. Конвективный теплообмен – после падения температуры ниже точки кипения жидкости охлаждение идет за счет теплопередачи через слой полимерного раствора.

Стадии регулирования скорости охлаждения при этом заключаются в следующих процессах:

- при высокой температуре полимерные макромолекулы адсорбируются на поверхности стали, формируя тонкий вязкий слой;
- этот слой замедляет испарение воды и стабилизирует паровую фазу, продлевая этап медленного охлаждения;
- при разрушении паровой рубашки полимерная пленка частично разлагается (термодеструкция), но продолжает влиять на теплоотдачу.

Полимерные ЗС обеспечивают контролируемое охлаждение стали за счет образования адсорбционных полимерных слоев, регулирования вязкости и теплопередачи, а также управляемого разрушения паровой фазы. Их применение позволяет получать требуемую структуру (мартенсит, бейнит) с минимальными дефектами, что делает их перспективной заменой традиционным ЗС [77].

Водополимерные эмульсии по интенсивности охлаждения занимают промежуточное положение между водой и маслом, поскольку вода обладает значительно более высокой охлаждающей способностью, чем масло. Однако создание устойчивых эмульсий сопровождается с технологическими сложностями из-за природной нерастворимости масла в воде. Для достижения однородного распределения масляных частиц в водной среде требуется длительное

перемешивание, при этом вода выступает основой, а масло – дисперсной фазой. Даже при введении стабилизаторов такие эмульсии неустойчивы к расслаиванию, что ограничивает их практическое применение. Контролирующим параметром может служить установление агрегативной и седиментационной устойчивости состава [78]. В этой связи требуется отслеживать реологические и седиментационные зависимости при проектировании состава эмульсионной ЗС.

Таким образом, особенностью механизма действия полимерных закалочных сред при термической обработке стали основан на формировании адсорбционных полимерных слоев, обеспечивающих управляемый теплоотвод через три последовательные стадии: паровую фазу, кипение и конвективный теплообмен. Водополимерные эмульсии, обладая промежуточными охлаждающими свойствами между водой и маслом, демонстрируют ряд уникальных технологических особенностей. Их способность обеспечивать водоподобную интенсивность охлаждения при температурах ниже 300 °С сочетается с мягким теплоотводом в высокотемпературном диапазоне, что в определенных случаях может быть технологическим преимуществом.

1.5 Области использования полиметилсилоксановых масел

Кремнийорганические (силиконовые) смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие кремний-кислородную основу ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) с органическими радикалами (метильными, фенильными, виниловыми и др.) [72]. Их классифицируют по химическому составу, структуре и функциональным группам. Из всего многообразия и вариативности данного продукта необходимо выделить полиметилсилоксан (ПМС). Полиметилсилоксан – наиболее распространенная кремнийорганическая жидкость, представляющая собой линейный или циклический олигомер с повторяющимися звеньями $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O]}-$.

Полиметилсилоксановые масла нашли широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным свойствам (рисунок 1.5).

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПМС МАСЛА	
Смазочные материалы	1. Высокотемпературные смазки для подшипников, редукторов, узлов трения (<i>смазка вакуумных насосов в химическом производстве</i>)
Термостабильные жидкости	1. Теплоносители в системах с экстремальными температурами. 2. Гидравлические жидкости для авиационной техники
Электротехника и электроника	1. Диэлектрические жидкости (<i>заполнители трансформаторов и конденсаторов (высокая электрическая прочность), термопасты для охлаждения микропроцессоров</i>) 2. Защитные покрытия (<i>гидрофобные покрытия печатных плат; пропитка и изоляционных материалов</i>)
Защитные покрытия	1. Гидрофобные покрытия печатных плат. 2. Пропитка изоляционных материалов
Медицина и косметика	1. Основы для мазей и кремов (<i>биосовместимые носители лекарств, компоненты солнцезащитных средств (устойчивость к УФ)</i>) 2. Хирургические инструменты (<i>смазка для уменьшения трения</i>)
Авиация и космос	1. Амортизационные жидкости (<i>демпфирующие составы в шасси самолетов</i>) 2. Теплозащитные покрытия (<i>компоненты для защиты от перегрева</i>)
Бытовая химия	1. Полироли и антиадгезивы (<i>средства для ухода за мебелью и автомобилями, покрытия для форм выпечки (антипригарный эффект)</i>)
Строительство	1. Гидрофобизирующие и антикоррозионные покрытия (<i>силиконовые герметики и антикоррозионных покрытий для металлоконструкций</i>)

Рисунок 1.5 – Области применения полиметилсилоксанового масла

В *косметической промышленности* они выступают в качестве основных компонентов или добавок в кремах, лосьонах, шампунях и кондиционерах, а также служат силиконовыми основами в декоративной косметике, включая праймеры и тональные кремы [79–81].

Медицинская сфера активно использует ПМС для производства гипоаллергенных гелей, кремов и мазей, а также в качестве смазочного материала для хирургических имплантатов и медицинских устройств благодаря их инертным свойствам [82].

В *производстве смазочных материалов* ПМС незаменимы для обработки деталей механизмов, работающих в условиях высоких температур, и применяются как антифрикционные и антикоррозионные покрытия [83, 84].

Электротехника и электроника используют ПМС в качестве изоляционных и защитных составов для кабелей и микросхем, а также как теплоотводящие жидкости в системах охлаждения электрооборудования [85, 86].

В *химической промышленности* эти масла служат основой для производства силиконовых герметиков, клеев и смазок, а также выполняют роль разделительных жидкостей при литье пластмасс и резиновых изделий [87, 88].

Электротехника и электроника используют ПМС в качестве изоляционных и защитных составов для кабелей и микросхем, а также как теплоотводящие жидкости в системах охлаждения электрооборудования [85, 86].

В *химической промышленности* эти масла служат основой для производства силиконовых герметиков, клеев и смазок, а также выполняют роль разделительных жидкостей при литье пластмасс и резиновых изделий [87, 88].

Пищевая промышленность применяет ПМС в качестве разделительных агентов для предотвращения прилипания продуктов к формам и как компоненты антифрикционных покрытий оборудования.

Текстильная и кожевенная промышленность использует ПМС для придания тканям и коже водоотталкивающих свойств, а также в качестве антистатиков и смягчающих составов [89].

В *автомобилестроении* эти масла входят в состав защитных материалов для уплотнителей, пластиковых и резиновых деталей, а также применяются в полиролях и моющих средствах для защиты кузова и стекол [90, 91].

В *строительстве* ПМС используются при производстве силиконовых герметиков для уплотнения стыков и в качестве антикоррозионных покрытий для металлоконструкций, демонстрируя свою универсальность и эффективность в самых разных условиях эксплуатации [92].

ПМС масла нашли широкое применение также и в *металлургической промышленности* благодаря уникальному сочетанию термостойкости, химической инертности и стабильных реологических свойств. В процессах горячей обработки металлов ПМС используются в качестве высокотемпературных смазок для пресс-форм и штампов, где они обеспечивают эффективное разделение поверхностей и

предотвращают прилипание расплавленного металла, сохраняя стабильные характеристики при температурах до 250–300 °С. Особое значение ПМС имеют в прокатном производстве, где применяются в качестве компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) для горячей и холодной прокатки, значительно снижая коэффициент трения и улучшая качество поверхности готового проката [93, 94]. В литейном производстве эти масла используются как разделительные составы для литейных форм и стержней, обеспечивая легкое отделение отливок и повышая стойкость форм. Кроме того, ПМС применяются в качестве защитных покрытий для металлопроката, создавая тонкую гидрофобную пленку, предотвращающую коррозию при хранении и транспортировке. В оборудовании металлургических предприятий ПМС используются как высокотемпературные гидравлические жидкости и смазки для узлов трения, работающих в экстремальных условиях. Важным преимуществом ПМС в металлургии является их химическая инертность, которая исключает взаимодействие с металлами и шлаками, а также термическая стабильность, позволяющая сохранять эксплуатационные свойства при многократных тепловых циклах. Современные разработки направлены на создание композитных составов на основе ПМС с добавлением наночастиц, что позволяет еще больше расширить температурный диапазон применения и улучшить антифрикционные характеристики этих материалов в металлургических процессах.

Таким образом, полиметилсилоксановые масла представляют собой высокоэффективный технологический ресурс, способствующий инновационному развитию различных отраслей и повышающий качество продукции и оптимизации производственных процессов. Их универсальные свойства и широкий спектр применения делают ПМС незаменимым компонентом в современных металлургических технологиях, а постоянное совершенствование составов открывает новые возможности для повышения эффективности металлургического производства. Состав, свойства и широта решаемых задач в производственных процессах металлургической промышленности являются основанием для прогнозирования эффективности использования ПМС в качестве дисперсионной

фазы при разработки водной эмульсии как закалочной среды.

1.6 Выводы

1. Разработка эффективной закалочной среды на основе водной эмульсии представляет собой целенаправленное коллоидно-химическое проектирование. Успех определяется глубоким пониманием роли ПАВ в снижении межфазного натяжения и создании электростатического или стерического барьера стабилизации. Учет факторов дисперсности, полидисперсности, вязкости и температурного режима позволяет получить систему с заданной кинетической и агрегативной устойчивостью. Применение современных методов анализа обеспечивает контроль качества и связь коллоидно-химических параметров (размер капель, ζ -потенциал) с функциональными характеристиками – охлаждающей способностью и технологичностью применения. Синтез знаний коллоидной химии и металловедения открывает путь к созданию нового поколения экологичных, безопасных и высокоэффективных закалочных сред для термической обработки стали, способных заменить традиционные масла и жесткую водную закалку.

2. Термическая обработка является незаменимым методом управления свойствами металлов, а закалка занимает в ней центральное место как наиболее ответственный этап, определяющий конечные эксплуатационные характеристики изделий. Критическим фактором здесь выступает выбор закалочной среды. Традиционные вода и масло обладают принципиальными недостатками: высокая скорость охлаждения и дефектообразование у первой, пожароопасность и токсичность у второго. Это обуславливает объективную необходимость перехода к инновационным составам.

3. Анализ российского рынка выявил его неоднородную структуру с преимуществом единичных составов отечественного производства (ЗС ПК-М производства «Полимер-Тюмень»). При этом такой класс составов, как эмульсии, в качестве закалочной среды для термической обработки фактически отсутствует.

В этой связи наиболее перспективным направлением является применение ЗС на полимерной основе, включая водные эмульсии и растворы полимеров.

4. Многочисленные исследования научных школ: УрФУ, КФУ, УдГУ, МГТУ им. Баумана, подтверждают – полимерные среды исключают стадию пленочного кипения, обеспечивают равномерную микроструктуру, стабильность физико-механических характеристик и позволяют успешно заменять традиционно используемые охлаждающие среды – воду и индустриальное масло. Ключевыми преимуществами таких сред являются регулируемая скорость охлаждения, негорючесть, экологическая безопасность, антикоррозионные свойства и экономическая эффективность.

5. Полиметилсилоксановые масла, относящиеся к классу кремнийорганических жидкостей, представляют собой высокоэффективный технологический ресурс, способствующий инновационному развитию различных отраслей и повышающий качество продукции и оптимизации производственных процессов. Их универсальные свойства и широкий спектр применения делают ПМС незаменимым компонентом в современных металлургических технологиях, а постоянное совершенствование составов открывает новые возможности для повышения эффективности металлургического производства. Состав, свойства и широта решаемых задач в производственных процессах металлургической промышленности являются основанием для прогнозирования эффективности использования ПМС в качестве дисперсионной фазы при разработки водной эмульсии как закалочной среды. Ввиду чего, эмульсии на кремнийорганической основе заслуживают особого внимания. В условиях импортозамещения и ужесточения экологических требований именно водополимерная закалочная эмульсия на основе ПМС выступает в качестве наиболее технологичной, безопасной и экономически оправданной альтернативы традиционным маслам и воде, что делает дальнейшие исследования в этой области актуальной задачей современного металловедения.

6. Особенностью механизма действия полимерных закалочных сред при термической обработке стали основан на формировании адсорбционных

полимерных слоев, обеспечивающих управляемый теплоотвод через три последовательные стадии: паровую фазу, кипение и конвективный теплообмен. Водополимерные эмульсии, обладая промежуточными охлаждающими свойствами между водой и маслом, демонстрируют ряд уникальных технологических особенностей. Их способность обеспечивать водоподобную интенсивность охлаждения при температурах ниже 300 °С сочетается с мягким теплоотводом в высокотемпературном диапазоне, что в определенных случаях может быть технологическим преимуществом.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования диссертационной работы являлась эмульсия, получаемая на сонове полиметилсилоксанового (ПМС) масла и водного раствора поливинилового спирта (эмульсия ПМС), предназначенная для использования в качестве закалочной среды (ЗС) при термической обработке металлов, а также процесс ее получения, стабилизации и взаимодействия с поверхностью стали при закалке.

Предметом исследования являлись конкретные характеристики, закономерности и взаимосвязи, изучаемые в рамках данного объекта, т.е. коллоидно-химические свойства эмульсии (седиментационная устойчивость, дисперсность, ξ -потенциал, реологические характеристики, в том числе их изменение в зависимости от температуры), влияние компонентов на эти свойства, а также эффективность применения разработанной эмульсии в качестве закалочной среды.

Для синтеза эмульсии были использованы следующие компоненты: в качестве дисперсной фазы эмульсии – полиметилсилоксановое масло марок ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300 (производитель ООО «Силан» (Россия)); в качестве дисперсионной среды эмульсии – водный раствор поливинилового спирта марки SUNDY PVA 088-05 (производитель SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS (Китай)).

2.1 Объекты исследований

2.1.1 Компоненты водной эмульсии полиметилсилоксанового масла как закалочной среды для термообработки стали

С целью исследования возможности получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве закалочной среды – регулятора охлаждения – при термической обработке стальных изделий в качестве дисперсной фазы эмульсии применялось термостабильное, химически инертное, не влияющее

на физико-механические показатели металлических изделий и обеспечивающее контролируемую скорость охлаждения, – *полиметилсилоксановое масло* трех марок: ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300, отличающихся собственной кинематической вязкостью – 100, 200, 300 сСт (производитель ООО «Силан» (Россия), ГОСТ 13032-77 с изм. 1, 2, 3 [95]).

Характеристики марок ПМС представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики полиметилсилоксановых масел

Показатель	Значение		
	ПМС-100	ПМС-200	ПМС-300
Агрегатное состояние	жидкое	жидкое	жидкое
Плотность, г/см ³	0,966	0,968	Не определяют
Рабочая температура, °С	от –50 до +200	Не определяют	Не определяют
Кинематическая вязкость, сСт	95–105	192–208	290–310
Температура застывания, °С	–65	–60	–62
Температура вспышки, °С	315	315	316
Вязкость динамическая, мПа·с	96	Не определяют	Не определяют
Коэффициент преломления	1,4025	1,4030	Не определяют
Поверхностное натяжение, мН/м	20,9	21,0	Не определяют
Массовая доля кремния, %	37,0–38,5	38,5–39,5	37,5–38,5
Реакция среды (рН водной вытяжки)	6,2–7,0	6,2–7,0	6,2–7,0

Неионогенное поверхностно-активное вещество – *поливиниловый спирт (ПВС)* марки SUNDY PVA 088–05 (производитель Sinopec Sichuan Vinylon Works

(Китай)) выступает в роли дисперсионной среды эмульсии и служит эмульгирующим веществом полиметилсилоксанового масла. Его особенность заключается в том, что он не диссоциирует на ионы в воде, а его поверхностная активность обеспечивается наличием гидрофильных ($-\text{OH}$) и гидрофобных ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) групп в молекуле. ПВС отвечает марке 5/9 (ГОСТ 10779–78 «Спирт поливиниловый. Технические условия» [96]).

Основные характеристики представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики поливинилового спирта

Наименование показателя	Значение
Химическая формула	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$
Состояние	Твердое
Плотность, г/см ³	1,19–1,31
Вязкость, мПа·с	5,6
Молекулярная масса, г/моль	15000
pH	5

В качестве контрольных образцов при определении эффективности эмульсии ПМС масла на закаливаемость стали и сравнения показателей были выбраны три вида закалочных сред – полимерный раствор на основе полиакрилата железа марки ПК-М производства ООО «Полимер-тюмень» (таблица 2.3); индустриальное масло И-20А (по ГОСТ 20799-88 «Масла индустриальные. Технические условия» [97]) производства ООО «Газпромнефть-СМ» (таблица 2.4); техническая вода (таблица 2.5).

Таблица 2.3 – Характеристики закалочной среды ПК-М

Наименование показателя	Значение
Пожароопасность	Полностью отсутствует
Экологическая опасность	Практически отсутствует
Санитарная безопасность	Концентрация возможных вредных

Наименование показателя		Значение
		выделений ниже ПДК в 1,5–2 раза
Наличие специальных систем вентиляции, пожаротушения, аварийного слива		Необходимость в системах отсутствует
Закаливаемые материалы		Стали, чугуны, цветные сплавы
Термическое оборудование		Все типы (включая тамбурные агрегаты ХТО, ТВЧ-установки), кроме соляных ванн
Промывка закаленных деталей		Не требуется
Дробеочистка деталей		В ряде случаев не требуется
Уровень фактической прокаливаемости деталей		(1,15–1,3) N
Уровень коробления и деформации деталей		(0,8–0,2) N
Характеристики закаленных сталей	прочность	1,1 N
	пластичность	1,1 N
	ударная вязкость	1,1 N
Расслаивание при отстое		Отсутствует
Технологичность при приготовлении рабочего раствора		Концентрат легко и быстро растворим в воде
Вынос с деталями из закалочного бака		Практически не ощущаем
Сопrotивляемость термодеструкции		~6,5 N
Исходная рабочая концентрация, %		0,4–0,7
Технологический расход на 1 т закаленных деталей, кг		2,5–3,0
Необходимость замены среды в закалочном баке		Замены не требуется, производится только корректировка раствора концентратом и водой

Таблица 2.4 – Характеристики закалочной среды И-20А

Показатель	Значение
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	31,2
Температура вспышки в открытом тигле, °С	222
Температура застывания, °С	-16
Кислотное число, мг КОН/г	0,01
Зольность, %	0,005
Плотность при 20 °С, кг/м ³	871
Цвет на колориметре ЦНТ, ед. ЦНТ	1,0

Таблица 2.5 – Характеристики технической воды, используемой в качестве закалочной среды

Показатель	Значение
Молярная масса, г/моль	18,01528
Плотность, г/см ³	1
Динамическая вязкость, Па·с	0,00101
Кинематическая вязкость, см ² /с	0,01012
Энергия ионизации, эВ	16,61
Удельная теплота испарения, кДж/кг	2256,2

2.1.2 Легированная хромистая сталь

Оценку возможности и эффективности применения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве ЗС при закалке металлов проводили на примере улучшаемой стали – *хромистой конструкционной легированной стали марки 40Х*, которая применяется в промышленном машиностроении для изготовления соединительных элементов и деталей машин и агрегатов, подвергающихся механической обработке. Были использованы образцы-цилиндры прокатной хромистой стали марки 40Х (d=46 мм, l=100 мм), химический состав которой определен с помощью оптико-эмиссионной спектрометрии (Foundry-

Master, Oxford) (таблица 2.6). Закалку проводили при температуре образцов стали 860 °С.

Таблица 2.6 – Химический состав стали марки 40Х

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Cr	P	S	N
Концентрация, %	97,8±0,1	0,36±0,02	0,21±0,01	0,7±0,01	0,94±0,02	<0,01	<0,01	<0,01

2.2 Методы исследования коллоидно-химических и физико-механических свойств сырьевых и синтезированных материалов

Исследования по изучению водной закалочной эмульсии полиметилсилоксанового масла, оценка ее закаливаемой способности и структурных особенностей стальных изделий после закалки в ней были выполнены при помощи оборудования, расположенного в лабораториях Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, кафедр «Теоретическая и прикладная химия» и «Материаловедения и технологии материалов», а также в кузнечнопрессовом цеху ИЛ ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» (г. Белгород).

2.2.1 Методы исследования эмульсии

Получение эмульсии полиметилсилоксанового масла осуществлялось методом высокоскоростного эмульгирования при помощи лабораторного смесителя Silverson L5m-A, с использованием насадки «сито для эмульгирования» (рисунок 2.1, а). Для *получения дисперсионной среды эмульсии* – водного раствора ПВС, была использована магнитная мешалка с подогревом ARE (VELP SCIENTIFICA, Италия) (рисунок 2.1, б).

Определение *реологических характеристик* разработанной эмульсии в диссертационной работе осуществляли при помощи ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 (Германия), с использованием цилиндрической системы Searle и охлаждающего термостата Julabo F25-ED (рисунок 2.2) при градиенте среза и

времени измерения равными 400 об/мин и 300 секунд, соответственно. Для построения графика были выбраны значения вязкости при наборе и спаде значения градиента среза. Для анализа данных зависимостей использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка (МКХ) в логарифмической форме.



а)



б)

Рисунок 2.1 – Установка для получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла:
 а – высокоскоростной лабораторный смеситель Silverson L5m-A,
 б – магнитная мешалка с подогревом ARE

Измерение *размера частиц* эмульсии ПМС масла в водной дисперсионной среде и значения ζ -*потенциала* капель синтезируемого состава осуществлялось методом электрофоретической подвижности частиц производились в лаборатории кафедры теоретической и прикладной химии БГТУ им. В.Г. Шухова при помощи лазерного анализатора Zetatrac, Microtrac (рисунок 2.3).

Изменение *структурных особенностей* от применяемого в процессе получения эмульсии марки ПМС и ее *дисперсности* оценивали при помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312 (рисунок 2.4), исследование проходило при проходящем свете. Для исследования образец помещали на предметное стекло, после чего накрывали покрывным стеклом и фотографировали.

Размер капель определяли по полученным снимкам при помощи масштабной линейки.



Рисунок 2.2 – Оборудование для определения эффективной вязкости при разнице температур эмульсии



Рисунок 2.3 – Оборудование для определения -потенциала водной эмульсии ПМС



Рисунок 2.4 – Поляризационный микроскоп, для определения структуры эмульсии ПМС



Рисунок 2.5 – Оборудование для определения седиментационной устойчивости эмульсии ПМС

Седиментационную устойчивость дисперсной фазы эмульсии – полиметилсилоксанового масла оценивалось по размеру частиц капель эмульсии, полученных при помощи спектрофотометра UNICO 2100 (105) (рисунок 2.5) в диапазоне длин волн $\lambda=500\text{--}975$ нм, оседающих путем центрифугирования под действием центробежного поля на лабораторной центрифуге Liston C2205 при скорости вращения равной 10000 об/мин.

2.2.2 Методы исследования термообработанной стали

Скорость охлаждения при определении интенсивности теплообмена эмульсии ПМС масла определяли по Международному стандарту международной организации по стандартизации (ISO) 9950 «Промышленные закалочные масла – Определение характеристик охлаждения – Дефектоскопия при помощи зонда из никелевого сплава» (1995 г.) при помощи щупа DIANQI и одноканального термопарного термометра TASI TA612C (рисунок 2.6). Данные исследования проводили на территории кузнечнопрессового цеха ИЛ ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» (г. Белгород).



Рисунок 2.6 – Прибор для определения интенсивности теплообмена эмульсии ПМС

Оценку *твердости по сечению образца стали* определяли при помощи прибора TP 5014 (рисунок 2.7), предназначенного для измерения твердости по методу Роквелла металлов и сплавов по ГОСТ 9013-59 [98].

Характеристику поверхности стали для оценки *структурных особенностей* закаленной в эмульсии ПМС масла стали оценивали при помощи

металлографического микроскопа МЕТАМ РВ-34 (рисунок 2.8), предназначенного для визуального наблюдения, а также фотографирования микроструктуры металлов, сплавов и других непрозрачных объектов в отражённом свете в светлом поле и поляризованном свете с подключением к ПК.



Рисунок 2.7 – Прибор для определения твердости стального образца, после закалки в эмульсии ПМС



Рисунок 2.8 – Металлографический микроскоп, для определения структуры стали, после закалки в эмульсии ПМС

2.3 Выводы

1. С целью исследования возможности получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве закалочной среды при термической обработке стальных изделий в качестве дисперсной фазы эмульсии применялось термостабильное, химически инертное, не влияющее на физико-механические показатели металлических изделий и обеспечивающее контролируемую скорость охлаждения – ПМС трех марок различной кинематической вязкости (100, 200, 300 сСт) производства ООО «Силан» (Россия); в качестве дисперсионной среды эмульсии применялось неионогенное поверхностно-активное вещество – поливиниловый спирт марки SUNDY PVA 088-05 (производитель SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS (Китай)), его особенность заключается в том, что он не диссоциирует на ионы в воде, а его поверхностная активность обеспечивается

наличием гидрофильных ($-\text{OH}$) и гидрофобных ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) групп в молекуле.

2. Оценку возможности и эффективности применения эмульсии полиметилсилоксана в качестве закалочной среды при закалке металлов проводили на примере хромистой конструкционной легированной стали марки 35Х, которая применяется в промышленном машиностроении для изготовления соединительных элементов и деталей машин и агрегатов, подвергающихся механической обработке. Для сравнительного анализа применяли три вида, традиционно используемых в металлоргуической промышленности, закалочных сред – полимерный раствор на основе полиакрилата железа марки ПК-М производства ООО «Полимер-тюмень»; индустриальное масло И-20А производства ООО «Газпромнефть-СМ»; техническую воду.

3. Для изучения коллоидно-химических и физико-механических свойств разработанной водной эмульсии полиметилсилоксанового масла были проведены исследования в соответствии с общепринятыми методами коллоидной химии, а также со стандартными методиками оценки свойств сырьевых и синтезированных материалов, относящихся к коллоидной химии. В рамках диссертации были оценены следующие характеристики эмульсии, применяемой в качестве закалочной среды при закалке металла: седиментационная устойчивость, дисперсность, ζ -потенциал, реологические характеристики, в том числе их изменение в зависимости от температуры. Кроме того, использовались как стандартный методика, позволяющие оценить эффектисность скорости охлаждения при помощи измерительных приборов, так и поверенное оборудования для оценки твердости и иных структурных особенностей закаленной в разработанной среде стали.

3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА (ПМС) КАК ЗАКАЛОЧНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ СТАЛИ

Проведенный комплексный анализ результатов разработок закалочных сред (ЗС) на полимерной основе, их эксплуатации и изучения влияния на структурно-механические свойства стали, стальных изделий и конструкций, была выявлена малая изученность эмульсионных составов. Это связано, вероятнее всего, с существенными эксплуатационными ограничениями: выраженной склонностью к расслаиванию, необходимостью постоянного контроля реологических параметров и сложностью поддержания стабильного состава. Однако, водополимерные эмульсии, обладая промежуточными охлаждающими свойствами между водой и маслом (традиционно используемыми ЗС), демонстрируют ряд уникальных технологических особенностей. Их способность обеспечивать водоподобную интенсивность охлаждения сочетается с мягким теплоотводом в высокотемпературном диапазоне, что является технологическим преимуществом, особенно если мы говорим о термической обработке улучшаемых сталей.

Исходя из предполагаемой области использования, выявлены проблемы и пути их решения как при получении водополимерных эмульсий, так и их эффективного использования в качестве ЗС (рисунок 3.1).

Анализ научной литературы показал, что традиционные среды (масло и вода) обладают рядом недостатков: это их экологическая и пожарная опасность (в случае масла), бесконтрольность и неравномерность скорости охлаждения стали, пленкообразование на поверхности и, как следствие, проявление дефектов структуры. Решением данной проблемы может служить применение ЗС на основе водополимерных эмульсий. Однако, при их получении, в частности при использовании в качестве дисперсной фазы эмульсии масел различной природы, можно столкнуться с рядом проблем.

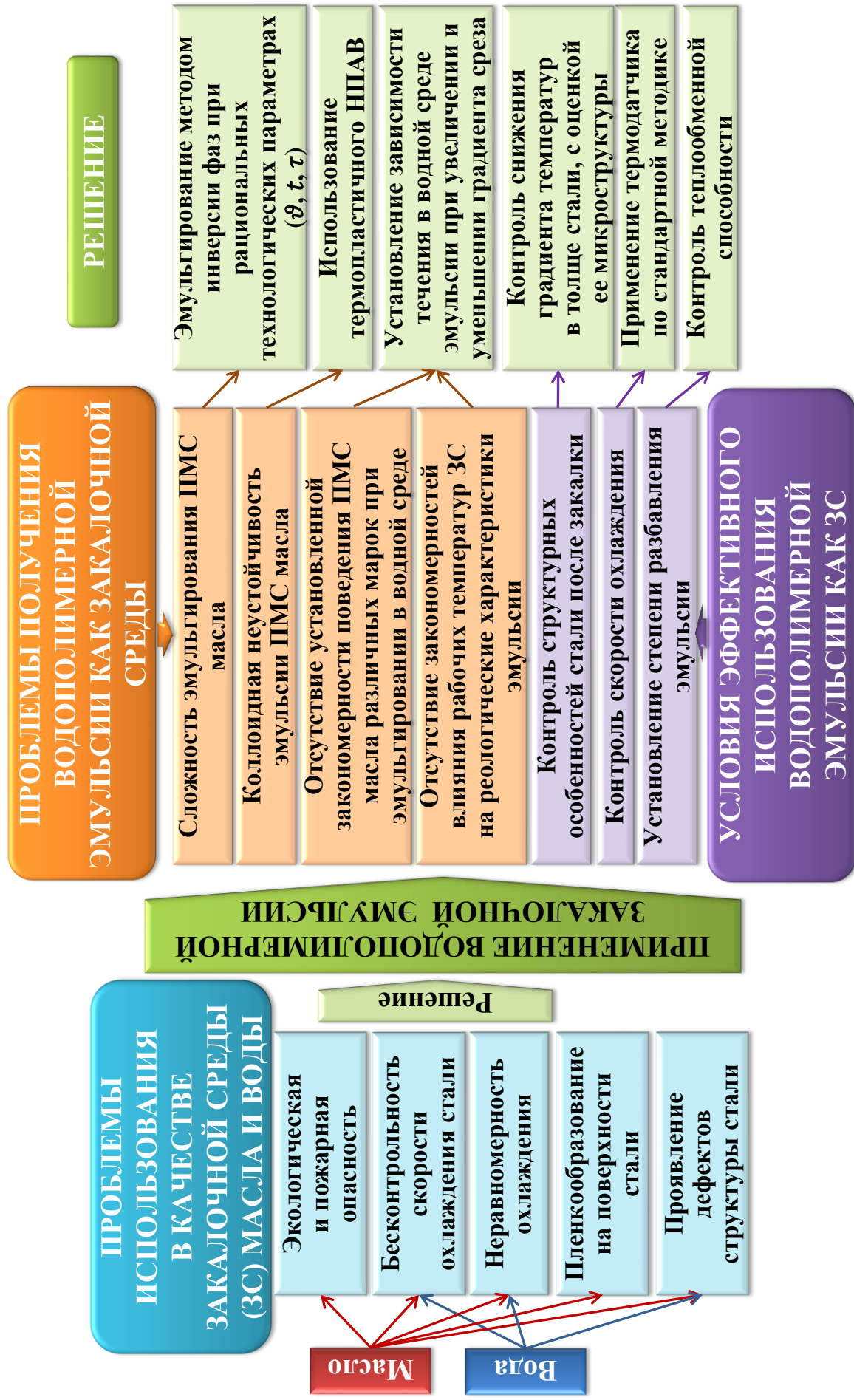


Рисунок 3.1 – Проблемы и пути их решения при создании закалочных водополимерных эмульсий

Проблематика получения водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового (ПМС) масла связана как со сложностью самого процесса эмульгирования и его коллоидной неустойчивостью из-за отсутствия установленных закономерностей поведения различных марок ПМС при эмульгировании, влияния рабочих температур на реологию, так и со сложностью контроля структурных особенностей стали, скорости охлаждения и определения степени разбавления при установлении эффективности использования водополимерной эмульсии в качестве закалочной среды. В качестве решения предложено эмульгирование методом инверсии фаз при рациональных технологических параметрах с использованием термопластичного неорганического ПАВ, что позволяет контролировать течение эмульсии и градиент температур в толще стали. Для контроля теплообменной способности предлагается применение термодатчика по стандартной методике.

Получение эмульсии с требуемой закалочной способностью, характеризующейся равномерным теплоотводом и предотвращением дефектов структуры стали, возможно за счет обеспечения стабильности коллоидной системы и недопущения пленкообразования на поверхности стали. Для этого необходимо использовать в качестве дисперсной фазы водополимерной эмульсии термостойкий, гидрофобный, невысыхающий и химически инертный полимер – ПМС масло, который также гарантирует, что ЗС не вызовет коррозию стали. В качестве эмульгатора следует применять термопластичный полимер (ПВС). Такое сочетание обеспечит способность эмульсии к равномерному охлаждению при различных интервалах температур и, что критически важно, полное отсутствие на поверхности изделия термоизолирующей пленки. Кроме того, варьирование концентрации эмульсии напрямую влияет на технологичность процесса закалки (скорость охлаждения стали) и, как следствие, на итоговые физико-механические характеристики улучшаемых сталей. В совокупности использование водной эмульсии ПМС в качестве ЗС при термической обработке стальных изделий позволит добиться сравнимого с маслами технического эффекта при значительном сокращении их количества, сохранив высокую экологичность (как при использовании воды), энергосбережение и повысив эксплуатационную надежность стальных изделий. Это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования.

3.1 Дизайн исследования для разработки водной эмульсии ПМС и ее использования в качестве закалочной среды для термической обработки стали

Для выполнения исследования разработан дизайн сегментированного эксперимента, который позволяет, варьируя рецептурно-технологические параметры получения водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла, на каждом этапе исследования определять все требуемые характеристики, выявляя закономерности влияния состава на свойства полимерной закалочной среды и формируемой им структуры стали с заданными физико-механическими свойствами. В этой связи на основании литературного обзора, представленного в 1 главе диссертации, об опыте получения эмульсий и применения закалочных сред на основе полимерных водных растворов, а также изучения вопроса перспективности перехода от традиционно используемых сред (воды и масла) на водополимерные эмульсии с учетом прогнозирования конечного свойства закаленной стали был разработан дизайн эксперимента с пошаговым сопоставлением характеристик с учетом сегмента исследования (рисунок 3.2). Декомпозиция всей исследовательской работы представлена двумя этапами, логически продолжающими друг друга. Дизайн исследования, направленного на получение водополимерной эмульсии полиметилсилоксанового масла для закалки улучшаемых сталей, включает комплексное *изучение коллоидно- и физико-химических свойств самого ПМС масла как дисперсной фазы (этап I)*, а также *итоговой эффективности полученной эмульсии на закаливаемость стали (этап II)*.

В рамках I этапа была проведена оценка коллоидно- и физико-химических свойств характеристик эмульсии ПМС масла различной кинематической вязкости (100, 200 и 300 сСт), определяющая ее маркировку – ПМС-100, ПМС-200 и ПМС-300.

Анализ осуществлялся по совокупности следующих показателей: изменения вязкости эмульсии под влиянием температуры и градиента среза; оценки реологических характеристик уравнением Крамера в логарифмической форме; размера капель дисперсной фазы и структура эмульсии; оценки заряда на плоскости скольжения частиц (ζ -потенциал) методом лазерного динамического

светорассеивания и агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии методом центрифугирования. Результаты данного этапа отражены в главах 3.2 и 3.3.



Рисунок 3.2 – Декомпозиция дизайна исследования

Этап II заключался в оценке эффективности использования разработанной водной эмульсии на основе ПМС масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды для термической обработки ответственных деталей из стали проводили на примере конструкционной легированной стали марки 40X. Анализ осуществлялся по совокупности следующих показателей: химического анализа стали; изменения реологических характеристик эмульсии от воздействия температуры; интенсивности теплообмена эмульсии; оценки физико-механических свойств закаленной в эмульсии стали; структурных особенностей закаленной в эмульсии стали. Результаты данного этапа отражены в главах 4.1–4.3.

Таким образом, на основании проведенного анализа литературных данных, а также с учетом опыта получения коллоидно-устойчивых полимерных эмульсий, применения полимерных закалочных сред и перспективности перехода от традиционных масел и воды к водополимерным эмульсиям, был разработан дизайн сегментированного эксперимента. Декомпозиция диссертационной работы, представленная двумя логически продолжающимися друг друга этапами, позволила провести комплексное изучение коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла как дисперсной фазы и итоговой эффективности полученной эмульсии на закаливаемость улучшаемой стали. В результате исследования установлены закономерности влияния состава эмульсии ПМС масла различной кинематической вязкости на ее реологические характеристики, размер капель, агрегативно-седиментационную устойчивость и другие параметры, что позволило создать высококачественную и управляемую закалочную среду. Апробация разработанной водной эмульсии на основе ПМС масла и ПВС на конструкционной легированной стали марки 40X подтвердила ее эффективность.

3.2 Сравнительная оценка реологических характеристик эмульсии ПМС различной молекулярной массы как основы закалочной среды

Одним из наиболее динамичных и междисциплинарных направлений

является изучение водных полимерных эмульсий и формируемых на их основе защитных покрытий, объединяющее достижения в области коллоидной химии и химии полимеров. Однако анализ публикаций, посвященных закалочным средам для термообработки сталей (глава 1.3 диссертации), указывает на недостаточную глубину исследований в области создания и оптимизации самих составов для закалки. Разработка новых сред, таких как водополимерные эмульсии, является актуальной задачей для минимизации экологического ущерба и снижения риска образования структурных дефектов, возникающих при использовании традиционных охлаждающих жидкостей – воды и масла. Эти дефекты ведут к ухудшению физико-механических свойств конечных изделий и конструкций из стали. В отличие от традиционных сред, водные полимерные эмульсии негорючи, малотоксичны, выделяют меньше вредных испарений, стабильны в работе и обеспечивают более высокое качество закаленных деталей. Их внедрение позволяет снизить себестоимость производства за счет экономии сырья и сокращения отходов, улучшить качество продукции благодаря равномерному охлаждению и минимизации дефектов, а также повысить уровень промышленной безопасности благодаря снижению пожароопасности и токсичности.

Одной из важнейших тем в исследовании физико-химии полимерной эмульсии как коллоидной системы, является изучение конформации макромолекул поливинилового спирта и его влияние на реологические характеристики водной эмульсии полиметилсилоксанового масла. Поливиниловый спирт – это представитель водорастворимых полимеров с гибкой цепью, состоящей из звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$. Его конформация в растворе зависит от таких факторов, как: степень гидролиза, молекулярная масса, pH и ионная сила раствора, температура [99–101]. При этом последний фактор в рамках нашего исследования является наиболее значимым. В процессе получения эмульсии температурный режим эмульгирования оказывает влияние на формирование ее структуры, так как при нагревании возможно разрушение водородных связей и переход к более развернутой конформации ПВС. Помимо этого, важно проконтролировать изменение физико-химических свойств готового продукта при температуре

+25±15°C для обеспечения его долговечности при различных технологических режимах производства, хранения и транспортировке. Учет этого диапазона температуры от +10 до +40 °C критичен, поскольку определяющими факторами здесь являются условия хранения на заводе (например, закалочные ванны, вкопанные в землю, где температура осенью и зимой может опускаться к около нулевым значениям) и требования эффективной закалки низколегированных сталей. Данные условия определяют эксплуатационные границы эмульсии: ниже +10 °C возникает риск замерзания воды (дисперсионной среды эмульсии), а выше +40 °C – риск кипения, излишнее испарение, снижение необходимого температурного градиента. Слишком высокая температура закалочного раствора не допустима для обеспечения высокого качества высокопрочных доэвтектоидных сталей, требующих охлаждения в области бейнитного и мартенситного превращений и минимизации перлитного превращения.

Как и любой водорастворимый полимер ПВС при растворении в воде образует гидродинамически объемные клубки, стабилизированные водородными связями с водой. При высокой концентрации или в присутствии солей возможна агрегация макромолекул.

Полиметилсилоксановое масло – гидрофобная жидкость с очень низкой поверхностной энергией. Интерес вызывают высокомолекулярные марки ПМС-100 и выше, которые, несмотря на высокую термостойкость (деструкция при 200–300 °C), не используются в качестве закалочной жидкости ввиду высокой вязкости и стоимости.

При этом водная эмульсия ПМС с ПВС может проявлять сложные реологические свойства, обусловленные ее природой. Агрегативная устойчивость и реологическое поведение термодинамических и кинетических эмульсий сильно отличается [102], что особенно сильно проявляется при разбавлении получаемых эмульсий до рабочих концентраций закалочных растворов. Поскольку для эмульгирования ПМС водным раствором ПВС требуются значительные сдвиговые усилия (10 тыс. мин⁻¹ и выше), логично отнести их эмульсию к разряду кинетических с характерным для данных эмульсий сильным снижением

агрегативно-седиментационной устойчивости при разбавлении и связанным с ней уменьшением вязкости. Однако, полученные эмульсии не проявляют видимого расслоения при длительном хранении, сохраняют видимую однородность при разбавлении до низких концентраций (2–3 %) и очень устойчивы к коалесценции [103], что характерно именно для термодинамических эмульсий, что позволяет нам выдвинуть гипотезу о возможном образовании именно таких эмульсий.

На первом этапе нашего исследования определить природу получающейся эмульсии позволит оценка именно реологического поведения.

Необходимо иметь в виду следующие реологические эффекты, при эмульгировании ПМС, а также факторы, влияющие на реологию:

1. Вязкость – ПВС увеличивает вязкость водной фазы, что приводит к повышению общей вязкости эмульсии и замедлению коалесценции капель ПМС;

2. Пластичность (сдвиговое разжижение) – при высоких скоростях сдвига клубки ПВС способны необратимо деформироваться без разрушения, уменьшая вязкость;

3. Эффект концентрации – при высоком содержании ПВС возможно образование гелеобразной структуры за счет межмолекулярных водородных связей.

Факторами, влияющими на реологию состава, также могут являться несколько критериев рецептурно-технологических методов эмульгирования:

1. Концентрация ПВС – чем выше, тем сильнее загущение;

2. Соотношение фаз (масло/вода) – влияет на тип эмульсии (O/W или W/O);

3. Присутствие электролитов – может вызывать коацервацию ПВС и дестабилизацию эмульсии;

4. Температура – при нагревании вязкость может снижаться из-за разрушения водородных связей.

В рамках гипотезы, описывающей связь выявленной закономерности в агрегативной устойчивости с конформационными перестройками макромолекул эмульгатора на межфазной границе, можно апеллировать к ряду фундаментальных исследований. Устойчивость дисперсных систем во многом определяется

структурно-механическим барьером, формируемым адсорбированными слоями ПАВ [104–106]. В случае высокомолекулярных стабилизаторов, таких как ПВС, их поверхностная активность и реологические свойства адсорбционных слоев критически зависят от конформации полимерных цепей. Так, равновесная гибкость макромолекул и их способность к образованию в объеме раствора и на поверхности раздела фаз различных конформаций (клубков, глобул, петель, хвостов) является ключевым фактором, определяющим прочность образующихся межфазных пленок. Итогом всего вышесказанного является понимание взаимодействия ПВС с полиметилсилоксаном в водной среде. ПВС позволяет регулировать реологию эмульсий ПМС масла, делая их более стабильными и управляемыми по вязкости.

Целью данного исследования являлось установление корреляции между вязкостью полиметилсилоксановых масел (100, 200 и 300 сСт) и агрегативной устойчивостью приготовленных на их основе водных эмульсий ПМС масла в присутствии водного раствора полимерного водорастворимого эмульгатора (поливинилового спирта) под влиянием температуры и градиента среза, а также определение наиболее стабильной системы для получения высокоэффективных закалочных сред с контролируемыми свойствами. Результаты, представленные в пункте, представлены в статье автора диссертации, которая принята в печать журнала «Химия в интересах устойчивого развития».

Под концентрацией эмульсии понималось содержание дисперсной фазы, а именно полиметилсилоксанового масла соответствующей марки (ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300), отличающейся кинематической вязкостью (100, 200 или 300 сСт), в общем объеме системы «ПМС масло – водный раствор ПВС». Использование именно 12 %-го водного раствора ПВС обусловлено результатами более ранних исследований, представленных в публикациях автора диссертации [59, 107, 108], по изучению эмульгирующей способности поливинилового спирта в эмульсионных системах, приготовленных на различной основе – кремнийорганических жидкостей и алкидных смол. Данная концентрация позволяет ПВС выступать в качестве эффективного эмульгатора силоксанов, обеспечивая высокую стабильность эмульсии, а также моноразмерность и

однородность распределения капель силоксана в водной дисперсионной среде.

При выборе марок полиметилсилоксанового масла (ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300) для приготовления водных эмульсий, предназначенных для использования в качестве закалочных сред, учитывались результаты, опубликованные в статье автора диссертации в журнале Бутлеровские сообщения, Т. 78, № 6 [103] при изучении коллоидно-химических свойств кремнийорганических жидкостей (ПМС масла являются одним из видов кремнийорганических жидкостей) различных производителей. В работе [103] было установлено, что «основными факторами, влияющими на коллоидно-химические свойства кремнийорганической жидкости в качестве эмульгируемого компонента при получении гидрофобизирующей водной дисперсии, являются молекулярная масса и связанная с ней вязкость». Поскольку полиметилсилоксановые масла по своей химической природе также относятся к классу кремнийорганических жидкостей, логично предположить, что их молекулярная масса, определяемая по кинематической вязкости (100, 200 и 300 сСт), будет оказывать аналогичное влияние на процесс эмульгирования и сохранение эмульгирующей способности ПВС. В настоящем исследовании этот принцип был применен для ПМС масла трех марок с различной кинематической вязкостью, что позволило количественно оценить влияние молекулярной массы на реологические и коллоидно-химические свойства получаемых эмульсий.

Исследуемый диапазон концентраций ПМС охватывал два принципиально важных состояния: исходные концентрированные эмульсии (таблица 3.1), (рисунок 3.3) и их последовательные разбавления дистиллированной водой, что позволило проследить изменение реологических свойств вплоть до области предельно малых концентраций дисперсной фазы, приближающихся к условиям практического применения закалочных растворов (для исследования, результаты которого приведены на рисунке 3.4): содержание ПМС от 15 до 40 %, с шагом 5 %.

Оптимизация состава водополимерной закалочной эмульсии требует тщательного подбора соотношения между дисперсной фазой (полиметилсилоксановым маслом) и дисперсионной средой (водным раствором

поливинилового спирта) эмульсии. Ключевым параметром при этом выступает вязкость ПМС, определяемая его маркировкой (100, 200, 300).

Таблица 3.1 – Составы эмульсий полиметилсилоксанового масла

Марка полиметилсилоксанового масла	Содержание компонентов, %	
	Полиметилсилоксановое масло	12 %-ый водный раствор поливинилового спирта
100	45,3	54,7
200	45,9	54,1
300	47,9	52,1

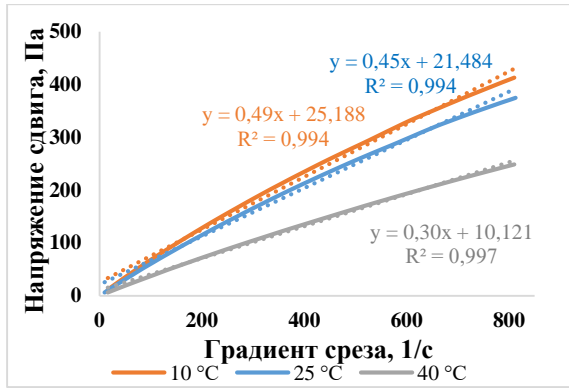
С целью оценки плотности адсорбционно-сольватного слоя на границе раздела фаз «масло-вода» эмульсии полиметилсилоксанового масла была проведена оценка поведения эмульсии при повышении и понижении градиента среза при температурах +10, +25 и +40 °С (рисунок 3.3). Поливиниловый спирт и полиметилсилоксановое масло образуют сложные системы (ориентация макромолекул ПВС на границе раздела фаз: гидрофобные группы ($-\text{CH}_2-$) к ПМС, гидроксильные ($-\text{OH}$) к воде), где конформационные изменения ПВС напрямую влияют на реологические свойства.

Анализ реологических кривых течения водных эмульсий полиметилсилоксанового масла (ПМС-100, ПМС-200 и ПМС-300), стабилизированных поливиниловым спиртом, выявил следующие закономерности. Все исследованные системы демонстрируют выраженное линейное поведение, проявляющееся в линейном росте напряжения сдвига при увеличении градиента среза.

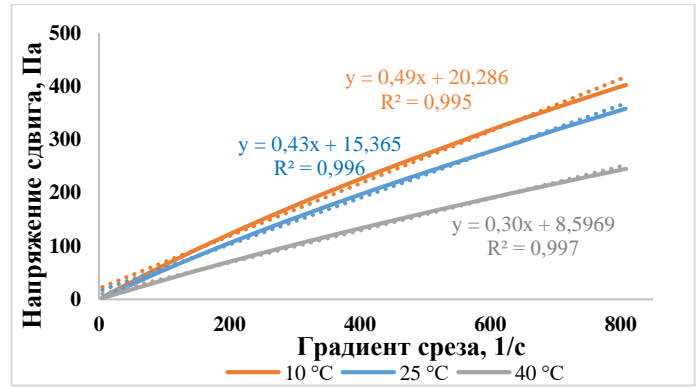
Основополагающим фактором, определяющим реологическое поведение системы, является массовая доля дисперсной фазы. Высококонцентрированные

эмульсии ведут себя как ньютоновские жидкости, демонстрируя линейную зависимость напряжения сдвига от градиента среза и практически полное отсутствие тиксотропии (несходимость петель гистерезиса не превышает 5 %).

I Эмульсия ПМС-100

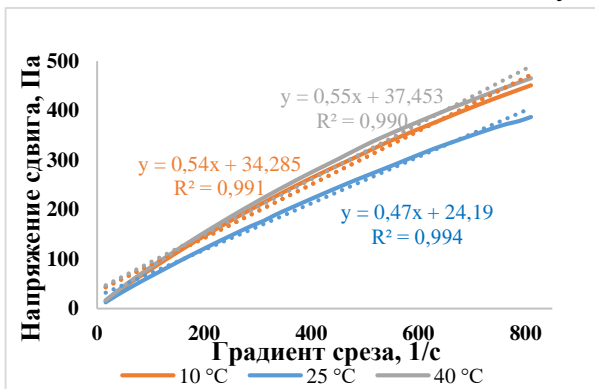


а)

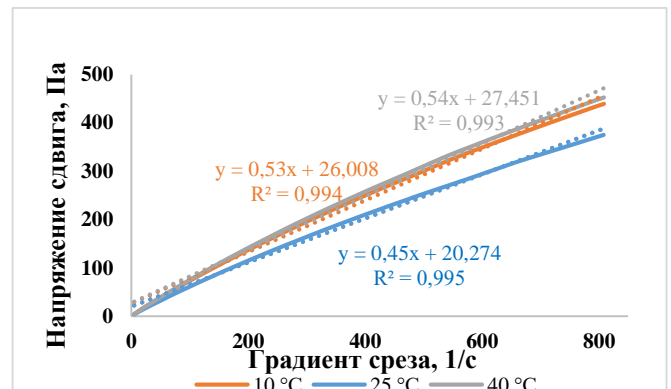


б)

II Эмульсия ПМС-200

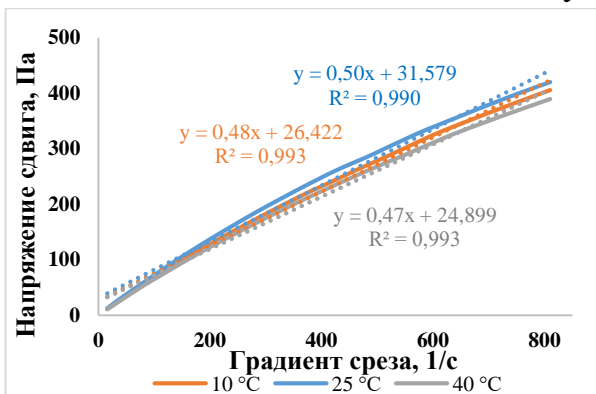


в)

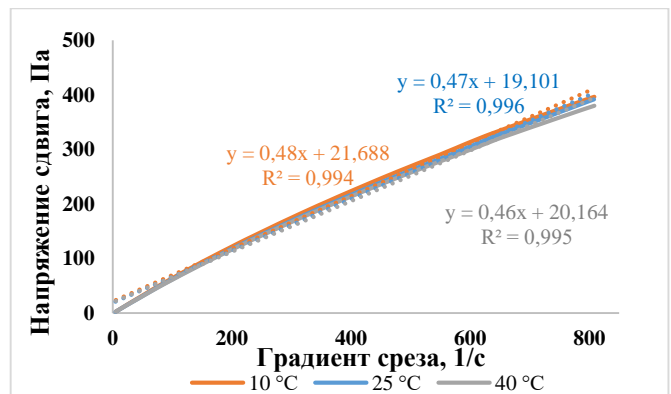


г)

III Эмульсия ПМС-300



д)



е)

Рисунок 3.3 – Реограммы зависимости течения в водной среде эмульсий ПМС масла, стабилизированных водным раствором ПВС, полученные в режиме увеличения (а, в, д) и уменьшения (б, г, е) градиента среза

Без какого-либо видимого расслоения эмульсия демонстрирует значение ньютоновской вязкости на 10–15 % больше при прямом ходе, чем при обратном. Характерное расхождение между реологическими кривыми в режиме увеличения (рисунок 3.3 а, в, д) и уменьшения (рисунок 3.3 б, г, е) градиента среза однозначно свидетельствует о наличии тиксотропных свойств только у разбавленных эмульсий.

Стоит отметить равномерное изменение реологических кривых и течения жидкости в условиях изменения температуры для эмульсии на основе ПМС-300. Вероятно, это может быть связано с оптимальным соотношением между количеством стабилизирующего агента и развитостью межфазных взаимодействий в системе. Следует отметить, что интенсивность тиксотропного эффекта возрастает с увеличением кратности разбавления эмульсий. Полученные результаты имеют важное значение для понимания структурно-механических свойств подобных систем и их практического применения в различных технологических процессах.

Для объяснения тиксотропии можно выдвинуть предположение о значительном градиенте концентраций дисперсной фазы или водорастворимого полимера в дисперсионной среде по высоте измерительного стакана вискозиметра, который значительно снижается после воздействия высоких сдвиговых усилий. Если это свидетельствует о разрушении эмульсии, то фактически в процессе ротационной вискозиметрии может наступать процесс реэмульгирования, что в данном случае вызовет образование эмульсии со значительно худшим качеством (данные составы были получены и подробно изучены в [109, 110]). Для опровержения данного тезиса необходимо подходить к изучению данной системы более комплексно.

Для исследования реологических характеристик разработанных водных эмульсий ПМС масла, полученные составы эмульсии были разбавлены последовательно в 10 раз. Результаты последующих измерений вязкости составов водной эмульсии ПМС масла при уменьшении градиента среза, в целях отслеживания изменения кривых, аппроксимировали линейным ньютоновским законом и строили зависимости вязкости от массовой доли ПМС-100, ПМС-200 и

ПМС 300 в эмульсии и температуры +10, +25 и +40 °С (рисунок 3.4).

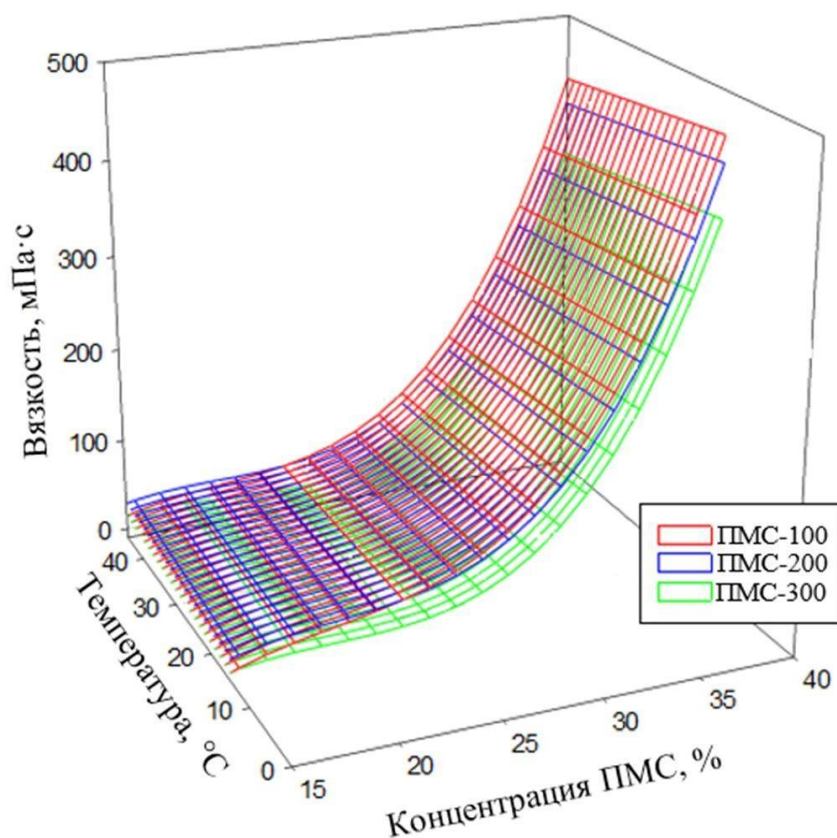


Рисунок 3.4 – Изменение вязкости от концентрации ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300 и температуры

Как уже было показано в более ранних исследованиях автора диссертации, опубликованных в журнале Бутлеровские сообщения, Т. 79, № 9 [107], по исследованию конформационных изменений макромолекул поливинилового спирта на границе раздела фаз «полиметилсилоксановое масло – водный раствор ПВС» был использован подход, основанный на определении коэффициента Хаггинса. Так, в зависимости от величины данного показателя, можно судить об изменении вида макромолекулы от глобулы до жесткоцепочечных соединений, что также оказывает влияние на скорость расслоения систем на две фазы. В рамках работы [107] исследовательским путем установлено, что для поливинилового спирта значение коэффициента Хаггинса минимально среди исследованных водорастворимых полимеров, что указывает на конформацию, характерную для «хорошего растворителя», и обеспечивает повышенную седиментационную

устойчивость эмульсий полисилоксана. Таким образом, для исследования вязкости эмульсий при их последовательном разбавлении использовали уравнение Крамера в логарифмической форме (3.1).

$$\ln \eta_{\text{отн}} / c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c, \quad (3.1)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, k'' – коэффициент Хаггинса, c – массовая доля раствора ПВС.

Это уравнение является основным для оценки реологических характеристик разбавленных растворов, связывающим характеристическую вязкость с молекулярной массой полимера. В данном исследовании уравнение использовано в качестве аппроксимационной модели для оценки относительных изменений эффективного гидродинамического объема частиц дисперсной фазы (ПМС масла) в водной дисперсионной среде (ПВС). Поскольку коммерческие полиметилсилоксановые масла маркируются по кинематической вязкости (ПМС-100, 200, 300 сСт), в уравнении использовали условное значение вязкости, выраженное в сСт. Такая подстановка правомерна для сравнительного анализа, так как позволяет отследить влияние длины полимерной цепи ПМС на реологию эмульсии. Применение уравнения (3.1) в данном контексте оправдано тем, что в области предельного разбавления эмульсия ведет себя как система невзаимодействующих частиц, а измеряемая характеристическая вязкость отражает вклад диспергированной фазы. Постоянство коэффициента Хаггинса для эмульсий на основе ПМС разной вязкости служит внутренним критерием корректности подхода, подтверждая отсутствие агрегации и неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз.

Уравнение (3.1) фактически можно представить в виде уравнения регрессии первого порядка при условии:

$$1) c = 1 - \omega_{\text{ПМС-}x}, \quad (3.2)$$

где $\omega_{\text{ПМС}}$ – массовая доля ПМС, x – марка ПМС: {100, 200, 300}

Относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ определяем как отношение ньютоновской вязкости эмульсии $\eta_{\text{эмульсии}}$ при данной массовой доле ПМС определенной марки

к вязкости 12 % водного раствора ПВС ($\eta_{\text{ПВС 12 \%}}$):

$$2) \eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{эмульсии}}(\omega_{\text{ПМС-x}})}{\eta_{\text{ПВС 12 \%}}} \quad (3.3)$$

Результаты регрессионного анализа для всех трех марок ПМС продемонстрировали высокую согласованность с линейной моделью, о чем свидетельствует общий коэффициент детерминации $R^2=0,954$.

При этом коэффициенты линейного уравнения зависят от вязкости ПМС, но статистически значимого влияния температуры на вязкость в изучаемом диапазоне отмечено не было.

$$\text{ПМС-100: } \ln \frac{\eta_{\text{отн}}}{c} = 16,60 - 17,86 \cdot c \quad (3.4)$$

$$\text{ПМС-200: } \ln \frac{\eta_{\text{отн}}}{c} = 16,48 - 17,86 \cdot c \quad (3.5)$$

$$\text{ПМС-300: } \ln \frac{\eta_{\text{отн}}}{c} = 16,37 - 17,86 \cdot c \quad (3.6)$$

Марка ПМС влияет только на свободный член уравнения в следующей зависимости:

$$[\eta] = 16,71 - 0,11 \frac{x}{100} \quad (3.7)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, x – численное значение марки ПМС: {100, 200, 300}.

Поскольку угловой коэффициент во всех трех уравнениях (3.4)–(3.6) остается постоянным и равным $k'' [\eta]^2 = 17,86$ можно оценить конформацию макромолекул полимера в дисперсионной среде как постоянную. Свободный член в уравнении регрессии, соответствующий характеристической вязкости $[\eta]$, линейно уменьшается с ростом молекулярной массы полимера, что описывается зависимостью уравнения (3.7). Таким образом, проведенный анализ количественно подтвердил влияние как массовой доли, так и молекулярной массы полиметилсилоксана на реологические свойства эмульсии в зависимости, характерной для растворов полимеров.

Так, установлено, что с увеличением кинематической вязкости ПМС

необходимо введение бóльшего объема полимерного раствора для сохранения реологических показателей конечного продукта. Поскольку характеристическую вязкость полимера невозможно оценить отдельно, поэтому $[\eta]$ в работе определяем как гидродинамический объем клубка макромолекул или, в данном случае, стерический объем капли эмульсии.

Полученные реологические данные свидетельствуют о постоянстве процессов межфазного взаимодействия поливинилового спирта (линейная зависимость гидродинамического объема от кинематической вязкости ПМС масла) и отсутствии смещения адсорбционно-сольватного равновесия на границе «ПМС-вода» при росте молекулярной массы эмульгируемого полисилоксана (постоянство коэффициента Хаггинса) во всем изученном диапазоне концентраций эмульсий. Это также подтверждает вышеизложенный тезис о сохранении структуры эмульсии при разбавлении и отсутствии реэмульгирования уже разрушенных эмульсий.

Выявленная зависимость имеет принципиальное значение для разработки рецептурно-технологических регламентов получения стабильных закалочных эмульсий с заданными эксплуатационными характеристиками, поскольку вязкость напрямую определяет термокинетические параметры охлаждения стальных деталей.

Таким образом, исследование реологических свойств эмульсий на основе ПМС масел с различной кинематической вязкостью (100, 200 и 300 сСт) позволило установить следующие ключевые зависимости. Показано, что эмульгирующая способность ПВС не зависит от кинематической вязкости ПМС, однако сама марка масла оказывает линейное и хорошо предсказуемое влияние на вязкость готовой эмульсии. Установлена корреляция между вязкостью масла и стерическим объемом капель, при этом структурные параметры капель сохраняются при изменении температурного режима и сдвиговой нагрузки. Стоит дополнительно отметить сохранение исходного состояния эмульсии даже при разбавлении, что может указывать на ее термодинамическую устойчивость. Однако наблюдаемая

тиксотропия не позволяет с полной уверенностью утверждать о ее природе и указывает на необходимость дальнейшего углубленного изучения коллоидно-химических характеристик для окончательного выяснения природы стабильности.

Полученные в работе экспериментальные данные согласуются с теоретическими положениями о том, что изменение вязкости дисперсионной среды и природы дисперсной фазы может индуцировать переход макромолекул ПВС от развернутых конформаций к более свернутым (или наоборот), что, в свою очередь, влияет на плотность упаковки в адсорбционном слое, его упругие характеристики и, в конечном счете, на устойчивость эмульсии к расслоению. Данные выводы имеют принципиальное значение для разработки рецептурно-технологических параметров получения стабильных закалочных эмульсий с заданными свойствами.

Таким образом, на основании проведенных сравнительных исследований по определению реологических характеристик водных эмульсий, приготовленных методом высокоскоростного эмульгирования, на основе полиметилсилоксановых масел различной вязкости (марки ПМС-100, ПМС-200, ПМС-300) в присутствии водорастворимого полимерного поверхностно-активного вещества – поливинилового спирта, установлена корреляция между кинематической вязкостью масла и стерическим объемом капель получаемых эмульсий. Результаты исследования определили наличие взаимосвязи между составом, структурой и реологическим откликом водных эмульсий ПМС. На основе уравнения Крамера в логарифмической форме угловой коэффициент k'' $[\eta]^2=17,86$, что указывает на устойчивость эмульсии, реологической предсказуемости и сохранение своей структуры в широком диапазоне концентраций. Эмульгирующая способность ПВС остается постоянной и не зависит от кинематической вязкости и молекулярной массы ПМС. Изменения вязкости эмульсии в рабочем температурном диапазоне закалочных сред незначительны, что облегчает работу с ними в условиях реального производства. Оптимизация состава такой водополимерной закалочной эмульсии должна основываться на целенаправленном подборе концентрации дисперсной фазы и марки ПМС, исходя из требуемых технологических свойств: для процессов, требующих стабильной вязкости без временной зависимости, предпочтительными

должны выступить концентрированные составы, в то время как управляемая тиксотропия разбавленных систем может быть использована в других прикладных задачах. Полученные данные и выявленные закономерности имеют фундаментальное значение для прогнозирования и управления структурно-механическими свойствами подобных дисперсных систем, применяемых в различных отраслях промышленности.

3.3 Изучение коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла, как дисперсной фазы эмульсии

В результате проведенных сравнительных исследований, описанных в предыдущем пункте, по определению реологических характеристик водных эмульсий на основе полиметилсилоксановых масел различной вязкости была установлена корреляция между кинематической вязкостью масла (100, 200 и 300 сСт) и стерическим объемом капель получаемых эмульсий. Полученные данные определили наличие взаимосвязи между составом, структурой и реологическим откликом водных эмульсий ПМС. При этом было выявлено, что эмульгирующая способность поливинилового спирта остается постоянна и не зависит от кинематической вязкости и молекулярной массы ПМС. Выявленные закономерности имеют фундаментальное значение для прогнозирования и управления свойствами дисперсных систем и позволяют перейти к детальному изучению коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла как дисперсной фазы эмульсии.

Для повышения эффективности получения водополимерной эмульсии на основе ПМС масла, полученной методом высокоскоростного эмульгирования, существует необходимость исследования коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла, определяющих их стабильность как дисперсной фазы эмульсии. В рамках данного анализа полученные составы эмульсий полиметилсилоксанового масла трех марок ПМС-100, ПМС-200 и ПМС-300 были проанализированы по следующим показателям: размера капель

дисперсной фазы и структура эмульсии, заряда на плоскости скольжения частиц (ζ -потенциала), полученного методом лазерного динамического светорассеивания, и агрегативной устойчивости эмульсии, оцениваемой методом центрифугирования.

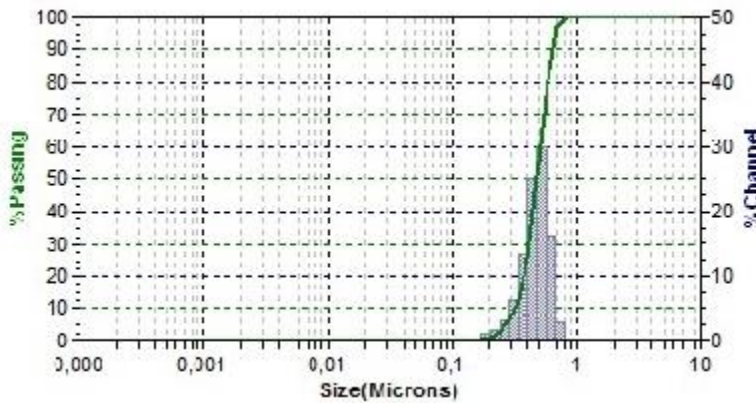
Измерения всех перечисленных выше показателей для эмульсии ПМС масла в водной дисперсионной среде проводились для концентрированных составов (см. таблицу 3.1).

3.3.1 Анализ распределения капель эмульсий ПМС по данным лазерного динамического светорассеивания

Для исследования содержания и размера капель ПМС в составе эмульсий, полученных на трех видах ПМС составы эмульсий, стабилизированные 12 %-ым водным раствором ПВС, было определено методом лазерного динамического светорассеивания (ЛДСР), позволяющим оптически измерять размер капель при помощи лазерного анализатора Zetatrac.

Результаты определения ПМС в водной среде *методом ЛДСР* представлены на рисунке 3.5. Обработка результатов позволила выявить характерные особенности дисперсного состава эмульсий, сформированных на основе полиметилсилоксановых масел различной кинематической вязкости. Все три исследованные эмульсии демонстрируют способность к формированию высокодисперсных эмульсий, однако количественные параметры распределения капель по размерам имеют выраженные отличия, обусловленные, вероятно, различиями в вязкости исходных марок масел.

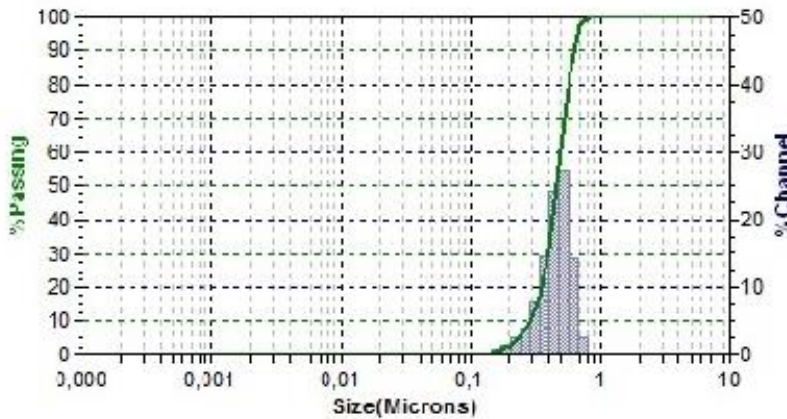
Анализ гистограмм и таблиц распределения, приведенных на рисунке 3.5, показывает, что во всех образцах основная масса капель дисперсной фазы сосредоточена в области значений размерности менее 1 мкм. Основная масса капель во всех составах сосредоточена в интервале размеров от 0,4 мкм до 0,7 мкм. При этом на кривой распределения для каждой марки ПМС наблюдается один четко выраженный максимум (0,578 мкм), свидетельствующий об основном размере капель, что говорит об отсутствии крупных агрегатов и достаточно высокой эффективности эмульгирования.

I Эмульсия ПМС-100

a)

Size (mkm)	% Chan
0,818	2,89
0,687	16,37
0,578	29,89
0,486	25,05
0,409	13,43
0,344	6,21
0,2890	3,05
0,2430	1,71
0,2044	1,08

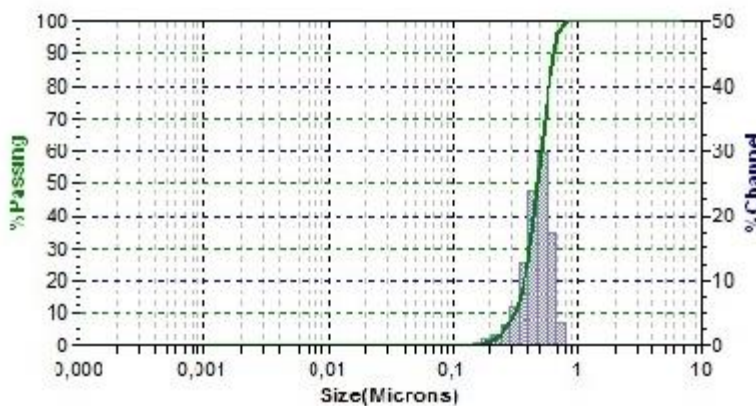
б)

II Эмульсия ПМС-200

в)

Size (mkm)	% Chan
0,818	2,46
0,687	14,31
0,578	27,26
0,486	24,33
0,409	14,44
0,344	7,58
0,2890	4,13
0,2430	2,44
0,2044	1,57
0,1719	0,96
0,1445	0,38
0,1215	0,14

г)

III Эмульсия ПМС-300

д)

Size (mkm)	% Chan
0,818	3,38
0,687	17,38
0,578	29,60
0,486	23,89
0,409	12,85
0,344	6,14
0,2890	3,11
0,2430	1,79
0,2044	1,18
0,1719	0,63
0,1445	0,05

е)

Рисунок 3.5 – Определение размера капель ПВС в водной среде методом ЛДСР:

а, в, д – гистограмма; б, г, е – таблица распределения капель по размерам

При этом на кривой распределения для каждой марки ПМС наблюдается один четко выраженный максимум (0,578 мкм), свидетельствующий об основном размере капель, что говорит об отсутствии крупных агрегатов и достаточно высокой эффективности эмульгирования. Обращает на себя внимание тот факт, что положение максимума на шкале размеров сохраняется для всех трех составов, однако ширина распределения и доля частиц в различных размерных фракциях варьируют. Однако, при совпадении максимума, сами диапазоны размеров и количественное соотношение фракций различаются.

Наиболее узкое распределение демонстрирует эмульсия на основе ПМС-100, для которой характерна высокая степень однородности дисперсной фазы: основной массив (суммарно около 84,7 %) находится в диапазоне 0,409–0,818 мкм, а доля крупных частиц минимальна, что указывает на высокую стабильность системы. Это может указывать на оптимальность процесса эмульгирования и плотность оболочки капли ПМС, образованного ПВС, достаточной для предотвращения слипания капель и их разрушения.

В случае эмульсии на основе ПМС-200 наблюдается наиболее полидисперсная система. Распределение частиц заметно расширяется в сторону меньших размеров: появляются фракции вплоть до 0,12 мкм, что свидетельствует о более интенсивном диспергировании капель масла с меньшей вязкостью и может указывать на изменение условий сдвигового течения на границе раздела фаз и, возможно, иную конформационную укладку макромолекул эмульгатора (ПВС) на поверхности более подвижных капель ПМС-200.

Эмульсия на основе ПМС-300 занимает промежуточное положение. Распределение частиц по размерам здесь ближе к ПМС-100, однако присутствует небольшое, но статистически значимое количество частиц в области 0,14–0,17 мкм, что несколько расширяет полидисперсность системы по сравнению с ПМС-100. Вероятно, повышенная вязкость затрудняет эмульгирование ПМС-300 и измельчение капель до ультрадисперсного состояния, но при этом стабилизация крупных капель происходит достаточно эффективно.

На основании предоставленных данных, полученных методом ЛДСР, можно

сделать следующие выводы относительно содержания и размера капель полиметилсилоксановой жидкости (ПМС) в исследованных эмульсиях. Анализ получаемых результатов представлен на рисунках 3.6 и 3.7.

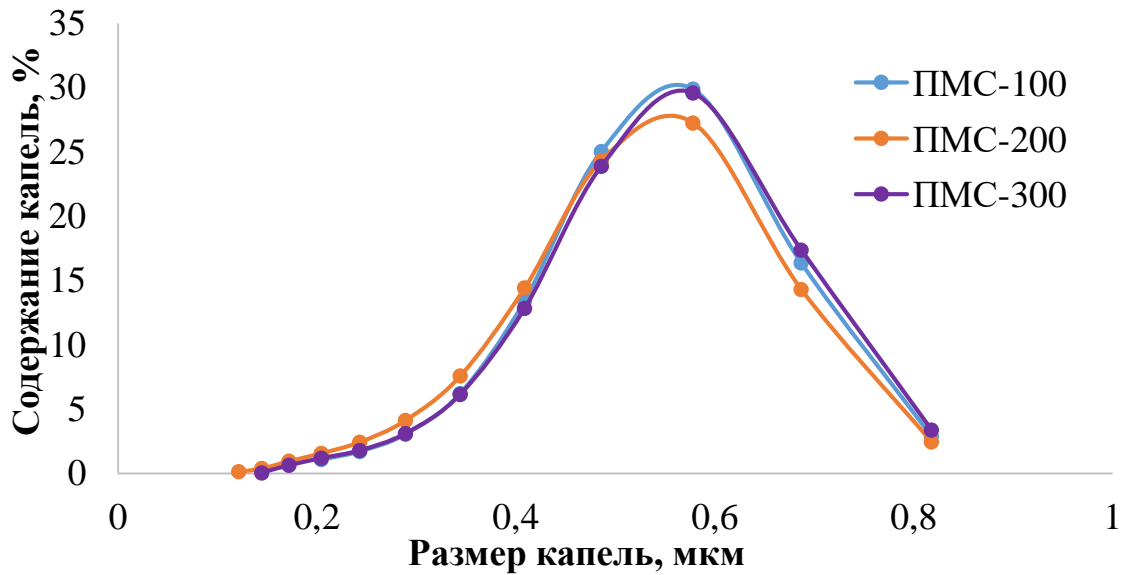


Рисунок 3.6 – Зависимость содержания капель ПМС в водной среде от размерности

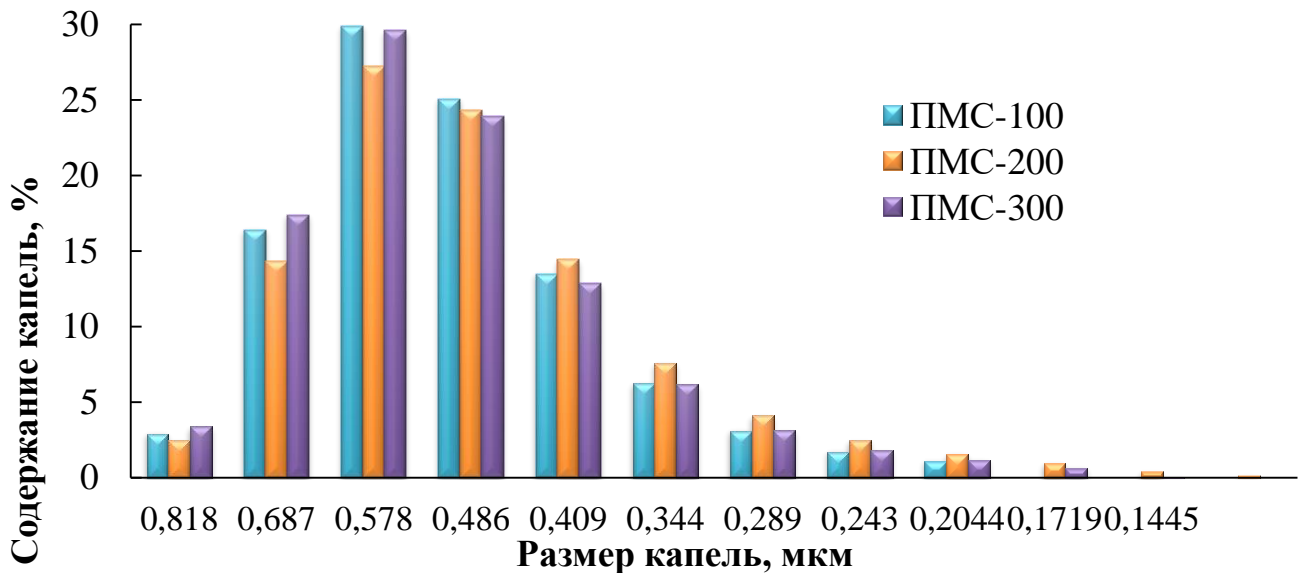


Рисунок 3.7 – Распределение размеров капель дисперсной фазы эмульсии в водной среде

Рисунок 3.6 подтверждает, что кривая распределения для ПМС-100 является наиболее островеиной и симметричной, тогда как для ПМС-200 наблюдается

смещение и расширение распределения в область малых размеров. Рисунок 3.7, обобщающий данные по всем трем маркам, позволяет визуально сопоставить характер распределений и сделать вывод о том, что с увеличением вязкости полиметилсилоксана от ПМС-100 к ПМС-300 происходит некоторое снижение доли частиц в области максимума и перераспределение массы в сторону более мелких фракций, однако наиболее качественной с точки зрения моноразмерности и однородности является эмульсия на основе ПМС-100.

Таким образом, данные лазерного динамического светорассеивания свидетельствуют о том, что все три исследованные составы позволяют получать высокодисперсные эмульсии с размером в диапазоне менее 1 мкм, однако наилучшей однородностью и, как следствие, потенциально более высокой стабильностью обладает эмульсия на основе ПМС-100. Эмульсия ПМС-200 характеризуется наибольшей полидисперсностью, что может быть связано с особенностями ее реологического поведения и взаимодействия с эмульгатором – поливиниловым спиртом. Эмульсия ПМС-300 занимает промежуточное положение, демонстрируя приемлемую, но не оптимальную однородность распределения частиц по размерам.

3.3.2 Исследование агрегативной устойчивости эмульсий ПМС по величине ζ -потенциала

Помимо размера капель, с точки зрения коллоидной химии, другой важнейшей характеристикой эмульсионных систем является величина ζ -потенциала, которая является показателем определения физической стабильности частиц коллоидных систем на границе раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда», его значение – косвенный показатель агрегативной устойчивости эмульсионной системы. При представлении дисперсионной среды как границы раздела фаз «частица – жидкость», формируемый двойной электрический слой схематично можно представить следующим образом (рисунок 3.8 [111]): на поверхности частицы закрепляются потенциалопределяющие ионы, к которым из

среды притягиваются противоионы, образующие плотный адсорбционный слой, движущийся вместе с частицей, и диффузный слой, отрывающийся при движении, причем граница между этими слоями называется плоскостью скольжения, а электрический потенциал на этой границе и есть ζ -потенциал.

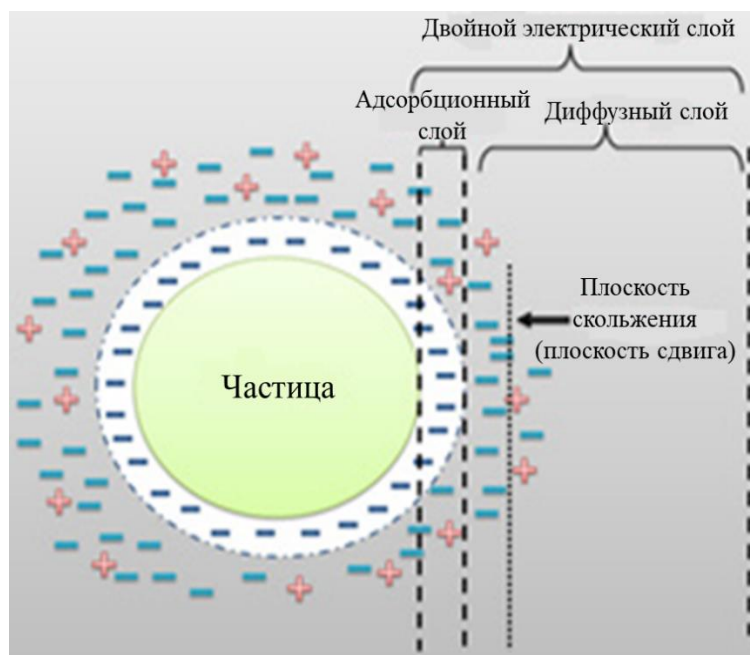


Рисунок 3.8 – Схема двойного электрического слоя на поверхности частицы [111]

Согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО), заряд на плоскости скольжения частиц имеет фундаментальное значение для прогнозирования стабильности дисперсных систем, поскольку, когда все частицы имеют большой положительный или отрицательный ζ -потенциал, они отталкиваются друг от друга, что может говорить об устойчивости эмульсии, тогда как при значениях ζ -потенциала, близких к 0 мВ, тенденция к флокуляции и последующей седиментационной нестабильности эмульсии возрастает (таблица 3.2) [112]. Для водных эмульсий кремнийорганических соединений характерны отрицательные значения ζ -потенциала, а введение поверхностно-активных веществ позволяет формировать устойчивые эмульсии с высокими значениями электрокинетического потенциала, причем высокая агрегативная устойчивость таких дисперсных систем обусловлена действием электростатического фактора.

Таблица 3.2 – Устойчивость эмульсии для различных значений ζ -потенциала [89]

Значение ζ-потенциала	Устойчивость эмульсии	Характеристика процесса
Большие положительные или отрицательные значения (например, $>+30$ или <-30 мВ)	Устойчивая	Частицы имеют значительный заряд на плоскости скольжения, что создает мощные электростатические силы отталкивания между ними, препятствуя сближению и агрегации
Близкие к 0 мВ	Нестабильная	Силы отталкивания минимальны. Наблюдается высокая тенденция к флокуляции (слипанию частиц), что ведет к потере седиментационной устойчивости и последующему расслоению системы

Исследование значений ζ -потенциала осуществлялось в водной среде (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Значение ζ -потенциала эмульсий ПМС масла различной вязкости

Наименование состава	Содержание компонентов ПМС/ПВС, %	Значение ζ-потенциала, мВ
Эмульсия ПМС марки 100	45,3/54,7	+8,20
Эмульсия ПМС марки 200	45,9/54,1	+2,96
Эмульсия ПМС марки 300	47,9/52,1	-4,84

Обобщая результаты исследования значений ζ -потенциала эмульсий на основе ПМС марок 100, 200 и 300, представленные в таблице 3.3, и сопоставляя их с теоретическими данными (см. таблица 3.2), можно сделать следующие выводы. Все исследованные составы эмульсий ПМС масла, стабилизированных

поливиниловым спиртом, характеризуются крайне низкими значениями ζ -потенциала, которые находятся в диапазоне от +8,20 до -4,84 мВ. Согласно классификации, представленной в таблице 3.2, такие значения, близкие к 0 мВ, соответствуют области нестабильного состояния дисперсных систем. Это свидетельствует о минимальных силах электростатического отталкивания между частицами, что, несмотря на присутствие в системе ПАВ (ПВС), создает высокую предрасположенность данных эмульсий к флокуляции и последующей седиментационной нестабильности.

Примечательно также, что с увеличением марки ПМС (от 100 до 300) и незначительном изменении соотношения компонентов наблюдается смена знака заряда с положительного на отрицательный, однако абсолютная величина потенциала остается в критически низкой области, недостаточной для обеспечения агрегативной устойчивости за счет электростатического фактора. Однако, несмотря на информативность метода лазерного динамического светорассеивания, величина ζ -потенциала является косвенной характеристикой, отражающей состояние лишь на границе скольжения, и не всегда может однозначно коррелировать с реальной устойчивостью концентрированных систем во времени. Для получения достоверных данных о поведении эмульсий при хранении и эксплуатации необходима прямая оценка их стабильности. В связи с этим в следующем разделе работы проведено исследование агрегативно-седиментационной устойчивости полученных эмульсий методом центрифугирования, позволяющим смоделировать процесс расслоения системы в ускоренном режиме и количественно оценить ее способность к расслоению (разделению фаз).

Таким образом, согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) такие значения ζ -потенциала прямо указывают на то, что стабилизация разработанных эмульсий имеет преимущественно стерический характер, обусловленный формированием структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы.

3.3.3 Определение агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии

Изучение коллоидов и коллоидных систем является систематическим, еще с середины XIX века. С тех пор понимание их свойств, в частности устойчивости, является фундаментальной задачей коллоидной химии [113]. Эмульсии, как типичные представители коллоидных систем, широко применяются в различных отраслях промышленности, в том числе и в металлургии. Эффективность применения водополимерных эмульсий в качестве закалочных сред, как отмечалось ранее в главе 1.1 диссертации, базируется на совокупности коллоидно-химических показателей. Ключевым фактором, определяющим пригодность эмульсии для технологических процессов (таких как закалка стали) и ее сохранность при хранении, является агрегативно-седиментационная устойчивость.

Для понимания и прогнозирования поведения эмульсии во времени необходимо разделять два аспекта ее стабильности: стремление частиц дисперсной фазы к оседанию (седиментация) и их стремление к слиянию (коалесценция). В коллоидной химии под терминами агрегативной и седиментационной устойчивости понимают следующее. Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии, не оседая под действием силы тяжести (или центробежных сил) и не всплывая (если плотность частиц ниже плотности среды) (рисунок 3.9) [114, 115].

Определение агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсий ПМС оценивалось методом центрифугирования (скорость 3000 об/мин, время 25 мин) и последующим спектрофотометрическим анализом (длина волны 450 до 925 нм).

Условия оседания частиц в центробежном поле отличны от условий оседания в гравитационном поле. Интенсивность центробежного поля зависит от:

- угловой скорости ротора центрифуги ω ($\omega=2\pi n$, где n – число оборотов центрифуги в секунду);
- расстояния x от оси ротора до частицы.

Вследствие этого частица дисперсной фазы в центробежном поле движется с переменной все возрастающей скоростью (формула 3.8), удаляясь постепенно от центра вращения (рисунок 3.10) [116].

$$U_{\text{сед}} = \frac{dx}{d\tau} \quad (3.8)$$

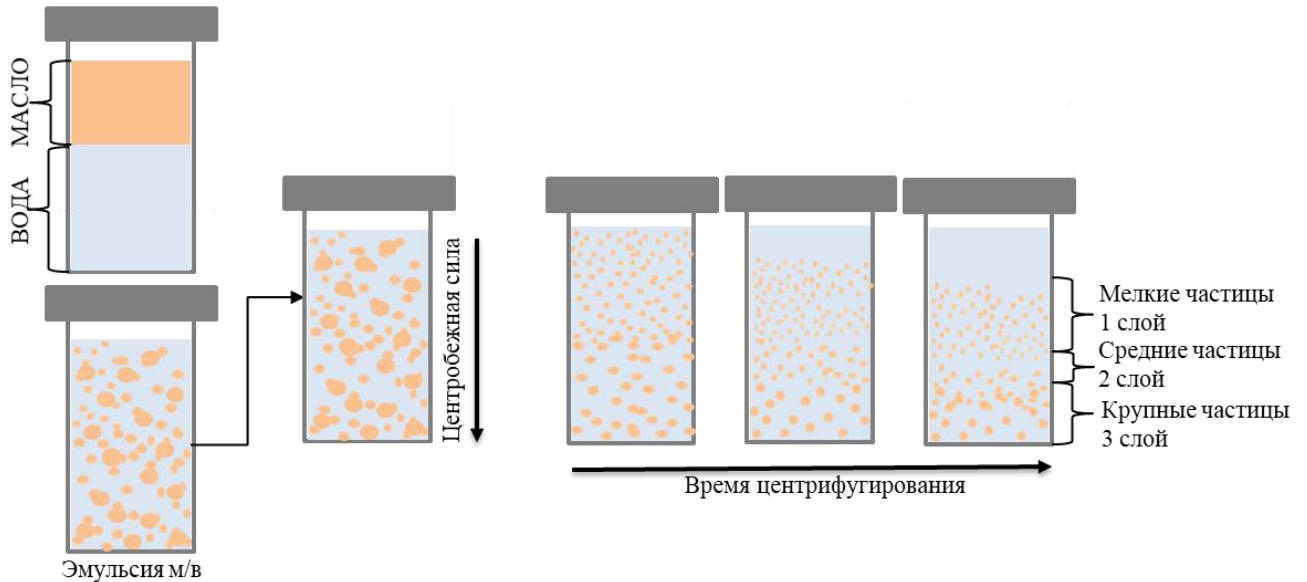


Рисунок 3.9 – Схематичное представление поведения дифференциального центрифугирования эмульсионной системы в водной среде [115]

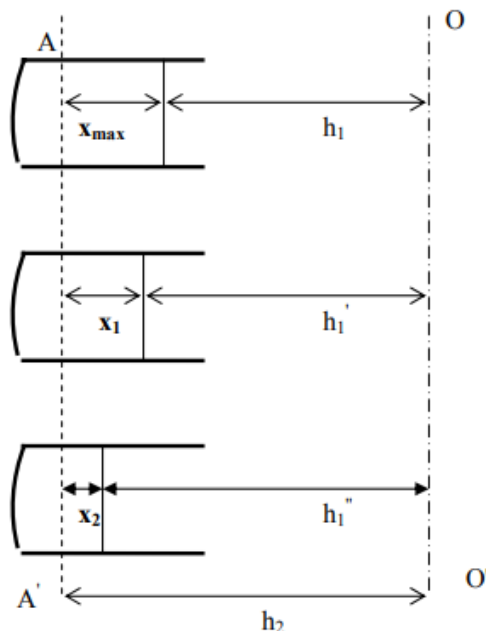


Рисунок 3.10 – К расчету кривых распределения частиц в центробежном поле [117]:

ОО' – ось центрифуги, AA' – плоскость наблюдения, h – высота столба высокодисперсной системы в кювете для центрифугирования

Определение размера капель эмульсии ПМС масла основывается на изменении оптической плотности системы. Методом турбидиметрии устанавливают ослабление светового потока, проходящего через дисперсию, вследствие светорассеяния. Если считать рассеянный свет условно поглощенным, интенсивность прошедшего света можно рассчитать по закону, аналогичному закону Бугера–Ламберта–Бера (3.9) [117]:

$$I = I_0 e^{-\tau l} \quad (3.9)$$

где I – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; τ – мутность ($\tau = 2,3 \frac{D}{l}$, D – оптическая плотность); l – толщина кюветы.

С повышением длины волны оптическая плотность снижается в соответствии с уравнением Геллера (3.10) [118]:

$$D = K \lambda^{-\alpha} \text{ и } \tau = K' \lambda^{-\alpha} \quad (3.10)$$

где D – оптическая плотность; τ – мутность (величина, характеризующая способность системы рассеивать свет); λ – длина волны падающего света; α – коэффициент, величина которого меняется от 1 до 4 в соответствии с диаметром частиц; K и K' – константы, не зависящие от длины волны.

Если экспериментальные точки при построении зависимости $\lg D = -f(\lg \lambda)$ укладываются на прямую, то по углу наклона находят α . Для определения размера капель эмульсии ПМС масла воспользовались калибровочной кривой Геллера $\chi(r)$.

Приготовленная на основе трех марок ПМС масла эмульсия помещалась в равных долях в четыре лабораторных стакана центрифуги, в последующем центрифугировались при заданной скорости 3000 об/мин в течение 25 минут. Далее из стакана отбирали пробы с разных глубин (слои 1, 2 и 3) и разбавляли в пропорциях 1:20, после чего для разбавленной послойно эмульсии определяли оптическую плотность в диапазоне длин волн 450–925 нм. На основании полученных данных оптической плотности эмульсий трех марок ПМС масла от длины волны строили график, изображенный на рисунке 3.11. Для каждой марки ПМС масла определен коэффициент α (или χ), на основании которого по кривой Геллера (рисунок 3.12) находили средний размер капель в исследуемой эмульсии (таблица 3.4).

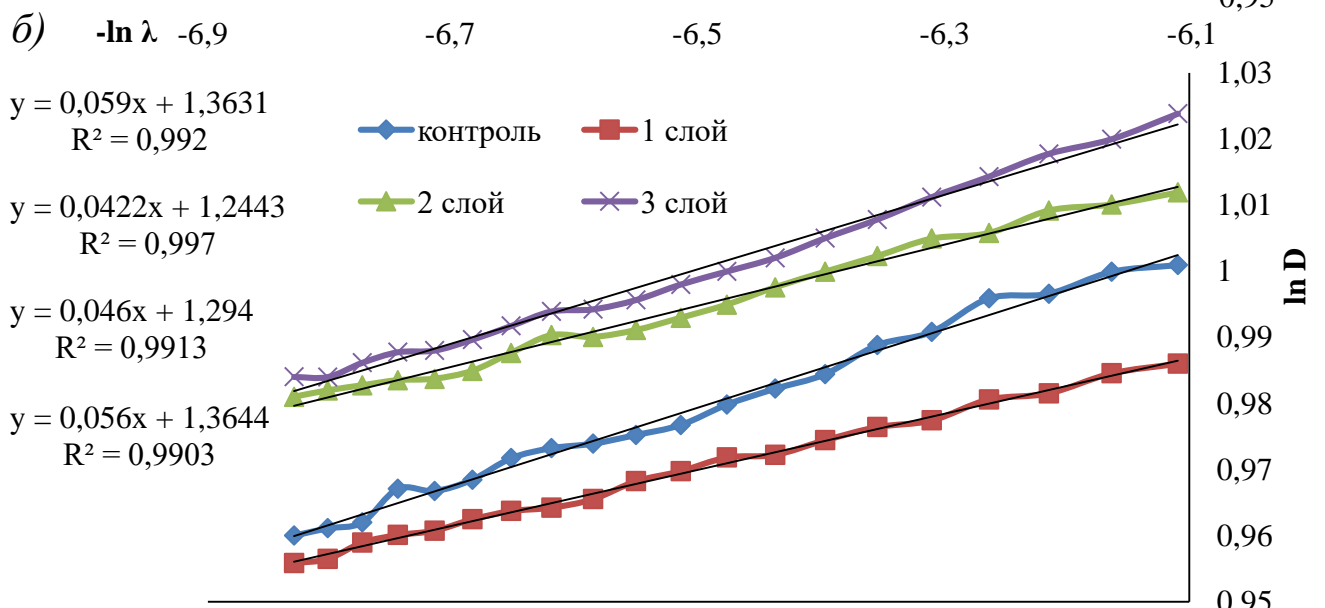
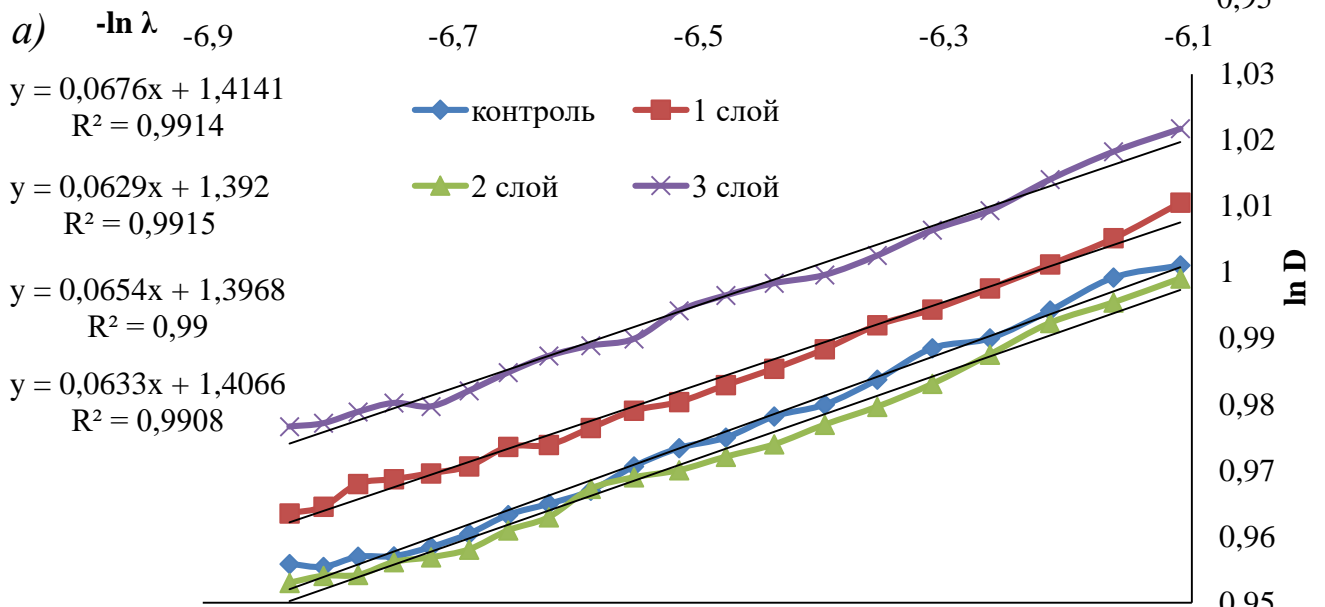
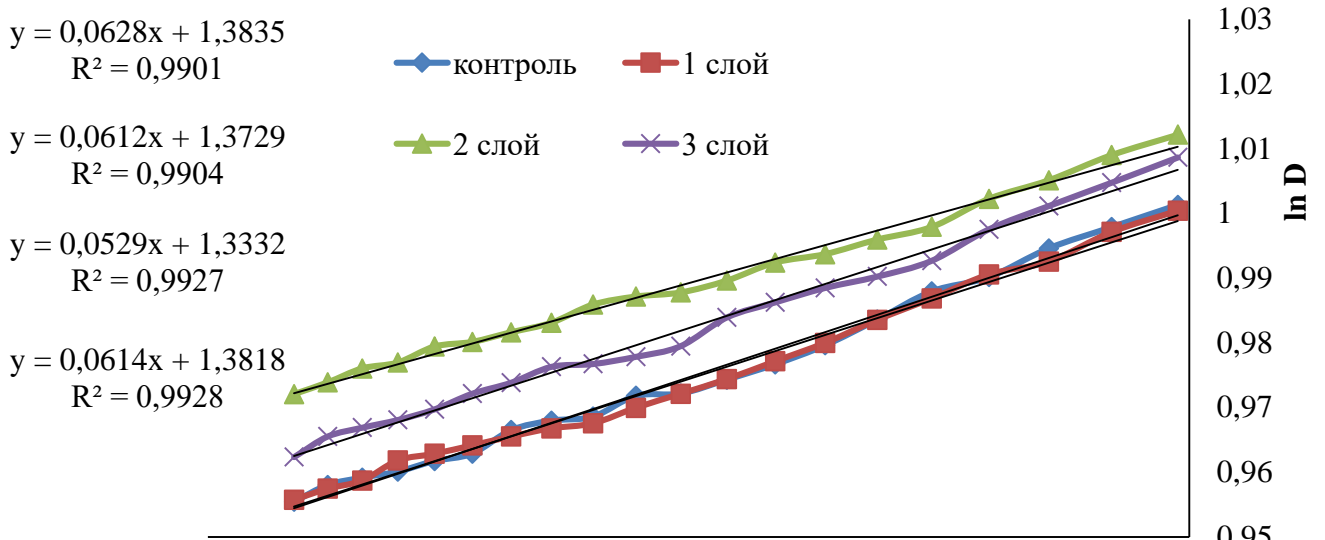


Рисунок 3.11 – Результаты определения агрегативно-седиментационной устойчивости эмульсии марок: *а* – ПМС-100, *б* – ПМС-200, *в* – ПМС-300

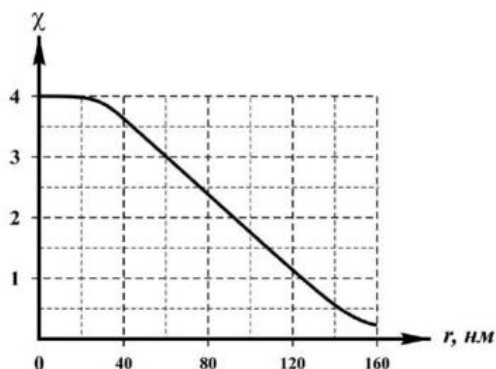


Рисунок 3.12 – Кривая Геллера [119]

Таблица 3.4 – Средний размер капель, содержащихся в эмульсиях различных марок ПМС масла

Наименование исследуемого образца	Глубина (слой)	Коэффициент χ	Размер капель эмульсии*, нм
ПМС марки 100	Контроль	0,0628	Более 160
	1	0,0612	
	2	0,0529	
	3	0,0614	
ПМС марки 200	Контроль	0,0676	
	1	0,0629	
	2	0,0654	
	3	0,0633	
ПМС марки 300	Контроль	0,059	
	1	0,0422	
	2	0,046	
	3	0,056	

* по результатам оценки согласно кривой Геллера

Ввиду ограниченности показателей кривой Геллера (рисунок 3.12), отражающей результаты размера частиц до 160 нм, анализ размерности получаемых капель в составе эмульсии проводился по коэффициенту χ (параметру

рассеяния), определенному по кривым, представленным на рисунке 3.11. Значения коэффициента χ являются безразмерными и рассчитаны по результатам спектрофотометрического анализа центрифугированных проб. Согласно кривой Геллера, увеличение χ коррелирует с увеличением размера частиц дисперсной фазы. Так, исходя из практики коллоидной химии, где коэффициент рассеяния связан с размером частиц, можно сделать вывод, что более высокие значения коэффициента (в определенном диапазоне) соответствуют более крупным каплям. Общей тенденцией для всех трех марок масел является снижение коэффициента χ в слоях 1–3 по сравнению с контролем, что говорит о процессе расслоения эмульсии, при котором крупные капли мигрируют, а в анализируемых слоях остаются более мелкие фракции. Рассмотрим динамику по каждой марке отдельно:

– Для *ПМС-100* контрольный образец имеет коэффициент 0,0628, что коррелирует с самыми крупными каплями размером более 160 нм. В слое 1 наблюдается незначительное снижение до 0,0612, что указывает на капли чуть мельче контрольных. В слое 2 происходит резкое падение коэффициента до 0,0529, что является минимальным значением для этой пробы и свидетельствует о наличии самых мелких капель. В слое 3 коэффициент снова вырастает до 0,0614, приближаясь к значениям контроля и слоя 1, что может указывать на начало коалесценции. Таким образом, эмульсия ПМС-100 нестабильна, и самые мелкие капли сконцентрированы именно в слое 2;

– Для *ПМС-200* контроль показывает самый высокий коэффициент среди всех марок – 0,0676, что означает самые крупные исходные капли. Значения в слоях 1, 2 и 3 составляют 0,0629, 0,0654 и 0,0633 соответственно. Разброс между этими значениями минимален, и все они очень близки к контрольному показателю. Это говорит о том, что эмульсия ПМС-200 наиболее стабильна и монодисперсна, так как капли равномерно распределены по объему и близки по размеру к исходным.

– Для *ПМС-300* контрольный коэффициент составляет 0,059, что ниже, чем у ПМС-200, следовательно, исходные капли этой марки мельче. В слое 1 фиксируется резкое сильное падение до 0,0422 – это самые мелкие капли, зафиксированные в эксперименте. В слое 2 коэффициент немного возрастает до

0,046, а в слое 3 достигает 0,056, что ближе всего к контролю, но все еще меньше него. Это указывает на сильную седиментацию, при которой крупные капли остаются в контроле, а в слоях присутствуют значительно более мелкие фракции, причем самая мелкая фракция находится в слое 1.

Анализ послойного распределения частиц дисперсной фазы эмульсии по коэффициенту χ позволяет сделать вывод, что устойчивость эмульсий к расслоению определяется не столько абсолютным размером капель, сколько способностью системы сохранять однородность распределения частиц по объему под действием центробежных сил. Наиболее стабильной является эмульсия на основе ПМС-200, демонстрирующая минимальное изменение χ по слоям. Эмульсия ПМС-100 проявляет умеренную нестабильность со средоточением мелких капель в среднем слое. Эмульсия ПМС-300 характеризуется наименьшей устойчивостью, о чем свидетельствует максимальный градиент χ от верхнего слоя (слой 1) к нижнему (слой 3).

Совокупность полученных экспериментальных данных, включающих результаты реологических исследований, анализа распределения частиц методом лазерного динамического светорассеивания, измерения электрокинетического потенциала и оценки агрегативно-седиментационной устойчивости методом центрифугирования, свидетельствует о том, что все три исследованные марки полиметилсилоксанового масла (ПМС-100, ПМС-200 и ПМС-300) могут быть эффективно применены для получения стабильных водных эмульсий, предназначенных для использования в качестве закалочных сред. Несмотря на различия в исходной кинематической вязкости масел, разработанный метод высокоскоростного эмульгирования с применением поливинилового спирта в качестве стабилизатора обеспечивает формирование высокодисперсных систем с размером капель преимущественно менее 1 мкм и выраженным максимумом распределения на фракции 578 нм во всех случаях. Анализ реологического поведения показал, что эмульгирующая способность ПВС остается постоянной и не зависит от молекулярной массы ПМС, а изменения вязкости в рабочем температурном диапазоне закалочных сред (от +10 до +40 °С) незначительны, что

облегчает практическое применение эмульсий в производственных условиях. Анализ его значения показал, что все исследованные составы эмульсий ПМС масла, стабилизированных ПВС, характеризуются низкими значениями, которые находятся в диапазоне от +8,20 до -4,84 мВ. Согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) такие значения ζ -потенциала прямо указывают на то, что стабилизация разработанных эмульсий имеет преимущественно стерический характер, обусловленный формированием структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Наиболее стабильной по комплексу показателей признана эмульсия на основе ПМС-200, характеризующаяся минимальной вариацией размера капель по слоям и равномерным распределением частиц, однако эмульсии на основе ПМС-100 и ПМС-300 также демонстрируют приемлемые характеристики, достаточные для их использования в качестве закалочных сред. Таким образом, представленная совокупность данных имеет фундаментальное значение для коллоидной химии, углубляя понимание процессов структурообразования и стабилизации в эмульсионных системах на основе полиметилсилоксановых масел, и одновременно служит основой для практической реализации технологии получения высококачественных водополимерных закалочных сред с контролируемыми свойствами.

3.4 Способ получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла методом инверсии фаз

Разработка способа получения водной эмульсии ПМС масла базируется на совокупности подходов, предложенных ранее при получении кремнийорганических гидрофобизирующих эмульсий [109] и алкидных пылеподавляющих эмульсий [120]. По результатам создания алкидных эмульсий, опубликованных в работе автора диссертации в журнале *Chemical Bulletin*, Т. 5, №. 3 [102], было установлено, что ключевыми факторами, определяющими дисперсность, вязкость и седиментационную устойчивость эмульсии, являются последовательность введения компонентов, концентрация эмульгатора

относительно дисперсной фазы, а также режим эмульгирования (температуры, скорости, времени). Было [102] показано, что предварительное смешение эмульгатора с алкидной смолой с последующим медленным добавлением воды обеспечивает более высокую стабильность по сравнению с прямым эмульгированием. Данный принцип получения, а именно – инверсия фаз, и был принят за основу при получении эмульсии «ПМС масла – ПВС» в настоящем исследовании, позволяющий получать стабильные высокодисперсные эмульсии, применимые для использования в качестве закалочных сред при термической обработке стали.

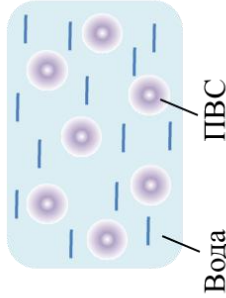
Так, на основании вышеизложенного экспериментально-исследовательского анализа, представленного в п. 3.2. и 3.3., был предложен способ получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла, применяемой в качестве закалочной среды для термообработки стальных изделий и деталей. Способ получения водополимерной эмульсии заключается в последовательно выполняемых рецептурно-технологических этапах, описываемых феноменологической моделью, показанной на рисунке 3.13. Получение водной эмульсии полиметилсилоксана было осуществлено в два этапа:

I этап – получение водного раствора ПВС (растворение порошкообразного ПВС в дистиллированной водой) – дисперсионной среды эмульсии. Постепенное добавление порошкообразного ПВС в дистиллированную воду, с дальнейшим перемешиванием до полного растворения и получения однородного 12 %-го водного раствора поливинилового спирта. Параметры получения раствора: скорость перемешивания 1000–1200 об/мин, время перемешивания 10 минут, температура – 55–60 °С;

II этап – получение эмульсии ПМС масла – высокоскоростное эмульгирование (руководствуясь оптимизированным режимом методик [121] и [122]) – получение эмульсии. Эмульгирование осуществлялось методом инверсии фаз. Приготовленный и остывший 12 %-ый водный раствор ПВС (300–350 мл) при помощи диффузора подавался в масло (150 мл), постепенное при постоянной скорости эмульгирования перемешивание компонентов образует переходную структуру эмульсии.

I ЭТАП – ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ПВС

Растворение ПВС в воде



ϑ_1 – скорость смешивания, об/мин,
 t_1 – температура смешивания, °С,
 τ_1 – время смешивания, мин

Параметры

$\vartheta_1 - 1000 - 1200$ об/мин;
 $t_1 - 55 - 60$ °С;
 $\tau_1 - 10$ мин

12 %-ый р-р ПВС



II ЭТАП – ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ ПМС МАСЛА

Введение растворенного ПВС в ПМС масло

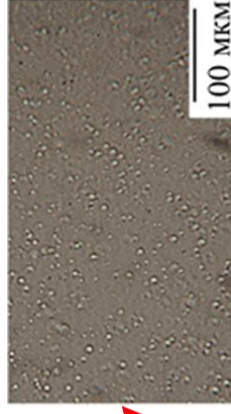
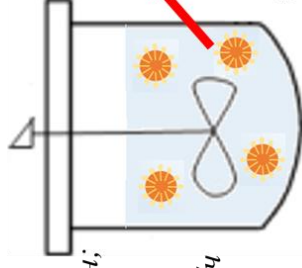
Процесс инвертирования эмульсии из обратной в прямую



Параметры

$\vartheta_2 - 10000$ об/мин;
 $t_1 - 30$ °С;
 $\tau_2 - 60$ мин
 $\vartheta_3 - 50 - 100$ мл/ч

Получение водной эмульсии ПМС масла методом инверсии фаз



ϑ_2 – скорость эмульгирования, об/мин,
 t_2 – температура эмульгирования, °С,
 τ_2 – время эмульгирования, мин,
 ϑ_3 – скорость введения ПВС, мл/ч

Рисунок 3.13 – Получение водной полиметилсилоксановой эмульсии для закалки стали:

ϑ_1 – скорость смешивания, об/мин, t_1 – температура смешивания, °С, τ_1 – время смешивания, мин;

ϑ_2 – скорость эмульгирования, об/мин, t_2 – температура эмульгирования, °С, τ_2 – время эмульгирования, мин,

ϑ_3 – скорость введения ПВС, мл/ч

Феноменологическая модель наглядно показывает поведение частиц компонентов эмульсии при высокоскоростном эмульгировании. Постепенное увеличение содержания ПВС, медленно вводимого к полиметилсилоксановому маслу на протяжении всего эмульгирования, обеспечивает расщепление капли дисперсионной среды эмульсии, что и приводит к началу инвертирования эмульсии. Микроструктура эмульсии приведена на рисунке 3.13 [123]. В результате эмульгирования эмульсия представляет собой каплю: в ядре – ПМС масло, а оболочка – поливиниловый спирт, в непосредственной близости к капле эмульсии со стороны дисперсионной среды. Параметры получения эмульсии ПМС: скорость эмульгирования – 10000 об/мин, температура эмульгирования – 30 °С, время эмульгирования – 1 час, скорость введения ПВС – 50–100 мл/ч. Данная технология позволяет получать агрегивно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью 0,05–0,1 Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий 15–40 %.

Таким образом, на основании проведенного и описанного выше исследования, установлен способ получения водной эмульсии полиметилсилоксанового масла для закалки стальных деталей и изделий, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: получение водного раствора поливинилового спирта, параметры смешивания: скорость перемешивания (ϑ_1) – 1000–1200 об/мин, время перемешивания (τ_1) 10 минут, температура (t_1) – 55–60 °С; смешивание полиметилсилоксанового масла с водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование), параметры эмульгирования: скорость эмульгирования (ϑ_2) – 10000 об/мин, температура эмульгирования (t_2) – 30 °С, время эмульгирования (τ_2) – 1 час, скорость введения ПВС (ϑ_3) – 50–100 мл/ч. Закалочная водная эмульсия полиметилсилоксанового масла, выполняющая роль закалочной среды для термообработки деталей из стали, полученная таким способом, включает: дисперсную фазу – ПМС-200 – 45,9 % и дисперсионную среду – 12 %-ый водный раствор ПВС – 54,1 %. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима инициирует межфазные взаимодействия,

обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель ~ 570 нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

3.5 Выводы

1. На основании проведенного анализа литературных данных, а также с учетом опыта получения коллоидно-устойчивых полимерных эмульсий, применения полимерных закалочных сред и перспективности перехода от традиционных масел и воды к водополимерным эмульсиям, был разработан дизайн сегментированного эксперимента. Декомпозиция диссертационной работы, представленная двумя логически продолжающими друг друга этапами, позволила провести комплексное изучение коллоидно- и физико-химических свойств полиметилсилоксанового масла как дисперсной фазы и итоговой эффективности полученной эмульсии на закалываемость улучшаемой стали. В результате исследования установлены закономерности влияния состава эмульсии ПМС масла различной кинематической вязкости на ее реологические характеристики, размер частиц, агрегативно-седиментационную устойчивость и другие параметры, что позволило создать высококачественную и управляемую закалочную среду. Апробация разработанной водной эмульсии на основе ПМС масла и ПВС на конструкционной легированной стали марки 40Х подтвердила ее эффективность.

2. На основании проведенных сравнительных исследований по определению реологических характеристик водных эмульсий, приготовленных методом высокоскоростного эмульгирования, на основе полиметилсилоксановых масел различной вязкости в присутствии водорастворимого полимерного поверхностно-активного вещества – поливинилового спирта, прямая корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксанового масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$, при этом постоянство коэффициента Хаггинса доказывает неизменность гидродинамических условий на

границе раздела фаз. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от +10 до +40 °С конформация макромолекул ПВС остается неизменной, что обеспечивает реологическую стабильность полимерной оболочки дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды. систем, применяемых в различных отраслях промышленности.

3. Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (менее 10 мВ по модулю). Установлено, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость системы, при этом композиция обладает оптимальными пространственно-стерическими характеристиками, что выражается в минимальной вариации размера капель в объеме.

4. Коллоидно-химически обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий полиметилсилоксановых масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима (подготовка водного раствора ПВС при $\vartheta_1 = 1000$ – 1200 об/мин, $\tau_1 = 10$ мин, $t_1 = 55$ – 60 °С с последующим эмульгированием ПМС при $\vartheta_2 = 10000$ об/мин, $\tau_2 = 1$ ч, $t_2 = 30$ °С и скорости введения эмульгатора $\vartheta_3 = 50$ – 100 мл/ч) инициирует межфазные взаимодействия, обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель ~ 570 нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

4 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА НА ЗАКАЛИВАЕМОСТЬ СТАЛИ

Полиметилсилоксановые масла (ПМС) доказали свою незаменимость в современной металлургической промышленности, демонстрируя уникальные эксплуатационные характеристики в различных технологических процессах. Их применение в качестве высокотемпературных смазок, разделительных составов, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей и закалочных сред значительно повышает эффективность производства и качество металлопродукции. Особую ценность представляют термостабильность ПМС, сохраняющих свои свойства при экстремальных температурах, и химическая инертность, исключая взаимодействие с металлами и шлаками. Внедрение водных эмульсий на основе ПМС в процессы термической обработки позволило решить ключевую проблему коробления и трещинообразования при закалке, обеспечивая контролируемую скорость охлаждения. Перспективы дальнейшего применения ПМС в металлургии связаны с разработкой композитных материалов, что позволит расширить температурные диапазоны эксплуатации и улучшить антифрикционные характеристики.

4.1 Определение зависимости вязкости эмульсии полиметилсилоксанового масла от температуры, как индикатор эффективности закаливаемости

Одним из распространенных способов преобразования и улучшения как физико-механических, физико-химических свойств, так и структурных особенностей металлов и сплавов является тепловое воздействие – термическая обработка, составляющая любого технологического процесса получения металлических конструкций и деталей. При этом для ряда технологических процессов, таких как закалка металлов, требуется среда охлаждения [124–129]. Как было написано более подробно в главе 1.2 диссертации, в качестве самой дешевой

теплообменной среды традиционно используют воду, однако, она обладает высокой охлаждающей способностью в широком диапазоне, что может вызвать повышенные внутренние напряжения и трещинообразование. Охлаждающие масла и растворители – имеют значительные экологические, технологические и пожарно-технические ограничения.

Кремнийорганические масла, как описано в главе 1.4 диссертации, отличаются высокой температурой вспышки, инертностью к окружающей среде, незначительной летучестью. С другой стороны, имеют затрудняющую теплообмен высокую вязкость, несмешиваемость и очень высокую стоимость, что затрудняет их использование в качестве закалочных сред. Однако, можно добиться сравнимого технического эффекта при значительном сокращении количества масла при использовании его в виде водной эмульсии.

В поисках оптимального решения, сочетающего эффективность и технологичность в процессе термической обработки металлических деталей, а также совмещения свойств столь разных сред, перспективным является попытка использования в качестве закалочной среды эмульсий. Ключевым параметром, позволяющим прогнозировать теплоотвод и, следовательно, закаливающую способность разработанной в диссертационной работе среды, являлось определение зависимости вязкости эмульсии полиметилсилоксанового масла от температуры как индикатора ее эффективности на примере закалки хромистой стали. Таким образом, целью данного этапа работы является изучение возможности и эффективности применения разработанной водной эмульсии ПМС масла в качестве охлаждающей среды при закалке хромистой стали. Результаты исследования, представленные в главах 4.1, 4.2, 4.3, приведены в научной статье автора диссертации, опубликованной в журнале «CIS Iron and Steel Review» [74]. Характеристики и названия, применяемых материалов и оборудования, приведены в главе 2 диссертации.

Оценку возможности и эффективности применения эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве закалочной среды при закалке стали проводили на примере хромистой конструкционной легированной стали марки

40Х, которая применяется в промышленном машиностроении для изготовления соединительных элементов и деталей машин и агрегатов, подвергающихся механической обработке. Характеристики выбранной стали и ее химический состав представлен в главе 2.1.2.

Для оценки физико-химической динамики поведения полученной водной эмульсии ПМС масла в процессе закалки металла определена зависимость эффективной вязкости от температуры (рисунок 4.1). При этом проводилось сравнение характеристик разработанной эмульсии различной концентрации (25 и 33 %) с индустриальным маслом И-20А, водой и закалочной средой на основе полиакрилата железа марки ПК-М.

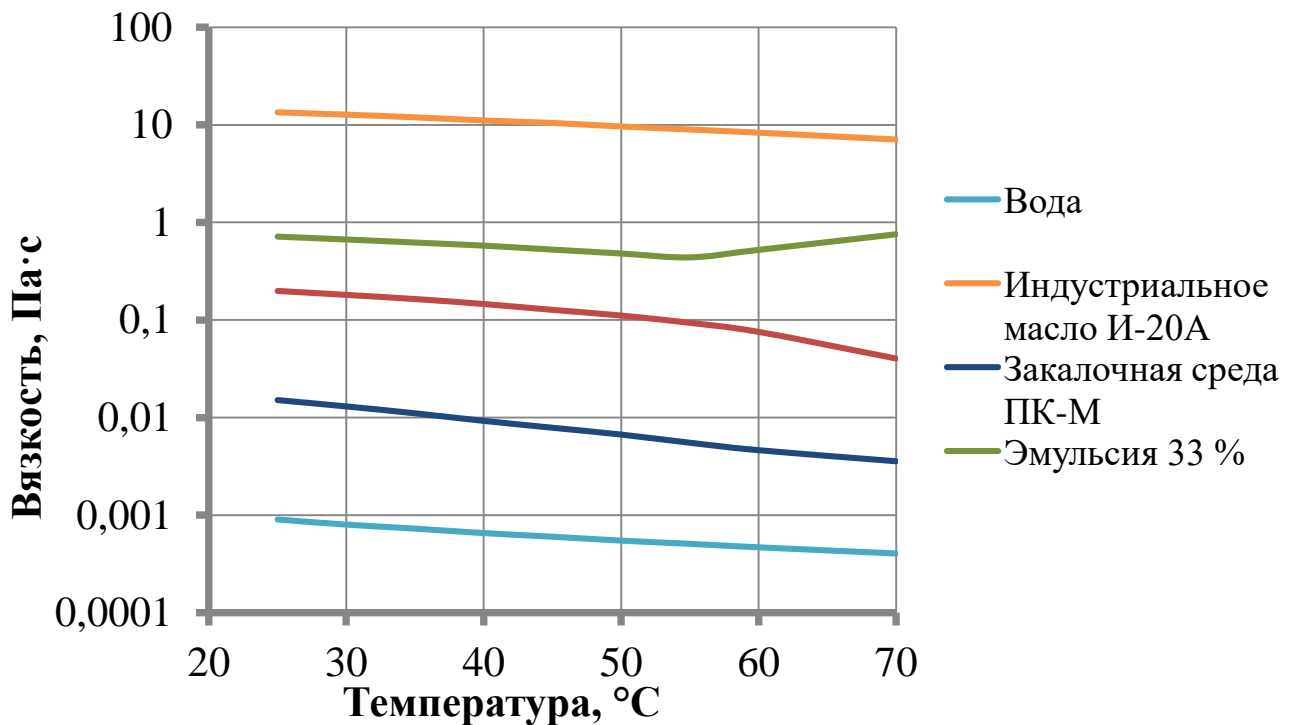


Рисунок 4.1 – Определение зависимости вязкости эмульсии ПМС масла от температуры, как индикатор эффективности закаливаемости

Наблюдается типичная зависимость снижения эффективной вязкости от температуры для всех жидкостей, но с разной степенью интенсивности. В случае эмульсии с 25 % содержанием полисилоксана, наблюдается спад вязкости аналогичный спаду в закалочном растворе. Повышение концентрации полисилоксана в эмульсии до 33 % приводит к нелинейному загущению при

повышении температуры. Это может свидетельствовать о сильной структурной гетерогенности данных растворов, проявляющейся ввиду перестроения конформации ПВС и изменения размерности эмульсии при повышении температуры.

Таким образом, исследование показало, что водная эмульсия ПМС масла является перспективной охлаждающей средой для закалки хромистой конструкционной легированной стали марки 40Х, позволяя сочетать эффективность теплоотвода с технологичностью и снижением экологических рисков по сравнению с традиционными средами. Ключевым параметром, определяющим закаливающую способность, является зависимость эффективной вязкости эмульсии от температуры. Эмульсия с концентрацией 25 % демонстрирует спад вязкости, аналогичный промышленной закалочной среде ПК-М. При повышении концентрации до 33 % наблюдается нелинейное загущение при нагреве, что свидетельствует о структурной перестройке системы и требует дальнейшего изучения для оптимизации состава. Таким образом, применение разработанной эмульсии, особенно с концентрацией 25 %, представляет собой эффективную альтернативу, обеспечивающую сравнимый технический эффект при значительном сокращении расхода дорогостоящего кремнийорганического масла.

4.2 Характеристики эмульсии ПМС как закалочной среды

Как было установлено в предыдущем исследовании, водная эмульсия полиметилсилоксанового масла продемонстрировала значительный потенциал в качестве альтернативных закалочных сред для хромистой стали 40Х. Ключевым выводом стало то, что эмульсия с концентрацией 25 % обеспечивает спад вязкости, аналогичный промышленной среде ПК-М, что позволяет достичь сравнимого технического эффекта при существенном сокращении расхода дорогостоящего кремнийорганического компонента. Однако для практического внедрения и оптимизации технологии необходимо оценить не только реологические свойства, но и непосредственную охлаждающую способность разработанного состава в

условиях, максимально приближенных к реальному процессу закалки. Это позволит определить, как изменение концентрации полисилоксана в эмульсии влияет на динамику теплоотвода и конечные механические свойства стали. В данной связи актуальным представляется экспериментальное исследование кинетики охлаждения и эффективности эмульсии на закаливаемость с различным содержанием активного компонента по стандартизированным методикам и в условиях, имитирующих промышленную термическую обработку.

Таким образом, разработанная эмульсия была разбавлена до концентрации 13,5 % и 7,5 %. Эмульсия, разбавленная до указанных концентраций, была испытана в соответствии с ISO 9950 «Промышленные закалочные масла – Определение характеристик охлаждения – Дефектоскопия при помощи зонда из никелевого сплава, материал зонда – сталь 12X18Н10Т. Образец-цилиндр из стали марки 40Х ($d=20$ мм, $l=14$ мм), с расположенной по геометрическому центру термопарой, был нагрет до температуры 820 °С и погружен в одну из исследуемых сред (фотография процесса в условиях опытно-промышленного испытания представлена на рисунке 4.2).



Рисунок 4.2 – Процесс определения скорости охлаждения
в опытно-промышленных условиях:

1 – вторичный термообразователь; 2 – зонд

Обе концентрации эмульсии показывают более низкую скорость теплоотвода

по сравнению как со стандартно используемым для закалки маслом И-20А, так и закалочной средой на основе полиакрилата железа (рисунок 4.3).

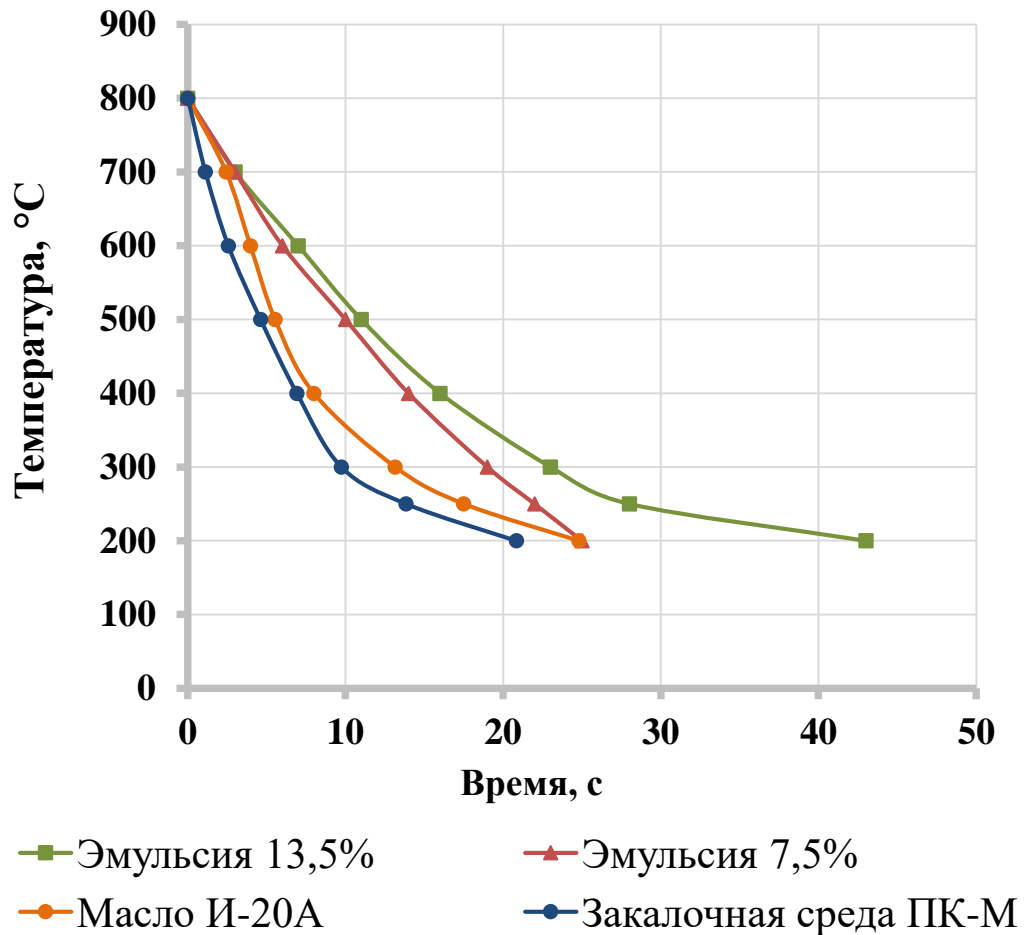


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры от времени охлаждения термодатчика в различных средах

Для проверки охлаждающей способности эмульсии в реальных условиях процесса закалки каждый из пробных цилиндрических образцов из стали марки 40Х был нагрет до 860 °С и выдержан при данной температуре в течение 60 минут. Затем он был погружен в исследуемую жидкость: разработанную эмульсию, воду и закалочную среду на основе полиакрилата железа. Жидкость бралась в количестве в 7 раз превышающей массу охлаждаемого образца. По этой причине и ввиду низких значений температур воспламенения (200 °С – для масла И-20А и 75 °С – для эмульсии) теплоотводящая способность чистых масел не оценивалась.

Образец окунался в перемешиваемую жидкость вертикально вниз (фотография процесса представлена на рисунке 4.4). После охлаждения до комнатных температур образец распиливался по длине на две равные половинки, после чего проводилась оценка твердости металла по методу Роквелла на расстоянии от торца в диапазоне 3–27 мм. Ввиду высокой твердости ($HRC > 55$) образца, закаленного в воде, сравнение с ним проводилось по теоретическим данным (по причине деформации и раскалывания образца) [130].

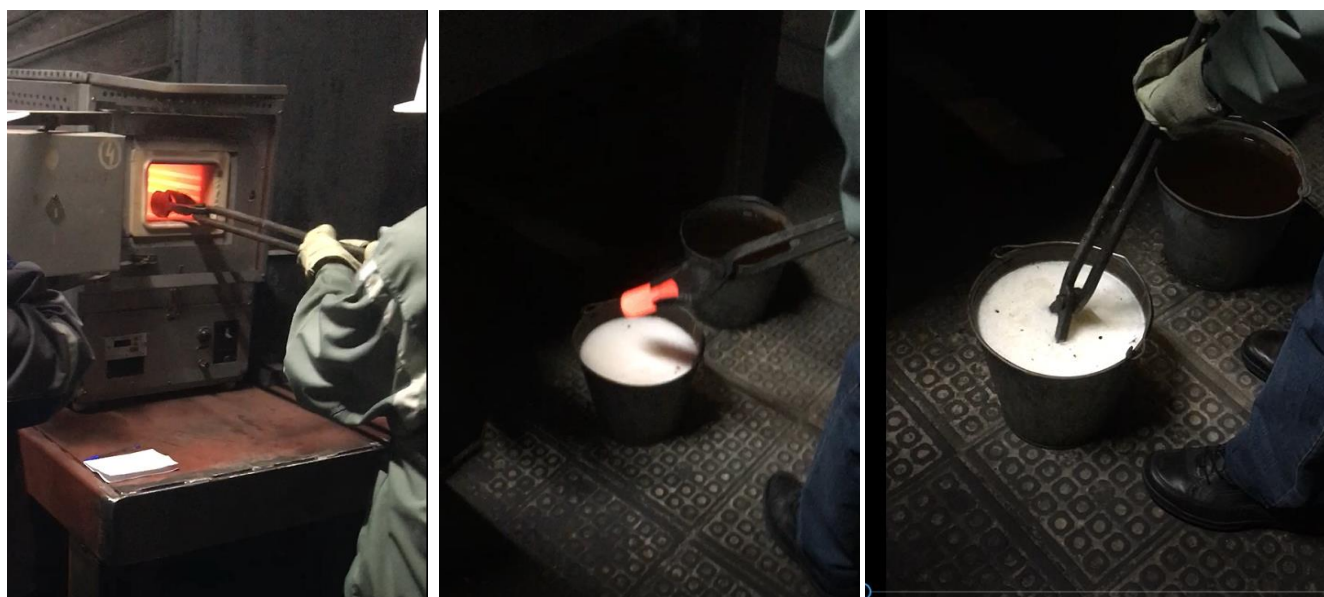


Рисунок 4.4 – Процесс закалки в эмульсии перед определением физико-механических свойств стали марки 40X

Эмульсия и закалочная среда показывают схожее влияние на свойства охлаждаемого металла. По мере удаления от окунаемого торца происходит линейное снижение твердости (рисунок 4.5). В случае с закалочным раствором снижение твердости у поверхности образца и на глубине 20 мм составило с 48 до 43 HRC, а с разработанной эмульсией – с 44 до 36 HRC. При этом охлаждение в воде теоретически показывает снижение с 55 до 27 HRC, что безусловно может создавать внутренние напряжения.

Проведенные исследования охлаждающей способности и влияния на твердость подтвердили, что разработанная водная эмульсия ПМС масла обеспечивает более мягкий и управляемый режим охлаждения стали 40X по

сравнению с традиционными средами. Эксперименты по стандарту ISO 9950 показали, что разбавленные эмульсии (7,5 и 13,5 %) имеют более низкую скорость теплоотвода, чем индустриальное масло И-20А и закалочная среда на основе полиакрилата железа ПК-М.

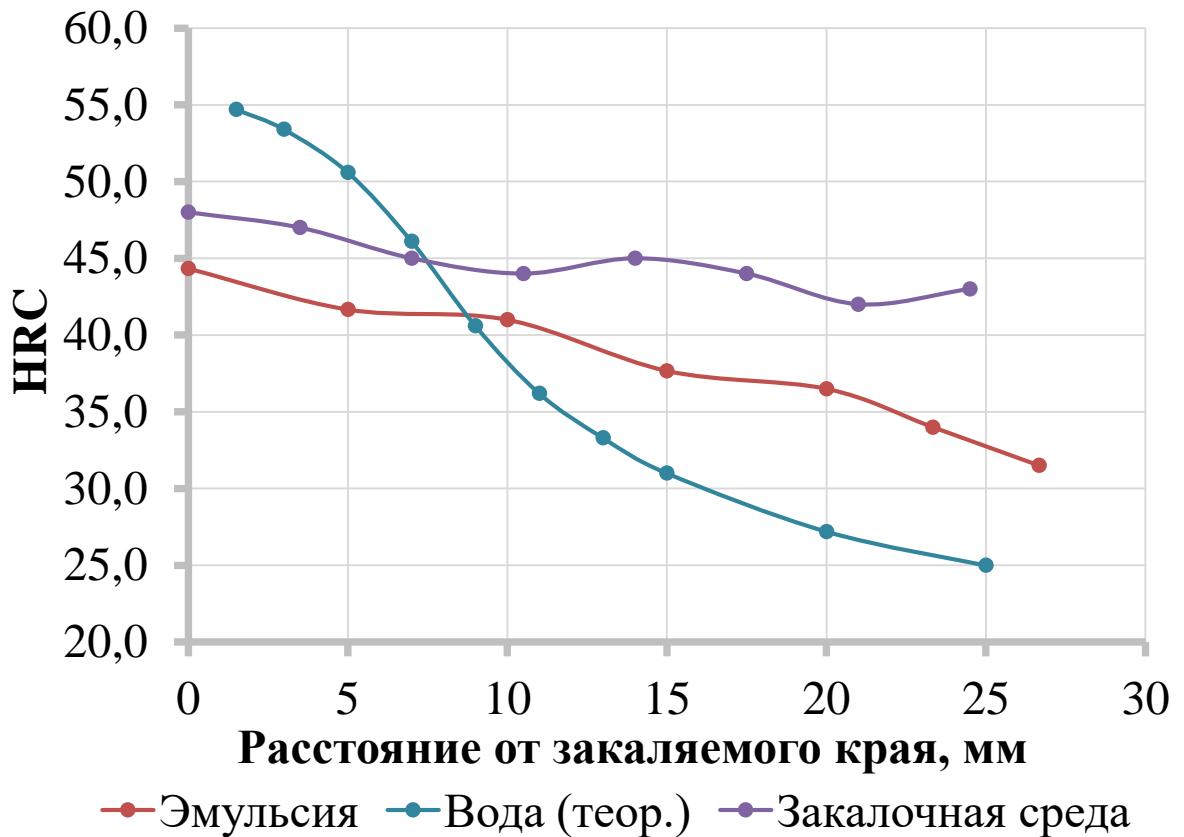


Рисунок 4.5 – Изменение твердости по сечению образца после закалки

Натурные испытания закалки с последующим анализом твердости выявили, что эмульсия формирует более пологий градиент твердости по сечению образца (снижение с 44 до 36 HRC на глубине 20 мм) по сравнению с полиакрилатной средой (с 48 до 43 HRC) и, особенно, с водой (теоретическое падение с 55 до 27 HRC). Это свидетельствует о значительном снижении термических напряжений и риска коробления и трещинообразования. Таким образом, полученные результаты доказывают, что разработанная водная эмульсия не только является технологически пригодной закалочной средой, но и предлагает преимущество в виде более щадящего термического цикла, что особенно важно для обработки ответственных деталей сложной конфигурации.

4.3 Влияние разработанной эмульсии на физико-механические свойства и структурные особенности закаленной стали

Проведенные исследования доказали, что разработанная водная эмульсия ПМС масла обеспечивает уникальный, более мягкий режим охлаждения стали 40X, по сравнению с традиционными средами. Однако для полного понимания механизма воздействия новой закалочной среды и окончательной оценки ее технологических преимуществ недостаточно данных только о теплоотводе и макроскопической твердости. Ключевым аспектом, определяющим эксплуатационные свойства стали, является формирующаяся в процессе охлаждения микроструктура. Ее анализ позволит раскрыть сущность протекающих фазовых превращений, объяснить полученные механические характеристики и дать окончательное заключение об эффективности и области применения разработанной в рамках диссертационной работы эмульсии. В связи с этим следующим этапом работы стал детальный металлографический анализ микроструктуры закаленных образцов и обобщение всех полученных данных в комплексную таблицу нормативных показателей.

Образцы микрошлифов стали, охлажденного в закалочном растворе (фотография процесса, сделанная в опытно промышленном условии, показана выше на рисунке 4.4), показали равномерную структуру, представленную преимущественно мартенситом и с выраженными дефектами в виде структур видманштетт (рисунок 4.6, *а*). Однако, охлаждение металла в эмульсии, несмотря на аналогичную равномерную твердость, показывает отличный от охлаждения в воде механизм формирования микроструктуры. Вблизи поверхности закаливаемого торца (рисунок 4.6, *б*), ввиду более высоких скоростей охлаждения, формируется преимущественно структура игольчатого троостита (>80 %) и мартенсита (<20 %). Но на глубине 20 мм (рисунок 4.6, *в*) охлаждение происходит не столь интенсивно, ввиду чего структура становится преимущественно перлитной, с вкраплениями цементита и формируемой им сетки.

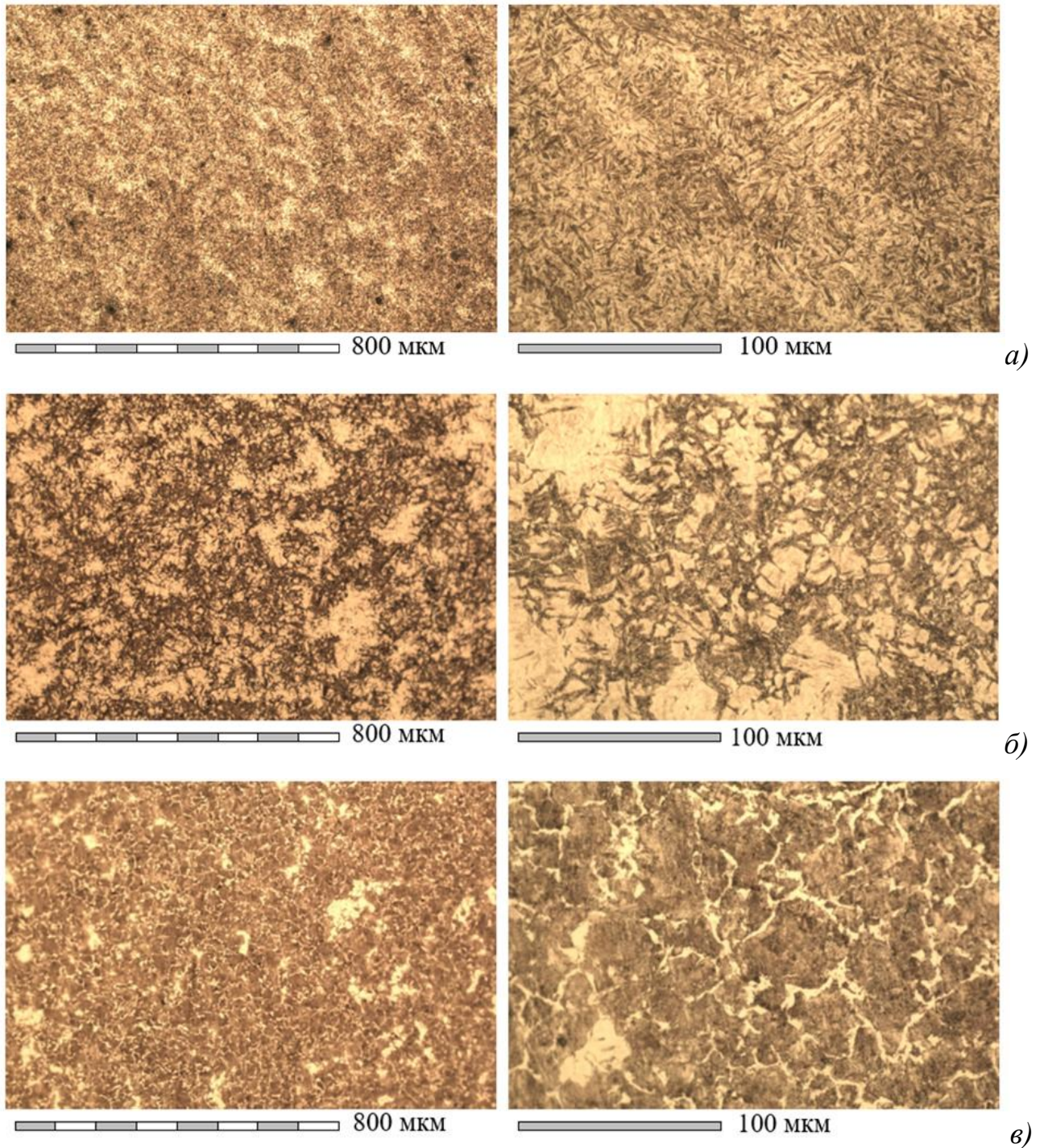


Рисунок 4.6 – Микроструктура образца стали:

а – охлажденного в закалочном растворе ПК-М; *б* – охлажденного в эмульсии 7,5 %; *в* – охлажденного в эмульсии 7,5 % (срез на глубине 20 мм от края поверхности образца металла)

Исходя из приведенных данных можно сказать, что механизм охлаждающей способности разработанной эмульсии отличается от полимерного раствора

закалочной среды. Образование в структуре закаливаемой стали цементита, при сниженной скорости охлаждения может свидетельствовать о сниженном градиенте температур по объему образца. Обобщенный эффект складывается из локального концентрирования и загущения эмульсии у поверхности (создания пленки) и изменения энтальпии при реакциях деструкции кремнийорганической основы ПМС масла и кристаллизации, находящегося в ее составе, кварца при повышенной в процессе закалки металла температуре (600 °С).

Анализ различных научно-исследовательских работ, описанных в ходе выполнения литературного обзора по тематике диссертации (анализ научной литературы и научно-исследовательских статей зарубежных и российских авторов представлен в главе 1.2 диссертации), и оценка экспериментальных результатов, полученных при исследовании стального образца, закаленного в водной эмульсии ПМС масла, выявили перечень нормативных показателей, которые напрямую характеризуют результат закаливания. После чего они были структурированы в таблицу 4.1. Анализируя полученные результаты и численные значения, можно уверенно говорить о перспективности развития и использования полиметилсилоксановой эмульсии в качестве закалочной среды для стальных изделий.

Таблица 4.1 – Характеристики водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды и получаемой после закалки стали

Наименование характеристики	Характеристика закалочной эмульсии ПМС масла (7,5 %)
Скорость охлаждения в среде, °С/с	15–24
Температура водополимерной среды при закаливании (начало), °С	20
Температура водополимерной среды при закаливании (конец), °С	50

Наименование характеристики	Характеристика закалочной эмульсии ПМС масла (7,5 %)	
рН разбавленного (1:9) водного раствора	4,0–6,0	
Наименование характеристики	Характеристика стали после заковки в эмульсии	Характеристика стали после заковки в ПК-М
Образование дефектов	Не обнаружено	Не обнаружено
Прокаливаемость, мм	20	16
Микроструктура образца	Игольчатый троостит и мартенсит	Мартенсит
Твердость, HRC	44	46
Относительное удлинение, %	17	12
Предел текучести, Н/мм ²	585	590
Предел прочности, Н/мм ²	910	920
Относительное сужение, %	62	55

Установлено, что теплообменная способность разбавленной водной эмульсии (разбавление эмульсии в воде до 7,5 %) позволяет увеличить время охлаждения в широком диапазоне температур (от 200 до 800 °С). В результате применения водной эмульсии ПМС при закалке образцов из стали марки 40X образуются преимущественно структуры игольчатого троостита и мартенсита, характерные для значительно более медленного охлаждения. По результатам выполненной работы хромистая сталь, прошедшая термическую обработку в разработанной эмульсии полиметилсилоксанового масла, рекомендована к использованию для создания соединительных элементов и деталей, подвергающихся механической обработке.

На основании всего комплекса проведенных исследований (реологических, теплофизических, механических и металлографических) был сформирован и обобщен сводный перечень ключевых характеристик, достигаемых при закалке стали 40X в полиметилсилоксановой эмульсии. Полученный набор свойств – твердость – 44 HRC, предел прочности – 910 Н/мм², высокая пластичность (относительное удлинение 17 %) при отсутствии дефектов и удовлетворительной прокаливаемости на 20 мм – полностью подтверждает ее технологическую эффективность и конкурентоспособность.

Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность использования разработанной водной эмульсии на основе ПМС масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды для термической обработки ответственных деталей из стали (на примере конструкционной легированной стали марки 40X), таких как соединительные элементы. Полученные результаты создают прочную основу не только для практического внедрения данной технологии, но и для дальнейших исследований с целью разработки эмульсий на основе других марок кремнийорганических жидкостей для расширения номенклатуры обрабатываемых сталей и достижения более высоких классов прочности.

4.4 Феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «эмульсия полиметилсилоксановой смолы – сталь» в процессе закалки

Основываясь на полученных результатах проведенного комплекса исследований, включающих изучения коллоидно-химических характеристик как самой водной эмульсии полиметилсилоксанового масла, так и установление ее эффективного применения в качестве закалочной среды при термической обработки стальных изделий, предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения.

Механизм мягкого режима охлаждения реализуется за счет самоорганизации адсорбционных слоев полимеров, которые автоматически адаптируют

интенсивность теплоотвода к температуре поверхности детали: замедляя охлаждение в опасной зоне термических напряжений (пленочное кипение) и обеспечивая необходимую прокаливаемость в зоне фазовых превращений (пузырьковое кипение). Регулирование интенсивности теплоотвода заключается в трех последовательных стадиях: пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвективный теплообмен (рисунок 4.7).

I Стадия. Образование паровой рубашки. Пленочное кипение (~850–600 °C).

При погружении нагретой стальной детали в водную эмульсию, содержащую полиметилсилоксановое масло и поливиниловый спирт, в начальный момент на поверхности металла формируется сплошной паровой слой. В интервале температур выше 550 °C происходит окисление компонентов ПМС до SiO₂. Образующиеся микрочастицы диоксида кремния выступают в роли активных центров, разбивающих паровую рубашку и способствуют переходу к более эффективному пузырьковому кипению. Благодаря низкой теплопроводности полимерной пленки и изолирующего парового слоя, начальная скорость охлаждения резко снижается, предотвращая возникновение критических термических напряжений и исключая риск образования закалочных трещин в улучшаемых сталях.

II Стадия. Интенсивное пузырьковое кипение (~600–250 °C). Замедленное охлаждение в интервале мартенситного превращения (~400–250 °C и ниже).

При снижении температуры металла до значений, соответствующих началу активного пузырькового кипения, паровая пленка разрушается. В интервале температур 600–400 °C эмульсия обеспечивает скорость охлаждения, достаточную для формирования мартенситной структуры. Ниже 400 °C полиметилсилоксановое масло, сохраняющее термическую стабильность в закрытом объеме, замедляет скорость охлаждения. Это позволяет снять (релаксировать) внутренние напряжения, вызванные резким охлаждением и превращением аустенита в мартенсит. В отличие от замедленного охлаждения, приводящего к образованию троостита или сорбита, предложенный режим обеспечивает завершение мартенситного превращения в управляемом режиме, снижая градиент температур по сечению детали и минимизируя риск деформаций.

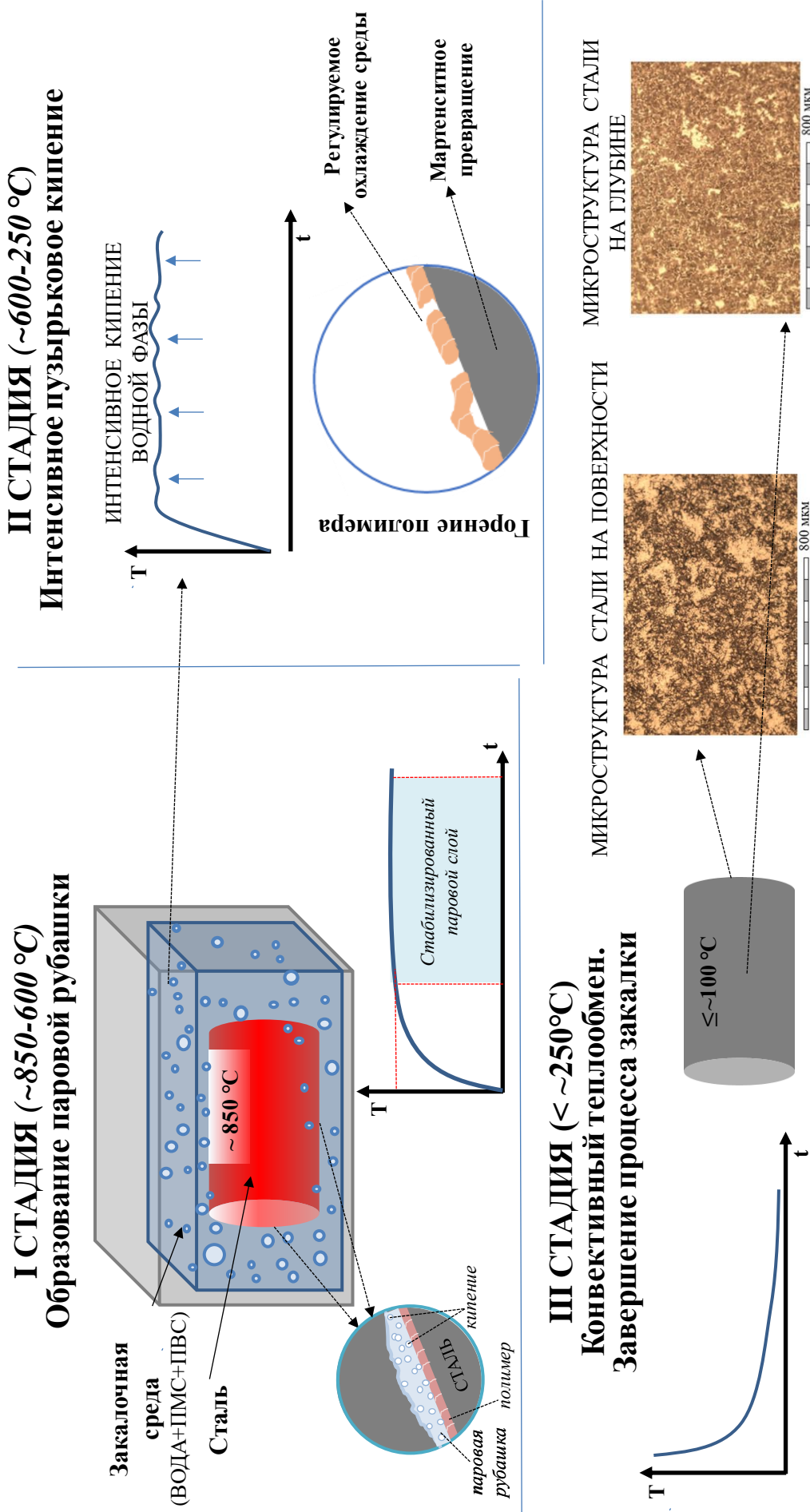


Рисунок 4.7 – Феноменологическая модель процессов, протекающих в системе

«закалочная эмульсия полиметилсилоксановой смолы – сталь»

III Стадия. Конвективный теплообмен. Завершение процесса закалки (< ~250 °C).

При падении температуры поверхности ниже температуры кипения жидкой среды процесс кипения прекращается. Скорость теплоотвода в это время является минимальной. На этом этапе охлаждение осуществляется за счет естественной и вынужденной конвекции. После завершения мартенситного превращения (ниже 400–450 °C) на поверхности стали сохраняются адсорбционные слои компонентов эмульсии (полимеров ПМС и ПВС), которые действуют как тепловой буфер, обеспечивая плавный выход на температуру закалочной ванны без переохлаждения.

Таким образом, предложено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе ПМС масла и ПВС в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующего на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

4.5 Технология и технико-экономическое обоснование эффективности получения закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана

Технология получения закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана

На основании оптимально подобранных рецептурно-технологических параметров получения водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла в рамках диссертационной работы была разработана технологическая схема (рисунок 4.8).

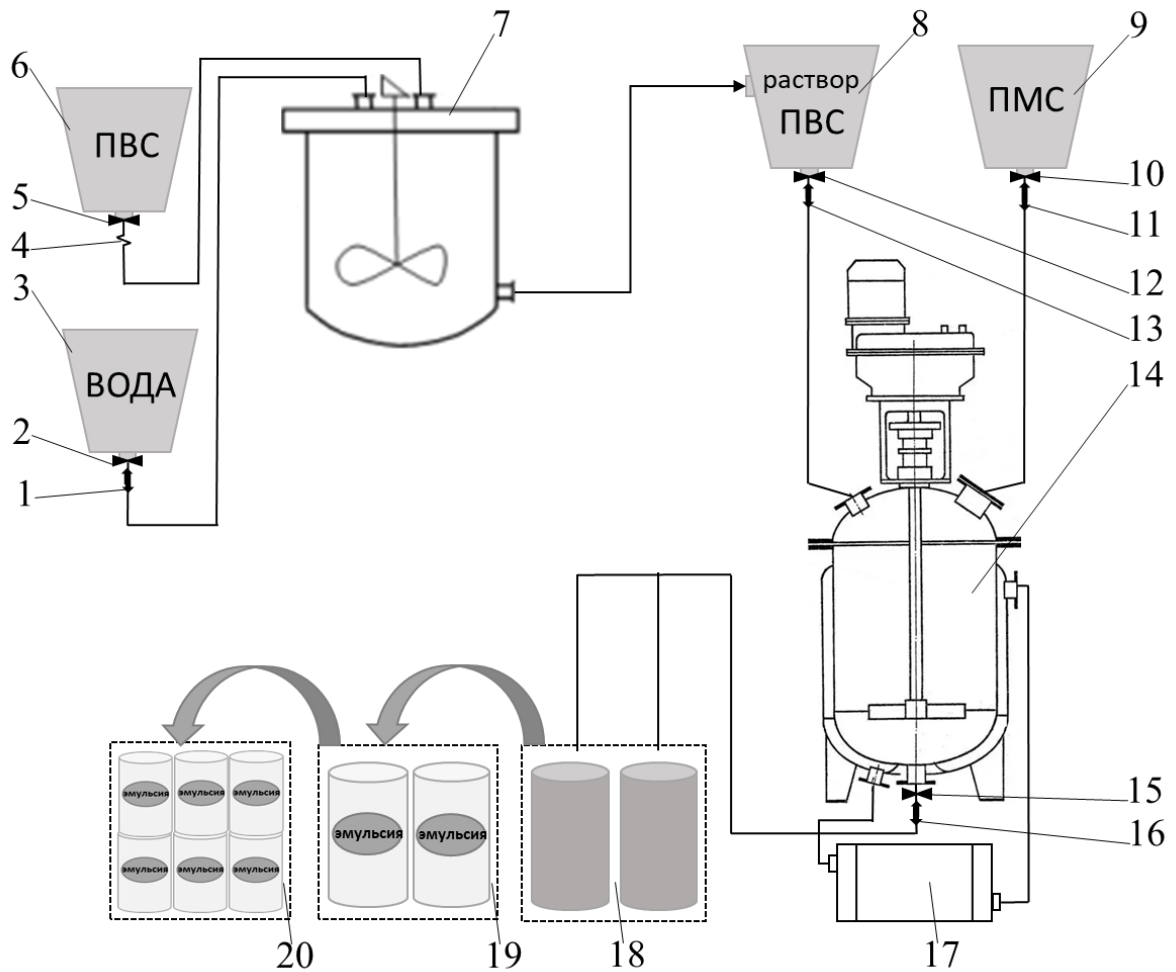


Рисунок 4.8 – Технологическая схема получения эмульсии

полиметилсилоксанового масла для закалки сталей:

- 1, 11, 13, 16 – пневматические насосы, 2, 5, 10, 12, 15 – насос с расходомером,
 3 – расходная емкость с водой, 4 – насос системы мерников, 6 – расходная
 емкость с поливиниловым спиртом, 7 – емкость для получения водного раствора
 поливинилового спирта, 8 – расходная емкость с водным раствором
 поливинилового спирта, 9 – расходная емкость с полиметилсилоксановым
 маслом, 14 – диссоolver для получения эмульсии,
 17 – термостат, 18 – тарирование готовой продукции, 19 – этикетировка,
 20 – упаковка готовой продукции в тару

На первоначальном этапе – получение водного раствора поливинилового спирта (дисперсионной среды эмульсии) – из расходной емкости 3 с помощью

насоса с расходомером 2 и пневматического насоса 1 подается в емкость для получения раствора ПВС 7 вода, куда после ее нагревания, с помощью насоса с расходомером 5 и насоса системы мерников 4, подается из расходной емкости 6 ПВС. Получение водного раствора поливинилового спирта в емкости 7 осуществляется при постоянном перемешивании (1000–1200 об/мин) и нагреве (60 °С) до полного растворения кристаллов ПВС (40–50 мин). Далее раствор остужается до комнатной температуры и передается из расходной емкости 7 в расходную емкость 8.

На втором этапе – приготовление эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла (дисперсной фазы эмульсии) – из расходной емкости 9 при помощи насоса с расходомером 10 и пневматического насоса 11 ПМС масло подается в диссольтвер 14, куда при помощи насоса с расходомером и пневматическим насосом подается раствор ПВС. После загрузки в диссольтвер 14 всех необходимых сырьевых компонентов методом высокоскоростного эмульгирования (скорость эмульгирования 10000 об/мин, температура эмульгирования 30–35 °С, время эмульгирования 60–80 мин, скорость введения ПВС 50–100 мл/ч) происходит смешение дисперсионной среды и дисперсной фазы эмульсии. Технологический процесс приготовления закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана осуществляется при постоянной температуре 30–35 °С, поддерживающейся при помощи подключенному к диссольтверу 14 термостата 17, с поэтапным увеличением скорости смешивания до 10000 об/мин, что обеспечивает повышение агрегативной устойчивости системы и способствует достижению однородного распределения частиц дисперсной фазы ПМС масла в дисперсионной среде раствора ПВС.

Третий этап – тарирование готовой продукции – технологической схемы получения эмульсии заключается в переливании готовой эмульсии из диссольтвера 14 в емкости 18.

Заключительный четвертый этап схемы – этикетировка 19 и упаковки готовой продукции в тару 20 и ее транспортировка на склад для хранения.

Апробация результатов диссертационного исследований

Для апробации и внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство водной эмульсии полиметилсилоксана для закалки легированной стали (приложение А).

Апробация разработанной технологии промышленного синтеза была проведена на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород) при выпуске опытной партии водной эмульсии полиметилсилоксана, изготовленной на действующей технологической линии (приложение Б). На основании проведенных испытаний подписан протокол о намерениях по производству водной эмульсии на основе полиметилсилоксана по разработанному регламенту при наличии заказа на продукцию (приложение В).

Апробация закалки хромистой конструкционной легированной стали марки 40Х в водной эмульсии полиметилсилоксанового масла проводилась в условиях опытно-промышленных испытаний на предприятии ИЛ ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» (Приложение Г). На основании проведенных испытаний подписан протокол о намерениях, согласно которому прошедшая термическую обработку в разработанной эмульсии полиметилсилоксанового масла сталь, рекомендована к использованию для создания соединительных элементов и деталей, подвергающихся механической обработке (Приложение Д).

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлению 28.04.03 «Наноматериалы» и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», что отражено в рабочих программах дисциплин «Коллоидная химия», «Физическая химии», «Металловедение», «Общая технология наносистем и наноматериалов» и «Материаловедение и технология наноструктурированных конструкционных и специальных материалов» (приложение Е).

Финансовая поддержка диссертационного исследования

Актуальность, научная состоятельность и фундаментальность тематики по разработке принципов проектирования полимерных эмульсий на водной основе для использования в различных отраслях промышленности и, в том числе для использования в качестве закалочной среды, подтверждается ее выполнением при финансовой поддержке в рамках следующих финансируемых фундаментальных НИР:

1. В рамках государственной программы поддержки российских высших учебных заведений, реализуемой при поддержке Министерства и высшего образования РФ *«Приоритет-2030»* Рязанова А.Ю. провела исследования по разработке способа получения алкидной эмульсии на водной основе и оценке эмульгаторов различной природы на ее коллоидно-химические характеристики [102, 122].

2. Гранта РНФ 23-19-00796 *«Физико-химические принципы проектирования органоминеральных композиционных материалов для ремонта и реконструкции дорожных одежд»*. 2023–2025 гг.

В рамках выполнения проекта осуществлен комплексный подбор рецептурно-технологических принципов и оценены коллоидно-химические свойства получаемых водных эмульсий на основе алкидной глифталевой смолы. Подобраны комплексные и прямые методы оценки эффективности эмульсионных состав в качестве пылеподавляющего реагента для горно-обогачительной промышленности, а также грунтовых дорог с повышенным пылеобразованием. Результаты исследований опубликованы в научных статьях автора диссертации [131, 132].

3. Государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2023-0006 *«Научно-технологические основы создания самоочищающихся структурно-сопряженных покрытий методами объемного и поверхностного модифицирования композиционных материалов»*. 2023–2025 гг.

В рамках выполнения проекта исследованы особенности взаимодействия эмульсионных составов на основе кремнийорганической жидкости с

бактериальным инокулятом и прекурсорами как пропиточного раствора для вторичной защиты бетонов [133]. Проведены комплексные исследования коллоидно-химических свойств кремнийорганических эмульсий и их компонентов, включая оценку влияния природы и конформационного поведения макромолекул водорастворимых полимеров, используемых в качестве эмульгаторов, на стабильность эмульсионных систем [57, 59, 103, 107]. Разработаны подходы к модификации кремнийорганических эмульсий, обеспечивающие получение гидрофобных поверхностей с пониженной способностью к пылеоседанию [59]. Комплексное выполнение всех выше перечисляемых работ в рамках данной финансируемой НИР обеспечило формирование обобщенных представлений и стало базой для теоретического обоснования при создании коллоидно-устойчивых водополимерных эмульсий для закалки стальных изделий, разработки их рецептурно-технологических параметров получения, отвечающих требованиям стабильности и обеспечения оптимальной скорости охлаждения для улучшаемых сталей [74]. Также, в соответствии с проведенными исследованиями была разработана технологическая схема производства закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана, предусматривающая полный цикл работ от подготовки сырьевых компонентов до перевода готовой продукции на склад.

4. Государственного задания Минобрнауки России проект № FZWN-2026-0005 *«Научно-технологические принципы создания защитных покрытий различного функционального назначения для строительных композиционных материалов»*. 2026–2028 гг.

В рамках данного исследования проводятся системные работы по разработке научно-технологических принципов создания защитных покрытий, включая изучение реологических характеристик водных эмульсий полиметилсилоксанового масла для применения в процессах термической обработки металлов. Результаты исследований опубликованы в научной статье автора диссертации, которая принята в печать журнала «Химия в интересах устойчивого развития».

Рязанова А.Ю. является членом *научной школы «Фундаментальные представления о типоморфизме минерального сырья как факторе*

структурообразования в процессах технологического петрогенеза строительных композитов» – руководитель д.т.н., профессор, профессор РАН, советник РААСН Строкова В.В. В рамках функционирования научной школы, Рязанова А.Ю. проводит исследования, направленные на установление фундаментальных закономерностей структурообразования и коллоидно-химического поведения многокомпонентных водных эмульсионных систем для создания закалочных сред, функциональных защитных покрытий и пылеподавляющих составов [134].

***Технико-экономическое обоснование эффективности производства
эмульсии полиметилсилоксана для закалки стали***

При решении вопроса о целесообразности разработки новых технологических процессов в металлургии исходят из анализа их эффективности и экономической выгоды. Процесс закалки металла с использованием полиметилсилоксановых эмульсий обладает рядом важных преимуществ по сравнению с традиционными закалочными средами, такими как масло или вода. К их преимуществам относятся высокая термостабильность, негорючесть, экологическая безопасность, а также возможность точного регулирования скорости охлаждения за счет изменения коллоидно-химических свойств эмульсии. Это позволяет минимизировать деформации и трещинообразование в металле, повышая качество готовой продукции. Полиметилсилоксановые эмульсии являются перспективной заменой закалочным маслам, снижая пожароопасность и вредные выбросы в производстве.

Экономический эффект от внедрения новой эмульсии будет достигаться за счет увеличения выхода продукции и снижения эксплуатационных затрат по сравнению с закалочными маслами.

При решении вопроса о целесообразности исследований в области разработки, производства и использования нового вида закалочной среды исходят из сопоставления их себестоимости. Определение полной себестоимости разрабатываемого продукта – критически важный этап, предшествующий его выводу на рынок. Первым шагом в этом процессе является расчет

предпроизводственных затрат и капитальных вложений, которые формируют основу для последующего ценообразования.

Необходимые капитальные вложения включают затраты на следующие мероприятия:

– капитальные вложения и другие предпроизводственные затраты, обусловленные выполнением научно-исследовательской работы (НИР), проведенной в рамках написания диссертации;

– приобретение, транспортировка и монтаж основного технологического оборудования;

– прочие капитальные вложения.

Капитальные вложения, обусловленные выполнением НИР, определяются по формуле (4.1):

$$K_{\text{НИР}} = C_{\text{НИР}} + K_{\text{ис}} \quad (4.1)$$

где $C_{\text{НИР}}$ – предпроизводственные затраты на выполнение НИР, руб.; $K_{\text{ис}}$ – затраты, обусловленные применением определенных материально-технических, трудовых и финансовых ресурсов, в том числе и капитальных вложений, руб.

Предпроизводственные затраты на выполнение НИР (4.2):

$$C_{\text{НИР}} = C_{\text{мат}} + C_{\text{зп}} + C_{\text{соц.н.}} + C_{\text{экс}} + C_{\text{нт}} + C_{\text{ком}} + C_{\text{пр}} + C_{\text{накл}} \quad (4.2)$$

где $C_{\text{мат}}$ – затраты на основные материалы, необходимые для выполнения НИР, руб.

Затраты на основные материалы, необходимые для выполнения НИР ($C_{\text{мат}}$) представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Перечень затрат на основные материалы, необходимые для выполнения НИР

Наименование компонента эмульсии	Расход материалов на 1 л эмульсии, г	Стоимость, руб./ед. (кг, м ³)	Стоимость, руб.
Полиметилсилоксановое (ПМС) масло	400	465	186
Поливиниловый спирт (ПВС)	72	450	32,4

Наименование компонента эмульсии	Расход материалов на 1 л эмульсии, г	Стоимость, руб./ед. (кг, м ³)	Стоимость, руб.
Вода	528	24	12,4
<i>Итого затраты на приобретение материалов на 1 л эмульсии, руб. – 230,8</i>			

$C_{зп}$ – заработная плата научно-технического персонала, руб., определяемая по формуле (4.3):

$$C_{зп} = \sum_{i=1}^n Ч_i \cdot З_{ст_i} \cdot T_{НИР} \cdot \left(1 + \frac{x}{100}\right), \quad (4.3)$$

где $Ч_i$ – количество работников, выполняемых НИР, чел; $З_{ст_i}$ – оклад работника НИР, руб.; $T_{НИР}$ – период выполнения НИР, лет; x – средний процент доплат к тарифному фонду, руб.

Подсчитаем *расходы на оплату труда научно-технического персонала* по формуле (4.3) (из расчета продолжительности работы, равному 3,5 часа). В соответствии с положением об оплате труда от 01.01.2026 г. должностной оклад лаборанта составляет порядка 18000 руб., руководителя (младшего научного сотрудника) 35000 руб.

$$C_{зп} = C_{зп.лаб.} + C_{зп.рук.} = 270 + 525 = 795 \text{ руб.}$$

$C_{соц.н.}$ – отчисления на социальные нужды, руб., определяемые по формуле (4.4)

$$C_{соц.н.} = C_{зп} \cdot \frac{y}{100} = 795 \cdot \frac{34}{100} = 270,3 \text{ руб.} \quad (4.4)$$

где y – процент отчислений на социальные нужды.

$C_{экс}$ – затраты на эксплуатацию оборудования, установок, стендов приборов, приспособлений и инструментов для выполнения НИР, руб., определяемые по формуле (4.5):

$$C_{экс} = C_a + C_p + C_{эн} + C_{эвм} \quad (4.5)$$

где C_a – затраты на амортизацию оборудования, руб.; C_p – затраты на текущий ремонт оборудования по НИР, руб.; $C_{эн}$ – затраты на энергию, необходимую для

проведения НИР, руб., определяемые по формуле (4.6):

$$C_{ЭН} = N \cdot T_{эф. м.} \cdot Ц_{ЭН} \quad (4.6)$$

где N – мощность, потребляемая оборудованием, кВт; $T_{эф. м.}$ – фактический фонд времени работы оборудования по НИР, руб.; $Ц_{ЭН}$ – цена за 1 кВт·ч энергии, руб.; $C_{ЭВМ}$ – затраты на использование вычислительной техники, руб., определяемые по формуле (4.7):

$$C_{ЭВМ} = T_{эф} \cdot Ц_{ЭВМ} = 150 \cdot 30 = 4\,500 \text{ руб.} \quad (4.7)$$

где $T_{эф}$ – фактический фонд времени работы ЭВМ, маш·ч; $Ц_{ЭВМ}$ – цена часа работы ЭВМ, руб.

При проведении НИР использовались: высокоскоростной смеситель, мешалка магнитная с подогревом.

$$T = 1 \text{ (количество составов)} \cdot 3,5 \text{ ч (продолжительность испытания)} = 3,5 \text{ ч.}$$

Затраты на электроэнергию представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Расчет затрат на электрическую энергию

Потребитель	Потребляемая мощность, кВт·ч	Фактическая продолжительность работы, ч	Тариф на электроэнергию, руб./кВт·ч	Сумма затрат, руб.
Смеситель (фрезер, 22000 об/мин)	3,4	2	4,9	33,32
Мешалка магнитная с подогревом	0,6	1,5		4,41
<i>Итого:</i>				37,73

Таким образом, затраты на эксплуатацию оборудования составят:

$$C_{эсп} = 1500 + 37,73 = 1537,7 \text{ руб.}$$

$C_{нт}$ – расходы на научно-техническую информацию, руб. (Интернет – 20 ч по 30 руб/ч):

$$C_{нт} = 20 \cdot 30 = 600 \text{ руб.} \quad (4.8)$$

$C_{пр}$ – прочие прямые затраты (оплата консультаций, экспертиза патентного поиска и пр.); $C_{накл}$ – накладные расходы, которые определяются в размере 10–15 % от прямых затрат, руб.

$$C_{накл} = (230,8 + 795 + 270,3 + 1537,7 + 600) \cdot 0,15 = 515,07 \text{ руб} \quad (4.9)$$

Технико-экономическое обоснование эффективности получения закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Технико-экономическое обоснование эффективности получения закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана

Наименование статьи затрат	Сумма, руб.
1. Материалы основные, покупные и комплектующие изделия	230,8
2. Основная и дополнительная зарплата	795
3. Отчисления на социальные нужды	270,3
4. Затраты на эксплуатацию оборудования	1537,7
5. Затраты на научно-техническую информацию	600
6. Расходы на командировки	0
<i>Итого прямых расходов: 3433,8</i>	
7. Прочие прямые расходы	0
<i>Всего прямые расходы: 3433,8</i>	
8. Накладные расходы	515,07
<i>Итого: 3948,87</i>	
9. Накладные расходы университета (20 %)	789,774
<i>Итого: 3159,096</i>	

Расчет капитальных вложений на проведение НИР по изготовлению полиметилсилоксановой эмульсии, применяемой в качестве закалочной среды при термообработке металла, на 1 л состава составляет 3159,1 руб.

Для оценки экономической эффективности данного продукта следует произвести сравнение его с аналогами, уже закрепившимися на рынке продуктов

для закалки металлов. В качестве аналога была принята полимерная закалочная жидкость на водной основе производства ООО «ФУКС ОЙЛ» (Индустриальный парк «РАСВА» Московский округ, Калуга) [135]. В информации о продукте RENOTHERM PVM 4501 «Водосмешиваемой закалочной жидкости» указано, что продукт создан как альтернатива масляным закалочным жидкостям, благодаря короткой, паровой фазе продукт обеспечивает высокую скорость охлаждения на начальной стадии процесса закалки. RENOTHERM PVM 4501 позволяет закаливать заготовки из легированных сталей (с хорошей прокаливаемостью), в т. ч. из инструментальных сталей. Себестоимость такого продукта составляет 1832 руб. за 1 л.

При проведении эксперимента было выявлено, что теплообменная способность разбавленной водной эмульсии ПМС (7,5 %) позволяет увеличить время охлаждения в широком диапазоне температур. Так, на основании проведенного расчета себестоимости готовой эмульсии ПМС демонстрирует прямую экономическую эффективность по сравнению с полимерной закалочной жидкостью промышленного образца RENOTHERM PVM 4501. Стоимость одного литра рабочего состава эмульсии ПМС (при концентрации 7,5 %) составляет 236,93 рубля, в то время как аналогичный показатель для полимерной жидкости (при концентрации 15 %) достигает 274,80 рубля за литр. Таким образом, использование эмульсии ПМС обеспечивает прямую экономию в размере 37,87 рубля на каждом литре применяемого раствора, что составляет около 13,8 %.

Данная технология позволяет не только сократить расходы на закупку концентрата, но и снизить последующие затраты: за счет уменьшения объема закупаемого и хранимого концентрата снижаются логистические и складские издержки, а также сокращаются расходы на утилизацию отходов из-за уменьшения количества отработанной эмульсии. Дополнительный эффект достигается за счет улучшения показателей металлообработки – повышения стойкости инструмента, качества поверхности и снижения брака, что уменьшает простои оборудования и увеличивает общую эффективность производства. Таким образом, разработанная эмульсия ПМС является экономически и технологически целесообразной

альтернативой, обеспечивающей как комплексное снижение эксплуатационных затрат в процессе термообработки металлов, так и непосредственную финансовую экономию.

4.6 Выводы

1. Исследование, направленное на определение закаливающей способности, а именно, определение зависимости эффективной вязкости эмульсии от температуры, показало, что водная эмульсия ПМС масла является перспективной охлаждающей средой для закалки хромистой конструкционной легированной стали марки 40X. Разработка позволяет сочетать эффективность теплоотвода с технологичностью и снижением экологических рисков по сравнению с традиционными средами. Эмульсия с концентрацией 25 % демонстрирует спад вязкости, аналогичный промышленной закалочной среде ПК-М. При повышении концентрации до 33 % наблюдается нелинейное загущение при нагреве, что свидетельствует о структурной перестройке системы и требует дальнейшего изучения для оптимизации состава. Таким образом, применение разработанной эмульсии (на основе всех трех марок ПМС) с концентрацией 25 %, представляет собой эффективную альтернативу, обеспечивающую сравнимый технический эффект при значительном сокращении расхода дорогостоящего кремнийорганического масла.

2. Проведенные исследования охлаждающей способности разработанной эмульсии и влияния на твердость подтвердили, что водная эмульсия ПМС масла обеспечивает более мягкий и управляемый режим охлаждения стали 40X по сравнению с традиционными средами. Эксперименты по стандарту ISO 9950 показали, что разбавленные эмульсии (7,5 и 13,5 %) имеют более низкую скорость теплоотвода, чем индустриальное масло И-20А и полиакрилатная среда ПК-М. Натурные испытания закалки с последующим анализом твердости выявили, что эмульсия формирует более пологий градиент твердости по сечению образца (снижение с 44 до 36 HRC на глубине 20 мм) по сравнению с полиакрилатной

средой (с 48 до 43 HRC) и, особенно, с водой (теоретическое падение с 55 до 27 HRC). Это свидетельствует о значительном снижении термических напряжений и риска коробления и трещинообразования.

3. На основании всего комплекса проведенных исследований (реологических, теплофизических, механических и металлографических) был сформирован и обобщен сводный перечень ключевых характеристик, демонстрирующих эффективность использования полиметилсилоксановой эмульсии при закалке стали 40X. Полученный набор свойств – твердость 44 HRC, предел прочности – 910 Н/мм², высокая пластичность (относительное удлинение 17 %) при отсутствии дефектов и удовлетворительной прокаливаемости на 20 мм – полностью подтверждает ее технологическую эффективность и конкурентоспособность эмульсии. Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность использования разработанной водной эмульсии на основе ПМС масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды для термической обработки ответственных деталей из стали (на примере конструкционной легированной стали марки 40X), таких как соединительные элементы. Полученные результаты создают прочную основу не только для практического внедрения данной технологии, но и для дальнейших исследований с целью разработки эмульсий на основе других марок кремнийорганических жидкостей для расширения номенклатуры обрабатываемых сталей и достижения более высоких классов прочности.

4. В соответствии с проведенными исследованиями была разработана технологическая схема производства закалочной водной эмульсии на основе полиметилсилоксана, апробированная при выпуске опытной партии эмульсии на предприятии г. Белгород ООО Завод «Краски КВИЛ», предусматривающая полный цикл работ от подготовки сырьевых компонентов до перевода готовой продукции на склад. Апробация закалки хромистой конструкционной легированной стали марки 40X в разработанной водной эмульсии полиметилсилоксанового масла проводилась в условиях опытно-промышленных испытаний на предприятии ИЛ ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ».

5. Предложено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе ПМС масла и ПВС в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработки улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующего на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

6. Расчет капитальных вложений на проведение НИР в рамках написания диссертации по получению водной эмульсии полиметилсилоксанового масла для закалки металлов, показал, что себестоимость 1 л концентрата составляет 3159,1 руб. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация рабочего раствора для эффективного регулирования скорости охлаждения составляет 7,5 %, что обеспечивает гибкость управления процессом термообработки. Сравнительный экономический анализ продемонстрировал прямую эффективность разработанной эмульсии ПМС по сравнению с промышленным аналогом RENOTHERM PVM 4501 – стоимость 1 л рабочего состава эмульсии ПМС (236,93 руб.) на 13,8 % ниже, чем у аналога (274,80 руб.), что дает прямую экономию 37,87 руб. на каждом литре. Данная технология позволяет не только сократить расходы на закупку концентрата, но и снизить последующие затраты: за счет уменьшения объема закупаемого и хранимого концентрата снижаются логистические и складские издержки, а также сокращаются расходы на утилизацию отходов из-за уменьшения количества отработанной эмульсии. Дополнительный эффект достигается за счет улучшения показателей металлообработки – повышения стойкости инструмента, качества поверхности и снижения брака, что уменьшает простои оборудования и увеличивает общую эффективность производства. Таким образом, разработанная эмульсия ПМС является экономически и технологически целесообразной альтернативой, обеспечивающей как комплексное снижение эксплуатационных затрат в процессе термообработки металлов, так и непосредственную финансовую экономию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по получению водной эмульсии на основе полиметилсилоксанового масла и поливинилового спирта в качестве высококачественной и управляемой закалочной среды при термической обработке улучшаемых сталей. Предложена феноменологическая модель процессов, протекающих в системе «закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла – сталь», раскрывающая механизм мягкого и управляемого режима охлаждения, базирующегося на формировании адсорбционных слоев, регулирующих теплоотвод в три стадии – пленочное кипение, пузырьковое кипение, конвекция.

Коллоидно-химически обоснована возможность формирования агрегативно-седиментационно устойчивых водных эмульсий полиметилсилоксановых масел в условиях высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз. Доказано, что реализация предложенного термокинетического режима (подготовка водного раствора ПВС при $\vartheta_1 = 1000\text{--}1200$ об/мин, $\tau_1 = 10$ мин, $t_1 = 55\text{--}60$ °С с последующим эмульгированием ПМС при $\vartheta_2 = 10000$ об/мин, $\tau_2 = 1$ ч, $t_2 = 30$ °С и скорости введения эмульгатора $\vartheta_3 = 50\text{--}100$ мл/ч) инициирует межфазные взаимодействия, обеспечивающие получение стабильных эмульсий с идентичной дисперсностью и выраженным максимумом размера капель ~ 570 нм независимо от исходной вязкости дисперсной фазы.

Установлена прямая корреляция между кинематической вязкостью полиметилсилоксанового масла и агрегативной устойчивостью его водных эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом. Выявлено, что данные зависимости подчиняются уравнению Крамера со степенью достоверности аппроксимации $R^2 > 0,95$, при этом постоянство коэффициента Хаггинса доказывает неизменность гидродинамических условий на границе раздела фаз. Экспериментально обосновано, что в интервале температур от +10 до +40 °С конформация макромолекул ПВС остается неизменной, что обеспечивает

реологическую стабильность полимерной оболочки дисперсной фазы в производственных условиях применения закалочной среды.

Выявлен доминирующий механизм стабилизации исследуемых ПМС эмульсионных систем, заключающийся в формировании прочного структурно-механического барьера макромолекулами ПВС на поверхности капель дисперсной фазы. Стерический характер стабилизации разработанных эмульсий подтверждается низкими значениями электрокинетического потенциала (менее 10 мВ по модулю). Установлено, что сформированные адсорбционно-сольватные слои обеспечивают высокую агрегативно-седиментационную устойчивость системы, при этом композиция обладает оптимальными пространственно-стерическими характеристиками, что выражается в минимальной вариации размера капель в объеме.

Разработан состав и рецептурно-технологические параметры получения водных эмульсий полиметилсилоксанов высокоскоростным способом эмульгирования методом инверсии фаз, предназначенных для использования в качестве закалочной среды при термообработке стальных изделий и деталей. Данная технология позволяет получать агрегативно-седиментационно устойчивую однородную эмульсию с субмикронным размером капель, характеризующуюся низкой вязкостью 0,05–0,1 Па·с в широком диапазоне концентраций эмульсий 15–40 %.

Экспериментально доказано, что температурные условия и механические нагрузки не приводят к разрушению стабилизированных эмульсионных капель. Система демонстрирует высокую устойчивость, предсказуемость реологических характеристик и сохранение структурной целостности в широком интервале концентраций ПМС масла.

Установлены значения, характеризующие эффективность водной эмульсии ПМС масла как закалочной среды, демонстрирующие кинетику охлаждения стали: скорость охлаждения в среде 15–24 °С/с; температура водополимерной среды при закаливании: начало 20 °С, конец 50 °С. Характеристики стали марки 40Х после закалки в разработанной эмульсии: структурные дефекты не обнаружены;

прокаливаемость – 20 мм; микроструктура – игольчатый тростит и мартенсит; твердость стали – 44 HRC; относительное удлинение – 17 %; предел текучести – 585 Н/мм²; предел прочности – 910 Н/мм²; относительное сужение – 62 %.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях химической промышленности для производства закалочных сред, металлургической промышленности в термическом производстве при тепловой обработке сталей, а также лакокрасочной промышленности при производстве водных дисперсий; при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химическая технология» и «Материаловедение и технологии материалов».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра стабильности эмульсий кремнийорганических жидкостей при длительном хранении в интервале температур; расширения линейки силиконовых масел для увеличения номенклатуры обрабатываемых сталей; изучения возможности применения разработанных составов для термической обработки широкого класса конструкционных и инструментальных сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королева, М.Ю.* Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения / М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // *Успехи химии.* – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 21–43.
2. *Ахмадиев, М.Г.* Моделирование процесса ультрафильтрационного разделения водомасляной эмульсии полиэфирсульфоновыми мембранами / М.Г. Ахмадиев, В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев // *Вестник Технологического университета.* – 2025. – Т. 28, № 1. – С. 89–93.
3. *Фазуллин, Д.Д.* Параметры процесса ультрафильтрации эмульсии типа "масло в воде" композитной мембраной с динамическим слоем / Д.Д. Фазуллин, Д.А. Яровикова, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов // *Вестник Технологического университета.* – 2021. – Т. 24, № 1. – С. 57–62.
4. *Ivanova, Ya.O.* Properties of the nanoemulsions with seed oils / Ya.O. Ivanova, M.M. Kostromicheva, K.L. Voronina, M.Yu. Koroleva // *International Journal of Nanotechnology.* – 2024. – Vol. 21, No. 1/2. – P. 49–58.
5. *Шайхиев, И.Г.* Рекуперация концентрата мембранного разделения СОЖ в качестве ингибитора коррозии пластовых вод / И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, Д.Д. Фазуллин // *Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Сб. материалов V всерос. конф.* – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2020. – С. 128.1–128.3.
6. *Загоскин, П.С.* Сорбция нефтяных эмульсий высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами Fe₃O₄ / П.С. Загоскин, К.А. Никулин, М.Ю. Королева // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2024. – Т. 38, № 6(285). – С. 117–119.
7. *Набиев, Р.Р.* Разделение водонефтяных эмульсий, загрязняющих окружающую среду, ацетат целлюлозными мембранами, модифицированными униполярным коронным разрядом / Р.Р. Набиев, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханова, И.Р. Низамеева // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.* – 2022. – № 4(307). – С. 14–20.

8. *Савин, А.Д.* Влияние вязкости водонефтяных эмульсий на сорбционные характеристики высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разным размером пор / А.Д. Савин, П.С. Загоскин, М.Ю. Королева // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2024. – Т. 38, № 6(285). – С. 142–144.
9. *Bazurov, I.A.* Simulation of Nanoemulsion Stability in eLiposomes / I.A. Bazurov, M.Yu. Koroleva // *Colloid Journal.* – 2025. – Vol. 87, No. 6. – P. 804–814.
10. *Моторная, Ю.А.* Влияние концентрации ПАВ на размер твердых липидных наночастиц из природных восков / Ю.А. Моторная, Е.В. Мищенко, М.Ю. Королева // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2023. – Т. 37, № 13(275). – С. 55–57.
11. *Дряхлов, В.О.* Разделение эмульсии углеводов полисульфонамидными мембранами, обработанными коронным разрядом / В.О. Дряхлов, М.Г. Ахмадиев, М.Ю. Алексеева, И.Г. Шайхиев, М.Ф. Галиханов // *Вестник Технологического университета.* – 2025. – Т. 28, № 11. – С. 68–75.
12. *Цымбалов, А.С.* Влияние поверхностно-активных веществ на диспергирование и стабильность водомасляных эмульсий / А.С. Цымбалов // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* – 2018. – № 3(55). – С. 108–119.
13. *Суркова, А.М.* Агрегативная и седиментационная устойчивость наноэмульсий с облепиховым маслом и гиалуроновой кислотой / А.М. Суркова, А.Д. Широких, М.Ю. Королева // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2025. – Т. 39, № 11(302). – С. 47–49.
14. *Бердникова, Д.В.* Седиментационный анализ дисперсий наноалмаза / Д.В. Бердникова, М.Ю. Королева, Б.В. Спицын // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2007. – Т. 21, № 8(76). – С. 53–56.
15. *Куликова, Н.Е.* Изучение некоторых свойств активированного ферментного препарата высокой степени очистки методами спектрального и седиментационного анализов / Н.Е. Куликова, А.Г. Чернобровина, Н.Н. Роева, О.Ю. Попова // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук.* – 2021. – № 6(220). – С. 122–129.

16. *Горюшин, В.В.* О применении полимерных закалочных сред в промышленности / В.В. Горюшин, С.Ю. Шевченко // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2010. – № 6(660). – С. 26–30.
17. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
18. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974. – 352 с
19. Международный стандарт международной организации по стандартизации (ISO) 9950 «Промышленные закалочные масла – Определение характеристик охлаждения – Дефектоскопия при помощи зонда из никелевого сплава». Первое издание 01.05.1995. – 16 с.
20. *Майсурадзе, М.В.* Особенности формирования микроструктуры и свойств при термической обработке стали 25X2H4MA / М.В. Майсурадзе, А.А. Куклина, В.В. Назарова, Д.В. Пырин, А.К. Смирнов // *Металлург.* – 2025. – № 7. – С. 18–28.
21. *Zhang, Ya.* Fatigue behaviour of a multiphase medium carbon steel: Comparison between ferrite/pearlite and tempered microstructures / Ya. Zhang, Zh. Hu, L. Susmel, J. Zhang, K. Zhang, Y. Li, Y. Wong, B. Wei // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures.* – 2020. – Vol. 43, No. 11. – P. 2542–2549.
22. *Zhang, Sh.* EBSD analysis of strain distribution and evolution in ferritic-Pearlitic steel under cyclic deformation at intermediate temperature / Sh. Zhang, S. Romo, R. A. Giorjao, P. Leao, A.J. Ramirez // *Materials Characterization.* – 2022. – Vol. 193. – P. 112293.
23. *Лахтин Ю.М.* *Металловедение и термическая обработка металлов.* – М.: Металлургия, 1983. – 359 с.
24. *Колачев Б.А.* *Металловедение и термическая обработка цветных сплавов.* – М.: МИСИС, 2001. – 413 с.
25. *Майсурадзе, М.В.* Методика прогнозирования микроструктуры сталей после изотермической закалки при температуре ниже M_n / М.В. Майсурадзе, М.А. Рыжков, А.А. Куклина, Е.В. Антаков, В.В. Назарова // *Металловедение и*

термическая обработка металлов. – 2024. – № 7(829). – С. 3–12.

26. *Liu, X.* Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of a low carbon bainitic steel treated by quenching-partitioning-tempering (QPT) process / X. Liu, Y. Han, Ju. Wei, G. Zu, Yu. Zhao, W. Zhu, XU. Ran // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 23. – P. 911–918.

27. *Mishra, S.* Effect of quenching and partitioning treatment on low carbon medium manganese alloyed steels-A short review / S. Mishra, R. Dalai // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 43. – P. 593–596.

28. *Блантер М.Е.* Теория термической обработки. – М.: Металлургия, 1984. – 328 с.

29. *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

30. *Арзамасов Б.Н., Мухин Г.Г., Макарова В.И., Рыжов Н.М., Силаева В.И.* Материаловедение. – М.: Изд-во. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с.

31. *Гордиенко, А.И.* Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства стали 08X18H6AG10C / А.И. Гордиенко, Е.В. Абдульменова, Т.В. Козлова, Ю.Ф. Гоморова, И.В. Власов, И.А. Фотин, К.Н. Каюров, С.П. Бужкова // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2024. – Т. 67, № 2. – С. 195–204.

32. *Илларионов, А.Г.* Влияние температуры нагрева под закалку на структуру, фазовый состав, физические и механические свойства высокопрочного сплава титана мартенситного класса / А.Г. Илларионов, С.Л. Демаков, С.М. Илларионова, Д.А. Кичерова и А.А. Попова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2024. – № 5(827). – С. 30–38.

33. *Рязанова, А.Ю.* Закалочные среды для термической обработки стали / А.Ю. Рязанова, А.А. Голец, М.И. Вициенко // Образование. Наука. Производство : Сб. докладов XVI Междунар. молод. Форума. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2024. – С. 43–46.

34. *Рязанова, А.Ю.* Исследование закалочных сред для стальных деталей: эффективность водополимерных эмульсий / А.Ю. Рязанова, А.А. Голец, М.И.

Вициенко // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева, посвященной 60-летию ТИУ. Сб. статей конф. в 3-х томах. – Тюмень: Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2025. – С. 137–139.

35. **Рязанова, А.Ю.** Виды закалочных сред при термической обработке металла / А.Ю. Рязанова // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство : материалы двадцать первой Всерос. науч.-практ. конференции. – Старый Оскол: Изд-во Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 2024. – С. 112–115.

36. **Есина, А.Ю.** Особенности и способы получения полимерных эмульсий на водной основе / А.Ю. Есина, М.И. Вициенко, А.А. Голец // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе : Материалы Национальной с междунар. участием науч.-практ. конф. студентов, аспирантов, ученых и специалистов. – Тюмень: Изд-во Тюменский индустриальный университет, 2022. – С. 251–254.

37. Термообработка 2026. Международная специализированная выставка технологий и оборудования для термообработки [Электронный ресурс]. URL: <https://www.htexporus.ru/termoobrabotka.html> (дата обращения 12.02.2026).

38. Закалочная среда ПКМ [Электронный ресурс]. URL: <https://www.polyterm.ru/quenching-medium-rc-m> (дата обращения 12.02.2026).

39. Закалочные масла и среды [Электронный ресурс]. URL: <https://smazprom.ru/catalog/temper> (дата обращения 12.02.2026).

40. NordHard 46 [Электронный ресурс]. URL: <https://nord-oil.com/catalog/industrialnye-masla/tsirkulyatsionnye-masla/NordHard-46-zakalochnoe-maslo/?ysclid=mljzbzqip4u243729698> (дата обращения 12.02.2026).

41. Termol [Электронный ресурс]. URL: <https://modrica-lubricants.com/ru/product/termol-se-22/> (дата обращения 12.02.2026).

42. Castrol Inertox [Электронный ресурс]. URL: <https://frd-technology.com/plastichnye-smazki-i-pasty-castrol/tproduct/113155271-383739916980-castrol-viscogen-kl-9?etext=2202.KHVpJ9YxUdf19DmB3U5h9VrComqwC5Tbxr8FFHpvSZ4qnyMmqGg>

vP6_OxLvdFgzOeHhoamd6c3drYnpjYndpaQ.0cdba309a1f81e928cb5cb8de558c66b53ac3ea5&yclid=724853108118126591 (дата обращения 12.02.2026).

43. Пат. 1766976 СССР. Закалочная среда [Текст] / Булавина Л.Н., Кадыкова Н.А., Власов А.А.; заявл. 09.10.1990; опубл. 07.10.1992.

44. Пат. 422776 СССР. Закалочная среда [Текст] / Курбатов В.М., Толстоусов А.В.; заявл. 05.06.1972; опубл. 05.04.1974.

45. Пат. 1266880 СССР. Состав соляной ванны для нагрева под закалку для быстрорежущей стали [Текст] / Кандаловский И.П., Доблер В.И., Банатов П.К., Зуев О.В., Борисов Н.А.; заявл. 20.11.1984; опубл. 30.1.1986.

46. *Астащенко, В.И.* Особенности охлаждающей способности водных растворов полимеров / В.И. Астащенко // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация. – 2007. – № 1. – С. 2.

47. *Baokun, W.* Effect of water in oil emulsion on the surface quality of Inconel 718 alloy during coupling electrical pulse and ultrasonic treatment / W. Baokun, J. Renjie, G. Zheng, Z. Qingyang, L. Yonghong, J. Hui, W. Lixin, X. Zhiqian, C. Baoping, M. Jianmin // Surface and Coatings Technology. – 2022. – 128355.

48. *Майсурадзе, М.В.* Охлаждающая способность современных промышленных полимерных закалочных сред / М.В. Майсурадзе, Е.В. Антаков, В.В. Назарова // Сталь. – 2021. – № 8. – С. 50–59.

49. *Мухаметзянова, Г.Ф.* Характерные особенности охлаждающей способности водных растворов полимеров / Г.Ф. Мухаметзянова, В.И. Астащенко // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация. – 2019. – № 2(81). – С. 22–30.

50. *Шляпина, А.К.* Исследование влияния среды закалки на физико-химические свойства и микроструктуру ряда сталей / А.К. Шляпина, Р.М. Закирова, М.В. Ростова // Материалы XV междунар. школы-конф. Молод. ученых «КоМУ-2023». – Ижевск: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», 2023. – С. 111–114.

51. *Шевченко, С.Ю.* Сравнительная оценка технологических

возможностей полимерных закалочных сред / С. Ю. Шевченко // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2014. – № 3. – С. 339–356.

52. *Ошурина, Л.А.* Исследование структуры стали 10 после закалки в полимерных средах / Л.А. Ошурина // Colloquium-Journal. – 2020. – № 6–1(58). – С. 50–52.

53. *Кнохин, В.Г.* Освоение технологии производства сортового проката из стали 13X11H2B2MФ-III (ЭИ961-III) в улучшенном состоянии / В.Г. Кнохин, Р.В. Былков, Е.Б. Минкова, И.В. Рубежанская, Д.В. Телин // Сталь. – 2016. – № 11. – С. 55–57.

54. *Shirokikh, A.D.* Lipid Particles as Promising Carriers of Radioactive Pharmaceuticals / A.D. Shirokikh, A.A. Fenin, M.Yu. Koroleva // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, No. 12. – P. 2842–2848.

55. *Кузнецова, Е.В.* Исследование влияния концентрации стабилизатора на параметры поли (d,l-лактид-согликолид) наночастиц, получаемых нанопреципитацией / Е.В. Кузнецова, А.Е. Тюрнина, Е.А. Коньшина, А.А. Атаманова, К.Т. Калинин, С.В. Алешин, В.Г. Шуватова, Г.А.Посыпанова, С.Н. Чвалун // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86. – № 6. – С. 776–788.

56. *Голубков, В.А.* Этаноллигнин сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) и его азопроизводные как компонент солнцезащитного крема / В. А. Голубков, А. Р. Сиделева, А. А. Михейкина, А.С. Танаева, М.А. Смирнова, С.А. Новикова, Ю.Н. Маляр, О.П. таран // Химия растительного сырья. – 2025. – № 4. – С. 444–455.

57. *Никулина, М.В.* Гидрофобизация водно-дисперсионного лакокрасочного материала эмульсией полиэтилгидросилоксана / М.В. Никулина, А.Ю. Рязанова, В.В. Строкова, П.С. Баскаков, А.В. Абзалилова, Е.Н. Губарева // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. Т. 32. № 4. С. 451–456.

58. *Ищенко, А.В.* Стабилизация и коалесценция гидрофобизирующих эмульсий на основе полисилоксановой жидкости / А.В. Ищенко, П.С. Баскаков, В.В. Строкова, А.О. Молчанов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4 (70), – № 2. – С. 203–213.

59. *Stroková, V.V.* Modification of organosilicon emulsions for obtaining hydrophobic surfaces and for reducing dust deposition / V.V. Stroková, M.V. Nikulina, E.M. Ishmukhametov, A.Yu. Esina, P.S. Baskakov, M.A. Stepanenko, I. Yu. Markova, A.V. Abzalilova, I.G. Ryltsova // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2023. – Vol. 31, No. 3. – P. 337–342.

60. *Строкова, В.В.* Оценка эффективности водных пылеподавляющих эмульсий на основе акриловых и алкидных полимеров / В.В. Строкова, А.Ю. Рязанова, И.Ю. Маркова, М.А. Степаненко, Э.М. Ишмухаметов // *Записки Горного института*. – 2024. – Т. 270. – С. 941–949.

61. *Минаков, Г.С.* Пористые полимерные нанокпозиционные материалы для охраны окружающей среды / Г.С. Минаков, С.А. Широких, Д.Ю. Корнилов, М.Ю. Королева // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2022. – Т. 30, № 1. – С. 56–67.

62. *Nabiev, R.R.* Modification of cellulose acetate membranes with unipolar corona discharge to separate oil-water emulsion / R.R. Nabiev, V.O. Dryakhlov, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, I.R. Nizameev // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2023. – Vol. 59, No. 2. – P. 236–242.

63. *Минибаев, В.В.* Разработка экологически безопасного бурового раствора на основе полимерной эмульсии / В.В. Минибаев, Р.Ф. Билалов, Р.О. Кожевников // *Бурение и нефть*. – 2016. – № 9. – С. 33–35.

64. *Грингольц, М.Л.* Химическая переработка отходов полимеров в моторные топлива и нефтехимическое сырье (обзор) / М.Л. Грингольц, К.И. Дементьев, Х.М. Кадиев, А.Л. Максимов, Е.Ш. Финкельштейн // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 4. – С. 464–475.

65. *Kobasko, N.I.* Steel hardening in low concentration of polyacrylamide water polymer solutions / N.I. Kobasko // *SSRG International Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 7. – № 3. – P. 1–6.

66. *Богданов, С.П.* Коррозионная стойкость карбидостали 3D-12X18H10T-(WC/Ni) / С.П. Богданов, А.С. Богданова, П.А. Каташев, А.С. Жукова, Н.А. Христюка, А.Ю. Колыванова // *Сталь*. – 2025. – № 11. – С. 49–53.

67. *Сметкин, А.А.* Структура и свойства коррозионностойкой стали, полученной селективным лазерным плавлением / А.А. Сметкин, С.А. Оглезнева, К.В. Калинин, Э.Ф. Ханипов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – № 1. – С. 91–97.

68. *Рязанова, А.Ю.* Исследование влияния закалочной эмульсии на основе силикона на гидрофобные свойства и микроструктуру поверхности легированной стали / А.Ю. Рязанова // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. трудов XXII Российской ежегодной конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием). – Москва: Изд-во Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2025. – С. 74–76.

69. *Шинкарева, Е.В.* Водные эмульсии кремнийорганических смол. Композиционные покрытия на их основе / Е.В. Шинкарева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2020. – №4. – С. 21–31.

70. *Денисов, А.Д.* Перспективы применения кремнийорганических жидкостей в машиностроении / А.Д. Денисов, А.С. Серегина // Комплексные проблемы развития науки, образования и экономики региона. – 2016. – № 1(8). – С. 47–53.

71. *Ерофеев, Д.А.* Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 1: основы явления гидрофобности (обзор) / Д.А. Ерофеев, Л.Н. Машляковский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 62(88). – С. 58–65.

72. *Шитов, Р.О.* Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1 / Р. О. Шитов, А. В. Бутузов // Труды ВИАМ. – 2023. – № 2(120). – С. 3–19.

73. *Шальнова, Л.И.* Структурно-морфологические и функциональные свойства пленок полимераналогов (со)поливинилсукцинатов / Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров // Пластические массы. – 2024. – № 3. – С. 11–14.

74. *Strokova, V.V.* Evaluation of possibility of using polysiloxane water emulsion as quenching media for metal heat treatment / V.V. Strokova, **A.Yu. Ryazanova**, P.S. Baskakov, A.V. Abzalilova // CIS Iron and Steel Review. – 2024. –

Vol. 28. – P. 52–55.

75. *Есина, А.Ю.* Основные способы получения поливинилового спирта / А.Ю. Есина, М.В. Никулина, Л.Н. Боцман // Инженерные задачи: проблемы и пути решения: сб. материалов V Всерос. (национальной) науч.-практ. конф. Высшей инженерной школы САФУ. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2019. – С. 40–42.

76. *Рязанова, А.Ю.* Модификация поливинилового спирта при получении эмульсии кремнийорганической смолы / А.А. Голец, А.Ю. Рязанова // XXXI Каргинские чтения : Тезисы докладов Ежегодной всерос. науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых. – Тверь: Изд-во Тверской государственной университет, 2025. – С. 206.

77. *Петраш, Л.В.* Закалочные среды. – Москва, Ленинград. – Изд-во: Машгиз. –1959 г. – 109 с.

78. *Янатьева, А.М.* Влияние наночастиц Al_2O_3 на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий на основе стирола и дивинилбензола / А.М. Янатьева, Т.В. Курчатов, М.С. Ягутьян, Л.Э. Кулиева, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 6(285). – С. 160–162.

79. *Bains, P.* Silicone in Dermatology: An Update / P. Bains, S.Kaur // Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery. – 2023. – 16(1). – P. 14–20.

80. *Maxon, B.* Formulating skin care products with silicones: Approaches and strategies / B. Maxon B, M. Starch // Handbook of formulating dermal applications: A definitive practical guide. – 2017. – P. 59–114.

81. *Cheng, W.* Silicone copolymers for healthcare and personal care applications / W. Cheng, D. Kai, XJ. Loh, C. He, Z. Li // Silicon containing hybrid copolymers. – 2020. – P. 145–66.

82. *Sardar, V.* Development in Silicone Material for Biomedical Applications / V. Sardar, N. R. Rajhans, A. Pathak, T. Prabhu // Conference: international conference on humanizing work and work environment. – 2016. – Vol.14.

83. *Шекаева, А.Р.* Синтез и свойства маслonaполненного поликапроамида / А.Р. Шекаева, Р.Р. Спиридонова // Пластические массы. – 2023. – № 3-4. – С. 20–

24.

84. *Пивоварчик, А.А.* Разработка состава смазки для литья под давлением алюминиевых сплавов / А.А. Пивоварчик, А.М. Михальцов, Я.И. Тишкова // Литейное производство. – 2020. – № 8. – С. 13–16.

85. *Гуныко, В.И.* Исследование влияния повышенных температур и давления на электрическую прочность полиметилсилоксановой жидкости ПМС-20 и касторового масла, насыщенных элегазом / В.И. Гуныко, Л.И. Онищенко, И.Ю. Гребенников, А.Я. Дмитришина, С.О. Топорова // Электротехника. – 2008. – № 7. – С. 59–61.

86. *Вариводов, В.Н.* Применение полимерных пленок в высоковольтных изоляционных конструкциях / В.Н. Вариводов, Д.И. Ковалев, Д.В. Голубев А.А. Нестеренко, В.А. Глебов // Электротехника. – 2023. – № 4. – С. 47–50.

87. *Жеребцов, В.Л.* Использование полиметилсилоксанов в качестве селективных растворителей / В.Л. Жеребцов, М.М. Пеганова, К.С. Комиссарова // Химическая промышленность. – 2022. – Т. 99, № 2. – С. 55–59.

88. *Петроградский, А.В.* Поверхностно-активные свойства полисилоксан-полиоксиалкиленовых сополимеров / А.В. Петроградский, Е.Ю. Грешилова, И.Ю. Маркузе, В.М. Копылов, А.Е. Травкин // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 7. – С. 42–48.

89. *Смирнова, С.В.* Повышение эффективности авиважной обработки полиэфирсодержащих волокнистых материалов / С.В. Смирнова, О.И. Одинцова, О.К. Смирнова // Российский химический журнал. – 2015. – Т. 59, № 3. – С. 124–130.

90. *Кадырметов, А.М.* Испытания антифрикционных свойств полиметилсилоксановых жидкостей / А.М. Кадырметов, Е. В. Снятков, Д. А. Попов А.В. Макаренко, Ф.А. Белогубец // Воронежский научно-технический Вестник. – 2013. – Т. 2, № 1(3). – С. 18–25.

91. *Денисов, А.Д.* Перспективы применения кремнийорганических жидкостей в машиностроении / А.Д. Денисов, А.С. Серегина // Комплексные проблемы развития науки, образования и экономики региона. – 2016. – № 1(8). – С.

47–53.

92. *Соловьянчик, Л.В.* Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на поверхностные свойства кремнийорганических покрытий / Л.В. Соловьянчик, А.А. Пыхтин, В.С. Ведникова, С.В. Кондрашов, Б.Ф. Павлюк // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 5–6. – С. 31–36.

93. *Пивоварчик, А.А.* Разработка состава смазки для литья под давлением алюминиевых сплавов / А.А. Пивоварчик, А.М. Михальцов, Я.И. Тишкова // Литейное производство. – 2020. – № 8. – С. 13–16.

94. *Глуховскова, Н.А.* Современные тенденции применения смазочно-охлаждающих жидкостей: перспективные составы для металлообработки (обзор) / Н.А. Глуховскова, Д.Н. Ивлиева, А.М. Мяснянкин, П.Е. Антонова, А.А. Шурак, Д.Н. Небыков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – № 5(276). – С. 27–42.

95. ГОСТ 13032-77. Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия [Текст]. Введен. 01.01.1979. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1979. – 18 с.

96. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия [Текст]. Введен 01.01.1980. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 20 с.

97. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия [Текст]. Введен 01.01.1990. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 10 с.

98. ГОСТ 9013-59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу [Текст]. Введен. 01.01.1969. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 10 с.

99. *Степанова, Е.В.* Исследование технологически значимых физических свойств различных марок поливинилового спирта / Е.В. Степанова, Ю.А. Ивахненко, В.Г. Максимов, А.В. Истомин // Труды ВИАМ. – 2024. – № 2 (132). – С. 23–33.

100. *Song, B.* Applying polyvinyl alcohol to the preparation of various nanoparticles / B. Song, C. W. Cho // Journal of Pharmaceutical Investigation. – 2024. – Vol. 54. – P. 249–266.

101. *Лезова, О.С.* Разработка и исследование ионопроводящих мембран на

основе сшитого поливинилового спирта / О.С. Лезова, О.А. Загребельный, Е.Л. Краснопеева, А.С. Баранчиков, О.А. Шилова, А.Г. Иванова // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 190–200.

102. *Строкова, В.В.* Оценка влияния эмульгатора на свойства алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, **А.Ю. Есина**, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова // *Chemical Bulletin*. – 2022. – Т. 5, № 3. – С. 39–48.

103. *Баскакова, М.В.* Оценка коллоидно-химических свойств полиэтилгидросилоксана различных производителей как компонента эмульсий / М.В. Баскакова, В.В. Строкова, **А.Ю. Рязанова**, П.С. Баскаков // *Бутлеровские сообщения*. – 2024. – Т. 78. – № 6. – С. 92–98.

104. *Tadros, Th.F.* Rheology of Dispersions: Principles and Applications. WILEY-VCH, 2010. – 193 p.

105. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая Школа. – 2004. – 445 с.

106. *Полуэктова, В.А.* Адсорбция флороглюцинфурфурольных олигомеров на поверхности полимерминеральных дисперсий / В.А. Полуэктова, Е.П. Кожанова, А.Е. Кудина // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2017. – № 10. – С. 116–122.

107. *Абзалилова, А.В.* Исследование конформационных изменений макромолекул водорастворимых полимеров, используемых в качестве эмульгаторов гидрофобизатора / А.В. Абзалилова, **А.Ю. Рязанова**, В.В. Строкова, Губарева Е.Н., Рыльцова И.Г., Скворцова З.Н. // *Бутлеровские сообщения*. – 2024. – Т. 79. – № 9. – С. 68–76.

108. *Есина, А.Ю.* К вопросу применения поливинилового спирта в различных отраслях промышленности / А.Ю. Есина, Э.М. Ишмухаметов, Л.Н. Боцман, М.В. Никулина // *Научно-технологические материалы: Тезисы докладов VI Междунар. науч.-техн. конф.* – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2019. – С.43–44.

109. *Ищенко А.В.* Разработка и коллоидно-химические свойства

гидрофобизирующих эмульсий полисилоксана: дисс. канд. техн. наук. Белгород, 2019. – 198 с.

110. *Кожухова М.И.* Антиобледенительное покрытие для мелкозернистого бетона: дисс. канд. техн. наук Белгород, 2014. – 191 с.

111. *Sabbah, M.* Insight into Zeta Potential Measurements in Biopolymer Film Preparation / M. Sabbah, M. Esposito, P.D. Pierro, C.V.L. Giosafatto, L. Mariniello, R. Porta // Journal of Biotechnol and Biomaterials, 2016. – Vol. 6. – P. 126.

112. *Курьяков, В.Н.* Исследование физико-химических свойств водных дисперсий *n*-алканов C23H48 и C28H58: дзета-потенциал, температуры фазовых переходов / В.Н. Курьяков, Д.Д. Иванова, К.И. Киенская // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 7. – С. 1306–1310.

113. *Дерягин, Б.В.* Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) / Б.В. Дерягин // Успехи химии. – 1979. – Vol. 48 (4). P. 675–721.

114. *Бердникова, Д.В.* Седиментационный анализ дисперсий наноалмаза / Д.В. Бердникова, М.Ю. Королева, Б.В. Спицын // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21, № 8(76). – С. 53–56.

115. *Саркисян, В.А.* Принципы дифференциального центрифугирования сложных смесей липидов в градиенте полярности / В.А. Саркисян, Ю.В. Фролова, В.А. Шипелин, В.М. Коденцова, А.А. Кочеткова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9, № 3(30). – С. 519–528.

116. *Курбатов, Ю.Н.* Практикум по физико-химическим методам исследования в биологии / авт.-сост. Ю. Н. Курбатов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 164 с.

117. *Поленов, Ю.В.* Физико-химические основы нанотехнологий: руководство к практическим занятиям / Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2009. – 68 с.

118. *Савицкая, Т.А.* Коллоидная химия: лаб. практикум для студентов, в 2 ч. Ч. 2. Дисперсные системы / Т.А. Савицкая, М.Б. Черепенников, М.П. Шевелева. – Минск: БГУ, 2012. – 200 с.

119. *Дискаева, Е.И.* Оценка применимости фотометрического метода для

определения размера везикул ниосомальной дисперсии / Е.И. Дискаева, И.А. Базиков, О.В. Вечер, В.П. Тимченко, М.А. Селимов // Медицинский вестник Северного Кавказа. – 2018. – Т. 13. – № 11. – С. 108–110

120. *Ишмухаметов Э.М.* Разработка и коллоидно-химические свойства пылеподавляющей алкидной эмульсии: дисс. канд. техн. наук. Белгород, 2023. – 194с.

121. Пат. 2703252. Способ получения гидрофобизирующей водной эмульсии для покрытий строительных материалов [Текст] / П.С. Баскаков, В.В. Строкова, А.В. Ищенко; заявл. 20.03.2019; опубл. 15.10.2019.

122. *Строкова, В.В.* Анализ способов получения алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, П.С. Баскаков, А.А. Голец, М.В. Никулина, Н.А. Шаповалов // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 7. – С. 43–48.

123. *Голец, А.А.* Оценка микроструктурных особенностей водо-полимерных эмульсий / А.А. Голец, **А.Ю. Рязанова** // XXX Каргинские чтения : Тезисы докладов Ежегодной всерос. науч.-техн. конф. студентов и молодых ученых. – Тверь: Изд-во Тверской государственной университет, 2024. – С. 70.

124. *Baokun, W.* Effect of water in oil emulsion on the surface quality of Inconel 718 alloy during coupling electrical pulse and ultrasonic treatment / W. Baokun, J. Renjie, G. Zheng, Z. Qingyang, L. Yonghong, J. Hui, W. Lixin, X. Zhiqian, C. Baoping, M. Jianmin // Surface and Coatings Technology. – 2022. – 128355.

125. *Астащенко, В.И.* Особенности охлаждающей способности водных растворов полимеров / В.И. Астащенко // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация. – 2007. – № 1. – С. 2.

126. *Rao, K.M.P.* Compositional and bath temperature effects on heat transfer during quenching in molten $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ salt mixtures / K.M.P. Rao, K.N. Prabhu // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – Vol. 29. – P. 1860–1868.

127. *Liščić, B.* Heat transfer control during quenching / B. Liščić // Materials and Manufacturing Processes. – 2009. – Vol. 24. – P. 879–886.

128. *Ошурина, Л.А.* Исследование структуры стали 10 после закалки в

полимерных средах / Л.А. Ошурина // Colloquium-Journal. – 2020. – № 6–1(58). – С. 50–52.

129. *Рязанова, А.Ю.* Повышение эффективности закалки металлов за счет применения ресурсосберегающих полимерных сред в металлургическом производстве / А.Ю. Рязанова, П.С. Баскаков // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство : материалы двадцать первой Всерос. науч.-практ. конф. – Старый Оскол: Изд-во Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 2025. – С. 168–173.

130. *Totten, G.E.* Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2nd edition, CRC Press. – 2006. – 820 p.

131. *Stroikova, V.V.* Portable Instrument for Determining the Efficiency of Dust Suppression / V.V. Stroikova, I.Yu. Markova, V.A. Kobzev, A.YU. Esina, M.A. Stepanenko, E.M. Ishmukhametov // Russian Engineering Research. – 2023. – Vol. 43, No. 9. – P. 1162–1165.

132. *Строикова, В.В.* Оценка эффективности водных пылеподавляющих эмульсий на основе акриловых и алкидных полимеров / В.В. Строикова, А.Ю. Рязанова, И.Ю. Маркова, М.А. Степаненко, Э.М. Ишмухаметов // Записки Горного института. – 2024. – Т. 270. – С. 941–949.

133. *Духанина, У.Н.* Состав пропиточного раствора для бактериальной биоминерализации и особенности его взаимодействия с компонентами цементной системы / У.Н. Духанина, Д.А. Балицкий, В.В. Строикова, А.Ю. Есина, А.А. Кузнецова // Строительство и техногенная безопасность. – 2023. – № 28(80). – С. 37–44.

134. *Строикова, В.В.* Пылеподавляющие составы на водной основе: анализ состояния и перспективы развития / В.В. Строикова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, И.Ю. Маркова, Е.Н. Губарева, А.В. Абзалилова, Н.А. Шаповалов // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 12. – С. 5–38.

135. Полимерная закалочная жидкость [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vseinstrumenti.ru/product/maslo-foxgear-renotherm-pvm-4501-0099451004-20197544/#discussions> (дата обращения 23.01.2026).

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Титульный лист технологического регламента
на производство водной эмульсии полиметилсилоксана**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности,
д-р техн. наук, профессор

Т.М. Давыденко

«21» марта 2025 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство водной эмульсии полиметилсилоксана**

СОГЛАСОВАНО

Главный инженер
ООО Завод «Краски КВИЛ»
А.А. Галушко
«17» марта 2025 г.



РАЗРАБОТАНО

Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
В.В. Строкова
«18» марта 2025 г.

Исполнители:
Инженер-исследователь:
А.Ю. Рязанова
«12» марта 2025 г.

Канд. техн. наук, доцент
П.С. Баскаков
«12» марта 2025 г.

Канд. техн. наук, доцент
А.В. Абзалилова
«12» марта 2025 г.

Белгород 2025 г.

Акт выпуска опытной партии водной эмульсии полиметилсилоксана

Общество с ограниченной ответственностью
Завод «Краски КВИЛ»

АКТ

**Выпуска опытной партии водной эмульсии полиметилсилоксана
для закалки стали**

Комиссия в составе: **представители ООО Завод «Краски КВИЛ»:**

главный инженер А.А. Галушко

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова:

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

инженер-исследователь А.Ю. Рязанова

канд. техн. наук, доцент П.С. Баскаков

канд. техн. наук, доцент А.В. Абзалилова

участвовала в выпуске опытных партий эмульсии полиметилсилоксанового масла на водной основе, изготовленных на действующей технологической линии.

Выпущенная продукция соответствует требованиям ГОСТ 33290-2015. Разработанные составы приняты к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

от ООО Завод «Краски КВИЛ»

_____ А.А. Галушко



от БГТУ им. В.Г. Шухова

_____ В.В. Строкова

_____ А.Ю. Рязанова

_____ П.С. Баскаков

_____ А.В. Абзалилова

«28» _____ 2025 г.

Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

«9» апреля 2025г.

Водная эмульсия полиметилсилоксанового масла является закалочной средой, применяемой при термической обработке стальных изделий и позволяющей гибко управлять скоростью охлаждения в широком диапазоне температур.

В диссертационной работе Рязановой А.Ю. доказана эффективность использования полиметилсилоксанового масла при синтезе эмульсии на водной основе для применения ее в качестве среды при закалке сталей. Преимущество применения в качестве дисперсной фазы эмульсии полиметилсилоксанового (ПМС) масла, как закалочной среды при термической обработке металла заключается в его химически инертной природе, отсутствии едкого запаха, гидрофобности образуемой пленки и применимости для работы в высокотемпературных условиях.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся главный инженер ООО Завод «Краски КВИЛ» Галушко А.А. и первый проректор ФГБОУ ВО Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова д.т.н., проф. Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что результаты работы по разработке водной эмульсии полиметилсилоксана приняты к внедрению согласно технологическому регламенту и будут производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

Главный инженер
ООО Завод «Краски КВИЛ»
_____ А.А. Галушко

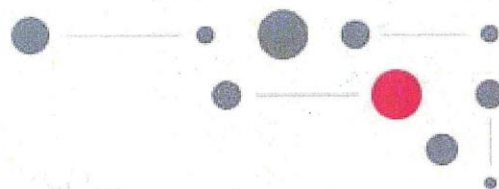
Первый проректор
ФГБОУ ВО БГТУ им. В.Г. Шухова
_____ Е.И. Евтушенко



**Акт опытно-промышленных испытаний закалки хромистой
конструкционной легированной стали марки 40Х в водной эмульсии
полиметилсилоксанового масла**



ОМК Энергомаш



АКТ

**Опытно-промышленных испытаний закалки хромистой
конструкционной легированной стали марки 40Х в водной эмульсии
полиметилсилоксанового масла**

Комиссия в составе:

представители ИЛ ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»:

Директор Центральной заводской лаборатории

канд. юридических наук Лазарев А.Ю.

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова:

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

инженер-исследователь А.Ю. Рязанова

канд. техн. наук, доцент П.С. Баскаков

участвовала при проведении комплексных опытно-промышленных испытаний разработанной водной эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве закалочной среды в кузнечнопрессовом производстве.

По результатам выполненной работы хромистая сталь, прошедшая термическую обработку в разработанной эмульсии полиметилсилоксанового масла, будет рекомендована к использованию для создания соединительных элементов и деталей, подвергающихся механической обработке.

от ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»



_____ А.Ю. Лазарев

от БГТУ им. В.Г. Шухова

_____ В.В. Строкова

_____ А.Ю. Рязанова

_____ П.С. Баскаков

28.05.2025г.

Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

«24» июня 2025г.

Закалочная эмульсия полиметилсилоксанового масла на водной основе, применяемая при термической обработке стальных изделий, позволяет управлять скоростью охлаждения в широком диапазоне температур. По результатам выполненной работы хромистая сталь, прошедшая термическую обработку в разработанной эмульсии, рекомендована к использованию для создания соединительных элементов и деталей, подвергающихся механической обработке. В диссертационной работе Рязановой А.Ю. доказана эффективность использования водной эмульсии полиметилсилоксанового масла для применения ее в качестве среды при закалке сталей. Выполненная работа позволит расширить спектр закалочных сред за счет контроля регулирования скорости охлаждения металла, что позволит минимизировать появление внутренних напряжений, дефектов, деформаций, трещин в структуре материала и, тем самым, обеспечит повышение качества и долговечности стальных изделий.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся директор ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ» Лазарев А.Ю. и первый проректор ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» д.т.н., проф. Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что проведенный комплекс опытно-промышленных испытаний разработанной водной эмульсии полиметилсилоксанового масла в качестве закалочной среды принят к внедрению согласно технологическому регламенту и будет применен при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

Директор ЦЗЛ
ЦЗЛ ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ»

А.Ю. Лазарев

Первый проректор
ФГБОУ ВО

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Е.И. Евтушенко



Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по цифровой
трансформации и образова-
тельной деятельности
БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р техн. наук, профессор

И.А. Новиков



28 января 2026 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлению 28.04.03 «Наноматериалы» и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», что отражено в рабочих программах дисциплин «Коллоидная химия», «Физическая химии», «Металловедение», «Общая технология наносистем и наноматериалов» и «Материаловедение и технология наноструктурированных конструкционных и специальных материалов».

Зам. зав. кафедрой теоретической
и прикладной химии,
канд. хим. наук, профессор

Л.В. Денисова

Зам. зав. кафедрой материаловедения
и технологии материалов,
канд. техн. наук, доцент

Л.Н. Боцман