

УДК 667.64:678.026

О.І.Редько

Луцький національний технічний університет

ВИКОРИСТАННЯ ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ З ПІДВИЩЕНИМИ АНТИКОРОЗІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ І ЗНОСОСТІЙКІСТЮ

Використання епоксикомпозитних покриттів з підвищеними антикорозійними характеристиками і зносостійкістю. У роботі запропоновано склад і технологію формування захисних покриттів з підвищеними антикорозійними характеристиками і зносостійкістю. Показано, що для отримання покриттів з поліпшеними властивостями у пластифікований епоксидний зв'язувач необхідно вводити двокомпонентний полідисперсний дисперсний наповнювач. Висока ефективність застосування нових покриттів підтверджена випробуваннями у виробничих умовах при захисті від корозії і зношування устаткування нафтопереробної і газотранспортної промисловості.

Ключові слова: композитні матеріали, матриця, дисперсні наповнювачі.

Постановка проблеми. Композитні матеріали (КМ) на основі полімерів забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей, корозійну тривкість і зносостійкість, а також високу ремонтоздатність за рахунок неодноразового відновлення поверхонь деталей композитами, що використовують, як покриття. У цьому напрямку цікавим є використання матеріалів на основі епоксидних смол, які, крім вказаних властивостей, мають значну адгезію до металевих поверхонь, технологічність при формуванні у вигляді покриттів на деталі зі складним профілем, розвинуту сировинну базу [1]. Для поліпшення технологічних властивостей покриттів у епоксидні олігомери вводять пластифікатори. Крім того, формування зв'язувачів, які містять пластифікатори, забезпечує краще змочування наповнювача, підвищує рухливість макромолекул, що зумовлює високий ступінь зшивання, у тому числі, і у зовнішніх поверхневих шарах матриці навколо дисперсних часток [2]. Відомі матеріали, що використовують у вигляді полімерних матриць для захисних покриттів, мають недоліки. Це зокрема, значна тривалість технологічного процесу полімеризації і багатоступеневий режим термічного оброблення, високі показники залишкових напружень, що погіршує фізико-механічні властивості КМ під час їх експлуатації.

Мета роботи – встановити оптимальний склад інгредієнтів і розробити технологічні режими формування епоксикомпозитних матеріалів і захисних покриттів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками

Обговорення результатів дослідження. Поставлену задачу підвищення адгезійних, фізико-механічних властивостей і зменшення залишкових напружень у захисних покриттях, які експлуатуються в умовах значного градієнту температур і циклічних навантажень вирішують за рахунок використання епоксидного зв'язувача, який містить епоксидний діановий олігомер, пластифікатор і твердник з таким співвідношенням компонентів, мас.ч.: епоксидний діановий олігомер ЕД-20 – 100, пластифікатор дибутилфталат ДБФ – 8, твердник поліетиленполіамін – 8 [3].

Для зшивання епоксидного зв'язувача використовували твердник холодного тверднення поліетиленполіамін (ПЕПА), який вводили при стехіометричному співвідношенні компонентів. Формування композиту на основі епоксидного діанового олігомера ЕД-20 (100мас.ч.) та пластифікатора дибутилфталату (8мас.ч.) дозволяє поліпшити реологічні властивості епоксидних композицій та знизити залишкові напруження. Епоксидний зв'язувач формують і наносять на поверхню за такою технологією. Дозування компонентів, гідродинамічне суміщення епоксидного олігомера ЕД-20 та пластифікатора дибутилфталату до отримання однорідної суміші, вакуумування композиції протягом 40...60хв., введення твердника ПЕПА. Отриману композицію протягом 10...20хв. наносять на попередньо обезжирену поверхню.

Наведений склад композиції і спосіб формування захисного покриття має техніко-економічні переваги порівняно з відомими матеріалами: високі адгезійні та фізико-механічні властивості, незначні показники залишкових напружень за рахунок раціонально підбраного складу інгредієнтів, що забезпечує високу адгезійну і когезійну міцність композитів, достатні реологічні властивості.

На основі розробленого епоксидного зв'язувача формували захисні покриття з високими експлуатаційними характеристиками різного функціонального призначення.

Покриття 1. Основне призначення – збільшення міжремонтного ресурсу роботи технологічного устаткування.

Основу розробки становлять результати досліджень адгезійної, когезійної міцності і залишкових напружень у захисних покриттях. Високі адгезійні показники і незначні залишкові напруження мають епоксикомпозитні покриття з матеріалу, що містить епоксидну діанову смолу, пластифікатор, твердник та неорганічний наповнювач з таким співвідношенням компонентів, мас.ч.: епоксидна діанова смола ЕД-20 – 100, пластифікатор дибутилфталат – 7...9, твердник поліетиленполіамін – 7...9, неорганічний наповнювач: зольні мікросфери (63мкм) – 5...15, газова сажа (10...20мкм) – 5...10.

З метою підвищення адгезійної міцності композиції як основний наповнювач використано частки зольних мікросфер з дисперсністю 63мкм. Для поліпшення когезійної міцності і зменшення залишкових напружень у матеріалі як додатковий наповнювач використано дрібнодисперсні частки газової сажі (10...20 мкм).

Зольні мікросфери (ТУ 5712-010-80338612-2008) є скляними сферами, наповненими повітрям. Зольні мікросфери є мінеральними відходами, що містяться у золі при спалюванні кам'яного вугілля на теплоелектростанціях. Перевагою їх використання є: низька густина, невеликі розміри, сферична форма, висока твердість і температура плавлення, хімічна інертність до впливу агресивних середовищ. Хімічний склад зольних мікросфер, %: SiO_2 – 55,0-59,0, Al_2O_3 – 27,0-31,0, Fe_2O_3 – 4,6-5,5, K_2O – 3,2-3,7, CaO – 1,1-1,8, MgO – 1,3-1,7, TiO_2 – 0,1-1,1, SO_2SO_3 – 0,05-1,00, $\text{Cl} < 0,1$.

Додатково для поліпшення реологічних і когезійних властивостей матеріалу у композицію вводили пластифікатор дибутилфталат. Це забезпечує кращу змочуваність наповнювача, що, у свою чергу, поліпшує адгезію покриття до металевої основи і зменшує показники залишкових напружень у композиті.

Композицію формують і наносять на поверхню за такою технологією. Підготовка поверхні, яка полягає у обезжирюванні і видаленні забруднень, окалини, іржі з використанням піскоструминного оброблення. Формування композиції: приготування зв'язувача (дозування компонентів та їх суміщення) і приготування наповнювачів (очищення дисперсних часток від домішок методом ультразвукового оброблення). Після отримання однорідних фракцій порошки просушують у сушильній шафі при температурі $T=323...353\text{K}$ протягом часу $\tau=2,0\text{год}$. Надалі проводять гідродинамічне суміщення наповнювачів і зв'язувача до отримання однорідної суміші, вакумування композиції протягом 40...60хв, введення твердника ПЕПА. Отриману композицію протягом 60...80хв. наносять на попередньо обезжирену поверхню методом пневматичного розпилення.

Покриття 2. Основне призначення – підвищення корозійної тривкості устаткування, що експлуатується у природних умовах.

Основу розробки становлять результати дослідження адгезійної, когезійної міцності і корозійної тривкості захисного покриття шляхом виконання епоксикомпозитного покриття, що містить адгезійний і поверхневий шари. Адгезійний шар складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та двокомпонентного полідисперсного мінерального наповнювача. Інгредієнти для адгезійного шару і технологію його формування наведено вище при описі способу формування покриття 1. Поверхневий шар складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та двокомпонентного полідисперсного мінерального наповнювача з таким співвідношенням компонентів, мас.ч.: епоксидна діанова смола – 100, пластифікатор дибутилфталат – 7...9, твердник поліетиленполіамін – 7...9, неорганічний наповнювач: зольні мікросфери (63мкм) – 25...35, вспучений вермикуліт (10...20мкм) – 15...20.

Вспучений вермикуліт є пористим матеріалом у вигляді лускатих часток, який отримують відпалом вермикулітового кноцентрата – гідроліди, що містить між елементарними шарами зв'язану воду. Хімічний склад вспученого вермикуліту, %: SiO_2 – 33...36, Fe_2O_3 – 5...17, FeO – 0,2,

Al_2O_3 – 6...18, MgO – 14...25, CaO – 1,2...2,0, K_2O – 3...5, Mn – 0,06, Na_2O – 0,5, TiO_2 – 0,4, $pH(H_2O)$ – 6,8...7,0.

Зольні мікросфери вводили у зв'язувач для збільшення когезійної міцності поверхневого шару, а, отже, для підвищення антикорозійних властивостей покриття. Введення у поверхневий шар зольних мікросфер до 25мас.ч. на 100мас.ч. смоли ЕД-20 призводить до зменшення об'єму полімеру у стані поверхневих шарів, при цьому когезійна міцність покриття знижується. Введення зольних мікросфер понад 35мас.ч. на 100мас.ч. смоли ЕД-20 зумовлює підвищення залишкових напружень у покритті внаслідок значної кількості дефектів поверхневих шарів навколо дисперсних часток наповнювача. В такому випадку при експлуатації покриття швидко руйнується.

Введення у поверхневий шар як додаткового дисперсного наповнювача вспученого вермикуліту при оптимальному вмісті забезпечує формування стійкого до седиментації шару покриття з високою когезійною міцністю. Збільшення вмісту вспученого вермикуліту зумовлює виникнення напруженого стану та дефектів у поверхневих шарах, що призводить до зменшення когезійної міцності і, відповідно, до погіршення корозійної тривкості покриття.

Нанесення на металеву основу (сталь Ст.3) методом пневматичного розпилення адгезійного шару з товщиною 80...100мкм дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність і корозійну тривкість захисних покриттів. Попередня полімеризація адгезійного шару при температурі $T=313...333K$ протягом $\tau=20...30$ хв. забезпечує високий ступінь зшивання макромолекул з утворенням просторової сітки, що зумовлює поліпшення адгезійної міцності та фізико-механічних властивостей покриттів. Виконання адгезійного шару з товщиною, яка менша за 80мкм, погіршує перебіг дифузійних процесів при формуванні захисного покриття. Виконання адгезійного шару з товщиною, яка більша від 100мкм, знижує величину адгезійної міцності гетерогенних матеріалів. Крім того, полімеризація шару при температурі, яка вища оптимальних режимів та тривалістю, що більша від часу $\tau=30$ хв., зумовлює зменшення міжшарової взаємодії, що погіршує захисні властивості покриттів. Формування шару при температурно-часових режимах, які нижчі від оптимальних значень, погіршує технологічні умови формування захисних покриттів.

Поверхневий шар з товщиною 150...180мкм наносять на адгезійний шар після його попередньої полімеризації. Далі проводять термостатування покриття при температурі $T=493...498K$ протягом часу $\tau=2,0...2,1$ год.

Покриття 3. Основне призначення – підвищення гідроабразивної зносостійкості технологічного устаткування.

Основу розробки становлять результати досліджень адгезійної, когезійної міцності і зносостійкості захисного покриття. Матеріал епоксикомпозитного покриття містить адгезійний і поверхневий шари. Інгредиенты для адгезійного шару і технологію його формування наведено вище при описі способу формування покриття 1. Поверхневий шар складається з епоксидної діанової смоли, пластифікатора, твердника та двокомпонентного полідисперсного мінерального наповнювача з таким співвідношенням компонентів, мас.ч.: епоксидна діанова смола – 100, пластифікатор дибутілфталат – 7...9, твердник поліетиленполіамін – 7...9, неорганічний наповнювач: карбід кремнію (63мкм) – 75...85, оксид хрому (10...20мкм) – 35...45.

Режими формування поверхневого шару є аналогічними до режимів і параметрів аналогічного шару покриття 2. Відмінним є те, що поверхневий шар має товщину 180...200мкм.

Отримані експериментальні результати порівняльних випробувань адгезійних властивостей, залишкових напружень, корозійної тривкості і відносної зносостійкості розроблених та відомих захисних покриттів свідчать про високі експлуатаційні характеристики і доцільність використання нових матеріалів у різних галузях промисловості (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняльні показники властивостей захисних покриттів

Показник	ПКП 1	ПКП 2	ПКП 3	ПКП 4	ПКП 5	ПКП 6
Адгезійна міцність, МПа	76,4	72,1	68,3	42,1	50,3	58,7
Залишкові напруження, МПа	2,5	2,8	3,1	4,8	5,3	6,3

*Корозійна тривкість, ρ , Ом·см ²	3,6	5,1	3,1	2,1	2,4	2,8
**Відносна зносостійкість, ϵ	0,74	0,72	1,2	0,44	0,28	0,56

Примітка.

*Корозійну тривкість (значення питомого електроопору) досліджували після 120...140 діб витримки у агресивному середовищі (3%-ний розчин хлориду натрію).

**Відносну зносостійкість визначали за втратою маси досліджуваного стосовно контрольного зразка зі сталі Ст.3.

ПКП 1...3 – розроблені покриття; ПКП 4 – полімеркомпозитне покриття (пат. Японії №152574, 10.08.85р.), ПКП 5 – полімеркомпозитне покриття (а.с. СРСР №1175945, опубл. в Б.И., 1985, №32), ПКП 6 – полімеркомпозитне покриття (пат. №97020588, опубл. в “Промислова власність України”, 1997, №5).

Висновки. Висока ефективність застосування нових покриттів підтверджена випробуваннями у виробничих умовах при захисті від корозії і гідроабразивного зношування устаткування нафтопереробної і газотранспортної промисловості. На підприємствах даних галузей промисловості ставлять у комплексі широкий спектр підвищених вимог до експлуатаційних характеристик захисних покриттів, позаяк технологічне устаткування піддається одночасно постійному впливу атмосферних та агресивних середовищ. У результаті експлуатації контрольних об'єктів встановлено, що використання захисних покриттів особливо ефективно при захисті від корозії металоконструкцій і устаткування в умовах впливу агресивного середовища хлориду натрію, а також від атмосферної корозії деталей транспортуючих засобів та контейнерів. Крім того, впровадження розроблених епоксикомпозитних матеріалів у вузлах технологічного устаткування забезпечує підвищення надійності і довговічності обладнання у 2...3 рази. Результати дослідної перевірки експлуатаційних характеристик розроблених композитів у вигляді виробів та захисних покриттів доводять їх високу надійність і ефективність та необхідність подальшого впровадження у різних галузях промисловості.

Література.

1. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / А.В.Букетов, П.Д.Стухляк, Є.М.Кальба.-Тернопіль: Збруч, 2005.-182с.
2. Стухляк П.Д., Букетов А.В. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П.Д.Стухляк, А.В.Букетов.-Тернопіль: Збруч, 2009.-237с.
3. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Редько О.І. Дослідження адгезійних властивостей і залишкових напружень у пластифікованій дибутилфталатом епоксидній матриці / П.Д.Стухляк, А.В.Букетов, О.І.Редько // Вісник ХНТУСГ.-Харків: ХНТУСГ.-Вип. 96.-2010.-С.416-426.