

УДК 667.64:678.026

О.І. Редько, Р.Г. Редько

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ 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 полішеними 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: полідисперсний двокомпонентний наповнювач, діелектричні властивості, питомий електроопір, епоксидні композитні покриття.

Табл. 1 Літ. 4.

О.И. Редько, Р.Г. Редько

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ АНТИКОРОЗИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ

В работе предложен состав и технологию формирования защитных покрытий с повышенными антикоррозионными характеристиками и износостойкостью. Показано, что для получения покрытий с улучшенными свойствами в пластифицированную эпоксидную матрицу необходимо вводить двухкомпонентный полидисперсный наполнитель. Высокая эффективность применения новых покрытий подтверждена испытаниями в производственных условиях при защите от коррозии и износа оборудования нефтеперерабатывающей и газотранспортной промышленности.

Ключевые слова: полидисперсный двухкомпонентный наполнитель, диэлектрические свойства, удельное электросопротивление, эпоксидные композитные покрытия.

O.I. Redko, R.G. Redko

RESEARCH COMPOSITION AND FORMING TECHNOLOGY OF SHEETING WITH ENHANCED EXPLOITATION CHARACTERISTICS

Composition and forming technology of sheeting with enhanced exploitation characteristics are offered in the article. It is shown that for the receipt of coverage's with improved properties it is necessary to enter modified dispersion filler in the epoxy matrix. High efficiency of application of new coverage's is confirmed tests in production terms at the corrosion protection of oil and gas-transport industry equipment.

Keywords: polydisperse two-component filler, dielectric properties, the electrical resistivity, epoxy composite coating.

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

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як пластифікатор використано дибутилфталат (ГОСТ 2102-72).

Зв'язувач формували при такому вмісті інгредієнтів, мас.ч.: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100, пластифікатор дибутилфталат – 8, твердник ПЕПА – 8. З метою з'ясування впливу фізичної природи і топології поверхні наповнювачів на властивості КМ використано грубодисперсні (63мкм) і дрібнодисперсні (10...20мкм) частки. Як грубодисперсні наповнювачі застосовували зольні мікросфери (ЗМ) (ТУ 5712-010-80338612-2008), частки коричневого шламу (КШ) і карбиду кремнію. Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували частки вспученого вермикуліта (ВВ), газової сажі (ГС) і оксиду хрому зеленого (ГОСТ 2912-79).

Зольні мікросфери є мінеральними відходами, що містяться у золі при спалюванні вугілля на електростанціях. Перевагою їх використання є низька густина, невеликі розміри, сферична форма, висока температура плавлення. Хімічний склад ЗМ, %: 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, Cl < 0,1.

Коричневий шлам як доступний і активний наповнювач вводили для здешевлення КМ та активації взаємодії на межі фаз. КШ складається з суміші оксидів (мас.ч.): оксид заліза – 46...48, оксид алюмінію – 7...9, оксид кремнію – 12...14, оксид кальцію – 18...21, оксид магнію – 1...2, оксид титану – 4...7, оксид ванадію – 1,5...2,5, оксид олова – 0,9...1,6, оксид барію – 0,7...1,0, інші оксиди – до 100.

Спінений вермикуліт є пористим матеріалом у вигляді лускатих часток, який отримують відпалом вермикулітового кноцентрата – гідрослюди, 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, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ – 6,8...7,0.

Покриття формували за такою технологією: дозування компонентів, суміщення пластифікатора та епоксидної смоли ЕД-20, термооброблення суміші протягом часу $\tau=4,0\pm 0,1$ год при температурі $T=393\pm 2\text{K}$, суміщення часток і зв'язувача, введення твердника ПЕПА, затвердження композиції за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2-х год при температурі $T=293\pm 2\text{K}$, нагрівання зі швидкістю 3град/хв до температури $T=393\pm 2\text{K}$, витримка протягом часу $\tau=2,0\pm 0,05$ год, охолодження до температури $T=293\pm 2\text{K}$. Далі зразки витримували протягом часу $\tau=60$ год на повітрі при температурі $T=293\pm 2\text{K}$ з наступним проведенням випробувань.

Зміну питомого електроопору композитів при збільшенні температури визначали за допомогою моста змінного струму Е7-14 при частоті 1 кГц за стандартною методикою згідно з ГОСТ 6433.4-71. Зразки для дослідження формували за розмірами: діаметр – $D=30\pm 0,5\text{мм}$., висота – $h=5\pm 0,05\text{мм}$. Розкид значень за товщиною зразків не перевищував 8%.

Результати та їх обговорення. 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 [4].

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

Оснoву 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.

Оснoву 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 – гідрослюди, 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, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ – 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 $T=313...333\text{K}$ протягом $\tau=20...30\text{хв.}$ 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 $\tau=30\text{хв.}$, 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 $T=493...498\text{K}$ протягом часу $\tau=2,0...2,1\text{год.}$

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. 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: 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.

1. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г. Дослідження корозійної тривкості епоксикомпозитних покриттів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2008.-Спец. вип. №7.-С.448-452.

2. Стухляк П.Д., Букетов А.В. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням.-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 // Вісник ХНТУСГ.-Харків: ХНТУСГ.-Вип.96.-2010.-С.416-426.

4. Бугай Б.Г., Зінь І.В., Білий М.Н., Похмурська М.Т. Стійкість нових лакофарбних покриттів ВАТ "Талак" у корозійних середовищах // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів.-Корозія-98:Матеріали ІV Міжнарод. конференції-виставки.-Львів:ФМІ.-1998.-С.265-268.

Стаття надійшла до редакції 22.11.2018