

УДК 667.64:678.026

Акимов А.В., к.т.н.

*Херсонская государственная морская академия*

## СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

**Аннотация.** Разработаны состав, технологии формирования и нанесения защитных полимеркомпозитных покрытий, которые непосредственно были внедрены в производство для защиты и восстановления технического состояния деталей технологического оборудования. Применение разработанных покрытий позволило отказаться от использования традиционных грунтовок и покрытий и обеспечивает повышение показателей физико-механических и теплофизических свойств, а также уменьшение горючести и увеличение межремонтного ресурса эксплуатации деталей.

**Ключевые слова:** *эпоксидный олигомер, покрытия, адгезионный слой, поверхностный слой.*

**Анотація.** Розроблено склад, технології формування і нанесення захисних полімеркомпозитних покриттів, які безпосередньо були впроваджені у виробництво для захисту і відновлення технічного стану деталей технологічного обладнання. Застосування розроблених покриттів дозволило відмовитися від використання традиційних грунтівок і покриттів і забезпечує підвищення показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей, а також зменшення горючості і збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації деталей.

**Ключові слова:** *епоксидний олігомер, покриття, адгезійний шар, поверхневий шар.*

**Annotation.** *Designed composition, imaging technologies and the application of protective coatings of polymercomposites, that were directly introduced into production for the protection and restoration technical condition of process equipment parts. Application of the developed coatings allowed to abandon the use of traditional primers and coatings and enhances the performance of physic-mechanical and thermal properties, as well as reducing the flammability and increased overhaul period of the operation details.*

**Keywords:** *epoxy oligomer, coating, the adhesive layer, the surface layer.*

**Постановка проблемы.** Композитные материалы (КМ) нашли широкое применение в промышленности, в частности, их эффективно используют для повышения эксплуатационного ресурса грузовых и подъемно-транспортных машин и механизмов в судостроительной промышленности. При этом КМ используют в виде как промышленных материалов, так и антикоррозионных и износостойких защитных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Применение покрытий, наполненных различными по физической природе крупно- и мелкозернистыми дисперсными наполнителями, для подъемно-транспортных и грузовых машин и механизмов в судостроении обуславливает комплекс их свойств: долговечность и химическая стойкость к морской среде, устойчивость к низким температурам, низкая теплопроводность по сравнению с металлами. Кроме того, материалы на основе полимеров можно использовать в виде компаундов, что обеспечивает их эластичность. Очевидно, что это свойство КМ, не присущее металлам и сплавам, наряду с улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами, обеспечивает широкое использование полимерных композитов в различных отраслях. За счет перечисленных показателей КМ на полимерной основе успешно конкурируют с традиционными конструкционными материалами и по некоторым характеристикам превышают их [1, 2].

Таким образом, перспективным на сегодня является использование полимерных КМ, наполненных дисперсными наполнителями различной физической природы и зернистости, что позволяет в широких пределах прогнозируемо регулировать эксплуатационные характеристики материалов.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Основным фактором дальнейшего роста объемов производства КМ является улучшенные их физико-механические свойства в условиях эксплуатации материалов под действием знакопеременных нагрузок и циклических температур. Информация о характеристиках прочности полимерных композитов ускоряет расширяет спектр их применения, в том числе и для подъемно-транспортной техники. Улучшение характеристик КМ достигают, в первую очередь, введением в связующее наполнителей, воздействием энергетическими полями при оптимальных условиях формирования материалов, а также температурно-временными режимами формирования композитов. В качестве связующего для формирования КМ, широко применяют эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20, отверждение которой проводят при температурах, близких к комнатной. Это приводит к формированию КМ с комплексом необходимых свойств, которые можно существенно улучшить в результате дополнительной термической обработки композитов при оптимальных температурно-

временных режимах. В то же время, введение в ЭД-20 наполнителей приводит не только к удешевлению материалов и покрытий на их основе, но и повышает температуру стеклования КМ благодаря снижению концентрации реакционноспособных групп и сегментов цепей макромолекул. Это в свою очередь приводит к снижению температурного пика на экзотерме отверждения. Кроме того, введение наполнителей уменьшает возможность образования трещин на начальном этапе формирования КМ, снижает степень усадки, что, как следствие, улучшает физико-механические и теплофизические свойства материалов [3].

В нашей стране и за рубежом создан широкий спектр КМ на эпоксидной основе с необходимыми эксплуатационными свойствами, использование которых позволяет эффективно защищать поверхности технологического оборудования от воздействия агрессивных сред, что существенно повышает износостойкость и эксплуатационные характеристики [3]. Важное значение имеют технологичность нанесения покрытия на детали сложного профиля, экономичность и долговечность при эксплуатации, что позволяет значительно сократить трудовые и материальные затраты на ремонтные работы [4, 5].

**Цель работы** – разработать покрытия с повышенными эксплуатационными характеристиками для внедрения их в промышленность.

**Материалы и методика исследований.** В качестве основы для связующего при формировании эпоксидных КМ выбран эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), характеризующийся высокой адгезионной прочностью к металлической основе, возможностью отверждения при низких температурах, малой усадкой, отсутствием выделения летучих веществ при формировании в изделия, технологичностью при нанесении на детали со сложным профилем поверхности [2-6].

Для формирования адгезионного слоя использовали ортофталевую насыщенную предускоренную литьевую полиэфирную смолу марки Norsodyne O 12335 AL (UN1866, стойкую к ультрафиолету).

В качестве отвердителя для эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру при отсутствии нагрева и позволяет отверждать материалы при комнатных температурах.

Также для отверждения ЭД-20 был использован [13] ангидридный отвердитель горячего отверждения – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (Изо-МТГФА) (ТУ 2494-015-14331137-2012).

Для полиэфирной смолы использовал отвердитель Butanox-M50, которые является перекисью метилэтилкетона (МЭКП). Butanox-M50 используют совместно с кобальтовым ускорителем (6% -ный раствор октоат кобальта в толуоле) (КБП), который является катализатором в процессе полимеризации ненасыщенных полиэфирных смол.

В качестве пластификатора применяли [10] трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78) – полный эфир ортофосфорной кислоты и этиленхлоргидрина; эффективный антипирен, значительно улучшающий противопожарные свойства материалов. ТХЭФ образует однородную смесь с полимером и не вступает с ним в химическую реакцию, что усиливает огнезащитные эффект. ТХЭФ хороший пластификатор, присутствие атомов хлора в составе трихлорэтилфосфата не уменьшает его совместимость с полимерами. При введении в композицию ТХЭФ получают самозатухающийся материал, горение которого быстро прекращается после нивелирования действия открытого пламени.

Введение различных по природе, форме и дисперсности наполнителей в эпоксидное связующее способствует физико-химическому взаимодействию, возникающему на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», и зависит от химической активности наполнителя, удельной площади поверхности, что существенно влияет на процессы структурообразование и определяет свойства КМ в процессе эксплуатации. С учетом того, что необходимо обеспечить негорючесть материалов в качестве наполнителей для экспериментальных исследований использовали:

- мелкозернистые ( $d = 5...10$  мкм) наполнители: совелитовый порошок (ТУ36-131-83) и углекислый кальций (ГОСТ 4530-76) [11];
- крупнозернистые ( $d = 63$  мкм) наполнители: алюминат кальция (ГОСТ 969-91) и хлорамин Б (ТУ 9392-031-00203306-97).

В работе исследовали следующие свойства КМ: ударная вязкость, предел прочности и модуль упругости при изгибе, теплостойкость (по Мартенсу) и горючесть.

Ударную вязкость определяли с помощью маятникового копра по методу Шарпи (ГОСТ 4647-80). Определяли рабочий угол отклонения маятника после разрушения образца при заранее заданном начальном угле подъема рабочего тела установки. Исследования проводили при температуре  $T = 298 \pm 2$  К и относительной влажности  $d = 50 \pm 5$  %. Использовали образцы с размером:  $l \times b \times h = (63,5 \times 12,7 \times 12,7) \pm 0,5$  мм. Расстояние между опорами –  $l_0 = 40 \pm 0,5$  мм [7].

Разрушающее напряжение и модуль упругости при изгибе определяли согласно ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 9550-81 соответственно. Параметры образцов: длина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм,

высота  $h = 10 \pm 0,5$  мм [7].

Отклонение значений при исследованиях показателей физико-механических свойств КМ составляло 4...6 % от номинального.

Теплостойкость (по Мартенсу) определяли по ГОСТ 21341-75. Методика исследования заключается в определении температуры, при которой образец нагревали со скоростью  $v = 3$  К/мин под действием постоянно изгибающей нагрузки  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, вследствие чего он деформируется на заданную величину ( $h = 6$  мм) [6].

Горючесть материалов оценивали стандартным методом экспериментального определения кислородного индекса (КИ) [8, 9] по ГОСТ 12.1.044-89.

#### **Результаты исследований и их обсуждение.**

По результатам исследования разработаны новые полимерные КМ и режимы формирования полимеркомпозитных покрытий (ПКП) с улучшенными адгезионными, физико-механическими и теплофизическими свойствами. Состав КМ и защитных покрытий на их основе, а также технология их формирования приведены ниже.

*Эпоксидная матрица с улучшенными адгезионными свойствами.* Разработка может быть использована в виде связующего для полимеркомпозитных огнестойких покрытий, которые используют для защиты деталей энергетических установок, эксплуатирующихся при повышенных температурах.

С целью улучшения показателей физико-механических и теплофизических характеристик деталей энергетических установок используют матрицы для защитных покрытий, которые содержат эпоксидные смолы в виде связующего. Для улучшения тиксотропных и технологических свойств полимерных покрытий в эпоксидные олигомеры вводят модифицирующие добавки.

В основу разработки поставлена задача улучшения адгезионной прочности матрицы для формирования композитов, которые эксплуатируются в условиях значительного градиента температур и циклических нагрузок, путем создания модифицированного эпоксидного связующего с повышенной адгезионной прочностью.

Для формирования матрицы с улучшенными адгезионными свойствами необходимо применять композицию следующего состава:

- эпоксидный олигомер марки ЭД-20 ( $q = 100$  масс.ч.);
- полиэфирная смола марки Norsodyne O 12335 AL ( $q = 40...60$  масс.ч.);
- отвердитель Butanox-M50 ( $q = 1,0...1,2$  масс.ч.);
- отвердитель Изо-МТГФА ( $q = 45...55$  масс.ч).

При температуре сшивания  $T = 493 \pm 2$  К такой композитный материал отличается следующими свойствами:

- адгезионная прочность при отрыве –  $\sigma_a = 64,2...69,1$  МПа,

- адгезионная прочность при сдвиге –  $\tau = 15,3 \dots 18,4$  МПа,
- остаточные напряжения –  $\sigma_o = 1,6 \dots 1,7$  МПа.

*Эпоксидная матрица с улучшенными теплофизическими свойствами.*

По результатам экспериментальных исследований установлено влияние количества пластификатора, вводимого в эпоксидное связующее, на теплофизические свойства композитов. На основе экспериментальных исследований разработана пластифицированная эпоксидная матрица с улучшенными теплофизическими свойствами следующего состава: эпоксидно-диановая смола ЭД-20 – 100 масс.ч., аминный отвердитель – полиэтиленполиамин ПЭПА – 10 масс.ч., пластификатор – трихлорэтилфосфат ТХЭФ – 10...20 масс.ч. При температуре сшивания  $T = 393 \dots 413$  К матрица отличается следующими свойствами: теплостойкость по Мартенсу –  $T = 355$  К; термический коэффициент линейного расширения в диапазоне температур  $\Delta T = 303 \dots 473$  К –  $\alpha = 9,54 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , разрушающие напряжения при изгибе  $\sigma_{32} = 54,6 \dots 60,2$  МПа, модуль упругости при изгибе  $E = 3,5 \dots 3,7$  ГПа, ударная вязкость  $W = 8,7 \dots 9,3$  кДж/м<sup>2</sup>. При этом температура стеклования составляет  $T_c = 360$  К, а усадка –  $\varepsilon = 0,55$  %.

На основе проведенных экспериментальных исследований теплофизических и физико-механических свойств можно рекомендовать разработанный материал, в состав которого входит ингибитор горения (антипирен) трихлорэтилфосфат, в виде связующего для покрытия с целью защиты поверхностей деталей энергетического оборудования и механизмов, эксплуатируемых под воздействием открытого пламени, и в зонах с интенсивным радиационным излучением и повышенными температурами [12].

*Покрытие 1 (ПКП-1).* Основное назначение – повышение показателей теплофизических и физико-механических свойств деталей энергетических установок.

Покрытие состоит из адгезионного слоя, который обеспечивает повышение адгезионной прочности композита к основе, и поверхностного слоя, который наносят на частично полимеризованный эпоксидный композит (в течение  $t = 80 \dots 120$  мин) с целью улучшения теплофизических свойств, огнестойкости и эксплуатационного ресурса оборудования. Низкая стоимость покрытия, по сравнению с известными материалами, обеспечивается незначительной себестоимостью ингредиентов (наполнителей), а также увеличением сроков эксплуатации деталей энергетических установок и оборудования.

Технология формирования ПКП-1 состоит из таких операций:

- подготовка поверхности, которая заключается в обезжиривании и удалении различных загрязнений, окалина, ржавчины методом пескоструйной обработки;
- приготовление независимо композиций для адгезионного и поверхностного слоев;
- нанесения адгезионного и поверхностного слоев;
- полимеризация покрытия, температурно-временные режимы которой приведены при описании технологии сшивания модифицированной эпоксидной матрицы.

*Состав покрытия ПКП-1:*

Адгезионный слой состоит из следующих компонентов, масс.ч.:

- эпоксидный олигомер марки ЭД-20 ( $q = 100$  масс.ч.);
- полиэфирная смола марки Norsodyne O 12335 AL ( $q = 40 \dots 60$  масс.ч.);
- отвердитель Butanox-M50 ( $q = 1,0 \dots 1,2$  масс.ч.);
- отвердитель Изо-МТГФА ( $q = 45 \dots 55$  масс.ч.).

Поверхностный слой состоит из следующих компонентов, масс.ч.:

- эпоксидный олигомер марки ЭД-20 ( $q = 100$  масс.ч.);
- пластификатор – ТХЭФ ( $q = 10 \dots 20$  масс.ч.);
- отвердитель ПЭПА ( $q = 10 \dots 12$  масс.ч.);

неорганические наполнители:

- алюминат кальция (63 мкм) ( $q = 60 \dots 70$  масс.ч.);
- хлорамин Б (63 мкм) ( $q = 2 \dots 4$  масс.ч.);
- совелитовый порошок (5...10 мкм) ( $q = 15 \dots 20$  масс.ч.).

*Покрытие 2 (ПКП-2).* Основное назначение – повышение показателей физико-механических и теплофизических свойств деталей энергетических установок.

Покрытие состоит из адгезионного и поверхностного слоев.

*Состав покрытия ПКП-2:*

Адгезионный слой состоит из следующих компонентов, масс.ч.:

- эпоксидный олигомер марки ЭД-20 ( $q = 100$  масс.ч.);
- полиэфирная смола марки Norsodyne O 12335 AL ( $q = 40 \dots 60$  масс.ч.);
- отвердитель Butanox-M50 ( $q = 1,0 \dots 1,2$  масс.ч.);
- отвердитель Изо-МТГФА ( $q = 45 \dots 55$  масс.ч.).

Поверхностный слой состоит из следующих компонентов, масс.ч.:

- эпоксидный олигомер марки ЭД-20 ( $q = 100$  масс.ч.);
- пластификатор – ТХЭФ ( $q = 10 \dots 20$  масс.ч.);
- отвердитель ПЭПА ( $q = 10 \dots 12$  масс.ч.);

неорганические наполнители:

- алюминат кальция (63 мкм) ( $q = 30 \dots 40$  масс.ч.);
- хлорамин Б (63 мкм) ( $q = 2 \dots 4$  масс.ч.);
- углекислый кальций (5...10 мкм) ( $q = 20 \dots 25$  масс.ч.).

Результаты сравнительных испытаний теплофизических, физико-механических свойств и горючести разработанных (ПКП-1, ПКП-2), а также известных материалов и защитных покрытий на их основе свидетельствуют о высоких эксплуатационных характеристиках и целесообразности использования новых композитов (табл. 1) в промышленности.

Таблица 1 – Сравнительные показатели свойств полимерных материалов

Показатель	ПКП-1	ПКП-2	Chartek 7*	833FRB**
	Разработанные материалы		Аналоги	
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	3,0	4,0	2,2	1,9
Модуль упругости при изгибе, ГПа	7,7	6,0	4,2	4,8
Предел прочности при изгибе, МПа	23,1	23,8	16,3	19,6
Теплостойкость по Мартенсу, К	365,0	363,3	323,0	328,0
Горючесть (индекс ПКИ)	47,6	48,4	46,2	42,5

Примечание: \* – Chartek 7 – эпоксидное, вспучивающееся, огнезащитное покрытие; \*\* – 833FRB – двухкомпонентный герметизирующий и заливочный эпоксидный компаунд соответствует по огнеупорности требованиям UL, класс 4V-0, категория QMFZ2.

Разработанные покрытия, технологии их формирования и нанесения внедрены на предприятии ООО «ПРОВИТЕРМ-ЗАПОРОЖЬЕ» (г. Запорожье), что позволяет отказаться от использования традиционных грунтовок и покрытий и обеспечивает получение значительного экономического эффекта. Установлено, что использование разработанных материалов и покрытий на их основе наиболее эффективно в условиях работы при термических и ударных знакопеременных нагрузках.

На основании результатов промышленных испытаний доказано, что разработанные материалы на эпоксидной основе обладают повышенными эксплуатационными характеристиками. Использование разработанных материалов позволяет повысить надежность и долговечность узлов и агрегатов, продолжить межремонтный ресурс

работы оборудования.

Выводы. Разработанные покрытия, технологии их формирования и нанесения внедрены на предприятии «ООО ПРОВИТЕРМ-ЗАПОРОЖЬЕ» (г. Запорожье), что позволяет отказаться от использования традиционных грунтовок и покрытий и обеспечивает повышение показателей физико-механических свойств в 1,5...2,1 раза, теплофизических свойств – в 1,2...1,7 раза, уменьшение горючести в 1,1...1,7 раза и увеличение межремонтного ресурса эксплуатации деталей в 3,6...3,8 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: [учеб. пособие] / [М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.] ; под. ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Технические свойства полимерных материалов :[учеб.-справ. пособие] / В.К. Крыжановский [и др.] ; под ред. В. К. Крыжановского. – [2-е изд., испр. и доп]. – СПб. : Профессия, 2007. – 235 с.
3. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий / П.Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
4. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 658 с.
5. Производство изделий из полимерных материалов : [учеб. пособие] / В.К. Крыжановский [и др.]; Под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб. : Профессия, 2008. – 460 с.
6. Букетов А.В. Епоксидні нанокompозити: монографія / А.В.Букетов, О.О.Сапронов, В.Л.Алексенко. – Херсон: ХДМА, 2015. – 184 с.
7. Стухляк П.Д. Структурные уровни разрушения эпоксидных композитных материалов при ударном нагружении / П.Д. Стухляк, А.В. Букетов, С.В. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 65-83.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб: Профессия, 2012. – 624 с.
9. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 415 с.
10. Букетов А.В. Исследование физико-механических свойств композитных материалов на основе эпоксидиановой смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, с добавлением пластификатора–антипирена трихлорэтилфосфата / А.В. Букетов,

---

А.В. Акимов, Д.А. Зинченко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2015. – № 5. – С. 126–134.

11. Акимов А.В. Применение мелкозернистых наполнителей различной физической природы для улучшения физико-механических свойств композитных материалов на основе пластифицированной эпоксидной матрицы // Науковий вісник НЛТУ України: Збірн. наук.-техн. праць. – Львів: РВВ НЛТУ України. – 2015. – Вип. 25.10. – С. 212-220.

12. Букетов А.В. Разработка модифицированной эпоксидной матрицы для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками / А.В. Букетов, Н.В. Браило, А.А. Сапронов, А.В. Акимов, Д.А. Зинченко / Сборник материалов Всероссийской научной конференции с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред». – Москва : МГУ, 2015. – С.53-55.

13. Букетов А.В. Дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, полімеризованої ізометилтетрагідрофталеvim ангідридом / А.В. Букетов, О.В. Акімов, М.В. Браїло // Вісник ХНТУ. – Херсон, 2015. – №4 (55). – С. 93-98