

О. О. Сапронов

Херсонська державна морська академія

**ПІДВИЩЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТАЛЕЙ СУДНОВИХ
ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК ЗА РАХУНОК ВИКОРИСТАННЯ
ЕПОКСИКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ**

У роботі досліджено корозійну тривкість розроблених епоксикомпозитних покриттів. Проведений аналіз зміни опору і ємності покриттів впродовж 30 діб під впливом різних агресивних середовищ за температури $T = 293 \pm 2$ К. Встановлено, що матеріал з вмістом Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.) характеризується найвищим значенням опору і найменшим значенням ємності у всіх агресивних середовищах, це свідчить про покращенні антикорозійні властивості покриття. Візуальний аналіз дефектів, який проводили в природних умовах під впливом річкової води і змінних температур у діапазоні $\Delta T = (258...298) \pm 2$ К впродовж $\tau = 250$ діб дозволило підтвердити попередні експериментальні дослідження і визначити покриття з поліпшеними антикорозійними властивостями.

Ключові слова: антикорозійне покриття, агресивне середовище, опір, ємність, дефекти.

Рис. 2. Літ. 6.

А. А. Сапронов

**ПОВЫШЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТАЛЕЙ СУДОВЫХ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЕПОКСИКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В работе исследована коррозионная стойкость разработанных эпоксикомпозитных покрытий. Выполнен анализ изменения сопротивления и емкости покрытий в течение 30 суток под воздействием различных агрессивных сред при температуре $T = 293 \pm 2$ К. Установлено, что материал с количеством наполнителя Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.) характеризуется высоким значением сопротивления и наименьшим значением емкости во всех агрессивных средах. Это свидетельствует об улучшенных антикоррозионных свойствах покрытия. Визуальный анализ дефектов, возникших в природных условиях под влиянием речной воды и переменных температур в диапазоне $\Delta T = (258...298) \pm 2$ К в течение $\tau = 250$ суток, позволил подтвердить предыдущие экспериментальные исследования и определить покрытие с улучшенными антикоррозионными свойствами.

Ключевые слова: антикоррозионное покрытие, агрессивная среда, сопротивление, емкость, дефекты.

A. A. Sapronov

**THE IMPROVING PERFORMANCE PARTS ANTICORROSIVE SHIP POWER PLANTS
BY UTILIZING EPOXY COMPOSITE COATINGS**

The investigated corrosion resistance developed epoxy composite coatings of two-component filler bi dispersed whose contents were determined by mathematical planning of the experiment in this work. The analysis of the changes in resistance and capacitance of coatings for 30 days under various aggressive environments at temperature $T = 293 \pm 2$ K. As an aggressive environment using distilled water, meadow and sulfuric acid. Established that material containing Al_2O_3 (60 parts) + BC (40 parts) is characterized by the highest values of resistance and minimal capacitance value in all hostile environments, indicates improved corrosion resistance coating. The smallest value of resistance and the highest capacitance value in harsh environments characterized by matrix showing the initial stage of formation corrosion and protective coating may swell due to diffusion in polymer aggressive environment Visual analysis of defects which were performed in vivo under the influence of river water and variable temperatures in the range $\Delta T = (258...298) \pm 2$ K for $\tau = 250$ days allowed to confirm the previous experimental study and determine coating with improved corrosion protection.

Keywords: corrosion-resistant coating, aggressive environment, resistance, capacitance, defects.

Постановка проблеми. Під час експлуатації деталі машин і механізмів суднових енергетичних установок (СЕУ) піддаються корозійному руйнуванню. Особливо кородує обладнання, що контактує з агресивним середовищем, наприклад: розчинами кислот, солей, лугів, морського середовища. Корозійне руйнування може охоплювати як всю поверхню металу – загальна корозія, так і окремі ділянки – локальна корозія. Остання небезпечніша, позаяк знижує міцність окремих ділянок поверхні, при цьому зменшується надійність конструкцій, деталей машин та ін. У зв'язку з цим корозія металів завдає значних економічних витрат в різних галузях промисловості, у тому числі і в суднобудуванні [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Зважаючи на значні збитки, які призводить корозійне руйнування, на сьогодні вдосконалюють методи захисту поверхні деталей СЕУ. Серед основних методів протикорозійного захисту найбільш перспективним є використання неметалевих захисних покриттів. Їх вибір проводять на основі техніко-економічного аналізу із врахуванням наступних факторів: адгезійної міцності, фізико-механічних властивостей, відповідної межі термо-

і температуростійкості, типу конструкції, умов експлуатації, агресивності навколишнього середовища, трудомісткості робіт при нанесенні покриттів [2].

Серед неметалевих захисних покриттів покращеними експлуатаційними характеристиками відзначаються адгезивні на епоксидній основі. Такі композитні покриття (КП) не лише захищають метали і сплави від дії агресивних середовищ (морських, лужних, кислотних), але й підвищують адгезійну та когезійну міцність, тепло- та термостійкість, зносостійкість, що забезпечує економію чорних, кольорових металів і сплавів [3, 4]. Тому розробка та дослідження нових антикорозійних покриттів є актуальним завданням сучасного полімерного матеріалознавства.

Мета роботи – розробити антикорозійні епоксикомпозитні покриття для захисту устаткування в умовах впливу агресивних середовищ.

Матеріали та методи дослідження. Як основний компонент для зв'язувача при формуванні КП вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою і технологічністю при нанесенні на поверхні складного профілю. Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Зшивали КМ, вводючи твердник у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів за вмісту (мас.ч.) – ЕД-20 : ПЕПА – 100 : 10.

Як наповнювачі для формування покриття використано частки оксиду алюмінію (Al_2O_3) з дисперсністю 60...63 мкм та дрібнодисперсні частки бору кристалічного (БК) з дисперсністю 8...12 мкм. Антикорозійні покриття формували за попередньо розробленою технологією з використанням температурно-часових режимів зшивання, які описано в праці [5].

Корозійну тривкість захисних покриттів визначали двома методами. Перший метод передбачав експериментальні дослідження в лабораторних умовах, в результаті чого аналізували зміну опору і ємності зразків у часі під впливом агресивних середовищ. Для вимірювання опору і ємності захисних покриттів використовували прилад RCL-метр типу Е7-22. Прилад під'єднували до вимірювальної комірки, у яку поміщали зразки у вигляді покриттів, нанесених на металеву основу. На покриття наклеювали скляні циліндри з діаметром $d = 25$ мм, які заповнювали дистильованою водою (ТУУ 006: 2011), лугом (ГОСТ Р 50711-94) та сірчаною кислотою (ГОСТ 4204-77). Упродовж 30 діб за температури $T = 293 \pm 2$ К вимірювали опір і ємність покриттів, значення яких перераховували за формулами:

$$R_{кор} = R \cdot S, \text{ кОм}; C_{кор} = C \cdot S, \text{ нФ}; S = \pi D^2 / 4, \text{ см}^2.$$

Для одержання середніх значень опору та ємності покриттів використано не менше 5 зразків, робоча площа яких становила – 4,9 см².

Другий метод передбачав експериментальні дослідження зразків в природних умовах під впливом річкової води і змінних температур у діапазоні $\Delta T = (258...298) \pm 2$ К впродовж $\tau = 250$ діб. Досліджували крайову корозію і відшаровування покриттів товщиною $h = 130...150$ мкм і площею $S = 27,5$ см², які наносили на зразки зі сталі 45 методом пневматичного розпилення.

Результати досліджень та їх обговорення. Для антикорозійного захисту деталей СЕУ, що експлуатуються у агресивних середовищах, досліджували розроблені захисні покриття на основі епоксидного зв'язувача з двокомпонентним бідисперсним наповнювачем, вміст якого попередньо визначали методом математичного планування експерименту [6]. Випробовували чотири варіанти антикорозійного КП:

- матриця (контрольний зразок);
- КП 1 (Al_2O_3 (70 мас.ч.) + БК (35 мас.ч.));
- КП 2 (Al_2O_3 (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.));
- КП 3 (Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.)).

Встановлено, що найменшими показниками опору у річковій воді ($R = 180...190$ кОм·см²) впродовж $\tau = 30$ діб досліджень відзначається матриця (рис. 1, а, крива 1). Також слід зауважити, що в 20 %-ному розчині сірчаної кислоти опір матриці значно нижчий – $R = 165...180$ кОм·см², а в 20 %-ному розчині луку – $R = 175...200$ кОм·см² (рис. 1, в, д). Незначні показники опору опосередковано свідчать про початкову стадію утворення підплівкової корозії. Додаткові дослідження ємності покриттів корелюють з наведеним вище результатами. Доведено, що впродовж витримки покриттів у агресивних середовищах ($\tau = 30$ діб) найвищими значенням

ємності відзначається матриця (рис. 1, б, г, е): у річковій воді – $C = 36...40$ пФ/см², у 20 %-ному розчині сірчаної кислоти – $C = 36...44$ пФ/см², у 20 %-ному розчині луку – $C = 30...40$ пФ/см². Підвищення показників ємності з часом свідчить про набухання захисного покриття внаслідок дифузії у полімер агресивного середовища.

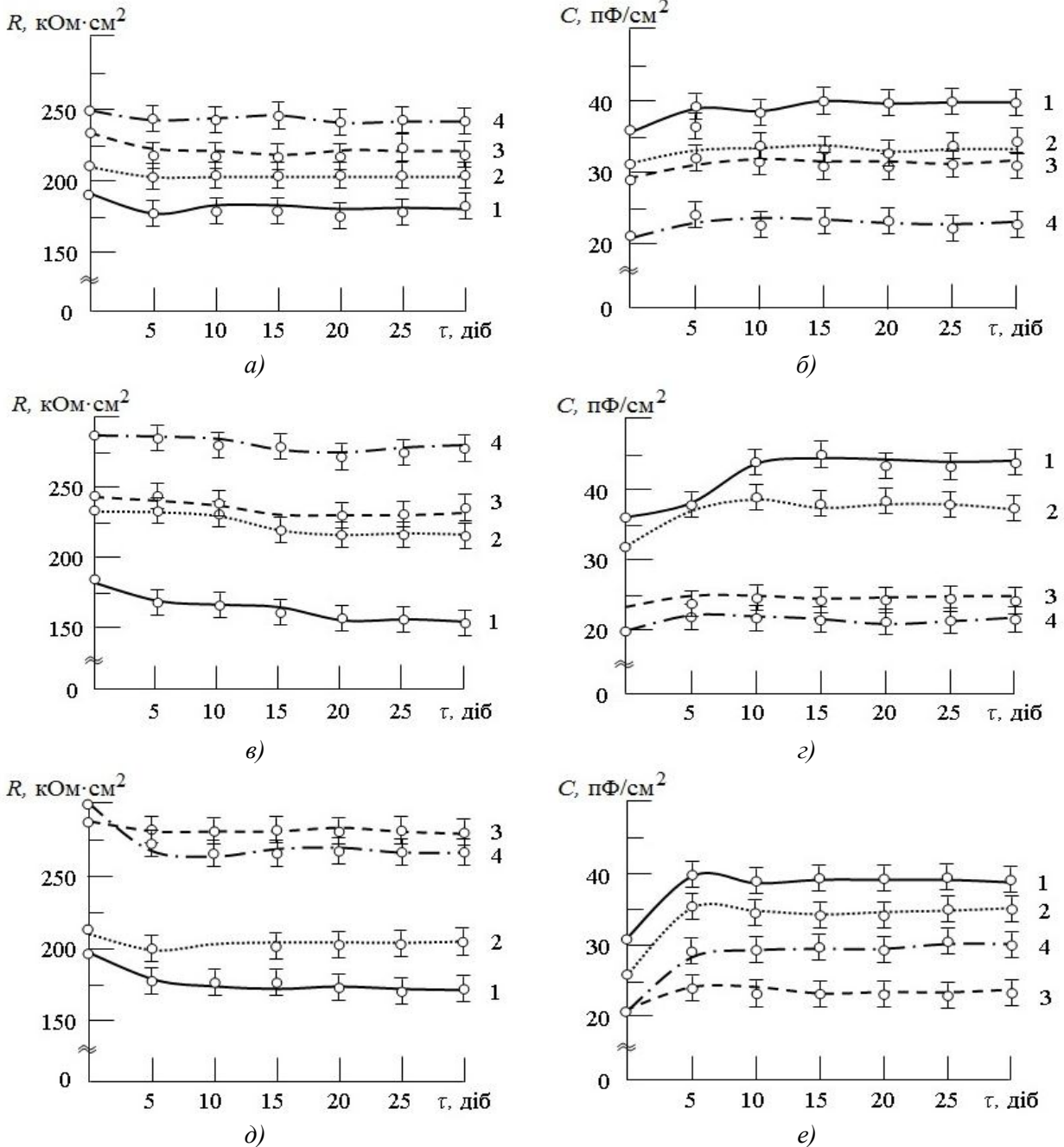


Рис. 1. Часова зміна опору (а, в, д) та ємності (б, г, е) захисних покриттів при частоті 1 кГц у агресивних середовищах: а, б) річкова вода (р. Дніпро); в, г) 20 %-ий розчин сірчаної кислоти (ГОСТ 4204-77); д, е) 20 %-ий розчин лужного середовища (ГОСТ Р 50711-94); 1 – матриця (контрольний зразок); 2 – КП 1 (Al₂O₃ (70 мас.ч.) + БК (35 мас.ч.)); 3 – КП 2 (Al₂O₃ (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.)); 4 – КП 3 (Al₂O₃ (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.))

Встановлено, що у річковій воді опір покриттів КП 3 із вмістом часток оксиду алюмінію (60 мас.ч.) і бору кристалічного (40 мас.ч.) є найвищим серед усіх досліджуваних зразків і становить $R = 248...250$ кОм·см² (рис. 1, а). Покриття КП 2 із вмістом часток Al₂O₃ (80) + БК (30) відзначається меншим значенням опору (на $\Delta R = 20...25$ кОм·см²) у річковій воді, порівняно з КП 3. Однак, важливо зазначити, що антикорозійні властивості такого матеріалу є достатньо прийнятними, тому що він характеризується також високими показниками опору впродовж усього часу дослідження ($R = 230...235$ кОм·см²). Покриття КП 1 із вмістом часток: Al₂O₃ (70) + БК (35)

характеризується найменшими показниками опору у річковій воді ($R = 200 \dots 210 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) серед розроблених покриттів (рис. 1, а).

На рис. 1, б наведено результати дослідження зміни ємності розроблених покриттів після їх витримки у річковій воді впродовж $\tau = 30$ діб. В результаті дослідження спостерігали підвищення електричної ємності захисних покриттів, що пов'язано зі зміною діелектричної проникності полімерного шару в результаті сорбції середовища. У процесі дифузії компонентів води і, як наслідок, набухання матеріалів встановлено наступні значення ємності покриттів: для КП 1 (Al_2O_3 (70 мас.ч.) + БК (35 мас.ч.)) – $C = 31 \dots 33 \text{ пФ/см}^2$; для КП 2 (Al_2O_3 (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.)) – $C = 29 \dots 31 \text{ пФ/см}^2$; для КП 3 (Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.)) – $C = 20 \dots 23 \text{ пФ/см}^2$ (рис. 5.3, б).

Надалі аналізували динаміку опору і ємності у часі при витримці зразків у розчині сірчаної кислоти та лужного середовища.

Встановлено (рис. 1, в, д), що максимальними значеннями опору відзначаються КП 2 і КП 3. Зокрема, впродовж усього часу дослідження у 20 %-ному розчині сірчаної кислоти опір КП 2 змінюється в межах – $R = 246 \dots 248 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, а КП 3 – $R = 286 \dots 287 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. При дослідженні у 20 %-ному розчині лужного середовища отримані наступні показники: для КП 2 – $R = 285 \dots 287 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$; для КП 3 – $R = 275 \dots 300 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$.

Відповідно гіршими антикорозійними властивостями, а, отже, низькими значеннями опору та високими – ємності відзначається покриття КП 1. Для такого матеріалу спостерігали наступні характеристики (рис. 1, в-е):

- при витримці у кислоті: $R = 225 \dots 230 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, $C = 32 \dots 37 \text{ пФ/см}^2$;
- при витримці у лужному середовищі: $R = 212 \dots 213 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, $C = 26 \dots 35 \text{ пФ/см}^2$.

Отже доведено, що покриття КП 2 із вмістом часток: Al_2O_3 (80) + БК (30) і КП 3 із вмістом часток: Al_2O_3 (60) + БК (40) є бар'єром для проникнення агресивних середовищ до металевої основи. При цьому не утворюються наскрізні дефекти, підтвердженням чого є незначна зміна опору ($\Delta R = 2 \dots 5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) у вибраному часовому діапазоні досліджень. Тому, судячи з характеру залежностей опору та ємності, зазначені покриття зберігають захисні властивості. Водночас низькі показники опору та високі значення ємності у покриттів (матриця і КП 1) свідчать про наявність у їх об'ємі дефектів, що утворюються внаслідок вимивання та розчинення низькомолекулярних складових полімерного шару корозійними середовищами.

Візуальний аналіз поверхні зразків, які досліджували в природних умовах під впливом річкової води і змінних температур у діапазоні $\Delta T = (258 \dots 298) \pm 2 \text{ К}$ впродовж $\tau = 250$ діб підтверджує результати попередніх випробувань. Для зразків з матриці (рис. 2, а-в) встановлено місцеве відшарування і розтріскування, а також точкове крихке руйнування, яке вказує на перебіг локальної корозії. При візуальному аналізі покриття КП 1 із вмістом часток: Al_2O_3 (70) + БК (35) виявлено розтріскування і відшарування покриття, що супроводжуються втратою адгезії до металевої основи (рис. 2, г-е). Можна припустити, що вплив води на межі поділу фаз «матриця – наповнювач» призводить до накопичення вологи на гідрофільних центрах твердої фази та виникнення осмотичного тиску, достатнього для розшарування композиту. Дифузійні сили забезпечують проникність вологи у покриття, завдяки чому руйнуються адгезійні зв'язки матриці з наповнювачем та знижується міцність системи. При цьому відбувається заміщення зв'язків «полімер – субстрат» на «середовище – субстрат» у матеріалі покриття. Адгезійні зв'язки в такому напруженому стані з часом руйнуються, утворюючи тріщини.

Покриття КП 2 із вмістом часток: Al_2O_3 (80) + БК (30) характеризується частковим відшаруванням (рис. 2, ж-і), проте, можна припустити, що виявлений дефект зумовлений технологічними режимами формування матеріалів, які можуть бути причиною нерівномірності нанесення покриття на торцях зразків. При аналізі поверхні покриття КП 3 із вмістом часток: Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.) не виявлено дефектів поверхневого шару (рис. 5.4, к-м), що є свідченням покращених антикорозійних властивостей матеріалу.

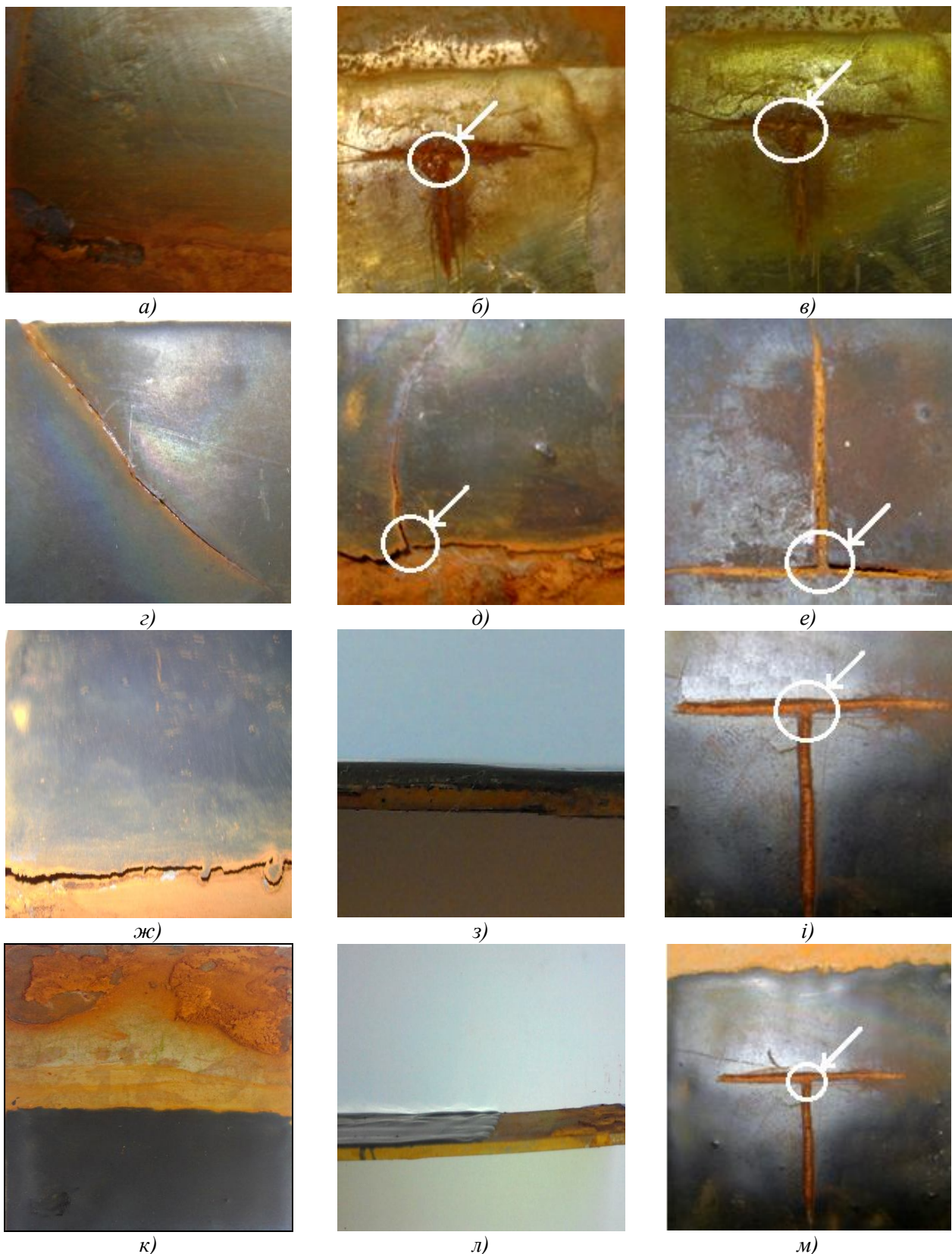


Рис. 2. Вигляд дефектів у покриттях при корозійному руйнуванні у природних умовах:
a), б), в) матриця; *z), д), е)* КП 1 (Al_2O_3 (70 мас.ч.) + БК (35 мас.ч.)); *ж), з), і)* КП 2 (Al_2O_3 (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.)); *к), л), м)* КП 3 (Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.))

Висновки. Досліджено зміну опору та ємності епоксикомпозитних покриттів для захисту деталей суднових енергетичних установок від корозії. Доведено, що покриття із вмістом часток: Al_2O_3 (80 мас.ч.) + БК (30 мас.ч.) і покриття із вмістом часток: Al_2O_3 (60 мас.ч.) + БК (40 мас.ч.) є бар'єром для проникнення агресивних середовищ до металевій основі. При цьому не

утворюються наскрізні дефекти, підтвердженням чого є незначна зміна опору ($\Delta R = 2 \dots 5 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$) у вибраному часовому діапазоні досліджень. Судячи з характеру залежностей опору та ємності, зазначені покриття зберігають захисні властивості. Водночас низькі показники опору та високі значення ємності у адгезивах (матриця і покриття (Al_2O_3 (70 мас.ч.) + БК (35 мас.ч.)) свідчать про наявність у їх об'ємі дефектів, що утворюються внаслідок вимивання та розчинення низькомолекулярних складових полімерного шару корозійними середовищами.

1. Лошкарев Ю. М. Повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий из щелочных электролитов путем электрохимического легирования / Ю. М. Лошкарев, В. И. Коробов, В. В. Трофименко // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 79–84.
2. Будник А. Ф. Неметалеві матеріали в сучасному суспільстві: навчальний посібник / А. Ф. Будник, В. Б. Юскаєв, О. А. Будник. – Суми: СДУ, 2008. – 222 с.
3. Килимник А. Б. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учебное пособие / А. Б. Килимник, И. В. Гладышева. – Тамбов: ГТУ, 2008. – 80 с.
4. Букетов А. В. Розробка полімеркомпозиційних захисних покриттів із самоорганізуючою структурою: дис. кандидата тех. наук: 05.02.01. / Букетов Андрій Вікторович. – Луцьк, 2001. – 168 с.
5. Букетов А. В. Дослідження впливу ультразвукової обробки на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних антикорозійних нанокompозитів / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, М. В. Браїло, В. Л. Алексєнко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 5. – С. 126-132.
6. Сапронов О. О. Оптимізація складу захисного покриття методом математичного планування експерименту / О. О. Сапронов // Загальнодержавний міжвідомчий науково-технічний збірник. Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – Кіровоград: КНТУ. – 2013. – № 43. – Ч. II. – С. 260-267.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2014.