



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **33132** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C09D 163/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) МОДИФІКОВАНЕ ЕПОКСИКОМПОЗИТНЕ ПОКРИТТЯ

1

2

(21) u200801665

(22) 08.02.2008

(46) 10.06.2008, Бюл.№ 11, 2008 р.

(72) БУКЕТОВ АНДРІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA, СТУХЛЯК ПЕТРО ДАНИЛОВИЧ, UA, ДОБРОТВОР ІГОР ГРИГОРОВИЧ, UA, ЯРЕМА ІГОР ТЕОДОРОВИЧ, UA

(73) ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ПУЛЮЯ, UA

(57) Модифіковане епоксикомпозитне покриття, що містить адгезійний шар і оброблений ультрафіолетовим опроміненням і постійним магнітним полем поверхневий шар, виконані з композиції, яка містить епоксидну діанову смолу, отверджувач та дисперсний наповнювач, яке **відрізняється** тим, що опромінена електроіскровим полем композиція

адгезійного шару як дисперсний наповнювач містить оксид міді, а композиція поверхневого шару як дисперсний наповнювач містить дисперсні частинки коричневого шламу і оксиду хрому з наступним співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас.ч.:

Адгезійний шар:	
епоксидна діанова смола	100
отверджувач	8-12
дисперсний наповнювач:	
оксид міді, 10-20 мкм	20-40
Поверхневий шар:	
епоксидна діанова смола	100
отверджувач	8-12
дисперсний наповнювач:	
коричневий шлам, 63 мкм	60-80
оксид хрому, 10-20 мкм	30-50.

Корисна модель належить до галузі отримання композитних покриттів для збільшення ресурсу роботи деталей машин та механізмів технологічного устаткування в машинобудуванні, радіотехнічній, хімічній і харчовій промисловості.

Відоме полімеркомпозитне покриття [а.с. SU №1434762 А1, ДСК "Полімеркомпозитне покриття"], що містить адгезійний і поверхневий шари, виконані з композиції, яка містить епоксидну діанову смолу, отверджувач та дисперсний наповнювач.

Недоліком відомого покриття є низька адгезійна і когезійна міцність. Вказані недоліки зумовлюють швидке старіння покриття, що сприяє погіршенню його антикорозійних властивостей і відшарування від основи.

Найбільш близьким за технічною суттю до покриття, яке заявляється, є модифіковане епоксикомпозитне покриття (заявка на декларац. пат. №U200800069 від 02.01.2008р.), що містить адгезійний шар і оброблений ультрафіолетовим опроміненням і постійним магнітним полем поверхневий шар, виконані з композиції, яка містить епоксидну діанову смолу, отверджувач та дисперсний наповнювач.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення корозійної тривкості захисного покриття шляхом виконання модифікованого епоксиком-

позитного покриття, що містить адгезійний шар і оброблений ультрафіолетовим опроміненням і постійним магнітним полем поверхневий шар, виконані з композиції, яка містить епоксидну діанову смолу, отверджувач та дисперсний наповнювач, причому опромінена електроіскровим полем композиція адгезійного шару як дисперсний наповнювач містить оксид міді, а композиція поверхневого шару як дисперсний наповнювач містить дисперсні частки коричневого шламу і оксиду хрому, з наступним співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас.ч.:

Адгезійний шар:	
епоксидна діанова смола	100
отверджувач	8-12
дисперсний наповнювач:	
оксид міді, 10-20мкм	20-40
Поверхневий шар:	
епоксидна діанова смола	100
отверджувач	8-12
дисперсний наповнювач:	
коричневий шлам, 63мкм	60-80
оксид хрому, 10-20мкм	30-50

Як зв'язувач для захисного покриття вибрано низькомолекулярну епоксидну діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10687-76), яка у скловидному стані характеризується високими фізико-механічними властивостями та адгезійною міцністю до чорних металів і сплавів. Для зшивання епоксидного зв'я-

(19) **UA** (11) **33132** (13) **U**

зв'язувача використано отверджувач поліетилен-поліамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-73). Отверджувач у зв'язувач вводили при стехіометричному співвідношенні компонентів.

Оксид хрому вводили для збільшення адгезійної взаємодії на межі поділу фаз "захисне покриття - металева основа". Введення у адгезійний шар наповнювача оксиду міді до 20мас.ч. на 100мас.ч. смоли ЕД-20 призводить до зменшення об'єму полімеру у стані поверхневих шарів, при цьому адгезійна міцність покриття знижується. Введення оксиду міді понад 40мас.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 основного дисперсного наповнювача коричневого шламу та додаткового оксиду хрому при оптимальному вмісті забезпечує формування стійкого до седиментації шару покриття з високою корозійною тривкістю. Збільшення вмісту коричневого шламу та оксиду хрому зумовлює виникнення напруженого стану та дефектів у поверхневих шарах, що призводить до зменшення когезійної міцності і, відповідно, до погіршення антикорозійних властивостей матеріалу.

Коричневий шлам вводили для збільшення адгезійної взаємодії на межі поділу фаз "наповнювач - зв'язувач", що дозволяє у подальшому підвищити когезійну міцність і корозійну тривкість захисного покриття. Крім того, коричневий шлам, як доступний та структурноактивний наповнювач, вводили з метою здешевлення вартості композиції та збільшення адсорбційної взаємодії на межі поділу фаз "полімер-наповнювач", внаслідок значної кінетичної, хімічної і магнітної активності дисперсних часток. Коричневий шлам складається із 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. З метою вилучення інших домішок перед просіюванням проводили очищення коричневого шламу методом ультразвукової обробки у водному розчині з наступним просушуванням при температурі $T = 443 \pm 2K$ протягом 1,5-2,0 годин.

Оброблення епоксидної композиції з дисперсним наповнювачем для адгезійного шару електроіскровим полем (до введення отверджувача) поліпшує змочування часток наповнювача епоксидним олігомером за рахунок підвищення

температури зв'язувача, а також забезпечує міжфазову взаємодію між доменами макромолекул зв'язувача і частками наповнювача, що поліпшує адгезійну міцність захисного покриття.

Оброблення епоксидної композиції з дисперсним наповнювачем для поверхневого шару ультрафіолетовим опроміненням і постійним магнітним полем (до введення отверджувача) забезпечує утворення вільних активних радикалів у зв'язувачі і подальшу їх рекомбінацію та інтенсивну взаємодію з активними центрами на поверхні дисперсних часток, що поліпшує когезійну міцність і антикорозійні властивості покриття.

Нанесення на сталеву основу (Ст.3) методом пневматичного розпилення адгезійного шару з товщиною 0,1-0,3мм, який містить 20-40мас.ч. оксиду міді дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність розробленого покриття. Термообробка адгезійного шару при температурі $T=323 \pm 2K$ протягом $\tau=1,5-2,0$ год забезпечує високий ступінь зшивання епоксидної смоли на межі поділу фаз "захисне покриття - металева основа". Виконання адгезійного шару з товщиною, яка менша 0,1мм і більша від 0,3мм, знижує показники адгезійної міцності покриття. Крім того, термообробка шару при температурі, яка вища оптимальних режимів та з тривалістю, більшою за $\tau=2,0$ год, зумовлює зменшення міжшарової взаємодії, що погіршує захисні властивості покриття. Полімеризація шару при температурно-часових режимах, які нижчі від оптимальних значень, погіршує технологічні умови формування покриття.

Поверхневий шар з товщиною 1,0-1,5мм наносять на адгезійний шар після його попередньої полімеризації методом пневматичного розпилення. При подальшому твердненні це зумовлює добру взаємодію між шарами покриття, що значно поліпшує його фізико-механічні властивості. Введення в епоксидну матрицю як основного наповнювача коричневого шламу та додаткового оксиду хрому і формування поверхневого шару при оптимальній товщині забезпечує значне поліпшення корозійної тривкості розробленого покриття порівняно з прототипом. Таким чином, у порівнянні з відомими технічними рішеннями заявлений об'єкт та спосіб його формування має суттєві відмінності, а отримання позитивного ефекту зумовлено усією сукупністю ознак.

В таблиці наведено приклади конкретного виконання композиції: технічні рішення згідно з заявою, контрольні приклади прототипу, а також їхні порівняльні властивості.

Таблиця

Модифіковане епоксикомпозитне покриття

№	Компоненти	Композиція згідно з винаходом			Контрольні приклади										прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Адгезійний шар																
1	Епоксидна діанова смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Отверджувач - поліетиленполіамін (ПЕПА)	8	10	12	6	6	12	8	10	10	12	8	14	15	10	12	15
	Наповнювач																
3	Оксид міді, 10-20мкм	20	30	40	5	10	20	40	30	30	40	20	50	60	-	-	-
4	Скlobій, 60мкм	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	120	160
5	Аеросил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3	4
6	Обробка композиції електроіскровим полем	+	+	+	+	4-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
	Поверхневий шар																
7	Епоксидна діанова смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
8	Новолачна фенольна смола	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	40	50
9	Отверджувач - поліетиленполіамін (ПЕПА)	8	10	12	6	6	12	8	10	10	12	8	14	15	10,0	10,0	10,0
	наповнювач																
10	Коричневий шлам, 63мкм	60	70	80	40	50	70	70	80	60	60	80	90	100	-	-	-
11	Оксид хрому, 10-20мкм	30	40	50	10	20	30	50	30	50	40	40	60	70	-	-	-

Продовження таблиці

№	Компоненти	Композиція згідно з винаходом			Контрольні приклади										прототип		
		I	II	III	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	I	II	III
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
12	Тугоплавка комплексна сполука	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	140	180
13	Червоний шлам, 10-20мкм	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	50	60
14	Оброблення композиції ультрафіолетовим опроміненням і у постійному магнітному полі	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Характеристики епоксикомпозитного покриття																	
1	Опір покриттів, R, Ом/см ²	6,2	6,6	6,5	5,6	5,9	6,3	6,0	6,7	6,8	6,3	6,5	6,1	5,9	3,5	3,7	3,4

Примітка: + оброблення композиції енергетичними полями; - оброблення композиції енергетичними полями не проводили.

Дослідження опору захисних покриттів проводили методом імпедансної спектроскопії протягом 150 діб витримки зразків у середовищі 3%-го розчину хлориду натрію

Корозійну тривкість захисних покриттів методом імпедансної спектроскопії. Для імпедансних досліджень при фіксованих частотах використовували автоматичний міст змінного струму Р-5083. Імпедансні спектри знімали на приладі "Солатрон 1250" із застосуванням триелектродної схеми вимірювань.

Як корозійне середовище використовували 3%-ний розчин хлориду натрію. Покриття з товщиною 1,5-2,0мм наносили на зразки зі сталі Ст.3 методом пневматичного розпилення. Площа досліджуваних зразків становила 3,14см². Для отримання середніх значень опору для кожного варіанту покриттів використовували не менше 5 зразків.