

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА ДЛЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Задорожный М. Ю., Ергин К. С., Сударчиков В. А., Калошкин С. Д.

*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4*

Получены композиционные покрытия на основе полифениленсульфида для защиты водяных трактов и элементов тепло- и ядерноэнергетического оборудования. Проведена оценка адгезии материала методом решетчатых надрезов и на отрыв. В качестве подложки использовались Сталь 45, Сталь 08Х18Н10, Чугун СЧ21, Титан Вt-1-0, магниевый сплав АМг2 и латунь ЛАМш. Для предотвращения подпленочной коррозии и для увеличения уровня адгезии основания с покрытием на основе полифениленсульфида все подложки были предварительно обработаны кремнийорганическим соединением N-[2(ввинилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисиланом. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Полученные покрытия характеризуются высоким уровнем адгезии к металлическим основаниям. Использование праймера позволило практически полностью решить проблему подпленочной коррозии.

Ключевые слова: полифениленсульфид, покрытия, адгезия, подпленочная коррозия.

## STUDY OF ADHESION OF PROTECTIVE COMPOSITE COATINGS BASED ON PPS FOR POWER EQUIPMENT

Zadorozhnyy M. J., Ergin K. S., Sudarchikov V. A., Kaloshkin S. D.

*National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4*

Composite coatings based on PPS for protection of water path and the elements of heat and power equipment were obtained. The estimation of adhesion by the cross-cut method was made. The substrate was made of steel 45 08H18N10 Steel, Cast Iron SCH21, Titanium W-1-0, magnesium alloy and brass AMg2 LAMsh. To prevent underfilm corrosion and to increase the level of adhesion to the base coating based on PPS all substrates were pre-treated with an organosilicon compound. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. The coatings have a high level of adhesion to the metal base. Primers allow to solve the problem of underfilm corrosion.

Keywords: PPS, coatings, adhesion, underfilm corrosion.

### 1. Введение

Коррозия конструкционных материалов водяных трактов, а также элементов теплоэнергетического и ядерноэнергетического оборудования носит массовый и непоправимый характер. Применяемые сегодня технологии, направленные на снижение проявления и последствий коррозии, не достигают желаемого результата. Энергетический комплекс страны несет значительные экономические потери, связанные с заменой поврежденного оборудования и устранением последствий аварий.

Перспективным является использование композиционных покрытий на основе теплостойких инженерных полимеров для защиты энергетического оборудования от коррозии и абразивного износа [1-3]. В настоящей работе поставлена задача создания высокоэффективных покрытий на основе полифениленсульфида для защиты тепло- и ядерноэнергетического оборудования и оценка их адгезии к стали. Специальная модификация поверхностного слоя защищаемого изделия позволит увеличить уровень

адгезии покрытия к подложке за счет образования прочных химических связей, а также исключит распространение подпленочной коррозии в местах нарушения сплошности покрытия.

В качестве основы композита перспективным является использование конструкционного «супертермопласта» полифениленсульфида (ПФС), обладающего непревзойденной химической стойкостью к агрессивным средам и высокой рабочей температурой (до 220 °С). Этот полимер и композиции на его основе относятся к высокоэффективным материалам, которые в настоящее время находят все большее применение, в том числе и в энергетике. Так, Агентство по энергетике США (U.S. Department of Energy) в середине 2000-х годов финансировало проект по разработке высокоэффективных композиционных покрытий для защиты элементов энергетического оборудования, где в качестве матричного материала был выбран именно полифениленсульфид.

Особенностью настоящей работы является предлагаемая твердофазная технология получения композитов для покрытий. Она не только отвечает самым строгим экологическим требованиям, но и позволяет значительно экономить на производстве, не переводя материал в другое агрегатное состояние и совмещая в одной производственной стадии нескольких технологических операций.

В качестве упрочняющей фазы предлагается вводить в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Использование механоактивационной обработки позволит получать активированный порошок, обладающий максимальной поверхностной энергией, что в свою очередь увеличит адгезию вводимого наполнителя к матрице [4–6] за счет образования химических и физических связей.

Испытания на адгезию покрытия к подложке являются одними из самых востребованных и показательных тестов для защитных материалов данного типа. Именно уровень адгезии позволяет определить качество покрытия с точки зрения его надежности и долговечности. Достигается это несколькими путями: первый – работа с металлической подложкой, которая представляет собой очистку поверхности металла от загрязнений и технологической наследственности, создание необходимой шероховатости и/или нанесения специального праймерного слоя с целью увеличения уровня адгезии, а второй – работа над материалом покрытия с целью достижения достаточной смачиваемости поверхности расплавом полимера и его надежного физического контакта с подложкой.

В данной работе было применено несколько эффективных решений, позволяющих достичь высокой адгезии покрытия к металлической подложке. В первую очередь, внимание было уделено качеству металлических подложек (в особенности стальных) – они подвергались лазерной обработке поверхностного слоя, благодаря чему получалась

рафинированная поверхность с заданной шероховатостью. Также поверхность основания перед нанесением защитного слоя обрабатывалась специальным кремнийорганическим праймером, с помощью которого проходило образование дополнительных химических связей.

## **2. Материалы и методика эксперимента**

В качестве материала матрицы полимерного покрытия был использован порошок полифениленсульфида со средним размером 20 мкм. В качестве дисперсных наполнителей использовались карбид титана, оксид алюминия (со средним размером частиц 40 мкм), На-монтмориллонит и политетрафторэтилен 4-МБ.

Наполнитель вводился твердофазным методом с помощью совместной механоактивационной обработки с порошком полисульфона в различных пропорциях. Механообработка проводилась с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 в барабанах емкостью 500 мл с мелящими телами в виде шаров размером 10 мм. Заполнение барабанов мелющими телами составляло 45 об. %; масса загрузки на один барабан 30 г. На основании данных об изменении морфологии частиц полисульфона во время механоактивации была подобрана оптимальная продолжительность механообработки для получения композитов, которая составила 90 мин [7].

Уровень адгезии покрытий к подложке определялся двумя методами: решетчатых надрезов (поперечных насечек) по ГОСТ 15140-78 (ISO 2409, ASTM D 3359-B, ASTM D 3002) и на отрыв по стандартам ISO 4624, ASTM D 4541. Выбор данных методов испытаний обусловлен их высокой эффективностью, наглядностью и распространенностью.

Определение адгезии методом поперечных насечек по ГОСТ 15140-78 заключается в нанесении на покрытие перпендикулярных надрезов специальным ножом и дальнейшей визуальной оценке состояния покрытия по четырехбалльной системе. В качестве образцов использовались пластины из листовой стали марки Ст08пк.

Перед испытаниями на решетчатый надрез проводилась обязательная операция по измерению толщины покрытия, которая позволяет определить, с каким шагом следует устанавливать лезвия ножа. В работе представлены покрытия толщиной 60–120 мкм, поэтому на нож установлены лезвия с шагом 2 мм. Для измерения толщины покрытий применялся универсальный толщиномер DeFelsko PosiTector 6000.

Еще один применяемый в работе метод – определение уровня адгезии на отрыв, позволяющий дать количественную оценку силы сцепления покрытия с подложкой (по стандартам ASTM D 4541 и ISO 4624). Данный метод заключается в измерении давления, необходимого для отрыва определенного участка покрытия от металлической подложки. Испытания проводились на ручном адгезиметре DeFelsko PosiTest Pull-Off Adhesion Tester.

Прибор представляет собой гидравлический насос с присоединенным к нему специальным упором и датчиками, определяющими интенсивность приложения усилия и давление отрыва. В качестве модельной подложки для испытаний на отрыв были выбраны пластины из следующих сплавов: Сталь 45, Сталь 08X18H10, Чугун СЧ21, Титан Вt-1-0, магниевый сплав АМг2 и латунь ЛАМш. Все подложки были предварительно обработаны кремнийорганическим соединением N-[2(ввинилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисиланом для увеличения уровня адгезии основания с покрытием на основе полифениленсульфида.

### 3. Результаты и их обсуждение

Поведение исследуемых образцов во время испытания на определение уровня адгезии методом решетчатых надрезов показало, что определяющим фактором является поведение матричного материала, так как нагрузка, оказываемая лезвиями ножей на покрытие столь велика, что малые концентрации наполнителей не оказывают видимого положительного эффекта. Однако следует отметить, что сам по себе полифениленсульфид обладает прекрасными адгезионными свойствами к металлическим подложкам. На рисунке 1 изображено покрытие из полифениленсульфида с хорошей адгезией к подложке. Визуальный осмотр показывает отсутствие какого-либо разрушения защитного слоя в месте решетчатого надреза в результате испытания. Края надрезов ровные, в местах пересечения насечек отслоение отсутствует.

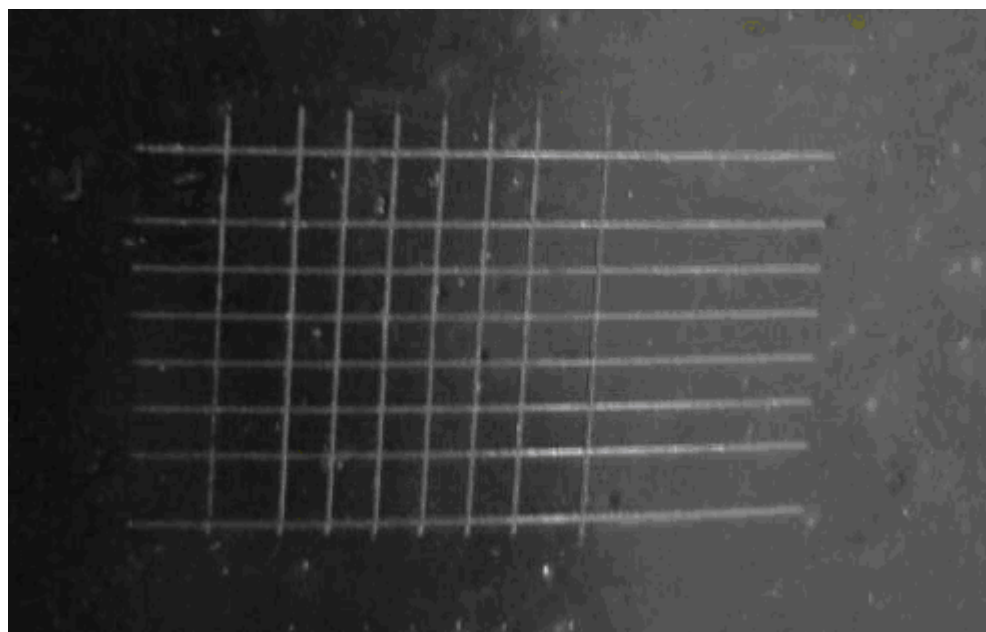


Рисунок 1. Пример проявления хорошей адгезии покрытия на основе полифениленсульфида после нанесения решетчатых надрезов

Увеличение уровня адгезии планировалось осуществить за счет специальной кремнийорганической обработки, в результате которой возникают устойчивые химические связи. Результаты проведения решетчатых надрезов очень схожи для всех типов подложек и покрытий – края надрезов и места их пересечений не имеют видимых следов разрушения или отслоения, что говорит о высокой адгезии покрытий к подложкам. Лишь в нескольких случаях были отмечены неровные края надрезов для покрытий системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ (5 масс. %) на подложках, выполненных из Стали 45 и латуни ЛАМш (рисунок 2).



Рисунок 2. Решетчатый надрез покрытия системы ПФС/ПТФЭ 4-МБ (5 масс. %)

Для моделирования поведения покрытий в экстремальных условиях было проведено кипячение образцов в 7 % растворе NaCl в течение 72 часов. Предварительно на образцы был нанесен решетчатый надрез. Столь агрессивное воздействие раствора на частично разрушенный участок покрытия резко изменило картину поведения защитного слоя. Все образцы, не прошедшие кремнийорганическую обработку, показали частичное разрушение покрытия в местах надрезов и проявление подпленочной коррозии. Таким образом, кремнийорганическая обработка показала себя крайне эффективным и необходимым методом подготовки металлических подложек перед нанесением основного покрытия (рисунок 3).

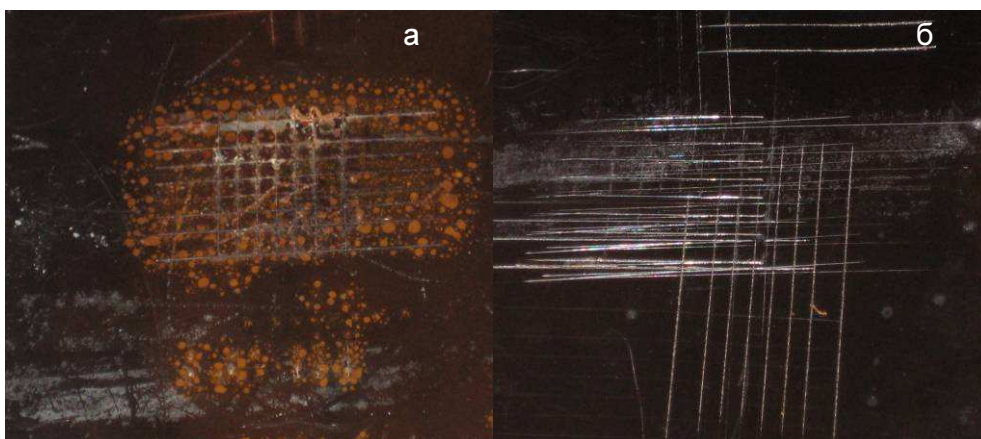


Рисунок 3. Покрытие на основе полифениленсульфида после 72 часов кипячения в 7 % растворе NaCl: а) поверхность не обработана силаном; б) поверхность обработана силаном

Еще одним неприятным явлением после кипячения стало выявление разрушения по границам надрезов и в местах их пересечения у образцов на подложках из ЛАМш. Такое поведение может быть объяснено применением для материала подложки сплава на основе меди. Из испытаний следует, что латунные сплавы в качестве основания не желательно использовать в агрессивной среде и при высоких температурах.

Испытания на отрыв проводились в дополнение к испытаниям на решетчатый надрез. Они позволили дать количественную оценку адгезии покрытий к подложкам. Следует отметить, что максимальное усилие на отрыв, создаваемое установкой DeFelsko при использовании упоров диаметром 10 мм, составляет 70 МПа. Практически все покрытия на всех типах подложек показали, что при достижении давления 70 МПа покрытие не отслаивается от основания, т.е. возможности прибора не позволяют оценить реальные значения адгезии на отрыв (рисунок 4).



Рисунок 4. Испытания адгезии на отрыв покрытия системы полифениленсульфид/ПТФЭ 4-МБ/ТiС (85/10/5 % масс.)

#### 4. Заключение

Испытания на адгезию двумя разными методами определили высокий уровень адгезии покрытий на основе полифениленсульфида к различным типам металлических подложек. Наполнение полифениленсульфида различными видами наполнителей, среди которых оксид алюминия, карбид титана, монтмориллонит и политетрафторэтилен, показали отсутствие видимого влияния наполнителей на адгезию композиции. Во всех случаях определяющим моментом является связь «полимер-подложка», и полифениленсульфид как термопласт, обладающий высоким уровнем адгезии к металлическим основаниям, является идеальным вариантом основы для покрытия.

Жесткие условия испытаний поврежденных участков покрытий, при которых они подвергались кипячению в 7 % растворе NaCl, показали типичное поведение в таких случаях – частичное разрушение покрытия и проявление подпленочной коррозии. Но применение в качестве праймерного слоя N-[2(ввинилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисилана позволило практически полностью решить данную проблему – на предварительно обработанных образцах отсутствуют следы разрушения и подпленочная коррозия. Самые низкие результаты по итогам испытаний показали образцы на латунных подложках, что объясняется использованием в качестве основания сплава на основе меди. В связи с этим не рекомендуется применять данные сплавы с разрабатываемыми покрытиями в экстремальных условиях.

## Список литературы

1. T. Sugama, N.R. Carciello. Interfaces of polyphenylene sulphide-to-metal joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 11, Issue 2. April 1991. Pages 97-104.
2. Nabil Anagreh, Lutz Dorn, Christine Bilke-Krause. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 28, Issues 1–2. January–March 2008. Pages 16-22.
3. Polyphenylene sulfide protected geothermal steam transportation pipe//Metal Finishing, Volume 103, Issue 10. October 2005. Page 58.
4. Ishida T., Tamaru S. Mechanical alloying of polymer/metal systems // J. Mater. Sci. Lett. 1993. V. 12. P. 1851-1853.
5. Zhu Y. G, Li Z. Q, Zhang D. et al. PET/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by cryomilling // J. Polym. Sci. 2006. V. B44. N 8. P. 1161-1167.
6. Wang G., Chen Y., Wang Q. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S3M) method // J. Polym. Sci. 2008. V. B 46. N 8. P. 807-817.
7. Senatov F. S., Kaloshkin S. D., Tcherdyntsev V. V., and Kuznetsov D. V. Physicomechanical Properties of a Composite Material Based on Ultrahigh\_Molecular\_Weight Polyethylene Filled with Ceramic Particles // Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2012. No. 4. P. 344–349.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6081.*

### Рецензенты:

Астахов М. В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Ховайло В. В., д.ф.-м.н., профессор, кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС», г. Москва.