



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52468

(13) A

(51) B C09D163/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) КОРОЗІЙНОСТІЙКЕ ПОКРИТТЯ ТА СПОСІБ ЙОГО ОТРИМАННЯ

1

2

(21) 2002064781

(22) 11 06 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

(72) Букетов Андрій Вікторович, Стухляк Петро  
Данилович, Микитишин Андрій Григорович, Митник  
Микола Мирославович(73) ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ ІВАНА ПУЛЮЯ(57) 1 Корозійностійке покриття, що містить ад-  
гезійний шар, який складається з епоксидної  
діанової смоли, отверджувача та неорганічного  
наповнювача, і поверхневий шар, виконаний з  
композиції, що містить епоксидну діанову смолу,  
пластифікатор, отверджувач і неорганічний напов-  
нювач, яке відрізняється тим, що адгезійний шар  
як неорганічний наповнювач містить оксид хрому,  
а поверхневий шар як пластифікатор містить  
аліфатичну смолу, а як неорганічний наповнювач -  
карбід бору та диборид титану з наступним  
співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас ч

Адгезійний шар

Епоксидна діанова смола 100

отверджувач 8 - 12

неорганічний наповнювач

оксид хрому 40 - 60

Поверхневий шар

Епоксидна діанова смола 100

аліфатична смола 30 - 50

отверджувач 12 - 16

неорганічний наповнювач

карбід бору, 60 - 80 мкм 80 - 100

диборид титану, 20 - 40 мкм 40 - 60

2 Спосіб отримання корозійностійкого покриття,  
що включає нанесення на металеву основу адге-  
зійного шару з наступним його просушуванням,  
після цього наносять поверхневий шар, що тверд-  
не за механізмом окислювальної полімеризації,  
який відрізняється тим, що адгезійний шар тов-  
щиною 0,1 - 0,3 мм наносять методом газо-  
термічного наплення і полімеризують при темпе-  
ратурі 313 - 333 К протягом 40 - 60 хвилин, після  
чого наносять поверхневий шар товщиною 1,5 -  
2,0 мм, з наступним твердненням покриття при  
температурі 443 - 463 К протягом 3,0 - 3,5 годин,  
при цьому уведення наповнювача у поверхневий  
шар здійснюють після етерифікації епоксидного  
комплаунду протягом двох годин при температурі  
463 ± 5 К на основі епоксидної та аліфатичної  
смоли, взятих у співвідношенні 1 (2,0 - 3,3)Винахід відноситься до області отримання  
композитних покриттів для захисту деталей машин  
та механізмів технологічного устаткування в ма-  
шинобудуванні, радіотехнічній, хімічній і харчовій  
промисловості від корозіїПолімеркомпозитні матеріали забезпечують  
необхідний комплекс фізико-механічних властиво-  
стей, корозійну та зносостійкість, а також високу  
ремонтоздатність за рахунок неоднократного від-  
новлення поверхонь деталей композитами, що  
використовуються в якості покриттів. В цьому на-  
прямку цікавим є використання матеріалів на ос-  
нові епоксидних смол, які крім вказаних властиво-  
стей мають значну адгезію до металевої основи,  
технологічність при формуванні у якості покриттів  
на довговимірних поверхнях складного профілю,  
розвинуту сировинну базу

Відома полімерна композиція (пат. Японії №

63183914, 29 07 88 "Епоксидна композиція для  
силових електричних пристроїв") містить (мас ч.)  
епоксидна смола на основі дифенілпропану - 30,  
фенольноволаочна смола - 4, прискорювач твер-  
днення на основі імідазолу - 2 та наповнювач -  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 60. Недоліком даної композиції є невисокі  
тиксотропні властивості наповненої системи, що  
зумовлює виникнення значних внутрішніх напру-  
жень на межі поділу фаз покриття - основа. Даний  
фактор сприяє проникненню агресивних середо-  
вищ в об'єм покриттів забезпечуючи локальне  
руйнування і відшарування композиту від площини  
субстратуНайбільш близькою за технічною суттю до по-  
криття, яке заявляється, є полімеркомпозитне  
покриття (а с. SU № 1434762 А1, ДСК), що містить  
адгезійний шар, який складається з епоксидної  
діанової смоли, твердника та неорганічного напо-

(13) A

(11) 52468

(19) UA

внювача і поверхневий шар, виконаний з композиції, що містить епоксидну діанову смолу, пластифікатор, твердник і неорганічний наповнювач

Недоліком відомого покриття є низька корозійна тривкість та адгезійна міцність до металевих поверхонь. Значна седиментація дисперсного наповнювача призводить до утворення залишкових градієнтних внутрішніх напружень на межі адгезив-субстрат і в об'ємі композиту, які в процесі експлуатації спричиняють появу мікротріщин у захисних покриттях. Дані недоліки зумовлюють локальне відшарування відомої композиції від основи, а також суттєво звужують діапазон експлуатації деталей і механізмів технологічного устаткування в різних галузях промисловості.

Відома корозійностійка композиція та спосіб її отримання (пат. № 97020588, опубл. в "Промислова власність України", 1997, № 5 "Корозійностійка композиція та спосіб її одержання"), що містить стирол, полістирол, перекис бензолу, диметиланілін та етилсилікат при способі формування захисного покриття, що базується на полімеризації стиролу в масі полістиролу, перекису бензолу і диметиланіліну, яка відбувається наступним чином: вихідну кількість стиролу і полістиролу ділять на дві частини у співвідношенні (45-55) (55-45), потім розчиняють першу і другу частини полістиролу відповідно у першій і другій частинах стиролу в окремих ємкостях, після чого при неперервному перемішуванні у першу частину суміші вводять диметиланілін і етилсилікат, далі отримані композиції зливають в ємкість і перемішують разом.

Недоліком відомого покриття та способу його отримання є трудоємкість формування покриття на деталях складного профілю та значні показники внутрішніх напружень, що зумовлюють швидке старіння матеріалу в процесі експлуатації.

Найбільш близькою за технічною суттю до результату, який досягається і способу, що заявляється є спосіб отримання корозійностійкого покриття (пат. США № 4514445, опубл. в РЖ, 1986, № 1 "Спосіб отримання корозійностійкого покриття"), що полягає у нанесенні на металеву основу адгезійного шару, з наступним його просушуванням, після чого наносять поверхневий шар, що твердне за механізмом окислювальної полімеризації.

Недоліком вказаного способу формування композитів є невисока корозійна тривкість отриманих захисних покриттів та хімічна стабільність полімеркомпозитних матеріалів у процесі експлуатації технологічного устаткування в умовах впливу агресивних середовищ.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення корозійної та хімічної тривкості захисних покриттів в умовах впливу агресивних середовищ шляхом виконання полімеркомпозитного покриття, що містить адгезійний шар, який складається з епоксидної діанової смоли, твердника та неорганічного наповнювача і поверхневий шар, виконаний з композиції, що містить епоксидну діанову смолу, пластифікатор, твердник і неорганічний наповнювач, причому адгезійний шар в якості неорганічного наповнювача містить оксид хрому, а поверхневий шар в якості пластифікатора містить аліфатичну смолу, а в якості неорганічного напов-

нювача - карбід бору та диборид титану, з наступним співвідношенням інгредієнтів у шарах, мас. ч

Адгезійний шар	
епоксидна діанова смола	100
твердник	8 - 12
неорганічний наповнювач	
оксид хрому	40 - 60
Поверхневий шар	
епоксидна діанова смола	100
аліфатична смола	30 - 50
твердник	12 - 16
неорганічний наповнювач	
карбід бору, 60 - 80мкм	80 - 100
диборид титану, 20 - 40мкм	40 - 60

та у способі отримання корозійнотривкого покриття, який полягає у нанесенні на металеву основу адгезійного шару, з наступним його просушуванням, після цього наносять поверхневий шар, що твердне за механізмом окислювальної полімеризації, причому адгезійний шар товщиною 0,1 - 0,3мм наносять методом газотермічного напилення і полімеризують при температурі 313 - 333К протягом 40 - 60 хвилин, після чого наносять поверхневий шар товщиною 1,5 - 2,0мм, з наступним твердненням покриття при температурі 443 - 463К протягом 3,0 - 3,5 годин, при цьому уведення наповнювача у поверхневий шар здійснюють після етерифікації епоксидного компаунду протягом двох годин при температурі  $463 \pm 5\text{K}$  на основі епоксидної та аліфатичної смол, взятих у співвідношенні 1 (2 0-3 3).

Як базовий компонент для полімерної матриці захисного покриття вибрано низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД-16 (ГОСТ 10687-76), яка у скловидному стані характеризується високими фізико-механічними властивостями та адгезійною міцністю до чорних металів і сплавів. При формуванні поверхневого шару з метою поліпшення корозійної тривкості, фізико-механічних і технологічних властивостей епоксидну матрицю пластифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73), яка являє собою дигліцидиловий ефір диетиленгліколю. При уведенні пластифікатора у кількості до 30мас.ч на 100мас.ч ЕД-16 погіршуються реологічні властивості композиції, а збільшення концентрації ДЕГ-1 понад 50мас.ч на 100мас.ч ЕД-16 зумовлює зниження ступеня зшивання полімерної матриці, що погіршує експлуатаційні характеристики захисного покриття. Для зшивання епоксидного в'язучого використовували твердник холодного стверджування - поліетиленаполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-73). Вміст твердника у в'язучому визначали на основі оптимального поєднання високих фізико-механічних властивостей з технологічністю виготовлення композиції.

Оксид хрому, як достатньо доступний та структурноактивний неорганічний наповнювач, вводили з метою забезпечення адсорбційної взаємодії на межі полімер-наповнювач. Уведення у адгезійний шар наповнювача оксиду хрому до 40мас.ч на 100мас.ч ЕД-16 призводить до зменшення об'єму полімеру у стані граничних прошарків, при цьому когезійна міцність композитного матеріалу знижується. Уведення оксиду хрому понад 60мас.ч на 100мас.ч ЕД-16 зумовлює підвищення внутрішніх напружень у композиті внаслідок значної

дефектності граничних прошарків навколо дисперсних частинок наповнювача

Уведення у поверхневий шар, як основного неорганічного наповнювача карбїду бору та додаткового - дїбориду титану при оптимальній концентрації забезпечує формування стійкої до седиментації тиксотропної системи з високими показниками корозійної тривкості. Збільшення концентрації даних наповнювачів зумовлює виникнення напруженого стану та дефектів у поверхневих прошарках, що спричиняє зниження хімічної тривкості і довговічності захисних матеріалів.

Нанесення на сталеву основу (Ст 3) методом газотермічного напилення адгезійного шару товщиною 0,1 – 0,3мм, який містить 40 - 60мас ч оксиду хрому дозволяє суттєво підвищити адгезійну міцність полімеркомпозитного покриття. Поліпшення зазначених характеристик пов'язано із значним впливом дисперсних частинок на процеси структуроутворення в гетерогенних матеріалах та здатністю макромолекул полімеру до адсорбції. Попередня полімеризація даного шару при температурі 313 - 333К протягом 40 - 60 хвилин забезпечує високий ступінь зшивання макромолекул в єдину сітку та зміну їхніх конформацій, що зумовлює підвищення адгезійної міцності та корозійної тривкості покриттів. Виконання адгезійного шару товщиною, яка менша 0,1мм, погіршує протікання дифузійних процесів при полімеризації захисного покриття. Виконання адгезійного шару товщиною, яка більша 0,3мм, знижує величину адгезійної міцності гетерогенних матеріалів. Крім того, полімеризація шару при температурі, яка вища оптимальних режимів та тривалістю, більшою 60 хвилин, зумовлює зменшення міжшарової взаємодії, що погіршує захисні властивості полімеркомпозитів. Полімеризація шару при температурно-часових режимах, які нижчі від оптимальних значень, погіршує технологічні умови формування захисних покриттів.

Поверхневий шар товщиною 1,5 - 2,0мм наносять методом газотермічного напилення на поверхню адгезійного шару після його попередньої полімеризації. Етерифікація полімерного компаунду на основі епоксидної діанової смоли та аліфатичної смоли ДЕГ-1 при температурі  $463 \pm 5\text{K}$  протягом двох годин забезпечує краще впакування макромолекул матриці у поверхневих прошарках навколо дисперсного наповнювача, що значно поліпшує захисні властивості гетерогенних матеріалів. Уведення в епоксидну матрицю як основного наповнювача карбїду бору та додаткового - дїбориду титану і формування поверхневого шару при оптимальній товщині забезпечує значне підвищення корозійної тривкості розробленого покриття порівняно з прототипом. Крім того, описаний температурно-часовий режим тверднення забезпечує

формування проміжного шару внаслідок дифузійних фізико-хімічних процесів, які проходять у композиційній системі при полімеризації. Вибір даних наповнювачів зумовлений тим, що вони характеризуються високими показниками твердості, міцності, а матеріали, наповнені дисперсними частинками, відзначаються достатньо високими фізико-механічними властивостями та корозійною тривкістю в агресивних середовищах. 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.

Композицію формують і наносять на поверхню за наступною технологією

Адгезійний шар

Дозування компонентів, перемішування епоксидної смоли і наповнювача, після чого вводять твердник (ПЕПА). Отриману композицію протягом 30 - 40 хвилин наносять на попередньо обезжирену поверхню методом газотермічного напилення, після чого затверджують за режимом  $T = 313 - 333\text{K}$ ,  $\tau = 40 - 60\text{хв}$ .

Поверхневий шар

Дозування компонентів, змішування епоксидної смоли і пластифікатора, взятих у співвідношенні 1 (2 0-3 3), з термостатуванням компаунду на водній ванні протягом двох годин при температурі  $463 \pm 5\text{K}$  і охолодження суміші до  $293 - 303\text{K}$ , додають наповнювач, після перемішування композиції вводять твердник (ПЕПА). Отриману композицію протягом 30 - 40 хвилин наносять на попередньо обезжирену поверхню методом газотермічного напилення, після чого проводять термостатування покриття за режимом  $T = 443 - 463\text{K}$ ,  $\tau = 3,0 - 3,5$  годин.

В таблиці 1 наведено приклади конкретного виконання композиції технічні рішення згідно із заявкою, контрольні приклади прототипу, а також їхні порівняльні властивості. Основні параметри захисного покриття та прототипу при різних температурно-часових режимах формування полімеркомпозитних матеріалів приведені у таблиці 2.

Корозійну тривкість полімеркомпозитних покриттів досліджували імпедансною спектроскопією. Для імпедансних досліджень при фіксованих частотах використовували автоматичний міст змінного струму Р-5083 на приладі "Солатрон 1250" із застосуванням трьохелектродної схеми вимірювань. Як корозійне середовище використовували 3%-ний розчин хлориду натрію. Покриття товщиною наносили на зразки із сталі Ст 3 методом газотермічного напилення. Площа досліджуваного зразка становила  $3,14\text{см}^2$ . Для отримання середніх значень опору для кожного варіанту покриттів використовували не менше 5 зразків.

Таблиця 1

		Корозійно-трьивке 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 дріаова смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Твердник – поліетиленадіамін (ПЕПА)	8	10	12	6	6	10	10	8	12	12	8	14	15	10	12	15
	Наповнювач																
3	Оксид хрому, 20-40мкм	40	50	60	10	30	60	40	50	40	60	8	100	-	-	-	-
4	Склобій, 60мкм	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	120	160
5	Аеросил	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	3	4
	Поверхневий шар																
6	Епоксидна дріаова смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7	Алфатична смола (ДБГ-1)	30	40	50	10	20	40	35	40	40	45	35	60	80	-	-	-
8	Новолачна фенольна смола	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	40	50
9	Твердник – поліетиленадіамін (ПЕПА)	12	14	16	8	10	12	16	14	14	12	16	18	18	10	10	10
	наповнювач																
10	Карбід бору, 60-80мкм	80	90	100	40	60	90	80	80	100	100	80	120	140	-	-	-
11	Діборид титану, 20-40мкм	40	50	60	10	20	60	40	60	40	50	50	80	100	-	-	-
12	Тугоплавка комплексна сполука	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	140	180
13	Червоий шлам, 2-10мкм	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	50	60
	Характеристики композитного матеріалу																
1	Корозійна тривалість в 3%-ному розчині NaCl, см <sup>2</sup>	5 06	5 02	5 15	7 18	7 44	5 38	5 42	5 96	5 48	5 63	5 84	6 18	6 78	9 16	8 84	9 36
2	Сорбція води покриттям у природних умовах, % <sup>*</sup>	0 005	0 003	0 004	0 019	0 017	0 006	0 007	0 005	0 008	0 007	0 010	0 013	0 015	0 034	0 036	0 048
3	Сорбція середовища полімеркомпозитом у 25%-ному розчині H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % <sup>**</sup>	8 1	7 9	8 0	9 4	9 6	8 4	8 7	8 5	8 8	8 9	8 3	9 3	9 6	16 3	16 9	16 2

\* Значення опору покриттів досліджені імпульсним методом

\*\* Характеристики покриття після досліджень матеріалів у природних умовах протягом 250дб

\*\*\* Характеристики матеріалів після досліджень протягом 720год

Таблиця 2

		Спосіб формування корозійно-трьивкого покриття															
№	Параметри покриття	Режим формування 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
1	Тривалість твердження адгезійного шару, хв	40	50	60	10	20	40	60	50	50	60	40	80	120	40	50	60
2	Температура твердження адгезійного шару, К	313	323	333	293	303	323	323	313	333	313	333	363	383	313	323	333
3	Товщина адгезійного шару, мм	0 1	0 2	0 3	0 1	0 1	0 3	0 1	0 3	0 1	0 2	0 2	0 6	0 8	0 2	0 4	0 6
4	Тривалість термостаткування покриття, год	3 0	3 3	3 5	1 0	2 0	3 0	3 3	3 3	3 3	3 5	3 0	4 0	4 5	7 2	7 2	7 2
5	Температура термостаткування покриття, К	443	453	463	373	403	453	453	463	443	443	463	473	483	293	293	293
6	Товщина поверхневого шару, мм	1 5	1 8	2 0	0 8	1 2	2 0	1 5	1 5	2 0	1 8	1 8	2 5	3 0	1 0	2 0	3 0
7	Температура термообробки епоксидного композиту, К	463	463	463	463	463	-	463	463	463	463	-	463	463	-	-	-
8	Тривалість термообробки епоксидного композиту, год	2 0	2 0	2 0	2 0	2 0	-	2 0	2 0	2 0	2 0	-	2 0	2 0	-	-	-
	Характеристики композитного матеріалу																
1	Корозійна тривалість в 3%-ному розчині NaCl, см <sup>2</sup>	5 04	5 02	5 07	6 82	6 13	6 78	5 16	5 24	5 38	5 42	7 18	5 92	6 12	7 96	8 64	8 18

\* Значення опору покриттів досліджені імпульсним методом

Сорбцію розчину полімеркомпозитними покриттями визначали шляхом занурення зразків у 25%-ний розчин сірчаної кислоти. Тривалість витримки зразків розміром 60 × 10 × 10мм в агресивному середовищі, становив 720 год, температура випробувань – 293 ± 2К. Зразки до і після витримки в агресивному середовищі зважували на аналітичних вагах марки ВЛР-200 з точністю до ±0,0001г, після чого у процентному співвідношенні до вихідних зразків визначали величину набухання полімеркомпозитів.

Сорбцію води у природних умовах проводили на сталених зразках (Ст 3) із покриттями розміром 120 × 100 × 1мм. Випробування проводили в природних умовах при температурі 258 - 273К про-

тягом 250 дб, після чого у процентному співвідношенні до вихідних зразків визначали величину набухання полімеркомпозитів. Стійкість матеріалів до набухання визначали як середньоарифметичне значення відносної сорбції трьох досліджуваних зразків.

Використання розробленого покриття та способу його отримання забезпечує ефективний захист металів і сплавів від корозії в умовах впливу агресивних середовищ, що дозволяє значно збільшити ресурс роботи технологічного устаткування в різних галузях промисловості.

---

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)  
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна  
(044) 456 – 20 – 90

---

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»  
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна  
(044) 216 – 32 – 71