

СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© А. В. Соренков

Державне конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля

До виробів, що експлуатуються в хімічному виробництві, ставиться складний комплекс технічних вимог: стійкість до агресивного середовища, герметичність, вогнестійкість, захист від статичної електрики, міцність. Вироби з епоксидного склопластику з наданням йому спеціальних експлуатаційних властивостей відповідають даним вимогам. Стійкість до агресивного середовища забезпечувалась шляхом модифікування епоксидної смоли.

Стеклопластики — наиболее распространенные конструкционные армированные полимерные материалы — занимают важное место в различных областях современной техники. Широкое применение во всем мире, в том числе и в ГКБ «Южное», нашли стеклопластики в ракетно-космической технике, где используются их высокая удельная прочность, относительно небольшая плотность, стойкость к кратковременному действию высоких температур, стойкость к вибрационным нагрузкам и т. д. Встав на путь конверсии, ГКБ «Южное» пришлось решать важную задачу: использование ракетно-космических технологий и оборудования для производства гражданской продукции.

На примере изделий из эпоксидного стеклопластика можно с уверенностью сказать, что с поставленной задачей наша организация успешно справляется. Так, например, ГКБ «Южное» совместно с ГПИ «Днепропрошахт» и ГХК «Павлоградуголь» были разработаны, изготовлены опытными партиями и опробованы в шахтах стеклопластиковые изделия разного назначения: стойки усиления (ремонтины), водонапорные и вентиляционные трубы. Результаты выполненной работы были рассмотрены на научно-технических советах ГХК «Павлоградуголь», Приднепровского территориального управления Госнадзорохранруды Украины, ГПИ «Днепропрошахт» и получили высокую оценку специалистов. Помимо этого, изготовленные нашей организацией изделия из стеклопластика нашли применение в электротехнической и, особенно, химической отраслях производства.

К изделиям, эксплуатируемым в химическом производстве, предъявляется достаточно сложный комплекс технических требований: стойкость к химическому воздействию агрессивных сред, герметичность, огнестойкость, защита от статического

электричества, необходимая прочность. Изделия из эпоксидного стеклопластика с признаком ему специальных эксплуатационных свойств отвечают данным требованиям.

В данной работе стойкость к химическому воздействию агрессивных сред и герметичность изделий из стеклопластиков обеспечивалась путем изготовления стеклопластика с внутренним защитным слоем на основе модифицированной эпоксидной смолы для обеспечения химической стойкости и слоем пленочного клея на основе фенольно-каучуковой композиции для обеспечения герметичности. Данный способ использовался при изготовлении вытяжной системы для удаления паров 10 %-й соляной кислоты и метанола. Типовая структура изделий из стеклопластика, изготовленных по этому методу представлена на рис. 1.

Химическая стойкость стеклопластиков определяется следующими факторами, приведенными в порядке их значимости:

- химическая стойкость связующего;
- степень приближения структуры стеклопластика к оптимальной;
- отсутствие пористости;
- химическая стойкость армирующего материала [5].

Основой эпоксидных связующих являются эпоксидные смолы, которые в настоящее время получили наибольшее распространение для защиты от коррозии. Это обусловлено, во-первых, их высокой химической стойкостью как в кислых, так и в щелочных средах; во-вторых, способностью отверждаться и на холоде при комнатной температуре, и при нагревании; в-третьих, их отличной адгезией как к металлам, так и к неметаллическим материалам, включая стекло [1].

Эпоксидные смолы можно разделить на две боль-

шие группы: диэпоксидные — с двумя эпоксидными и полиэпоксидные, содержащие более двух эпоксидных групп. В данной работе основой эпоксидного связующего являлись относящиеся к первой группе диановые эпоксидные смолы (ЭД-20, ЭД-16), чаще всего используемые для получения защитных покрытий. Наличие простых эфирных связей в молекуле диановой смолы обеспечивает ее более высокую химическую стойкость, а наличие гидроксильных групп способствует высокой адгезии к стеклянному волокну.

Для создания необходимой пропитывающей способности эпоксидного связующего и устранения его хрупкости эпоксидаиновая смола модифицировалась алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1. Являясь активным разбавителем, ДЭГ-1 участвовал в реакции образования полимера и входил в его структуру.

Как известно, химическая стойкость эпоксидных связующих повышается при использовании отвердителей горячего отверждения. В данной работе в качестве отвердителя горячего отверждения был выбран триэтаноламиниттанат (ТЭАТ-1), обладающий высокими прочностными характеристиками и низким показателем водопоглощения. Он является отвердителем со смешанными функциями: при повышенных температурах вступает в реакцию сополимеризации с эпоксидными и гидроксильными группами модифицированной эпоксидаиновой смолы и, одновременно, ускоряет реакцию миграционной сополимеризации эпоксидных и гидроксильных групп.

Повышению химической стойкости стеклопластика способствовало приближение его структуры к оптимальной:

— для защиты от химически агрессивной среды применялся внутренний химически стойкий слой 1 (рис. 1) толщиной 0.75—1 мм на основе намотанного на оправку слоя стеклоткани Т-11 с высоким содержанием модифицированной Аэросилом-175 эпоксидной смолы (60—70 % по весу). Наполнитель Аэросил-175 являлся тиксотропной добавкой и предотвращал стекание эпоксидного связующего с

намотанного на оправку внутреннего слоя стеклоткани;

— герметизирующий слой 2 (рис. 1) представлял собой два слоя пленочного клея ВК-ЗА на основе фенольно-каучуковой композиции;

— силовую нагрузку нес конструкционный слой 3 (рис. 1) толщина которого определялась заданной прочностью конструкции и находилась в пределах от 4 до 30 мм;

— огнестойкость наружной поверхности обеспечивал пожарозащитный слой 4 (рис. 1) толщиной 2—3 мм на основе стеклоткани Т-11, пропитанной жидким стеклом, а огнестойкость внутренней поверхности повышал Аэросил-175, состоящий из термостойких частиц SiO_2 .

Следующим по значимости фактором, влияющим на химическую стойкость стеклопластика, был фактор отсутствия пористости.

Пористость стеклопластиков зависит как от химического состава связующего и подготовки поверхности стекловолокна, так и от технологических режимов изготовления изделия [2].

Микроструктурные исследования [4] показали, что наименьшую пористость (2—4 %) имеют стеклопластики на основе эпоксидных связующих, не содержащих пассивных растворителей. Это связано с тем, что, во-первых, отверждение эпоксидных связующих не сопровождается выделением растворителей или других низкомолекулярных веществ, во-вторых, высокой адгезией по сравнению с другими связующими к поверхности стеклянного волокна, в-третьих, их незначительной линейной усадкой (не более 0.5 %).

Применение в нашей работе стеклотканей на основе прямых замасливателей (№ 14, № 80) в состав которых входят адгезионно-гидрофобные вещества, способствующие созданию прочной связи на границе волокно-связующее, позволило получить еще более монолитную структуру стеклопластика.

Как видно, в нашей работе были учтены все факторы, определяющие химическую стойкость стеклопластика.

Изучение изменения механических характеристик эпоксидных стеклопластиков после экспозиции образцов материала в агрессивной среде в течение времени, необходимом для установления сорбционного равновесия, позволяет сделать выводы о пригодности стеклопластиков для эксплуатации в этой среде. В таблице приведены значения m_k для разрушающего напряжения при растяжении эпоксидных стеклопластиков после 1 года экспозиции в ненагруженном состоянии при комнатной температуре [2]. Здесь m_k — коэффициент условия

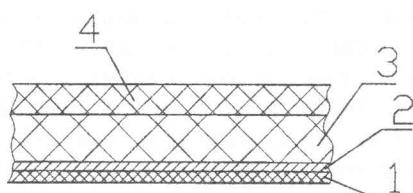


Рис. 1. Типовая конструкция изделий из стеклопластика: 1 — внутренний химически стойкий слой; 2 — герметизирующий слой; 3 — конструкционный слой; 4 — наружный пожарозащитный слой

Таблица 1. Изменение разрушающего напряжения при растяжении эпоксидного стеклопластика после 1 года экспозиции в ненагруженном состоянии при комнатной температуре

Среда	m_k	Среда	m_k	Среда	m_k
Дистилированная вода	0.98	1 %-й едкий натр	0.84	20 %-й хлористый натрий	0.98
10 %-й нашатырный спирт	0.46	10 %-я уксусная кислота	0.85	3 %-я серная кислота	0.67
25 %-й нашатырный спирт	0.56	Ледяная уксусная кислота	0.90	70 %-я серная кислота	0.43
10 %-я соляная кислота	0.70	10 %-я фосфорная кислота	0.98	30 %-я азотная кислота	Разрушение
37 %-я соляная кислота	0.55	95 %-я фосфорная кислота	0.98	Щавелевая кислота	Разрушение
Сухой хлор	Разрушение	Тормозная жидкость	0.98	Ацетон	0.60
Фенол	Разрушение	Октановый бензин	1.00	Метилэтил-кетон	1.00

работы, показывающий отношение значения разрушающего напряжения при растяжении до экспонирования к значению разрушающего напряжения при растяжении после экспонирования.

Известно, что механические показатели химически стойких стеклопластиков после 1 года экспозиции в средах, стойкость к которым для них гарантирована, снижаются на 25—30 % [5]. Из таблицы видно, что разрушающее напряжение при растяжении в 10 %-й соляной кислоте за 1 год уменьшилось на 30 %, что подтверждает химическую стойкость эпоксидного стеклопластика к данной среде. Так как механические характеристики стеклопластиков после экспонирования в парах неорганических кислот выше, чем в водных растворах кислот, то химическая стойкость стеклопластиков на основе модифицированной эпоксидной смолы в парах 10 %-й соляной кислоты не вызывает сомнения. Стойкость к воздействию паров метанола также подтверждается рядом источников [1, 3].

Среди требований, предъявляемых к стеклопластиковым изделиям, была защита от статического электричества и достаточная прочность. Защита изделий из стеклопластика от опасных проявлений статического электричества обеспечивалась путем придания электропроводных свойств поверхностному слою стеклопластика. Намотка на поверхность изделия углеродного жгута, образующего электропроводную сетку, обеспечила удельное поверхностное сопротивление не выше 100 МОм. Достаточная прочность изделий достигалась за счет применения конструкционных стеклотканей марок Т-10, Т-11, а при изготовлении конических трубчатых конструкций — за счет стеклоленты ЛЭС.

В описываемой работе на производственных площадях ГКБ «Южное» изготавливались трубы, тройники (рис. 2, а), а также криволинейные и конические (с углом до 8°) трубчатые конструкции из эпоксидного стеклопластика внутренним диаметром до 600 мм, длиной до 3000 мм и толщиной стенки от 7 мм до 30 мм. Изготовленные трубы и трубчатые конструкции собирались в отдельные неразъем-

ные узлы (рис. 2, б, в). Окончательная сборка-склейка комплектующих вытяжной системы производилась на территории Заказчика под контролем специалистов ГКБ «Южное».

Технология изготовления изделий из стеклопластика предусматривала использование современного технологического оборудования: пропиточных машин, намоточных станков с программным управлением, агрегатов рециркуляционного подогрева, токарно-сверлильных станков с программным управлением.

В пропиточных машинах осуществлялась автоматизированная пропитка следующим образом. Сначала армирующий наполнитель (стеклоткань или стеклоленту) погружался в пропиточную ванну с эпоксидным связующим. Затем пропитанный связующим наполнитель проходил через сушильную камеру с целью его частичного отверждения. Полученный полуфабрикат (препрег) сохранял способность к окончательному отверждению в течение нескольких суток, что особенно важно для достижения технико-экономической эффективности при серийном производстве.

Изготовление труб и конических трубчатых конструкций осуществлялось методом намотки, а изготовление криволинейных трубчатых конструкций — методом послойной выкладки.

Формование изделий методом намотки осуществлялось с помощью специальных пяти координатных намоточных станков с числовым программным управлением. При намотке внутренние размеры изделия определяла металлическая неразборная оправка многократного использования. Оправка сохраняла свои размеры в условиях силовой намотки с последующей термообработкой. Намоточные станки имеют каретку, совершающую продольное перемещение относительно оси оправки, суппорта «мокрой» и «сухой» намоток, совершающие поперечные перемещения относительно оси оправки и раскладывающий ролик на суппорте «мокрой» намотки, разворачивающий материал (жгут или ленту, сформированную из жгута) как в вертикальной, так и в

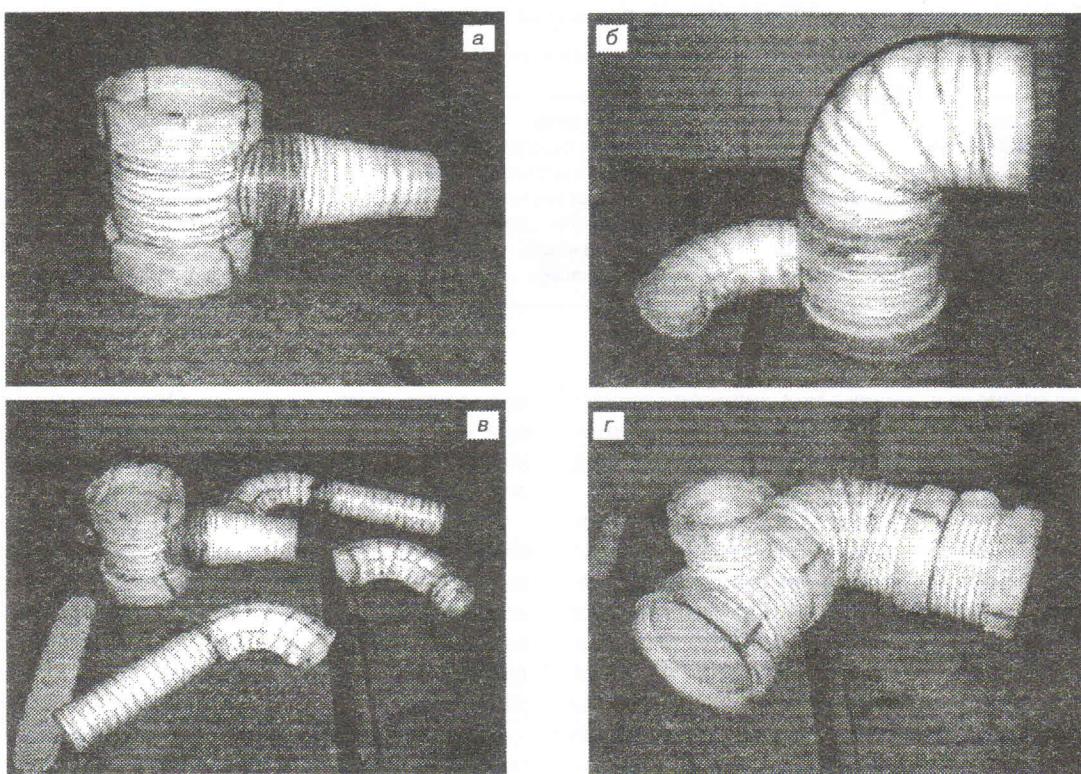


Рис. 2. Изготавливаемые конструкции: а — тройник, б — неразъемный узел колено + тройник, в — тройник и неразъемный узел трубы + колено, г — неразъемный узел из двух тройников и одного колена

горизонтальной плоскостях. В зависимости от соотношения скоростей вращения оправки, перемещения каретки, суппорта станок с помощью нитераскладчика может укладывать материал под углом 5—85° относительно оси изделия, выполняя спиральную и кольцевую намотки. Изготовление труб и конических трубчатых конструкций осуществлялось методом кольцевой намотки. При этом задействован был лишь суппорт «сухой» намотки, так как намотка велась препрегом.

Полимеризация намотанного изделия проводилась в агрегатах рециркуляционного подогрева и включала три стадии: подъем температуры (нагрев), стабилизацию и охлаждение. Нагрев изделий в печи производится за счет тепла, выделяемого в результате превращения (преобразования) механической энергии врачающегося центробежного вентилятора с лопатками специального профиля, создающего направленный поток воздуха в замкнутом контуре (эффект аэродинамических потерь). Потери, возникающие при движении воздуха в камере, увеличивают КПД печи. Передача тепла нагреваемым изделиям осуществляется конвектив-

ным способом, который обеспечивает высокую равномерность нагрева изделия. Для избежания повышения остаточных технологических напряжений, приводящих к ухудшению прочностных свойств, процесс подъема температуры осуществлялся ступенчато, а охлаждение проводилось при закрытых дверях. Температура стабилизации находилась в пределах 120—130 °C.

Механическая обработка и сверловка отверстий в торцах проводилась на токарно-сверлильном станке с программным управлением.

Изготовление криволинейных конструкций (колен) осуществлялось методом послойной выкладки на оправку заготовок пропитанной связующим стеклотканью. Выложенные на оправку пакеты помещались в герметизирующий мешок из прорезиненной ткани и отверждались в печи аэродинамического нагрева методом вакуумирования. Вакуум создавался при помощи вакуум-насоса.

Сборка-склейка изделий из стеклопластика в неразъемные узлы проводилась двумя способами: клеевым методом (рис. 2, г) и с помощью втулочно-болтового соединения, при этом втулка предвари-

тельно приклеивалась к стеклопластику на эпоксидном клее холодного отверждения.

Окончательная сборка комплектующих вытяжной системы осуществлялась с помощью клея холодного отверждения для выполнения неразъемных соединений и специальных герметиков для выполнения разъемных соединений.

В настоящее время опытные образцы изделий проходят апробацию в производственных условиях с целью определения их ресурса.

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать вывод о том, что правильный подбор исходных материалов, выбор оптимальной конструкции стеклопластикового изделия, применение современных технологий изготовления и оптимальных режимов отверждения стеклопластика позволяют изготавливать стеклопластиковые изделия, отвечающие требованиям химической промышленности.

1. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. — М.: Химия, 1981.

2. Конструкционные стеклопластики. — М.: Химия, 1979.
3. Маллинсон Дж. Применение изделий из стеклопластика в химических производствах: Пер. с англ. / Под ред. В. И. Альперина, С. М. Перлина. — М.: Химия, 1973.
4. Семенова Г. П., Павлов В. В. // Механика полимеров.— 1970.—№ 4.—С. 585.
5. Справочник по пластическим массам // Под ред. В. М. Катасева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. — М.: Химия, 1975.— Т. II.

GLASS-REINFORCED PLASTICS PRODUCTS FOR CHEMICAL INDUSTRY

A. Sorenkov

A sufficiently complicated set of requirements is specified to the products operated in chemical production. They are as follows: the resistance to chemical corrosive media, leak-proofness, fire-resistance, static electricity protection, and necessary strength. The products made of epoxy glass-reinforced plastics with special service properties meet the present requirements. In the present investigation the resistance to chemical corrosive media was ensured by epoxy resin modification.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

© П. А. Мироненко, Л. Л. Щеглова

Дніпропетровський національний університет

Вивчено перерозподіл легуючих елементів при рідиннофазовому спіканні порошкової нержавіючої сталі. Установлено закономірності зміни структури матеріалів на її основі, зв'язані з перерозподілом, їхній вплив на фізико-механічні властивості матеріалів.

В качестве материала для изготовления узлов и деталей для ракетно-космической техники широко применяются нержавеющие стали. В работе изучена возможность получения нержавеющих сталей на основе металлических порошков, которые по износстойкости, жаростойкости, жаропрочности не только не уступают традиционным нержавеющим сталям, но и превосходят их.

В качестве основы использовали порошок нержавеющей стали X18H15, полученный методом гидриднокальциевого восстановления следующего химического состава, (%) по массе): Fe — осн.; Cr — 17.8; Ni — 13.51; Ti — 0.01; C — 0.06; Si — 0.04; Mn — 0.05; S — 0.007; P — 0.007; Ca — 0.12; O₂ — 0.33; H₂O — 0.023. Гранулометрический состав изучаемого порошка приведен в таблице.

Форма частиц порошка — неправильная с развитым рельефом. Насыпная плотность порошка составила 2.73 т/м³, текучесть — 32 с.

После прессования с удельным давлением 700 МПа плотность заготовок — 6.4 т/м³ (теоретическая плотность — 7.87 т/м³).

Так как при спекании спрессованных заготовок и деталей из порошковых нержавеющих сталей X18H15 и др. возникает опасность их окисления в

Гранулометрический состав порошка марки X18H15 (содержание фракций, % по массе)

-200 мкм	-200+100 мкм	100+63 мкм	-63+50 мкм	-50+40 мкм	-40 мкм
5	41	31	8	4	10