

УДК 629.7.023.222

М.Ю. Квасников¹, В.А. Замшин², В.Л. Кудло², Н.С. Ильина²,
В.В. Чинов³, В.М. Непочатов⁴

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛЯХ ВЕРТОЛЕТА, ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-49-55

Описана новая технология получения антикоррозионного покрытия с одновременным антифрикционным эффектом, разработанная Российским химико-технологическим университетом имени Д.И. Менделеева и реализованная в ПАО «Роствертол» в 2018 году. Она основана на процессе получения покрытий методом катодного электроосаждения водорастворимых полимерных электролитов, которые представляют собой эпоксиаминовые аддукты, модифицированные изоцианинами. Композиция модифицирована водной дисперсией политетрафторэтилена. Разработано и изготовлено новое оборудование, позволяющее получать покрытия методом электроосаждения катода без использования рабочего раствора.

Ключевые слова: электрофорез, катодное электроосаждение, полимерное покрытие, детали вертолета, оборудование для производства покрытий.

M.Yu. Kvasnikov¹, V.A. Zamshin², V.L. Kudlo², N.S. Ilina²,
V.V. Chinov³, V.M. Nepochatov⁴

NEW TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF ELECTROPHORETIC COATINGS ON THE PARTS OF A HELICOPTER OPERATING IN FRETTING-CORROSION CONDITIONS

A new technology for producing an anticorrosion coating with a simultaneous antifriction effect is described, developed by the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russian and implemented at PJSC «Rostvertol» in 2018. It is based on the process of obtaining coatings by the method of cathode electrodeposition of water-borne polymer electrolytes, which are epoxy-amine adducts modified by isocyanines. The composition is modified by PTFE aqueous dispersion. A new equipment has been designed and manufactured, thus making it possible to obtain coatings by the method of cathode electrodeposition without the working solution.

Keywords: electrophoresis, cathode electrodeposition, polymer coating, helicopter parts, coating production equipment.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» [D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russian]; e-mail: rector@muctr.ru

²Ростовский вертолетный производственный комплекс Публичное акционерное общество «Роствертол» им. Б.Н. Слюсаря [Rostov Helicopter Production Complex Public Joint Stock Company «Rostvertol» named after B.N. Slyusar]; e-mail: rostvertol@rostvertol.ru

³Акционерное общество «Московский вертолетный завод им. М.Л. Миля» [Joint Stock Company «Mil Moscow Helicopter Plant»]; e-mail: mvz@mi-helicopter.ru

⁴Акционерное общество «Евроэкопласт» [Joint Stock Company «Evroecoplast»]; e-mail: galvanogroup@gmail.com

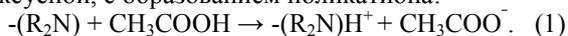
Введение

На предприятиях холдинга «Вертолеты России» существует проблема получения качественного электрофоретического покрытия на деталях вертолета, применяемых при сборке автомата перекоса несущего винта. Условия эксплуатации таких деталей очень жесткие – одновременное воздействие коррозионной среды и трения. В семидесятых годах прошлого века в СССР была разработана технология получения защитного полимерного покрытия на подобных изделиях

методом электрофореза [1, 2]. Покрытия формировались на аноде из композиционной системы на основе водорастворимой грунтовки ВФЛ-1199 (ТУ6-10-1891–83), представляющей собой гидролизированный соконденсат фенолформальдегидной смолы, резидрола, малеинового ангидрида и суспензии фторопласта Ф-4ДВ (ТУ6-05-1246–81). Качество получаемого покрытия и его свойства были достаточными для технологии конца прошлого века. При этом у данной технологии изначально были недостатки, связанные с односторонностью

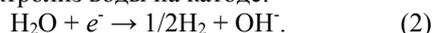
использования композиции – после трех недель ведения техпроцесса была необходима утилизация всего рабочего раствора ванны. Дополнительными сложностями, проявившимися во время эксплуатации оборудования для техпроцесса, были регулярные нарушения коллоидной стабильности системы, приводящие к осаждению на дно ванны существенного количества фторопласта. Из-за особенностей спроектированного оборудования также было невозможно регулировать техпроцесс по причине того, что оборудование не было оснащено системой корректировки pH рабочей композиции. Последнее не позволяло обеспечить стационарное проведение процесса из-за постоянного возрастания pH.

В РХТУ им. Д.М. Менделеева в последние годы разработана новая технология получения антикоррозионного покрытия с одновременным антифрикционным эффектом [3–7]. В ее основе лежит процесс получения покрытий методом катодного электроосаждения водоразбавляемых полимерных электролитов [8]. Для катодного электроосаждения синтезированы полимерные связующие, представляющие собой эпоксиаминные аддукты, модифицированные изоцианатами. Водорастворимость пленкообразователя достигается переводом его в солевую форму при допировании кислотами, чаще всего муравьиной или уксусной, с образованием поликатиона:

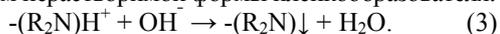


Рабочий раствор пленкообразователя имеет кислую реакцию.

Основным электрохимическим процессом при электроосаждении полимерных электролитов является электролиз воды на катоде:



При этом в прикатодном слое устанавливается высокая концентрация гидроксильных ионов. Осадок на катоде образуется в результате взаимодействия в прикатодном слое олигомерных катионов с гидроксильными ионами, сопровождающегося образованием нерастворимой формы пленкообразователя:



Полимерный пленкообразователь при осаждении образует на изделии плотную нерастворимую в воде пленку, которая обезвоживается и уплотняется за счет сопутствующих процессов электроосмоса и синерезиса. Осаждение происходит до тех пор, пока поверхность изделия остается токопроводящей. Метод электроосаждения обладает высокой рассеивающей способностью и позволяет получать равномерные по толщине покрытия на металлических поверхностях различной конфигурации.

Покрытия, сформированные на катоде, обладают наилучшей антикоррозионной защитой среди полимерных покрытий на единицу толщины. Эти качества обусловлены:

– высокой чистотой покрытия, благодаря отсутствию растворения металла подложки и фосфатного или оксидного слоя (в случае предварительной подготовки поверхности металла – фосфатированием или анодированием);

– отсутствием окисления пленкообразователя;

– более высокой плотностью образующейся полимерной трехмерной структуры при последующем термоотверждении;

– эффектом ингибирования, связанного с основным характером свободных аминогрупп.

Одним из достоинств катодного электроосаждения является то, что в рабочем растворе ванны отсутствует щелочной гидролиз, свойственный анодному процессу, поэтому не требуется производить полную замену рабочего раствора ванны, а достаточно только корректировать рабочий раствор в процессе эксплуатации, что позволяет существенно сократить затраты на техпроцесс.

Однако электроосажденные полимерные покрытия, обладая отличной антикоррозионной способностью, являются недостаточно износостойкими. Антифрикционные свойства покрытию будут придавать добавки и наполнители, вводимые в рабочий раствор для катодного электроосаждения.

Общеизвестно, что фторсодержащие полимерные материалы, особенно политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладают уникальной стойкостью к различным воздействиям. Одной из областей их использования является получение покрытий с повышенной долговечностью и износостойкостью. Для создания покрытия, обладающего одновременно высокими антикоррозионными свойствами и износостойкостью, может быть использован способ полимерно-олигомерной модификации за счет смешения полимеров с олигомерами [9, 10], ранее успешно примененный для получения покрытий методом анодного электроосаждения [1, 2].

Физико-механические свойства полимерного покрытия, наполненного фторопластом, в первую очередь определяются структурой, элементами которой являются дисперсионная среда (полимерное связующее), дисперсная фаза (ПТФЭ) и межфазная область [11]. В связи с этим одним из основных условий получения высокопрочного материала является обеспечение высокой прочности адгезионной связи на границе раздела фаз при отсутствии внутренних напряжений. Это может быть достигнуто только при условии хорошего смачивания связующим поверхности наполнителя и при определенном соотношении модулей упругости наполнителя и связующего.

Материалы и методы

Исследования проводили со следующими объектами.

Полимерный материал для катодного электроосаждения, а также его непигментированный пленкообразователь. Данный пленкообразователь представляет собой эпоксиаминный аддукт,

модифицированный блокированным изоцианатом [12]. Материал поставляют в виде водной эмульсии пленкообразователя с сухим остатком 35–45%, частично нейтрализованной уксусной кислотой, и пигментной пасты с сухим остатком 52–65%, представляющей собой дисперсию пигментов и наполнителей, стабилизированную четвертичным аммониевым соединением эпоксиполиэфира и содержащую до 1,5% (по массе) 2-бутоксэтанола и феноксипропанола. Смешение эмульсии пленкообразователя и пигментной пасты происходит непосредственно перед электроосаждением с дополнительной добавкой до 1% уксусной кислоты.

Политетрафторэтилен в виде водной дисперсии фторопласта Ф-4ДВ (ТУ6-05-1246–86).

В качестве подложек для формирования покрытия использовали пластинки из стали 30ХГСА размерами 100×50×1 мм и металлические пластины из стали 08КП (AISI A622) площадью 0,2 дм².

Все пластинки подвергали гидropескоструйной обработке смесью кварцевого песка марки ИКО16Б по ГОСТ 2138–91 и воды в соотношении 1:3 по объему при давлении сжатого воздуха 4–6 ат (~0,4–0,6 МПа) до образования матовой поверхности. Затем пластинки обезжировали в щелочном составе на основе тринатрийфосфата и едкого натра по ГОСТ 9.402–2004 при температуре 60–80°C.

Пластинки из нержавеющей стали после обезжиривания перед нанесением покрытия подвергали декапированию в растворе следующего состава: соляная кислота (120–150 г/л), азотная кислота (35–50 г/л), хлорное железо (20–120 г/л), в течение 3 мин при температуре 60–85°C. Указанная технология подготовки поверхности применяется при изготовлении серийных изделий на предприятии ПАО «Роствертол».

Подготовленные пластинки перед нанесением покрытия промывали в дистиллированной воде с электропроводностью не более 50 мкСм/см.

Моделирование процесса проводили в лабораторной установке для получения покрытий методом электроосаждения с ваннами объемом 1–3 л [12, 13]. В качестве анода использовали нерастворимый анод из нержавеющей стали 08Х10Н20Т (AISI 303). Процесс электроосаждения проводили в режиме постоянного напряжения при температуре 30–34°C. Для каждой точки измерения использовали пять образцов. После формирования покрытия пластинки промывали в дистиллированной воде и термоотверждали в сушильном шкафу при температуре 180±5°C в течение 20 мин.

Для измерения толщины покрытия, адгезии, сопротивления быстрой деформации, твердости, износостойкости, а также характеристик ускоренных коррозионных испытаний использовали стандартные методики по ГОСТ и ISO, которые приняты в лакокрасочной технологии. Данные, приведенные на графиках и в таблицах, указаны

как среднее арифметическое нескольких параллельных измерений.

Заряд частиц в композициях (ζ -потенциал) определяли методом макроэлектрофореза [14]. Термогравиметрические свойства покрытий определяли с помощью анализатора ТГА Q500. Морфологию покрытия изучали с помощью атомно-силового микроскопа марки Adviserscap фирмы Bruker в контактном режиме с использованием зонда NSG-10 при увеличении $\times 10^7$.

Результаты и обсуждение

Для совместного электроосаждения полимерных электролитов и дисперсных частиц фторопласта необходимо наличие у них одноименного заряда (в данном случае положительного), а также их адсорбционное взаимодействие. Основной сложностью при получении покрытий на катоде с добавкой фторопласта является то, что у фторопласта Ф-4ДВ электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), характеризующий заряд на границе раздела «частица–дисперсионная среда», является отрицательным. Однако выяснено, что происходит перезарядка частиц в дисперсии ПЭТФ под влиянием адсорбции аминоксодержащего полиэлектролита. Такая перезарядка обеспечивает совместное электроосаждение фторопласта и пленкообразователя на катоде. Следует отметить, что осаждение фторопласта происходит по электрофоретическому механизму, т. е. за счет направленного движения заряженных частиц к поверхности изделия под действием постоянного электрического поля. График зависимости ζ -потенциала от концентрации фторопласта (С) в рабочем растворе полиэлектролита показан на рис. 1.

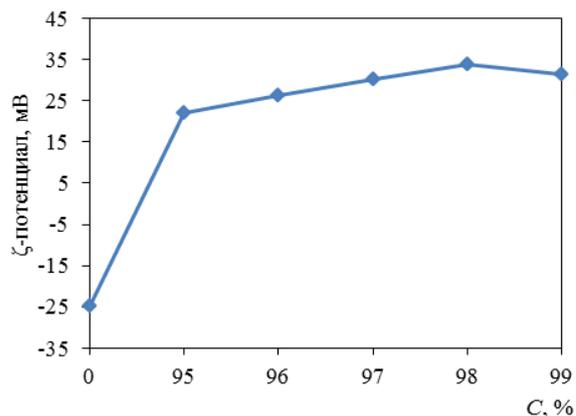


Рис. 1. Зависимость изменения ζ -потенциала частиц фторопласта при добавлении полимерного электролита для катодного электроосаждения

Процесс перезарядки требует определенного времени, что необходимо учитывать в технологии при приготовлении композиции для электроосаждения. Экспериментально подтвержденное

время достижения максимального ζ -потенциала составило 5–6 ч при условии перемешивания рабочего раствора.

Для определения оптимальных концентраций фторопласта Ф-4ДВ в рабочем растворе и условий нанесения композиции приготовлены рабочие растворы для электроосаждения с различным содержанием фторопласта – от 0,5 до 5% (по массе). При добавлении 5% (по массе) фторопласта Ф-4ДВ наблюдалась потеря стабильности раствора и образование осадка, в связи с чем дальнейшие опыты с 5%-ной концентрацией фторопласта Ф-4ДВ не производились. Параметры рабочих растворов приготовленных композиций представлены в табл. 1.

Результаты экспериментов по электроосаждению композиции представлены на рис. 2. Процесс электроосаждения проводили в диапазонах напряжения 120–240 В и продолжительности нанесения 10–150 с. Видно, что удельная масса электроосажденного слоя ($\Delta m/S$) увеличивается с возрастанием напряжения и продолжительности нанесения. Критерием выбора оптимальных параметров является наличие точки перегиба на кривых.

Термоотверждение покрытий проводили при температуре 180°C. При этой температуре происходит образование трехмерной сшитой структуры полимерного покрытия за счет разблокировки изоцианатных групп и их последующего взаимодействия с гидроксильными группами эпоксиаминного аддукта. Результаты оценки качества получаемых покрытий представлены в табл. 1. Видно, что введение в композиции более 2% (по массе) фторопласта Ф-4ДВ является нецелесообразным.

Проведены исследования морфологии и структуры поверхности катодного покрытия, модифицированного фторопластом Ф-4ДВ, с помощью атомно-силового микроскопа. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что покрытие характеризуется наличием равномерно текстурированной

поверхности, максимально способствующей увеличению износостойкости и гидрофобности [15].

Исследование свойств покрытий проведено на термогравиметрическом анализаторе Q500 фирмы Intertech в среде аргона в области температур 25–350°C при скорости нагрева 10°C/мин. Указаны массовые потери при температуре разложения. На рис. 4 представлена зависимость потери массы покрытия с 2% (по массе) фторопласта Ф-4ДВ от температуры.

Видно, что до температуры 230°C потери массы покрытия практически не происходит, что указывает на отличную сохранность покрытия в условиях эксплуатации при высоких температурах, возникающих при трении поверхностей относительно друг друга.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства покрытий, полученных катодным электроосаждением, в сравнении с покрытиями, полученными анодным электроосаждением, из грунтовки ВФЛ-1199 с добавкой фторопласта Ф-4ДВ по технологии, представленной в производственной инструкции ПИ-378 «Нанесение электрофоретического покрытия на стальные и титановые детали для защиты от фреттинг-коррозии», утвержденной в 1989 г.

Видно, что антикоррозионные свойства и износостойкость у покрытий, получаемых по катодному варианту, превышают более чем в 2 раза аналогичные свойства анодных покрытий.

Совместно с АО «Московский вертолетный завод им. М.Л. Миля» разработана новая редакция производственной инструкции ПИ-378, позволяющая получать покрытия с улучшенными свойствами по катодному варианту. Инструкция распространяется на коррозионностойкие и конструкционные стали различных марок, применяемых для изготовления деталей автомата перекоса несущего винта вертолета.

Исходя из заданной ПАО «Роствертол» производительности линии и размера участка производ-

Таблица 1

Параметры композиций при различной концентрации фторопласта Ф-4ДВ и оценка качества получаемых покрытий состава: пленкообразователь для катодного электроосаждения+Ф-4ДВ

Концентрация фторопласта, % (по массе)	Сухой остаток, % (по массе)	pH	Электропроводность, мСм/см	Толщина покрытия, мкм	Внешний вид покрытия
0	12,5	5,4	1602	19–22	Сплошное, без дефектов, кратеров и вкраплений
0,5	12,8	5,42	1530	18–20	То же
1	13,88	5,48	1421	17–19	-«-
1,5	14,2	5,5	1411	17–19	-«-
2	15,65	5,50	1398	16–19	Сплошное, с неявно выраженными вкраплениями
3	16,99	5,56	1312	16–18	Сплошное, с небольшим содержанием кратеров и вкраплений
4	18,43	5,61	1269	17–19	Рыхлое, неоднородное, с вкраплениями

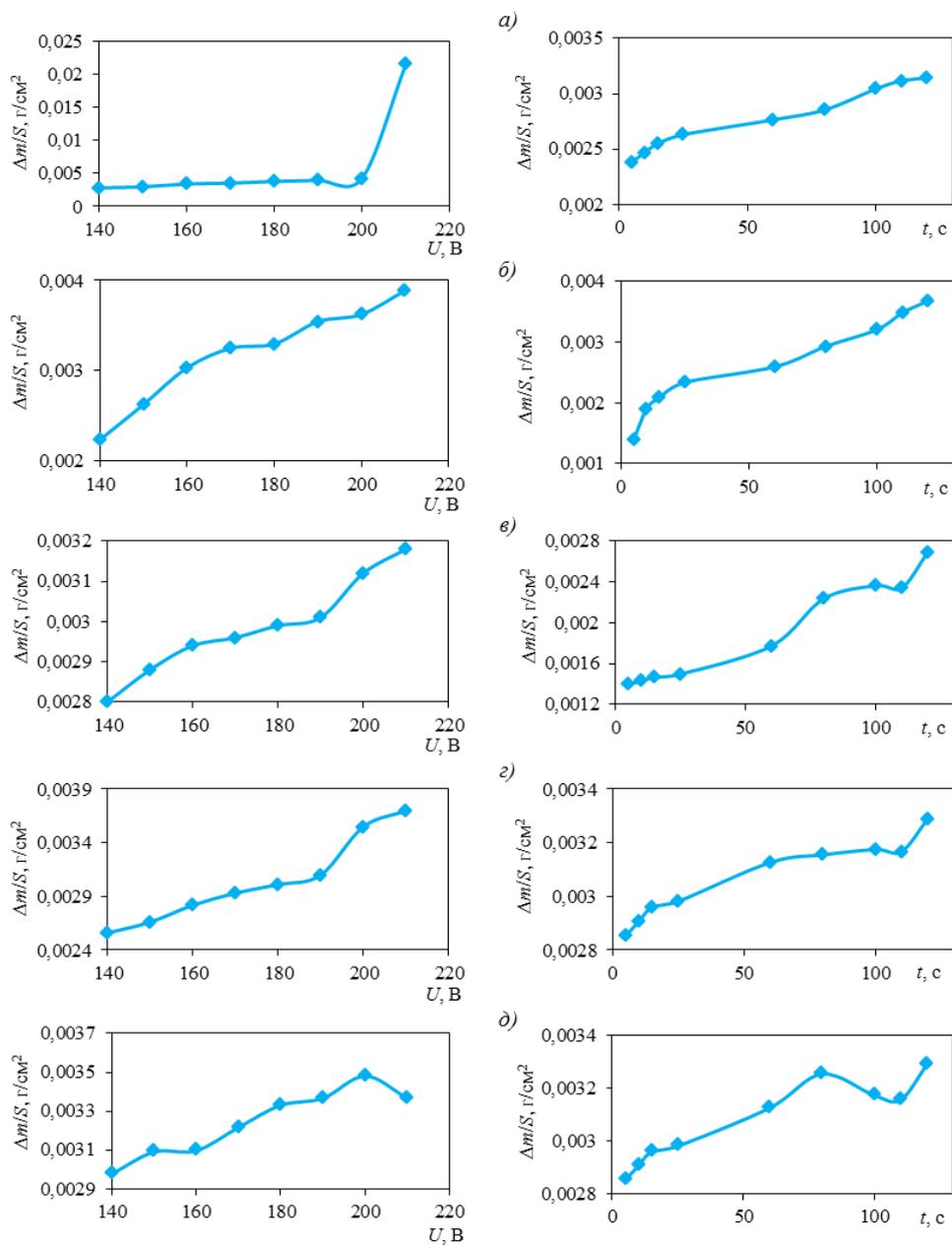


Рис. 2. Зависимость удельной массы покрытия ($\Delta m/S$) от напряжения (U) и продолжительности нанесения (t) композиции при концентрации фторопласта Ф-4ДВ: 1 (а); 1,5 (б); 2 (в); 3 (г) и 4% (по массе) (д)

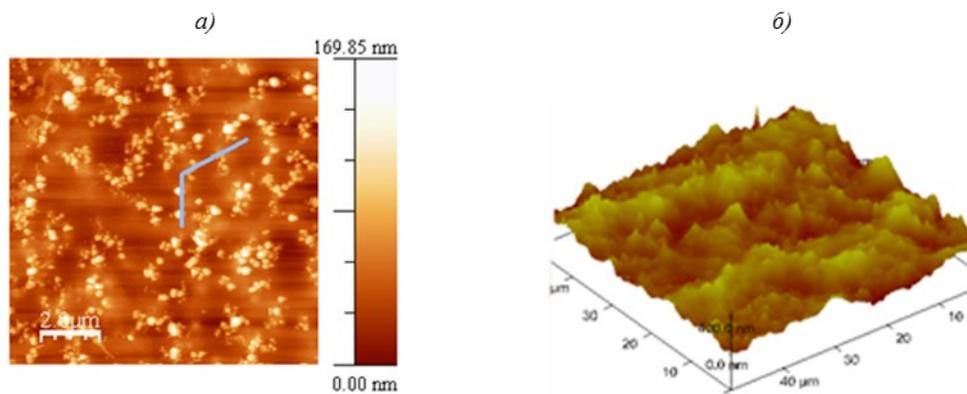


Рис. 3. Микрофотография покрытия, модифицированного фторопластом Ф-4ДВ: а – топография поверхности (размер скана 10×10 мкм); б – трехмерное изображение поверхности

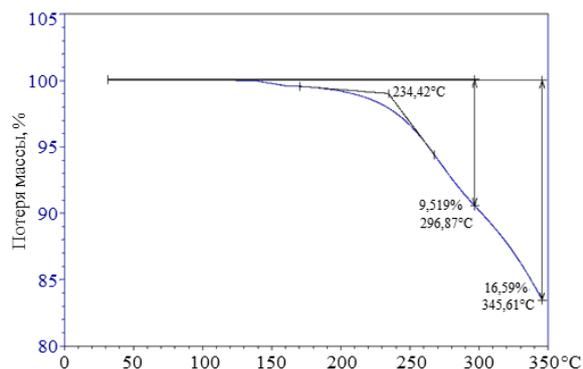


Рис. 4. Результаты термогравиметрического исследования модифицированных покрытий



Рис. 5. Фотографии деталей вертолета с катодным электрофоретическим покрытием

ства, предприятием АО «Евроэкопласт» разработана конструкторская документация и изготовлено оборудование для получения покрытий методом катодного электроосаждения. Созданная линия получения покрытий соответствует требованиям нормативов по безопасности, гигиене и защите окружающей среды, позволяет рентабельно получать высококачественные покрытия, удовлетворяющие мировым требованиям.

На ПАО «Роствертол» по новой технологии и на новом оборудовании получены покрытия на деталях, представленных на рис. 5. Полученные покрытия соответствуют всем требованиям, предъявляемым отделом технического контроля предприятия. Разработанную технологию получения покрытий катодным электроосаждением и оборудование для нее можно рекомендовать авиастроительным предприятиям, которым требу-

ется высокая антикоррозионная защита выпускаемых изделий с равномерной толщиной покрытия.

Заключения

Разработана новая технология получения антикоррозионного покрытия с одновременным антифрикционным эффектом. В ее основе лежит процесс получения покрытий методом катодного электроосаждения водоразбавляемых полимерных электролитов, модифицированных фторопластом Ф-4ДВ.

По результатам испытаний установлено, что при введении фторопластовой добавки Ф-4ДВ в полимерный пленкообразователь для катодного электроосаждения наблюдаются: существенное увеличение коррозионных свойств при хорошей адгезии к металлической подложке, увеличение твердости и износостойкости покрытий в сравнении с полимерной системой, осаждаемой на аноде.

Таблица 2

Свойства покрытий

Свойства	Значения свойств по варианту	
	катодному – пленкообразователь для катодного электроосаждения + +2% (по массе) Ф-4ДВ	анодному – по технологии инструкции ПИ-378
Толщина покрытия, мкм	16–19	5–30
Адгезия, балл (ГОСТ 31149–2014)	0	1
Прочность покрытия на изгиб, мм (ГОСТ Р 52740–2007)	1	1
Прочность при ударе, см/(кг·с) (ГОСТ Р 53007–2008)	50	40
Стойкость в камере солевого тумана к распространению коррозии в 2 мм по надрезу, ч (ГОСТ Р 9.905–2007):		
– по обезжиренной поверхности	500	150
– по поверхности с подготовкой по ПИ-378	900	240
Износостойкость покрытия (ГОСТ 20811–75):		
– метод А, кг/мкм	Не менее 7	Не менее 6
– метод Б (удельный объемный износ), мм ³ /см ²	Не более 0,5	Не более 0,55
Интенсивность изнашивания (ГОСТ 23.211–80)	Не более $\sim(2,3 \cdot 10^{-7})$	Не более $\sim(4 \cdot 10^{-7})$

Максимальное количество фторопласта Ф-4ДВ в системе для катодного электроосаждения не должно превышать 2% (по массе) для получения покрытия оптимального качества.

На основании проведенных исследований разработана новая редакция производственной инструкции ПИ-378, позволяющая получать покрытия с улучшенными свойствами на катоде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейцман М.Г., Славинская Н.М., Бирман Я.Н., Крылова И.А. Фреттингостойкое фторлоннаполненное защитное покрытие, полученное электроосаждением // Лакокрасочные материалы и их применение. 1979. №9. С. 41–42.
2. Композиция для получения покрытий методом электроосаждения: а. с. 670132 СССР; заявл. 16.01.80; опубл. 23.11.81.
3. Квасников М.Ю., Цейтлин Г.М. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. №3. С. 506–510.
4. Квасников М.Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Химическая промышленность сегодня. 2008. №7. С. 22–26.
5. Состав для получения антифрикционных и химстойких покрытий методом электроосаждения на катоде: пат. 2222563 Рос. Федерация; заявл. 27.06.02; опубл. 27.01.04.
6. Лакокрасочная композиция с высокой рассеивающей способностью для получения методом электроосаждения на катоде химстойких износостойких покрытий с повышенной твердостью и антикоррозионной защитой: пат. 2495070 Рос. Федерация; заявл. 05.09.12; опубл. 10.10.13.
7. Квасников М.Ю., Крылова И.А., Уткина И.Ф. и др. Применение высокодисперсного порошкового политетрафторэтилена Ф-4 (Флуралита) для модификации покрытий на основе карбоксилсодержащего акрилового олигомера, получаемых методом электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №1–2. С. 56–59.
8. Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников В.Н. Окраска электроосаждением. М.: Химия, 1982. 282 с.
9. Verkholtantsev V.V. Nonhomogeneous-in-layer coatings // Progress in Organic Coatings. 1985. Vol. 13. P. 71–93.
10. Krylova I.A. Composite coatings from aqueous polymer-oligomeric dispersions by electrodeposition // Progress in Organic Coatings. 1992. Vol. 21. P. 1–15.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. М.: Химия, 1991. 256 с.
12. Квасников М.Ю., Камедчиков А.В., Точилкина В.С. и др. Новые лакокрасочные композиции для электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. №8. С. 39–43.
13. Квасников М.Ю., Крылова И.А., Камедчиков А.В. и др. Химстойкие покрытия на основе аминоксодержащего олигомерного электролита и водной дисперсии фторкаучука, получаемые электроосаждением на катоде // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №10. С. 36–38.
14. Вережников В.В., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 115 с.
15. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения // Успехи химии. 2008. №7. Т. 77. С. 619–638.