

И. Р. Гимранов, В. Л. Федяев

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Рассматриваются функциональные полимерные порошковые покрытия, отмечаются их преимущества перед традиционными лакокрасочными покрытиями. Называется совокупность эксплуатационных показателей покрытий, оценивается зависимость их как от внешних, так и от внутренних факторов. Из последних выделяется пористость материала покрытия. Осуществляется анализ видов пористости, отмечается, что она является обобщенным показателем. Помимо пористости, эксплуатационные свойства покрытий зависят также от формы, размеров, извилистости пор. В связи с тем, что пористость оказывает значительное влияние на все основные технические свойства покрытий, исследование этого вопроса представляется актуальным с практической точки зрения. Поэтому возникает необходимость разработки эффективного подхода, выделив в качестве основной задачи – формализацию каждого из его этапов. Поскольку в общем случае покрытие, факторы, действующие на него, представляют собой сложную систему, используются методы системного анализа и математического моделирования. При этом в совокупности внешних факторов, действующих на покрытия по ходу хранения, транспортировки, эксплуатации изделий, выделяются атмосферные и собственно эксплуатационные. Обращается внимание на то, что воздействие их приводит к изменению показателей, как пористости, так и материала каркаса (матрицы) покрытия. Записываются в общем виде соотношения, характеризующие влияние пористости, внутренних и внешних факторов на физико-химические свойства полимерных порошковых покрытий.

Ключевые слова: полимерные порошковые покрытия, пористость, внешние и внутренние факторы, эксплуатационные показатели.

I. R. Gimranov, V. L. Fedyaev

**METHODOLOGICAL APPROACH TO ASSESSING THE EFFECT OF POROSITY
ON THE OPERATIONAL PROPERTIES
OF FUNCTIONAL POLYMER POWDER COATINGS**

Functional polymer powder coatings are considered, their advantages over traditional paint coatings are noted. The set of operational indicators of coatings is called, their dependence on both external and internal factors is estimated. Of the latter, the porosity of the coating material is distinguished. The analysis of the types of porosity is carried out, it is noted that it is a generalized indicator. In addition to porosity, the performance properties of coatings also depend on the shape, size, and tortuosity of the pores. Due to the fact that porosity has a significant impact on all the main technical properties of coatings, the study of this issue seems relevant from a practical point of view. Therefore, there is a need to develop an effective approach, highlighting the formalization of each of its stages as the main task. Since, in general, the coverage and the factors acting on it are a complex system, methods of system analysis and mathematical modeling are used. At the same time, in the aggregate of external factors acting on coatings during storage, transportation, and operation of products, atmospheric and actual operational ones are distinguished. Attention is drawn to the fact that their impact leads to a change in indicators, both porosity and the material of the frame (matrix) of the coating. The relations characterizing the influence of porosity, internal

and external factors on the physico-chemical properties of polymer powder coatings are recorded in a general form.

Keywords: polymer powder coatings, porosity, external and internal factors, performance indicators.

Введение

Полимерные порошковые покрытия находят все большее применение в машиностроении, энергетике, на предприятиях нефтегазодобывающей, нефтехимической и многих других отраслях производства. По сравнению с альтернативными лакокрасочными покрытиями полимерные порошковые покрытия обладают, как правило, более высокими эксплуатационными свойствами, такими как механическая прочность, стойкость к воздействию агрессивных сред, излучения, других внешних факторов. При нанесении их на рабочие поверхности деталей, изделий малы потери порошка, высока производительность, степень автоматизации производства. Важно, что в процессе окрашивания практически отсутствуют испарения вредных органических соединений, вследствие чего улучшаются условия труда, повышается уровень взрыво- и пожаробезопасности, в целом, уменьшается техногенное воздействие на окружающую среду [1–5]. Применяемые полимерные порошковые композиции, оборудование и технологии нанесения функциональных покрытий позволяют в широком диапазоне варьировать их физико-химические свойства, основными из которых являются: механические свойства (упругость, хрупкость, пластичность, твердость, предел прочности, усталостная прочность); теплофизические свойства (теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, теплостойкость, термостойкость, жаростойкость, морозостойкость); электрические свойства (электропроводность); стойкость к воздействию радиационного, электромагнитного, других видов излучений; стойкость по отношению к химически агрессивным веществам; водостойкость, влагостойкость; стойкость в сильно разреженных газовых средах, вакууме; адгезионная прочность. Перечисленные свойства порошковых покрытий зависят, во-первых, от химического состава материала композиций; во-вторых, строения и структуры как материала (пористость, наличие трещин и другие показатели), так и самого покрытия (однослойное, многослойное); в-третьих, от внешних условий, действия соответствующих факторов.

Принимая во внимание особенности рассматриваемых покрытий, многообразие факторов, действующих на них, поясним, что, по нашему мнению, представляют собой однослойные и многослойные покрытия. Для однослойных полимерных порошковых покрытий характерно то, что пористость их, в целом, структура, химический состав материала, каркаса (матрицы) не меняются по толщине. Если ли в покрытиях можно выделить несколько продольных слоев, названные свойства которых (все или часть из них) по толщине изменяются, в принципе, скачкообразно, такие покрытия называются многослойными.

В виду очевидной практической значимости рассматриваемых вопросов, тема данной работы актуальна. Цель ее состоит в разработке методологического подхода к оценке влияния пористости на эксплуатационные свойства покрытий, основная задача – формализация каждого из этапов данного подхода. Исследование влияния пористости даже конкретного покрытия на названные свойства, тем более с учетом специфики воздействия внешних факторов, представляет большие трудности. Поэтому далее будем ориентироваться на рассмотрение однослойных порошковых покрытий, находящихся в т. н. нормальных (не экстремальных) условиях, применяя при этом, в основном, методы математического моделирования.

Результаты исследования

Поскольку в качестве основного показателя, характеризующего структуру функционального покрытия, выделяется пористость, рассмотрим ее подробнее. Пористостью, как правило, называют отношение объема пустот в образце материала к его полному объему. Различают общую (абсолютную) пористость, когда в образце учитываются все связанные и не свя-

занные между собой пустоты, и открытую пористость, зависящую от объема сообщающихся, выходящих на свободную поверхность пор. Применительно к покрытиям поры подразделяют на закрытые, полуоткрытые (тупиковые) и сквозные. Соответственно, различают общую пористость $m = V_0/V$, где V – общий объем образца, V_0 – объем пор; закрытую m_1 , тупиковую m_2 и открытую m_3 ,

$$m = m_1 + m_2 + m_3.$$

Сама по себе пористость является, по существу, обобщенным показателем, на свойства покрытий оказывают влияние также форма, размеры, извилистость пор. В общем случае по форме поры могут быть близки к пузырьчатым, каналовидным, щелевидным и полостям иного рода. При оценке размеров пор обычно используют понятия среднего и максимального l_m размера, распределения их в образце по размерам. Поры подразделяют также на макропоры (средний размер l_0 больше 1 мм), микропоры ($l_0 < 1$ мм), среди которых, в свою очередь, выделяют сверхкапиллярные (ширина $l_v > 0,1$ мм), капиллярные ($0,002 < l_v < 0,1$ мм), субкапиллярные ($l_v < 0,02$ мм) поры. Для оценки извилистости пор применяется коэффициент $\alpha T = l/l_0$ (l , l_0 – средние длины пор, толщина слоя покрытия). Коэффициент извилистости пор зависит от размеров частиц полимерного порошка, их формы, характера слипания частиц в нанесенном слое, других факторов [5, 6].

Рассматривая пористые материалы, следует иметь в виду способность их при контакте с газообразной, жидкой средой впитывать ее. Тела, в порах которых находятся газ, жидкости, смеси этих сред, называются насыщенными пористыми телами. Для них характерно то, что при перепаде давления, действии массовых сил, например, гравитационных, среды продвигаются в телах, имеет место фильтрация [5–9]. Свойство пористых тел пропускать газ, жидкость, смеси называется проницаемостью, которая в свою очередь, характеризуется коэффициентом проницаемости

$$k = d_p^2 \cdot Sl(m, \delta)$$

Здесь d_p – эффективный диаметр частиц каркаса (матрицы) пористого тела, $Sl(m, \delta)$ – число Слихтера, пропорциональное $m^2/(1-m)$, δ – параметр, зависящий от показателей структуры порового пространства, в том числе, от коэффициента извилистости пор αT .

Очевидно, что при хранении, транспортировке, особенно по ходу эксплуатации изделий с функциональными полимерными порошковыми покрытиями пористость, сопутствующие ей коэффициент проницаемости, другие показатели, будут меняться.

Следует ожидать, что если при хранении, транспортировке изделий выполняются соответствующие требования, то изменение пористости, проницаемости материала покрытий минимально. Когда же эти требования нарушаются, что, естественно, нежелательно, воздействие внешних факторов аналогично воздействию окружающей среды в земных (атмосферных) условиях. По ходу эксплуатации изделия с покрытиями могут находиться в самых разных условиях: цеховых, пожалуй, наиболее комфортных; атмосферных, характеризующихся воздействием на покрытия солнечного (светового, ультрафиолетового, инфракрасного) излучения; температуры (тепловые нагрузки), влаги, химически активных веществ (загрязнений), находящихся в атмосфере. Особенность данных условий эксплуатации состоит в том, что они с разной степенью интенсивности действуют одновременно, комплексно. Кроме того, рассматриваемые изделия, а значит и покрытия, находятся еще и под действием эксплуатационных нагрузок [10].

Влияние наиболее агрессивных факторов на пористость покрытий приводит к тому, что при действии на поверхность солнечного излучения нарушается сплошность материала поверхностного слоя, происходит его расслоение; при контакте с загрязняющими веществами выщелачиваются отдельные химические компоненты материала покрытия.

Что же касается эксплуатационных нагрузок, являющихся по отношению к атмосферным дополнительными, выделим воздействие температуры, влаги и механических факторов.

При отрицательных температурах материал каркаса (матрицы) покрытия охрупчивается; действие механических нагрузок, в том числе циклических, создает предпосылки для его разрушения. Соответственно, пористость может увеличиваться. В случае высоких температур, когда материал размягчается, нагрузки, прижимающие покрытия к подложке, приводят к уменьшению пористости, а противоположного направления, наоборот, к увеличению.

Повышенная влажность воздуха действует на материал покрытия, особенно при наличии других факторов окружающей среды, отрицательно, ухудшая, в первую очередь, его механические свойства. При этом, как и в предыдущем случае, пористость уменьшается или увеличивается.

При эксплуатации изделий механические нагрузки, действующие на поверхность покрытия, могут быть самыми разными: сосредоточенными и распределенными, нормальными и касательными к поверхности, ударными, циклическими и т. п. На пористость материала покрытия основное влияние оказывают нормальные распределенные нагрузки, причем, если они сжимают слой покрытия, то материал уплотняется за счет уменьшения пористости, если растягивают – пористость увеличивается.

Согласно литературным данным в простейшем случае при действии на покрытие давления Δp , в соответствии с законом уплотнения, пористость материала будет:

$$m_c = m - a_c \cdot \Delta p,$$

где m – пористость до уплотнения, a_c – коэффициент сжимаемости насыщенного тела.

Нагрузки, обусловленные отдельными ударами тех или иных предметов, либо циклическим (многократным) воздействием, приводят, как правило, к деформированию слоя покрытия, появлению дефектов, вплоть до его разрушения. Если, тем не менее, покрытие сохраняется, то, естественно, в области действия данных нагрузок пористость уменьшается.

Для формализации зависимости свойств функциональных полимерных порошковых покрытий от внутренних факторов и внешних воздействий обозначим совокупность безразмерных показателей физико-химических свойств, а именно, механических, теплофизических, электрофизических, характеризующих радиационную стойкость, стойкость по отношению к агрессивным средам, величину адгезии, следующим образом: $Y_m, Y_t, Y_e, Y_r, Y_a, Y_c$. Соответственно, безразмерные параметры, описывающие внутренние факторы (химический состав, строение и структура материала), действие внешних нагрузок – через X_i, S_i, F_j . При этом, поскольку пористость m является одним из внутренних факторов, запишем: $S_i = S_i(m)$, где

$$m = m(\gamma_a, \theta_a, \psi_a, \chi_a; \theta_e, \psi_e, \sigma_e, \tau_e) \quad (1)$$

В зависимости (1) $\gamma_a, \theta_a = t_a/t_0, \psi_a = \psi_a/\psi_0, \chi_a$ – безразмерные параметры, характеризующие воздействие на покрытия атмосферных факторов: солнечного излучения, температурных нагрузок, влажности воздуха, находящихся в воздухе химически активных веществ. Безразмерные параметры $\theta_e = t_e/t_0, \psi_e = \psi_e/\psi_0, \sigma_e = p_{ne}/p_0, \tau_e = p_{te}/p_0$ описывают эксплуатационные (дополнительные) нагрузки, обусловленные температурой t_e , влажностью среды ψ_e , воздействием на поверхность покрытий нормальных и тангенциальных сил. Здесь t_0, ψ_0, p_0 – стандартные температура, влажность, давление атмосферного воздуха. Отметим, что в выражении (1) не указано атмосферное давление p_a , т.к. оно учитывается в нормальной нагрузке p_{ne} , и отсутствуют показатели γ_e, χ_e , характеризующие дополнительное к солнечному излучение (электромагнитное, радиоактивное и пр.) и воздействие химически агрессивных сред (растворители, щелочи, кислоты).

Таким образом, каждая группа показателей физико-химических свойств рассматриваемых покрытий ($Y_m, Y_t, Y_e, Y_r, Y_a, Y_c$) описывается зависимостью вида (индексы показателей Y опущены)

$$Y = Y(X_i, S_i, F_j) = Y\{X_i, S_i\{m(g_a, g_e)\}, F_j(g_a, g_e)\} \quad (2)$$

Выражение (2) означает, что показатели Y зависят от химического состава материала покрытия (X_i), строения и структуры его (S_i), включая пористость m , на величину которой влияет совокупность внешних атмосферных (g_a) и дополнительных эксплуатационных (g_e) факторов. При этом данные факторы воздействуют на показатели Y не только опосредованно, через пористость m , но и непосредственно, что символизирует функция $F_j(g_a, g_e)$.

Параметры $m, g_a (\gamma_a, \theta_a, \psi_a, \chi_a), g_e (\theta_e, \psi_e, \sigma_e, \tau_e)$, входящие в выражение (2), в соответствии с их физическим смыслом, характером воздействия на покрытия могут меняться следующим образом. Пористость материала покрытия $m > 0$ ($m = 0$ означает, что слой покрытия однородный). В общем случае она изменяется как по толщине, так и вдоль слоя покрытия. При воздействии на покрытие таких атмосферных факторов, как γ_a, ψ_a, χ_a , величина которых положительна, пористость уменьшается. Значение безразмерной температуры θ_a может быть и положительным, и отрицательным. В обоих случаях увеличение по модулю θ_a приводит к уменьшению пористости, однако в разной степени. Аналогичным образом может меняться температура θ_e . Параметры ψ_e, τ_e положительны, с увеличением их пористость уменьшается. Напряжение σ_e , действующее по нормали к поверхности покрытия, при положительных значениях растягивает материал покрытия, пористость увеличивается; при отрицательных сжимает, пористость уменьшается.

Предполагая далее, что пористость m зависит от названных параметров линейно, учитывая приведенные оценки, запишем выражение (1) в виде:

$$m = m_0 + m_j. \quad (3)$$

Здесь m_0 – пористость покрытия, когда атмосферные и эксплуатационные факторы на него не действуют, например, в некой изолированной вакуумной камере;

$$m_j = f_a(\gamma_a, \theta_a, \psi_a, \chi_a) + f_e(\theta_e, \psi_e, \sigma_e, \tau_e) \quad (4)$$

Функции f_a, f_e представим, в свою очередь, следующим образом:

$$\begin{aligned} f_a &= \alpha_t(\theta_a) - (\alpha_\gamma \cdot \gamma_a + \alpha_\psi \cdot \psi_a + \alpha_\chi \cdot \chi_a), \\ f_e &= \beta_t(\theta_e) + \beta_\sigma(\sigma_e) \cdot \sigma_e - (\beta_\psi \cdot \psi_e + \beta_\tau \cdot \tau_e) \end{aligned} \quad (5)$$

Слагаемые $\alpha_t(\theta_a), \beta_t(\theta_e), \beta_\sigma(\sigma_e)$ отражают то обстоятельство, что при положительных и отрицательных температурах θ_a, θ_e , нагрузках σ_e пористость меняется по-разному. Соответственно, положим:

$$\begin{aligned} \alpha_t &= -\alpha_{t1} \theta_a (\theta_a > 0), \alpha_{t2} \theta_a (\theta_a < 0); \\ \beta_t &= -\beta_{t1} \theta_e (\theta_e > 0), \beta_{t2} \theta_e (\theta_e < 0); \\ \beta_\sigma &= \beta_{\sigma1} \sigma_e (\sigma_e > 0), \beta_{\sigma2} \sigma_e (\sigma_e < 0) \end{aligned} \quad (6)$$

В соотношениях (5), (6) все коэффициенты положительны, могут равняться нулю, если определенные факторы мало влияют на пористость покрытия. Величина коэффициентов, вместе с тем, характеризует значимость рассматриваемых факторов, может быть найдена по результатам анализа экспериментальных и теоретических данных.

Учитывая (3), а также прямое влияние рассматриваемых факторов на физико-химические свойства материала каркаса (матрицы) функциональных пористых покрытий, запишем:

$$Y = Y_0(X_i, m_0, S_{i0}) + G_0(m_j, F_j), \quad (7)$$

где аргументами функции Y_0 являются параметры, описывающие химический состав материала каркаса (переменные X_i), строение и структуру его в отсутствие внешних факторов (m_0, S_{i0}); функция G_0 характеризует воздействие на покрытие внешних (атмосферных, эксплуатационных) нагрузок.

Полагая далее, что структура функции $F_j(g_a, g_e)$ схожа со структурой m_j (4), получим (A, B – аппроксимационные коэффициенты):

$$\begin{aligned} F_j &= F_a(\gamma_a, \theta_a, \psi_a, \chi_a) + F_e(\theta_e, \psi_e, \sigma_e, \tau_e) = A_t \cdot \theta_a + A_\gamma \cdot \gamma_a + A_\chi \cdot \chi_a + \\ &+ B_t \cdot \theta_e + B_\sigma \cdot \sigma_e + B_\psi \cdot \psi_e + B_\tau \cdot \tau_e \end{aligned} \quad (8)$$

Зависимость (7) с учетом соотношений (5), (6), (8) позволяет сформировать достаточно четкое представление о влиянии на физико-химические показатели, эксплуатационные свойства полимерных порошковых покрытий совокупности как внутренних, так и внешних факторов.

Отметим, что часть зависимостей, необходимых для конкретизации выражения (7) имеется в научно-технической литературе [5–9, 11–13]. Если в эти зависимости включить время, ис-

пользовать другие соотношения, характеризующие долговечность полимерных покрытий [11], выделить соответствующий критерий, можно оценить ресурс рассматриваемых покрытий.

Заключение

Предложенный подход для оценки влияния пористости полимерных порошковых покрытий на их эксплуатационные свойства дает возможность глубже понять механизм этого влияния, учесть большое число разнообразных факторов, воздействие их на соответствующие показатели. При этом принято во внимание то обстоятельство, что по ходу эксплуатации изделий с покрытиями изменяются не только пористость, сопутствующая ей проницаемость полимерного материала и другие показатели, но и физико-химические свойства его каркаса (матрицы). Представленные в общем виде соотношения, характеризующие зависимость пористости от атмосферных и эксплуатационных нагрузок, физико-химических свойств покрытий как от внутренних, так внешних факторов, после детализации позволят рассчитать показатели покрытий, спрогнозировать поведение их при изменении условий хранения, транспортировки, эксплуатации изделий с покрытиями.

Литература

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски и покрытия / А. Д. Яковлев, Л. Н. Машляковский. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2000. – 63 с. – Текст : непосредственный.
2. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А. Д. Яковлев. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2008. – 448 с. – Текст : непосредственный.
3. Белый, В. А. Полимерные покрытия / В. А. Белый, В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск : Наука и техника, 1976. – 416 с. – Текст : непосредственный.
4. Высокоэффективные технологии и оборудование для получения полимерных порошковых покрытий / Э. Р. Галимов, Э. Е. Тукбаев, В. Л. Федяев [и др.]. – Казань : АН РТ, 2016. – 252 с. – Текст : непосредственный.
5. Полимерные порошковые покрытия специального назначения / Э. Р. Галимов, Э. В. Зверев, Э. Е. Тукбаев [и др.]. – Казань : Офсет Сервис, 2012. – 164 с. – Текст : непосредственный.
6. Полубаринова-Кочина, П. Я. Теория движения грунтовых вод / П. Я. Полубаринова-Кочина. – Москва : Наука, 1977. – 664 с. – Текст : непосредственный.
7. Щелкачев, В. Н. Подземная гидравлика / В. Н. Щелкачев, Б. Б. Лапук. – Ижевск : РХД, 2001. – 736 с. – Текст : непосредственный.
8. Механика насыщенных пористых сред / В. Н. Николаевский, К. С. Басниев, А. Т. Горбунов [и др.]. – Москва : Недра, 1970. – 336 с. – Текст : непосредственный.
9. Леонтьев, Н. Е. Основы теории фильтрации / Н. Е. Леонтьев. – Москва : Издательство Центра прикладных исследований при механико-математическом факультете МГУ, 2009. – 88 с. – Текст : непосредственный.
10. Белов, С. В. Пористые металлы в машиностроении / С. В. Белов. – Москва : Машиностроение, 1981. – 247 с. – Текст : непосредственный.
11. Сталтон, Р. Влияние окружающей среды на свойства композиционных материалов : справочник по композиционным материалам : в 2 книгах / Р. Сталтон ; под редакцией Дж. Любина. – Москва : Машиностроение, 1988. – Кн. 2. – 584 с. – Текст : непосредственный.
12. Протасов, В. Н. Полимерные покрытия в нефтяной промышленности / В. Н. Протасов. – Москва : Недра, 1985. – 192 с. – Текст : непосредственный.
13. Гусева, Е. А. Порошковые полимерные покрытия как альтернативный способ защиты металлов от коррозии / Е. А. Гусева М. В. Константинова. – Текст : непосредственный // Вестник ИрГТУ. Металлургия и материаловедение. – 2015. – № 10 (105). – С. 71–76.