

# **Производительность стеклопластика (СП) при работе в условиях термического шока**

Don Kelley  
Ashland Composite Polymers  
5200 Blazer Parkway  
Dublin, OH 43017

## **РЕФЕРАТ**

Термический шок может возникать в различных процессах, где имеют место тепловые или химические реакции. Некоторые конструкционные материалы хорошо зарекомендовали себя в условиях термического шока – даже если температуры, возникающие при этом, в два или три раза превышают нормальные рабочие температуры. Цель данной статьи – рассмотреть воздействие термического шока в диапазоне температур, в 2,4 – 2,7 раз превышающих нормальные рабочие температуры. Среда, использованная для испытаний, была специально разработана для моделирования футеровки дымохода, работающей при температуре 65 °С с термическим шоком до 182 °С и 204°С соответственно. Результаты покажут нам влияние типа смолы и вуали на рабочие характеристики СП, помещенного в среду, описанную выше.

Ключевые слова: футеровка дымохода, десульфуризация, стеклопластиковый, дымоход, никелевый сплав, термический шок.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Возрастание цен на никель в течение 2006 и 2007 гг. привело к тому, что стеклопластик стал оптимальным конструкционным материалом для изготовления футеровок дымоходов, работающих в среде влажного газа при процессах десульфуризации. Единственный металл, который доказал свою эффективность при работе в среде влажного газа в качестве – это плакированная сталь N 10276. Колебания цен на никель значительно повлияли на разницу в цене между СП и плакированной сталью N 10276.

Тем не менее, цена на сырье, используемое при производстве плакированной стали N 10276 остается выше, чем установленная цена на СП, как видно из Таблицы 1. По нашим

ожиданиям разница в ценах не будет изменяться в дальнейшем, но, по мере восстановления экономики, она может вырасти.

Так как СП футеровки дымоходов сейчас активно используются во многих влажных процессах десульфуризации, инженеры заинтересовались тем, какое влияние на СП футеровку имеет термический шок. По этому вопросу не существовало никакой информации, поэтому инженеры провели ряд экспериментов, целью которых было изучение влияния термического шока на влажный СП. В настоящей статье описаны данные тесты и приведены полученные результаты.

**Таблица 1**  
**Сравнение цен на конструкционные материалы**

Конструкционный материал	Установленная стоимость	Соотношение стоимостей
СП, изготовленный в цехе	\$90 за кв. фут	1,00
СП, изготовленный «по месту»	\$135 за кв. фут	1,50
	Только стоимость сырья	
Плакированная углеродистая сталь N 10276	\$250 за кв. фут	2,8

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Подготовка ламината

Ламинаты были изготовлены из двух типов смол:

- 1) Бромированная эпоксивинилэфирная смола на основе бисфенола-А (Br EVER) HETRON® FR992
- 2) Бромированная новолачная эпоксивинилэфирная смолы (Br NEVER) DERAKANE® 510N

Ламинаты с каждой из смол были изготовлены методом ручного формования по одной из следующих схем:

- 1) V/M/M/M/M/M/MWR/MWR/MWR/M/MWR/M, где V = вуаль из C-стекла, M = 450 г/м<sup>2</sup> рубленый стекломат, и WR=7320 г/м<sup>2</sup> стеклорогожа
- 2) C/V/M/M/M/M/M/MWR/MWR/MWR/M/MWR/M, где C = углеродная вуаль, V = вуаль из C-стекла, M = 450 г/м<sup>2</sup> рубленый стекломат, и WR=7320 г/м<sup>2</sup> стеклорогожа

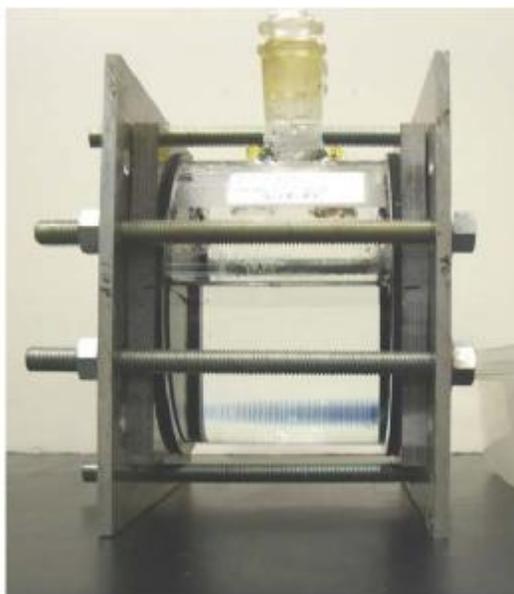
Таким образом был получен ламинат толщиной примерно 12,7 мм. Ламинаты изготовили при комнатной температуре с использованием отвердителя пероксида метилэтилкетона и покрыли полиэфирной пленкой для защиты от воздуха. После отверждения при комнатной температуре в течение одного дня, провели пост-отверждение по следующей схеме – 2 часа при 100 °С. Затем полученные ламинаты разрезали на образцы размерами 15,25 x 15,25 мм.

## Испытание на термический шок

Образцы ламината поместили на концах тестовой ячейки Atlas, как показано на Рисунке 1. Ячейки были наполовину заполнены деионизированным водным раствором, содержащим 1500 промилле серной кислоты, 250 промилле сернистой кислоты и 250 промилле соляной кислоты. Затем эти ячейки поместили в печь, как показано на Рисунке 2, и оставили на заданный период времени при температуре 65 °С. Для ламинатов, имевших в своей структуре только С-вуаль, время выдержки в печи составляло 3 недели. Для ламинатов на основе углеродной вуали и С-вуали это время составляло 12 недель.

По истечении 3 недель и 12 недель соответственно, образцы достали из печи и из тестовой ячейки. Затем один образец поместили в муфельную печь вместо двери, на 1 час при температуре 180 °С, как показано на Рисунке 3. Остальные образцы сложили в пластиковый пакет.

После того, как первый образец достали из муфельной печи, его подвергли визуальному осмотру, чтобы определить изменения во внешнем виде. Если во внешнем виде не было никаких изменений, то в муфельную печь поместили второй образец на один час при температуре 204 °С. Оба образца сфотографировали и поместили обратно в тестовую ячейку Atlas и в печь при температуре 65 °С на предписанное время, для каждого типа вуали, как описано выше. Эту операцию повторяли до того, как произошли значительные изменения во внешнем виде обоих образцов, т.е. наблюдалась деламинация или образование пузырей. Рабочие характеристики образцов классифицировали по типу и серьезности изменений во внешнем виде.



**Рисунок 1 – Образцы СП ламината установлены в тестовую ячейку Atlas перед помещением в печь**



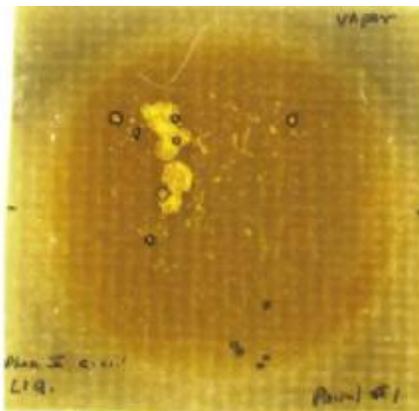
**Рисунок 2 –Тестовые ячейки Atlas в печи**



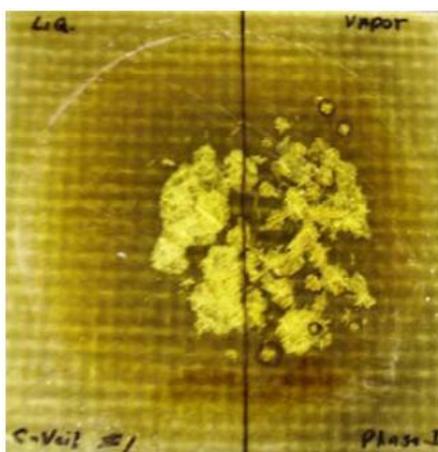
**Рисунок 3 –Устройство тестовой муфельной печи**

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На Рисунках 4 и 5 показаны 9-недельные результаты термического шока для ламинатов на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы HETRON FR992 и C-стекла при 182 °C и 204 °C соответственно.



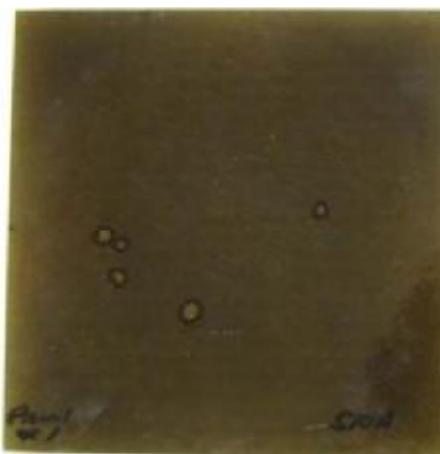
**Рисунок 4 – HETRON FR992 Br EVER СП ламинат на основе C-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 9 недель и затем 1 час при 182 °C**



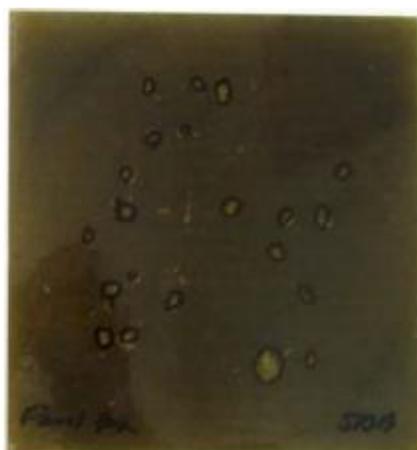
**Рисунок 5 – HETRON FR992 Br EVER СП ламинат на основе C-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 9 недель и затем 1 час при 204 °C**

Результаты испытаний показывают, что ламинат на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы характеризуется значительной деламинацией и интенсивным образованием пузырей при воздействии температуры 204 °C в течение 1 часа. Ламинат, который выдерживали при температуре 182 °C, имел меньшее количество пузырей.

На Рисунках 6 и 7 показаны 12-недельные результаты термического шока для ламинатов на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы, углеродной вуали и вуали из C-стекла при 182 °C и 204 °C соответственно.



**Рисунок 6 – HETRON FR992 Br EVER СП ламинат на основе углеродной вуали и C-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 12 недель и затем 1 час при 182 °С**



**Рисунок 7 – HETRON FR992 Br EVER СП ламинат на основе углеродной вуали и C-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 12 недель и затем 1 час при 204 °С**

Ламинаты на основу бромированной эпоксивинилэфирной смолы HETRON FR992 характеризовались умеренным образованием пузырей под воздействием температуры 204 °С в течение 1 часа. Ламинат, который выдерживали при температуре 182 °С, имел меньшее количество пузырей.

На Рисунках 8 и 9 показаны 24-недельные результаты термического шока для ламинатов на основе бромированной новолачной эпоксивинилэфирной смолы DERAКANE 510N, углеродной вуали и вуали из C-стекла при 182 °С и 204 °С соответственно.



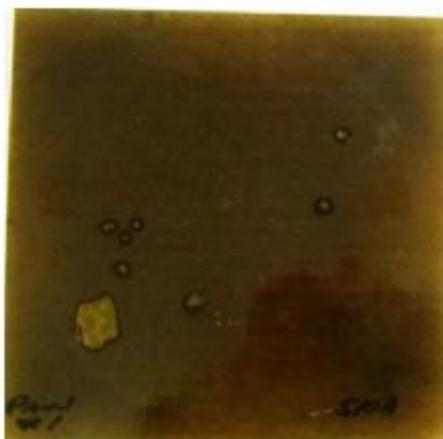
**Рисунок 8 – DERAKANE 510N Br NEVER СП ламинат на основе углеродной вуали и С-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 24 недели и затем 1 час при 182 °С**



**Рисунок 9 – DERAKANE 510N Br NEVER СП ламинат на основе углеродной вуали и С-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 24 недели и затем 1 час при 204 °С**

По истечении 24 недель при температуре 65 °С в тестовой ячейке ламинаты на основе бромированной новолачной эпоксивинилэфирной смолы DERAKANE 510N после выдержки в течение одного часа при 182 °С и 204 °С не имели пузырей на поверхности.

На Рисунке 10 изображен ламинат на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы HETRON FR992, подвергшийся термическому шоку 182 °С после 36 недель в тестовой ячейке.



**Рисунок 10 – HETRON FR992 Br EVER СП ламинат на основе углеродной вуали и С-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 36 недель и затем 1 час при 182 °С**

Ламинат на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы HETRON FR992, подвергшийся в течение одного часа воздействию температуры 182 °С после 36 недель в тестовой ячейке имел больше пузырей, чем ламинат, который подвергали воздействию такой же температуры после 24 недель выдержки в аналогичных условиях.

На Рисунках 11 и 12 изображены ламинаты на основе бромированной новолачной эпоксивинилэфирной смолы DERAКANE 510N, которые подвергались воздействию температур 182 °С и 204 °С после 36 недель выдержки в тестовой ячейке.



**Рисунок 11 – DERAКANE 510N Br NEVER СП ламинат на основе углеродной вуали и С-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 36 недель и затем 1 час при 182 °С**



**Рисунок 12 – DERAKANE 510N Br NEVER СП ламинат на основе углеродной вуали и С-стекловуали, находившийся в тестовом растворе 36 недель и затем 1 час при 204 °С**

В этом случае ламинат, который выдерживали при температуре 204 °С в течение часа, имел пузыри на поверхности, а ламинат, который выдерживали при температуре 182 °С, не образовывал пузырей.

Результаты ясно показывают, что бромированная новолачная эпоксивинилэфирная смола DERAKANE 510N превосходит бромированную эпоксивинилэфирную смолу HETRON FR992 по своим характеристикам при работе в условиях термического шока. Также следует отметить, что комбинация углеродной и С-стекловуали показала лучшие результаты, чем С-стекловуаль в отдельности. Как нам кажется, образование пузырей является результатом сочетания времени выдержки в химическом растворе, числа циклов шока, количества и типа слоев вуали, а также температурных условий термического шока.

Долгое время считалось, что миграция химических веществ в коррозионно стойкий барьер ламината является одной из причин, вызывающей образование пузырей. Однако, тестирование химической стойкости показало, что ключевую роль в появлении пузырей играют температура и состав химических веществ. Химические вещества, такие как соляная кислота и вода, обычно ассоциируются с образованием пузырей при повышенной температуре. В случае воды отслеживается следующая закономерность – чем чище вода, тем более вероятно образование пузырей на ламинате, и, чем чище вода, тем при более низкой температуре возникают пузыри.

У новолачных смол плотность сшивания полимера выше, чем у смол на основе бисфенола А. Плотность сшивания (образование поперечных связей) замедляет миграцию химических веществ в ламинат, и, таким образом, снижает количество химикатов, которые имеют способность к быстрому расширению в условиях термического шока. Как известно, двойная вуаль также замедляет миграцию химических веществ в ламинат и уменьшает вероятность образования пузырей в результате химической миграции.

## **ВЫВОДЫ**

Стеклопластик, изготовленный на основе бромированной новолачной эпоксивинилэфирной смолы (Br NEVER) DERAKANE 510N имеет более высокую стойкость к термическому шоку, чем стеклопластик на основе бромированной эпоксивинилэфирной смолы HETRON FR992.

Также следует отметить, что комбинация углеродной и C-стекловуали обеспечивает лучшую производительность, чем использование только вуали из C-стекла. Для минимизации риска возникновения пузырей на ламинате следует использовать новолачную эпоксивинилэфирную смолу DERAKANE 510N в комбинации с углеродной и C-стекловуалью.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор благодарит Дона Дэниэла за сделанную им превосходную работу по подготовке ламината, химической среды и тестированию на термический шок.

## **ЗАМЕЧАНИЕ**

Информация, представленная в данном документе, предназначена только для ознакомления. Мы не даем никаких гарантий, прямо выраженных или подразумеваемых. Мы также хотим отметить, что данная статья предназначена для специалистов, имеющих опыт работы со стеклопластиком, которые должны понимать, что они несут полную ответственность за выбор материалов, процесс изготовления и установку оборудования. Не имея возможности контролировать перечисленные выше операции, Ashland Inc. не дает никаких гарантий по качеству готового продукта. НЕ ДАЕТСЯ НИКАКИХ ГАРАНТИЙ. ИСКЛЮЧАЮТСЯ ВСЕ ГАРАНТИИ ПО ПРИГОДНОСТИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В КОНКРЕТНЫХ СЛУЧАЯХ.

## ССЫЛКИ

1. D. E. Buck and E.L. Docks, "Effect of Thermal Cycling on FRP Materails", Technical Proceedings, 34<sup>th</sup> Annual Technical Conference. The Society of the Plastics Industry, Inc., February 1979.
2. T.S. McQuarry, "Thermal Shock Properties of Corrosion Resistant FRP", Technical Proceedings, 35<sup>th</sup> Annual Technical Conference, The Society of the Plastics Industry, Inc., February 1980.
3. H. Hojo, K. Tsuda, K. Ogasawara, "Form and Rate of Corrosion of Corrosion-Resistant FRP Resins." Advanced Composite Material (January 1991), pp. 55-67.
4. ASTM C581 "Standard Practice for Determining Chemical Resistance of Thermosetting Resins Used in Glass Fiber reinforced Structures Intended for Liquid Service", American Society for Testing and Materials, January 2003.
5. ASTM C868 "Standard Test Method of Chemical Resistance of Protective Linings", American Society of Testing and Materials, January 2003