

ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА, ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 620.3:624.024

О.І. Передрій, канд. техн. наук, доц.

Луцький національний технічний університет, м.Луцьк,
Україна, e-mail: tov_visnik@mail.ru

ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМО- ТА ЖАРОСТІЙКОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНІВ

O.I. Peredriy, Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor

Lutsk National Technical University, Lutsk, Ukraine,
e-mail: tov_visnik@mail.ru

FILLED ALUMINOSILOXANE POLYMER-BASED COATINGS THERMAL STABILITY AND HEAT RESISTANCE IMPROVEMENT

Мета. Визначення показників термостійкості й жаростійкості нових захисних покриттів на основі поліалюмосилоксану та встановлення впливу складу вихідної композиції на термостійкість, жаростійкість і корозійну стійкість покриттів.

Методика. При дослідженнях використовували передбачені діючими державними стандартами методи, що дозволяють вивчити фізико-механічні властивості захисних покриттів. Жаростійкість визначалася за зміною проникнення корозії, за відповідних умов. Корозійну стійкість оцінювали за зміною параметрів шорсткості та за площею зруйнованого покриття. Термічну стійкість визначали при періодичному нагріванні й подальшому охолодженні у воді. Вогнестійкість визначалася за часом від початку випробування до настання одного з нормованих для конструкції, захищеної покриттям, граничних станів з вогнестійкості за ДСТУ Б В.1.1-4-98.

Результати. Отримані позитивні результати щодо підвищення термо- та жаростійкості металевих поверхонь, захищених покриттям на основі наповнених поліалюмосилоксанів. Визначено, що термостійкість захисних покриттів для сталі за температури нагрівання вище від 753 К зменшується на 20–30% із додаванням каоліну, за рахунок його деструкції та часткового руйнування внутрішніх шарів. Із додаванням каолінового волокна термостійкість підвищується на 30–40%. Для покриттів, до складу яких введено каолін і каолінове волокна, жаростійкість зростає на 20–25%. Встановлено, що глибина корозії захищеного покриттям металу зменшується у 2,2–3,5 рази, за рахунок чого довговічність матеріалу зростає у 2,5–3,2 рази відповідно. При цьому суцільність покриттів монотонно зменшується зі зростанням температури нагрівання внаслідок термоокисної деструкції поліалюмосилоксану з мінімальним значенням в інтервалі температур 1123–1473 К (80–88%). Введення до складу покриттів 2 мас.% TiO_2 призводить до збільшення суцільності покриттів на 3–4%, а введення каоліну – на 5%.

Наукова новизна. Встановлено вплив складу вихідної композиції на термостійкість, жаростійкість та корозійну стійкість покриттів на основі наповнених поліалюмосилоксанів.

Практична значимість. Розроблені термостійкі захисні покриття на основі наповнених поліалюмосилоксанів можуть використовуватись у металургійній та гірничодобувній промисловості. Встановлений вплив оксидних і силікатних наповнювачів у складі захисних покриттів забезпечує можливість цілеспрямованого регулювання їх експлуатаційних властивостей у широкому інтервалі температур.

Ключові слова: покриття, поліорганосилоксани, захисна ефективність, корозійна стійкість, жаростійкість, термо- та вогнестійкість

Постановка проблеми в загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими й практичними завданнями. Сучасний розвиток науки й техніки ставить низку вимог до конструкційних

матеріалів, що повинні довготривало та надійно працювати в умовах дії високих температур і вогню для забезпечення довговічності виробів. Найефективнішим є захист конструкцій покриттями з високими показниками високотемпературної та вогневої стійкості [1,2].

© Передрій О.І., 2014

Температуростійкими вважають покриття, що не руйнуються протягом заданого терміну в контакті з газоподібними, рідкими та твердими агресивними середовищами при температурах нагрівання від 373 до 2273–3273 К, що діляться на вогнетривкі, жаростійкі й теплостійкі. Вогнетривкими прийнято називати особливо тугоплавкі покриття, призначені для експлуатації в умовах гранично високих температур. Жаростійкими називають покриття, що є стійкими до дії агресивних середовищ, нагрітих до температури не нижче 923К. Для теплостійких покриттів ця температура є верхньою межею експлуатації [1].

Відомо, що металеві конструкції широко використовуються в силікатній, металургійній та гірничодобувній промисловості, літакобудуванні тощо [1,2]. Будучи стійкими до дії високих температур, металеві конструкції мають низьку вогнестійкість (до 15 хв). При нагріванні до температури вище від 573 К вони втрачають несучу здатність, що призводить до їх деформації та руйнування [3].

Високотемпературний і вогневий захист конструкцій є складовою частиною системи заходів для забезпечення високотемпературної міцності обладнання та теплових агрегатів. Задача високотемпературного й вогневого захисту металевих конструкцій полягає у створенні на їх поверхні теплоізолюючих щільних екранів з низькою температуропровідністю, що здатні витримувати високі температури та ізолювати поверхню матеріалу від прямої дії агресивних факторів. Такі покриття дозволяють зменшити та сповільнити прогрівання металу й розвиток пластичних деформацій, що значно збільшує реальну межу температуростійкості та вогнестійкості, зберігає функції металу за високих температур протягом заданого періоду часу. Перспективним шляхом підвищення ефективності захисту конструкцій є нанесення на їх поверхні покриттів – склокристалічних, емалевих, плазмових тощо, яким властиві високі показники термо-, жаро- та вогнестійкості. Проте, переважна їх більшість, при наявності високих показників термостійкості, є недостатньо довговічними.

Покриття на основі наповненого оксидними та силікатними наповнювачами поліалюмосилоксану, враховуючи їх структуру та фазовий склад в умовах нагрівання, можна використовувати для захисту металевих конструкцій під час дії високих температур та вогню. Довговічність окремого виду матеріалу практично не можливо оцінити за однією загальною властивістю. Чим складніша галузь використання, тим ширший комплекс вимог висувається до матеріалу. Особливо складним є комплекс властивостей, якими повинні володіти будівельні конструкційні матеріали, що працюють в умовах комплексної дії агресивних чинників. Визначення властивостей захисних покриттів у процесі старіння за методиками, що імітують агресивні умови експлуатації, дає можливість спрогнозувати термін служби або довговічність покриттів.

Аналіз останніх досліджень, в яких започатковано вирішення проблеми. Відомо [1,3], що композиційні покриття на основі силіційорганічних та мінеральних наповнювачів, зокрема, поліалюмосилоксанів, широко застосовуються для захисту конструкційних матеріалів, що працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню. Перспективним матеріалом для створення температуро- і вогнестійких захисних покриттів є поліалюмосилоксановий лак (КО–978), якому властиві висока еластичність, гідрофобність, теплостійкість та адгезія до різних за природою матеріалів. Стабільність його властивостей у широкому інтервалі температур та здатність утворювати під час термоокисної деструкції реакційноздатний високодисперсний кремнезем обумовлюють значні переваги порівняно з органічними сполуками. Наявність алюмовмісних радикалів в основному ланцюзі забезпечує можливість утворення нових високотемпературо- та термостійких фаз за нижчих температур. Ефективність захисної дії розроблених сполук для покриттів можна оцінити шляхом визначення термічних властивостей – теплопровідності, теплоємності, жаро- й термостійкості, вогнестійкості, суцільності тощо.

Попередніми дослідженнями встановлено, що використання розроблених сполук захисних покриттів для сталі Ст. 3, Ст. 5, 09Г2С, що працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню (573–1273 К), підвищує як довговічність, так і механічну міцність у 2,1–3,7 рази при достатньо високій суцільності (до 93%) та адгезійній міцності (до 5,1 МПа) за рахунок формування щільного захисного шару [4]. Проте детального вивчення потребує питання дослідження термостійкості розроблених покриттів.

Метою роботи є визначення показників термостійкості та жаростійкості нових захисних покриттів на основі поліалюмосилоксану.

Об'єкти та методи досліджень. Об'єктом дослідження обрано вогнезахисне покриття на основі поліалюмосилоксану з наповнювачами алюміній та цирконій (IV) оксиди, титан (IV) оксид, каолін та каолінове волокно [4]. Покриття на основі наповненого оксидними та силікатними наповнювачами поліалюмосилоксану, враховуючи їх структуру та фазовий склад в умовах нагрівання, можна використовувати для захисту металевих конструкцій та бетону під час дії високих температур та вогню.

Вихідні композиції для досліджуваних покриттів мають склад:

- склад №1: поліалюмосилоксан КО-978 – 30,0 мас.%; Al_2O_3 – 30,0 мас.%; ZrO_2 – 36,5 мас.%; каолінове волокно – 3,5 мас.%;

- склад №2: поліалюмосилоксан КО-978 – 30,0 мас.%; Al_2O_3 – 40,0 мас.%; ZrO_2 – 11,5 мас.%; каолін – 15 мас.%; каолінове волокно – 3,5 мас.%;

- склад №3: поліалюмосилоксан КО-978 – 30,0 мас.%; Al_2O_3 – 30,0 мас.%; ZrO_2 – 22 мас.%; каолін – 12,5 мас.%; каолінове волокно – 3,5 мас.%; TiO_2 – 3,0 мас.%.

При дослідженнях використовували передбачені діючими державними стандартами методи, що дозволяють вивчити фізико-хімічні й фізико-механічні властивості вихідних композицій для захисних покриттів та їх експлуатаційні характеристики.

Виклад основного матеріалу дослідження. Термічна стійкість, як відомо, – це здатність конструкційного матеріалу витримувати без руйнування різкі зміни температури – характеризується кількістю тепловмінів. Термостійкість, як і механічна міцність, зумовлює призначення й довговічність захисних покриттів. Термостійкість покриттів залежить від їх фазового складу, температурного коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР), теплопровідності, пористості, товщини та змінюється зі зростанням температури. Термічна стійкість зростає зі зростанням теплопровідності, механічної міцності, пористості та зниженням модуля пружності й ТКЛР.

Визначальною характеристикою термостійкості захисних покриттів є вплив температури нагрівання, що супроводжується процесами термоокисної деструкції поліалюмосилоксану та складових наповнювача. Показник напружень, які виникають у покритті, залежить від процесів, що проходять на межі контакту «покриття-підкладка» та значень ТКЛР.

За дії високих температур та вогню максимальне значення ТКЛР покриттів ($4,6 \dots 6,2 \cdot 10^{-5} \text{K}$) знаходиться в інтервалі температур 293–1073K, що зумовлено процесами зсідання покриття під час його затвердіння. Термоокисна деструкція поліалюмосилоксану при нагріванні до температури вище за 573K призводить до збільшення ТКЛР покриттів унаслідок утворення у складі покриття нових силікатних армуючих фаз – муліту та циркону. Наявність силікатних фаз, що мають низьке значення ТКЛР ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}$ та $6,8 \cdot 10^{-6} \text{K}$), деякою мірою збільшує термостійкість за рахунок ущільнення перехідного шару (табл. 1).

Наявність у складі покриття каоліну (склад № 2) за рахунок його деструкції, з виділенням парів води під час нагрівання до температури вище від 753 K та частковим руйнуванням внутрішніх шарів, зменшує термостійкість на 20–30%.

Уведення каолінового волокна, навпаки, підвищує термостійкість на 30–40% (склад № 3) за рахунок армування покриття.

Таблиця 1

Термостійкість сталей з покриттям

Марка сталі	Термостійкість матеріалу з покриттям складу, цикли		
	№ 1	№ 2	№ 3
Ст3кп	14–16	6–7	13–15
Ст5пс	15–17	7–9	16–18

Стійкість металів, сплавів та інших матеріалів до окиснення за дії високих температур визначає їх жаростійкість. Поверхні, що контактують з агресивними чинниками – гарячими газами, піддаються корозії та руйнуються. Як відомо, корозія викликається дією на метал рідких або газоподібних продуктів і, як будь-який гетерогенний процес, починається з поверхні розділу фаз.

Жаростійкість залежить від проникливості й міцності окисної плівки на поверхні матеріалів, що утворюється внаслідок газової корозії. Зазвичай, ця плівка є пористою й через неї проникає високоактивний Оксиген за високих температур, що збільшує глибину корозії. Зменшити пористість і збільшити щільність захисної плівки на поверхні матеріалу та її міцність можна шляхом нанесення захисних покриттів. Корозійну стійкість металів і сплавів оцінюють за швидкістю проникнення Оксигену до матеріалу, а кількісно – за зменшенням лінійних розмірів унаслідок корозії, вираженої у мм/рік.

Корозія металевих підкладок Ст3кп та Ст5пс без покриття починається за температури нагрівання вище від 623 K і найінтенсивніше проходить в інтервалі температур 873–1273 K (табл. 2).

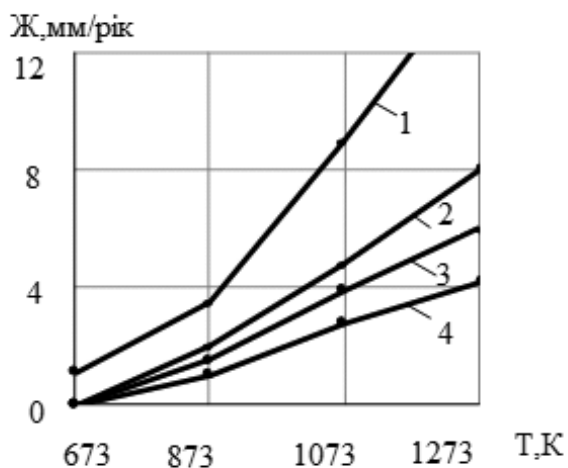
Таблиця 2

Жаростійкість сталей під час нагрівання

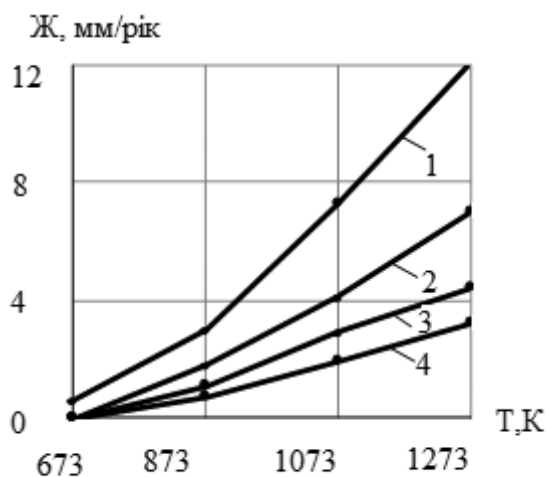
Температура нагрівання, K	Жаростійкість, мм/рік							
	без покриття	Для сталі Ст3кп			Для сталі Ст5пс			
		№ 1	№ 2	№ 3	без покриття	№ 1	№ 2	№ 3
673	1,4	0,1	0	0	0,8	0	0	0
873	3,6	1,9	1,7	1,5	2,8	1,8	1,5	0,9
1073	9,1	4,9	3,9	2,6	7,8	4,2	2,7	2,0
1273	14,1	7,9	6,0	4,2	12,0	6,3	4,3	3,1

Як видно з даних табл. 2, максимальна глибина корозії складає 14,1 та 12 мм/рік, відповідно, для СтЗкп і Ст5кп.

Нанесення на їх поверхні захисних покриттів змінює початок корозії до температури 673К. Нагрівання до температури 873К практично не змінює показник корозії, що становить для обох металів 0,8–2,0 мм/рік. Нагрівання до температури вище від 873К призводить до збільшення корозії, що досягає значення 3,8–4,1; 4,2–6,0 та 6,9–8,0 мм/рік, відповідно, для покриттів складу № 1, 2 і 3. Отже, для покритої поверхні складом № 1 (без каоліну) спостерігається найменша корозійна стійкість, що пояснюється його низькою щільністю (риснок).



а



б

Рис. 1. Жаростійкість сталей СтЗкп (а) та Ст5кп (б) при нагріванні: 1 – незахищені зразки; захищені покриттями складу: 2 – № 1; 3 – № 2; 4 – № 3

Уведення до складу захисного покриття каоліну збільшує корозійну стійкість на 20–25%, а титану

(IV) оксиду – на 10–15% (табл. 3). У цілому, нанесення захисних покриттів зменшує глибину корозії у 2,2–3,5 рази, що, відповідно, збільшує довговічність виробів в умовах експлуатації за високих температур та газової корозії.

Таблиця 3

Результати дослідження стану поверхні покриття

№ складу покриття	Наявність відколів		Присутність слідів корозії на металі, % від площі
	Метал (СтЗкп)		
	Кількість, шт.	% від площі	
1	7	4,2	5,4
2	11	3,2	4,1
3	6	2,4	1,1

Висновки. Таким чином, ураховуючи результати досліджень, можна стверджувати, що покриття на основі наповненого поліалюмосилоксану доцільно використовувати з метою захисту конструкційних матеріалів від дії вогню та високих температур.

Перспективами подальших досліджень у даному напрямі є визначення не лише експлуатаційних властивостей захисних покриттів на основі наповненого поліалюмосилоксану, але й оцінка їх екологічної безпечності.

Список літератури / Reference

1. Мережко Н.В. Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів : монографія / Мережко Н.В. – К.: Київ. держ. торг.-екон. ун-т., 2000. – 257 с.
Merezhko, N.V. (2000), *Vlastyivosti ta struktura napovnenykh kremniyorganichnykh pokrutiv* [Properties and Structure of Filled Silicone Coatings], KNCEU, Kiev, Ukraine.
2. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Брок Т. – М.: Стройиздат, 2007. – 548 с.
Brok, T. (2007), *Evropeyskoe rukovdstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam* [European Guidance for Paints and Paint Coatings], Stroizdat, Moscow, Russia.
3. Ємченко І.В. Композиційні захисні покриття / І.В. Ємченко // Вісник ЛКА (серія товаровознавча). – 2004. – Вип. 6. – С. 158–163.
Yemchenko, I.V. (2004), “Composite protective coatings”, *Visnyk LKA*, no.6, pp. 158–163.
4. Передрій О.І. Дослідження фізичних властивостей наповнених силіційорганічних покриттів / О.І. Передрій // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 5. – С. 44–48.
Predriy, O.I. (2010), “The study of the physical properties of filled surfaces based on full silicate”, *Visnyk Khmelnytskogo Natsionalnogo Tekhnichnogo Universitetu*, no. 5, pp. 44–48.

Цель. Определение показателей термостойкости и жаростойкости новых защитных покрытий на основе полиалюмосилоксана и установление влияния состава исходной композиции на термостойкость, жаростойкость и коррозионную стойкость готовых покрытий.

Методика. При исследованиях использовали предусмотренные действующими стандартами методы, которые позволяют изучить физико-механические свойства защитных покрытий. Жаростойкость определялась по изменению проникновения коррозии, при соответствующих условиях. Коррозионную стойкость оценивали по изменению параметров шероховатости и по площади разрушенного покрытия. Термическую устойчивость определяли при периодическом нагреве и последующем охлаждении в воде. Огнестойкость определялась по времени от начала испытания до наступления одного из нормируемых для конструкций, защищенных покрытием, предельных состояний по огнестойкости.

Результаты. Получены положительные результаты по повышению термо- и жаростойкости металлических поверхностей, защищенных покрытием на основе наполненных полиалюмосилоксанов. Определено, что термостойкость защитных покрытий для стали при температуре нагрева выше 753K уменьшается на 20–30% с добавлением каолина, за счет его деструкции и частичного разрушения внутренних слоев. С добавлением каолинового волокна термостойкость повышается на 30–40%. Для покрытий, в состав которых введены каолин и каолиновые волокна, жаростойкость возрастает на 20–25%. Установлено, что глубина коррозии защищенного покрытием металла уменьшается в 2,2–3,5 раза, за счет чего долговечность материала возрастает в 2,5–3,2 раза соответственно. При этом целостность покрытий монотонно уменьшается с ростом температуры нагрева вследствие термоокислительной деструкции полиалюмосилоксана с минимальным значением в интервале температур 1123–1473K (80–88%). Введение в состав покрытий 2 мас. % TiO_2 приводит к увеличению сплошности покрытий на 3–4%, а введение каолина – на 5%.

Научная новизна. Установлено влияние состава исходной композиции на термостойкость, жаростойкость и коррозионную стойкость покрытий на основе наполненных полиалюмосилоксанов.

Практическая значимость. Разработанные термостойкие покрытия на основе наполненных полиалюмосилоксанов могут использоваться в металлургической и горнодобывающей промышленности. Установленное влияние оксидных и силикатных наполнителей в составе защитных покрытий обеспечивает возможность целенаправленного регулирования их эксплуатационных свойств в широком интервале температур.

Ключевые слова: покрытие, полиорганосилоксаны, защитная эффективность, коррозионная

стойкость, жаростойкость, термо- и огнестойкость

Purpose. Determination of the thermal performance and heat resistance of new protective coatings based on filled aluminosiloxane polymer and installation the influence of the initial composition on the heat resistance and corrosion resistance of the coatings.

Methodology. Provided acting standard methods were used at study. These methods allow studying physical-mechanical characteristic defensive covering. Heat resistance was determined from the change of corrosion penetration under the certain conditions. Corrosion resistance was evaluated from the change of roughness parameters and the area damaged coating. Thermal stability was determined at periodic heating and subsequent cooling in water.

Findings. The positive results of increasing thermal and heat resistance metal surfaces protected from aluminosiloxane coatings have been received. The heat resistance of protective coatings for steel reduces by 20–30% at temperatures exceeding 753 K and if the kaolin introduced into composition, due to its degradation and partial destruction of the inner layers.

The thermal resistance increases by 30–40% when the kaolin fibre is added. The heat resistance of coatings increase by 20 ... 25% if the kaolin and kaolin fibre are introduced into composition.

The corrosion depth of protected metal decreases of 2.2–3.5 times, thereby durability of the material increases 2.5–3.2-fold, respectively. The integrity of the coating decreases monotonically with the increase of temperature due to heat oxidative degradation of aluminosiloxane polymer at temperatures 1123–1473 K (80–88%).

The uniformity of the covering increases by 3–4% if two mass fractions TiO_2 (%) are incorporated in the coating. The continuity increases 5% when kaolin administered in the composition.

Originality. It is set, that to improve the heat resistance of steel structures it is expedient to use appropriate coatings based on filled aluminosiloxane polymer and Al_2O_3 , ZrO_2 , kaolin, kaolin fibre and modifier TiO_2 are used as fillers. The influence of feed composition on the thermal properties and corrosion resistance of these coatings has been established.

Practical value. Developed heat-resistant protective coating based on filled aluminosiloxane polymer can be used in the steel and mining industries. The purposeful control performance property of coatings is possible in a wide temperature range because the influence of oxide and silicate fillers comprising coatings has been established.

Keywords: aluminosiloxane polymer, source composition, protective coatings, heat-resistant, corrosion resistance

Рекомендовано до публікації докт. техн. наук Л.І. Байдаковою. Дата надходження рукопису 12.07.13.