

УДК: 669.8:539.4.012.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНИЗОТРОПИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ГЕОЦЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ БАРЬЕРНОГО ТИПА

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНІЗОТРОПІЇ НАПОВНЮВАЧІВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АТМОСФЕРОСТІЙКИХ ГЕОЦЕМЕНТНИХ ПОКРИТТІВ БАР'ЄРНОГО ТИПУ

STUDY THE INFLUENCE OF ANISOTROPY FILLER ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE ATMOSPHERE RESISTANT GEOCEMENT BARRIER-TYPE COATINGS

Джафар Хамеди Абдулла Аль Мусаи, аспирант, Гузий С.Г., к.т.н., с.н.с., Бондаренко О.П., к.т.н., доцент (Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского Национального университета строительства и архитектуры, г. Киев)

Джафар Хамеді Абдула Аль Мусаї, аспірант, Гузій С.Г., к.т.н., с.н.с., Бондаренко О.П., к.т.н., доцент (Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Національного університету будівництва і архітектури, м. Київ)

Jafar Hamed Al Moussa, a graduate student, Guzii S.G., candidate of technical sciences, Senior Researcher, Bondarenko O.P., candidate of technical sciences, assistant professor (Research institutes binders and materials to them. V.D. Glukhovski National University of Construction and Architecture, Kyiv)

Установлено, что введение сферических частиц от 10 до 24% и чешуйчатых частиц от 2,7 до 3,8% способствует формированию комбинированной структуры, снижающей в 1,5 раза газопроницаемость барьерных покрытий по сравнению с существующими.

Встановлено, що введення сферичних частинок від 10 до 24% і лускатих частинок від 2,7 до 3,8% сприяє формуванню комбінованої структури, знижує в 1,5 рази газопроникність бар'єрних покриттів в порівнянні з існуючими.

The introduction of spherical particles from 10 to 24% of scaly particles and from 2.7 to 3.8% promotes the formation of a combined structure that

reduces 1.5 times the gas permeability of the barrier coatings when compared with existing ones.

Ключевые слова:

Геоцемент, покрытие барьерного типа, анизотропные наполнители, свойства. Геоцемент, покриття бар'єрного типу, анізотропні наповнювачі, властивості. Geocement, coating barrier-type, anisotropic fillers, properties.

Введение. Барьерная защита металла — это механическая изоляция поверхности металла, эффективность которой зависит от степени сцепления краски с защищаемой поверхностью, степени непроницаемости (пористости), химической стойкости покрытий, от скорости появления микротрещин в покрытии [1]. Значительно увеличить защитные свойства атмосферостойких покрытий, помимо связующего вещества [2], позволяют наполнители различной природы и форм. Для увеличения барьерных свойств используется алюминиевая пудра, стеклянная пыль [3-6] и пластинчатые частицы из гидрослюд, базальта и оксида железа [7]. Добавление пластинчатых наполнителей физически увеличивает путь через слой покрытия, который пытаются преодолеть жидкостные или газовые молекулы. Благодаря чешуйчатой структуре и более высокому содержанию в затвердевшем связующем покрытия пластинчатые частицы многократно превосходят многие другие наполнители по показателям влаго- и газопроницаемости. Эти наполнители увеличивают прочность покрытия, адгезию, эластичность, устойчивы к растрескиванию, отслаиванию и резкому разрушению при чрезмерной физической и химической нагрузке.

Анализ последних исследований и публикаций. По данным многочисленных исследований [7-15] установлено, что одним из важных факторов при формировании эффективной противокоррозионной системы, помимо природы и количества связующего, является степень наполнения пигментом и его геометрическая форма. Из рис. 1 видно, что наполнители, имеющие чешуйчатую форму (рис. 1, поз. а), эффективнее препятствуют проникновению влаги к подложке, чем наполнители другой геометрической формы (рис. 1, поз. б). При нанесении на конструкцию покрытий на основе эпоксидных, фурановых, полиэфирных, полиуретановых, кремнийорганических, акриловых и других смол чешуйки наполнителя образуют лабиринтоподобные взаимоперекрывающиеся наслоения. В однослойном покрытии толщиной ~300 мкм чешуйки образуют более 100 наслоений. Такая структура в 10-15 раз уменьшает проницаемость защитного слоя для жидких или газообразных веществ, вызывающих коррозию, по сравнению с покрытием ненаполненным чешуйчатым наполнителем. Учитывая органическую природу связующих и их низкую стойкость к ультрафиолету, усилить защитный эффект возможно за счет применения неорганических связующих, например, геоцементов, и формировать

сферически-чешуйчатую структуру покрытия (рис. 1, поз. в), которая во много раз улучшит, помимо коррозионной стойкости, износостойкости, эластичности, удобоукладываемости покрытий на подложку.

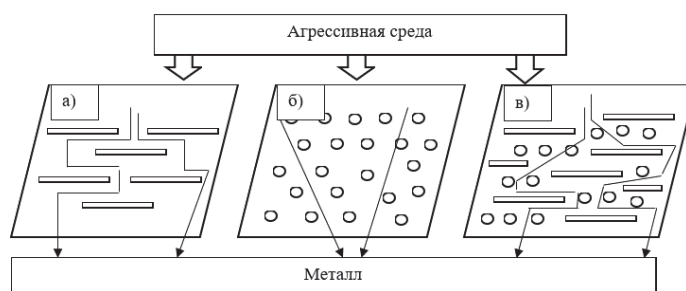


Рис. 1. Снижение скорости диффузии агрессивной среды в случае применения защитных покрытий с наполнителем: а) чешуйчатой формы; б) кубически-сферической формы; в) сферически-чешуйчатой формы

К наполнителям со сферической структурой частиц возможно отнести аморфные силикатные материалы антропогенного происхождения [16], обладающие целым рядом ценных технических и технологических характеристик: прочностью, твердостью, химической стойкостью, безупрочностью, способностью плавно изменять вязкость при нагревании и возможностью сочетания с различными компонентами и материалами [17–20].

Постановка целей исследований. Целью данной работы является исследование влияния анизотропии наполнителей на физико-механические свойства атмосферостойких геоцементных покрытий барьерного типа [21–25].

Материалы и методы исследований.

Для получения геоцементной дисперсии состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 20H_2O$, как основы защитного покрытия барьерного типа, использовали каолин Просьяновского месторождения (Украина, Днепропетровская обл.), трепел Кропивницкого месторождения (Украина, кировоградская обл.), калиевое жидкое стекло ООО Укрсиликат (Украина, Запорожская обл.), КОН и воду. В качестве наполнителей использовали стеклопорошок фр. 0-2 мм ЧП «МП «ТОПАЗ» (Украина, Львовская обл.) и флогопитовую слюду Mica (LKAB Minerals, Финляндия). В качестве реологической добавки использовали стирол-акриловую дисперсию UCAR™ Latex R 161 (Dow Chemical, Италия).

Активацию геоцементной дисперсии осуществляли в гидродинамическом кавитаторе. Параметры кавитационной обработки ($P=10-15$ атм., $T=35^\circ C$, время 15 мин.) обеспечили трансформационный переход каолина в метаколин в щелочной среде [26, 27], а также способствовали улучшению

однородности, повышению жизнеспособности дисперсии и формированию в ее структуре цеолито- и гидрослюдистых фаз, стойких к воздействию кислотных сред [22-25, 28].

Покрyтия барьерного типа получали за счет введения в состав геоцементной дисперсии расчетного количества наполнителей различной анизотропии. Покрyтия кистью наносили на подготовленную поверхность металлических пластин размерами 150x75x0,5 мм. Твердение покрyтий осуществлялось в течении 24 час. при температуре 20°C и влажности 44%.

Физико-механические испытания покрyтий осуществляли согласно действующих нормативов на лакокрасочные материалы.

Для реализации поставленной цели дальнейшие исследования были реализованы с помощью трехфакторная симплекс-центрального метода планирования эксперимента в математической среде Statistica 12.0.

В качестве факторов варьирования были выбраны: количество стеклопорошка (Стеклопорошок), %, (фактор X_1), количество флогопитовой слюды Мiса (Слюда Мiса), %, (фактор X_2) и количество стирол-акриловой дисперсии R161, % (фактор X_3), изменения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Факторы варьирования

Факторы, вид		Уровни варьирования		Интервал варьирования
натуральный	кодированный	нижний	верхний	
Стеклопорошок, %	X1	10	30	20
Слюда Мiса, %	X2	2	5	3
R161, %	X3	0,5	1,5	1

В качестве выходных параметров - критериев оценки свойств защитных покрyтий барьерного типа выбраны: технологическая вязкость (по Суттарду) больше 170 мм; адгезия при отрыве больше 1 МПа; прочность пленки при ударе больше 30 н/м; эластичность выше 0,5 мм; морозостойкость не ниже 150 циклов, газопроницаемость на 60 сутки не выше 30 г/см²-сут.

Матрица эксперимента и его математическая реализация приведена в табл. 2 и табл. 3.

В результате моделирования получены уравнения регрессии и построены тернарные поверхности изменений выходных параметров в зависимости от изменений варьированных факторов (рис. 2).

Технологическая вязкость (по Суттарду), Ø, мм:

$$\text{Ø} = 143x_1 + 192x_2 + 224x_3 - 38x_1x_2 + 58x_1x_3 + 16x_2x_3 - 117x_1x_2x_3 + 0.$$

Адгезия, МПа:

$$\sigma = 0.92x_1 + 1.12x_2 + 1.74x_3 + 3.2x_1x_2 + x_1x_3 + 0.12x_2x_3 - 9.72x_1x_2x_3 + 0.$$

Прочность пленки при ударе, н/м:

$$R = 52x_1 + 48x_2 + 55x_3 - 32x_1x_2 - 30x_1x_3 - 58x_2x_3 - 144x_1x_2x_3 + 0.$$

Эластичность, мм:

$$E=0.5x_1+0.8x_2+1.1x_3+x_1x_2-0.0000000000000001319x_1x_3+0.2x_2x_3+4.5x_1x_2x_3+0$$

Морозостойкость, циклы:

$$F=165x_1+175x_2+250x_3-80x_1x_2+10x_1x_3-9x_2x_3+30.02x_1x_2x_3+0.$$

Газопроницаемость (на 60 сутки), г/см²·сут.:

$$G=32x_1+35x_2+46x_3+10x_1x_2-4x_1x_3+6x_2x_3+243x_1x_2x_3+0.$$

Результаты исследований.

Анализ уравнений показал, что варьируемые факторы значимы – положительные значения коэффициентов регрессии, а на выходные параметры наибольшее влияние оказывают произведения факторов: на изменения технологической вязкости - x_1x_3 и x_2x_3 ; адгезии - x_1x_2 , x_1x_3 и x_2x_3 ; эластичности - x_1x_2 , x_2x_3 и $x_1x_2x_3$; морозостойкости - x_1x_3 и $x_1x_2x_3$; газопроницаемости - x_1x_3 , x_2x_3 и $x_1x_2x_3$.

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента и ее математическая реализация

Точки плана	Факторы в кодах			Факторы в натуральных ед.			Выходные параметры		
	X1	X2	X3	СП, %	C, %	R161, %	Ø, мм	σ, МПа	R, н/м
1	0,0	1,0	0,0	10	5,0	0,5	192	1,12	48
2	0,33	0,33	0,33	16,7	3,0	0,83	186	1,38	33
3	1,0	0,0	0,0	30	2,0	0,5	143	0,92	52
4	0,5	0,5	0,0	20	3,5	0,5	158	1,82	42
5	0,0	0,0	1,0	10	2,0	1,5	224	1,74	55
6	0,5	0,0	0,5	20	2,0	1,0	198	1,58	46
7	0,0	0,5	0,5	10	3,5	1,0	212	1,46	37

Таблица 3

Матрица планирования эксперимента и ее математическая реализация

Точки плана	Факторы в кодах			Факторы в натуральных ед.			Выходные параметры		
	X1	X2	X3	СП, %	C, %	R161, %	E, мм	F, цикл	Г, г/см ² ·сут
1	0,0	1,0	0,0	10	5,0	0,5	0,8	175	35
2	0,33	0,33	0,33	16,7	3,0	0,83	1,1	180	48
3	1,0	0,0	0,0	30	2,0	0,5	0,5	165	32
4	0,5	0,5	0,0	20	3,5	0,5	0,9	150	36
5	0,0	0,0	1,0	10	2,0	1,5	1,1	250	46
6	0,5	0,0	0,5	20	2,0	1,0	0,8	210	38
7	0,0	0,5	0,5	10	3,5	1,0	1,0	190	42

Примечание: СП – стеклопорошок; C – слюда Миса; R161 – стирол-акриловая дисперсия.

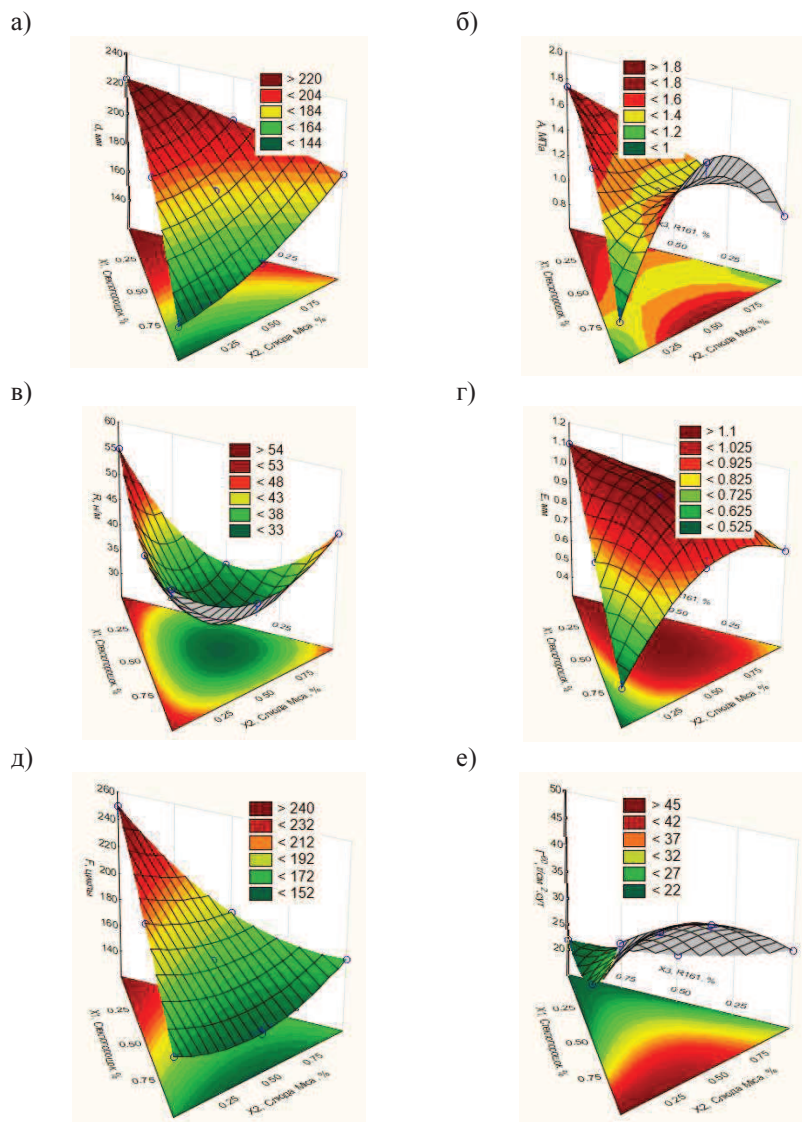


Рис. 1. Тернарные поверхности влияния факторов варьирования на выходные параметры атмосферостойких геоцементных покрытий барьерного типа:
 а – технологическая вязкость; б – адгезия; в – прочность при ударе;
 г – эластичность; д – морозостойкость; е – газопроницаемость

Анализ тернарной поверхности изменения технологической вязкости показывает, что с уменьшением содержания стеклопорошка от 25 до 10% и увеличением добавки P161 технологическая вязкость увеличивается от 170 до 220 мм (рис. 1, поз. а).

Адгезионные свойства покрытия барьерного типа увеличиваются от 1 до 1,8 МПа с одновременным уменьшением содержания стеклопорошка от 30 до 25%, увеличением добавки P161 от 0,75 до 1,5% при содержании слюды от 2,5 до 4% в составе защитного покрытия (рис. 1, поз. б).

На тернарной поверхности изменения прочности пленки покрытия при ударе (рис. 1, поз. в), отмечена область минимальной прочности – 33 н/м, ограниченная по оси X1 содержанием стеклопорошка от 15,5 до 17%, по оси X2 содержанием слюды от 3,6 до 3,8% и по оси X3 содержанием полимера от 0,75 до 0,95%. Для всех остальных точек факторного пространства наблюдается повышение прочности пленки при ударе.

Эластичность покрытий увеличивается от 0,5 до 1,1 мм при уменьшении стеклопорошка от 25 до 10%, слюды от 4,75 до 2,65% и увеличением содержания полимера от 0,5 до 1,5% (рис. 1, поз. г).

Морозостойкость покрытий увеличивается от 150 до 250 циклов при одновременном снижении количества стеклопорошка от 24 до 10%, увеличении содержания полимера от 1,25 до 1,5% при содержании слюды в составе покрытия от 2,6 до 3,7% (рис. 1, поз. д).

Газопроницаемость защитных покрытий уменьшается с 45 до 30 г/см²·сут. при уменьшении стеклопорошка от 24 до 10%, увеличении полимера от 0,6 до 1,5% при содержании слюды в количестве от 2,3 до 5%.

Путем наложения проекций тернарных поверхностей на плоскость и друг на друга с выделением характерных ограничений, определена область существования составов атмосферостойкого покрытия барьерного типа, обеспечивающая требования нормативных уровней: по оси X1 – от 10 до 24%, по оси X2 – от 2,7 до 3,8%, по оси X3 - от 0,75 до 1,5%.

В результате оптимизации состава, отмеченные концентрации составляющих способствуют формированию сферически-чешуйчатой структуры покрытия с пониженной газопроницаемостью по сравнению с аналогом – покрытием “Базалит™” [12].

Для дальнейших исследований, направленных на изучение процессов структурообразования, выбран состав защитного покрытия барьерного типа, включающий: СП 15%, слюду – 3,5%, добавку 1,25%, остальное – геоцементная связка.

Вывод

В результате проведенных исследований установлено влияние анизотропии наполнителей на формирование свойств и структуры атмосферостойких геоцементных покрытий. Показано, что введение в состав покрытия наполнителей сферической формы в количестве от 10 до 24% и чешуйчатой формы в количестве от 2,7 до 3,8% способствует повышению

физико-механических свойств, удобоносимости, снижению в 1,5 раза газопроницаемости (уменьшения скорости диффузии паров агрессивной среды) за счет формирования в покрытии барьерного типа сферически-чешуйчатой структуры по сравнению с чешуйчатой структурой аналога – защитного покрытия “Базалит™”.

1. Что такое барьерная защита металла? Доступный электронный ресурс: <http://www.krasko.ru/faqs/faq199/>.
2. Guzii S.G. Investigation of adhesive properties of barrier-type geocement-based coatings / S.G. Guzii, Jafar Hamed Al Moussa // Technology audit and production reserves. – 2016. – № 4/4 (30). – P. 13-17. – doi:10.15587/2312-8372.2016.76515.
3. Бондаренко О.П. Особливості фазового складу скловміщуючих шлакопортландцементів підвищеної корозійної стійкості / О.П. Бондаренко, С.Г. Гузій // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне: НУВГП. – 2016 - Вип. 32. - С. 68-74.
4. Бондаренко О.П. Разработка защитных материалов на основе стекло- и шлакодержащих портландцементных композиций / О.П. Бондаренко, С.Г. Гузій, Е.Д. Захарченко, Е.Д. Новоселенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 6/11 (78). – 2015. – С. 41-47. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.56577.
5. Meland I., Dahl P.A. Recycling glass cullet as concrete aggregates, applicability and durability // Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium 19-20 March 2001, Dundee UK. P. 167-177.
6. Wihsmann F.G., Forkel K., Ploska U. Glass-forming Silicate Minerals and their Derived Chemical Compositions // Chemie der Erde. - 1996. № 54. - P. 414-420.
7. Минеральные наполнители для лакокрасочной промышленности. Доступный электронный ресурс: <http://www.lakokraska.ua/docs/14.pdf>.
8. Наполнители ЛЖМ. Доступный электронный ресурс: <http://www.okorrozii.com/napolniteli-lkm-lakokrasochnykh-materialov.html>.
9. Аналитика. Каолин в лакокрасочных материалах. Доступный электронный ресурс: <http://www.geokom.com/ru/analytics/article5.php>.
10. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛЖМ и покрытиях / В.В. Назаренко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1-2. – 2008. - С. 25-33.
11. Ефанова В.В. Активированные базальтовые чешуйки - новый наполнитель для полимерных антикоррозионных покрытий барьерного типа / В. В. Ефанова // Хим. промышленность Украины. - 2000. - № 3. - С. 52-57.
12. Защитные покрытия барьерного типа на основе базальта. Доступный электронный ресурс: <http://industrial-coatings.ru/sites/default/files/articles/14-15.pdf>.
13. Усовершенствование аппаратно-технологической схемы получения серой и активированной базальтовой чешуи / Г.П. Тищенко, А.В. Овчинников, Д.А. Миснякин, В.Ф. Ващенко, А.А. Гриценко // Вопросы химии и химической технологии. - №5. – 2008. – С. 165-171.
14. Флогопитовая слюда. Доступный электронный ресурс: www.promdex.com/file/download/1352279408509a1fe1417fe.pdf.html.
15. Применение талька — фактор повышения качества воднодисперсионных лакокрасочных материалов. Доступный электронный ресурс: <https://sites.google.com/site/shabryukraina/stati/primenenie-talka-faktor-povysenia-kacestva-vodnodispersionnyh-lakokrasocnyh-materialov>.
16. Еромасов Р.Г. Композиционные керамические материалы на основе крупнозернистого техногенного наполнителя // Автореф. дис. канд. техн. наук. – Красноярск, 2014.–23 с.
17. Белокопытова А.С. Разработка процессов утилизации стеклобоя путем создания композиционных материалов // Автореф. дис. канд. техн. наук. _М., 2006. – 18 с.
- 18.

Кетов А.А. Стеклобой как сырье для получения теплоизоляционного материала/ А.А. Кетов, Г.Б. Кетова, А.И. Пузанов и др. // Экология и промышленность России. – 2002. – № 8. – С. 17-20. **19.** Пеностекло. Научные основы и технология: Монография / Н.И. Минько, О.В. Пучка, В.С. Бессмертный и др. – Воронеж: Научная книга, 2008. – 168 с. **20.** Яшкун А.Г. Декоративно-облицовочная стеклоплитка на основе стеклобоя, природного и технического сырья// Автореф. дис. канд. техн. наук. – Белгород, 2007. – 20 с. **21.** Кривенко П.В. Оптимізація складу геоцементу на основі калієвого рідинного скла для отримання антикорозійних покриттів / П.В. Кривенко, С.Г. Гузій, Д. Х. Абдула Аль Мусаї, Т.В. Ляшенко // Моделирование и оптимизация композитов. МОК материалы к международному семинару, по священному 80-летию В.А. Вознесенского, Одесса, 22-23 апреля-2014. – О.: Астропринт, 2014. – С. 133-136. **22.** Kryvenko P.V., Guziy S.G., Abdullah Al Musa J. Geocement-based coatings for protection of metal surfaces from acid gas environments. Proc. 2nd International Conference on Advances in Chemically-activated Materials (CAM'2014) June 1-3, Changsha, China, 2014. – pp. 457-467. **23.** Абдулла Аль-Мусаи Д.Х. Исследование эксплуатационных характеристик атмосферостойких геоцементных покрытий для металлоконструкций / Д.Х. Абдулла Аль-Мусаи, П.В. Кривенко, С.Г. Гузій // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. – 2014. - № 53. – С. 48-55. **24.** Pavel Krivenko, Sergey Guziy, Hameedi Abdullah Jafar Al-Musaedi. Atmospheric Corrosion Protection of Metallic Structures Using Geocements-based Coatings. Solid State Phenomena Vol. 227 (2015) pp 239-242. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.227.239. **25.** Абдулла Аль Мусаи Д.Х. Апробация атмосферостойких геоцементных покрытий в промышленных условиях / Д.Х. Абдулла Аль Мусаи // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-техн. зб. - № 55 - 2015.- С. 77-83. **26.** Kryvenko P.V., Guziy S.G., Hameedi Abdullah Jafar Al-Musaedi. Effect of Cavitation Treatment on Nanostructuring of Alkali Aluminosilicate Dispersions / VI Intern. Conf. on Nano-Technology in Construction (NTC 2014), Cairo, Egypt, 22-24 March 2014, pp. 52-64. **27.** Krivenko P.V., Guzii S.G., Hameedi Abdullah Jafar Al-Musaedi. The Influence of Cavitation Treatment on Amorphization of Kaolinite in the “Kaolin – Na₂O·nSiO₂·mH₂O – NaOH - H₂O” Composition. RILEM Bookseries. Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. Springer London, 2015. P. 387-394. doi: 10.1007/978-94-017-9939-3_48. **28.** Guzii S.G. Investigation of adhesive properties of barrier-type geocement-based coatings / S.G. Guzii, Abdullah Al Musa J. // Technology audit and production reserves. – 2016. – № 4/4 (30). - P. 13-17. – doi:10.15587/2312-8372.2016.76515.