

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

О. Н. ШЕВЧЕНКО, С. И. СОХИНА

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**МЕТОДИКА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЗАЩИТНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УТИЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПО СТ. 3**

Аннотация. Предложена методика расчета времени отказа защитного покрытия по металлу с использованием полного факторного эксперимента, определения функции, оптимально описывающей обобщенный показатель качества защитного покрытия (A_3) во времени и выявления на этой основе времени жизни покрытия. Полученные математические модели с достаточной степенью точности описывают изменение защитных свойств покрытий во времени и дают возможность предсказать их время жизни. При этом коэффициент корреляции для модифицированных композиций на основе инденкумароновых смол меняется в пределах: $R = 0,979...0,999$; $s_0 = 0,02...0,03$; для композиций на основе кубовых остатков производства синтетических жирных кислот фракции С-20 и выше корреляция становится значимой по критерию Фишера при сроке испытаний более 29 суток: $F = 3,74-85$; $R = 0,83...0,94$; $s_0 = 0,03...0,05$.

Ключевые слова: прогнозирование времени жизни покрытий, коррозионное разрушение, надежность, долговечность, расчетно-теоретический метод, модели коррозионных элементов, утилизация промышленных отходов, противокоррозионные защитные покрытия, ускоренные испытания.

Коррозионное разрушение является одним из основных недостатков строительных металлоконструкций, для устранения которых требуются дополнительные затраты материальных ресурсов.

Предотвращение коррозионного разрушения является важнейшей составной частью комплексной задачи повышения надежности и долговечности строительных конструкций.

В связи с этим создание долговечных и экономичных защитных покрытий, способных длительное время сохранять работоспособность под воздействием определенных физико-химических коррозионных сред, является актуальной задачей.

Для решения этой проблемы необходимо создание научно-обоснованного метода оценки надежности и долговечности противокоррозионных материалов для металлических конструкций как для существующих лакокрасочных материалов [1], так и для новых разработанных на основе утилизированных отходов металлургической и химической промышленности [2].

Поэтому разработка аргументированного расчетно-теоретического метода обеспечения гарантированных показателей надежности и долговечности защитных покрытий для стальных конструкций в различных коррозионных средах, определение на этой основе оптимального состава противокоррозионных материалов и их долговечности является актуальной задачей.

Имеющиеся методические подходы по оценке показателей надежности, долговечности и технико-экономических обоснований эффективности различных решений по защите металлических конструкций в основном базируются на определении потери металла в результате коррозии. Эти методы эффективны, многофакторны [3, 4], но порою трудоемки и не всегда их целесообразно использовать.

Целью данной работы является разработка методики прогнозирования долговечности защитных покрытий по металлической поверхности с определением функции, оптимально описывающей показатель качества защитного покрытия во времени и выявление на этой основе времени жизни защитных покрытий.

Для оптимизации состава противокоррозионных композиций использовался метод полного факторного эксперимента. В качестве функции отклика рассматривался обобщенный показатель качества

покрытия (A_3), учитывающий относительные оценки степени различных декоративных изменений и механических разрушений:

Экспертную оценку состояния защитных покрытий определяем из формулы:

$$A_3 = \sum_{i=1}^{i=n} B_i X_i, \quad (1)$$

где A_3 – обобщенный показатель качества защитного покрытия;
 B_i – коэффициент весомости вида разрушения;
 X_i – относительная оценка i -го вида разрушения;
 i – число видов разрушения: пузырей; растрескивания; коррозии; отслоения; изменения блеска, цвета; грязеудержания; меления; линейных размеров разрушения.

Для получения математических моделей, которые описывают изменение защитных свойств покрытий во времени и дают возможность прогнозировать их время жизни использованы все функциональные зависимости программы Curve Expert 1.3.

Анализ проводили в кодированных величинах, которые связаны с приведенными моляльностями компонентов композиций следующими соотношениями:

$$x_1 = -1 + X_1/201; \quad x_2 = -1 + X_2/242; \quad x_3 = -1 + X_3/60,5, \quad (2)$$

где X_1 – приведенная моляльность добавки-1;
 X_2 – приведенная моляльность добавки-2;
 X_3 – приведенная моляльность добавки-3.

Для прогнозирования времени отказа ($\tau_{\text{отк}}$) защитных покрытий было определено изменение обобщенного показателя защитных свойств (A_3) покрытий во времени, численное значение отказа покрытия $A_3 = 0,35$.

Экспериментальные значения A_3 (τ) аппроксимировали пятью различными монотонно убывающими функциями (линейной, экспоненциальной, показательной, гиперболической, гиперболически-показательной), удовлетворяющими естественному условию $A_3(0) = 1$. Последнее отвечает 100 % защитным характеристикам покрытий в исходный момент времени и отсутствию в среде компонентов, ухудшающих их защитные свойства

Приведенный подход использовался при прогнозировании времени жизни противокоррозионных композиций на основе утилизированных отходов металлургической, химической промышленности и вторичных продуктов коксохимии [5–6].

Так, в композициях на основе инден-кумароновой смолы (ИКС) [5], где в качестве добавки-1 (X_1) использовалась амино-нитросодержащая смола (АС) (отход производства Крымского завода «Химпром»; добавки-2 (X_2) – пылевидные отходы (ПО) мартеновского производства приближенные по составу к сурику, в качестве пластифицирующей добавки-3 (X_3) сырая резина (СР), функцией отклика является линейная функция.

Испытанию подвергались покрытия ИКС и следующих композиций на их основе:

1 система: ИКС + ПО + АС,

2 система: ИКС + ПО + СР,

3 система: ИКС + ПО + АС + СР.

Анализ влияния компонентов, выраженных через X_1 и X_2 на 9, 17, 25, 29 сутки показал, что переменные оказались незначимыми, т. е. их значения меньше, чем значения погрешности эксперимента.

Начиная с 35 суток коэффициенты становятся значимыми и это говорит о том, что данный компонент системы влияет на качество пленки.

При этом для системы 1 получены следующие регрессионные уравнения 3, 4:

$$A_3(\tau-35) = (0,676 \pm 0,016) + (0,043 \pm 0,016)x_1 + (0,008 \pm 0,016)x_2, \quad (3)$$

$$A_3((\tau-41) = (0,575 \pm 0,005) + (0,065 \pm 0,005)x_1 - (0,005 \pm 0,005)x_2, \quad (4)$$

для системы 2 уравнения 5, 6:

$$A_3(\tau-35) = (0,616 \pm 0,014) - (0,017 \pm 0,014)x_2 - (0,022 \pm 0,014)x_3, \quad (5)$$

$$A_3(\tau-41) = (0,545 \pm 0,013) + (0,035 \pm 0,013)x_2 - (0,003 \pm 0,013)x_3, \quad (6)$$

для системы 3 уравнения 7, 8:

$$A_3(\tau-35) = (0,641 \pm 0,019) + (0,025 \pm 0,019)x_1 - (0,013 \pm 0,019)x_2 - (0,035 \pm 0,019)x_3, \quad (7)$$

$$A_3(\tau-41) = (0,585 \pm 0,019) + (0,041 \pm 0,019)x_1 - (0,010 \pm 0,019)x_2 + (0,011 \pm 0,019)x_3. \quad (8)$$

Из уравнений для 1 системы видно, что значимой добавка АС становится только на 35 сутки испытаний и при этом улучшает защитные свойства пленки. Добавка ПО не значима, но она и не ухудшает качество защитного покрытия, а служит компонентом наполнения и влияет лишь на толщину пленки защитного покрытия

Таким же образом можно просчитать систему 2 и 3 по определенным для них уравнениям регрессии (система 2: уравнения 5 и 6; система 3: уравнения 7 и 8).

Исходя из предложенных уравнений оказалось, что поверхность отклика во всех случаях представляет собой гиперплоскость, причем коэффициент корреляции возрастает с увеличением времени испытаний (τ), что можно объяснить увеличением интервала значений A_3 с течением времени. Корреляция становится значимой по критерию Фишера при сроке испытаний более 29 суток. Так при сроке испытаний 35 суток: $R = 0,83...0,94$; $s_0 = 0,03...0,05$.

Метод полного факторного эксперимента дает возможность оптимизировать системы и определить количественный состав содержания компонентов наполнения композиции.

Как следует из полученных данных, во всех рассмотренных случаях концентрация пылеуноса до 25 % не влияет на свойства покрытия. Аминосмола до 30 % ингибирует коррозионный процесс, а сырая резина до 25 % усиливает его в трех- и четырехкомпонентных системах

Таким образом определив экспериментальные значения A_3 , представляется возможным, используя все функциональные зависимости Curve Expert 1.3, определить расчетные значения обобщенного показателя отказа защитного покрытия $A_{30\%}$, то есть оценить время отказа защитного покрытия.

Во всех полученных композициях оптимальной оказалась квадратичная зависимость. При этом коэффициент корреляции меняется в пределах: $R = 0,979...0,999$; $s_0 = 0,02...0,03$

$$A_3 = 1,008 - 0,004\tau - 0,0001\tau^2, \quad R = 0,989; \quad S_0 = 0,033, \quad T_3 = 65, \quad (9)$$

$$A_3 = 1,042 - 0,011\tau - 3,61 \cdot 10^{-5} \tau^2, \quad R = 0,96; \quad S_0 = 0,0066, \quad T_3 = 52, \quad (10)$$

$$A_3 = 1,043 - 0,013\tau - 2,5 \cdot 10^{-5} \tau^2, \quad R = 0,96; \quad S_0 = 0,0064, \quad T_3 = 61. \quad (11)$$

Используя полученные квадратичные уравнения 9–11, представляется возможным рассчитать срок службы защитного покрытия T_3 при ускоренных испытаниях. Для этого принимая за значение отказа обобщенного показателя качества защитного покрытия A_3 значение равное 0,35, решаем уравнения 9–11 относительно τ . Наибольшим сроком службы T_3 [6] обладают покрытия на основе композиции системы 1.

Таким образом, приведенные математические модели с достаточной степенью точности описывают изменение защитных свойств покрытий во времени и дают возможность предсказать их время жизни.

Предложенная методика по оценке времени жизни противокоррозионных защитных покрытий, оправдавшая себя для покрытий на основе модифицированных различными добавками инден-кумароновых смол [5, 6], пригодна и для покрытий на основе кубовых остатков производства синтетических жирных кислот (СЖК) фракции C_{20} и выше [7].

Используя развитый подход, исследованы защитные свойства композиций на основе кубовых остатков СЖК. В качестве добавок (пигментов и наполнителей) были исследованы, пылевидные отходы (ПО) мартеновского производства, а также полиэтиленполиамин (ПЭПА) в качестве ингибирующей добавки.

В данных композициях $A_3(\tau)$ аппроксимирован гиперболически-показательной функцией, которая для исследуемых покрытий оптимальна. Среднее значение остаточных погрешностей $A_3(\tau)$ по всем рассматриваемым композициям при аппроксимации линейной функцией равно 0,060, экспоненциальной – 0,062, показательной – 0,050, гиперболической – 0,085, гиперболически-показательной – 0,036.

Состояние покрытий оценивалось также с учетом степени изменения декоративных и защитных свойств покрытий A_3 после 16, 24, 40, 60, 76 суток испытаний и описывалось гиперболически-показательной функцией.

Аппроксимация экспериментальных данных по $A_3(\tau)$ для составов на основе СЖК и пылеуноса (ПО) мартиновского производства в приближении экспоненциальной функции дает достаточно надежную корреляционную зависимость при испытании в 3 % растворе NaCl (4) и в камере искусственной погоды по циклу «Промышленная атмосфера» (5):

$$A_3 = (1 - (9,607 + 1,097)\tau^{(2,020+0,284)})^{-1}, \quad (4)$$

$$A_3 = (1 - (6,306 + 0,817)\tau^{(1,192+0,212)})^{-1}. \quad (5)$$

Время отказа соответственно уравнениям (4) и (5) составляет 177 суток без вторичного покрытия и 405 суток со вторичным покрытием.

О достоверности предложенного метода прогнозирования можно судить по совпадению расчетных значений продолжительности жизни $\tau_{\text{отк}}$ с экспериментальными данными, где отказ ($A_3 < 0,3$) наступает во время эксперимента [5, 7].

ВЫВОДЫ

Предложенная методика расчета времени отказа защитного покрытия по металлу с использованием полного факторного эксперимента позволяет прогнозировать долговечность защитных свойств противокоррозионных материалов.

Полученные математические модели с достаточной степенью точности описывают изменение защитных свойств покрытий во времени и дают возможность предсказать их время жизни.

Использование развиваемого подхода к оценке жизнеспособности защитных покрытий позволяет вести целенаправленный поиск новых противокоррозионных материалов с улучшенными антикоррозионными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сохина, С. И. Полимерные ингибиторы коррозии на основе модифицированного полистирола / С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин. – Текст : непосредственный // Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов. Коррозия – 2014 : сборник докладов Международной научной конференции, Львов, 8–10 июля 2014 г. – Львов : издательство, 2014. – С. 445–449.
2. Сохина, С. И. Проблемы индустриальных городов и утилизация отходов в противокоррозионные материалы / С. И. Сохина, Ю. В. Селютин, Д. Ю. Букина. – Текст : непосредственный // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов : сборник материалов X Международной научной конференции, Донецк, 15 апреля 2015 г. – Донецк : ДонНТУ, 2015. – С. 43–48.
3. Оценка долговечности защитных покрытий на основе ИКС по коэффициенту надежности противокоррозионной защиты и методика расчета эксплуатационной оценки срока службы покрытий / Ю. Б. Высоцкий, С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин. – Текст : непосредственный // Электрохимическая защита и коррозионный контроль : сборник докладов Международной научной конференции, Северодонецк, 17–18 сентября 2017 г. – Северодонецк : издательство, 2017. – С. 148–152.
4. Сохина, С. И. Зависимость гарантированного срока службы защитных покрытий на основе композиций ПМ от способа подготовки металлической поверхности / С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин. – Текст : непосредственный // Химическая термодинамика и кинетика : сборник научных трудов VIII Международной научной конференции, Тверь, 28 мая – 1 июня 2018 г. – Тверь : Тверской государственный университет, 2018. – С. 351–352.
5. Сохина, С. И. Оптимизация модифицированных противокоррозионных материалов на основе замещенных полистиролов / С. И. Сохина, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютин. – Текст : непосредственный // Химическая термодинамика и кинетика : сборник докладов VII Международной научной конференции, Великий Новгород, 24–26 мая 2017 г. – Великий Новгород : Издательско-полиграфический центр Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого, 2017. – С. 297–298.
6. Сохина, С. И. Влияние модифицирующих добавок на скорость разрушения защитных покрытий при прогнозировании их долговечности / С. И. Сохина, Ю. В. Селютин, О. Н. Шевченко. – Текст : непосредственный // Химическая термодинамика и кинетика : сборник материалов III Международной конференции, Великий Новгород, 28–29 мая 2015 г. – Великий Новгород : Издательско-полиграфический центр Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого, 2015. – С. 207–209.
7. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3 / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доя [и др.]. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 1995. – Том 31, N 1. – С. 63–66.

Получена 20.01.2022

О. М. ШЕВЧЕНКО, С. І. СОХІНА
МЕТОДИКА ПРОГНОЗУВАННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ЗАХИСНИХ
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ УТИЛІЗОВАНИХ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ ЗА СТ. 3
ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ»

Анотація. Запропоновано методику розрахунку часу відмови захисного покриття по металу з використанням повного факторного експерименту, визначення функції, що оптимально описує узагальнений показник якості захисного покриття (A_z) у часі та виявлення на цій основі часу життя покриття. Отримані математичні моделі з достатньою мірою точності описують зміну захисних властивостей покриттів у часі та дають можливість передбачити їхній час життя. При цьому коефіцієнт кореляції для модифікованих композицій на основі інденкумаронових смол змінюється в межах: $R = 0,979...0,999$; $s_0 = 0,02...0,03$; для композицій на основі кубових залишків виробництва синтетичних жирних кислот фракції C-20 та вище кореляція стає значущою за критерієм Фішера при терміні випробувань понад 29 діб: $F = 3,74...85$; $R = 0,83...0,94$; $s_0 = 0,03...0,05$.

Ключові слова: прогнозування часу життя покриттів, корозійна руйнація, надійність, довговічність, розрахунково-теоретичний метод, моделі корозійних елементів, утилізація промислових відходів, протикорозійні захисні покриття, прискорені випробування.

OLGA SHEVCHENKO, SVETLANA SOKHINA
METHOD FOR PREDICTING THE DURABILITY OF PROTECTIVE COATINGS
BASED ON RECYCLED WASTE FROM THE CHEMICAL INDUSTRY
ACCORDING TO ART. 3
Donbas National Academy of Construction and Architecture

Abstract. It has been proposed a method for calculating the failure time of a protective coating for metal using a full factorial experiment, determining a function that optimally describes the generalized indicator of the quality of a protective coating (A_z) in time, and identifying the lifetime of the coating on this basis. The resulting mathematical models describe with a sufficient degree of accuracy the change in the protective properties of coatings over time and make it possible to predict their lifetime. At the same time, the correlation coefficient for modified compositions based on indene-coumarone resins varies within the limits of: $R = 0.979...0.999$; $s_0 = 0.02...0.03$; for compositions based on cubic residues of the production of synthetic fatty acids of the C-20 fraction and higher, the correlation becomes significant according to the Fisher criterion for a test period of more than 29 days: $F = 3.74 - 85$; $R = 0.83...0.94$; $s_0 = 0.03...0.05$.

Key words: prediction of coating lifetime, corrosion damage, reliability, durability, calculation-theoretical method, models of corrosion elements, industrial waste disposal, anti-corrosion protective coatings, accelerated tests.

Шевченко Ольга Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие и хромофорные группы.

Сохина Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие и хромофорные группы.

Шевченко Ольга Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ». Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі та хромофорні угруповання.

Сохіна Світлана Іванівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ». Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі та хромофорні угруповання.

Shevchenko Olga – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory and chromophoric groups.

Sokhina Svetlana – Ph. D. (Chemical), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory and chromophoric groups.