
УДК 621.315.617.5

ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

© 2024 г. Кочина Т. А.*, Буслаев Г. С., Смешко А. В.

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

**e-mail: t-kochina@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.10.2023

Разработаны два состава теплостойких электроизоляционных органосиликатных покрытий с использованием в композициях тонкодисперсных стекловидных добавок — алюмоборосиликатного и ванадийсурьмофосфатного стекла. Покрытия имеют теплостойкость 700 и 800 °С и стойкость к резкому перепаду температуры от максимально допустимой до 20 °С трехкратно. Определены электроизоляционные и физико-механические свойства покрытий.

Ключевые слова: высокотемпературная электроизоляция, органосиликатные покрытия, тонкодисперсные стекловидные добавки, пористость, водопоглощение

DOI: 10.31857/S0132665124010078, **EDN:** SIBSZN

ВВЕДЕНИЕ

Использование защитных покрытий — основной и наиболее эффективный метод борьбы с такой масштабной проблемой, как коррозия и разрушение материалов [1, 2]. Тема покрытий является одной из наиболее обширных среди современных актуальных направлений материаловедения. По тематике, посвященной этой проблеме, ежегодно появляются многочисленные публикации о всевозможных видах покрытий для различных целей. Особое значение имеют покрытия для материалов, работающих при высоких температурах [3]. Необходимость применения таких покрытий вытекает из невозможности соответствующего улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей даже в случае использования новых конструкционных материалов с улучшенным комплексом физических, механических и металлургических свойств.

Термостойкость покрытия зависит от природы пленкообразователя, пигментов и наполнителей. Одним из наиболее востребованных пленкообразователей для создания лакокрасочных материалов и антикоррозионных и электроизоляционных покрытий, как известно, являются эпоксидные смолы. Однако теплостойкость эпоксидных покрытий составляет лишь 150–200 °С [4]. Один из наиболее термостойких пластиков — политетрафторэтилен имеет максимальную температуру непрерывной эксплуатации 260 °С [5]. Органосиликатные покрытия на основе кремнийорганического полимерного связующего превосходят по теплостойкости (при длительной эксплуатации) все известные органополимерные покрытия. Это объясняется тем, что уникальной особенностью органосиликатного покрытия

является способность при высокотемпературной термообработке ($> 400^{\circ}\text{C}$) переходить в неорганический материал с сохранением целостности покрытия и адгезии к подложке [6]. Преимущество теплостойких органосиликатных покрытий перед стеклокерамическими эмалями состоит в том, что последние имеют высокую температуру формирования, значительно превышающую температуру эксплуатации (минимум на $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$) [7, 8].

Однако образование керамического покрытия из органосиликатного в области $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ сопровождается увеличением пористости и хрупкости, уменьшением механической прочности и эластичности, что ограничивает их применение, в частности, в таких областях техники, как радиоэлектроника. Например, композиция, содержащая двухзамещенный алюмофосфат, после термообработки при 600°C имела водопоглощение 38% [9].

Одним из наиболее эффективных подходов к повышению защитных свойств покрытий является их модификация путем введения в их состав, кроме наполнителей и пигментов, различных активных добавок. В частности, устранение пористости и хрупкости покрытия, а также расширение потенциальных практических возможностей органосиликатных материалов и покрытий на их основе может быть достигнуто введением в систему полимер — гидросиликат — оксид тонкодисперсных стекловидных добавок.

Целью настоящей работы является создание теплостойких электроизоляционных покрытий с низкой пористостью после выгорания органического компонента и высокими физико-механическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: пентафталевый полимер ПФ-060 52.8% (ООО «Невский лакокрасочный завод»), оксид ванадия V_2O_5 квалификации ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), оксид сурьмы Sb_2O_3 квалификации ч.д.а. (ООО «Завод редких металлов»), гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ квалификации ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), тальк М-15 (ООО «Эпсилон»), кремнийорганический лак КО-915А 66% (ПАО «Химпром»), хризотилловый асбест (ООО «Асбест-промснаб»), алюмоборосиликатные шарики (ООО «Ступинский завод стеклопластиков»), измельченные в шаровой мельнице до дисперсности <160 мкм.

Ванадийсурьмофосфатное стекло (ВСФС) получали путем сплавления в фарфоровом тигле смеси порошков оксида ванадия V_2O_5 (60 мол.%), оксида сурьмы Sb_2O_3 (10 мол.%) и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (30 мол.%) в печи сначала при температуре 400°C в течение 2 ч, а затем при температуре 1100°C в течение 1 ч.

Была приготовлена и исследована органосиликатная композиция состава 1 (табл. 1), содержащая в качестве активной добавки алюмоборосиликатное стекло (АБСС). Для этого в шаровую мельницу объемом 0.5 л загружают фарфоровые

Таблица 1. Состав композиции 1, содержащей АБСС

Компонент	Содержание, мас.%
Полиметилфенилсилоксан в расчете на сухое вещество	25
Асбест	40
V_2O_5	5
Алюмоборосиликатное стекло	30

шары объемом 0.15–0.2 л, сухие компоненты: оксид ванадия V_2O_5 , порошки АБСС и асбеста, раствор лака КО-915 и толуол в таком количестве, чтобы получить суспензию с сухим остатком 55.55%. После 17 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружают в стеклянную или пластиковую посуду из материала, который исключает воздействие растворителя. В качестве растворителя использовали толуол и ксилол. Для формирования покрытия композицию можно наносить на подложку, как и другие органосиликатные композиции, различными методами лакокрасочной технологии: кистью, валиком, окунанием, наливом, пульверизацией. Нанесенное покрытие в зависимости от толщины сушат 1–3 ч при комнатной температуре, а затем термообработывают следующим образом: 2 ч при 300 °С (с подъемом температуры 2–3 град/мин) и по 1 ч при 500 и 700 °С.

Спустя 7 суток после отверждения покрытий определяли твердость покрытий на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза согласно ГОСТ 5233–2021 «Материалы лакокрасочные. Методы определения твердости покрытия по маятниковому прибору». Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетки «Константа АР» согласно ГОСТ 31149–2014 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза». Размер решетки составил 2 × 2 мм при толщине покрытий от 61 до 120 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину (100 × 100 × 1.5 мм), при ударе определяли с помощью прибора У-1А (ООО «К-М») согласно ГОСТ 4765–73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе». Водопоглощение лакокрасочной пленкой определяли по ГОСТ 21513–76 «Материалы лакокрасочные. Методы определения водо-и влагопоглощения лакокрасочной пленкой». Краевой угол смачивания на поверхности покрытий был определен с использованием прибора гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»).

Электронные микрофотографии поверхности покрытий были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 6433.2–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении». Электрическую прочность покрытий определяли по ГОСТ 6433.3–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав композиции 1 приведен в табл. 1.

Тонкодисперсное боросиликатное стекло, вводимое в состав органосиликатной композиции, является активным компонентом как на стадии изготовления материала, так и отверждения покрытий в области температур 20–300 °С. На стадии изготовления органосиликатных композиций в результате механохимического воздействия происходит прививка молекул полимера к поверхности силикатных конденсатов и стекловидных добавок. При отверждении композиции реакции конденсации между указанными компонентами протекают более полно. Следует отметить, что органосиликатные материалы со стекловидными добавками выгодно отличаются от эмалевых покрытий — они имеют низкие температуры закрепления покрытий на подложке (250–300 °С). В результате размягчения стекла

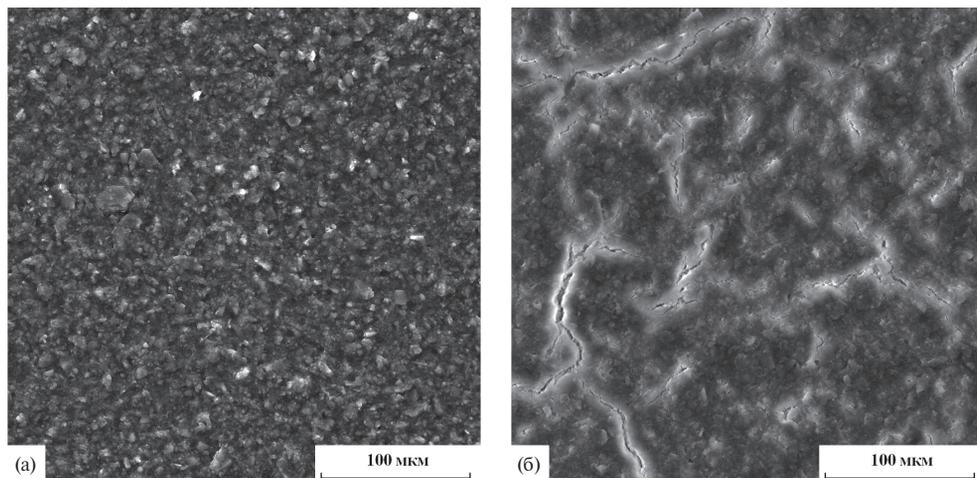


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности покрытия на основе алюмоборосиликатного стекла после выдержки при температуре: 300°С (а); 700°С (б). Увеличение $\times 2400$.

при температуре 700°С и его реакции с асбестом полученное покрытие частично превращается в стеклокерамический материал.

Методом СЭМ была исследована структура поверхности покрытия, термообработанного при температуре 300 и 700°С (рис. 1).

Как видно, при температуре 300°С наблюдаются отдельные мелкие зерна. При 700°С наблюдается плотная структура с мелкими зернами, отчетливо видны поры, образующиеся при выделении из покрытия продуктов термической деструкции полиметилфенилсилоксана. Повышение плотности покрытий при температурах размягчения стекловидных добавок достигается за счет частичного закрытия пор.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия после термообработки при 300 и 700°С.

Таблица 2. Физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия из композиции состава 1

Характеристики покрытия	После термообработки при 300°С	После термообработки при 700°С
Твердость по маятниковому прибору ТМЛ с маятником Персоза, усл. ед.	0.35–0.4	0.69–0.77
Прочность при ударе (прибор У-1а), см	15–20	–
Водопоглощение, %	1.6–3.34	6.5–8.5
Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	1	–
Краевой угол смачивания, °	111	–
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°С, Ом·см, не менее	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	10	10
Стойкость к термоудару: от 20°С до 700°С и обратно, трехкратно	–	Без трещин и отслоений

Как видно, после термообработки при 700°C покрытие сохраняет свои электроизоляционные свойства.

Для получения еще более теплостойкого покрытия, устойчивого к температурным перепадам и обладающего высокой адгезией к металлу, разработан материал 2 со введением в композицию 1 еще одного дополнительного компонента – ванадийсурьмофосфатного стекла (ВСФС) состава, мол. %: V_2O_5 –60, Sb_2O_3 –10, P_2O_5 –30. ВСФС является весьма химически активным реагентом по отношению к кремнийорганическому полимерному связующему КО-915. При наличии в композиции лака КО-915 и ВСФС уже при комнатной температуре через сутки наблюдается значительное повышение вязкости суспензии, а через трое суток материал становится непригодным к употреблению. Поэтому новая композиция состоит из двух составов. Первый состав, мас. %: КО-915–25, хризотилловый асбест – 40, V_2O_5 –5, АБСС – 30; второй состав, мас. %: полиэфир ПФ-060–20, тальк – 20, ВСФС – 60. С полиэфиром ВСФС не взаимодействует, поэтому полученную суспензию второго состава, как и первого, можно хранить в течение года без желирования. Перед нанесением покрытия смешивают первый состав со вторым с учетом сухого остатка в массовом соотношении 1:0.3. Нанесенное покрытие в зависимости от толщины сушат при комнатной температуре 1–3 ч и затем подвергают термообработке, которая проводится следующим образом: 2 ч при 300°C (с подъемом температуры 2–3 град/мин), 2 ч при 500°C и 1 ч при 800°C. В процессе термообработки, в результате реакции стекол АБСС и ВСФС с полимером КО-915, оксидом кремния SiO_2 (образовавшимся из КО-915 при высокой температуре) и хризотилловым асбестом, покрытие частично превращается в стеклокерамический материал с теплостойкостью до 800°C. Исследование свойств покрытий проводилось в лабораторных условиях.

В табл. 3 представлены физико-механические свойства и водопоглощение покрытия из композиции 2.

Как и в случае композиции 1, электроизоляционные свойства покрытия на основе композиции 2 термообработки при 800°C сохраняются.

Структура поверхности покрытия, термообработанного при 300 и 800°C, представлена на микрофотографиях (рис. 2).

Таблица 3. Физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия из композиции состава 2

Характеристики покрытия	После термообработки при 300°C	После термообработки при 800°C
Твердость по маятниковому прибору ТМЛ с маятником Персоза, усл. ед.	0.36–0.34	0.77–0.79
Прочность при ударе (прибор У-1а), см	15–20	–
Водопоглощение, %	5.61–7.67	14.95–21.59
Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	1	–
Краевой угол смачивания, °	117	–
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, Ом·см, не менее	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	10	10
Стойкость к термоудару: от 20 до 800°C и обратно, трехкратно	–	Без трещин и отслоений

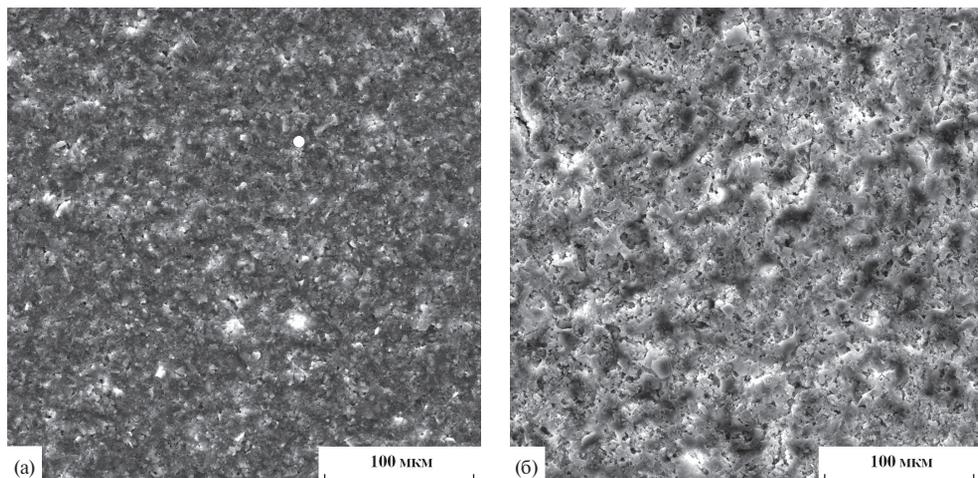


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности покрытия, содержащего ВСФС, после выдержки при температуре: 300°С (а); 800°С (б). Увеличение $\times 2400$.

Как видно, при 800°С у покрытия наблюдается зернистая структура и поры, как и в случае с покрытием из композиции 1. Наличие пор объясняет невозможность определения краевого угла смачивания покрытий после выдержки при температуре 700 и 800°С (капля сразу растекается по поверхности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанные составы теплостойких электроизоляционных органосиликатных покрытий с использованием в композициях тонкодисперсных стекловидных добавок — алюмоборосиликатного и ванадийсурьмофосфатного стекла выдерживают воздействие температур 700 и 800°С соответственно. Показано, что после полного обезуглероживания при термообработке электроизоляционные и физико-механические свойства покрытий на нержавеющей стали сохраняются.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят инжиниринговый центр СПбГТИ (ТУ) за использование оборудования для исследования покрытий из созданных композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen P.A.* Anticorrosive coatings: a review / P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen et al. // *J. Coat. Technol. Res.* 2009. V. 6. P. 135–176.
2. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А., Власов Д.Ю.* Биокоррозия, биообрастание и современные методы борьбы с ними // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
3. *Хокинг М., Васантакри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия. Получение свойства и применения. М.: Мир, 2000. 518 с.
4. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголков В.Л., Кочина Т.А., Шилова О.А.* Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *Журнал прикладной химии.* 2021. Т. 94. Вып. 10–11. С. 1309–1319.
5. *Исакавы Н.* Соединения фтора: синтез и применение. М.: Мир, 1990. 407 с.
6. *Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А.* Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
7. *Аппен А.А.* Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1967. 295 с.
8. *Петцольд А., Пешманн Г.* Эмаль и эмалирование: Справочник. М.: Металлургия, 1990. 576 с.
9. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И.* Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42. № 3. С. 395–399.
10. *Buslaev G.S., Kochina T.A., Proskurina O.I.* Organosilicate coatings containing dibasic aluminophosphate for resistant electrical insulation // *Glass Physics and chemistry.* 2016. V. 42. № 3. P. 284–287.