

УДК 66.017

Н.А. Коврижкина<sup>1</sup>, В.А. Кузнецова<sup>1</sup>, И.А. Козлов<sup>1</sup>,  
А.И. Вдовин<sup>1</sup>, А.А. Силаева<sup>2</sup>

## ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМАТА СТРОНЦИЯ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-80-88

*Изучено влияние силикатных наполнителей на эксплуатационные свойства покрытий на основе защитных полимерных составов (паст) ВП-1 и ВЗП-1 с пониженным содержанием хромата стронция. Показано, что введение микроволластонита положительно сказывается на адгезионной прочности, твердости и водопоглощении полученных покрытий. Установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе пасты ВП-1 не приводит к снижению защитных свойств покрытий, а в случае пасты ВЗП-1 позволяет даже повысить их защитные свойства.*

**Ключевые слова:** антикоррозионные лакокрасочные материалы, силикатные наполнители, микроволластонит, микротальк, хромат стронция, импедансная спектроскопия, физико-механические свойства, адгезионные свойства, защитные свойства, водопоглощение.

Н.А. Kovrizhkina<sup>1</sup>, V.A. Kuznetsova<sup>1</sup>, I.A. Kozlov<sup>1</sup>,  
A.I. Vdovin<sup>1</sup>, A.A. Silaeva<sup>2</sup>

## INFLUENCE OF SILICATE FILLERS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS BASED ON PROTECTIVE POLYMERIC PASTES WITH THE LOWERED CONTENT OF STRONTIUM CHROMATE

*In this article influence of silicate fillers on operational properties of coatings, based on protective polymeric pastes VP-1 and VZP-1 with the lowered content of strontium chromate is studied. It is shown that microwollastonite introduction positively affects the adhesive durability, hardness and water absorption of the received coatings. It is established that partial replacement strontium chromate on microwollastonite as a part of VP-1 paste does not lead to decrease in protective properties of coatings, and in case of VZP-1 paste - allows to increase protective properties of coatings.*

**Keywords:** anticorrosive paint and varnish materials, silicate fillers, microwollastonite, microtalc, strontium chromate, impedance spectroscopy, physicochemical properties, adhesive properties, protective properties, water absorption.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» [Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia]; e-mail: rector@muctr.ru

### Введение

Известно, что пигменты и наполнители оказывают значительное влияние на защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП). Несмотря на тот факт, что многие пигменты (хроматные, фосфатные, железооксидные и др.) за годы применения отлично

зарекомендовали себя в качестве эффективных ингибиторов коррозии, требования к их безопасности для окружающей среды и организма человека постоянно возрастают [1, 2]. Ужесточение экологического законодательства, резко ограничивающего содержание токсичных компонентов в рецептурах, требует разработки экологически чистых лакокрасочных материалов (ЛКМ), обеспечивающих долговременную защиту конструкций [3, 4], что особенно актуально для антикоррозионных ЛКМ [5]. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений разработки ЛКМ противокоррозионного назначения является использование в их составе новых пигментов ингибирующего типа.

В лакокрасочных материалах в качестве антикоррозионных пигментов широко применяются хроматы – соли хромовой кислоты  $H_2CrO_4$ . Для человека соединения Cr (VI) являются ядовитыми, при попадании на кожу они приводят к воспалению и образованию труднозаживающих язв, а также вызывают общее заболевание организма из-за своего канцерогенного действия. Поэтому в настоящее время особо актуальной является задача замены хроматных пигментов менее токсичными соединениями, не уступающими им по противокоррозионной стойкости [6, 7].

В современных изделиях авиационной техники все более широкое применение находят композиционные материалы, в том числе углепластики. В комбинированных конструкциях они часто находятся в контакте с металлом, что приводит к возникновению контактной коррозии. Для защиты контактов разнородных материалов используют эластичные антикоррозионные составы [8, 9].

Для обеспечения антикоррозионной защиты крепежных соединений (в том числе стального крепежа в кессон-баках), а также контактных пар комбинированных конструкций во ФГУП «ВИАМ» разработаны защитные полимерные пасты ВП-1 и ВЗП-1. Однако они содержат в своем составе токсичные соединения хрома. В связи с этим научный интерес представляет изучение возможности как уменьшения содержания хроматов в рецептуре паст без потери их антикоррозионных свойств, так и повышения эксплуатационных характеристик покрытий на основе составов ВП-1 и ВЗП-1 [10].

Анализ научной литературы позволил выявить, что на сегодняшний день существует большое количество различных пигментов, которые применяются в качестве альтернативы хроматам и способны частично заменить их в рецептурах ЛКМ. Среди множества пигментов и наполнителей такого рода большой интерес для изучения представляет природный силикат кальция (микроволластонит – МВ), поскольку является недорогим и доступным сырьем. Встречается также описание синергического эффекта микроволластонита по отношению к антикоррозионным пигментам, который заключается в усилении их ингибирующих свойств при введении силиката кальция в состав ЛКМ.

Анализ научных литературных данных свидетельствует о положительном влиянии на антикоррозионные свойства ЛКП и микроталька (МТ), который также является доступным, недорогим и нетоксичным сырьем [11].

В статье исследовано влияние силикатных наполнителей (микроталька и микроволластонита) на эксплуатационные свойства покрытий на основе защитных полимерных антикоррозионных составов (паст) ВП-1 и ВЗП-1 с пониженным содержанием хромата стронция.

Работа выполнена в рамках реализации научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

### Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны защитные полимерные пасты ВП-1 и ВЗП-1, а также разработанные на их основе защитные полимерные составы с пониженным содержанием хромата стронция.

Каждая из паст представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из ее полуфабриката, модифицирующей добавки и отвердителя аминного типа, смешиваемых перед применением. Полуфабрикат пасты – это суспензия минеральных пигментов (в том числе хроматных) и наполнителей в растворе эпоксикремнийорганической смолы.

Для сохранения антикоррозионных свойств защитных полимерных составов на исходном (или более высоком) уровне были подобраны наполнители, потенциально способные улучшить защитные свойства покрытий, – это природный силикат кальция (микроволластонит) и силикат магния (микротальк) (рис. 1). Согласно работам [13–15], микроволластонит используют в рецептурах антикоррозионных ЛКМ с целью уменьшения количества хромата стронция, поскольку является синергистом по взаимодействию с антикоррозионными пигментами, а микротальк улучшает защитные свойства покрытий за счет своей низкой пористости. Некоторые исследования [16–18] также доказывают положительное влияние введения МВ и МТ на эксплуатационные свойства покрытий (твердость, адгезию и др.).

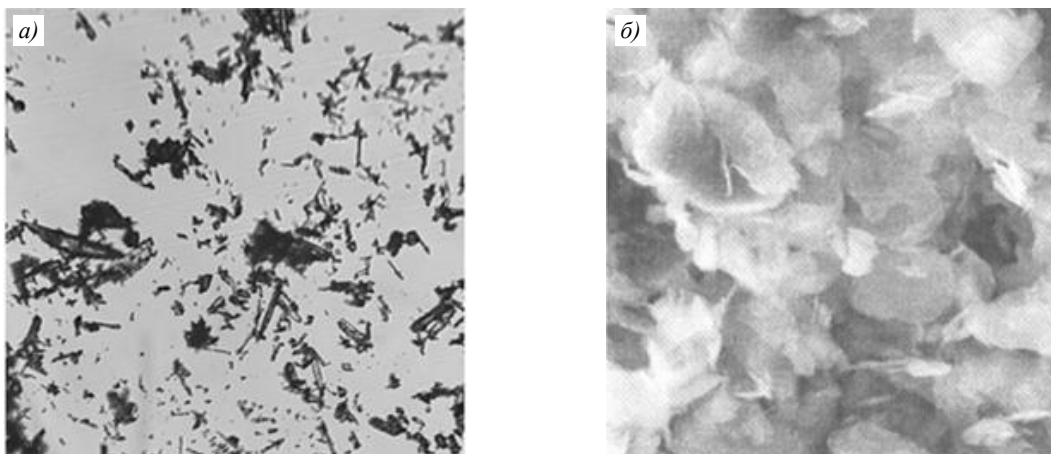


Рис. 1. Частицы микроволластонита марки МИВОЛЛ® 03-97 в микроскопе, средний диаметр частиц 3 мкм (а); фото частиц талька, полученное с помощью электронного микроскопа (б)

Анализ работ [11, 16, 18] позволил выявить, что оптимальное содержание микроволластонита в рецептурах ЛКМ составляет от 2 до 10% (по массе), а среднее содержание микроталька 2–3% (по массе).

Для исследования свойств покрытий на основе защитных полимерных паст на подготовленные образцы наносили составы с помощью шпателя. Отверждение полученных покрытий проводили при комнатной температуре.

Адгезионную прочность данных покрытий определяли с помощью адгезиметра Elcometer 506 по ГОСТ 32299–2013 методом отрыва, а твердость – с помощью маятникового твердомера ТМЛ 2124 (маятник Б) по ГОСТ 5233–89. Определение водопоглощения проводили в соответствии с ГОСТ 21513–76.

Защитные свойства системы покрытий определяли путем ускоренных сравнительных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) Votsch VSC-1000 при постоянном распылении 5%-ного раствора NaCl и температуре 35 °С. Оценку состояния поверхности образцов осуществляли каждые 24 ч при экспозиции в КСТ.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостате-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы Solartron Mobrey Ltd (Великобритания), в трехэлектродной ячейке Biologic при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl; площадь контакта образца с электролитом составляла 10 см<sup>2</sup>. В качестве противоэлектрода использовали платинированную титановую сетку, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см<sup>2</sup>.

Исследования методом импедансной спектроскопии проводили на образцах из стали 30ХГСА размером 100×50 мм, толщина покрытия составляла 40–60 мкм. Измерение импеданса покрытий осуществляли после испытаний в КСТ в течение 24 ч (1 сут), 168 ч (7 сут) и 672 ч (28 сут). При проведении импедансных измерений использовали синусоидальный сигнал амплитудой 100 мВ и в диапазоне частот от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>5</sup> Гц.

### Результаты и обсуждение

Для проведения исследований изготовлены защитные полимерные составы с пониженным содержанием хромата стронция. В составе ВП-1 содержание хромата стронция уменьшено на 25%, а в составе ВЗП-1 – на 23,5%; кроме того, введены силикатные наполнители в тех же количествах (рис. 2). Исследования полученных экспериментальных составов проводили в сравнении с исходными составами ВП-1 и ВЗП-1.

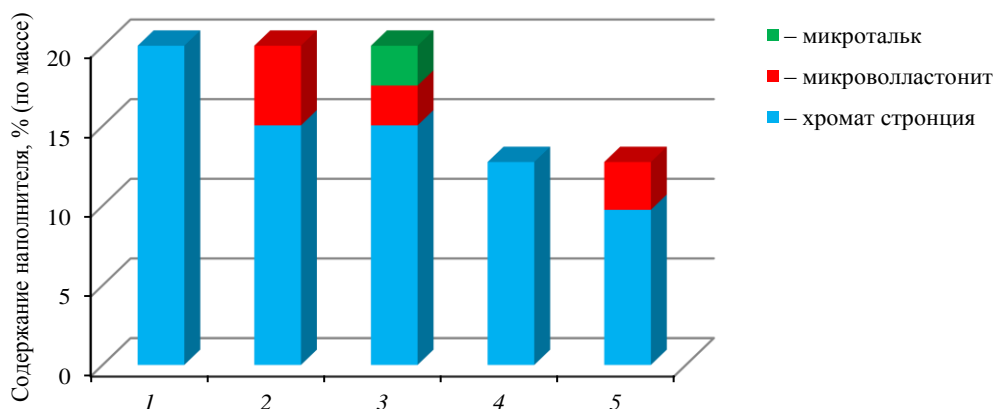


Рис. 2. Содержание хроматных пигментов и силикатных наполнителей в рецептурах защитных полимерных составов: 1 – ВП-1; 2 – ВП-1+МВ; 3 – ВП-1+МВ+МТ; 4 – ВЗП-1; 5 – ВЗП-1+МВ

Защитные свойства покрытий исследовали с помощью метода импедансной спектроскопии [19] и оценивали путем сравнения модуля импеданса при низких частотах  $|Z|_f=0,1$  Гц [20]. На рис. 3 представлены результаты импедансной спектроскопии на образцах стали 30ХГСА.

До испытаний в КСТ (рис. 3, а) значения модуля импеданса покрытий на основе защитных полимерных составов ВП-1, ВП-1+МВ и ВЗП-1+МВ находятся на одинаковом уровне, при этом анализируемые значения на основе составов ВП-1+МВ+МТ и ВЗП-1 значительно ниже (на 2–3 порядка).

На рис. 3, б приведены результаты импедансной спектроскопии после 24 ч испытаний в КСТ. Видно, что наиболее высокие защитные свойства среди всех вариантов покрытий на основе защитных полимерных составов наблюдаются у ВП-1. Наименьший модуль импеданса – у ВП-1+МВ+МТ и ВЗП-1. Следует отметить, что уже через 24 ч испытаний покрытие ВЗП-1+МВ проявляет более высокие защитные свойства, чем паста ВЗП-1, что свидетельствует о положительном влиянии микрокремнезита на защитные свойства покрытия.

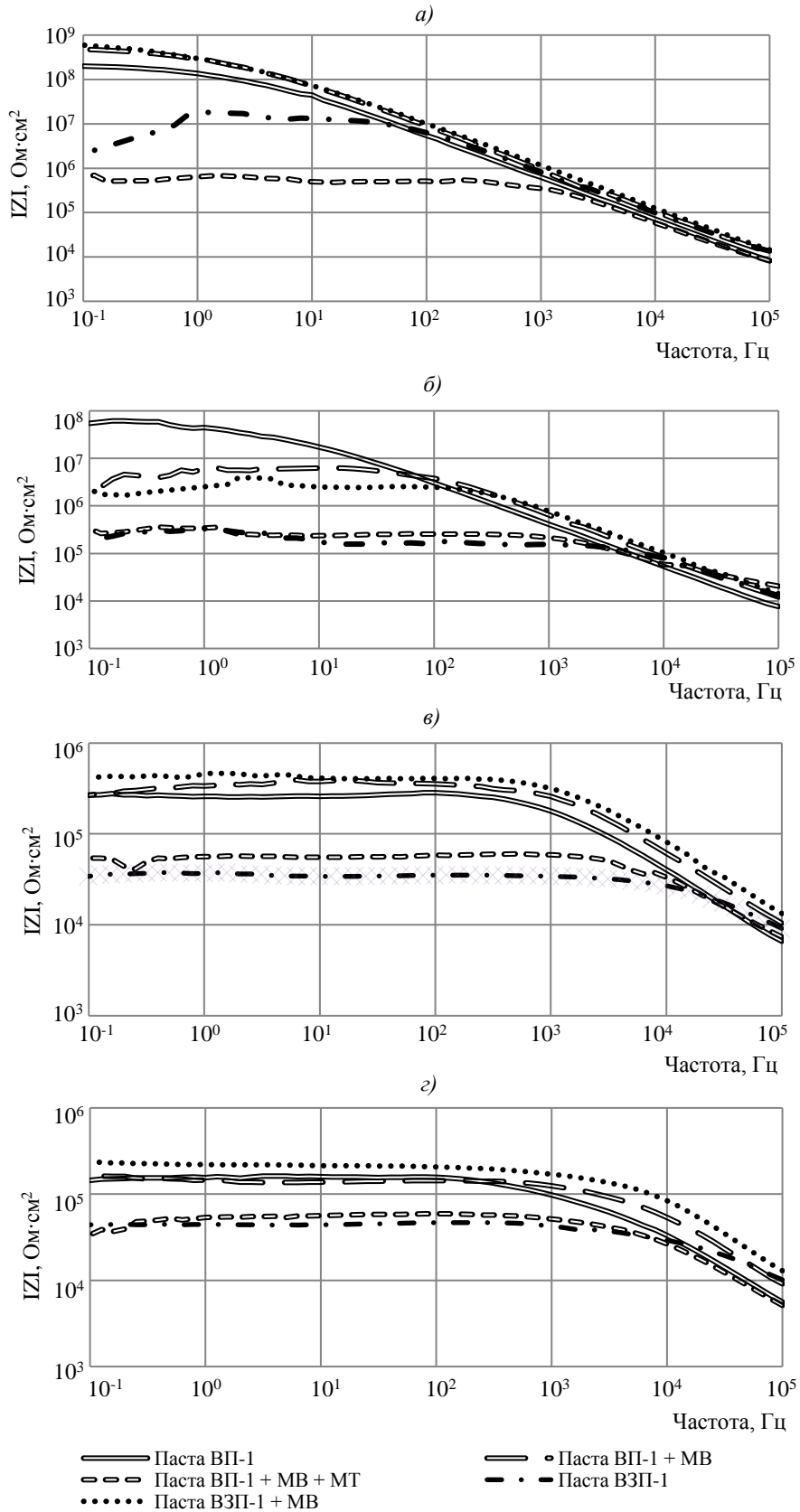


Рис. 3. Результаты импедансной спектроскопии для образцов стали 30ХГСА с покрытием на основе составов: а – до испытаний в КСТ; б – после 24 ч (1 сут); в – после 168 ч (7 сут); з – после 672 ч (28 сут) испытаний в КСТ

На рис. 3, в представлены результаты импедансной спектроскопии после 168 ч испытаний в КСТ. Видно, что защитные свойства покрытий на основе состава ВП-1+МВ находятся на одном уровне со свойствами покрытия на основе состава ВП-1. Введение в рецептуру защитного полимерного состава ВП-1 микроволластонита (взамен хромата стронция) не снижает защитных свойств покрытия, а частичная замена хромата стронция на МВ в составе ВЗП-1 приводит к увеличению модуля импеданса, что свидетельствует о более высоких защитных свойствах полученного покрытия по сравнению с покрытием на основе состава ВЗП-1.

Значение модуля импеданса для покрытия на основе защитного полимерного состава ВЗП-1+МВ оказалось даже выше рассматриваемого значения для покрытия на основе состава ВП-1, имеющего максимальное содержание хромата стронция по сравнению с остальными составами.

Из результатов, представленных на рис. 3 следует, что введение микроталька (в смеси с микроволластонитом) в состав ВП-1 не приводит к повышению защитных свойств покрытий, значение модуля импеданса снизилось, что свидетельствует о негативном влиянии введения смеси МТ и МВ (50/50) в защитные полимерные составы.

В табл. 1 приведены результаты изменения модуля импеданса на стальных образцах после испытаний различных покрытий в КСТ.

Таблица 1

**Изменение модуля импеданса на стальных образцах после испытаний покрытий в КСТ**

Покрытие на основе состава	Значения модуля импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup> , после испытаний в КСТ			
	исходное	после 24 ч	после 168 ч	после 672 ч
ВП-1	$2,02 \cdot 10^8$	$5,45 \cdot 10^7$	$2,66 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
ВП-1+МВ	$4,77 \cdot 10^8$	$2,65 \cdot 10^6$	$2,67 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^5$
ВП-1+МВ+МТ	$6,62 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^5$	$5,40 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^4$
ВЗП-1	$2,13 \cdot 10^6$	$2,27 \cdot 10^5$	$3,42 \cdot 10^4$	$4,41 \cdot 10^4$
ВЗП-1+МВ	$5,93 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^6$	$4,12 \cdot 10^5$	$2,38 \cdot 10^5$

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что:

- частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе ВП-1 позволила сохранить защитные свойства покрытий на исходном уровне, а в составе ВЗП-1 – повысить (значение модуля импеданса увеличилось в 5 раз);
- добавление микроталька в состав ВП-1 привело к уменьшению значения модуля импеданса в 4 раза;
- среди исследованных покрытий наилучшими защитными свойствами обладает покрытие на основе состава ВЗП-1+МВ.

Влияние введения силикатных наполнителей в защитные полимерные составы на водопоглощение полученных покрытий представлено на рис. 4. Видно, что наименьшее значение водопоглощения наблюдается у покрытий на основе составов ВЗП-1 и ВЗП-1+МВ. Введение микроволластонита в состав ВП-1 приводит к уменьшению водопоглощения на 8,1%. Введение микроталька в состав пасты ВП-1 отрицательно влияет на водостойкость покрытия – его водопоглощение увеличивается на 30,6%. Введение МВ в состав ВЗП-1 не повлияло на водостойкость покрытия – его водопоглощение не изменилось.

Результаты определения твердости и адгезионной прочности для различных покрытий (методом нормального отрыва) представлены в табл. 2. Видно, что введение микроволластонита и микроталька привело к улучшению адгезионной прочности

(в среднем на 31%). Наилучший результат (увеличение адгезионной прочности на 59,4%) наблюдается при добавлении МВ в рецептуру состава ВЗП-1. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами, приведенными в исследовании [18], где с увеличением содержания волластонита в пленкообразующем до 10% (по массе) адгезионная прочность возросла в 2,5 раза.

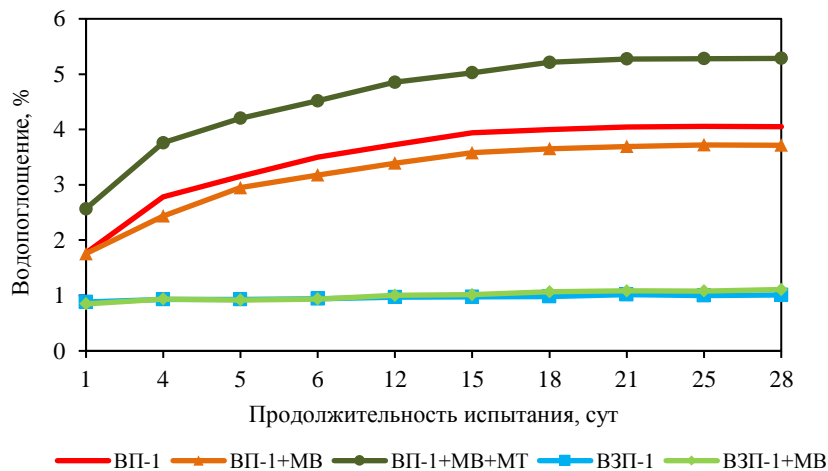


Рис. 4. Зависимость водопоглощения от продолжительности испытаний покрытий на основе различных составов

Таблица 2

**Адгезионная прочность и твердость различных покрытий**

Покрытие на основе состава	Значения адгезионной прочности		Значения твердости	
	$\sigma_{адг}$ , МПа	$\Delta\sigma_{адг}$ , %	H, отн. ед.	$\Delta H$ , %
ВП-1	1,60	–	0,224	–
ВП-1+МВ	1,98	+23,7	0,304	+35,7
ВП-1+МВ+МТ	1,75	+9,4	0,196	-12,5
ВЗП-1	1,28	–	0,134	–
ВЗП-1+МВ	2,04	+59,4	0,176	+31,3

Введение микроволластонита в рецептуры составов ВП-1 и ВЗП-1 в целом положительно сказалось на твердости покрытий – данный показатель увеличился в среднем на 33% (табл. 2). Однако в случае совместного применения МВ и МТ твердость покрытий незначительно уменьшилась (на 12,5%). Наибольшей твердостью обладает покрытие на основе состава ВП-1+МВ. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами, приведенными в исследовании [17], где показано, что введение волластонита в лакокрасочную композицию повышает твердость покрытия: на 35,5% – при отверждении аминоалкилфенолом (АФ-2) и на 70% – при отверждении гексаметилендиамином (ГМДА).

**Заключения**

1. Исследовано влияние силикатных наполнителей на защитные свойства антикоррозионных полимерных составов с пониженным содержанием хромата стронция. С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе ВЗП-1 позволила увеличить защитные свойства покрытий, нанесенных на стальные образцы, а в составе ВП-1 – сохранить

их на исходном уровне. Полученный результат свидетельствует о наличии синергического эффекта микроволластонита по отношению к антикоррозионным пигментам.

2. Исследованы твердость и адгезионная прочность покрытий, полученных на основе защитных полимерных составов. Выявлено положительное влияние замены части хромата стронция на микроволластонит: отмечено повышение данных показателей. Наибольшей адгезией обладает покрытие на основе состава ВЗП-1+МВ, а наибольшей твердостью – покрытие на основе состава ВП-1+МВ.

3. Исследовано влияние введения силикатных наполнителей на водопоглощение покрытий. Установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит уменьшает водопоглощение состава ВП-1, а в составе ВЗП-1 – не повышает его. Введение микроталька в состав ВП-1 увеличивает водопоглощение.

4. Установлено, что положительное влияние на эксплуатационные свойства покрытий оказывает именно микроволластонит, введение же микроталька сказывается отрицательно.

#### Библиографический список

1. Ламбурн Р., Машляковский Л.Н., Фрост А.М. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. СПб.: Химия, 1991. 512 с.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2020).
4. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // Металлы Евразии. 2010. №2. С. 6–11.
5. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ЛКМ-пресс, 2013. 360 с.
6. Сороков А.В. Противокоррозионные свойства синтетических марганец- и фосфонатсодержащих пигментов и грунтовок на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанск. гос. технологич. ун-т, 2003. 118 с.
7. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 214 с.
8. Каблов Е.Н., Каримов С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. №12. С. 1–7.
9. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г., Чесноков Д.В. Полимерные составы для защиты от контактной коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 70–76. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-70-76.
10. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 25–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-30.
11. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №1–2. С. 25–33.

14. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ИОНХ РАН, 2014. 300 с.
15. Полуэктова Е.А. Волластонит – уникальный наполнитель ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №6. С. 24–26.
16. Антикоррозионная композиция: пат. 2405012 Рос. Федерация; заявл. 03.03.09; опубл. 27.11.10.
17. Хасанова А.Р. Влияние модификации эпоксидных композиций волластонитом на твердость материалов для машиностроения // Междунар. молодеж. науч. конф. «XXIII Туполевские чтения (школа молодых ученых)». Казань, 2017. С. 373–376.
18. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А. Моделирование механических свойств лакокрасочного материала, наполненного волластонитом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С. 62–64.
19. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник ДВО РАН. 2006. №5. С. 6–16.
20. Козлова А.А., Кузнецова В.А., Козлов И.А., Наприенко С.А., Силаева А.А. Влияние длительных нагревов на свойства защитных покрытий для алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80.