



УДК: 661.6

## ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЗАЩИТНЫХ СИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО МЕТАЛЛУ<sup>1</sup>

**В.Н. Богданов,  
В.А. Перистый,  
А.И. Везенцев,  
Л.Ф. Перистая**

*Белгородский государственный  
национальный  
исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
Белгород, ул. Победы, 85*

*E-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

Снижение меления защитно-декоративных силикатных покрытий по металлу достигается при увеличении свободной поверхностной энергии наполнителей путем их измельчения. Подтверждено влияние поверхностно-активных веществ на повышение адгезионной механической прочности данных покрытий.

Ключевые слова: силикаты, дисперсность, меление, поверхностно-активные вещества, свободная поверхностная энергия.

### Введение

Известные методы защиты металлоконструкций и деталей машин от коррозии, такие как гальванопокрытие, металлонапыление, цинкование и анодная защита сопряжены со значительными материальными и энергетическими затратами, а токсичность и пожароопасность органических пленкообразующих лакокрасочных покрытий не позволяет считать это направление перспективным с экологической точки зрения [1]. Поэтому, учитывая экологический фактор, более целесообразным является применение пленкообразователей на неорганической основе, которые кроме высокой экологичности имеют более низкую рыночную стоимость. К таким материалам относятся известковые, известково-цементные и силикатные покрытия. Последние представляют наибольший интерес, так как основной их компонент жидкое натриевое или калиевое стекло способно при нанесении на поверхность быстро образовывать защитную твердую пленку [2]. Однако, данные силикатные покрытия в основном используются для нанесения на керамические поверхности: бетон, кирпич, штукатурку, асбестоцемент и т. д. [3–7]. Сведений же относительно качественных силикатных покрытий по металлическим поверхностям в литературе не было найдено. Поэтому авторами была разработана рецептура защитно-декоративного покрытия по металлическим поверхностям [1]. Показано, что повышение механической прочности силикатного покрытия достигается путем введения в рецептуру ~ 12 масс. % сульфэтоксилатов, и ~ 15 масс. % бутадиенстирольного латекса, а повышение влагостойкости достигается введением ~ 7 масс. % полиметилсилоксана [1].

Качественные характеристики защитно-декоративных покрытий вообще и силикатных в частности определяются не только показателями механической прочности и влагостойкости, но также и такими показателями как жизнеспособность, укрывистость, вязкость, морозостойкость, долговечность, огнестойкость и отсутствие меления. Из всего этого перечня показателей меление является более важной характеристикой качества, так как покрытия, обладающие повышенным мелением, являются маркими, то есть подвержены истиранию и поэтому не долговечны.

С целью выяснения влияния ингредиентов рецептуры покрытия на показатель его меления были проведены соответствующие нижеописанные опыты.

### Материалы

Мел технический, марки МТД-2, выпускаемый ЗАО «БелСельхозИнвест».

Оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ВТУ РУ-1059-56).

Жидкое калиевое стекло, выпускаемое ОАО «Русский магний». Силикатный модуль 3.99; плотность 1.24 г/см<sup>3</sup>.

Латекс СКС-65 ГП (ГОСТ 10564-63).

<sup>1</sup> НИР проведена в рамках реализации госзаказа «Фонда содействия развитию малых форм предпринимательства в научно-технической сфере» на 2012–2013 годы (Госзаказ №10367Р18339).



Сульфозтоксилаты синтезировались путем сульфозтерификации полиэтиленгликолей по методу Е.Н. Вулаха [8].

Полиметилсилоксаны (МРТУ 6-02-326-65).

### Методы исследования

Наполнитель мел технический марки МТД-2 и пигмент оксид железа (III)  $Fe_2O_3$  измельчались на шаровой мельнице и классифицировались (сортировались) по размерам частиц согласно ГОСТ №12.536-79 (Методы лабораторных определений гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава) путем взятия проб с определенной глубины водной суспензии, через определенный интервал времени [9]).

Размер частиц каждой фракции определялся на лазерном анализаторе размера частиц LS13320 (BECKMAN COULTER) путем лазерной дифрактометрии в сочетании с регистрацией дифференциальной интенсивности поляризованного света.

Покрытие готовилось путем механического смешения исходных ингредиентов в ступке. После нанесения приготовленного покрытия на металлическую пластину (подложку) (сталь марки Ст. 5, ГОСТ 380-71) и выдержки в течение суток производились испытания на механическую прочность и показатель меления.

Испытания на механическую прочность покрытия производились путем многократного изгибания подложки (с отвержденным покрытием) под прямым углом до разрушения (отслаивания) покрытия. С этой целью с боковых кромок подложки (пластины) производились надрезы на глубину ~ 5 мм. Далее пластинка зажималась в тисках по прямой, соединяющей надрезы на ней, а свободная верхняя половина пластинки зажималась в струбцине, при помощи которой производились изгибы.

Сущность методики определения меления покрытия по ГОСТ 19.976-71 [10] заключалась в последовательном наложении под нагрузкой 20 кг (200 Н) на одно и то же место мелящего покрытия фотобумаги, на которой частицы отпечатанного на ней пигмента были видны невооруженным глазом. Наложение продолжались до тех пор, пока на фотобумаге не осталось видимых частиц пигмента.

### Экспериментальная часть

На основании экспериментов, проведенных авторами ранее [1], было установлено, что для повышения адгезионной прочности силикатных покрытий по металлу необходимо в состав рецептуры покрытия, кроме калиевого стекла и наполнителей, вводить сульфозтоксилаты.

Предполагалось, что повышение прочности покрытия может также привести к снижению его меления. С этой целью были проведены опыты, их данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

#### Влияние сульфозтоксилатов на качество силикатных покрытий по металлу

Состав рецептуры, масс %						Результаты испытаний	
Калиевое стекло	Латекс	Мел МТД-2	Оксид железа (III)	Сульфозтоксилаты, 10%-ный раствор	Вода	Механическая прочность, количество изгибов до разрушения покрытия	Меление, число отпечатков на фотобумаге
15.4	10	34.7	15.4	-	24.5	4	8, сильное
15.4	10	34.7	15.4	8.1	16.4	11	6-7, среднее
30.0	10	30.0	12.0	-	18.0	4	5-6, среднее
30.0	10	30.0	12.0	5.0	13.0	11	5-6, среднее
20.0	15	10.0	20.0	7.0	28.0	18	5-6, среднее
15.4	-	34.7	15.4	8.1	26.4	9	10, очень сильное

Действительно, введение в рецептуру сульфозтоксилатов значительно повышает прочность силикатного покрытия, это наглядно видно из сравнения опытов 1 и 2: введение в рецептуру повысило механическую прочность в 3.5 раза. А если в такую рецептуру дополнительно ввести еще повышенное количество активного наполнителя оксида железа (III) и латекса (за счет снижения содержания мела и калиевого стекла), то механическая прочность дополнительно возрастает с 11-ти до 18-ти изгибов (оп. 4 и 5). Это подтверждает ранее полученные экспериментальные данные [1].



Сравнивая оп. 1–6, можно сделать предварительный вывод, что введение в рецептуру покрытия 10 масс. % латекса и повышение содержания жидкого стекла с 15.4 до 20–30 масс. % несколько снижает меление затвердевшего покрытия с 10-ти до 5–8 отпечатков на фотобумаге.

Для проверки этого предварительного результата были проведены дополнительные опыты с различным содержанием жидкого стекла и латекса. Экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Влияние жидкого калиевого стекла и латекса на показатель меления отвержденного силикатного покрытия по металлу**

Состав рецептуры силикатного покрытия, масс %						Результаты испытаний	
Жидкое стекло	Мел МТД-2	Оксид железа (III)	Латекс	сульфоэтоксилаты	вода	Меление, число отпечатков на фотобумаге	Механическая прочность, количество изгибов до разрушения покрытия
10	42	20	10	8	10	9, сильное	15–20
20	42	20	10	8	-	8, сильное	15–20
30	37	15	10	8	-	6–8, среднее	15–20
50	27	5	10	8	-	3–4, слабое	14–19
10	47	25	-	8	10	10, сильное	13–16
20	47	25	-	8	-	7, сильное	13–16
50	32	10	-	8	-	4–5, среднее	13–16

Увеличение содержания жидкого калиевого стекла с 10 масс. % до 50 масс. % позволило снизить меление покрытия, с 9-ти до 3–4 отпечатков. Однако это явление имело место на фоне наличия в рецептуре 10 масс. % латекса (оп. 1–4). В отсутствие латекса (оп. 5–7) снижение меления все же наблюдается, но уже в значительно меньшей степени, с 10-ти до 4–5 отпечатков. Следует также отметить, что механическая прочность покрытий, содержащих как латекс, так и сульфоэтоксилаты, является очень высокой (15–20 изгибов до разрушения покрытия, оп. 1–4). В то время как рецептуры, содержащие только одни сульфоэтоксилаты при отсутствии латекса, несколько снижают механическую прочность покрытия (13–16 изгибов до разрушения покрытия, оп. 5–7).

Главный вывод из данных таблицы 2 заключается в том, что несмотря на значительное снижение меления за счет введения в рецептуру латекса и увеличения содержания жидкого стекла до 50 масс. % снизить меление полностью не удалось. А ведь этот показатель с точки зрения высокого качества покрытия должен быть практически близок к нулю, то есть меление должно отсутствовать.

Из положений теоретических основ физико-химической механики следует, что жидкое силикатное покрытие представляет собой дисперсную структуру, в которой твердые частицы наполнителей и пигментов (дисперсная фаза) разделены жидким стеклом (дисперсионная среда). При отверждении жидкого стекла и фазовом переходе система жидкость–твердое переходит в дисперсную структуру твердо–твердое. При этом твердые частицы наполнителей и пигментов армируют весь объем дисперсной системы. Прочность в отношении разрушения (истирание–меление) таких систем зависит от физико-химических условий их возникновения и развития, а также от физико-химической природы дисперсионной среды и дисперсной фазы. Однако, при прочих равных условиях значения прочности варьируется от  $10^4$  Н/м<sup>2</sup> для грубодисперсных структур с коагуляционными контактами до порядка  $10^7$ – $10^8$  Н/м<sup>2</sup> для высокодисперсных структур с фазовыми контактами [11–13]. Следовательно, высокая прочность материала достигается прежде всего за счет высокой дисперсности дисперсной фазы, так как дисперсность приводит к увеличению свободной поверхностной энергии.

Исходя из вышеизложенных теоретических предпосылок были проведены опыты по изучению влияния дисперсности (степени измельчения) наполнителей и пигментов на показатель меления отвержденного силикатного покрытия по металлу. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.

Как и следовало из теоретических обоснований, повышение дисперсности наполнителя мела МТД-2 и пигмента оксида железа (III) позволило значительно снизить меление покрытия. Так, при снижении размера частиц наполнителя и пигмента до 1–3 мкм удалось добиться полного отсутствия меления.

Также обращает на себя внимание тот факт, что увеличение дисперсности положительно влияет на механическую прочность покрытия к подложке. Уменьшение среднего размера



твердых частиц с 8–10 мкм до 1–3 мкм позволило повысить показатель механической прочности примерно в 1.2 раза (оп. 1, 4).

Таблица 3

**Влияние степени измельчения наполнителя и пигмента на показатель меления отвержденного силикатного покрытия по металлу\***

№ п/п	Средний размер частиц наполнителя и пигмента, мкм		Результаты испытаний	
	Наполнитель мел МТД-2	Пигмент оксид железа (III)	Меление, число отпечатков на фотобумаге	Механическая прочность, количество изгибов до разрушения покрытия
1	8–10	12–15	7–8, сильное	18–20
2	5–6	5–6	4–5, среднее	20–21
3	2–3	2–4	2–3, слабое	22–24
4	1–2	2–3	0–1, отсутствует	23–25

Примечание: \* Состав рецептуры покрытия, масс. %: Жидкое калиевое стекло – 30; Мел МТД-2 – 25; Оксид железа (III) – 22; Латекс – 15; Сульфэтоксилаты – 8.

### Выводы

Подтверждено влияние сульфэтоксилатов и латекса на увеличение механической прочности защитно-декоративных силикатных покрытий по металлу.

Снижение меления данных покрытий может быть достигнуто при повышении свободной поверхностной энергии наполнителей и пигментов за счет их измельчения.

### Список литературы

1. Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу / В.Н. Богданов, В.А. Перистый, А.И. Везентцев и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – №6. – С. 7–11.
2. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – С.Петербург: Строй-издат, 1996. – 216 с.
3. Патент РФ №2.034.810. Способ приготовления строительной силикатной краски. Игнатов В.А. и др. Бюл. №13, 1995 г.
4. Патент РФ №2.294.947. Одноупаковочная силикатная краска. Разговоров П.В. и др. Бюл. №7, 2007 г.
5. Патент РФ №2.294.946. Строительная силикатная краска. Разговоров П.В. и др. Бюл. №7, 2007 г.
6. Патент РФ №2.203.492. Способ получения защитно-декоративных покрытий. Серебряков А.И. и др. Бюл. №21, 2007 г.
7. Патент РФ №2.272.820. Краска силикатная. Гуляев А.А. и др. Бюл. №9, 2006 г.
8. Вулах Е.Л., Локтев С.М., Коган Ю.Б. Получение аммонийных солей алкилсульфатов путем сульфэтерификации высших жирных спиртов различного состава и строения // Материалы III Всесоюзного совещания по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам. – Шебекино, 1965. – С. 237–240.
9. ГОСТ 12536-79. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Дата введения 01.07.1980.
10. ГОСТ 16976-71. Покрытия лакокрасочные. Метод определения степени меления. Дата введения 01.01.1972
11. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
12. Коллоидная химия: учебник для студентов высших образовательных учреждений / М.О. Мчедлов-Петросян, В.И. Лебидь, О.М. Глазкова и др. – Харьков: Фолио, 2005. – 300 с.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии: учебник для химико-технологических специальностей высших учебных заведений и факультетов. – М.: Химия, 1964. – 577 с.

## ENHANCEMENT OF PROTECTIVE SILICATE COATINGS ON METALS

**V.N. Bogdanov, V.A. Peristiy,  
A.I. Vezentcev, L.F. Peristaya**

*Belgorod State National Research  
University, 85, Pobedy St., Belgorod,  
308015, Russia  
E-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

The lowering of chalking of silicate coatings can be achieved as the surface free energy of fillers is increased by their grinding. The effect of surfactants on mechanical strength of these coatings has been proved.

Key words: Silicates, dispersability, chalking, surfactants, surface free energy.