

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ СТАЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КОРРОЗИ- ОННОСТОЙКИХ КРАСОК

Среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок [1,2]. Цинконаполненные составы отличаются высоким содержанием цинка в составе до 96%, чистотой 98-99,99%. Такие антикоррозионные краски могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования.

Республика Беларусь не имеет своих цинксодержащих сырьевых ресурсов и вынуждена закупать цинк, цинксодержащие краски или цинковый порошок для производства красок за рубежом. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования отходов цинка. В Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования стали, в частности ОАО «Речицкий метизный завод», где в процессе горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли. Часть этих отходов может быть использована для получения цинксодержащих красок.

Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью антикоррозионных свойств и используются для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий (ЛКП) способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Качество покрытия во многом зависит от основного компонента краски – мелкодисперсных частиц цинка. Параметры частиц и количественное содержание цинка играют основную роль в качестве покрытия [3]. Оптимальный размер частиц цинковой пыли, обеспечивающий достижение эффективной электрохимической защиты металла в цинксодержащем покрытии и требуемых технологических свойств, составляет 3–15 мкм. ЛКП должны содержать цинк сферической и пластинчатой формы, благодаря этому в покрытии формируется дополнительная барьерная защита.

Отличительной особенностью цинксо­держашего антикоррозионного покрытия является двухуровневый механизм защиты от коррозии: барьерный и протекторный (электрохимическая катодная защита). Удельное сопротивление покрытия, содержащего смесь цинка и его соединений, обеспечивающих защиту двух типов, имеет значительно более низкую и практически постоянную величину, не зависящую от длительности контакта с агрессивной средой. Какое-то время после нанесения, покрытие имеет пористую структуру, пропускающую минимальное количество влаги к железу, покрытие защищает железо активным, катодным способом. В дальнейшем происходит уплотнение структуры покрытия продуктами коррозии цинка, оно перестает пропускать влагу и воздух. Вступает в силу пассивная, барьерная защита. Однако, если целостность покрытия будет нарушена (дефекты, царапины, трещины) в силу снова вступит катодная, активная защита [3].

В работе электрохимическими и другими методами оценена защитная способность и коррозионная стойкость цинксо­держаших красок.

Для проведения испытаний были получены электроды (20x20 мм), которые вырезались из стальной пластины (Ст3) толщиной 1,5 мм, предварительно обработанной пескоструйным аппаратом. Перед нанесением цинкнаполненной краски металлическую поверхность электрода тщательно очищали, обезжиривали, промывали и сушили на воздухе. Далее на стальные электроды (образцы) наносили цинксо­держашие краски. Составы цинкнаполненных композиций, которые наносились на образцы для коррозионных испытаний приведены в табл.1. Перед использованием отходов горячего цинкования для получения красок отобранная фракция цинковой пыли подвергалась плющению.

Различные партии образцов имеют пометки точками, на пример 01 и 0.1; 13 и 1.3

Коррозионные свойства получаемых цинксо­держаших покрытий изучали весовым методом, методом капли, электрохимическими методами. Снятие анодных, катодных поляризационных кривых и спектров импеданса проводили в 3% растворе NaCl, По экспериментальным данным определена скорость коррозии образцов, покрытых разными цинксо­держашими составами, в 3% растворе NaCl, рассчитаны массовый и глубинный показатели коррозии. Доказана возможность использования части цинковой пыли из отходов процесса горячего цинкования стали.

Таблица 1 - Характеристики цинкнаполненных композиций

№ композиций и образца	Цинковая пыль, форма и размер фракции, мкм	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мкм
01 и 0.1	Inst 800, круглая, 3-5,15	Жидкое стекло (р-р силиката калия)	120 – 170, 110 - 150
02 и 0.2	Inst 800, круглая, 3-5,15	Этилсиликатный полимер	120 – 170, 80 - 105
03 и 0.3	Inst 800, круглая, 3-5,15	Полиакрилат	90 – 170, 60 - 95
11 и 1.1	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Жидкое стекло (р-р силиката калия)	100 – 130, 110 - 145
12 и 1.2	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Этилсиликатный полимер	30 – 40, 65 - 90
13 и 1.3	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Полиакрилат	60 – 80, 60 - 95

По внешнему виду покрытия образцов проводили контроль защитных свойств цинксодержащих покрытий, используя метод капли, а также исследовали коррозионные свойства покрытий в стационарных условиях при комнатной температуре на образцах размером 50x50 см и толщиной 1,5мм.

Испытания защитных свойств методом капли проводились с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Для этого 5 капель раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через связующее к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца. Время появления сплошного темного пятна на дне капли характеризует пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость связующего и больше его защитный эффект.

При электрохимических исследованиях снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см² в растворе 3% NaCl. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». В трехэлектродной ячейке, изучаемые образцы служили рабочими электродами, вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1

мВ/с до потенциала $\sim -1,3$ В (нхсэ). Далее направление развертки изменилось и электрод поляризовался в анодную область.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) использовалась для изучения коррозии разных образцов в 3% NaCl [4]. Метод основан на представлении, что металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой – пассивное покрытие.

Результаты расчетов весового K_m и глубинного Π показателя коррозии по полученным спектрам ЭИС для образцов, покрытых цинковыми красками на основе акрилового связующего приведены в таблице 2. Для расчетов использовали также данные весовых определений.

Как видно из рисунка 1, увеличение времени коррозионных испытаний приводит к изменению характера спектров ЭИС. На диаграммах Найквиста помимо первой появляется вторая и другие полуокружности и происходит постепенное увеличение их диаметров, что объясняется увеличением степени экранирования частиц цинка продуктами коррозии.

Таблица 2 - Коррозионная стойкость нескольких образцов, покрытых цинксодержащими составами в 3% растворе NaCl

Номер образца	i - плотность тока коррозии, А/м ²	Потеря массы образца Δm , г	Площадь образца S , м ²	Массовый показатель коррозии K_m , г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии Π , мм/год
03	0,0615	0,0066	0,006566	0,01933	0,02771
0.3	0,0601	0,0088	0,008824	0,02256	0,02374
13	0,06218	0,0272	0,006901	0,07580	0,09312
1.3	0,06863	0,0307	0,007056	0,08367	0,10279

Обработка полученных экспериментальных результатов проводилась с использованием пакета Microsoft Excel XP.

Результаты исследования защитных свойств электрохимическим методом показали, что все цинксодержащие составы проявляют высокие антикоррозионные свойства и могут использоваться для защиты стали от коррозии. На основании проведенных испытаний лучшие антикоррозионные защитные свойства проявили составы на основе акрилового связующего.

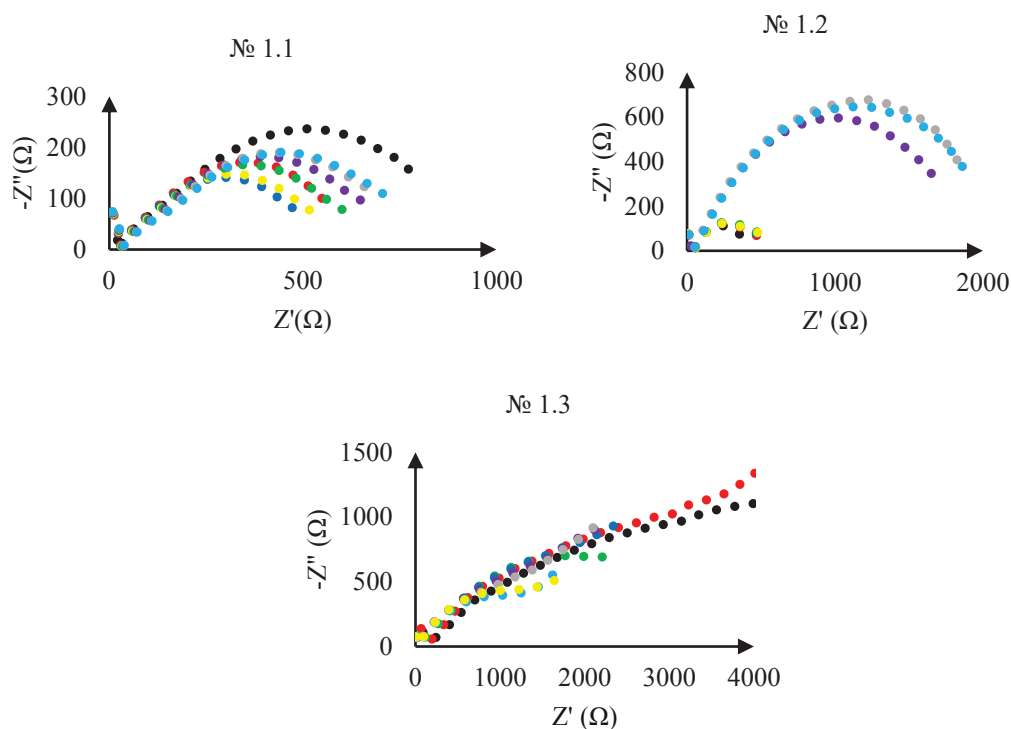


Рисунок 1- Диаграммы Найквиста

Таблица 3 - Плотность тока и глубинный показатель коррозии образцов на основе акрилового связующего

Образец	Время выдержки, ч	Плотность тока коррозии, I , А/см ²	Средний глубинный показатель коррозии Π , мм/год
11	2	0,0001878	0,56332
1.1	6	0,0001369	0,41056
12	2	0,00007967	0,23895
1.2	6	0,00006989	0,20963
13	2	0,000022249	0,06673
1.3	6	0,00002417	0,07248

Для образцов, покрытых составами на основе акрилового связующего определены весовой и глубинный показатели коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schaefer, A Miszczyk. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 66 (2013) 380 – 391.
2. G. Bierwagen, L. Hea, D. Tallman, Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Quo Vadis – Coatings?, Prog.
3. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки / А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский // ЛакоКрасочная промышленность. – 2010. – №3. – С. 38-46.