

УДК 620. 178. 311

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ЦИНКПОЛНЕННЫХ КРАСОК, ПОЛУЧЕННЫХ
НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ОТХОДА ГОРЯЧЕГО
ЦИНКОВАНИЯ**

Н.И. УРБАНОВИЧ, канд. техн. наук, **К.Э. БАРАНОВСКИЙ**,
канд. техн. наук, **Е.В. РОЗЕНБЕРГ**, **А.А. КАРПЕНКИН**
Белорусский национальный технический университет,
В.Ф. ВОЛОСЮК, **В.А. АШУЙКО**, канд. хим. наук,
В.Г. МАТЫС, канд. хим. наук
Белорусский государственный технологический университет

Проведенные исследования коррозионной стойкости цинкнаполненных покрытий, полученных на основе дисперсного отхода горячего цинкования, показали, что они не уступают по защитным свойствам покрытиям на основе порошкового стандартного цинка.

Ключевые слова: цинкнаполненные покрытия, коррозионная стойкость, дисперсные отходы горячего цинкования.

**INVESTIGATION OF THE CORROSION RESISTANCE
OF ZINC-FILLED PAINTS OBTAINED FROM THE DISPERSED
WASTE OF HOT-DIP GALVANIZING**

N.I. URBANOVICH, Ph. D in Technical Sciences, **K.E. BARANOUSKY**,
Ph. D in Technical Sciences, **E.V. ROZENBERG**, **A.A. KARPENKIN**
Belarusian National Technical University,
V.F. VOLOSUYUK, **V.A. ASHUIKO**, Ph. D in Chemistry Sciences,
V.G. MATYS, Ph. D in Chemistry Sciences
Belarusian State Technological University

The studies of the corrosion resistance of zinc-rich coatings obtained on the basis of dispersed hot-dip galvanized waste showed that they are not inferior in terms of protective properties to coatings based on powder standard zinc.

Keywords: zinc-rich coatings, corrosion resistance, dispersed hot-dip galvanized waste.

Коррозия металлов наносит огромный ущерб народному хозяйству, поэтому борьба с ней является одной из важнейших задач. Методы борьбы с коррозией различны. Среди них значимое место занимает способ защиты металлов от коррозии с помощью цинкнаполненных красок. Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Согласно последним исследованиям ученых уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих базовых металлов (в том числе и цинка) приведет к резкому повышению их стоимости. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования лома и отходов в общем объеме цветных металлов. Особенно вышесказанное актуально для Республики Беларусь, которая не имеет своих сырьевых ресурсов и вынуждена закупать цинксодержащие краски или цинковый порошок для производства красок за рубежом. В то же время в Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования, в частности на ОАО «Речицкий метизный завод». В процессе горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли при продувке труб.

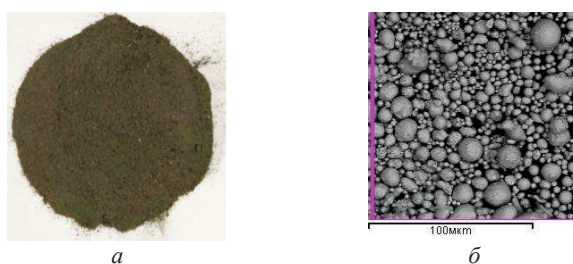
В связи с вышесказанным целью данной работы является изучение возможности применения цинксодержащей краски для защитных покрытий на основе дисперсного отхода горячего цинкования и исследование ее коррозионных свойств.

Так как в работе предлагается в качестве наполнителя цинксодержащей краски использовать дисперсный отход горячего цинкования, проводили исследования его гранулометрического и химического состава.

Результаты исследований показали, что цинковая пыль представляет собой дисперсный отход с частицами в основном круглой формы и размерами от 3 до 200 мкм, внешний вид, морфология и размер которых представлены на рисунке 1.

Химический анализа отхода, который определяли с применением рентгенофлуоресцентного микроанализатора INKA 350, показал, что содержание (по среднему значению) в нем таких элементов как

алюминий, составляет 0,01 %, железо – 0,02 %, цинк – 94 %, свинец – 0,5 %, кислород в виде оксида цинка – остальное. Анализ состава цинковой пыли позволил установить, что по химическому составу она в основном соответствует требованиям ISO 3549.



а – внешний вид цинковой пыли; *б* – морфология и размер частиц отхода

Рисунок 1 – Отход горячего цинкования – цинковая пыль

Так как для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 3–15 мкм, необходимо было провести рассев цинковой пыли по фракциям, который осуществляли с использованием воздушно-центробежного классификатора фирмы «Ламел 777». Исследование фракционного состава цинковой пыли позволило установить, что она подразделяется на фракции в следующих количествах: 0–5 мкм – 8 %; 5–15 мкм – 19 %; 15–63 мкм – 7 %; 63–100 мкм – 9 %; 100 мкм – остальное. При этом содержание частиц размером ≤ 15 мкм в цинковой пыли составляет около 27 % от ее фракционного состава, и которую можно рекомендовать для изготовления цинкнаполненных красок.

В зависимости от качества и количества цинкового порошка, а также химической природы используемого пленкообразующего полимера, общее коррозионно-защитное поведение покрытий и вклад в него протекторного и гидроизолирующего механизмов оказывается различным. Общеизвестно [1, 2], что условием реализации протекторной защиты является существование цепочек из частиц цинкового порошка, электрически связанных между собой и со стальной основой.

Для изготовления экспериментальных составов красок на основе отходов горячего цинкования – цинковой пыли использовали пленкообразователи (связующие), предоставленные производителем

цинкнаполненных красок в Республике Беларусь ООО «Гальварекс». Составы экспериментальных красок получали с применением литиевого жидкого стекла и акрилового связующего.

Цинкнаполненные краски имеют высокие защитные свойства. Это обеспечивается содержанием в них цинка на уровне 85–95 % [3, 4]. В качестве цинкового наполнителя в составах красок использовали дисперсный отход горячего цинкования фракцией 0–5 мкм и фракцией 5–15 мкм шаровидной формы и готового цинкового порошка марки Inst 800, имеющего частицы круглой формы, фракцией 3–5 мкм с содержанием небольшого количества частиц размером 15 мкм. Из литературных источников известно, что для изготовления краски рекомендуется использовать цинковый порошок с размером частиц в диапазоне 3–15 мкм, так как при увеличении размеров частиц более 15 мкм снижается укрывистость цинкнаполненных покрытий, седиментационная устойчивость красок, затрудняется их нанесение на поверхность и получение покрытий заданной толщины, а при использовании в составе красок цинкового порошка с частицами размером менее 2 мкм отмечается резкое ухудшение защитных свойств цинкнаполненных покрытий за счет образования из мелких частиц цинка агломератов больших размеров [5]. Влияет также на протекторные и барьерные защитные свойства красок, их седиментационную устойчивость и качество получаемых покрытий форма частиц цинкового порошка (сферическая, чешуйчатая и др.) [6], хотя обычно на практике чаще применяют цинковую пыль со сферическими частицами. Применение в краске цинкового пигмента, содержащего не только частицы сферической формы, но и частицы в виде хлопьев, как отмечают авторы [7], позволяет уменьшить содержание цинка в покрытиях без снижения их защитных свойств, что объясняется высокой удельной поверхностью пластинчатого цинка, а также увеличением числа возможных электрических контактов между различными по форме частицами металлического пигмента. Кроме того цинковые хлопья увеличивают барьерный эффект, создаваемый покрытием.

В связи с вышесказанным проводили исследования по влиянию на коррозионные свойства цинксодержащих покрытий, в которых в качестве наполнителя использовали дисперсный отход с разным размером и формой частиц. Рецептуру составов цинксодержащих красок на основе отхода горячего цинкования – цинковой пыли

подбирали с учетом выше представленной информации из литературного обзора. При изготовлении цинкнаполненных композиций соблюдали требование, чтобы массовое соотношение металлического пигмента или добавки к пленкообразователю в покрытии составляло 90:10. Были изготовлены на акриловом связующем составы красок с дисперсным отходом горячего цинкования, отличающиеся тем, что в одном случае использовали отход с размером частиц 0–15 мкм, в другом – часть цинковой пыли сферической формы размером 0–15 мкм заменена цинком хлопьевидной формы швейцарской фирмы «Eckart» в количестве 10 % от массы цинкового наполнителя. Получена также краска на акриловом связующем с цинковой пылью, имеющей размер частиц 0–5 мкм. На литиевом жидком стекле изготовлены краски с цинковой пылью размером 0–15 мкм. В качестве контрольных образцов при испытаниях служили покрытия, полученные с применением красок, изготовленных из цинкового порошка марки Inst 800, а пленкообразователем в одном случае являлось акриловое связующее, в другом – литиевое жидкое стекло. В таблице 1 представлены составы цинкнаполненных красок.

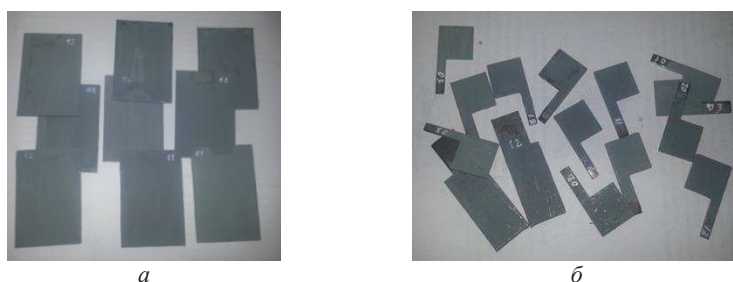
Таблица 1 – Составы цинкнаполненных композиций

№ композиции (номер образца)	Пигмент, форма и размер фракции, мкм,	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мм
1	2	3	4
1	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Акрил	0,065–0,070
2	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–5;	Акрил	0,035–0,040
3	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15;	Акрил	0,030–0,045
4	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15; цинковые хлопья (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eckart», 10 масс.%	Акрил	0,040–0,055

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
5	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 4–6,15	Жидкое стекло литиевое	0,110–0,125
6	Отход горячего цинкования-цинковая пыль сферической формы, 0–15	Жидкое стекло литиевое	0,050–0,065

Основной функцией цинкнаполненного покрытия является защита металла от коррозии. Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовали электрохимические методы и метод испытаний в камере солевого тумана. С целью проведения испытаний покрытий на коррозионные свойства были получены стальные образцы разной формы и размеров, которые вырезались из стального листа толщиной 1,5 мм марки Ст3 с помощью гильотинных ножниц и установки лазерной резки. Стальные образцы перед окраской подвергали сухой абразивной струйной очистке. Пластины с покрытиями размером 70×50×1,5 предназначены для определения весовых показателей коррозии электрохимическим методом и в камере солевого тумана, а размером 20×20×1,5 – для снятия анодных и катодных кривых при определении плотностей токов коррозии и импедансных спектров. Размешивание краски осуществляли лабораторной мешалкой, для чего в наполненную емкость пленкообразователем постепенно добавляли цинковый порошок. Размешивание краски осуществляли в течение 30 с. Нанесение покрытия на металлические подложки осуществляли кисточкой. На рисунке 2 представлены фотографии образцов с нанесенными покрытиями для проведения испытаний.



a – пластины размером 70×50×1,5; *б* – образцы размером 20×20×1,5

Рисунок 2 – Образцы для проведения коррозионных испытаний

Оценку толщины покрытия на полученных образцах осуществляли с помощью прибора «Константа 5К». В таблице 2 представлены результаты электрохимических исследований покрытий, полученных на основе вышеприведенных составов красок.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость цинковых покрытий на базе цинкового порошка разного размера, формы и состава

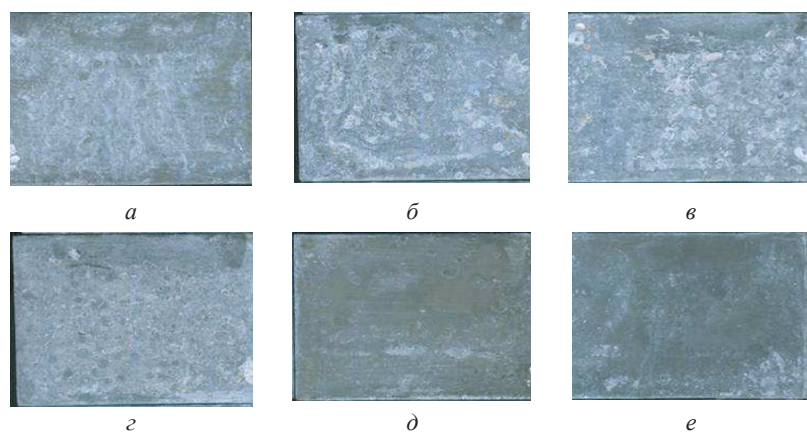
№ образца	Состав цинкового покрытия	Средний токовый показатель скорости коррозии, А/см ²	Массовый показатель коррозии, г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии, мм/год
1	Стандартный цинковый порошок Inst-800 (3–5 мкм), пленкообразователь акрил	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,0576	0,0707
2	Отход горячего цинкования сферической формы (0–5 мкм), пленкообразователь акрил	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,0577	0,0709
3	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь акрил	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,0671	0,0818
4	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм) + 10% чешуек от массы цинкового наполнителя (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eskart», пленкообразователь акрил	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,0487	0,0599
5	Стандартный цинковый порошок Inst-800 (3–5 мкм), пленкообразователь литиевое жидкое стекло	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,2325	0,2855
6	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь литиевое жидкое стекло	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,1914	0,2351

Результаты анализа защитных свойств электрохимическим методом показали, что коррозионная стойкость цинксодержащих покрытий из стандартного цинкового порошка и дисперсного отхода производства, имеющего размер частиц 0–5 мкм, практически одинаковы. Защитные свойства покрытия на основе отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм повышаются при добавке к отходам горячего цинкования цинковых чешуек, что связано с увеличением площади контакта и повышением катодной защиты. Более низкие защитные свойства имеют покрытия на литиевом жидком стекле. По-видимому, это связано с худшей адгезией покрытия к стальной основе по сравнению с покрытиями на акриловом пленкообразователе. Следует отметить, что защитные свойства покрытия на основе отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм всего на 5–8 % хуже, чем на эталонном цинке.

Коррозионную стойкость весовым методом определяли с использованием камеры солевого тумана ASCOTT S120iS объемом 120 л. Время выдержки образцов в камере составляло каждый день по 6 ч при температуре 35 °С и непрерывном распылении 5 % раствора NaCl со скоростью 10 мл/мин. После каждого дня испытаний образцы промывали водой и сушили. Следует отметить, что только после первого дня испытаний и последнего образцы дополнительно протравливали в растворе удаления продуктов коррозии и сушили в эксикаторе. Удаление продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем обработки образцов в растворе хлорида аммония, NH_4Cl 100 г/дм³ при температуре 70–75 °С в течение 3 мин (ГОСТ 9.907-2007). После травления образцы промывались в проточной воде ~2 мин и ополаскивались в дистиллированной воде. В остальные дни после каждых 6 ч пребывания в камере соляного тумана образцы промывали проточной водопроводной водой и ополаскивали дистиллированной водой, затем сушили их в течение ночи (~12 ч) на воздухе.

На рисунке 3 представлен внешний вид образцов цинксодержащих покрытий после пребывания в течение 48 ч в камере солевого тумана и последующего удаления продуктов коррозии.

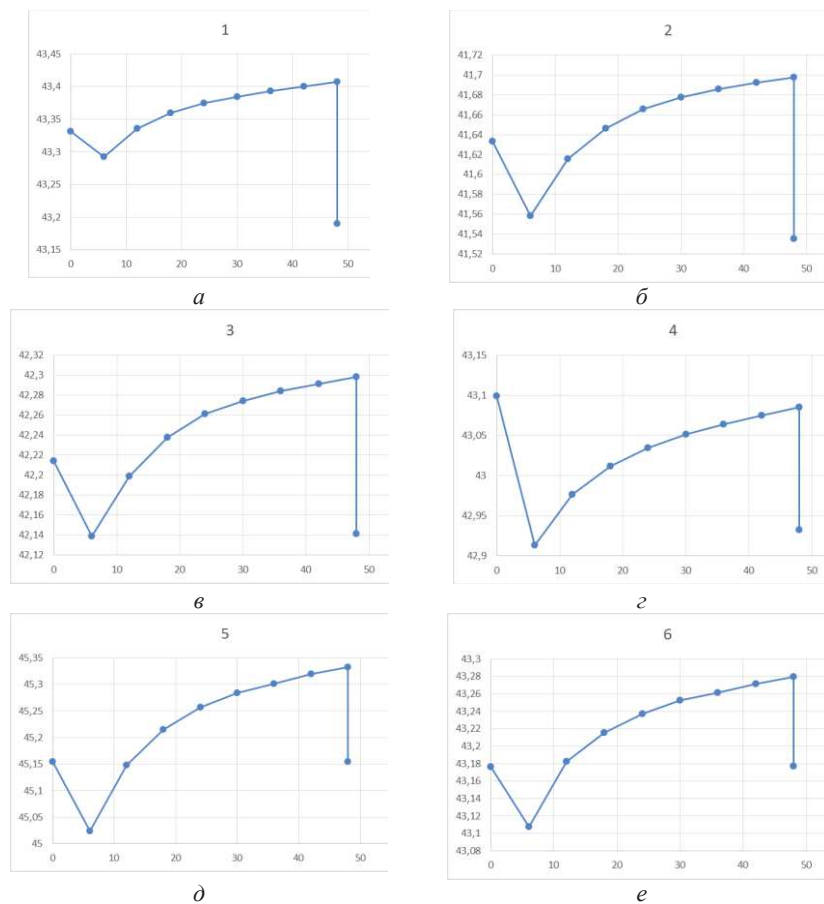
Результаты по изменению массы образцов во времени после каждого цикла испытаний в камере солевого тумана представлены на рисунке 4 для каждого состава покрытия.



a – покрытие на акриловом связующем, состоящее из порошка цинка марки Inst 800 (образец № 1); *б* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–5 мкм (образец № 2); *в* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм (образец № 3); *г* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм с добавкой цинковых хлопьев швейцарской фирмы «Eskart» (образец № 4); *д* – покрытие на литиевом жидком стекле, состоящее из порошка цинка марки Inst 800 (образец № 5); *е* – покрытие на литиевом жидком стекле, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм (образец № 6)

Рисунок 3 – Внешний вид образцов цинкодержащих покрытий после пребывания в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего удаления продуктов коррозии

Анализ зависимостей по изменению массы образцов во времени показал, что после удаления продуктов коррозии на образцах покрытий, прошедших испытания в камере солевого тумана в течение 48 ч, масса их заметно уменьшается только для образцов № 1 и № 2. Она становится меньше, чем была после 6 ч испытаний и последующего удаления продуктов коррозии. Это связано, вероятно, с тем, что на данных покрытиях образуются продукты коррозии таких составов, которые смываются травильным раствором. Это может быть гидратированный оксид и гидрокарбонат цинка.



a – образец покрытия № 1; *б* – образец покрытия № 2; *в* – образец покрытия № 3; *г* – образец покрытия № 4; *д* – образец покрытия № 5; *е* – образец покрытия № 6

Рисунок 4 – Изменение массы образцов во времени после каждого цикла испытаний в камере солевого тумана

На покрытиях образцов № 5 и № 6 продукты коррозии с покрытий удаляются не полностью за счет получения плотного, хорошо удерживаемого на поверхности металла осадка, обладающего защитными свойствами. Такой осадок могут образовывать малорастворимые силикаты цинка, которые образуются при взаимодействии оксида цинка с оксидом кремния, входящим в состав литие-

вого жидкого стекла. Следует отметить, что на поверхности данных покрытий почти отсутствует «белая» коррозия, ржавчина, причем она не наблюдалась и до травления, и после травления образцов (см. рисунок 3). У покрытия № 4 изменение массы за счет накопления продуктов коррозии носит менее интенсивный характер, чем у покрытия № 3. При этом следует отметить, что продукты коррозии данных покрытий также удаляются травильным раствором.

На рисунке 5 представлено изменение массы образцов покрытий относительно их начальной массы перед испытаниями в процессе испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч с последующим их травлением после испытаний. Травление производилось после первых 6 ч испытаний и после 48 ч.

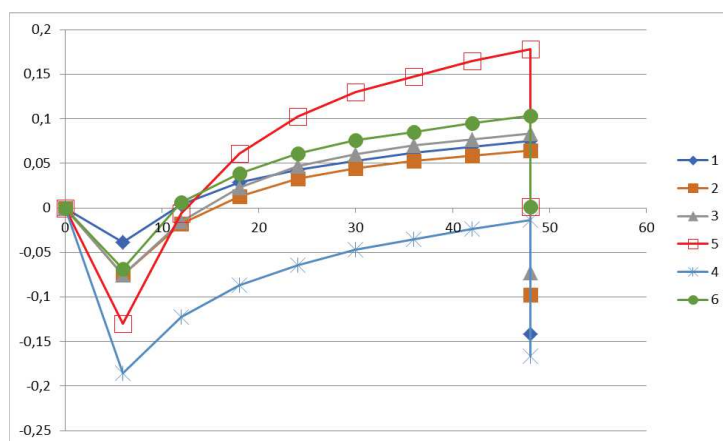


Рисунок 5 – Изменение массы образцов покрытий относительно их массы перед испытаниями во время испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего их травления после испытаний

Следует отметить, что представленные на рисунке 5 зависимости по изменению массы образцов покрытий относительно их массы перед испытаниями в камере солевого тумана носят примерно одинаковый характер. Пики, наблюдаемые на кривых после 6 ч пребывания в камере солевого тумана, свидетельствуют об уменьшении массы образцов покрытий в результате их обработки травильным раствором. Далее идет подъем кривых, так как масса образцов уве-

личивается в связи с накоплением продуктов коррозии в покрытиях. После испытаний покрытий в течение 48 ч и последующего их травления заметное уменьшение массы произошло у образца № 4, покрытие которого кроме дисперсного отхода горячего цинкования с размером частиц 0–15 мкм имеет в своем составе чешуйки цинка. Такой результат скорее всего связан с тем, что активные цинковые частицы в виде чешуек имеют свойство интенсивнее растворяться в активной среде по сравнению с частицами сферической формы с образованием более смываемых продуктов коррозии. Несколько меньшие значения по потере массы по сравнению с покрытием № 4 имеют покрытия № 1, № 2, № 3. Следует отметить, что интенсивность наращивания массы данных покрытий примерно одинаковая, несмотря на то, что наполнителем в одном случае служил дисперсный отход горячего цинкования (образцы покрытий № 2, № 3), в другом – стандартный порошковый цинк (образец покрытия № 1). У образцов № 5 и № 6, покрытия которых получены на основе порошка цинка марки Inst 800 и дисперсного отхода горячего цинкования, а связующим являлось литиевое жидкое стекло, отмечен рост массы, связанный с тем, что на данных покрытиях образуются малорастворимые силикаты цинка продукты коррозии таких составов, которые плохо смываются травильным раствором.

Таким образом, проведенные исследования электрохимическим методом и в солевом тумане на коррозионную стойкость цинкнаполненных покрытий позволил установить, что покрытия, полученные на основе дисперсного отхода горячего цинкования, не уступают по защитным свойствам покрытиям на основе стандартного порошкового цинка.

Список литературы

1. Feliu, S. Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier stage / S. Feliu, R. Baraja, J.M. Bastidas, M. Morcollo // J of coating technology. 1989. – Vol. 61. – № 775. – P. 71–76.

2. A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints / C.M Abreu [and etc.] // Corrosion. 1999. – Vol. 55. – № 12. – P. 1173–1181.

3. Iijima, M. High corrosion resistance mechanism of chrome-free zinc-rich paint / M. Iijima // National Association for Surface Finishing Annual International Technical Conference. – 2008. – SUR/FIN 2008. – P. 322–332.

4. Shreepathi, S. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism / S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik // *Electrochimica Acta*. – Vol. 55. – P. 5129–5134.

5. Клименко, В.Л. О качестве цинковых порошков / В.Л. Клименко // *Цветные металлы*. – 1984. – № 9. – С. 34–37.

6. Латышев, Ю.В. Антикоррозионные пигменты / Ю.В. Латышев, Л.М. Ленеv, Н.Ф. Семенов // *ЛКМ и их применение*. – 1997. – № 2. – С. 14–18.

7. Kruba, L. Цинкнаполненный грунт на основе этилсиликата с пониженным содержанием цинка / L. Kruba, P. Stucker, T. Stucker // *Лакокрасоч. пром-сть*. – 2007. – № 1. – С. 7–12.

References

1. Feliu, S. Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier stage / S. Feliu, R. Baraja, J.M. Bastidas, M. Morcollo // *J of coating technology*. 1989. – Vol. 61, № 775. – P. 71–76.

2. A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints / C.M Abreu [and etc.] // *Corrosion*. 1999. – 1999. – Vol. 55, № 12. – P. 1173–1181.

3. Iijima, M. High corrosion resistance mechanism of chrome-free zinc-rich paint / M. Iijima // National Association for Surface Finishing Annual International Technical Conference. – 2008. – SUR/FIN 2008. – P. 322–332.

4. Shreepathi, S. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism / S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik // *Electrochimica Acta*. – Vol. 55. – P. 5129–5134.

5. Klimentko, V.L. *O kachestve cinkovyh poroshkov* [About the quality of zinc powders] / V.L. Klimentko // *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*. – 1984. – No. 9. – P. 34–37.

6. Latyshev, Yu.V. *Antikorrozionnye pigment* [Anti-corrosion pigments] / Yu.V. Latyshev, L.M. Lenev, N.F. Semenov // *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye* = *Paints and varnishes and their application*. – 1997. – No. 2. – P. 14–18.

7. Kruba, L. *Cinkopolnennyj grunt na osnove etilsilikata s ponizhennym sodержaniem cinka* [Zinc-rich primer based on ethyl silicate with a reduced zinc content] / L. Kruba, P. Stucker, T. Stucker // *Лакокрасочная промышленность* = *Paint and varnish industry*. – 2007. – No. 1. – P. 7–12.

Поступила 18.08.2020
Received 18.08.2020