

Л.Н. Новикова, В.А. Ашуйко, В.Г. Матыс
БГТУ, Минск, Беларусь

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КРАСОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ СТАЛИ

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

Композиции цинкнаполненных покрытий готовились на основе отхода горячего цинкования, цинковой пыли сферической формы, которую подвергали рассеву, и нескольких связующих (калиевое жидкое стекло, литиевое жидкое стекло, этилсиликат, полиакрилат, эпоксидная смола, пентафталевый лак). Для приготовления красок могут быть использованы частицы цинковой пыли 0 – 15 мкм. Частицы цинковой пыли в цинксодержащих красках выполняют роль протектора катодной защиты стали. При использовании в красках более крупных частиц пыли защитные свойства красок ухудшаются. Электрохимические функции защиты цинксодержащего слоя являются приоритетными, поэтому защитный тип покрытия считается катодным.

Для определения коррозионной стойкости покрытий использовали электрохимические методы. Коррозионные и других испытаний проводили на электродах (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 цинксодержащие краски.

Качество готового цинксодержащего покрытия зависит от степени сцепления лакокрасочного (полимерного) слоя с сталью.

Для выявления защитного эффекта связующего на поверхности образца использовали капельный метод. Испытания защитных свойств методом капли проводились с применением раствора

уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302-88). Для этого капля 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. Для нанесения капли раствора ацетата свинца на поверхность использовали стеклянную капиллярную трубку. Все измерения проводили при одинаковой температуре. Перед проведением испытаний поверхность образцов очищали от пыли и других возможных загрязнений окунанием в 96% раствор этилового спирта, затем их сушили в эксикаторе над хлоридом кальция.

Время появления сплошного темного пятна характеризует пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость связующего и больше его защитный эффект. Изучаемые образцы, покрытые цинкнаполненными составами на основе силикатов калия, лития по времени появления сплошного темного пятна на дне капли сильно отличались от других образцов. Кроме того, нанесенные капли раствора ацетата свинца растекались по поверхности силикатных покрытий, что указывает на высокую гидрофильность поверхности за счет функциональных гидроксигрупп -ОН.

В остальных случаях цинксодержащие краски показали гидрофобность поверхности. Заметную гидрофобность проявляли поверхности покрытые пентафталевым лаком и эпоксидной смолой.

В работе проведены морфологические определения и измерены углы смачиваемости поверхности образцов каплями дистиллированной воды. Определения проводили на приборе Гониометр ЛК – 1.

Углы смачиваемости определены для образцов: связующее калиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания $114,87^\circ$; связующее литиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания $110,7^\circ$; связующее литиевое жидкое стекло, цинковая пыль – отход 0 – 5 мкм, угол смачивания $106,17^\circ$; связующее полиакрилат, цинковая пыль – отход 3 – 15 мкм, угол смачивания $0,87^\circ$; сталь, покрытая пентафталевым лаком, угол смачивания $78,97^\circ$; сталь, покрытая эпоксидной смолой, угол смачивания $72,57^\circ$.

Для оценки защитных свойств цинксодержащих покрытий использовали метод снятия поляризационных кривых, используемый в работах [1,2].

Электродный потенциал коррозии в системе: рабочий электрод (стальная пластинка, покрытая цинксодержащей краской), – хлорсеребряный электрод измеряли при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Значения величины электродного потенциала пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Скорости коррозии образцов, покрытых цинксодержащими красками в 3,5% растворе NaCl, определяли проводя электрохимические измерения. По результатам измерений строили поляризационные кривые в координатах $-E - f(i_{\text{гi}})$. По поляризационным кривым определяли плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$), путем экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, до их пересечения. Точка пересечения анодной и катодной тафелевских прямых дает значение плотности тока коррозии. Обработка полученных экспериментальных результатов проводилась с использованием пакета Microsoft Excel XP.

Тафелевские прямые строились по 20 точкам кривых, без учета первых 5 точек по обеим кривым. Экстраполяция точка пересечения прямых на оси координат $-E - f(i_{\text{гi}})$ давала значения потенциала коррозии (E, B) и десятичного логарифма плотности тока коррозии $i_{\text{гi}}$ (A/cm^2).

Снятие импеданс спектров проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Спектры снимали при значении стационарного потенциала через 1 час после погружения образцов в исследуемые раствор, диапазон частот измерения составлял $10^6 - 10^{-2}$ Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 10.

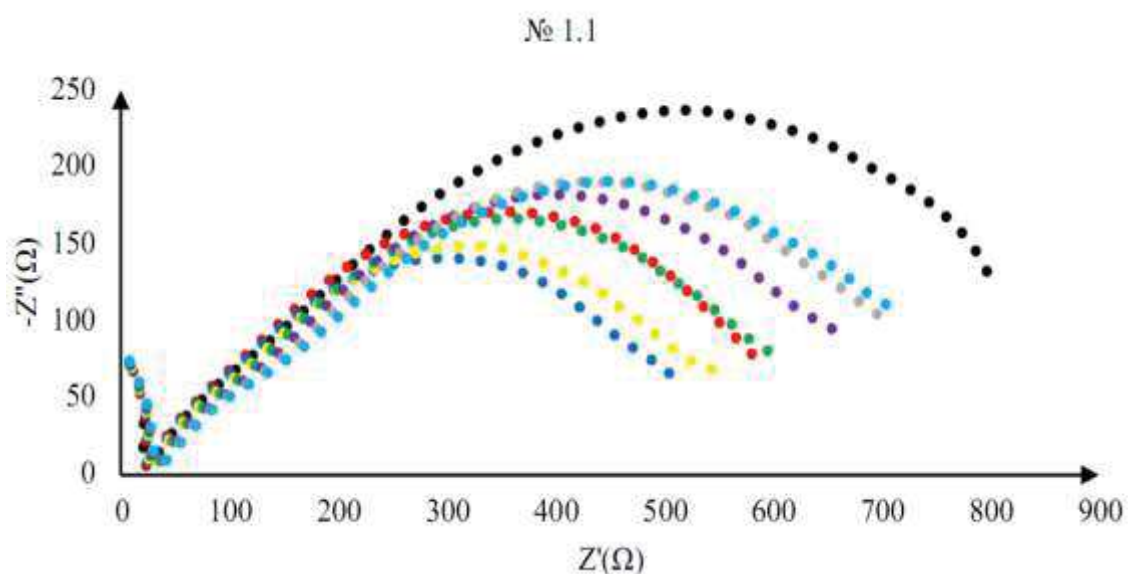
Импедансный, или, как его часто называют, емкостно-омический, метод [3, 4] заключается в измерении емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите, изменяющихся под воздействием коррозионной среды.

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.

По мере увеличения несплошности покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности

металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая емкость сильно зависит от частоты и возрастает по величине под воздействием электролита NaCl. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изоляционными свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами. Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или малая зависимость сопротивления от частоты. Для примера на рисунке приведены импеданс спектры одного образца, полученные через каждый час выдержки в течении восьми часов. Спектры показывают возрастание изоляционных свойств покрытия за счет образования продуктов коррозии цинка.

Установлен механизм антикоррозионной защиты стали цинксодержащими красками на основе отходов горячего цинкования. Механизм защиты цинксодержащих покрытий стали на первом этапе связан с проявлением катодной защиты, на втором этапе образование продуктов коррозии цинка приводит к уплотнению покрытия, затягиванию трещин, раковин и появлению дополнительного барьерного эффекта. В случае глубоких повреждений поверхности осуществляется катодная защита стали от коррозии.



Полученные результаты позволили определить токи коррозии и рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии в 3% растворе хлорида натрия. Цинксодержащие покрытия, полученные с

использованием этилсиликатного и акрилового полимера (весовой показатель коррозии $K_m = 0,0758 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и глубинный $\Pi = 0,093 \text{ мм}/\text{год}$), превосходят по этим показателям защитные свойства цинка на поверхности горячеоцинкованной стали.

Изучены антикоррозионные свойства цинксодержащих красок (отход горячего цинкования фракция 0 - 15 мкм) на основе эпоксидного и пентафталевого связующего, которые по защитным свойствам превосходят защитные свойства красок на акриловом связующем. Такие составы могут быть рекомендованы производителям грунтовок, красок.

При химическом цинковании некоторые участки сложных стальных деталей остаются без цинкового покрытия. Для достижения требуемого защитного эффекта такие участки деталей удобнее обрабатывать цинксодержащими красками методом гидравлического распыления.

Толщина слоя цинксодержащего покрытия стали не должна превышать

160 -200 мкм, так как при большой толщине покрытия возникающие внутренние напряжения приводят к растрескиванию и резкому ухудшению защитных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.
2. Liu В. и др. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd, 2012. Т. 76. С. 262–269.
3. K. Schaefer, A Miszczyk. Improvement of electrochemical action of zinc- rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 66 (2013) 380 – 391.
4. 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.