



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>
УДК 620. 178. 311

Поступила 20.10.2020
Received 20.10.2020

АНАЛИЗ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ ДИСПЕРСНОГО ОТХОДА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Н. И. УРБАНОВИЧ, К. Э. БАРАНОВСКИЙ, Е. В. РОЗЕНБЕРГ, Т. И. БЕНДИК, А. А. КАРПЕНКИН, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: komarov_metolit@tut.by, baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by, В. А. АШУЙКО, В. Г. МАТЫС, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова 13А, В. Ф. ВОЛОСЮК, ООО «Гальварекс», г. Кобрин

Проведен сравнительный анализ коррозионных свойств цинксодержащих покрытий, полученных на основе металлического порошкового цинка и дисперсного отхода горячего цинкования. Результаты исследования коррозионной стойкости цинксодержащих покрытий электрохимическим методом и в камере солевого тумана показали, что покрытия, полученные на базе дисперсного отхода горячего цинкования, не уступают по защитным свойствам покрытиям на базе порошкового стандартного цинка.

Ключевые слова. Цинксодержащие покрытия, дисперсный отход горячего цинкования, коррозионные свойства.

Для цитирования. Урбанович, Н. И. Анализ коррозионных свойств цинксодержащих покрытий на базе дисперсного отхода горячего цинкования / Н. И. Урбанович, К. Э. Барановский, Е. В. Розенберг, Т. И. Бендик, А. А. Карпенкин, В. А. Ашуйко, В. Г. Матыс, В. Ф. Волосяк // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 106–112. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>.

ANALYSIS OF CORROSIVE PROPERTIES OF ZINC-CONTAINING COATINGS BASED ON DISPERSED WASTE HOT ZINC PLATING

N. I. URBANOVICH, K. E. BARANOVSKY, E. V. ROZENBERG, T. I. BENDIK, A. A. KARPENKIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: baranosky_metolit@tut.by, erozenberg@bntu.by, V. A. ASHUIKO, V. G. MATYS, Belarusian State Technological University. Minsk, Belarus, 13A, Sverdlova str. V. F. VOLOSUYUK, LLC «Galvarex», Kobrin

A comparative analysis of the corrosion properties of zinc-containing coatings obtained on the basis of metallic powder zinc and dispersed hot-dip galvanized waste has been carried out. The results of a study of the corrosion resistance of zinc-containing coatings by the electrochemical method and in a salt spray chamber have shown that coatings obtained on the basis of dispersed hot-dip galvanized waste are not inferior in protective properties to coatings based on powder standard zinc.

Keywords. Zinc-containing coatings, dispersed hot-dip galvanizing waste, corrosive properties

For citation. Urbanovich N.I., Baranovsky K.E., Rozenberg E.V., Bendik T.I., Karpenkin A.A., Ashuiko V.A., Matys V.G., Volosyuk V.F. Analysis of corrosive properties of zinc-containing coatings based on dispersed waste hot zinc plating. *Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 4, pp. 106–112. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-106-112>.

Коррозия металлов наносит огромный ущерб народному хозяйству, поэтому борьба с коррозией является одной из важнейших задач. Среди методов борьбы с коррозией особое место занимает защита металлов от коррозии с помощью цинксодержащих красок. Широкому использованию цинксодержащих лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Согласно последним исследованиям, уже в ближайшие десятилетия возрастающий дефицит сырьевой базы многих основных 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 это 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, 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.

Цинковая пыль представляет собой дисперсный отход с частицами круглой формы размером от 3 до 200 мкм, внешний вид, морфология и размер которых показаны на рис. 1.

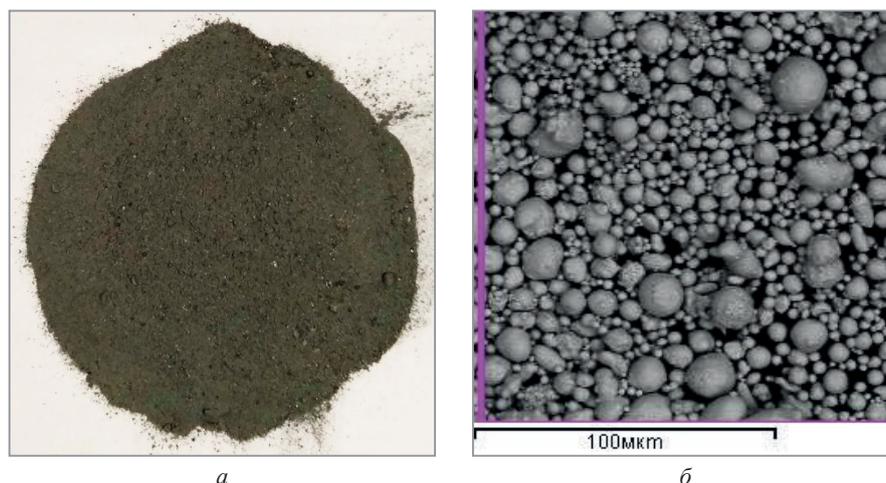


Рис. 1. Отход горячего цинкования – цинковая пыль:
а – внешний вид цинковой пыли; б – морфология и размер частиц отхода

Химический анализ отхода, который определяли с помощью 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.

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 помощью воздушно-центробежного классификатора фирмы «Ламел 777». Исследования фракционного состава цинковой пыли позволили установить, что она имеет следующий состав: 0–5 мкм – 8%; 5–15 мкм – 19%; 15–63 мкм – 7%; 63–100 мкм – 9%; 100 мкм – остальное. При этом содержание в цинковой пыли частиц размером ≤ 15 мкм составляет порядка 27% и их можно рекомендовать для изготовления цинксодержащих 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 базе дисперсного отхода горячего цинкования использовали пленкообразователи (связующие), предоставленные производителем цинксодержащих красок в Республике Беларусь ООО «Гальварекс». Составы экспериментальных красок получали с применением литиевого жидкого стекла и акрилового связующего.

Цинксодержащие краски имеют высокие защитные свойства. Это обеспечивается содержанием в них цинка (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 анализа 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 снижаются укрывистость цинксодержащих покрытий, седиментационная устойчивость красок, затрудняется их нанесение на поверхность и получение покрытий заданной толщины. При использовании в составе красок цинкового порошка с частицами размером менее 2 мкм отмечается резкое ухудшение защитных свойств цинксодержащих покрытий из-за 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, 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 [7]. Кроме того, цинковые хлопья увеличивают также барьерный эффект, создаваемый покрытием.

В связи с приведенным выше 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 подбирали с учетом данных литературного обзора. При изготовлении цинксодержащих композиций соблюдали требование, чтобы массовое соотношение металлического пигмента или добавки к пленкообразователю в покрытии составляло 90:10. На основе дисперсного отхода горячего цинкования были изготовлены составы красок с применением акрилового связующего. В одном составе использовали отход с размером частиц 0–15 мкм, в другом – часть цинковой пыли сферической формы размером 0–15 мкм была 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 табл. 1 приведены составы цинксодержащих красок.

Т а б л и ц а 1. Составы цинксодержащих композиций

Номер композиции (номер образца)	Пигмент, форма и размер фракции, мкм	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мм
1	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 3–5,15	Акрил	0,065-0,070
2	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы, 0–5	Акрил	0,035-0,040
3	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы, 0–15	Акрил	0,030-0,045
4	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы, 0–15; цинковые хлопья (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eckart», 10 мас.%	Акрил	0,040-0,055
5	Порошок цинка марки Inst 800, круглая, 4-6,15	Жидкое стекло литиевое	0,110-0,125
6	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы, 0–15	Жидкое стекло литиевое	0,050-0,065

Основной функцией цинксодержащего 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 вырезали 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 70x50x1,5 мм предназначены для определения весовых показателей коррозии электрохимическим методом и в камере солевого тумана, а размером 20x20x1,5мм – для снятия анодных и катодных кривых при определении плотностей токов коррозии и импедансных спектров. Размешивание краски осуществляли лабораторной

мешалкой в течение 30 с, для чего в наполненную емкость пленкообразователем постепенно добавляли цинковый порошок. Покрытие на металлические подложки наносили кисточкой. На рис. 2 показаны образцы с нанесенными покрытиями для проведения испытаний.

Оценку толщины покрытия на полученных образцах проводили с помощью прибора «Константа 5К». В табл. 2 приведены результаты электрохимических исследований покрытий, полученных на основе цинкового порошка.

Результаты анализа защитных свойств электрохимическим методом показали, что коррозионная стойкость цинкодержащих 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 с 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 с 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%-ного раствора NaCl со скоростью 10 мл/мин. После каждого дня испытаний образцы промывали водой и сушили. Следует отметить, что только после первого и последнего дня испытаний образцы дополнительно протравливали в растворе удаления продуктов

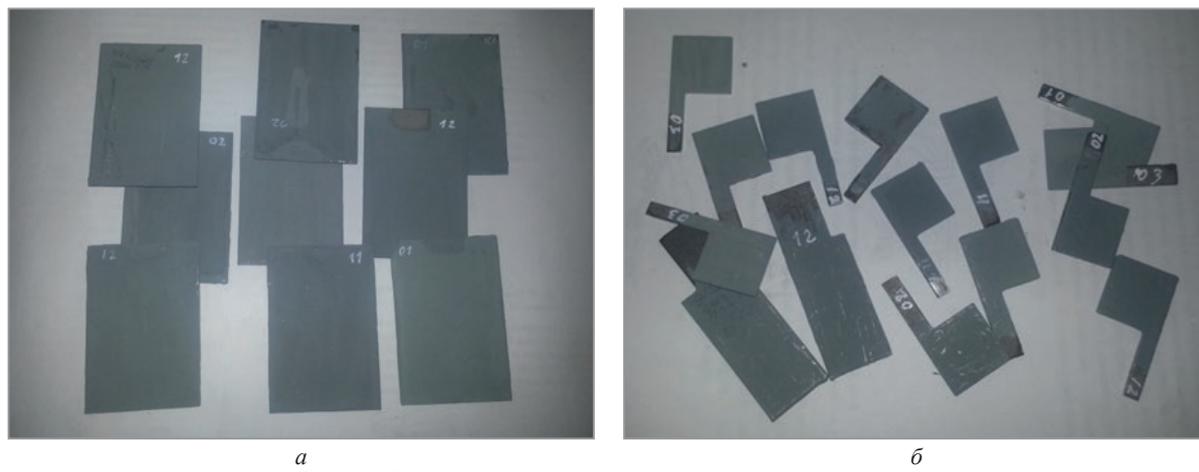


Рис. 2. Образцы для проведения коррозионных испытаний:
а – пластины размером 70x50x1,5 мм; б – образцы размером 20x20x1,5 мм

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

Номер 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	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы (0–5 мкм), пленкообразователь – акрил	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,0577	0,0709
3	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь – акрил	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,0671	0,0818
4	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм) + 10% чешуек от массы цинкового наполнителя (размером 5–20 мкм) швейцарской фирмы «Eckart», 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	Дисперсный отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь – литиевое жидкое стекло	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,1914	0,2351

коррозии и сушили в эксикаторе. Удаление продуктов коррозии цинка осуществляли 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 промывали в проточной воде ~2 мин и ополаскивали 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 часов) на воздухе.

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

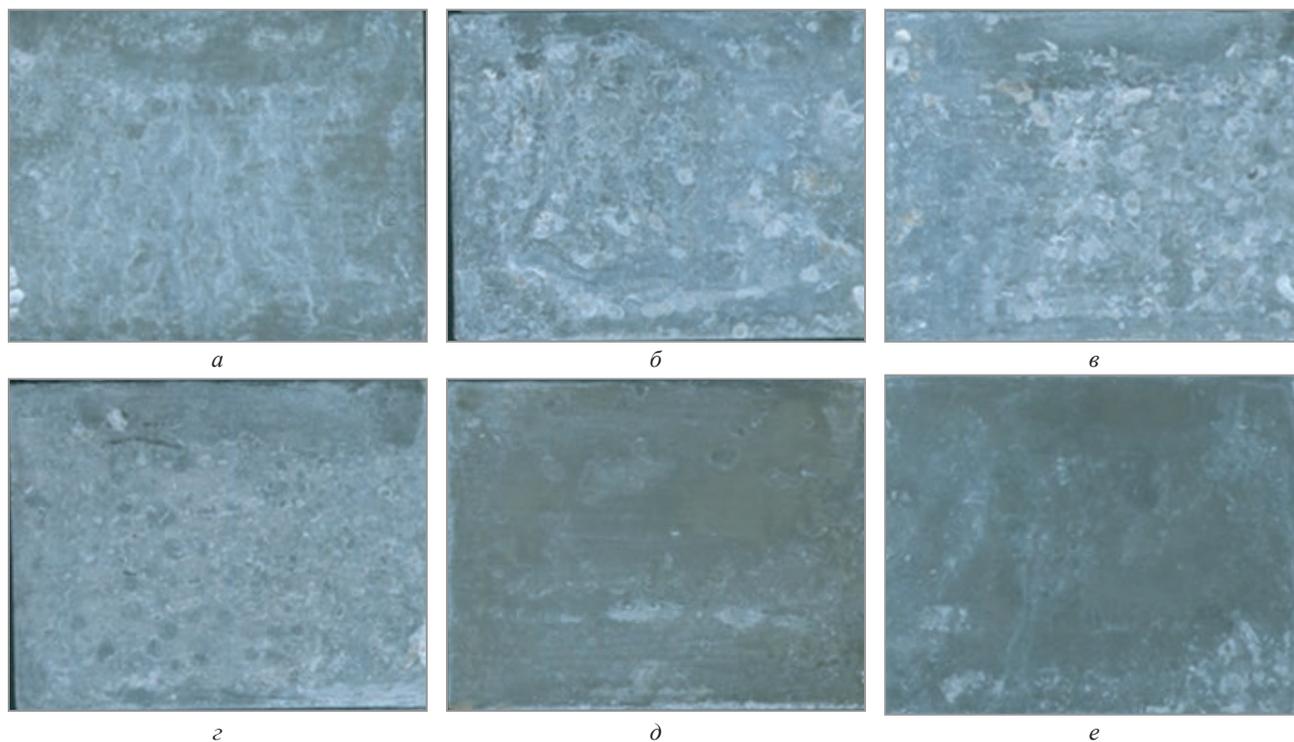


Рис. 3. Внешний вид образцов цинксодержащих покрытий после пребывания в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего удаления продуктов коррозии:

- a* – покрытие на базе порошкового цинка марки Inst 800 и акрилового связующего (образец № 1);
- б* – покрытие на базе дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–5 мкм и акрилового связующего (образец № 2);
- в* – покрытие на базе дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм и акрилового связующего (образец № 3);
- г* – покрытие на базе дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм с добавкой цинковых хлопьев швейцарской фирмы «Eckart» и акрилового связующего (образец № 4);
- д* – покрытие на базе порошкового цинка марки Inst 800 и литиевого жидкого стекла (образец № 5);
- е* – покрытие на базе дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–15 мкм и литиевого жидкого стекла (образец № 6)

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

Из рисунка видно, 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 гидроксокарбонат цинка. 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 литиевого жидкого стекла. Отметим, что на поверхности данных покрытий почти отсутствует «белая» коррозия, ржавчина, причем она не наблюдалась и до травления, и после травления образцов (см. рис. 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.

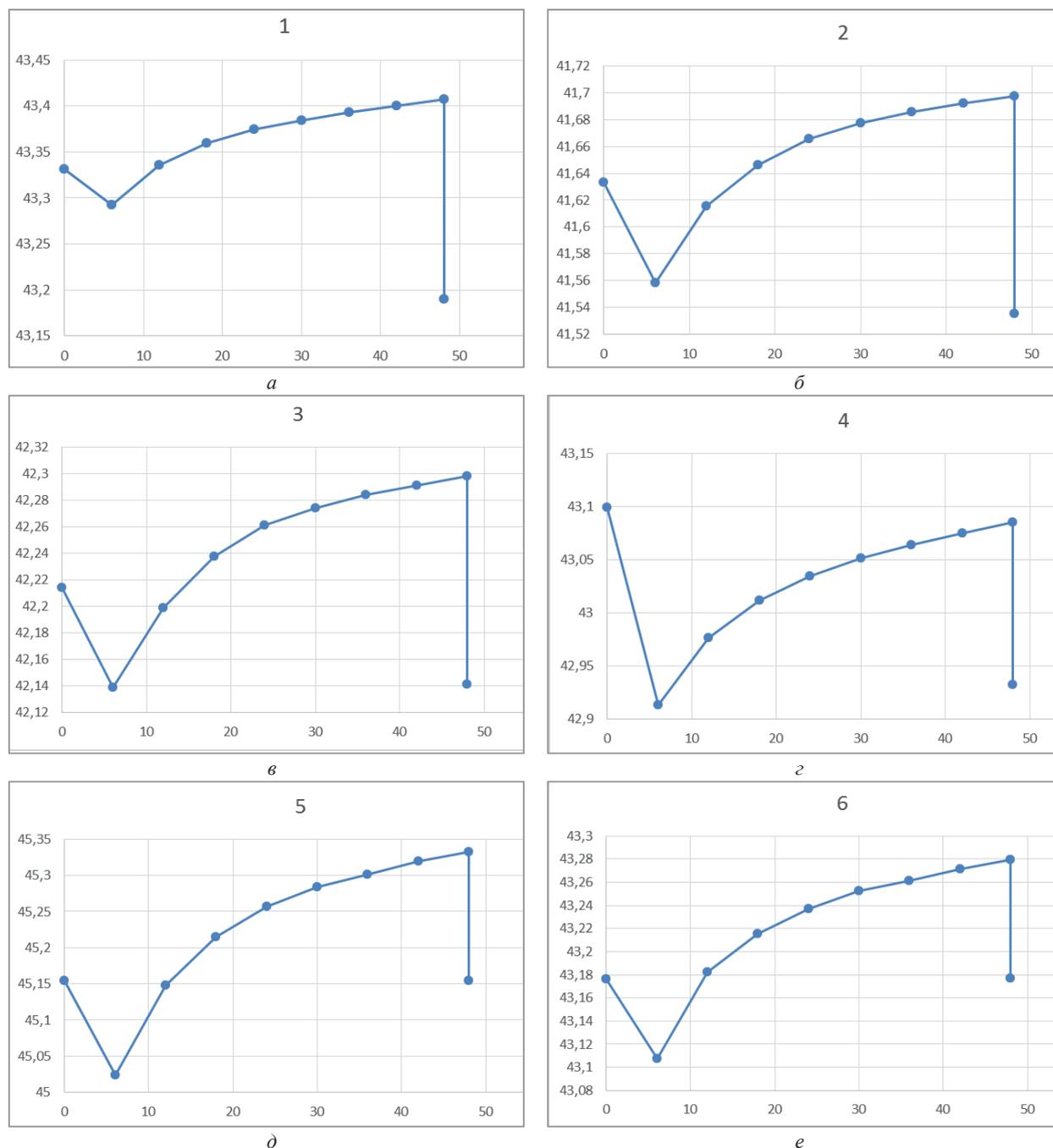


Рис. 4. Изменение массы образцов во времени после каждого цикла испытаний в камере солевого тумана:
 а – образец покрытия № 1; б – образец покрытия № 2; в – образец покрытия № 3;
 г – образец покрытия № 4; д – образец покрытия № 5; е – образец покрытия № 6

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

Из рисунка видно, что зависимости носят примерно одинаковый характер. Пики, наблюдаемые на кривых после шести часов 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 увеличивается 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

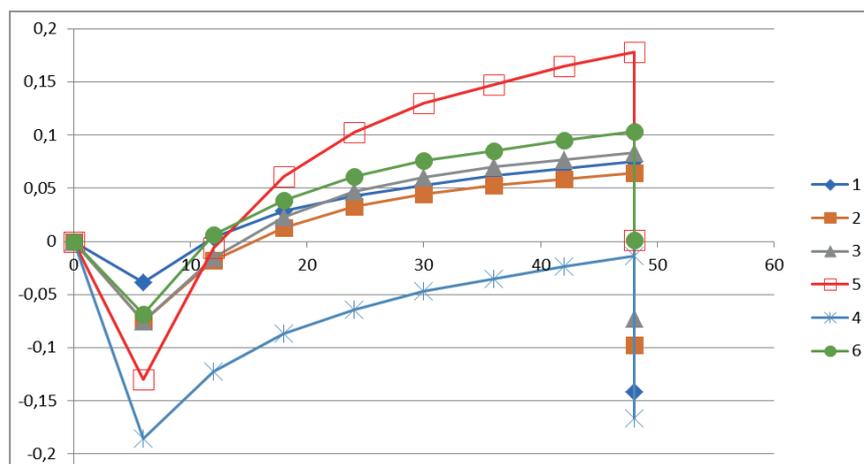


Рис. 5. Изменение массы образцов покрытий в процессе испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч относительно их массы перед испытаниями и последующего их травления после испытаний

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 соответственно 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, которые плохо смываются травильным раствором.

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

ЛИТЕРАТУРА

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. No 775. P. 71–76.
2. A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints / Abreu C.M [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. Ленев, 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 // *Лакокрасочная промышленность*. 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, no. 775, pp. 71–76.
2. Abreu C.M [and etc.] A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints. *Corrosion*. 1999, vol. 55, no. 12, pp. 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, pp. 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, pp. 5129–5134.
5. Klimentko V.L. O kachestve cinkovyh poroshkov [About the quality of zinc powders]. *Cvetnye metally= Non-ferrous metals*, 1984, no. 9, pp. 34–37.
6. Latyshev Ju. V. et al. Antikorrozionnye pigmenty [Anti-corrosion pigments]. *LKM i ih primenenie=LKM and their application*. 1997, no. 2, pp. 14–18.
7. Kruba L. et al. Cinknapolnennyj grunt na osnove jetilsilikata s ponizhennym sodержaniem cinka [Zinc-filled primer based on ethyl silicate with a reduced zinc content] *Lakokrasoch. Prom-st'=Paint and varnish industry*, 2007, no. 1, pp. 7–12.