

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКНАПОЛНЕННЫХ 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.

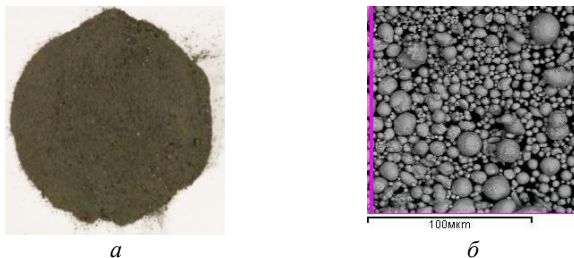
В связи с вышесказанным целью данной работы является изучение возможности применения цинксодержащей краски для защитных покрытий на основе дисперсного отхода горячего цинкования и исследование ее коррозионных свойств.

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  $\leq 15$  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

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  $70 \times 50 \times 1,5$  предназначены для определения весовых показателей коррозии электрохимическим методом и в камере солевого тумана, а размером  $20 \times 20 \times 1,5$  – 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.



а



б

а – пластины размером  $70 \times 50 \times 1,5$ ; б – образцы размером  $20 \times 20 \times 1,5$

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 <sup>2</sup>	Массовый показатель коррозии, г/м <sup>2</sup> 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 «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	Отход горячего цинкования сферической формы (0–15 мкм), пленкообразователь литиевое жидкое стекло	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,1914	0,2351

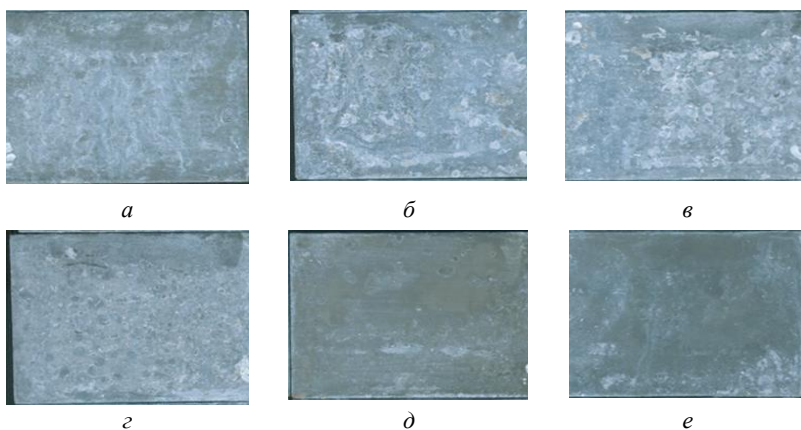
Результаты анализа защитных свойств электрохимическим методом показали, что коррозионная стойкость цинксодержащих покрытий из стандартного цинкового порошка и дисперсного отхода производства, имеющего размер частиц 0–5 мкм, практически одинаковы. Защитные свойства покрытия на основе отхода горячего цинкования 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,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 г/дм<sup>3</sup> 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.

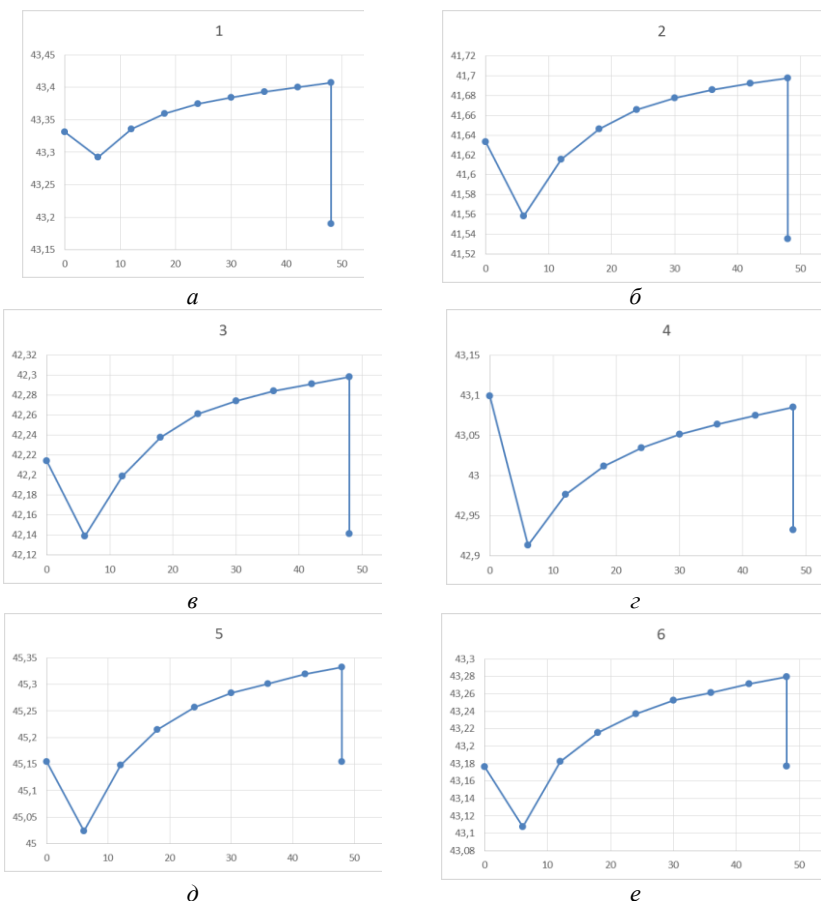




*a* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из порошка цинка марки Inst 800 (образец № 1); *б* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего цинкования размером частиц 0–5 мкм (образец № 2); *в* – покрытие на акриловом связующем, состоящее из дисперсного отхода горячего 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 «Eckart» (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 цинксодержащих 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 гидроксокарбонат 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.

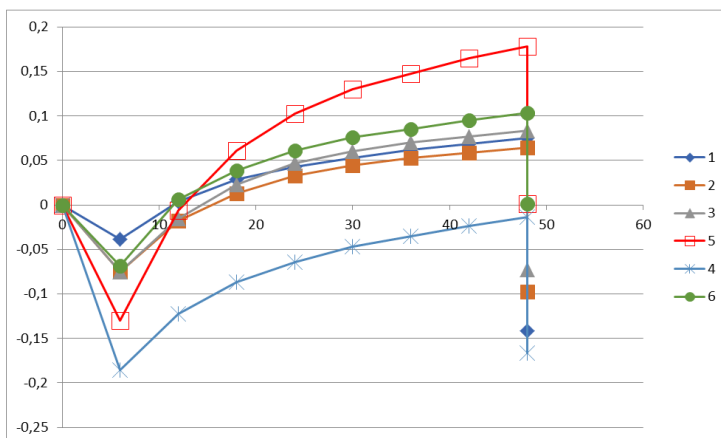


Рисунок 5 – Изменение массы образцов покрытий относительно их массы перед испытаниями во время испытаний в камере солевого тумана в течение 48 ч и последующего их травления после испытаний

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 порошок 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. 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 // *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. Klimenko, V.L.** *O kachestve cinkovyh poroshkov* [About the quality of zinc powders] / V.L. Klimenko // *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 primenenie = Paints and varnishes and their application.* – 1997. – No. 2. – P. 14–18.

**7. Kruba, L.** *Cinknapolnennyy 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*