

Александр Александрович САФОНОВ

Всесоюзный научно-исследовательский
институт коррозии, Москва, СССР

ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛИЗАЦИОННОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ
ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ

Резюме. Защита от коррозии путём покрытия конструкций красками или пластическими массами не долговременна. В связи с этим, конструкции, защищённые таким образом требуют новой покраски. Не обеспечивают долговременной защиты и металлические покрытия, например, цинкование, стойкость которого в промышленной атмосфере составляет 5-8 лет. Для повышения стойкости защитных покрытий в настоящее время применяются так называемые комбинированные покрытия металлизационно-лакокрасочные. В качестве металлизационного слоя применяется покрытие цинком, алюминием или одновременно двумя этими металлами, в пропорции 65% цинка - 35% алюминия или 50% цинка - 50% алюминия. Этот слой является основанием для слоя лака или полимера. В работе указаны способы создания долговечного защитного покрытия. Даны примеры применения.

Анализ современных тенденций в области защиты стали от коррозии показывает, что всё большее распространение получают средства долговременной защиты металлоконструкций и оборудования (на десятилетия, а иногда и на весь срок эксплуатации). Эта тенденция подчеркивалась в материалах Международного семинара по защите чёрных металлов, проведенного в 1984 году Европейской экономической комиссией при ООН.

Известно, что лакокрасочные и полимерные покрытия, широко применяемые для целей защиты, не могут обеспечить длительной защиты и требуют периодических ремонтов, проведение которых часто затруднено по техническим и экономическим причинам. Не обеспечивают длительной защиты и металлические покрытия, в частности, наиболее широко применяемое горячее цинкование. Стойкость цинкового покрытия в промышленной атмосфере составляет 5-8 лет. В этой связи особого внимания заслуживают покрытия, способные обеспечить защиту от коррозии металлоконструкций на длительные сроки. К таким покрытиям относятся металлизационно-лакокрасочные (так называемые комбинированные) покрытия, сочетающие в себе свойства и ЛКП и металлических покрытий. Металлизационный слой наносится методами газотермического напыления, затем наносится наружный лакокрасочный или полимерный слой, устраняющий пористость металлизационного слоя. Повышенный интерес к такого рода покрытиям наметился в последние годы. Это обусловлено тем, что комбинированные покрытия

обладают рядом значительных преимуществ перед другими видами покрытий: сравнительной простотой технологического процесса получения; возможностью нанесения их на объекты сложной конфигурации и очень крупных габаритов не только в заводских условиях, но и непосредственно на монтажных и строительных площадках; возможностью получения покрытий сложного химического состава, необходимой толщины и многослойности. Но самое главное преимущество комбинированных покрытий – это длительный срок службы, исчисляемый в ряде случаев 30÷50 годами.

Технология получения комбинированных покрытий состоит из трех основных операций: подготовка поверхности защищаемой стали, нанесение металлизационного слоя и, наконец, пропитка пористого металлизационного слоя лакокрасочными, полимерными или неорганическими составами.

Абразивная очистка поверхности стали приводит к изменению структуры поверхностного слоя, повышает его энергетический потенциал и способствует образованию значительных сил сцепления между основным металлом и покрытием.

В процессе газотермического (электродугового) напыления частицы расплавленного металла приобретают значительную скорость и при соударении с поверхностью стали образуют на ней слой покрытия. Благодаря значительной кинетической энергии частиц, при встрече с подложкой они деформируются, окисная пленка на поверхности частиц разрушается и они соприкасаются между собой и с подложкой чистыми поверхностями, при этом во многих местах возникает молекулярное схватывание. Таким образом, адгезию металлизационного покрытия к подложке определяют силы молекулярного схватывания и механического сцепления, сплавообразования на границе раздела сталь – покрытие обычно не происходит.

Силовое поле во время нанесения покрытий, а отчасти и после него, сильно изменяется. Под воздействием силового поля в процессе образования покрытий возникают значительные по величине временные напряжения (до образования пористости). Временные и остаточные напряжения в металлизационном слое в зависимости от их величины и знака могут оказывать положительное или отрицательное воздействие на прочность сцепления и долговечность комбинированных покрытий. Адгезионная прочность металлизационного слоя зависит от материала покрытия и метода нанесения и может достигать на стали $100\div 250$ кг/см².

В качестве металлизационной основы комбинированных покрытий общего назначения наиболее широко применяется цинк и алюминий, т.е. металлы, анодные по отношению к стали и способные защищать ее электрохимически. Обычно используют цинк чистотой до 99,5%, алюминий применяется чистотой до 99%. Алюминий высокой чистоты не требуется, так как он заметно не увеличивает коррозионной стойкости покрытий.

В СССР для металлизации в соответствии с ГОСТ 13073-67 выпускается цинковая проволока марки Ц1 диаметром 1,5±2 мм и алюминиевая проволока марок АД-1, АМЦ, АМГ диаметром 1,5±3 мм. Используются также сплавы цинка с алюминием 65%.

65% Zn - 35% Al, 50% Zn - 50% Al.

Для защиты стали в технологических средах высокой степени агрессивности возможно использование комбинированных покрытий с металлизационным подслоем из нержавеющей стали, никелевых и медных сплавов.

Металлизационный слой, полученный методами газотермического напыления, обладает значительной пористостью, что является большим недостатком. В процессе эксплуатации электролитическая среда (пресная или морская вода, адсорбированная влага с растворимыми в ней примесями), проникая в поры металлизационного слоя, приводит к образованию гальванических пар, стимулирующих коррозионный процесс. Таким образом, наличие пор в металлизационном слое способствует более быстрому растворению анодного металлизационного покрытия и совершенно недопустимо для катодного металлизационного покрытия.

Самым надежным и распространенным способом ликвидации пор является пропитка металлизационного подслоя полимерными и лакокрасочными составами. При наличии развитой поверхности и шероховатости металлизационный слой является идеальной подложкой для нанесения лакокрасочных материалов. Но для достижения делаемых результатов, т.е. образования надежного защитного слоя и максимальной герметизации пор, материалы, используемые для пропитки, должны удовлетворять ряду требований [1]:

- максимальная устойчивость в рабочей среде;
- высокие смачивающие свойства относительно всех составляющих напыленного металла;
- хорошая адгезия к металлическим и неметаллическим составляющим напыленного слоя;
- низкая вязкость материала при высокой концентрации пленкообразующего;
- материал не должен содержать компоненты, выделяющие газы или пары в процессе пропитывания и при эксплуатации;
- пропитывающий материал при высыхании должен иметь минимальную усадку.

В настоящее время для пропитки металлизационных покрытий используют как отдельные материалы (лак, грунтовка, эмаль), так и системы лакокрасочных покрытий.

Механизм защитного действия комбинированных покрытий на основе цинка и алюминия связан с изолирующим и протекторным действием металлизационного подслоя и изолирующего действия наружного лакокрасочного покрытия. Причем степень изолирующей или электрохимической защиты зависит от характера коррозионной среды, толщины покрытия, его пористости и химического состава.

Цинк достаточно стоек в атмосферных условиях, обладает эффективным протекторным действием (стандартный электродный потенциал $-0,76$ В). Продукты коррозии цинка легко вступают во взаимодействие с силикатными и полимерными составами, образуя плотные малорастворимые пленки, обладающие высокими свойствами.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосфере. Хотя алюминий относится к группе химически активных металлов (стандартный электродный потенциал $-1,66$ В), благодаря наличию на его поверхности плотной оксидной пленки, он устойчив в агрессивных средах в интервале pH от 4,5 до 8,5.

Сплавы алюминий-цинк несколько уступают по коррозионной стойкости алюминию, но обладают лучшими протекторными свойствами.

Срок службы анодного покрытия (цинк, псевдосплав цинк-алюминий, алюминий в некоторых условиях) будет определяться скоростью его растворения при работе пары покрытие - защищаемая сталь. Таким образом, срок эксплуатации покрытий во многом определяется скоростью протекания электродных процессов в порах покрытия. Использование слоя полимерного покрытия, наносимого на металлизационный слой и пропитывающего его, устраняет пористость покрытия и значительно замедляет протекание электродных процессов между основой и металлизационным слоем.

Принципиальным отличием комбинированного покрытия на основе алюминия от наполненных алюминиевым порошком полимерных покрытий является наличие протекторных свойств алюминиевого подслоя, образующего электропроводящую систему, в то время как металлонаполненные покрытия протекторным действием не обладают из-за высокого удельного сопротивления покрытия, вызванного наличием окисной пленки на частичках алюминия.

Полимер в системе комбинированного покрытия играет двойную роль: с одной стороны, он заполняет поры металлизационного слоя, уплотняя его, а с другой - защищает металлизационный слой от воздействия агрессивной среды.

В зарубежной практике довольно широкое применение комбинированных покрытий началось в 50-х годах и в настоящее время имеются примеры 30-40-летнего использования таких покрытий.

Наиболее крупные объекты, защищенные указанным способом, приведены в табл. 1 [2].

В общем комбинированные покрытия используются в следующих основных областях:

на дорожных магистралях (мосты, осветительные столбы, ограждающие устройства, опоры для знаков), в морских портах (корабельные механизмы, плавучие доки и понтоны, пирсы, причалы, приливно-отливные заграждения, бакены), на железнодорожном транспорте (мосты и переходные устройства, бункерные платформы), в промышленном и гражданском строительстве (стальные опоры крыш, дымоходные трубы, каналы, трубопроводы и вентили, трубные доски теплообменников, емкости для воды), в нефтегазовой промышленности (емкостехранилища, морские добывающие платформы).

Из социалистических стран комбинированные покрытия наибольшее распространение получили в ЧССР и ГДР. В ЧССР находится в эксплуатации более 50 тыс. опор ЛЭП, защищенных комбинированными покрытиями и 10 тыс. шахтных вагонеток и др. оборудования. На Витковицком металлургическом комбинате эксплуатируются две поточные автоматизированные линии металлизации листа и профиля мощностью более 20 тыс. т.

Комбинированными покрытиями защищены телебашни и мачты радиостанций.

В нашей стране впервые комбинированное покрытие на основе было использовано в 1936 году для защиты железнодорожного моста под Москвой.

В 60-х годах такие покрытия стали применяться уже для ряда ответственных конструкций. Основа таких покрытий составляет слой цинка или Al 150-200 мкм причем надо отметить, что Al постепенно вытесняет Zn. В качестве пропиты-

Применение комбинированных металлизационно-полимерных покрытий для защиты объектов за рубежом

Объект	Страна, начало эксплуатации покрытий	Система покрытия	Толщина металлизационного слоя, мм
Подвесной мост в Северном Уэльсе длиной 174 м	Англия, 1938	Цинк + грунтовка + окраска	0,15
Мост длиной в 15 км через пролив Малый Бельт	Дания, 1952-1955	Цинк + цинкхроматная грунтовка + шпатлевка	0,15
Железнодорожный мост, полотно железной дороги	ГДР, 1958	Цинк + слой битумного покрытия	0,2
Суда для контроля морских навигационных знаков	ГДР, 1956	Алюминий + 2 слоя грунтовок + окраска	0,22
Плотина, шлюзы	Швейцария, 1956	Цинк + слой битумного покрытия + слой хлоркаучукового покрытия	0,075
Электростанция, напорный трубопровод, площадка 8000 м ²	Шотландия, 1954	Цинк + алюминий + слой цинкхроматной грунтовки + слой битумного покрытия	Цинковое покрытие 0,075, алюминиевое покрытие - 0,075
Виадук Канзас-Сити	США, 1960	A -150 2 сл. виниловой кр.	
Нефтехранилища в Сандерленде	Англия, 1964	A + цинк хроматная грунтовка + сл. краски	
Емкости для воды Техас	США, 1965	A + эпоксидно-каменноугольное покрытие	
Крыши вокзала в Лондоне 8500 м ²	Англия, 1965	A + хлоркаучуковая краска	

вающего защитного слоя применяются вещества следующих классов: фенольные (ФЛ), поливинилацетатные (ВЛ), эпоксидные (ЭП), поливинилхлоридные (ХВ), сополимеры винилхлорида (ХС), каучуки (КЧ).

Из опыта применения комбинированных покрытий для защиты самых различных сооружений из стали можно привести целый ряд примеров.

Так, комбинированные покрытия с алюминиевым подслоем успешно эксплуатируются в условиях газоходов на ряде тепловых электростанций, использующих высокосернистое жидкое топливо.

В 1966 году была произведена защита металлоконструкций антенны Останкинской телебашни в г. Москве металлизационным цинком толщиной 200 мкм, затем по цинку одним слоем грунтовки ФЛ-03К и двумя слоями поливинилхлоридной эмали. Нанесение покрытий производилось на монтажной площадке.

Обследование [3], проведенное после 4-х лет эксплуатации, показало, что комбинированное покрытие, несмотря на жесткие условия эксплуатации (постоянная повышенная влажность, дневной и сезонный перепад температур на высоте около 500 м) осталось без изменений. В то же время лакокрасочное покрытие, которым были защищены отдельные элементы, начало отслаиваться через 2 года и под ним образовались продукты коррозии. Повторный осмотр, проведенный еще через 7 лет эксплуатации, также показал хорошее состояние комбинированных покрытий телебашни.

Весьма эффективными оказались комбинированные покрытия для защиты стальных конструкций в жестких условиях Тбилисского метрополитена.

Металлизационные и металлизационно-лакокрасочные покрытия наносили в заводских условиях. Толщина металлизационного слоя цинка составляла 120-150 мкм, алюминия 200-250 мкм. Наблюдения осуществляли в течение 11 лет. В результате было установлено, что:

- металлизационные покрытия без лакокрасочных слоев обеспечивают противокоррозионную защиту в течение 6 лет;
- многослойные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных и перхлорвиниловых материалов - 7 лет;
- металлизационно-лакокрасочные покрытия, представляющие собой слой Al 200+ + ЭП 00-10 + 2 сл. ХС-068 показали очень высокую стойкость. Через 11 лет коррозионных испытаний, повреждений обнаружено не было.

Прогнозируемый срок службы комбинированных покрытий в условиях Тбилисского метрополитена не менее 20-25 лет. При этом предполагается более высокая устойчивость металлизационного подслоя из алюминия, т.к. скорость его саморастворения в минеральных водах ниже, чем цинка [4].

В специальном руководстве, изданном головным институтом Госстроя СССР ЦНИИПСК рекомендованы следующие комбинированные покрытия для долговременной защиты металлоконструкций, работающих в различных условиях (табл. 2 и табл. 3) [5].

Результаты многолетних испытаний в производственных условиях различных систем комбинированных покрытий, проведенные ВНИКТИ-стальконструкция и ВМНИИК, также показали их высокие защитные свойства (табл. 4).

Таблица 2

Комбинированные покрытия для защиты стали от атмосферной коррозии

Степень агрессивного воздействия атмосферы	Зона влажности	Рекомендуемое защитное покрытие			
		Толщина металлизационного слоя, мкм	Лакокрасочное покрытие		Срок службы
			Грунтовка	Эмаль	
Слабо агрессивная	сухая	Al п 200	-	Декоративная окраска	Не менее 20 лет
Слабая атмосфера	сухая	Al п 100	ФЛ-03К	ПФ-115	
Средняя степень агрессивности	сухая нормальн. влажная	Al п 150	ФЛ-03К	XB-1100	Не менее 15 лет
		" "	ФЛ-03К	XB-785	
		" "	XB-050	XB-125	
		" "	XC-068	KЧ-749	
Сильно агрессивная атмосфера	влажная	Al 200-250	XC-068	XB-1100	Не менее 5 лет
			(ЭП-0010)	(XB-785) (ЭП-773)	

Таблица 3

Комбинированные покрытия для защиты стали в воде

Среда	Рекомендуемое защитное покрытие		Срок службы
	Толщина металлизации слоя, мкм	Материал лакокрасочного слоя	
Пресная мягкая и жесткая вода	Al п 150	Грунтовка-шпателевка ЭП-0010 эмаль ВЛ-515 лак "Этиноль" (2 сл.)	Не менее 15 лет
Горячая пресная вода	Al, 200	ЭП-00-10 (2-3 сл.)	Не менее 10 лет
Морская вода	Al, 200	ЭП-00-10, лак "Этиноль" (3-4 сл.)	Не менее 10 лет

Таблица 4

Результаты длительных испытаний комбинированных покрытий
в атмосферных условиях

Атмосфера	Защитное	Срок службы и состояние покрытия
Промышленная агрессивная атмосфера	Al (150 мкм) + ВЛ-02 (1 сл.) + + ХВ-124 (2 сл.) Zn (120 мкм) + ВЛ-02 (1 сл.) + + ХВ-124 (2 сл.)	12 лет без видимых изменений
Цеха по производству каустической соды	Zn 120 мкм + + ПХВ-26 (2 сл.)	10 лет следов коррозии нет
Цеха водоподготовки	Al (150 мкм) + ВЛ-02 (1 сл.) + + ПХВ-26 (2 сл.)	10 лет следов коррозии нет
Цеха по производству искусственных волокон	Al (150 мкм) + ПХВ-26 (2 сл.) Al (150 мкм) + ВЛ-02 (1 сл.) + + ПХВ-26 (2 сл.)	10 лет следов коррозии нет

ХХ ПХВ - перхлорвиниловая эмаль.

Комбинированные покрытия могут применяться в качестве защитных в весьма жестких условиях. В агрессивных газовых средах, содержащих сернистый газ, аммиак, сероводород, окислы азота, фтористый водород, для долговременной защиты рекомендуется использовать покрытия с подслоем алюминия, с нанесением нескольких слоев эпоксидных материалов по грунтовке из сополимеров винилхлорида. Подобные открытия рекомендуются также для работы в условиях периодического воздействия паров серной и уксусной кислоты, нейтральных хлоридосодержащих растворов при температуре до 60°C.

В последнее время ВМНИИК приступил к разработке нового поколения комбинированных покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью. Металлизационную основу таких покрытий составляют Al, нержавеющие стали и хромоникелевые сплавы. При формировании пропитывающих слоев использовали принципиально новые подходы.

Поскольку полимер в системе комбинированных покрытий выполняет изолирующие функции, заполняя поры и перекрывая его поверхность, возник вопрос о целесообразности использования для этих целей многих стандартных пигментированных лакокрасочных материалов, так как введение пигментов существенно изменяет реологические свойства полимера, переводя его в разряд структурированных жидкостей и тем самым снижая его смачивающую способность. Лабораторные исследования и натурные испытания показали, что использование непигментированных лакокрасочных материалов в 1,5÷2 раза эффективнее пигментированных при одинаковом составе пленкообразующего [1].

Исходя из рассмотрения расчетной схемы равновесия пропитки, установлено, что глубина пропитки является функцией краевого угла смачивания, поверхностного натяжения и приведенного радиуса пор; это позволяет предположить целесообразность введения в пропитываемый материал поверхностно-активных веществ. Среди таких веществ особый интерес представляют соединения, проявляющие одновременно и ингибирующий эффект по отношению к металлу металлизационного слоя; в этом случае долговечность комбинированных покрытий еще более возрастает.

Использование коррозионностойкой основы покрытий и химстойких пропитываемых материалов позволило перейти от традиционной области применения комбинированных покрытий — долговременной защиты металлоконструкций в атмосферных условиях к использованию таких покрытий в газовых и жидких средах средней и высокой агрессивности.

Накопленный в стране опыт использования комбинированных (металлизационно-лакокрасочных) покрытий показали их высокую эффективность для долговременной защиты от коррозии металлоконструкций и оборудования в самых разнообразных средах: агрессивной атмосфере промышленных предприятий, морской атмосфере, в атмосферных условиях больших городов, агрессивных технологических средах и т.д. [2].

Сравнительная простота технологического процесса получения металлизационно-полимерных покрытий позволяет широко применять их для защиты стали как в заводских, так и в условиях монтажной площадки.

Экономическая целесообразность использования комбинированных покрытий, несмотря на их большую первоначальную стоимость по сравнению с лакокрасочными покрытиями, обусловлена в первую очередь резким снижением либо полным устранением затрат на ремонт покрытия [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов А.А., Фиговский О.Л. и др. "Применение комбинированных металлизационно-полимерных покрытий для долговременной защиты стали от коррозии". Препринт доклада на семинаре по экономическим и техническим аспектам защиты стали от коррозии. Женева 1984 г.
2. Сафонов А.А., Крамаренко Д.М., Еселева Л.И., Применение металлизационно-полимерных покрытий для защиты от коррозии металлоконструкций и оборудования в отечественной и зарубежной практике. Обзор ЦНИИЦБЕТМЕТ, М. 1985 г.
3. Вольберг Ю.Л., Бородина Т.К., "Изучение коррозионной стойкости металлической конструкции Останкинской телевизионной башни". Сборник трудов МИСИ им. Куйбышева В.В. № 36, М. 1971 г.
4. Агладзе Р.И., Окизашвили Г.Ш. и др., Сообщения Академии наук ГрССР, т. 103, № 3, Тбилиси, 1981 г.
5. Руководство по долговременной защите строительных стальных конструкций металлизационными и металлизационно-лакокрасочными покрытиями. ЦНИИПСК, М. 1976.
6. Гавриш Н.М., Кривошапкин В.Б., Сафонов А.А., Применение комбинированных металлизационно-полимерных покрытий. Цветная металлургия, № 1, М. 1986 г.

DOŚWIADCZENIE I PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA KOMBINOWANYCH
METALIZOWANYCH POLIMEROWYCH POKRYĆ DŁUGOTRWĄLEJ
OCHRONY KOROZYJNEJ KONSTRUKCJI I URZĄDZEŃ METALOWYCH

S t r e s z c z e n i e

Zabezpieczenia korozyjne uzyskiwane na drodze malowania konstrukcji farbami lub tworzywami sztucznymi nie posiadają wystarczającej długotrwałości. W związku z tym konstrukcje zabezpieczane tym sposobem wymagają okresowego ponownego malowania. Podobnie jest w przypadku pokryć metalicznych, np. cynkowych, które w przemysłowych atmosferach zabezpieczają konstrukcje przez okres 5-8 lat. Dla zwiększenia trwałości powłok ochronnych stosuje się obecnie powłoki metalowo-lakierowane (kombinowane). Jako powłokę metalową stosuje się uzyskaną na drodze metalizacji natryskowej powłokę cynku, aluminium lub obu metali równocześnie, stosując stopy 65% Zn - 35% Al oraz 50% Zn - 50% Al. Stanowi ona podłoże dla naniesienia powłoki lakieru lub polimerowej. W artykule podano mechanizm tworzenia ścisłej i trwałej warstwy ochronnej, zapewniającej długotrwałe zabezpieczenie korozyjne. Podano również przykłady zastosowania.

EXPERIENCE AND APPLICATION PROSPECTS OF
COMBINED METALLIZED POLYMER-COATINGS FOR LONG -
LASTING CORROSION PROTECTION OF METAL CONSTRUCTIONS
AND INSTALLATIONS

S u m m a r y

Corrosion protections obtained by way of painting the construction with paints or plastics have not sufficiently long duration. In this connexion constructions protected in this way require periodical re-painting. It is much the same in the case of metallic coatings, for example the zinc ones which protect the construction for 5-8 years in industrial atmospheres.

For increasing the protective coatings' service life the metallic and lacquered (combined) coatings are used at present. A coating of zinc, aluminium or both metals simulataneously obtained by metal spraying is used as the metal coating, 65% Zn - 35% Al and 50% Zn - 50% Al alloys are used. This coating makes the base for spraying lacquer or polymer coating. Mechanism of forming compact and durable protective layer securing long - lasting corrosion protection has been given in the paper. The examples of application have been given too.