

УДК 620.193.27+621.793.72

О.Ю. Елагина¹, e-mail: elaguina@mail.ru; А.В. Бурякин¹, e-mail: albur55@yandex.ru; В.В. Жук², e-mail: vv.zhu11@gmail.com

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Москва, Россия).

² ООО «КВАРЦ Групп» (Москва, Россия).

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В МОРСКОЙ СРЕДЕ

В статье приведены данные стандартов и других нормативных документов по применимости и коррозионной стойкости металлизационных и металлизационно-лакокрасочных покрытий для защиты металлоконструкций, эксплуатируемых в морской воде. Показано, что наибольшей эффективностью антикоррозионной защиты обладают комбинированные металлизационно-лакокрасочные покрытия.

Нанесение поверх металлического слоя химически стойких полимерных покрытий позволяет получать защитные системы, стойкие в средах с повышенным содержанием агрессивных веществ. Металлический слой играет роль протекторной защиты металла подложки, а полимерное покрытие способствует повышению плотности покрытия.

Металлический слой в комбинированном покрытии вследствие пористости и шероховатости обеспечивает максимальную адгезию лакокрасочных материалов (так называемая пропитка), значительно повышая тем самым их долговечность.

Согласно ГОСТ 9.304-87, РД ГМ-01-02 и другим нормативным документам долговечность антикоррозионной защиты в морской среде достигает 30 и более лет. Для этого рекомендуется применять покрытия цинка и алюминия, наносимые электродуговым или газопламенным способом в сочетании с лакокрасочными покрытиями.

Однако в указанных нормативных документах не уточняется состав материала покрытия, предпочтительный для работы в морской воде.

Для проверки адекватности предлагаемых толщин покрытий и выявления специфики формирования оксидного слоя в настоящей работе были исследованы покрытия, полученные путем электродугового напыления проволок из Zn и Al, а также из сплавов Zn-Al (15 %), Al-Mn (2 %) и Al-Mg (5 %).

Приведены результаты лабораторных коррозионных испытаний покрытий цинка, алюминия и некоторых его сплавов, а также сплава Zn-Al, полученных электродуговым напылением. В ходе исследований образцы, покрытые металлизационным защитным слоем, подвергали выдержке с полным погружением в 3%-й водный раствор NaCl в течение 720 часов. После выдержки определяли массовую скорость коррозии. С учетом плотности металла защитного слоя рассчитали линейную скорость коррозии, являющуюся критерием эффективности антикоррозионной защиты. Анализ полученных результатов показал, что наилучшую коррозионную стойкость показало покрытие из технически чистого алюминия, наихудшую – сплав Zn-Al. Следует отметить, что с учетом полученной линейной скорости коррозии применение только металлизированного защитного слоя не обеспечивает указанный в нормативных документах срок службы. Это определяет важную роль полимерной составляющей в обеспечении стойкости защитных покрытий в морской воде.

Ключевые слова: коррозия, газотермические покрытия, морская вода.

Коррозионные повреждения металлических изделий, работающих в морских условиях, являются одной из основных причин выхода оборудования из строя. Процессы коррозионного повреждения зачастую могут привести к аварийным ситуациям, влекущим большие материальные затраты.

Одним из способов защиты металлоконструкций от коррозии является нанесение покрытий, препятствующих непосредственному контакту среды с поверхностью металлоконструкций. Этим целям служит широкая гамма лакокрасочных покрытий. За последние 20 лет на российском рынке появилось множество современных отечественных и зарубежных защитных композиций, которые могут обеспечить надежную коррозионную защиту металлоконструкций и имеют низкую скорость коррозии, не превышающую 0,05 мм/год. Однако основной проблемой применения лакокрасочных покрытий остается их ограниченная долго-

вечность, связанная с отслаиванием и разрушением, особенно при наличии внешних механических воздействий.

Наряду с лакокрасочными композициями все больший интерес вызывают покрытия на основе протекторных металлов, наносимых на поверхности стальных конструкций методами газотермического напыления и металлизации. Формирование покрытия при этом осуществляется путем нанесения на подготовленную поверхность распыленного металла. Наиболее распространены покрытия цинка, алюминия и их сплавов, в меньшей степени нашли применение покрытия из коррозионностойких сталей. По сравнению с лакокрасочными и полимерными покрытиями металлизационные покрытия в химически активной среде имеют многократно более высокую (до 10 раз) коррозионную долговечность. Высокие анодные свойства металлизационных покрытий обеспечивают «самозалечивание» трещин

и небольших (до 2–3 мм) дефектов покрытий.

Еще большей эффективностью антикоррозионной защиты обладают комбинированные металлизационно-лакокрасочные покрытия. Металлический слой в комбинированном покрытии вследствие пористости и шероховатости обеспечивает максимальную адгезию лакокрасочных материалов (так называемая пропитка), значительно повышая тем самым их долговечность. Лакокрасочные материалы (ЛКМ) наносятся непосредственно на металлизационный слой без дополнительной подготовки поверхности. Нанесение поверх металлического слоя химически стойких полимерных покрытий позволяет получать защитные системы, стойкие в средах с повышенным содержанием агрессивных веществ.

В настоящее время актуальной задачей является создание долговременной антикоррозионной защиты металлоконструкций топливно-энергетического комплекса, экс-



Россия, 620017, г. Екатеринбург,
пр. Космонавтов, 18
тел./факс: +7(343)270-87-00
+7(343)270-87-10 (размещение заказа),
+7(343)380-02-32 (дирекция по продажам)
www.uralinteh.com

АО "УРАЛИНТЕХ"

АО "УРАЛИНТЕХ" выпускает наукоемкую продукцию из цветных и драгоценных металлов; имеет сертификат соответствия ISO 9001:2008. Научный потенциал подтвержден 13 патентами.

Для газовой отрасли разработаны и выпускаются малорастворимые заземлители АЗК-ОП и АЗК-МП, которые **включены в Реестр оборудования ЭХЗ ОАО «Газпром»**. Специфика предприятия позволяет производить легкие, малогабаритные, удобные при монтаже заземлители, работающие в любых грунтах, в т.ч. в условиях блуждающих токов в течение не менее:

50 лет – в грунте;

35 лет – в водной, в том числе морской, среде.

Преимущества АЗК-МП и АЗК-ОП

— малые габариты (1200x Ø0,06) мм и масса (не более 3,5 кг) позволяют вести монтаж подповерхностных и глубинных заземлений:

- ручную;
- с применением средств малой механизации;
- на малой площади (в стесненных условиях, например, на компрессорных станциях);

— высокая степень заводской готовности:

- существенно сокращает затраты при монтаже;
- повышает надежность герметизации контактных узлов и заземлителя в целом;

— заземлители с металлическим покрытием – АЗК-МП

- применимы в условиях повышенного уровня наведенных переменных токов.

Таблица 1. Долговечность антикоррозионной защиты металлизационных покрытий, эксплуатирующихся в морской воде

Рабочая среда	Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм, при сроке защиты, лет		
		10	30	50
Морская вода	Алюминий	160**	200**	250**
	Алюминий*	120**	160**	200**
	Сплав «цинк – алюминий» (цинк 85 % вес.)	120**	160**	200**

* При электродуговом напылении.

** При дополнительной защите двумя и более слоями лакокрасочного покрытия.

платирующихся в морской воде, в том числе и в условиях Крайнего Севера. Спецификой применения защитных покрытий в таких условиях является наличие наряду с коррозионным фактором активного механического воздействия при трении о движущиеся ледовые массы.

Анализ действующей нормативно-технической документации показывает, что применение протекторных покрытий для антикоррозионной защиты от воздействия морской воды рекомендуют многие нормативные документы. Согласно ГОСТ 9.304-87 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля» в зависимости от толщины покрытия цинка или алюминия и наличия лакокрасочного покрытия срок защиты составляет 10–50 лет (табл. 1). По ГОСТ 28302-89 «Покрытия газотермические защитные из цинка и алюминия металлических конструкций. Общие требования к типовому технологическому процессу» покрытия цинка и алюминия также рекомендованы для антикоррозионной защиты углеродистых и низколегированных сталей от воздействия морской воды (табл. 2). СНиП 2.03.11-85 «Строительные нормы и правила. Защита строительных конструкций от коррозии»

указывают, что при контакте с морской водой как среднеагрессивной средой с температурой 0–50 °С и скоростью движения до 1 м/с могут быть рекомендованы газотермические покрытия, полученные напылением цинка или алюминия толщиной 120–180 мкм с последующим окрашиванием ЛКМ II–IV групп. Для указанных случаев это эпоксидные, полистирольные, кремнийорганические, перхлорвиниловые ЛКМ. Для конструкций морских сооружений в зоне периодического смачивания и на 1,5–2,0 м ниже уровня моря, когда морская вода является сильноагрессивной средой, рекомендуется газотермическое напыление цинка или алюминия (t = 200–250 мкм) с последующим окрашиванием ЛКМ IV группы (ЛКМ – перхлорвиниловые и на сополимерах винилхлорида, а также эпоксидные). ОСТ 26-1102-74 «Нанесение антикоррозионных покрытий из цинка и алюминия газотермическим напылением. Типовой технологический процесс» для защиты от коррозии корпусов судов, портовых сооружений и т. п., эксплуатирующихся в морской воде, рекомендует применение алюминиевого покрытия толщиной 200–250 мкм. Срок службы должен составить не менее 15 лет. Руководство по долговременной защите строительных стальных

конструкций металлизационными и металлизационно-лакокрасочными покрытиями ЦНИИпроектстальконструкции для защиты от коррозии в морской воде рекомендует нанесение алюминиевого металлизационного покрытия толщиной 200 мкм с последующим нанесением двух слоев грунта-шпатлевки ЭП-00-10 или трех слоев лака этиноль. Ориентировочный срок службы – не менее 15 лет.

Инструкция по применению комбинированных металлизационно-лакокрасочных покрытий для защиты стали от коррозии в атмосфере и естественных водных средах, утвержденная НИИТЛП ВНИИАвтогенмаш (Москва, 1986), рекомендует применять цинковые покрытия для защиты от коррозии в морской воде при температуре не выше 50 °С. Цинковые покрытия в морской воде, эксплуатирующиеся в теплых морях, не подвергаются обрастанию. Рекомендуемая толщина цинкового покрытия составляет 20–250 мкм.

Системы металлизационно-лакокрасочных покрытий, рекомендуемые для морской воды, представлены в табл. 3.

В РД ГМ-01-02 «Руководящий документ по защите от коррозии механического оборудования и специальных стальных конструкций гидротехнических сооружений» (Москва, 2002) также рекомендуются комбинированные покрытия (табл. 4).

Представленный анализ нормативно-технической документации свидетельствует о том, что нанесение покрытий цинка или алюминия создает надежную и долговремен-

Таблица 2. Рекомендуемые толщины металлизационных покрытий при работе в морской воде

Рабочая среда	Рекомендуемая толщина металлизационного покрытия, мкм*			
	Алюминий	Алюминий с окрашиванием	Цинк	Цинк с окрашиванием
Морская вода	250–300	200–250	200–250	120–180

* Суммарная массовая концентрация сульфатов и хлоридов, содержащихся в морской воде, составляет 20–50 г/л. Назначение алюминиевого покрытия – для pH 4–8.

Таблица 3. Состав композиций для работы в морской воде

Условия эксплуатации	Металлизационное покрытие		Лакокрасочное покрытие			
	Металл	Толщина, мм	Пропитка		Покрывной слой	
			Материал	Число слоев	Материал	Число слоев
Морская вода	Цинк	0,15–0,25	Этиноль	3	–	–
		0,15–0,25	ЭКЖС-40	1	ЭКЖС-40	2
		0,15–0,25	ЭП-00-10	1	ЭП-00-10	2

Таблица 4. Долговечность цинковых, алюминиевых и комбинированных покрытий

Коррозионная среда	Долговечность покрытия (годы) при толщине покрытия, мкм					
	Цинк			Алюминий		
	100	200	300	100	200	300
Неагрессивная атмосфера	25	50	75	30	Более 50	
Агрессивная атмосфера	10–12	12–15	до 15	15	25	50
Речная вода (постоянно)	5–6	6–8	до 10	6–8	12–15	20–25
Морская вода (постоянно)	Более 15 лет в сочетании с ЛКП			Более 30 лет в сочетании с ЛКП		
Переменное смачивание	До 15 лет в сочетании с ЛКП			До 30 лет в сочетании с ЛКП		

При комбинации цинка (100 мкм) и алюминия (250 мкм) долговечность защиты увеличивается в среднем в 1,5 раза

ную антикоррозионную защиту металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде.

Однако в указанных нормативных документах не уточняют состав материала покрытия, предпочтительного для работы в морской воде. Для проверки адекватности предлагаемых толщин покрытий и выявления специфики формирования оксидного слоя в настоящей работе были исследованы покрытия, полученные путем электродугового напыления проволок из Zn (99,995 %) и Al (99,99 %), а также из сплавов Zn-Al (15 %), Al-Mn (2 %) и Al-Mg (5 %).

Металлизационные покрытия наносили на образцы из стали 30 размером =25 x 50 x 2,5 мм со всех сторон. Подготовка образцов, нанесение покрытия и контроль его свойств соответствовали ГОСТ 28302-89.

В процессе исследований образцы, покрытые металлизационным защитным слоем, подвергали выдержке с полным погружением в 3%-м водном растворе NaCl в течение 720 часов. После проведения испытаний образцы промывали в дистиллированной воде для

удаления растворимых осадков, сушили при температурах от 50 до 100 °С, а затем взвешивали для определения изменения массы образцов.

Коррозионная стойкость протекторных покрытий на основе цинка и алюминия в первую очередь связана со способностью образовывать защитные слои, состоящие из плотных и хорошо сцепленных с поверхностью оксидов и гидроксидов. В результате формирования защитных слоев, покрывающих всю поверхность металла, значительно уменьшается скорость протекания коррозионных процессов.

Защитные покрытия, полученные методом электродуговой металлизации, характеризуются наличием

пористости. Для оценки наличия подповерхностной коррозии, развивающейся на линии сцепления стальной поверхности с защитным покрытием, из испытанных образцов были изготовлены поперечные шлифы. На рисунке представлены фотографии металлизационных покрытий различного состава в поперечном сечении.

Анализ представленных фотографий показывает отсутствие видимых коррозионных разрушений защитного слоя в области сцепления с основным металлом. Несмотря на наличие пористости, протекание коррозионных процессов, по-видимому, сконцентрировано на наружной поверхности исследованных образцов.

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний защитных покрытий

№ обр.	Изменение массы образца, г				
	Zn (99,995 %)	Al (99,99 %)	Al-Mn (2 %)	Al-Mg (5 %)	Al-Zn (15 %)
1	0,146	0,072	0,065	0,138	0,157*
2	0,1	0,071	0,122	0,122	0,740
3	0,04*	0,067	0,102	0,127	0,611
Среднее	0,123	0,070	0,096	0,129	0,675

* Значение исключено как выпадающее и не учитывается при расчете средней величины показателей коррозии.

Таблица 6. Обработка результатов исследований

Состав проволоки	Zn (99,995 %)	Al (99,99 %)	Al-Mn (2 %)	Al-Mg (5 %)	Zn-Al (15 %)
Состав оксидного слоя	ZnO	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	ZnAl ₂ O ₄
Доля кислорода и водорода в оксиде	0,19	0,65	0,65	0,65	0,35
Изменение массы образца, г	0,123	0,07	0,096	0,129	0,675
Масса металла в оксиде, г	0,515	0,037	0,051	0,068	1,259
Массовая скорость коррозии, г/(мм ² ·ч)	2,4E-07	1,7E-08	2,4E-08	3,2E-08	5,9E-07
Линейная скорость коррозии, мм/год	0,297	0,057	0,078	0,104	0,800

Результаты замера веса исследованных образцов после коррозионных испытаний показали увеличение их массы в процессе выдержки (табл. 5). Увеличение массы образцов связано с формированием оксидного слоя на их поверхности. Его образование затрудняет определение фактических значений скорости коррозии, так как осуществить удаление продуктов окисления без повреждения неокисленного слоя не представляется возможным.

Металлизационные покрытия характеризуются определенной степенью пористости, и формирование оксидов происходит как по поверхности, так и внутри пор. Таким образом, определение скорости коррозии защитных покрытий на основе протекторных металлов требует применения расчетных методов оценки количества металла, перешедшего в оксид в процессе выдержки в коррозионной среде и обеспечившего прирост массы образцов.

Для оценки этих показателей необходимо определить характер и состав формирующихся оксидов в зависимости от механизма процесса окисления, реализую-

щегося на покрытии заданного состава.

Коррозия цинка в нейтральных растворах солей и в воде происходит с образованием $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ [1]. После промывки и термической сушки образцов на поверхности остается слой ZnO плотностью 5,7 г/см³.

Процесс окисления алюминиевого покрытия, согласно данным работы [2], протекает с образованием $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. При нагреве отложение дегидратирует в соединение Al(OH)3 с плотностью 2,42 г/см³.

Металлизационный слой состава Al-Mn, выполненный с использованием проволоки АМЦ с 2 % марганца, обеспечивает более высокие прочностные свойства по сравнению со слоем из алюминия без потери коррозионной стойкости. Положительная роль интерметаллических соединений проявляется также в структурной анизотропии, способствующей торможению развития коррозии в направлении, перпендикулярном поверхности слоя. В то же время содержание марганца в сплаве, а соответственно, и в покрытии не превышает 2 %, что позволяет провести анализ продуктов кор-

розии аналогично слою с чистым алюминием.

При коррозии алюминия, легированного магнием в количестве до 5 % в составе покрытия, сформированного с использованием проволоки АМГ, согласно данным работы [3], в раствор переходит преимущественно магний, алюминий остается в оксидной пленке состава Al(OH)₃.

Установлено [4–6], что процесс формирования оксидной пленки на образцах с покрытием Zn-Al состоит из двух основных фаз: образование ZnO + Al₂O₃ и/или ZnAl₂O₄ с последующим формированием Zn₂Al(OH)₆Cl·2H₂O и/или Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. Однако Zn₂Al(OH)₆Cl·2H₂O и Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O в значительной степени являются промежуточными соединениями при формировании коррозионного осадка. Основным оксидом, характерным для системы Zn-Al (15 %), является ZnAl₂O₄, защищающий поверхность образца от коррозионного разрушения.

Расчет скорости коррозии металла протекторного слоя определяется исходя из прироста массы образца. По приросту массы образца и долевого участию неметаллических атомов в оксиде определяется масса



а)

б)

в)

г)

д)

Фотографии с 200-кратным увеличением поперечных шлифов защитных покрытий после коррозионных испытаний:

а – Zn (99,995 %); б – Al (99,99 %); в – Al-Mn (2 %); г – Al-Mg (5 %); д – Al-Zn (15 %)

металла защитного слоя, участвовавшего в образовании оксидной фазы. Исходя из площади образца 2960 мм² и времени выдержки образцов 720 часов определяли массовую скорость коррозии. Затем по плотности металла защитного слоя рассчитали линейную скорость коррозии, являющуюся критерием эффективности антикоррозионной защиты. Результаты расчетов представлены в табл. 6.

Анализ полученных результатов показал, что наилучшую коррозионную стойкость показало покрытие из технически чистого алюминия, наихудшую – сплав Zn-Al. Следует отметить, что с учетом полученной линейной скорости

коррозии применение только металлизированного защитного слоя не обеспечивает указанный в нормативных документах срок службы. Это определяет важную роль полимерной составляющей в обеспечении стойкости защитных покрытий в морской воде.

ВЫВОДЫ

1. Для создания долговременной антикоррозионной защиты стальных металлоконструкций нормативная документация рекомендует использование металлизационных цинковых и алюминиевых покрытий, а также комбинированных металлизационно-лакокрасочных покрытий. Согласно нормативным

документам срок службы покрытий достигает 30 лет.

2. Выполненные исследования свидетельствуют о том, что в условиях морской воды наименьшую линейную скорость коррозии имеют газотермические покрытия, полученные распылением технически чистого алюминия. Добавки магния и марганца в распыляемый алюминий снижают коррозионную стойкость покрытия.

3. Сопоставление данных нормативных документов и полученных в результате исследований значений линейной скорости коррозии показывает важную роль полимерной составляющей в обеспечении стойкости защитных покрытий в морской воде.

Литература:

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 432 с.
2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1986. 368 с.
3. Алиев А.Ф. Электрофизические исследования коррозии алюминиевых сплавов в водах широкого диапазона солевого состава: Сб. статей. 2006. 19 с.: ил.
4. Zhang X. Atmospheric Corrosion Of Zinc-Aluminum And Copperbased Alloys In Chloride-Rich Environments. Stockholm, Sweden, Elsevier, 2014. 92 p.
5. Varadarajan A. Dross Formation Mechanism and Development of Wear Resistant Scraper in 55Al-1.5Si-Zn Coating Bath. Morgantown, West Virginia, 2008, 117 p.



НЕ ПРОПУСТИТЕ КЛЮЧЕВОЕ СОБЫТИЕ ОТРАСЛИ!

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕМИНАР

18 мая 2017 г., Отель «Балчуг Kempinski», Москва



«ПРОЕКТИРОВАНИЕ, СТРОИТЕЛЬСТВО И ЭКСПЛУАТАЦИЯ НАЗЕМНЫХ И ПОДВОДНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВЫЗОВЫ СЕГОДНЯШНЕГО ДНЯ»

НОВЫЙ ФОРМАТ

В 2017 году компания RPI рада представить аудитории актуальную дискуссионную площадку в рамках ежегодной конференции «Освоение шельфа России и СНГ – 2017» – технического семинара «Проектирование, строительство и эксплуатация наземных и подводных трубопроводов: технологические вызовы сегодняшнего дня», который продолжит успешный опыт проведения ежегодных конференций RPI «Трубопроводный транспорт».

Технический семинар предоставит уникальную возможность обсудить ключевые вопросы в области прокладки и эксплуатации трубопроводов, а также обменяться мнениями и опытом в сфере развития инфраструктуры наземного и подводного трубопроводного транспорта нефти и газа.

КЛЮЧЕВЫЕ ТЕМЫ ТЕХНИЧЕСКОГО СЕМИНАРА

- Управление целостностью трубопроводов и обеспечение их безопасной эксплуатации
- Сложности в проектировании и строительстве подводных трубопроводов в агрессивных средах и пути их преодоления
- Методы дефектоскопии трубопроводов и оперативное устранение обнаруженных дефектов
- Проектирование и строительство современных компрессорных станций
- Антикоррозионные покрытия труб для магистральных трубопроводов
- Инспектирование, ремонт и обслуживание глубоководных трубопроводов
- Современные системы обнаружения утечек на подводных трубопроводах
- Эффективные методы борьбы с порывами подводных нефтепроводов (включая оборудование для ликвидации разливов)
- Основные проблемы в подводной сварке трубопроводов и пути их решения
- Ремонтпригодность подводных трубопроводов
- Новые материалы, применяющиеся при строительстве и ремонте трубопроводов

И другие.



+7 (495) 502 54 33
+7 (495) 778 83 32



Konstantinova.Elena@rpi-inc.ru



www.rpi-conferences.com