

Цинк для защиты от коррозии

Использование оцинкованного проката и изделий - это сотни тысяч тонн сэкономленной стали, сохраненная электроэнергия и нефть, человеческие ресурсы и огромные суммы инвестиций.

Фундаменты относятся к особо ответственным объектам и поэтому требования к их надежности на весь период эксплуатации стоят на первом месте. Вместе с тем, обеспечение долгого срока службы должно совмещаться с увеличением межсервисного периода и низкими расходами на ремонт и эксплуатацию. Непосредственно на все эти параметры оказывает влияние коррозионная стойкость элементов фундамента, или всего сооружения в целом.

Специалисты, стремясь увеличить срок службы, увеличивают толщины несущих конструкций, покрывают их красками, уменьшающими доступ агрессивных сред, используют катодную защиту. Однако, подобная защита или не долговечна, или сложна, или дорогостоящая, поэтому в смете по эксплуатации объекта приходится учитывать ремонтные работы, что зачастую, с учетом эксплуатационных расходов, в несколько раз увеличивает «итоговую» стоимость объекта. Для решения этого комплекса задач, стоящих при проектировании, необходимо предусмотреть наиболее эффективные способы антикоррозионной защиты. Важно обеспечить в обусловленные проектом сроки безотказную работу, как самого фундамента, так и всего объекта, минимизировать риски аварий и катастроф.

Прежде чем перейти к вопросу о преимуществах и областях применения различных методов антикоррозионной обработки, необходимо напомнить, что такое коррозия.

Коррозия - это разрушение металлов при физико-химическом взаимодействии с окружающей средой. В зависимости от типа окружающей среды и дополнительных внешних воздействий коррозия делится на атмосферную, почвенную, жидкостную, под напряжением, биокоррозию, щелевую, контактную, застойную и др.

Характер и скорость развития коррозии зависит от множества факторов, поэтому методы защиты стали не универсальны - в зависимости от типа коррозии (химической или электрохимической) принимаются различные технологические решения, но все они сводятся к двум типам - катодная защита и изоляция поверхности стали слоем, непроницаемым к реакционно-активным веществам.

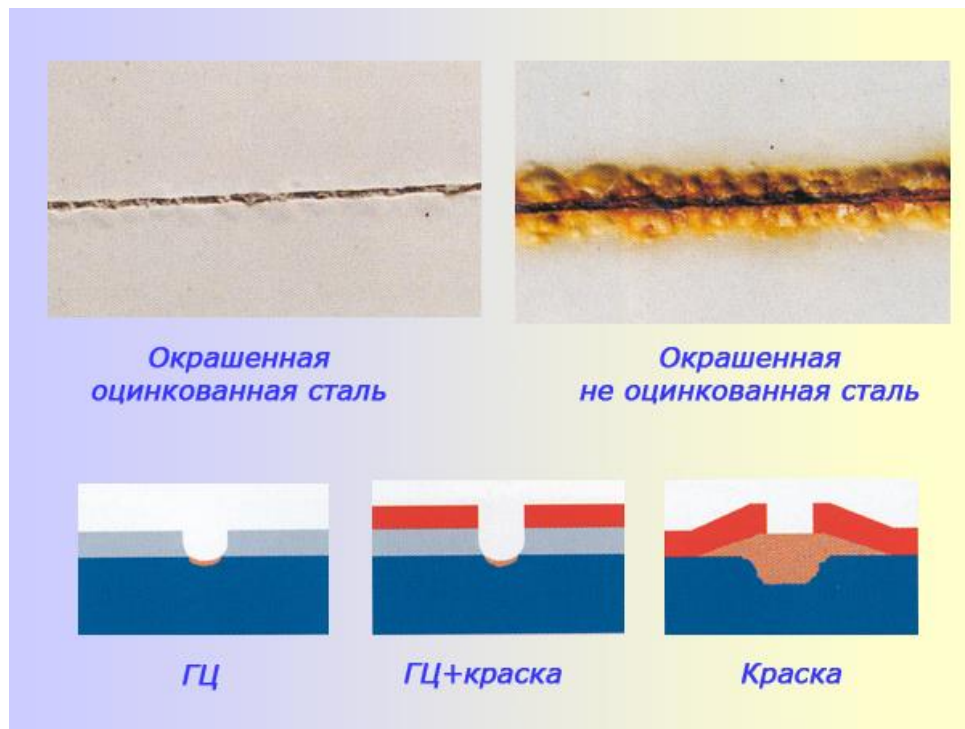
Катодная защита заключается в том, что на защищаемые конструкции, прикрепляется металл (анод), который обладает более электроположительными свойствами и именно он под действием окисляющих агентов разрушается в первую очередь

Изолирующие покрытия плотно прилегают к поверхности стали и ограничивают доступ разрушающих реагентов. Обычные виды защитных покрытий: хромирование, анодирование, покраска - защищают сталь, создавая барьер между окружающей средой и защищаемым материалом. В случае повреждения защитного слоя коррозия начинает развиваться под слоем защитного покрытия.

Наиболее оптимальным является комбинация катодной защиты в качестве первого слоя и изолирующей защиты в качестве второго и последующих слоев. В этом случае жертвенный анод защищает основной металл, но сам анод защищается от коррозии изолирующим покрытием.

В настоящее время существует огромное количество способов защиты от коррозии, в докладе будут рассмотрены технологии с применением цинка.

Использование цинкового покрытия в качестве защитного слоя уже предусматривает оба метода защиты: **катодную и изоляционную**. В результате образования гальванической пары цинк защищает основной металл от коррозии даже в местах царапин и отверстий (**рис.1**).



Существует несколько технологий по защите от коррозии на основе цинка. Каждая **из них** предназначена для своего вида металлконструкций или условий эксплуатации.

Напыление цинка. После пескоструйной обработки поверхности на неё распыляют капельки полурасплавленного цинка, для чего используют цинковую проволоку или порошок. Цинковые покрытия, нанесенные таким способом, являются хоть и толстыми, но очень пористыми, поэтому под слоем цинка могут проходить процессы окисления металла-основы. Эти процессы идут очень медленно (катодная защита действует), но образуются продукты коррозии железа коричневого цвета. Этот способ используют для защиты крупногабаритных изделий непосредственно на месте эксплуатации сооружений. Например, мостовые опоры или ремонт несущих балок здания.

Электролитическое цинкование. Покрытие наносится электролитическим методом из солевого раствора цинка на очищенную поверхность стали. Цинковое покрытие, нанесенное электрохимическим способом, по механическим свойствам подобно чистому цинку, то есть является относительно мягким. Сам процесс нанесения покрытия представляет определенные сложности с точки зрения равномерности нанесения на сложные по форме детали. Использование электролитов, содержащих кислоты, цианиды и другие, химически активные соединения, заставляет применять нейтрализацию и глубокую очистку отходов экологически опасного гальванического производства, строить дорогостоящие очистные сооружения, что несколько нивелирует положительные качества этого высокопроизводительного технологически процесса.

Не стоит использовать гальванически оцинкованные изделия без дополнительной защиты на открытом воздухе или в агрессивной среде, без учёта условий эксплуатации. Обычно это автомобильный лист, под последующую окраску, с высокими требованиями к качеству поверхности (кривизна, шероховатость).

Цинкнаполненные краски. В состав цинкнаполненных красок входит чистая цинковая пыль (до 99 % металлического цинка). Чтобы получить эффект цинкования от таких красок, необходимо, чтобы сухая лакокрасочная пленка обладала электропроводностью и хорошим контактом со сталью. Для этого очень важно тщательно подготовить защищаемую поверхность стали. Относительно катодной защиты цинкнаполненных красок однозначного мнения нет. В тонких покрытиях (до 20 мкм) цинк работает как протектор, но срок службы лимитируется временем растворения цинка. В толстых слоях цинкнаполненных красок, сначала цинк действует как протектор, а

затем, за счет уплотнения пленки краски продуктами коррозии цинка, краска выполняет барьерную функцию.

Имеется ряд недостатков, ограничивающих применение цинконаполненных красок: пористая структура, точечные проколы, пустоты, трещины. Естественно цинконаполненные покрытия в еще большей степени, чем газо-термические, чувствительны к механическим воздействиям.

Необходимо разобраться с использованием термина «цинкование», в отношении цинконаполненных красок оно дает ложное представление об эквивалентности свойств различных цинковых покрытий. Некоторые производители и дистрибьюторы цинконаполненных ЛКМ заявляют, что их продукты «холодного цинкования» являются эквивалентом «горячего цинкования» или «столь же хорошими, как оцинковка». Причем выводы о преимуществах холодного цинкования делаются на основании одного вида испытаний — в камере соляного тумана, более того, производится сравнение цинкового покрытия с комплексом, состоящим из цинконаполненной грунтовки и покрывного материала, что не дает представления об истинной коррозионной стойкости и вводит в заблуждение потребителей. Использование термина «холодное цинкование», с точки зрения технологии, неправильное и его можно рассматривать как маркетинговый ход и поэтому потребитель может принять ошибочное решение о его применении.

Сочетание протекторных грунтовок с промежуточными грунтовками и покрывными ЛКМ позволяет получить полный спектр положительных качеств для эффективной долговременной защиты металла при эксплуатации в разных климатических, агрессивных, тепловых и др. условиях.

Горячее цинкование. Очищенную сталь погружают в расплавленный цинк (при 440-460°C), где происходит реакция, формирующая металлическую связь между цинком и сталью, которая приводит к образованию нескольких слоев сплавов с разным удельным соотношением цинка и железа (рис.2).

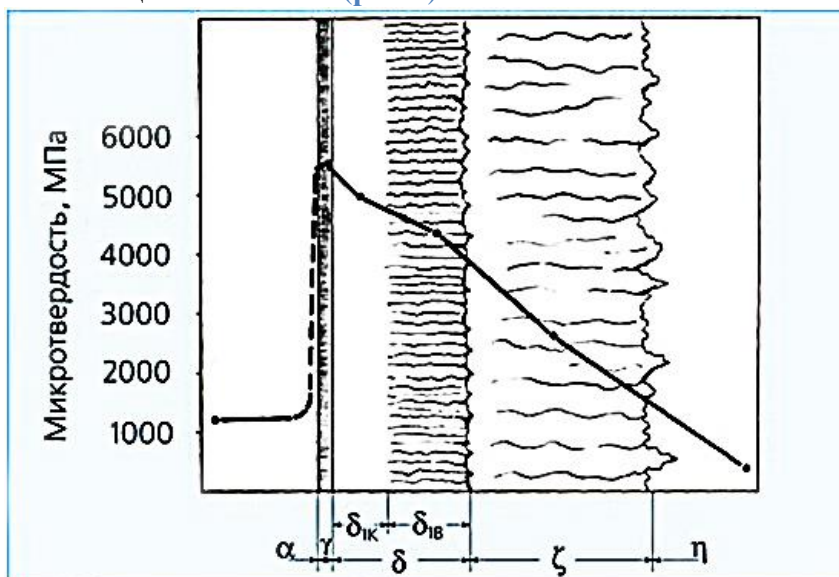
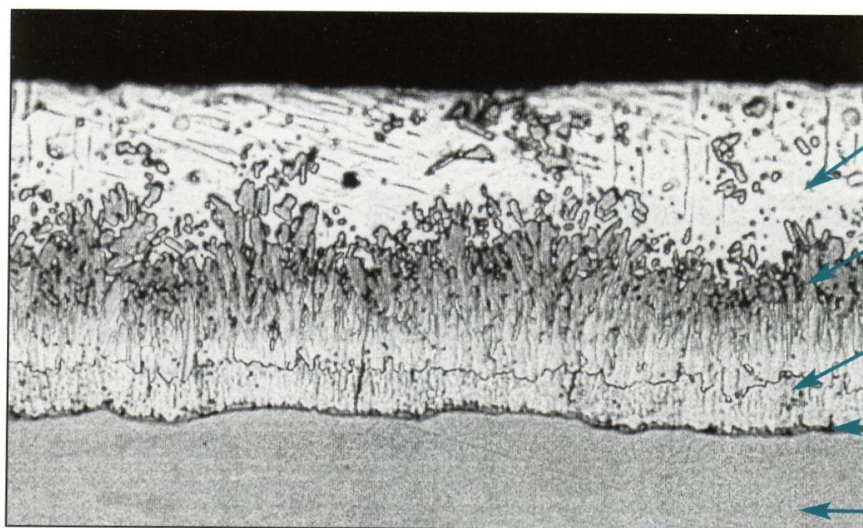


Рис. 2. Схема расположения слоев (фаз) цинкового покрытия, полученного методом горячего цинкования (в расплаве цинка), и их микротвердость (Проскуркин Е.В)



Eta	(100% Zn)	70 DPN Hardness
Zeta	(94% Zn 6% Fe)	179 DPN Hardness
Delta	(90% Zn 10% Fe)	244 DPN Hardness
Gamma	(75% Zn 25% Fe)	250 DPN Hardness
Base Steel		159 DPN Hardness

Внешний слой мягче стали, что позволяет противостоять ударным нагрузкам, а внутренние слои железоцинковых сплавов прочнее стальной основы, что придает покрытию высокую устойчивость к истиранию. Цинковое покрытие, в отличие от лакокрасочного, не боится внешнего воздействия при перевозках, монтаже и обслуживании. Методом горячего цинкования, обеспечивают продолжительную (до 50-80 лет) защиту стали от коррозии в различных атмосферных условиях.

Преимущества:

- во время горячего цинкования изделие полностью погружается в расплавленный цинк. Защищаются все его поверхности, углы, щели и т.п.
- покрытие будет более толстым на углах и кромках, в отличие от других типов защиты, например, при окраске;
- возможность защитить внутренние поверхности и полости, трубы;
- процесс горячего цинкования простой, и легко контролируемый;
- сравнительно низкая стоимость;
- при монтаже не требуется подготовка поверхности, окраска, доделки и проверки;
- проверка толщины покрытия осуществляется с помощью магнитного или электромагнитного измерителя, что позволяет спрогнозировать примерный срок службы оцинкованных изделий;
- обеспечивают продолжительную (до 50-80 лет) защиту стали от коррозии в различных атмосферных условиях;
- отсутствие необходимости ухода за изделиями во время эксплуатации.

Этим способом защищают лист, металлоконструкции и мелкие детали. Максимальные размеры металлоконструкций ограничиваются размерами ванны с расплавом цинка.

Если лет 20 назад нанесение этих покрытий ограничивалось практически полным отсутствием заводов горячего цинкования в России, то сейчас у нас в стране около 60 таких предприятий. Больше того это не просто маленькие участки с крохотными ваннами, а современные производства, оснащенные по последнему слову техники, на которых установлено самое лучшее оборудование, поставляемое такими мировыми лидерами отрасли, как W.PILLING, KOERNER KVK, BISOL, WESTERN TECHNOLOGIES, LOI и др.

Термодиффузионное цинкование: очищенные стальные изделия помещаются в барабан с цинковой пылью при температуре чуть ниже точки плавления цинка — обычно около 320-380°C. Цинк диффундирует в сталь, образуя твердый равномерный слой

цинк/железо. Большим преимуществом метода является то, что покрытие очень однородно и примерно одинаково по толщине, как на внешней, так и на внутренней поверхности. Покрытие имеет высокую твердость (в 3-4 раза выше, чем у горячего цинкового покрытия) и обладает высоким сопротивлением абразивному износу. Например, термодиффузионное цинкование, используется для защиты периодически разбираемых трубных соединений в нефтегазовой отрасли на протяжении 10-15 лет без замены.

Этот способ защиты особенно эффективен для обработки деталей из высокопрочных сталей, в частности пружинных элементов и крепежа. Относительно не высокая температура процесса позволяет сохранить высокие эксплуатационные характеристики, а равномерность покрытия позволяет защищать изделия с резьбовыми соединениями без дополнительной её «прогонки».

Синергетический эффект комбинированных систем. Оцинкованный и дополнительно окрашенный прокат обеспечивает продление срока службы в 1,5-2 раза. Аналогичные процессы синергизма наблюдаются и в случае окраски изделий защищенных с помощью термодиффузии. Пленка краски увеличивает срок эксплуатации оцинкованного покрытия путем дополнительной барьерной защиты слоев цинка. Нижний слой цинка способствует продлению срока эксплуатации окрашенного покрытия, предотвращая развитие коррозии защищаемого металла основы. Продукты коррозии цинка и его сплавов в дальнейшем замедляют повреждения окрашенного покрытия путем заделки трещин и пор в краске. При этом надо отметить, что цинк залечивает дефекты, будучи на расстоянии в 5-7 мм от дефекта.

Следует отметить, что гальванические, напыляемые цинковые покрытия и, конечно же, цинкнаполненные краски, не содержат интерметаллических соединений (фаз) держатся на защищаемом материале только за счет адгезии (т.е. налипания). Получаемые методом горячего цинкования и термодиффузионные покрытия, имеют одинаковый механизм образования - диффузионный и представляют из себя систему железо-цинковых сплавов (с постепенно уменьшающимся содержанием железа по мере приближения к внешней стороне покрытия). Поэтому, эти технологии нанесения защитных антикоррозионных покрытий на основе цинка, можно отнести к одному виду (классу), как по системе образования, так и по надежности защиты и долговечности.

Стальные сваи и металлические элементы фундамента постоянно находятся под воздействием агрессивной окружающей среды: бетона, почвы, грунтовых вод, блуждающих токов.

- Защита лакокрасочными материалами будет не эффективна.
- Покраска холодного металла не принесет желанного результата, т.к. на металле образуется конденсат.
- Подготовка металлических поверхностей под покраску всегда отнимает намного больше сил и времени, чем собственно она сама. Потому, что грунтовку обязательно нужно хорошенько просушить.
- Если не будет сцепления между металлом и лакокрасочным слоем, уже после первой зимы могут начаться «отслойки».
- При монтаже винтовых свай, краска будет стираться и отслаиваться



Горячеоцинкованные винтовые опоры. ГП «КОНУС» РБ.

Очевидно, что горячеоцинкованная сталь будет служить намного лучше!

Однако, **фундаментные сооружения** это не только стальные детали и конструкции, здесь повсеместно используется железобетон. Но и он не вечен! Защитный слой бетона затрудняет доступ влаги, кислорода, воздуха или кислотообразующих газов к арматуре и закладным деталям, однако с увеличением пористости бетона и разрушений, происходящих в нем под действием агрессивных сред, его защитные свойства снижаются и начинается коррозия несущих элементов, что является основной причиной раннего ремонта и даже разрушения несущих бетонных конструкций задолго до предельных сроков эксплуатации. Через поры в бетоне незащищенная сталь подвергается воздействию хлоридов, воды и кислорода. Как только коррозия начинает разрушать сталь, продукты реакции, расширяясь, взламывают окружающий бетон.

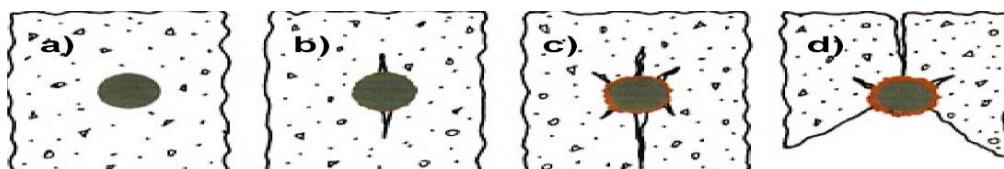


Рис. 3. Разрушение ЖБ конструкции вследствие коррозии закладных изделий.

Более опасно то, что разрушение арматуры в бетоне может иметь характер **язвенного поражения** отдельных ее участков, а не **равномерного уменьшения сечения** по всей поверхности. **Язвенная коррозия** т.е. локальное уменьшение сечения происходит быстрее, чем при равномерной коррозии и не вызывает внешнего разрушения бетона из-за малого количества образовавшихся продуктов коррозии.

В этом случае необходимо предпринимать комплексные меры защиты. На сегодня, это использование эпоксидных покрытий, горячеоцинкованная арматура и арматура из нержавеющей стали, применяющиеся в случаях, когда нужен долгий срок безремонтной службы. Нержавейка - очень дорогое и экзотическое решение. Эпоксидные смолы проницаемы не только для воды, но и для ионов хлора, защитная пленка должна быть без пор, трещин и поврежденных участков, т.е. необходимо бережное обращение при транспортировке, хранении, фиксации в бетоне для предотвращения повреждений. Да и срок службы максимум 50-55 лет. Считалось, что оцинкованная арматура, хоть и обеспечивает срок службы более 100 лет, но это дороже эпоксидного покрытия. Однако несколько лет назад компания WESTERN TECHNOLOGIES внедрила новую технологию непрерывного цинкования арматуры, что позволило резко снизить себестоимость и сделать её применение более доступным.



Преимущества использования оцинкованной арматуры:

- Возможность деформации до/после нанесения покрытия без трещин и отслаивания
- В 4 раза больший срок службы до начала коррозии;
- Стойкость к хлоридам в 2-2,5 раза выше;
- При коррозии цинка продукты распада не разрушают окружающий бетон (они являются рыхлыми и мигрируют от арматуры в бетон, где заполняют пустоты);
- «Жертвенная» (катодная) защита, когда цинк защищает сталь до полного своего растворения:
 - Исключается образование карбонатов в окружающем бетоне;
 - Увеличивается срок эксплуатации сооружения в 4-5 раз.

Для изготовленных из бетона мостов, путепроводов и туннелей применение горячего цинкования также может значительно увеличить срок службы! Естественно, не для всех случаев применение оцинкованной арматуры выгодно, а только там, где требуется высокая надежность и долговечность.

Конечно же, это не значит, что у нас немедленно начнется производство и использование оцинкованной арматуры, перед этим предстоит пройти долгий и тернистый путь по подготовке нормативной базы использования этой перспективной продукции. Строительство высокоскоростных железнодорожных магистралей для нового «Шелкового пути», освоение Северного морского пути и многие другие инфраструктурные и промышленные объекты будут служить намного дольше, если при их строительстве будет использоваться оцинкованная арматура.

Очевидно, что большинство элементов стальных конструкций, в том числе и закладные детали, можно и нужно защищать с помощью горячего или термодиффузионного цинкования, это наиболее надежные, простые и легкодоступные виды антикоррозионной обработки.

В современных условиях, когда экономия на сервисе, ремонте и содержании инфраструктуры становится неотъемлемой частью выживания и конкурентоспособности, качество и долговечность конечного продукта становятся одним из главных направлений модернизации производства. Опыт использования антикоррозионной защиты доказал, что даже при повышении конечной стоимости изделий на 10-30% за счет дополнительной обработки поверхности, обеспечивается 2-3-х кратное увеличение срока службы в результате сохранения их эксплуатационных характеристик.

Таким образом, при выборе той или иной технологии по защите от коррозии с использованием цинка, важно, чтобы специалисты проектных и эксплуатирующих организаций опирались именно на принципы эффективности, надежности и безопасности.

В. И. Полькин, к.т.н.
генеральный директор НКП «Центр по развитию Цинка»
polkin@zdc.ru, www.zdc.ru