

Коррозия и защита строительных материалов

Доктор технических наук, профессор
Матвеева Лариса Юрьевна



В строительстве, как правило, используется обычная сталь, которую приходится защищать от коррозии уже в изделиях, руководствуясь санитарными нормами и правилами (СНиП).



1. Методы защиты металлических материалов от коррозии

Известны и существуют следующие методы защиты металлических материалов и конструкций:

1. Создание коррозионностойких материалов;
2. Использование защитных (изолирующих) покрытий металлов и конструкций;

К защитным поверхностным покрытиям относятся неорганические защитные пленки (фосфатные, оксидные), гальванопокрытия, органические изолирующие покрытия (лакокрасочные, эпоксидные, полиуретановые).

3. Изменение состава агрессивной среды;
4. Электрохимические методы.

Для металлов различают методы защиты от коррозии конструкций, работающих в **атмосферных условиях**, и конструкций, находящихся в **почвенной среде**, т.е. в заглубленных сооружениях.

Защиту конструкций от **атмосферной коррозии** осуществляют двумя методами:

- 1) **снижением агрессивности среды;**
- 2) **изоляцией металла от среды.**

Защита конструкций от атмосферной коррозии

- **Снижение агрессивного воздействия среды** эффективно при условии, что среда замкнута и изолирована. Метод заключается в удалении агрессивных компонентов из воздуха помещений путем вентиляции или удаления агрессивного фактора из жидкой среды (например, из воды в теплоэнергетических установках – кислорода, как агрессивного фактора, путем ее аэрации и прекращения подпитки неаэрированной водой).
- **Изоляция металла от среды** весьма распространена не только в атмосферных условиях, но и в заглубленных сооружениях. Важно, чтобы при ее осуществлении слой изоляции был толстым и прочным, кислото- и щелочестойким. Однако выполнение такой изоляции дорого и сложно, поэтому все чаще используются полимерные и неорганические (силикатные) покрытия. Самые распространенные из них лакокрасочные; более 80% металлических конструкций защищается именно такими покрытиями. Лаки и краски, хотя частично и проницаемы для воздуха и жидкостей, но широко применяются, потому что их легко наносить и они придают конструкциям красивый вид.

Порядок нанесения изолирующего защитного покрытия на металл

Для нанесения любого защитного покрытия металл зачищается до **блеска**, и не позднее чем через 4 ч на него наносится **грунтовка**, потом **шпатлевка**, затем **краска**, **эмаль** и сверху **лак** (с перерывами для высыхания каждого слоя).

Для покрытия верхних слоев применяют **ПВХ-эмали** на основе сополимера хлорвинила с винилиденхлоридом, **эпоксидные эмали**. Конструкции, работающие при высокой влажности, защищаются или **эмалями на основе акриловой смолы**.

Защитное изолирующее покрытие – «Слоеный пирог».



1- поверхность металла; 2- грунтовка; 3 - шпатлевка; 4 - краска; 5- эмаль; 6- лак.

Применение ингибиторов коррозии

- **Ингибиторы** коррозии (**соли легких металлов**) в виде порошка, таблеток, добавленные в окрасочный состав или использованные для пропитки оберточной бумаги, в **8–10** раз повышают срок службы металла, поэтому их называют и считают химической «броней» металлов.
- Добавление **ингибиторов** в агрессивную среду, например в кислоту, позволяет хранить ее в металлических емкостях. Обертывание ингибированной бумагой удобно тем, что на распаковку изделий и приведение их в рабочее состояние затрачивается минимум сил и средств.

Ингибиторы коррозии

- Уменьшение агрессивности среды достигается применением особой категории химических соединений, называемых **ингибиторами (замедлители)** коррозии, присутствие которых в небольших количествах (редко более **1%**) значительно уменьшает разрушение металлов. Защитное действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции или образования с ионами металла трудно растворимых соединений, образующих на поверхности пленку, которая существенно тоньше обычных защитных покрытий. Выбор того или иного ингибитора коррозии зависит от состава среды. Реализация свойств этих веществ сильно зависит от pH среды и наличия в ней агрессивных агентов (активаторы коррозии), и в первую очередь анионов Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , и низших органических кислот и др.

Ингибиторы коррозии

- По своему действию ингибиторы коррозии делят на **анодные** и **катодные** замедлители коррозии. Ингибиторы **анодного** действия, к которым относят **хроматы, фосфаты, бихроматы, нитриты, молибдаты** и другие соли неорганических кислот, адсорбируются на анодных участках металлического изделия и тем самым замедляют анодный процесс растворения металла. Эффективными **катодными** ингибиторами являются **катионы металлов (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{+} и др.)**, а также их комплексные соединения с полифосфатами и фосфонатными комплексонами. Катодные ингибиторы адсорбируются на катодных участках и тем самым снижают интенсивность катодных процессов, а поэтому замедляют скорость коррозии. Применение ингибиторов коррозии часто сочетают с катодной электрозащитой или нанесением защитных покрытий. Широко применяют комбинированные методы защиты, эффективность которых превышает суммарный эффект, определяемый применением каждого из методов в отдельности.

Нанесение защитного покрытия без очистки от продуктов коррозии

- Распространен способ защиты металлических конструкций без удаления продуктов коррозии. Известно, что стоимость очистки и подготовки поверхности составляет около 40% стоимости защитных мероприятий.
- Этот способ основан на растворении продуктов коррозии по рецепту Н.А. Назаровой ортофосфорной кислотой, кровяной солью, толуолом и скреплении их эпоксидной смолой.



Методы защиты конструкций от почвенной коррозии

- Методы подразделяются на ряд способов, связанных с использованием специальных материалов для защиты от воздействия **внутренних** факторов, а также на **три группы методов**, обеспечивающих защиту от воздействия **внешних** факторов:
 - **а) защитные изолирующие покрытия;**
 - **б) электрохимическая катодная** защита от внешних источников тока или с помощью **протекторов;**
 - **в) создание искусственной среды**, замедляющей процесс коррозии.

Защитные битумные покрытия бывают трех типов: **нормальные, усиленные и весьма усиленные**. Защита подземных конструкций покрытиями на основе битумов, как показал опыт эксплуатации, недостаточна. Действительно, первое время такие покрытия воздухо- и водонепроницаемы, надежно изолируют конструкции от внешней агрессивной среды. Однако в дальнейшем грунтовая вода, кислород воздуха, температурные деформации конструкций и иные факторы, воздействующие как на сооружение в целом, так и на защитное покрытие, нарушают их герметичность – электролит получает доступ к конструкции и начинается электрохимическая коррозия.

Типы и конструкции битумно-резиновых антикоррозионных покрытий

Покрытие	Конструкция покрытия	Толщина покрытия, мм	Допуск, мм
Нормальное	1. Грунтовка, мастика – 4 мм, стеклохолст – 1 слой	4	+0,3
	2. Грунтовка, мастика – 4 мм, бризол – 1 слой (1,5 мм)	5,5	±0,5
Усиленное	3. Грунтовка, мастика – 6 мм, стеклохолст – 1 слой	7,5	±0,5
	4. Грунтовка, мастика – 6 мм, бризол – 1 слой (1,5 мм)	7,5	±0,5
Весьма усиленное	5. Грунтовка, мастика – 3 мм, стеклохолст – 2 слоя, мастика – 3 мм, бризол – 1 слой	7,5	±0,5
	6. Грунтовка, мастика – 3 мм, стеклохолст – 1 слой, мастика – 3 мм, стеклохолст – 1 слой	6	±0,5

Для защиты металлических конструкций от почвенной коррозии чаще всего используют покрытия на основе битумов, а также электрохимические методы. Применение специальных коррозионно-стойких материалов для конструкций подземных сооружений еще не получило достаточного развития.

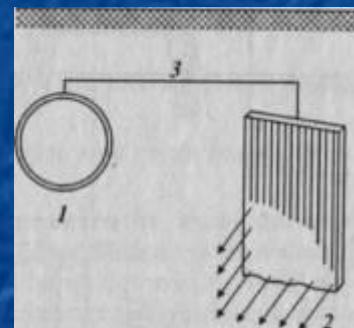
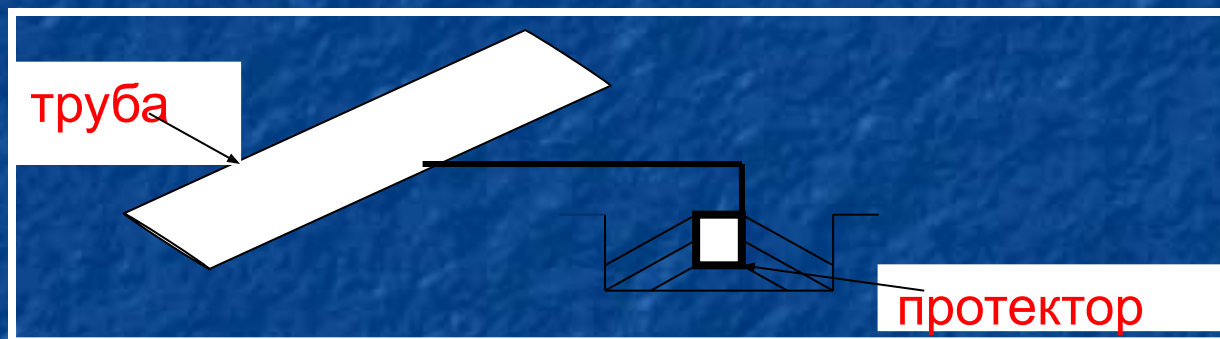
■ Электрохимическая защита металлических конструкций

Развитие коррозии может быть предотвращено электрохимической защитой, которая строится на основе теории многоэлектродных систем.

- Сущность такой защиты состоит в том, что защищаемая конструкция подвергается или **катодной поляризации** от специально установленных анодов из более активного металла, или поляризации наложенным **постоянным током** от внешнего источника. Для прекращения почвенной коррозии надо, чтобы разность между катодным и анодным участками конструкции равнялась **нулю** или чтобы электросопротивление протеканию тока коррозионного элемента (за счет изоляции) было очень большим. Чтобы разность потенциалов стала равна нулю, необходимо довести катодную поляризацию сооружения до равного начальному потенциалу анодного участка. При этом **на всей поверхности** защищаемой конструкции протекают лишь **катодные процессы**, и она перестает корродировать.
- Потенциал, при котором прекращается коррозия, называют **защитным**, а плотность тока, обеспечивающую сдвиг потенциала до защитного, – защитной плотностью тока. Все это достигается одним из двух способов: **протекторной** или **катодной (активной) защитой**.

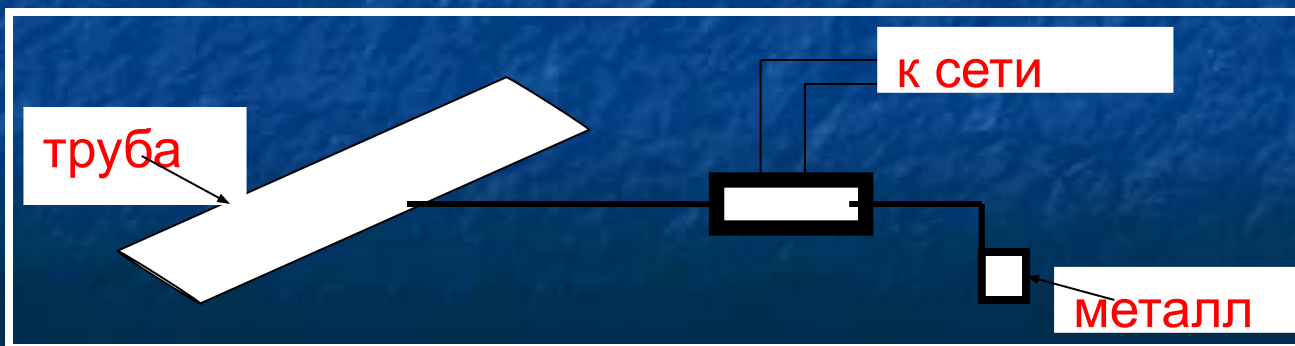
Электрохимические методы

Протекторная защита применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита.



Почвенная вода
Схема протекторной защиты: 1 - стальной трубопровод, 2 - протектор (магний), 3 - соединительный провод

Схема **катодной** защиты трубопровода



Протекторная защита

- **Протекторная защита.** При этом способе подземные конструкции защищаются от коррозии электродами-протекторами, обладающими более отрицательными потенциалами и выполняющими в паре с защищаемым сооружением роль анода.
- Методика расчета протекторной защиты гидроизоляции заглубленных сооружений и других подобных конструкций состоит в определении защитного потенциала и плотности тока.
- Протекторы обычно изготавливаются из магниевых сплавов и создают разность потенциалов до 1 В; они могут быть также цинковыми и реже – алюминиевыми. Протекторы выполняются цилиндрическими или пластинчатыми. Их соединяют с сооружением изолированным проводом через стальной сердечник, вставленный в протектор.
- Число протекторов n , необходимое для защиты конструкций, зависит от размеров защищаемой поверхности S , м², минимальной защитной плотности j , коэффициента k , характеризующего защищенность конструкции (для обычных бетонов $k = 0,2$), силы тока протектора в данной среде $i_{прот}$ и определяется по формуле:
$$n = I_{общ} / i_{прот} = k \cdot j \cdot S / i_{прот} .$$

Протекторная защита

- Продолжительность работы протектора T , год

$T = 0,114 M \cdot g \cdot D / i_{\text{прот}}$, где M – масса протектора, кг;

g – электрохимический эквивалент материала протектора, ч/кг;

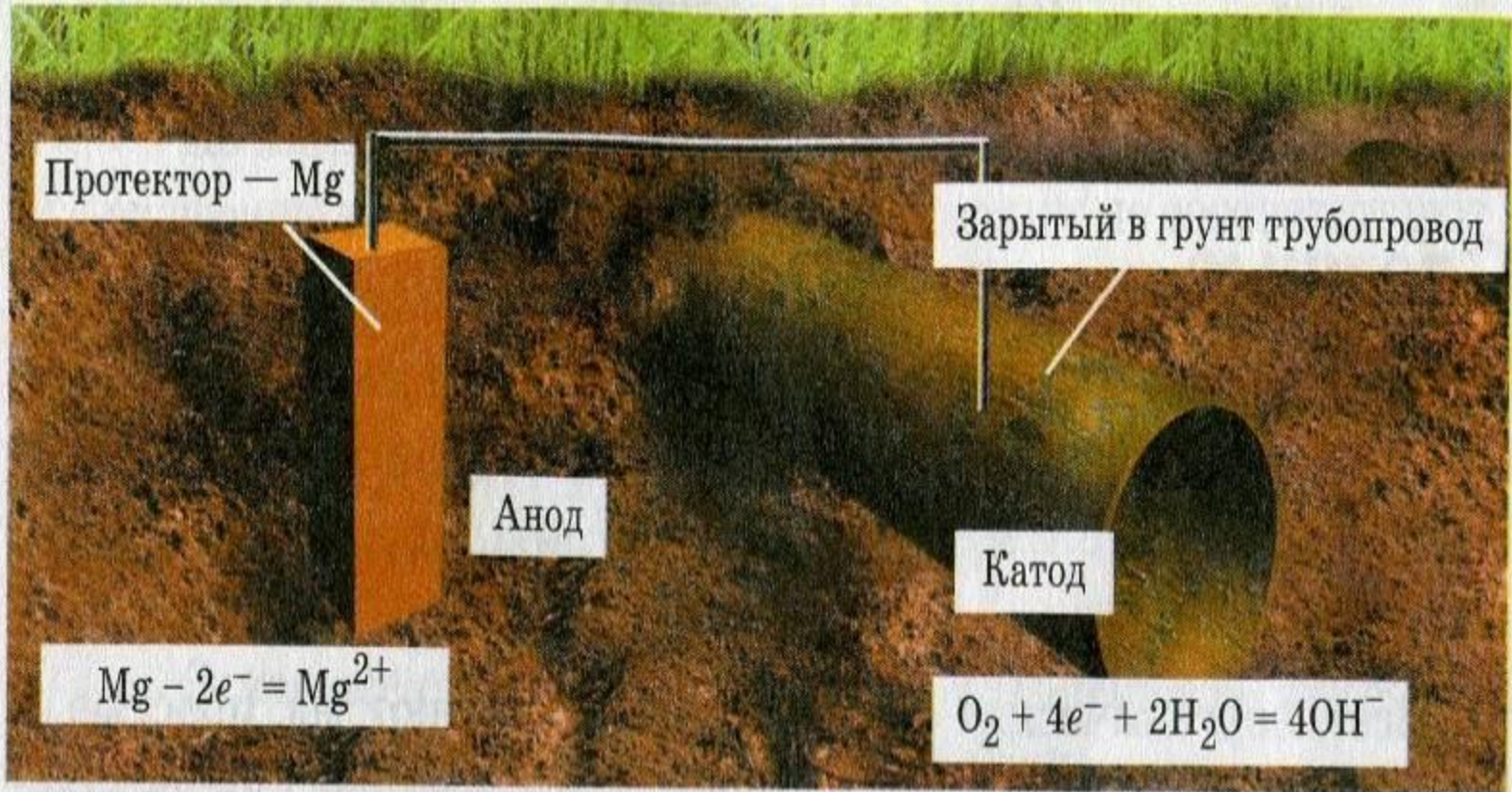
D - КПД протектора; $i_{\text{прот}}$ - защитный ток в цепи протектор-сооружение, А.

- **Определенное по формулам количество стандартных протекторов набирается из типовых элементов.** Для их надежного контакта с грунтом и устойчивой работы они размещаются в наполнителе (гипс, глина, сульфат натрия или магния). **Срок службы протектора составляет 10–15 лет.**
- Протекторную защиту выгодно применять при удельном сопротивлении грунта более **60 Ом·м** и в грунтах с кислой средой, т. е. когда протекторы будут работать надежно.

Протекторная защита

- Протекторную защиту осуществляют посредством контакта защищаемого металла с массивным протектором **из более активного** металла. Защищаемый металл и протектор образует **гальванический элемент в природных условиях**, в котором защищаемый металл является **катодом**, а протектор является **анодом**. Для защиты изделий из железа (или стали) в качестве протекторов используют цинк или сплавы на основе магния. Рассмотрим **протекторную** защиту стального трубопровода с помощью магния в качестве протектора в воде с $\text{pH} = 7$.
- Магний, как более активный металл чем железо, является **анодом** и разрушается, а стальной трубопровод является **катодом**, и на его поверхности протекает реакция кислородной деполяризации.
Анод (-): $2\text{Mg}^0 - 4\text{e} = 2\text{Mg}^{2+}$
- **Катод (+):** $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$
- Протекторную защиту обычно применяют для защиты небольших конструкций с хорошим покрытием как дополнительный способ защиты.

Протекторная защита



Катодная (активная) защита

- **Катодная (активная) защита** осуществляется с помощью **постоянного тока**, подаваемого через погруженный в грунт электрод (анодное заземление). При этом **отрицательный электрод** постоянного тока присоединяется к **защищаемому сооружению – катоду**, а положительный – к **аноду**.
Сооружение поляризуется отрицательно; его потенциал становится отрицательнее потенциала коррозионных анодных пар, и коррозия прекращается. При такой защите разрушается дополнительный электрод, с которого ток стекает в грунт. В качестве электрода (**анода**) используются отходы металла – **куски рельсов, труб** и т.п. При этом коррозия не прекращается, а лишь переносится на дополнительный элемент, который с течением времени может быть заменен.
- Защищаемое сооружение не разрушается, так как является **катодом**.

Катодная защита

- Сущность катодной защиты (**защита с наложенным током**) заключается в том, что защищаемая металлическая конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому она будет являться **катодом**, а **анодом** служит вспомогательный электрод, обычно **сталь (или чугун)**, который присоединяется к положительному полюсу источника тока.
- Катодную электрозащиту применяют для защиты протяженных металлических конструкций, обычно в комбинации с изолирующими покрытиями.
- Преимущество катодной электрозащиты заключается в легкости регулирования подаваемого тока и поддержания необходимой защитного потенциала.

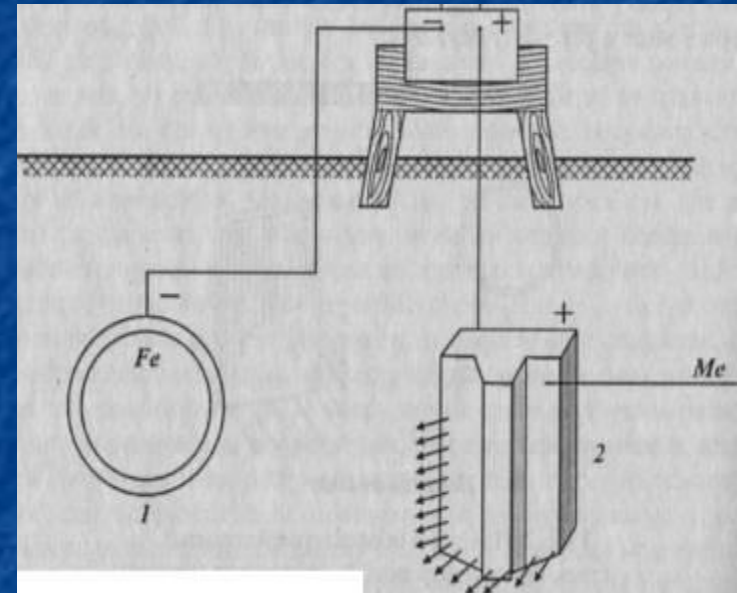


Схема катодной электрозащиты: 1 - защищаемый стальной трубопровод, катод (-), 2 - вспомогательный электрод, анод (+)

Катодная защита

- Катодную электрозащиту чаще всего используют для защиты стального оборудования от коррозии, находящегося в морской воде (или в других природных водах) или в почве.
- Для характера процесса, протекающего на этом электроде, не имеет значения выбор металла, так как анодная поляризация его от внешнего источника тока приводит к окислению (растворению) вспомогательного электрода (его выбор обусловлен экономической целесообразностью).
- Процессы, протекающие при катодной электрозащите:
- Катод (-): $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$
- Анод(+): $Me^0 - n e = Me^{n+}$

Долговременная защита от коррозии стальных строительных конструкций

- Проблема долговременной защиты стальных строительных конструкций от коррозии в настоящее время приобрела достаточно актуальное значение. Это связано с высокой стоимостью проката и изготовления стальных конструкций, а также работ по восстановлению защитных покрытий в процессе эксплуатации сооружения.
- Лакокрасочные покрытия не могут защищать металлические конструкции длительное время и требуют периодических восстановительных ремонтов, проведение и которых часто затруднено не только экономическими, но и техническими причинами.

Металлические покрытия

- В мировой практике для надежной и долговременной защиты стальных конструкций от коррозии применяют металлические покрытия, алюминиевые или цинковые. Такие покрытия наносят на стальные конструкции двумя методами:
- погружением в расплав, при котором элементы стальных конструкций с подготовленной поверхностью помещают в расплав цинка, алюминия или их сплавов. Покрытия можно наносить на изделия ограниченного размера и только в производственных условиях;
- газотермическим нанесением, т. е. Напылением расплавленного алюминия или цинка на стальную поверхность, предварительно прошедшую струйно-абразивную обработку. Такие покрытия можно наносить на элементы стальных конструкций практически неограниченного размера, как в производственных условиях, так и при монтаже.

Газотермическое напыление

- Процесс газотермического напыления включает три основные стадии:
- расплавление металла покрытия (проволока или порошок) за счет тепла, выделяемого электрической дугой или пламенем газовой горелки;
- распыление расплава и формирование скоростного потока, состоящего из металлических частиц и воздуха;
- соударение частиц с обрабатываемой поверхностью и формирование покрытия.
- Распыляемые частицы, ударяясь о поверхность стали в зоне соударения, деформируются и растекаются. Последовательно соединяясь с поверхностью стали, а также между собой и затвердевая, частицы формируют слой покрытия. Связь между частицами и поверхностью металла основы осуществляется за счет тепловой и кинетической энергии частиц, показателями которой служат их температура и скорость.

- С увеличением толщины покрытия растут внутренние напряжения и, соответственно снижается адгезия покрытия к основе. При значительных толщинах покрытие может самопроизвольно отслоиться. Изучение влияния толщины покрытия на адгезионную прочность показало, что максимальное значение толщины цинковых покрытий составляет 250 мкм, а алюминиевых — 300 мкм.
- Особенность формирования покрытия последовательным наложением деформирующихся частиц, кристаллизующихся с высокими скоростями, - появление на стыках частиц микропустот и образование пористости покрытия, которая может быть открытой (сквозной) или закрытой (тупиковой). При открытой пористости поры, сообщаясь между собой, могут проходить через всю толщ напыленного слоя до основного металла, что снижает защитные свойства покрытия. Закрытую пористость образуют несквозные поры, которые не влияют на проницаемость покрытия, но уменьшают его плотность [1]. Сквозная пористость цинковых покрытий, нанесенных методом газотермического напыления, наблюдаемого при их толщине до 100 мкм, а алюминиевых — до 150 мкм.

Пропитка металлизационных покрытий лакокрасочными материалами

- При эксплуатации конструкций агрессивные компоненты и влага, проникая из окружающей среды в поры и достаточно долго задерживаясь там, ускоряют коррозионное разрушение покрытия, а при сквозной пористости возможно поражение металла основы.
- Один из самых надежных и распространенных способов устранения пористости — пропитка металлизационных покрытий лакокрасочными или полимерными материалами, которые должны обладать следующими качествами:
 - достаточной коррозионной стойкостью в данных условиях эксплуатации;
 - хорошей смачиваемостью поверхности металлизационного покрытия;
 - минимальной вязкостью;
 - высокой концентрацией пленкообразующих компонентов;
 - хорошей адгезией к поверхности металлизационного слоя;
 - минимальной объемной усадкой при затвердевании.

- Лакокрасочные материалы для пропитки металлизационного слоя выбирают в зависимости от агрессивности среды, требуемой долговечности и в соответствии с требованиями СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии».
- Защитные функции комбинированных покрытий на основе цинка и алюминия основаны на изолирующем и протекторном действии металлизационного подслоя и изолирующем действии лакокрасочного слоя. При нарушении сплошности этих слоев цинк и алюминий в большинстве агрессивных сред выполняют катодную защиту стальной основы, причем в большей степени это относится к цинковым покрытиям. Поэтому цинковые покрытия более надежно защищают поверхность конструкций на стыках и углах, где покрытие более тонкое. При нанесении комбинированных покрытий во время монтажа в качестве металлизационного подслоя лучше использовать цинк. Алюминиевые покрытия пассивируются во многих агрессивных средах (кроме щелочных) и благодаря этому отличаются от цинковых лучшей сопротивляемостью коррозии. Это следует учитывать при проектировании антикоррозионной защиты конструкций.

- Изучение структуры комбинированных покрытий на поперечных микрошлифах показало, что лакокрасочный материал проникает на глубину до 15 мкм в металлизационный подслой, который благодаря шероховатости и поверхностной пористости повышает адгезию лакокрасочного слоя, что увеличивает его сопротивляемость воздействию агрессивных сред.
- Хорошо зарекомендовали себя комбинированные покрытия при защите от коррозии конструкций и оборудования, работающих в промышленной атмосфере и в условиях воздействия агрессивных жидкостей. По данным зарубежной литературы, срок их службы в этих условиях составляет 20 лет. Металлизационные комбинированные покрытия с успехом применяют для защиты от коррозии стальной арматуры, закладных деталей и связей железобетонных конструкций, работающих в агрессивных средах, когда в процессе эксплуатации сооружения восстановить защитные покрытия трудно или невозможно.

Опыт эксплуатации

- В 1966 г. при возведении Останкинской телебашни в Москве металлоконструкции антенны были защищены от коррозии комбинированным металлизационно-лакокрасочным покрытием, состоящим из цинкового подслоя толщиной 200 мкм, одного слоя грунтовки ФЛ-03К и двух слоев поливинилхлоридной эмали. Покрытие наносили при монтаже. Обследования защитного покрытия после четырех и семи лет эксплуатации показали вполне удовлетворительное его состояние.
- В ЦНИИПСК проведены широкие исследования коррозионного поведения металлизационных и комбинированных покрытий на основе цинка и алюминия в средах различной агрессивности. Идентификация и обработка результатов ускоренных, натуральных испытаний и данных литературы позволили спрогнозировать и оценить долговечность металлизационных и комбинированных покрытий (см. таблицу). Степень агрессивного воздействия среды классифицировали согласно СНиПу 2.03.11-85.

- Полученные результаты были использованы при проектировании антикоррозионной защиты несущих конструкций останкинской телебашни. Эти условия согласно СНиПу 2.03.11-85 соответствуют среднеагрессивной степени воздействия среды. Учитывая условия эксплуатации и заданную долговечность (25 лет без ремонта защитного покрытия), в качестве антикоррозионной защиты стальных конструкций сооружения использовано трехслойное комбинированное покрытие следующего состава: цинковое покрытие толщиной 80 мкм; алюминиевое покрытие толщиной 120 мкм; шпатлевка ЭП-0010 — три слоя.
- Защитное покрытие наносили на элементы конструкции в условиях производства. После сборки конструкции сварные швы металлизировали и окрашивали. Аналогично защищали от коррозии несущие конструкции храма Христа Спасителя в Москве.

- Опыт применения комбинированных покрытий подтвердил их высокую эффективность для долговременной защиты от коррозии металлических конструкций и оборудования в средах различной агрессивности. Простота технологии формирования таких покрытий позволяет широко использовать их как при нанесении в производственных условиях, так и при монтаже. Комбинированные покрытия экономически более эффективны, чем лакокрасочные, так как несколько большие затраты на их нанесение окупаются за счет отсутствия или значительного снижения эксплуатационных расходов на восстановление антикоррозионной защиты.



Ржавая деталь (до обработки)

Деталь после VpCI-Corrverter



Лекция окончена!
Спасибо за внимание!