

УДК 620.197

В.И. Наумов, В.И. Чумаков, А.А. Дородницына, А.Д. Самсонова

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА БАРЬЕРНОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМОВ ПРИ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЕ СТАЛЕЙНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
ООО «Химсинтез», г. Дзержинск

Проведены исследования по выявлению закономерностей коррозионных свойств цинковых и цинк-алюминиевых ламельных покрытий, осажденных на сталь в камере солевого тумана в 5%-ном растворе NaCl. Показано, что цинковые покрытия, содержащие алюминий, являются более коррозионно-стойкими, чем чисто цинковые. Проведены исследования по влиянию природы и концентрации наполнителей цинка, алюминия и никеля на основе неорганического и фторопластового связующего на формирование защитных свойств ламельных покрытий на стали. Показано, что в зависимости от природы металла-наполнителя меняется соотношение барьерных и протекторных свойств. Разработана методика и определены вклады электрохимического и барьерного механизмов защиты от коррозии на различного вида ламельных и ламельно-порошковых покрытиях.

Ключевые слова: ламельные покрытия, цинк, цинк-алюминий, коррозия.

Ущерб от коррозии выражается в потере металла или выходе из строя конструкций, которые часто ведут к остановке производств, людским потерям и возникновению транспортных проблем.

Методы борьбы с коррозией разнообразны. Наиболее часто в качестве защитных антикоррозийных покрытий используются цинковые, нанесенные различными способами на поверхность стали, покрытия. Широкое распространение цинка, как протектора, связано с тем, что это доступный и недорогой металл, имеющий отрицательный стандартный потенциал ($E^{\circ} = -0,76$ В), что обеспечивает катодную защиту покрываемых им сталей, а трудно растворимые продукты коррозии цинка дополнительно тормозят процесс коррозии сталей за счет барьерного механизма.

Соотношение вкладов этих механизмов в разных условиях могут меняться, и разработчикам покрытий приходится путем проб и ошибок подгонять составы покрытий, чтобы обеспечить максимальную защитную способность пленок.

Это связано с тем, что методика определения количественной оценки вкладов барьерного и электрохимического механизмов в осуществлении антикоррозионной защиты сталей в настоящее время отсутствует. Тем не менее, значения этих величин важны при разработке эффективных защитных покрытий и прогнозирования их свойств. По этой причине постановка данной работы является актуальной и практически полезной.

В качестве объектов исследования были выбраны антикоррозионные ламельные (чешуйчатые) покрытия на основе цинка, которые в последние десятилетия в ряде производств занимают доминирующие позиции из-за комплекса положительных свойств: высокие защитные характеристики, простота технологии нанесения и отсутствие наводораживания основы, возможность обработки сложно профилированных деталей [1,2].

Основу ламельных покрытий составляет трехмерная матрица-сетка связующего вещества, пространство внутри которой заполняется металлическим наполнителем. В качестве наполнителя используются чешуйки цинка, алюминия и других металлов и их смесей с различным содержанием цинка.

Методика эксперимента

В качестве основы для нанесения покрытий использовали стальные пластины размером 50 x 70 мм. Перед нанесением покрытий подложки травили в соляной кислоте (1:1), обезжировали в щелочном растворе, промывали в воде и сушили до полного удаления влаги.

Цинксодержащую суспензию готовили в 1,5 л смесителе в условиях перемешивания со скоростью 300 - 1500 об/с, зависящей от состава суспензий и природы связующего.

В смеситель вводили расчетное количество связующего тетрабутоксититана и (или) раствор фторопласта - Ф32Л и растворителя этилацетата, после чего смесь перемешивали до однородного состояния. В случае применения фторполимерного связующего, предварительно готовили 20%-ный раствор фторопласта Ф32Л в этилацетате. В ряде случаев для обеспечения необходимой вязкости суспензии, для предотвращения быстрого расслоения композиции и выпадения в осадок металла, а также для лучшего распределения ламелей или порошков в суспензии добавляли разбавители и различные добавки: реологические, например, МРА-60Х, водопоглощающие (Syloid – ZN-1 или SiO₂), диспергирующие (Dispebyk 182).

Количество растворителя вводили до уровня вязкости раствора, отвечающей истечению суспензии из капилляра вискозиметра, равной 28 - 31 с для суспензий на основе титан органического и 43-45 с на основе фторполимерного связующего.

Контроль вязкости суспензии проводили с помощью вискозиметра DIN № 3 с диаметром сопла 3 мм по ГОСТ 9070-75 [3] по времени истечения раствора.

При высокой вязкости проводили корректировку суспензии путем добавления разбавителей (циклогексанон, ксилол или метоксипропилацетат). Если вязкость соответствовала требуемым значениям, суспензию использовали для нанесения покрытий.

При приготовлении суспензий не допускалось попадание в нее влаги, так как это приводило к преждевременному гидролизу неорганических связующих и желированию раствора. Для уверенности, что связующее не зажелирует перед нанесением на основу в композицию в количествах 0,5 - 2,0 % от массы металла-наполнителя вводили водопоглощающую добавку, предотвращающую преждевременный гидролиз связующих:



После гомогенизации суспензии в условиях перемешивания последовательно вводили навески цинковых или цинковых и алюминиевых, ламелей, а в некоторых особо оговоренных случаях - смеси ламелей и порошков Zn, Al и Ni. Однородность композиции оценивали визуально на наличие комков и сгустков.

Цинксодержащие ламельные покрытия наносили на поверхность стальных деталей путем окунания в высокодисперсную суспензию, состоящую из растворителя органического происхождения, связующего материала, цинковых, алюминиевых ламелей или порошков. Толщины покрытий обычно составляли 18 - 20 мкм.

Далее образцы направлялись на термообработку, которую осуществляли в три этапа: а) 15 мин выдержка при 50 °С; б) разогрев в течение 15 мин от 50 до 230 °С; в) выдержка при 230 °С в течение 15 мин. Подобная термообработка необходима для испарения растворителя, гидролиза титанорганических и их полимеризации. В результате полимеризации на поверхности образуется сетка титаноксидных стекол, наполненная металлом (рис. 1). Помимо неорганического связующего использовали и фторопласт марки Ф32Л (сополимер трифторхлорэтилена и фтористого винилдиена), способного растворяться в этилацетате.

Более подробно используемая методика нанесения покрытий и исходные компоненты суспензий для нанесения покрытий описаны [4 - 6].

При термоотверждении связующих, содержащих титан- или кремнийорганические соединения, в самом общем виде могут наблюдаться следующие процессы: а) испарение растворителя; б) реакции гидролиза (за счет влаги, содержащейся в атмосфере и растворителе); в) поликонденсации с образованием трехмерной сетки оксидов посредством связей -Ti-O-Ti- [7,8].

Для определения времени защитной способности и оценки вкладов механизмов защитного действия покрытий, были проведены коррозионные исследования в камере солевого тумана в 5%-ном растворе NaCl при T = 20 ± 2 °С по ГОСТ 9.308-85 [9] двумя способами: а) делали крестообразный разрез покрытия до металла основы и выдерживали в камере до появления следов коррозии основы (так называемой красной коррозии); б) аналогично коррозионным измерениям подвергались образцы и с не нарушенным покрытием [4-6].

Толщину покрытий контролировали с помощью толщиномера «Константа К5» по ГОСТ Р 51694-2000 [10].

Для изучения структуры покрытия использовали сканирующий растровый электронный микроскоп - TESCAN VEGA II.

Результаты и обсуждение

Предварительно было выяснено, что изменение размеров lamelл в пределах 10–25 мкм (промышленно выпускаемые lamеллы) с удельной поверхностью 1,0–1,3 м²/г практически не оказывают влияния на защитную способность покрытий и главную роль в обеспечении защитных свойств покрытий играет плоская форма чешуек, определяющая слоистую укладку lamелл, расположенных параллельно поверхности подложки (рис. 1).

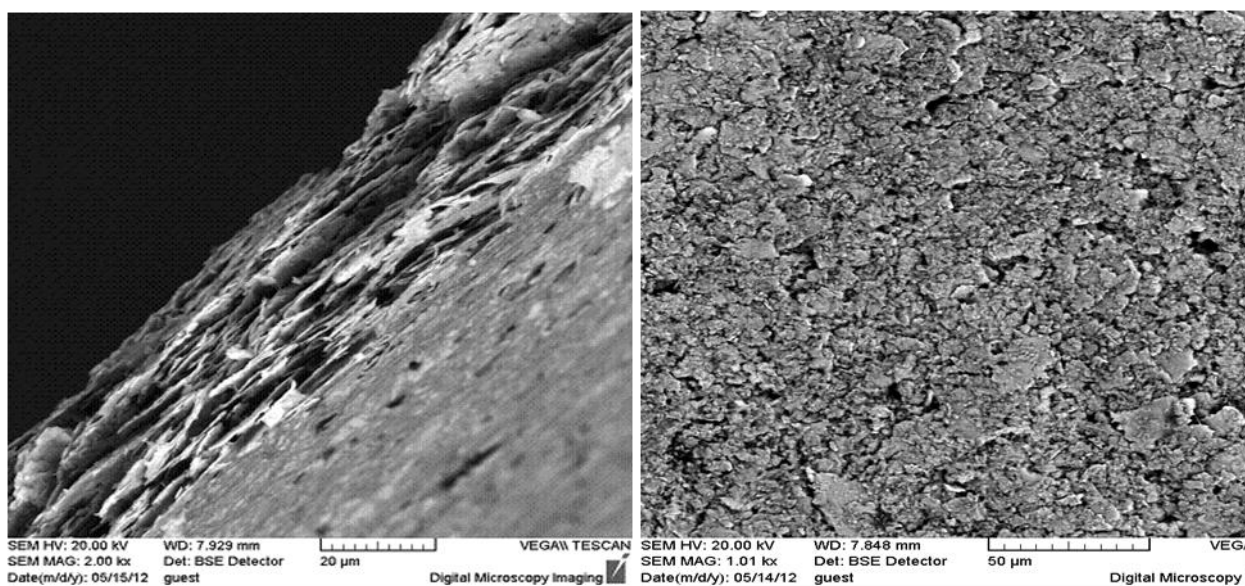


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и шлифа цинкламельного покрытия, осажденного с помощью титанатного связующего на сталь

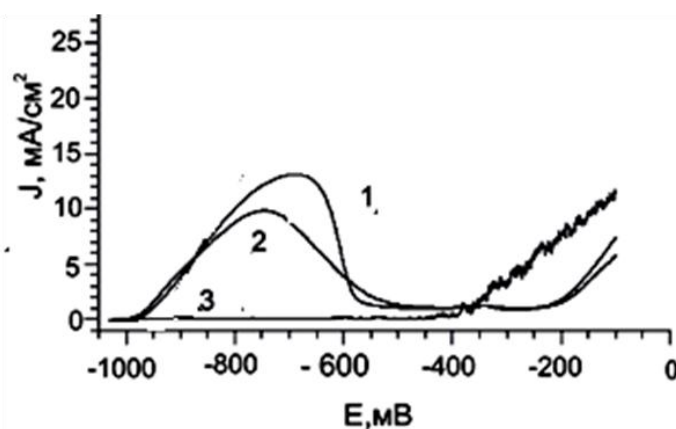


Рис. 2. Реакции, приводящие к образованию связей -Fe-O-Ti-O-Zn-

Упрощенная схема строения цинкламельного покрытия представлена на рис. 2. На этом рисунке не показаны сквозные и закрытые поры, которые обычно присутствуют в покрытиях и способствуют проникновению электролита и окислителя (кислорода или H⁺) к металлу – основе. Только в этом случае может реализоваться гальванопара Fe/электролит/Zn, где цинк является протектором по отношению к стали.

Если поры и дефекты в покрытии отсутствуют (гипотетический вариант), то реализу-

ется исключительно барьерный механизм защиты от коррозии, так как доступ электролита к основе невозможен, а поставка кислорода или ионов электролита через беспористую пленку крайне мала из-за низких коэффициентов диффузии в твердой фазе.

На рис. 3 представлены зависимости времени появления коррозии основы на Zn и ZnAl на ненарушенных (кр.1) и крестообразно надрезанных (кр.2) цинксодержащих ламельных покрытиях. Видно, что добавление 3 % алюминия к цинку приводит к резкому росту защитной способности покрытий в 8-9 раз, что сопровождалось заметным снижением визуально наблюдаемых продуктов коррозии цинка (белая коррозия).

Из рис. 3 следует, что ненарушенные покрытия, содержащие только цинковые ламели $[Al] = 0\%$ защищают основу в течение 500 ч и на поверхности покрытия фиксируются следы белой коррозии цинка. Цинковые покрытия, содержащие $\geq 3\%$ алюминия с не нарушенной поверхностью, выдержали 4000 ч в камере солевого тумана и при этом продукты коррозии цинка наблюдались лишь в следовых количествах.

Пунктир на рис. 3 соответствует защитной способности для $[Al] > 3\%$ и по своей сути не является пределом, так как через полгода коррозионные испытания нами были остановлены из-за превышения требований промышленности по защитным свойствам подобных покрытий более чем в шесть раз.

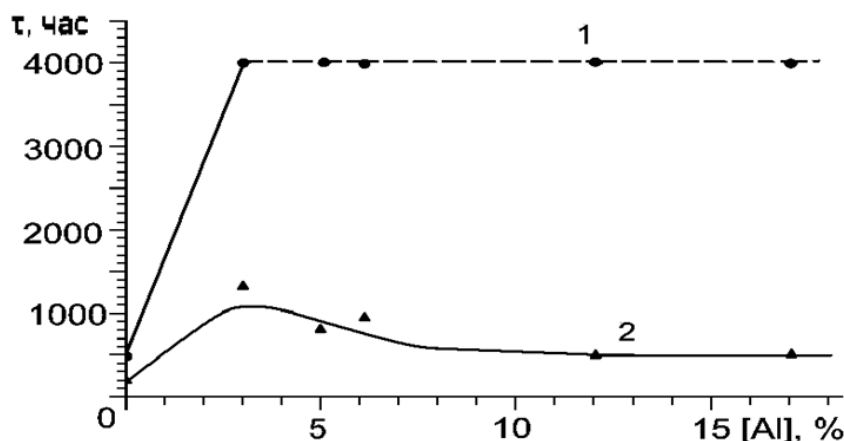


Рис. 3. Зависимость времени до появления красной коррозии основы на Zn и ZnAl ненарушенных (кривая 1) и нарушенных (кривая 2) покрытиях от содержания Al (масс. %)

Детали с надрезанными ламельными покрытиями ведут себя несколько иначе. Время появления коррозии основы с чисто цинковым покрытием наступает через 100 ч. Добавление в покрытие алюминия коррозия в интервале концентраций $[Al] = 3 - 17\%$ приводит к увеличению времени наступления коррозии основы до 500-1000 ч.

Установлено, что зафиксированные столь большие эффекты в защитной способности Zn-Al покрытий при малых концентрациях ($Al = 3\%$) связаны с несколькими причинами: 1) удельная поверхность цинковых ламелей равна $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$, а алюминиевых – $\sim 8 \text{ м}^2/\text{г}$. Большие размеры алюминиевых ламелей перекрывают некоторую часть промежутков между цинковыми ламелями, что снижает пористость покрытий; 2) образующиеся продукты коррозии алюминия приводят к закупориванию пор в покрытии, что затрудняет транспорт окислителей (кислорода и ионов H^+) и электролита к поверхности стальной подложки.

Результаты проведенных коррозионных испытаний покрытий с различными типами металлического наполнителя и связующего в виде титанатоксидных связующих (ТОС) приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует: 1) что цинкламельные ненарушенные покрытия обладают в 9 раз меньшей защитной способностью, чем ламельные покрытия на основе смеси чешуек цинка и алюминия; 2) покрытия на основе смеси цинковых и алюминиевых ламелей обладают большей защитной способностью, чем ламели, изготовленные из металлургического

сплава того же элементного состава. Это связано с тем, что в процессе коррозии цинка поверхностный слой сплава 93Zn7Al обогащается алюминием и его продуктами коррозии и, начиная с какого-то момента, цинк полностью блокируется ими, в результате чего он перестает работать в качестве протектора. Это подтверждается тем, что на анодных потенциодинамических I, E-кривых тока растворения цинка практически отсутствуют (рис. 4); 3) введение цинкового порошка до определенного предела приводит к росту защитной способности из-за заполнения межламельных пустот цинковым порошком. Наилучшие результаты наблюдаются для составов цинковые ламели : порошок = 50:50. 4) дальнейшее увеличение доли цинкового порошка в ламельном покрытии вплоть до полной замены цинковых ламелей на порошок приводит к увеличению количества пор в покрытии и резкому снижению защитной способности покрытий; 5) ламельные покрытия, изготовленные из смеси цинковых ламелей и алюминиевой пудры, имеют более низкую защитную способность покрытий по сравнению с покрытиями, состоящими из смеси ламелей цинка и алюминия, так как большое количество продуктов коррозии алюминиевого порошка блокирует поверхность цинковых ламелей и уменьшает количество электрохимически активного цинка в покрытии.

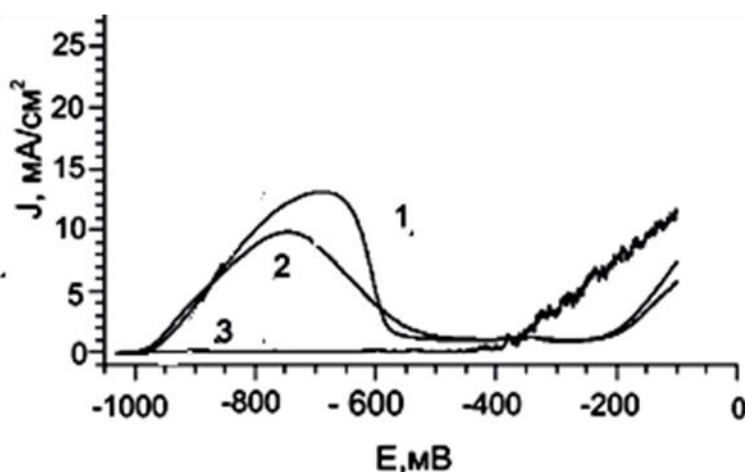


Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые Zn и Zn-Al покрытий в 5 % NaCl:

1 – цинк-ламельное покрытие (90 % Zn в покрытии); 2 – смесь Zn и Al ламелей (82 % Zn и 10 % Al); 3 – ламели из металлургического сплава 93Zn7Al

В работе [11] с помощью сканирующего электронного микроскопа, снабженного анализатором элементного состава, показано, что в присутствии ионов хлора в слабокислых и нейтральных растворах на поверхности алюминия, наряду с Al_2O_3 и $Al(OH)_3$, образуются комплексы $[Al(H_2O)_y]_{адс}$, которые блокируют поверхность подложки и цинкового протектора.

Исследования по коррозионной стойкости смешанных ламельно-порошковых Zn-Ni покрытий (Zn – ламель, Ni – порошок; Ni ламели промышленностью не выпускаются) показали, что защитная способность Zn-Ni покрытий в соляном тумане немного ниже цинковых, и значительно ниже Zn-Al ламельных покрытий. Это связано с тем, что никель имеет более положительный стандартный потенциал ($E^0 = -0,25$ В) и по отношению к железу ($E^0 = -0,44$ В) не проявляет протекторных свойств, а образующие оксиды или гидроксиды никеля менее плотные и химически устойчивые, чем оксид алюминия.

До наших работ никто и никогда не проводил количественную оценку вкладов электрохимического и барьерного механизмов в коррозионном процессе и все оценки проводили только на качественном уровне (на уровне больше или меньше).

При разработке методики количественной оценки вкладов электрохимического и барьерного механизмов в коррозионном процессе мы исходили из следующих предпосылок. Искусственно нарушенное (надрезанное) покрытие на не легированных углеродистых сталях и чугунах может защищать подложку только за счет протектора, так как продукты коррозии

железа не являются плотно покрывающими. На ненарушенных покрытиях действуют оба механизма защиты - протекторный и барьерный.

Таблица 1

Коррозионная стойкость покрытий с различными металлическими наполнителями

Тип металлического наполнителя	Коррозионная стойкость на ненарушенных покрытиях, ч	Коррозионная стойкость на покрытиях с разрезом, ч	Вклад протекторного механизма защиты	Вклад барьерного механизма защиты
Ламели на основе металлургического сплава ZnAl7 %	1032	264	26	74
Цинковые ламели 100%	456	360	79	21
Цинковая пыль 100 %	144	96	67	33
Смесь цинковой пыли и цинковых ламелей 50:50	792	720	91	9
Смесь Zn и Al ламелей (Al 3 %)	4000	1200	30	70
Цинковые ламели и алюминиевая пудра (7 %)	240	196	30	70
Цинковые ламели и никелевый порошок (15%)	408	244	60	40

Для оценки вклада протекторного механизма коррозионной защиты следует найти соотношение времени до момента появления красной коррозии на надрезанных покрытиях (протекторная защита) ко времени появления коррозии на ненарушенных образцах (протекторная и барьерная защиты):

$$\gamma_{\text{пр.}} = \tau_{\text{нар}}/\tau_{\text{ненар.}} \quad (2)$$

Для оценки барьерного механизма соответственно следует использовать соотношение:

$$\gamma_{\text{бар.}} = 1 - \gamma_{\text{пр.}} \quad (3)$$

Такая оценка нами была проведена для покрытий разной природы (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что на ламельных и порошковых цинковых покрытиях доминирующим является протекторный механизм защиты, так как $\gamma_{\text{пр.}} = 67 - 91 \%$, а на Zn-Al покрытиях преобладающим является барьерный механизм ($\gamma_{\text{пр.}} = 27 - 30 \%$; $\gamma_{\text{бар.}} = 70 - 73 \%$), что согласуется с качественными выводами, полученными ранее на основе электрохимических измерений [4,5]. Значения времен защитного действия нарушенных и ненарушенных Zn - Ni покрытий позволили определить вклады протекторного (56 %) и барьерного (44 %) механизмов защиты для этого вида покрытий. Оказалось, что вклады барьерного механизма для Zn - Ni ниже соответствующих величин для Zn-Al покрытий (30 и 70 % соответственно), что подтверждает меньшую блокирующую эффективность продуктов коррозии никеля, по сравнению с продуктами коррозии алюминия.

Оценка вкладов цинковых и цинк-алюминиевых ламельных покрытий на основе фторопластового связующего (фторполимер Ф32Л), который, как известно [12], характеризуется очень высокой пористостью и низкими значениями адгезии к продуктам коррозии цинка и

алюминия, показала, что в обоих случаях доминирующим оказывается протекторный механизм защиты ($\gamma_{\text{пр}} \sim 83-88\%$) (см. табл. 2). Это связано с тем, что из-за низкой адгезии фторполимера, большая часть продуктов коррозии цинка и алюминия смывается конденсатом солевого тумана в коррозионной камере с поверхности покрытия и вымывается из его пор.

Этот тезис подтверждается следующим. Электрохимические измерения, проведенные с помощью анодных потенциодинамических кривых, показали, что во фторполимерном связующем первоначально заблокированный продуктами коррозии алюминия цинк со временем вовлекается в процесс катодной защиты стали, так как продукты коррозии смываются конденсатом соевого тумана. Об этом же свидетельствуют и данные по вкладам: в отсутствие Al вклад протекторной защиты цинковых покрытий на основе фторполимера равен 88 % (строка 1, табл.2), а в его присутствии – 83 % из-за того, что содержание Zn в чисто цинковом покрытии составляет 85 масс %, а в Zn-Al покрытиях его количество равно 80 %.

Расчет показывает, что отношения вкладов протекторной защиты цинковых и цинк-алюминиевых с не нарушенной поверхностью покрытий $\gamma_{\text{пр}}^{\text{Zn}}/\gamma_{\text{пр}}^{\text{Zn-Al}} = 1,06$ точно соответствует отношению масс заложенного в этих покрытиях цинка $m_{\text{Zn}}/m_{\text{Zn-Al}} = 1,06$.

Совместное использование в качестве связующих фторполимера Ф32Л и титаноксидных стекол в покрытии приводит к росту количества продуктов коррозии алюминия, блокирующих поверхность протектора - цинка, так как снижается доля фторполимерного связующего в покрытии, характеризующегося низкой адгезией к продуктам коррозии алюминия.

В то же время, замена цинковых ламелей на цинковый порошок до определенного предела (50 %), в условиях постоянства количества цинка в пленке приводит к росту времени защитного действия нарушенных и ненарушенных покрытий. При этом вклады протекторного механизма не меняются (сравни строки 4 и 5 табл. 2), так как количество протектора-цинка в этом случае остается постоянным.

Таблица 2

Защитные свойства Zn и Zn-Al покрытий на фторполимерной основе

Состав покрытий, в масс. %	Время появления коррозии на образцах с разрезом, ч	Время появления коррозии на образцах без разреза, ч	Вклад протекторной защиты, в %	Вклад барьерного механизма защиты, в %
Цинк-ламель - 83 Ф32Л - 17	172	196	88	12
Цинк-ламель - 80,0 Алюминий - 5 Ф32Л - 15	1000	1200	83	17
Цинк-ламель - 62,5 Алюминий- 6,25 Ф32Л - 6,25 ТОС -25,0	840	1296	65	35
Цинк-ламель - 37,5 Цинк-порошок- 25,0 Алюминий - 6,25 Ф32Л - 6,25 ТОС -25,0	892	1382	65	35

Таким образом, разработанная методика количественного определения вкладов протекторного и барьерного механизмов дает разумные результаты, согласующиеся с электрохимическими измерениями и проведенными расчетами, и может быть использована при разработке новых видов протекторных защитных покрытий на не легированных сталях и чугунах, на которых продукты коррозии железа не образуют плотно покрывающие барьерные пленки на подложке.

Библиографический список

1. **Окулов, В.В.** Цинкование. Техника и технология / В.В. Окулов; под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. **Зильберштейн, И.Л.** Неэлектролитическое ламельное цинковое покрытие / И.Л. Зильберштейн, Л.М. Новоселова // Гальванотехника и обработка поверхности, 2006. Т. 14. № 4. С. 9–11.
3. ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия. – М.: Изд-во госстандартов, 1975.
4. **Чумаков, В.И.** Антикоррозионные свойства цинковых и цинк-алюминиевых ламельных покрытий на стали / В.И. Чумаков [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 1. С. 17–22.
5. **Чумаков, В.И.** Зависимость свойств ламельных цинковых покрытий на стали от природы и концентрации связующих / В.И. Чумаков [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. №1. С. 31–37.
6. **Чумаков, В.И.** Осаждение антикоррозионных цинк-ламельных покрытий на фторполимерной основе / В.И. Чумаков [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. №3. С. 34–39.
7. **Фролов, В.В.** Химия / В.В. Фролов. – М.: Высш. шк., 1979. – 559 с.
8. Металлополимерные материалы и изделия / под ред. В. А. Белого. – М., 1979. – 310 с.
9. ГОСТ 9.308-85. Покрытия металлические и неметаллические неорганические, методы ускоренных испытаний. – М.: Изд-во госстандартов, 1985.
10. ГОСТ Р 51694-2000. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. – М.: Изд-во госстандартов, 2000.
11. **Борисенкова, Т.А.** Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава / Т.А. Борисенкова, С.А. Калезина // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, 32. С. 106–109.
12. **Кирюхин, Д.П.** Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д.П. Кирюхин [и др.] // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 66–72.

*Дата поступления
в редакцию: 15.04.2014*

V.I. Naumov, V.I. Chumakov, A.A. Dorodnizina, A. D. Samsonova

QUANTITATIVE ASSESSMENT OF BARRIER AND ELECTROCHEMICAL MECHANISMS FOR ANTICORROSIVE PROTECTION OF STEEL

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev,
SLL «Himsintez», Dzerzhinsk

Studies have been conducted to reveal regularities of corrosive properties of zinc and zinc - aluminum flake coating deposited on steel. It is shown that zincaluminium flake coating are more corrosion resistant than pure zinc coating. Investigated the impact of the nature and concentration of zinc, aluminum and nickel flake in coatings based on inorganic and fluoropolymer binder on protective properties on steel. It is shown that depending on the nature of the metal changing the balance between the barrier and protective properties. The evaluation method was developed and defined participation electrochemical and barrier protection against corrosion on the various types of flake-powder coatings.

Key words: flake, coating, zinc, zinc-aluminium flake, corrosion