



ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

ЛЕКЦИЯ №9

Методы предотвращения контакта материала со средой. Лакокрасочные покрытия. Изоляционные покрытия. Полимерные покрытия для защиты внутренней поверхности трубопроводов. Неорганические покрытия.

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

- ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ** конструкционных материалов в агрессивных средах основана на:
- повышении коррозионной стойкости самого материала;
 - снижении агрессивности среды;
 - предотвращении контакта материала со средой с помощью изолирующего покрытия;
 - регулировании электродного потенциала защищаемого изделия в данной среде.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Основное назначение любого вида покрытия - *уменьшить доступ* агрессивной среды к поверхности металла.

Применяют следующие виды покрытия:

- *лакокрасочные и полимерные*
- *неорганическое*
- *металлическое*



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- **ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ** - образуются в результате пленкообразования (высыхания, отверждения) лакокрасочных материалов, нанесенных на поверхность (подложку).
- **Основное назначение:** защита материалов от разрушения (напр., металлов - от коррозии, дерева - от гниения) и декоративная отделка поверхности.



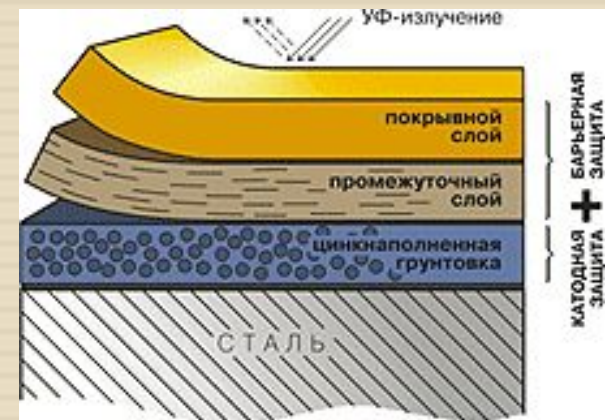
ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

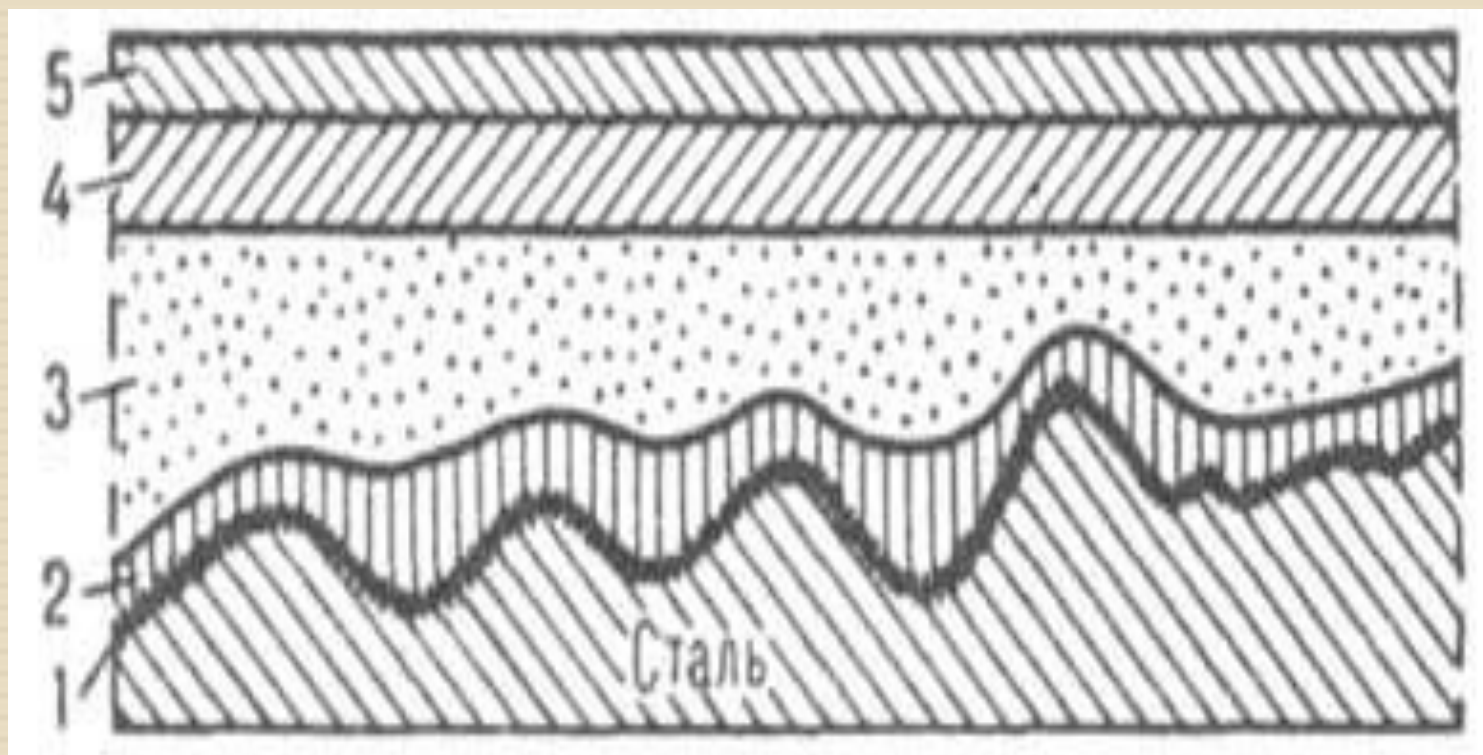
По эксплуатационным свойствам различают:

- лакокрасочные покрытия атмосфере-, водо-, масло- и бензостойкие
- химически стойкие
- термостойкие
- электроизоляционные
- консервационные
- специального назначения. К ним относятся, например, противообрастающие (препятствуют обрастанию подводных частей судов и гидротехнических сооружений морскими микроорганизмами), светоотражающие, светящиеся (способны к люминесценции в видимой области спектра при облучении светом или радиоактивным излучением), термоиндикаторные (изменяют цвет или яркость свечения при определенной температуре), огнезащитные, противозащитные, противозащитные (звукоизолирующие).

ЗАЩИТНОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ

- **нижний слой - грунт** (получают нанесением грунтовки) обеспечивает адгезию комплексного покрытия к подложке, замедление электрохимической коррозии металла. Грунтовки должны надёжно сцепляться с металлом и обладать хорошими антикоррозионными свойствами. Они содержат плёнкообразующие вещества и пигменты.
- **промежуточный - шпатлевка** (чаще применяют "второй грунт", или так называемую грунт-шпатлевку) - выравнивание поверхности (заполнение пор, мелких трещин и др. дефектов)
- **верхние, покровные, слои** (эмали; иногда для повышения блеска последний слой - лак) придают декоративные и частично защитные свойства. Верхние кроющие слои защитного лакокрасочного покрытия должны быть малопроницаемы для влаги, паров, газов, ионов электролитов, не должны набухать и растрескиваться в рабочей среде. Наиболее распространённые плёнкообразующие для кроющих слоев — алкидные смолы и их композиции с меламино-формальдегидными смолами и мочевино-формальдегидными смолами. Хорошей химической стойкостью обладают покрытия на основе феноло-альдегидных смол, эпоксидных смол, поливинилхлорида.





Защитное лакокрасочное покрытие (в разрезе)

1 - фосфатный слой; 2 - грунт; 3 - шпатлевка; 4 и 5 - слои эмали.

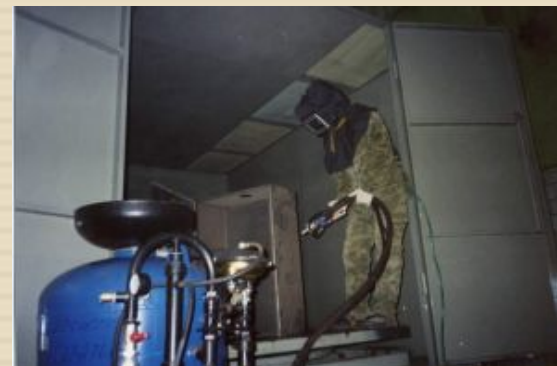
ПОДГОТОВКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Подготовка металлических поверхностей заключается:

- очистка ручным или механизированным инструментом
- пескоструйной либо дробеструйной обработка или др.
- химическая очистка

Химическая очистка:

- 1) обезжиривание поверхности
- 2) травление - удаление окислов, ржавчины и др. продуктов коррозии с поверхности (обычно после ее обезжиривания) действием, например, в течение 20-30 мин 20%-ной H_2SO_4 (70-80 °С) или 18-20%-ной HCl (30-40 °С), содержащими 1-3% ингибитора кислотной коррозии
- 3) нанесение конверсионных слоев (изменение природы поверхности; используется при получении долговечных комплексных лакокрасочных покрытий):
 - а) фосфатирование, которое заключается в образовании на поверхности стали пленки нерастворимых в воде трехзамещенных ортофосфатов, например $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Fe_3(PO_4)_2$, в результате обработки металла водорастворимыми однозамещенными ортофосфатами $Mn-Fe$, Zn или Fe , например $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot Fe(H_2PO_4)_2$, либо тонкого слоя $Fe_3(PO_4)_2$ при обработке стали раствором NaH_2PO_4 ;
 - б) оксидирование (чаще всего электрохимическим способом на аноде);
- 4) получение металлических подслоев - цинкование или кадмирование (обычно электрохимическим способом на катоде).



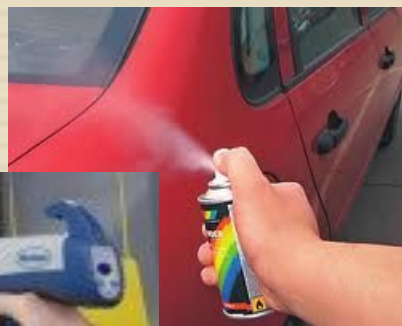
МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ЖИДКИХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- **Ручной** (кистью, шпателем, валиком) - для окраски крупногабаритных изделий (строительных сооружений, некоторых промышленных конструкций), исправления дефектов, в быту; используются ЛКМ естественной сушки.
- **Валковый** - механизированное нанесение ЛКМ с помощью системы валиков обычно на плоские изделия (листовой и рулонный прокат, полимерные пленки, щитовые элементы мебели, бумага, картон, металлическая фольга).
- **Окунание в ванну**, заполненную ЛКМ. Традиционные (органорастворяемые) ЛКМ удерживаются на поверхности после извлечения изделия из ванны вследствие смачивания. В случае водорастворяемых ЛКМ обычно применяют окунание с электро-, хемо- и термоосаждением. Применение метода электроосаждения позволяет хорошо защитить от коррозии острые углы и кромки изделия, сварные швы, внутренние полости, но нанести можно только один слой ЛКМ, т. к. первый слой, являющийся диэлектриком, препятствует электроосаждению второго.



МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ЖИДКИХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- **Струйный облив (налив)** - окрашиваемые изделия проходят через "завесу" ЛКМ. Струйный облив применяют для окраски узлов и деталей различных машин и оборудования, налив - для окраски плоских изделий (например, листового металла, щитовых элементов мебели, фанеры). Методы облива и окунания применяют для нанесения ЛКМ на изделия обтекаемой формы с гладкой поверхностью, окрашиваемые в один цвет со всех сторон. Для получения лакокрасочного покрытия равномерной толщины без подтеков и наплывов окрашенные изделия выдерживают в парах растворителя, поступающих из сушильной камеры.
- **Распыление:**
 - а) пневматическое - с помощью ручных или автоматических пистолетообразных краскораспылителей, ЛКМ с температурой от комнатной до 40-85 °С подается под давлением (200-600 кПа) очищенного воздуха; метод высокопроизводителен, обеспечивает хорошее качество лакокрасочных покрытий на поверхностях различной формы;
 - б) гидравлическое (безвоздушное), осуществляемое под давлением, создаваемым насосом (при 4-10 МПа в случае подогрева ЛКМ, при 10-25 МПа без подогрева);
 - в) аэрозольное - из баллончиков, заполненных ЛКМ и пропеллентом; применяют при подкраске автомашин, мебели и др.



СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

- **Адгезия (прилипание, притяжение)** – сцепление поверхностей разнородных тел (подложки и лакокрасочные материалы), определяется силой химического взаимодействия молекул на поверхности раздела двух фаз. Адгезия является основополагающим свойством лакокрасочных пленок, которое основательно влияет на показатели практически всех других свойств и определяет пригодность использования данной краски для конкретной подложки.
- **Твердость лакокрасочного покрытия** – способность пленки противостоять вдавливанию или проникновению в нее твердого тела. Важный параметр практически для всех видов красок и лаков
- **Эластичность** – определяет способность лакокрасочной пленки принимать свою прежнюю форму после снятия деформирующего усилия. Для лакокрасочной пленки, это способность следовать за деформацией подложки без отслаивания и растрескивания.
- **Износостойкость или абразивостойкость** – физическое свойство, характеризующее устойчивость лакокрасочного покрытия к истиранию, является одним из основных параметров определяющих долговечность пленки.
- **Бездефектность** лакокрасочного покрытия, улучшение смачивания подложки, устойчивость при хранении (предотвращение оседания пигментов) эмалей, водно- и органо-дисперсионных красок достигается введением в ЛКМ на стадии изготовления или перед нанесением функциональных добавок; например, рецептура воднодисперсионных красок обычно включает 5-7 таких добавок (диспергаторы, стабилизаторы, смачиватели, коалесценты, антивспениватели и др.).

ПОКРЫТИЯ ГРУППЫ МАТЕРИАЛОВ (АСГФ)

Материал является комплексной антикоррозионной защитной системой, новейшей разработкой отечественных ученых. Благодаря высокотехнологическому синтезу, получен олигомер со сверхпрочной химической связью.

Области применения покрытий АСГФ

- **Нефтяная промышленность** : покрытие АСГФ применяется для защиты резервуаров для хранения нефти, нефтепродуктов, пластовых вод, систем трубопроводов, нефтепромыслового оборудования, морских платформ.
- **Химическая промышленность**: любые металлоконструкции и емкости используемые в химической промышленности, а также подвижной состав используемый для перевозки агрессивных веществ, покрытые эмалью АСГФ, гарантированно защищены от воздействия химических сред (растворов кислот и щелочей и т.д.)



ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Изоляционные покрытия, применяемые на подземных магистральных трубопроводах, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- обладать высокими диэлектрическими свойствами
- быть сплошными
- быть водонепроницаемыми, механически прочными, эластичными и термостойкими. Конструкция покрытий должна допускать возможность механизации их нанесения на трубы, а используемые материалы должны быть недорогими, недефицитными и долговечными.



ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наибольшее распространение в отрасли трубопроводного транспорта нефти получили покрытия на основе **битумных мастик**. Они представляют собой многослойную конструкцию, включающую грунтовку, мастику, армирующую и защитную обёртки.

Грунтовка представляет собой раствор битума в бензине. После ее нанесения бензин испаряется и на трубе остается тонкая пленка битума, заполнившего все микронеровности поверхности металла. Грунтовка служит для обеспечения более полного контакта, а, следовательно, лучшей прилипаемости основного изоляционного слоя – битумной мастики – к трубе.

Битумная мастика представляет собой смесь тугоплавкого битума, наполнителей и пластификаторов. Каждый из компонентов мастики выполняет свою роль. Битум обеспечивает необходимое электросопротивление покрытия, наполнители – механическую прочность масти, пластификаторы – ее эластичность.

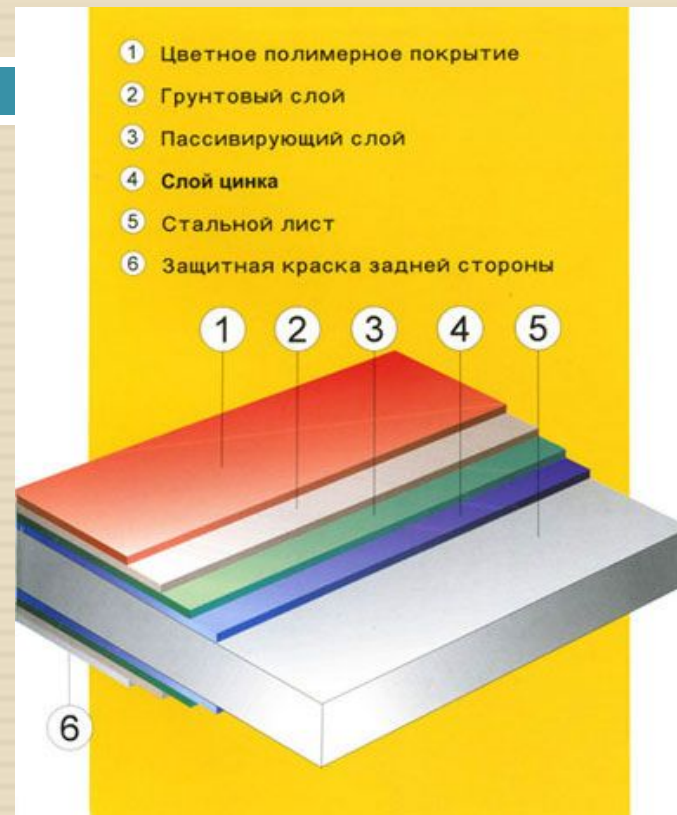
Битумную мастику наносят на трубу при температуре 150...180 С. Расплавляя тонкую плёнку битума, оставшуюся на трубе после испарения грунтовки, мастика проникает во все микронеровности поверхности металла, обеспечивая хорошую прилипаемость покрытия.



Битумная мастика может наноситься в один или два слоя. В последнем случае между слоями мастики для увеличения механической прочности покрытия наносят слой армирующей обертки из стеклохолста. Для защиты слоя битумной мастики от механических повреждений она покрывается сверху защитной оберткой.

ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

- Изоляционные покрытия на основе битумных мастик применяются при температуре транспортируемого продукта не более 40 °С. При более высоких температурах применяются **полимерные изоляционные покрытия**. Порошковые полиэтиленовые покрытия выдерживают температуру до 70°С, а эпоксидные – 80°С, полиэтиленовые липкие ленты – 70°С.
- Покрытия на основе **эпоксидной порошковой краски** и напыленного полиэтилена изготавливаются, в основном, в заводских условиях. В настоящее время мощности по выпуску изолированных труб ограничены. Поэтому наиболее широко применяются покрытия на основе полимерных липких лент. Сначала на трубу наносится полимерная или битумно – полимерная грунтовка, затем полиэтиленовая или поливинилхлоридная изоляционная липкая лента и защитная обертка. Толщина изоляционного покрытия нормального типа 1.35...1.5 мм, а усиленного 1.7 мм.
- **Полимерные покрытия** обладают высоким электросопротивлением, очень технологичным, однако они легко уязвимы – острые выступы на поверхности металла или камушки легко прокалывают такую изоляцию, нарушая её сплошность. С этой точки зрения они уступают покрытиям на основе битумных мастик, проколоть которые достаточно сложно. Но и битумные покрытия имеют недостатки: с течением времени они теряют эластичность, становятся хрупкими и отслаиваются от трубопровода.



ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ

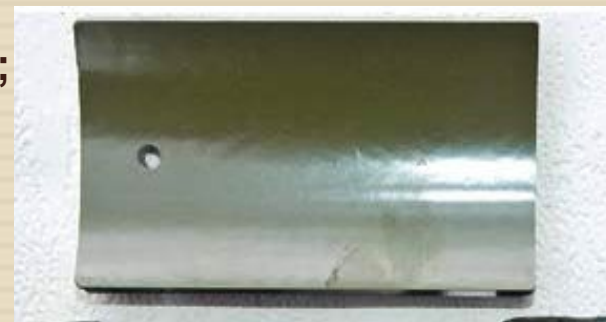
- Практически во всех трубопроводах, транспортирующих нефть, существует проблема образования асфальто-смоло-парафиновых отложений и солеотложений. Они существенно снижают пропускную способность трубопроводов, увеличивают энергозатраты на перекачку продукта и затрудняют внутритрубную диагностику. В процессе эксплуатации периодически проводится очистка внутренней поверхности трубопроводов от отложений.
- Указанные проблемы полностью или частично можно решить с помощью внутренних полимерных покрытий, которые в зависимости от назначения условно можно разделить на две группы: гладкостные и антикоррозионно-гладкостные.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ

Гладкостные покрытия на основе эпоксидных материалов предназначены для снижения шероховатости внутренней поверхности трубы и, как следствие, увеличения производительности трубопровода и снижения затрат на транспортировку перекачиваемого не коррозионно-активного продукта. Толщина гладкостных полимерных покрытий, как правило, составляет 60-150 мкм. История использования гладкостных полимерных покрытий при транспортировке некоррозионно активных газов насчитывает более 50 лет. Доказано, что затраты на внутренние полимерные покрытия газопроводов многократно окупаются в процессе эксплуатации.

Преимущества применения гладкостного полимерного покрытия на нефтепроводах:

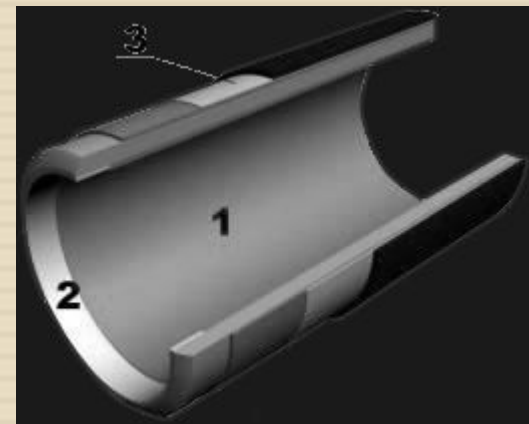
- увеличение пропускной способности трубопровода;
- снижение образования парафиновых отложений;
- снижение энергозатрат насосно-компрессорных станций;
- снижение капитальных затрат;
- защита от коррозии при хранении труб до монтажа;
- более эффективная очистка и диагностика;
- чистота транспортируемого продукта;
- снижение эксплуатационных расходов за счет сохранения работоспособности задвижек.



ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ

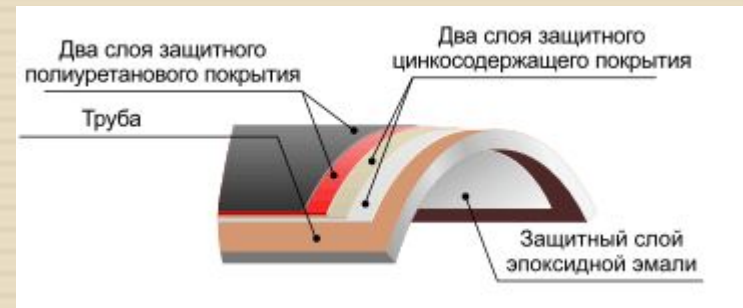
Антикоррозионно-гладкостные покрытия внутренней поверхности нефтепромысловых трубопроводов выполняют сразу несколько функций, обеспечивая:

- защиту от коррозионного воздействия эксплуатационных сред;
- защиту от гидроабразивного и коррозионно-механического износа;
- предотвращение или значительное снижение отложений асфальто-смолопарафинов и солей;
- чистоту продуктов при их транспортировке.



ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

- **Полиуретановые покрытия.** Полиуретан - синтетический гетероцепный полимер.
- Для теплоизоляции трубопроводов в мировой практике успешно применяются полиуретановые материалы, характеризующиеся малым коэффициентом теплопроводности и высокими прочностными свойствами. Полиуретаны могут сильно отличаться друг от друга строением цепи, химической природой свойствами, но их объединяет наличие в основной цепи макромолекулы уретановых групп $-NHCOO-$.
- В зависимости от природы исходных компонентов в макромолекулах полиуретанов могут содержаться и другие функциональные группы.



ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Полиуретан придает изделиям ряд полезных свойств:

- повышенное значение твердости, что позволяет использовать полиуретан для изделий, работающих под особо сильными механическими нагрузками.
- непревзойденная износостойкость и абразивная стойкость.
- при повышенной твердости полиуретан сохраняет высокую эластичность: предел деформации при разрыве обычно не менее 350%. Это обеспечивает очень высокое значение прочности: до 50 МПа.
- в условиях постоянной динамической нагрузки верхним пределом температуры эксплуатации полиуретанов является 120°C. Низкие температуры не оказывают особого влияния на свойства полиуретановых эластомеров вплоть до -70°C.
- полиуретаны имеют отличную стойкость к маслам и растворителям и подходят для работы со смазочными маслами, нефтью и ее производными, но эксплуатация изделий из полиуретанов показывает, что они очень быстро разрушаются при воздействии ацетонов, азотной кислоты, соединений содержащих большой процент хлора (соляная кислота, жидкий хлор), формальдегида, муравьиной и фосфорной кислоты, скипидара, толуола.



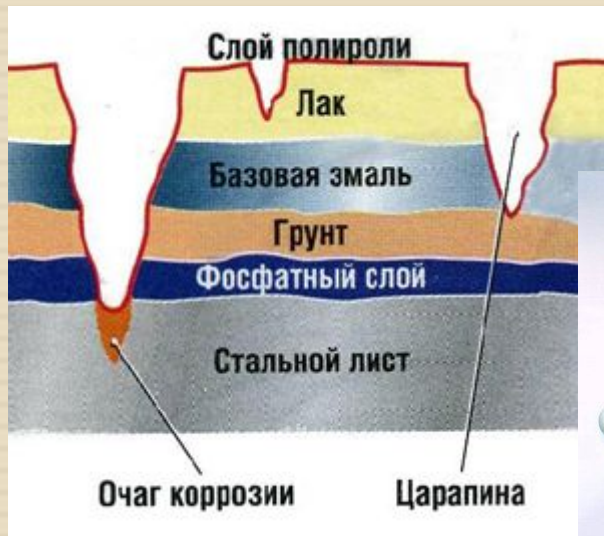
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

На основе неорганических связующих изготавливают покрытия:

- **антикоррозионные** — по металлам и сплавам
- **негорючие и огнезащитные** — по древесине и другим строительным материалам
- **водо- и паронепроницаемые** — по изделиям и конструкциям
- **атмосферостойкие и декоративные** — по строительным материалам и конструкциям
- От материалов аналогичного назначения на основе высокомолекулярных органических соединений лакокрасочные материалы на неорганической основе выгодно отличаются нетоксичностью, негорючестью, экологической чистотой производства и применения, доступностью сырьевой базы.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

- В настоящее время существуют два основных вида неорганических пленкообразователей, принципиально отличающихся друг от друга по своей химической природе: **щелочные** — на основе водорастворимых силикатов, в частности жидких стекол, и **кислые** — на основе водорастворимых фосфатов.



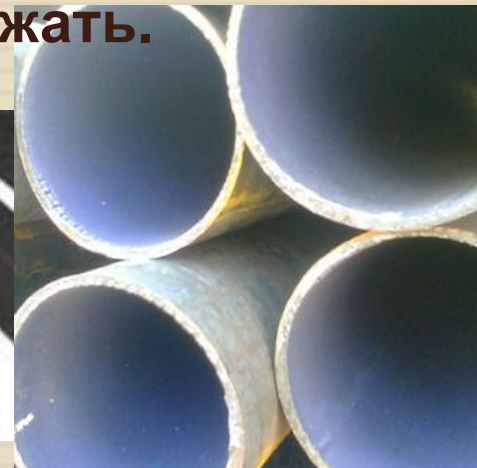
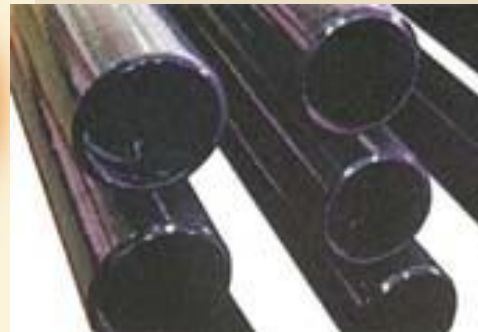
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- Основными видами **силикатных лакокрасочных** материалов, имеющих успешный многолетний опыт применения, являются два вида силикатных красок — **фасадные силикатные и цинк-наполненные** для противокоррозионной защиты металла.
- Разработка и внедрение силикатных **цинк-наполненных** красок в практику противокоррозионной защиты металла явилось решением важной задачи защиты крупногабаритных конструкций, работающих в атмосферных условиях, в зонах периодического воздействия морской воды, в нефтепродуктах, растворителях и т. д.
- Существует несколько модификаций таких красок, общим для них является приготовление суспензии порошка металлического цинка в жидком стекле, что обеспечивает преимущественный механизм протекторной (электрохимической) защиты стали от коррозии. При попадании цинк-силикатного покрытия в коррозионную среду сразу же устанавливается электродный потенциал системы, равный потенциалу цинка. При этом защита осуществляется благодаря катодной поляризации, полностью подавляющей локальный ток коррозии подложки.
- Электрохимическая защита подложки уже в первом периоде обеспечивается меньшим током, что обусловлено наличием на ней ряда химических соединений — пассиваторов (ингибиторов) коррозии. Такими ингибиторами являются, например CaCO_3 , Na_2O и SiO_2 , NaOH , Fe_2SiO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. Длительное защитное действие от коррозии цинк-силикатных покрытий объясняется, таким образом, одновременным действием электрохимического, ингибиторного и гидроизолирующего эффектов. Примерами цинк-силикатных красок могут служить краски «Силикацинк-2» и ВЖС-41.



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- **Силикатные эмали или стеклоэмали** изготавливаются путем наплавления размолотого порошка силиката того или иного состава на защищаемую поверхность. Эмалированная посуда, емкости, детали трубопровода и даже целые трубопроводы - все это может быть изготовлено с эмалевыми покрытиями.
- Покрытия практически непроницаемы для воды, но до тех пор, пока не появятся трещины, что при хрупкости такого рода покрытий вряд ли можно избежать.



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

□ **Фосфатные краски и покрытия.** Используются для защиты металлов от внешних воздействий, готовятся на основе фосфатных связующих. Применяют также покрытия из оксидов, взаимодействующих с фосфорной кислотой,— фосфатные цементы. Была отмечена перспективность использования фосфатных связующих при изготовлении защитных покрытий. Так, на основе фосфатного связующего разработано жаростойкое покрытие, которое может защищать некоторые виды чугунов и сталей от воздействия расплавов цветных металлов— алюминия, цинка и их сплавов.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЦЕМЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

- **Цементные покрытия** обладают ощутимым преимуществом - они имеют низкую стоимость и удобны при применении. Цемент обычно наносят на металлическую сетку слоем 5...25 мм.
- Несмотря на то, что обычное цементное покрытие водопроницаемо, коррозионные процессы практически не идут из-за высокой щелочности бетона ($\text{pH} > 11$). При большом числе трещин и выщелачивании бетона защитные свойства покрытия снижаются.
- За счет высокой щелочности защищена арматура железобетонных сооружений, например, мостов, но до тех пор, пока щелочность не уменьшится за счет проникновения солей и атмосферного воздуха, изменяющих химический состав бетона. Часто арматуру перед закладкой покрывают слоем изоляции, например, эпоксидной смолой.
- Сталь в бетоне имеет более положительный электрохимический потенциал, чем сталь в почве. Поэтому при контакте с арматурой железобетонного сооружения подземный трубопровод анодом и может активно разрушаться.

