

УДК 620.193.2

Коррозионная стойкость покрытий цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний в различных регионах мира

Ю.М. Панченко,* А.И. Маршаков, Л.А. Николаева и Т.А. Ненашева

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4

**E-mail: panchenkoum@mail.ru*

Аннотация

Представлен обзор литературных данных, полученных в результате длительных испытаний цинкового, цинк–алюминиевого и цинк–алюминий–магниевого покрытий на углеродистой стали в ряде стран (Испании, Португалии, Франции, Германии, бывшей Чехословакии, Австрии, Швеции, Нидерландах, США, Китае, Японии, Мексике, Бразилии, Таиланде, Сингапуре, Объединенных Арабских Эмиратах). Данные коррозионного поражения покрытий сгруппированы по испытаниям в зависимости от категории коррозионной агрессивности атмосферы (согласно стандарта ISO 9223) и ее типа (сельской, городской/промышленной, морской, морской/городской). Показано, что у покрытий сплавами коррозионная стойкость выше, чем у покрытий цинком. В атмосфере низкой коррозионной агрессивности пассивация поверхности покрытий оказывает дополнительный положительный эффект. Представлены возможные интервалы установившейся скорости коррозии покрытий для каждой категории в зависимости от типа атмосферы, позволяющие в первом приближении оценить срок службы покрытий. Дана критическая оценка методик проведения натурных испытаний покрытий на основе цинка.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, горячеоцинкованная сталь, цинк–алюминиевые покрытия, цинк–алюминий–магниевого покрытия, категории коррозионной активности атмосферы, срок службы.

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.; После доработки 02.03.2023 г.; Принята к публикации 06.03.2023 г.

Введение

Наиболее эффективной мерой увеличения продолжительности срока службы стальных изделий и конструкций является нанесение антикоррозийных покрытий, из которых наиболее широко применяются органические и металлические покрытия. Среди металлических покрытий наиболее распространены различные типы цинковых покрытий. Коррозионно-защитный механизм этих покрытий включает в себя:

барьерное действие самого металлического слоя, протекторную защиту в качестве жертвенного анода и барьерное ингибирующее коррозию действие продуктов коррозии металлического слоя [1–3]. На ранних стадиях эксплуатации металлоконструкций барьерное действие металлического слоя и протекторная защита играют основную роль в предотвращении коррозии стали. Протекторное действие покрытия наиболее эффективно в защите мест, где металлический слой был локально поврежден (например, царапины) или не мог покрыть всю конструкцию (например, обрезаемая кромка стальных листов) [4]. Для долговременной эксплуатации металлоконструкций важны как коррозионная стойкость самого металлического слоя, так и барьерное действие продуктов коррозии [5]. В атмосфере на поверхности цинка образуется оксидная плёнка, которая обладает высокой плотностью и прочностью, за счет чего она тормозит поступление кислорода к поверхности металла и не разрушается от механического воздействия.

Оцинкованная углеродистая сталь широко применяется при производстве автомобилей, строительстве зданий, объектов инфраструктуры, таких как дороги, мосты и т.д. Цинковые покрытия позволяют увеличить продолжительность службы стальных сооружений, а также снижать затраты на противокоррозионные мероприятия в процессе их эксплуатации.

Средний срок эксплуатации оцинкованных изделий зависит от толщины покрытия и в различных, даже неблагоприятных, условиях способно прослужить не менее 65–70 лет, полностью сохранив свои защитные свойства [6]. По обобщенным данным [7], покрытия толщиной 80 мкм могут прослужить до 100 лет в сельской местности, от 40 до 100 лет в городской среде, от 20 до 40 лет в промышленной среде и от 10 до 20 лет в морской среде. Согласно [8] ожидаемый срок эксплуатации оцинкованных изделий в сельской и городской среде составляет более 50 лет, и зависит, прежде всего, от толщины покрытий.

Однако в последние годы был разработан широкий спектр таких металлических покрытий, как покрытия из сплавов цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний. Эти покрытия должны иметь лучшую коррозионную стойкость при одновременном снижении стоимости изделий благодаря сокращению массы покрытия на единицу поверхности. Покрытия из таких сплавов производители рекомендуют, прежде всего, для применения в условиях, где традиционно использовались цинковые покрытия большой толщины, чтобы выдерживать воздействие коррозии в суровых условиях.

Интенсивные исследования с целью улучшения коррозионной стойкости цинковых покрытий горячего нанесения на стали путем легирования такими элементами, как Al, Mg и Si, начались в 70-х годах 20 века. В 1990 г. в Японии появились первые коммерческие покрытия на основе сплава цинка, алюминия и магния (Dymazinc, Super Dyma) [9]. Краткая историческая справка о сроках начала применения различных цинк–алюминий и цинк–алюминий–магний покрытий дана в

[10]. Новые сплавы присутствуют на рынке сравнительно недавно по сравнению с традиционными цинковыми покрытиями.

В последние десятилетия было проведено множество международных [11–16] и российских исследований для сбора данных об атмосферной коррозии типовых конструкционных металлов, таких как малоуглеродистая сталь, цинк, медь и алюминий. По этим данным разработаны предиктивные модели коррозионных потерь за различные промежутки времени, что позволяет оценивать сроки службы металлических конструкций в атмосферных условиях, и представлена классификация коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к конструкционным металлам [17]. Применить для цинковых покрытий модели, разработанные для цинка, невозможно без корректировки, поскольку коррозия листового, массивного цинка и покрытий на основе цинка отличается [8].

Для покрытий на основе цинка имеется разрозненная информация о коррозионных испытаниях в открытой атмосфере, в различных климатических условиях по всему миру. Однако до настоящего времени нет общего представления о коррозионной стойкости каждого из покрытий в различных климатических и аэрологических условиях.

Целью обзора является обобщение и анализ данных натуральных испытаний, что позволит классифицировать результаты, оценить и представить коррозионную стойкость покрытий цинком и его сплавами в различных категориях коррозионной агрессивности атмосферы в разных климатических и аэрологических условиях мира.

1. Виды покрытий, химический состав, стандартные обозначения

Покрытия цинком и сплавами цинк–алюминий–магний наносятся на сталь либо погружением в расплавленную смесь компонентов (горячее цинкование), либо физическим осаждением Mg и Al из паровой фазы на цинк. В настоящем обзоре основное внимание будет уделено коррозионным свойствам покрытий, нанесенным из расплава. Далее использованы термины: покрытие цинком и покрытие сплавом.

Принятые в зарубежной литературе названия покрытий в зависимости от состава и способа нанесения представлены в Таблице 1. В настоящей работе массовый процент указан перед элементом. Для обобщения результатов использована информация для мест проведения натуральных испытаний, включающая:

- коррозионные поражения для каждого типа покрытия за все годы испытаний;
- тип атмосферы мест в соответствии с [17] (сельская – С, городская/промышленная Г/П, морская – М и городская – морская – Г–М);
- категория коррозионной агрессивности атмосферы мест испытаний в соответствии с ISO 9223:2012 (в России этот стандарт принят в качестве ГОСТ ISO 9223:2017, который содержит неточности в сравнении с оригиналом). Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к конструкционным металлам определяют

по их коррозионным потерям за первый год. По отношению к цинку градация коррозионных поражений для категорий представлена в Таблице 2.

Таблица 1. Обозначения металлических покрытий на основе цинка

Обозначения	Состав покрытия или способ нанесения
ZnAl (Galfan)	5% Al, остальное Zn
AlZn (Galvalume)	55% Al; 1,6% Si, остальное Zn
ZnAlMg	0% < Al < 13% ; 0,2% < Mg < 8% ; остальное Zn
HDG, G, PG	Горячее цинкование
EZ	Электролитическое цинкование

Таблица 2. Категории коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к цинку

Категория коррозионной агрессивности	Интервал коррозионных поражений за первый год, h_1 , мкм
C1	$h_1 \leq 0,1$
C2	$0,1 < h_1 \leq 0,7$
C3	$0,7 < h_1 \leq 2,1$
C4	$2,1 < h_1 \leq 4,2$
C5	$4,2 < h_1 \leq 8,4$
CX	$8,4 < h_1 \leq 25$

2. Результаты натурных коррозионных испытаний цинковых покрытий

Коррозионную стойкость цинковых покрытий исследовали в Испании, Португалии, Франции, Германии, бывшей Чехословакии, Австрии, Швеции, Нидерландах, США, Китае, Японии, Мексике, Бразилии, Таиланде, Сингапуре, Объединенных Арабских Эмиратах [9, 18–29].

В Таблице 3 представлены экспериментальные данные коррозионных испытаний продолжительностью 4–6 лет. Данные для 7 и 10 лет экспозиции [19], не вошедшие в Таблицу 3, приведены в Таблице 4. Для 1 и 2-летних испытаний [9, 18, 20–27] результаты даны в Таблице 5.

Таблица 3. Места испытаний, категория коррозионной агрессивности и тип атмосферы, вид цинковых покрытий и их коррозионные поражения (мкм или г/м²) за разные годы экспозиции.

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
[18]*	Madrid, Испания	C2	Г-М	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6мкм)	2,6	4,1	5,9	8,1	9,3	–
				Zn55Al, пас., 5,2мкм	1,3	1,7	1,7	3,0	1,9	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	2,6	4,8	6,7	9,3	10,7	–
				Zn55Al, 25 мкм	1,3	1,9	2,4	3,7	3,0	–
	El Pardo, Испания	C2	Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	1,1	1,5	1,5	1,9	1,5	–
				Zn55Al, пас, 5,2мкм	1,9	3,0	4,4	5,9	6,7	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	2,6	3,3	5,2	6,7	7,4	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	1,1	1,5	1,7	2,4	1,7	–
	Aviles, Испания	C4	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	21,1	29,3	34,8	49,6	58,5	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	12,9	16,5	23,6	26,1	34,1	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	20,0	30,7	36,3	51,5	53,3	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	12,25	16,4	24,4	23,5	32,2	–
	Alcudio, Испания	C3	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	6,3	11,5	15,2	16,7	25,6	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,6	3,6	3,9	5,4	6,2	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	7,0	13,3	17,8	18,1	25,6	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	2,8	4,1	5,4	5,8	–	–

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
[19]**	Pedernales, Испания	C3	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	5,6	9,6	12,6	13,7	–	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,1	3,0	4,3	3,8	–	–
				G Zn 54 г/м ² , (7,6 мкм)	6,7	10,7	13,3	15,2	–	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	2,6	3,7	4,3	6,0	7,3	–
	Kiryu, Япония	C4	C	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	2,14	–	5,02	–	7,52	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	1,1	–	3,76	–	4,82	–
	Amagasaki, Япония	C4	Г	G Zn	–	–	8,4	–	12,6	–
				Zn15Al	–	–	6,16	–	8,08	–
G Zn				3,06	–	7,56	–	9,96	–	
Zn15Al				2,24	–	5,62	–	6,84	–	
Okinawa, Япония	C4	М	G Zn	4,14	–	10,06	–	15,0	–	
			Zn15Al	3,06	–	6,02	–	8,52	–	
[28, 29]***	Brest, Франция	C3	М	HDG 600 г/м ²	0,8	6,8	–	21,3	–	42,2
				HDG 275 г/м ²	9,2	15,4	–	32,8	–	62,0
				Zn3,7Al3Mg	2,0	7,5	–	15,3	–	18,2
	Wanning, Китай	C4	М	HDG 600 г/м ²	13,2	27,1	–	48,8	–	–
				HDG 275 г/м ²	19,9	33,3	–	51,4	–	114,8

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
				Zn3,7Al3Mg	7,1	10,3	–	27,0	–	38,5
Daytona Beach, США	C3	M	HDG 600 г/м ²	5,8	19,7	–	17,4	–	58,1	
			HDG 275 г/м ²	11,5	28,6	–	31,0	–	72,0	
			Zn3,7Al3Mg	2,5	6,7	–	13,9	–	13,6	
Kattesand, Швеция	C3	M	HDG 600 г/м ²	4,8	8,7	–	25,2	–	49,4	
			HDG 275 г/м ²	11,6	18,3	–	38,7	–	70,0	
			Zn3,7Al3Mg	4,0	5,9	–	14,0	–	17,3	
Kvarnvik, Швеция	C4	M-Г	HDG 600 г/м ²	7,7	16,5	–	31,9	–	81,9	
			HDG 275 г/м ²	18,2	36,6	–	55,4	–	109,0	
			Zn3,7Al3Mg	7,2	8,6	–	26,1	–	23,6	
Ijmuiden, Нидерланды	C3	Г	HDG 600 г/м ²	1,9	7,7	–	17,4	–	31,0	
			HDG 275 г/м ²	7,3	11,8	–	24,4	–	36,4	
			Zn3,7Al3Mg	2,2	6,8	–	12,3	–	11,3	
Qingdao, Китай	C3	M-И	HDG 600 г/м ²	8,7	17,8	–	34,8	–	–	
			HDG 275 г/м ²	9,5	25,2	–	41,3	–	86,4	
			Zn3,7Al3Mg	4,6	11,3	–	18,8	–	21,8	
Сингапур	C3	M-Г	HDG 600 г/м ²	1,9	19,4	–	37,7	–	69,7	
			HDG 275 г/м ²	14,4	25,5	–	43,3	–	82,0	

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм; в местах [18] и [29] даны в г/м ²					
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год					
					1	2	3	4	5	6
				Zn3,7Al3Mg	5,3	10,4	–	22,0	–	37,8
	Dubai, Эмираты	C3	М-Г	HDG 600 г/м ²	5,8	21,7	–	54,6	–	88,1
HDG 275 г/м ²				15,1	24,5	–	47,3	–	78,0	
Zn3,7Al3Mg				3,4	10,3	–	21,8	–	47,3	
	Cádiz, Испания	C2	М	HDG 600 г/м ²	2,9	7,7	–	13,5	–	22,3
HDG 275 г/м ²				4,3	6,5	–	12,8	–	26,0	
Zn3,7Al3Mg				1,8	2,8	–	7,8	–	14,9	
	Bangkok, Тайланд	C2	С	HDG 600 г/м ²	2,9	7,7	–	15,5	–	–
HDG 275 г/м ²				3,6	7,1	–	19,0	–	40,0	
Zn3,7Al3Mg				0,6	1,3	–	6,0	–	10,5	
	Ostrawa	C3	Г	HDG 275 г/м ²	6,6	11,8	–	–	–	–
Zn3,7Al3Mg				3,0	5,1	–	–	–	–	
	Jiangjin, Китай	C3	Г	HDG 275 г/м ²	8,9	16	–	28,3	–	–
Zn3,7Al3Mg				4,2	9,7	–	16,3	–	–	
	Sattahip, Тайланд	C3	М	HDG 275 г/м ²	6,4	10,8	13,6	–	–	–
Zn3,7Al3Mg				1,3	1,8	5,5	–	–	–	

* коррозионные поражения покрытий, представленных потерей массы (г/м²), определены по экспериментальным данным, представленных в виде графиков; ** - глубина поражения покрытий (мкм) определена, как среднее по 5 экспериментальным значениям, представленных в виде графиков; *** - коррозионные поражения представлены потерей массы в г/м²; за 1, 2 и 4 года – табличные данные, за 6 лет использованы данные по диаграммам.

Численные значения коррозионных поражений взяты из таблиц, а при их отсутствии рассчитаны по диаграммам и графикам, представленным в публикациях. Данные по диаграммам и графикам могут быть не совсем точными и эти работы отмечены в Таблице 3. Коррозионные поражения исследователями представлены глубиной поражений (мкм) или потерями массы ($\text{г}/\text{м}^2$) покрытий. Тип атмосферы мест испытаний дан авторами работ, хотя возможно он оценен в отдельных местах не совсем точно: по статусу места, а не по загрязненности атмосферы.

Отметим, что в работе [28], посвященной результатам испытаний образцов в течение 4-х лет, указан состав сплава $\text{Zn}_{2,7}\text{Al}_{1,2}\text{Mg}$, а в [29], для тех же образцов в течение 6-ти лет, состав сплава – $\text{Zn}_{3,7}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}$. Считая данные в последней работе [29], состав сплава – $\text{Zn}_{3,7}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}$ принят правильными. В [9] дан интервал коррозионных поражений, но использованы только наибольшие значения. Данные [18, 28, 29], представленные в $\text{г}/\text{м}^2$, переведены в мкм с использованием плотностей для покрытия цинком – $7,1 \text{ г}/\text{см}^3$, а для покрытий сплавами, рассчитанных в соответствии с процентным содержанием элементов в них.

3. Систематизация полученной информации

В местах испытаний одновременно экспонировались образцы с цинковым покрытием и образцы с покрытием сплавом. К сожалению, ни в одном из мест испытаний не экспонировались образцы цинка, поэтому категории коррозионной агрессивности атмосферы отдельные авторы оценивали по климатическим и аэрологическим параметрам, которые согласно [17] дают приблизительную оценку, не всегда соответствующую категориям, определенным по величине коррозионного поражения (K_1 или h_1) за первый год испытаний. Коррозия цинкового покрытия, причем разной толщины, отличается от коррозии металлического цинка. В настоящее время критерии оценки коррозионной агрессивности атмосферы по отношению к цинковым покрытиям не разработаны. Соответствие категорий относительно цинка и покрытий цинком можно получить лишь при одновременном их испытании.

С целью систематизации результатов категории коррозионной агрессивности нами определены по величине h_1 покрытия цинком (HDG 275 $\text{г}/\text{м}^2$ или PG 275 $\text{г}/\text{м}^2$), использованного большинством исследователей (Таблицы 3–5). В местах, где не испытывались эти покрытия, категорию определяли по h_1 испытываемого покрытия цинком. При этом условно приняты обозначения категорий и соответствующие им интервалы h_1 как для листового цинка (Таблица 2).

Осуществлена систематизация данных натуральных испытаний (Таблицы 3–5) по следующим пунктам:

- по коррозионным поражениям покрытий сплавами за первый год в соответствии с категориями для покрытий цинком;
- по изменению коррозионных поражений покрытий и скорости их коррозии во времени для каждой категории;

- по изменению коррозионной стойкости покрытий сплавами по отношению к коррозионной стойкости покрытий цинком (величина k) со временем для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.

Таблица 4. Результаты испытаний за 7 и 10 лет [19].

Место испытания	Атмосфера		Покрытие	Коррозионные поражения (мкм) за соответствующий период, год	
	Категория	Тип		7	10
Kiryu, Япония	C4	Г	G Zn	10,14	15,24
			Zn5Al	5,6	7,74
Amagasaki, Япония	C4	Г	G Zn	16,64	21,72
			Zn5Al	8,68	10,1
Choshi, Япония	C4	М	G Zn	14,06	17,4
			Zn5Al	7,34	8,54
Okinawa, Япония	C4	М	G Zn	20,7	–
			Zn5Al	10,08	12,98

Кроме того, представлены выводы ряда авторов о коррозионном поведении покрытий, полученные при визуальном осмотре образцов.

Таблица 5. Места испытаний, категория коррозионной агрессивности и тип атмосферы, вид цинковых покрытий и их коррозионные поражения (мкм или $\text{г}/\text{м}^2$) за 1 и 2 года экспозиции.

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в $\text{г}/\text{м}^2$	
		Кате- гория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
Cubatao, Бразилия	C4	П-М		G Zn пас., $54 \text{ г}/\text{м}^2$, (7,6 мкм)	9,56	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	2,77	–
				G Zn $54 \text{ г}/\text{м}^2$, (7,6 мкм)	15,07	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	3,38	–

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м ²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[18]*	Sines, Португалия	СХ	М-Г	G Zn пас., 54 г/м ² , (7,6 мкм)	26,10	–
				Zn55Al, пас., 5,2 мкм	3,40	–
				G Zn 54г/м ² , (7,6 мкм)	31,25	–
				Zn55Al, 5,2 мкм	5,49	–
[20]	Lavoz, Венесуэла	СХ	М	HDG 60 мкм	–	18
				PG 20 мкм	–	18,5
[21]	Brest, Франция	С3	М	PG 275 г/м ²	1,2	–
				Zn3,5Al3Mg	0,45	–
	Brest, Франция	С4	М	PG 275 г/м ²	2,2	–
				Zn(1–3)Al(1–3) Mg	1	–
Langonnet, Франция	С3	С	PG 275 г/м ²	1,9	–	
			Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,9	–	
[22]	North coast, Франция	С3	М	PG 275 г/м ²	1,8	2,8
				EZ 7 мкм	1,7	3
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	1,05	1,75
	Германия	С2	Г	PG 275 г/м ²	0,7	1,5
				EZ 7 мкм	1	1,8
				Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,45	0,95
	Австрия	С2	С	PG 275 г/м ²	0,5	0,9
				EZ 7 мкм	0,6	1,1
Zn(1–3)Al(1–3)Mg	0,2	0,425				
Brest, Франция	С3	М	PG 7 мкм	1,78	1,95	
			EZ 7 мкм	1,66	2,63	
			Zn1Al1 Mg	1,21	1,62	
			Zn1,5Al1,5 Mg	0,87	1,14	
			Zn2Al2 Mg	0,86	1,28	
Brest, Франция	С4	М	PG 7 мкм	2,6	3,5	
			EZ 7 мкм	5,8	> 7	

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м ²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[23]				Zn1Al1 Mg	2,2	4,2
				Zn1,5Al1,5Mg	4	2,3
				Zn2Al2Mg	3,3	4
	Dormund, Германия	C3	Г	PG 7 мкм	0,75	1,63
				EZ 7 мкм	0,96	1,82
				Zn1Al1 Mg	0,5	1,2
				Zn1,5Al1,5Mg	0,53	0,78
				Zn2Al2 Mg	0,36	0,79
	Dormund, Германия	C3	Г	PG 7 мкм	0,8	1,6
				EZ 7 мкм	3,3	2,4
				Zn1Al1 Mg	1,7	1,5
				Zn1,5Al1,5Mg	2,5	2,1
				Zn2Al2 Mg	2,3	2,3
	Linz, Австрия	C2	С	PG 7 мкм	0,47	0,86
				EZ 7 мкм	0,57	1,07
				Zn1Al1Mg	0,3	0,52
				Zn1,5Al1,5Mg	0,17	0,43
				Zn2Al2Mg	0,13	0,3
	Linz, Австрия	C2	С	PG 7 мкм	0	0
				EZ 7 мкм	0,5	0,2
				Zn1Al1Mg	0,3	0,5
				Zn1,5Al1,5Mg	1,8	0,9
				Zn2Al2Mg	1,3	1,2
	Bohus- Malmö, Sweden	C3	М	HDG 68 мкм	1,6	2,8
			Zn3Al6Mg	0,7	1,3	
Öresund, Швеция	CX	Тун- нель	HDG 68 мкм	9,9	15,6	
			Zn3Al6Mg	6,5	12,3	
Lundby,	CX		HDG 68 мкм	10,2	17	

Ссылка	Место испытания	Атмосфера		Материал покрытия	Коррозионное поражение, мкм, в местах [18] в г/м ²	
		Категория	Тип		Время испытаний, год	
					1	2
[24, 25]	Швеция		Туннель	Zn3Al6Mg	7,4	13,3
	Eugenia, Швеция	C5	Туннель	HDG 68 мкм	6,6	11
				Zn3Al6Mg	4,8	9,2
	Öresund, Швеция	C3	Туннель	HDG 68 мкм	1,6	3
				Zn3Al6Mg	1	1,8
Strängnäs, Швеция	C3	Туннель	HDG 68 мкм	1	1,6	
			Zn3Al6Mg	0,2	0,7	
[26]	Brest, Франция	C3	М	PG 20 мкм	–	2,9
				Zn3,7Al3Mg	–	1,2
	Чикаго, США	C3	Г	PG 20 мкм	–	1,4
				Zn3,7Al3Mg	–	0,5
	Mazières Франция	C2	С	PG 20 мкм	–	1
Zn3,7Al3Mg				–	0,3	
[9]	Bohus – Malmon, Швеция	C4	М	HDG50 мкм	1–3	–
				Zn6Al3Mg	2	–
				Zn2Al2Mg	3–4	–
	Wanning, Китай	C5	М	HDG50 мкм	3–5	–
				Zn6Al3Mg	1–2	–
				Zn2Al2Mg	2–3	–
Yucatan, Мексика	СХ	М	HDG50 мкм	10–15	–	
			Zn6Al3Mg	4–6	–	
			Zn2Al2Mg	5	–	
[27]	Brest, Франция	C3	М	PG 20,7 мкм	0,93	1,66
				PG 20,7 мкм	0,93	1,66
				Zn2,72Al1,49Mg	0,51	1,08
				Zn2,71Al1,51Mg	0,34	0,68
				Zn2,67Al1,51Mg	0,65	0,85
	Zn2,9Al1,6Mg	0,54	0,71			

* – коррозионные поражения покрытий, представленных потерей массы ($\text{г}/\text{м}^2$), определены по экспериментальным данным, представленных в виде графиков.

4. Систематизированные результаты натуральных коррозионных испытаний покрытий цинком и сплавом

Коррозионные испытания покрытий проводились в различных климатических и аэрологических условиях, параметры которых представлены в Таблице 6 [9, 18, 26, 28, 29]. В этих работах среднегодовые параметры: температура (T) и относительная влажность (RH) воздуха, годовое количество осадков (Prec), концентрация диоксида серы ($[\text{SO}_2]$) и скорость осаждения хлоридов ($[\text{Cl}]$) даны за первый год испытаний или средними величинами за весь период испытаний. Этот интервал параметров агрессивности атмосферы затрагивает практически все регионы мира за исключением холодных регионов, в их числе Россию, и регионов с большим количеством осадков, достигающих по [11–14] до 4000 мм/год.

Таблица 6. Интервалы климатических и аэрологических параметров мест испытаний.

T , °C	RH, %	Prec, мм/год	$[\text{SO}_2]$, мкг/м ³	$[\text{Cl}]$, мг/(м ² ·сут)
9–29	56–87	302–1366	До 218	До 1064

4.1. Коррозионные поражения покрытий за первый год в каждой категории коррозионной агрессивности

Для покрытий цинком и его сплавами вне зависимости от их состава наблюдаемый интервал значений h_1 для каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер различных регионов мира, представлен в Таблице 7. Для сравнения в этой же таблице даны интервалы для металлического цинка по [17].

Таблица 7. Интервалы коррозионных поражений за первый год, мкм, в каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер.

Покрытия	Категории по отношению к цинку				
	C2	C3	C4	C5	CX
Цинком	0,31–0,7	0,75–2,03	2,12–4,14	4,4–5	15
Сплавами	0,09–1,8	0,19–2,5	0,5–3,3	0,89–3	5–6

Из Таблицы 7 видно, что минимальные величины h_1 для покрытий сплавами существенно меньше, чем для покрытий цинком, во всех категориях агрессивности

атмосферы. Максимальные значения h_1 покрытий сплавами больше, чем верхние значения интервалов h_1 покрытий цинком, в категориях С2 и С3, но меньше – в категориях С4, С5 и СХ. Поскольку покрытия цинком и сплавами испытывались, как правило, в одних и тех же местах, можно заключить, что одногодовые коррозионные поражения покрытий сплавами в основном меньше, чем у покрытий цинком.

На Рисунке 1 представлены наблюдаемые коррозионные поражения всех покрытий в каждой категории агрессивности в зависимости от типа атмосферы.

В соответствии с агрессивностью мест испытаний каждого типа:

- в категории С2 в сельской атмосфере h_1 покрытия сплавами могут существенно превышать h_1 покрытий цинка, в городской и морской атмосферах такого эффекта не наблюдается;
- в категории С3 h_1 покрытий сплавами в городской атмосфере могут превышать h_1 покрытий цинка;
- в категории С4 h_1 покрытий цинком и покрытий сплавами сопоставимы в морской атмосфере;
- в категории С5 и СХ h_1 покрытий сплавами в Г и М атмосфере существенно ниже h_1 покрытия цинком.

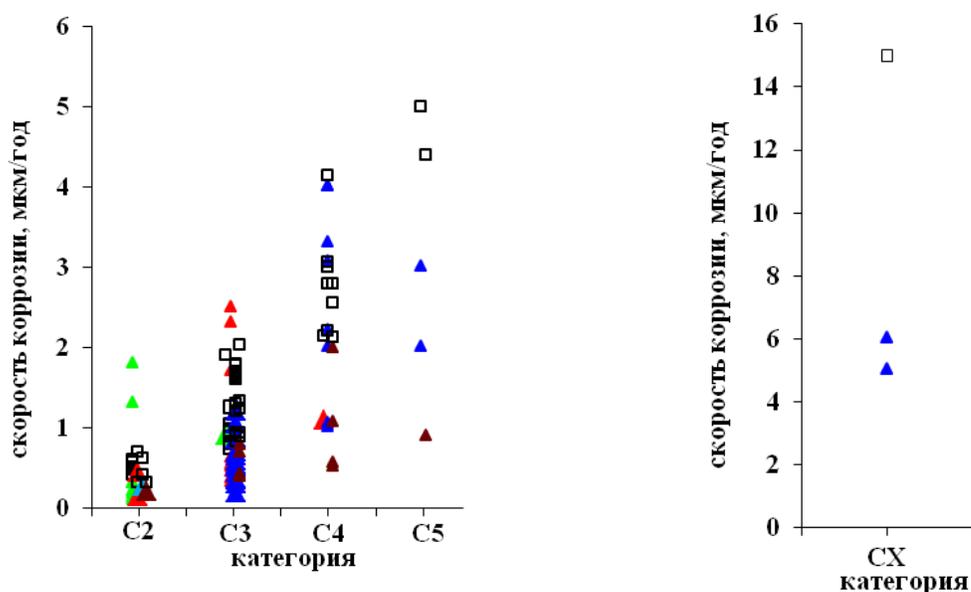


Рисунок 1. Коррозионные поражения за первый год покрытий цинком (□) во всех типах атмосфер и покрытий сплавами в атмосферах С (▲), Г/П (▲), М (▲) и М/Г (▲) в каждой категории.

4.2. Изменение коррозионных поражений покрытий во времени

Для оценки коррозионной стойкости покрытий важно изменение коррозионных потерь во времени, что возможно проследить по результатам длительных испытаний с промежуточными съемами образцов.

Покрытия цинком. Покрытия цинком имеют разные толщины. Чтобы оценить в первом приближении их коррозионное поведение, все покрытия условно сгруппированы на толстые (не менее 50 мкм), средней толщины (от 50 до 20 мкм) и тонкие (менее 20 мкм) покрытия. Виды покрытий цинком, испытанных в каждой категории, а также продолжительность испытаний представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Виды испытанных покрытий цинком в различных категориях агрессивности атмосферы.

	C2		C3		C4	
	Вид	Год	Вид	Год	Вид	Год
Толстые	HDG 600 г/м ²	4 и	HDG 600 г/м ²	4 и 6		
		6		HDG 68 мкм		
Средняя толщина	PG 275 г/м ² HDG 275 г/м ² PG 20 мкм	2	HDG 275 г/м ² PG 275 г/м ² PG 20 мкм PG 20,7 мкм	3, 4 и 6	HDG 275 г/м ² PG 275 г/м ² Zn (толщина не указана) Zn 20 мкм	6
		6		2		2
		2		2		7 и 10
				2		2
Тонкие	EZ 7 мкм PG 7 мкм GZn54 г/м ²	2	GZn54 г/м ² EZ 7 мкм PG 7 мкм	5	GZn54 г/м ² PG 7 мкм	5
		2		2		2
		5		2		
C5		CX				
Вид	Год	Вид	Год			
Толстые	HDG 68 мкм HDGZn 50 мкм	2	HDG 68 мкм HDG 60 мкм HDGZn50 мкм	2		
		1		2		
				1		
Средняя толщина		PG 20 мкм	2			
Тонкие	GZn5 г/м ² ≈7,6 мкм EZ 7 мкм	1				
		2				

Продолжительные испытания образцов проведены лишь с покрытиями HDG 600 г/м², HDG 275 г/м², GZn 54 г/м² (≈7,6 мкм). Каждое покрытие испытывалось в

ограниченном числе мест с разным типом атмосферы, поэтому оценка изменения коррозионной стойкости этих покрытий во времени сделана только по группам их толщин, указанных в Таблице 8. В атмосфере категории С2 наблюдается существенное увеличение коррозионных поражений (h) покрытий цинком толстых и средней толщины. К 6-ти годам коррозионные поражения составили от 3 до 7 мкм. Но для тонких покрытий значение h : 1–1,5 мкм после 5 лет испытаний. В М–Г атмосферах категории С3 h покрытий толстых и средней толщины к 6-ти годам достигло 12,4 и 12,17 мкм, соответственно. Для тонких покрытий h к 5 годам составило 3,62 мкм.

В атмосфере категории С4 испытывались покрытия цинком средней толщины в 7-ми местах и лишь в одном месте тонкое – GZn 54 г/м². Существенное увеличение h во времени для всех покрытий: после 5 лет для тонкого покрытия $h = 7,56$ мкм, а для покрытий средней толщины h варьировалось от 7,52 до 15,04 мкм. После 10 лет испытаний в Г/П и М атмосферах h покрытий средней толщины составляло от 15,24 до 21,72 мкм.

В жестких условиях категорий С5 и СХ испытывалось покрытие HDG 68 мкм в течение 2-х лет в туннеле, а покрытие EZ 7 мкм – 2 года в М атмосфере, для остальных покрытий имеются данные только за первый или второй год экспозиции. Наибольшие величины h к 2-м годам испытаний в атмосфере с категорией С5 для покрытий EZ – 7 мкм и HDG 68 мкм составили 7 мкм и 11 мкм, соответственно. Для категории СХ к 2-м годам: HDG 68 мкм – 17 мкм и PG 20 мкм – 18,5 мкм.

Покрyтия сплавами. Изменение коррозионного поведения рассмотрено для всех покрытий сплавами, независимо от их состава и толщины. В Таблице 9 дан перечень исследуемых покрытий и продолжительность их испытаний.

Сравнивать полученные величины h для покрытий разного состава нельзя, т.к. они испытывались в разных местах. Можно охарактеризовать изменения коррозионных поражений во времени в целом для всех покрытий. Так, в категории С2 величины h некоторых покрытий увеличиваются более резко после 2–3 лет испытаний. В категориях С3 и С4 наблюдается значительное увеличение h в период до 4-х лет, после чего рост h замедляется. С повышением агрессивности атмосферы величины h , как и следовало ожидать, увеличиваются. Так, после 6-ти лет испытаний в категории атмосферы С2 наибольшее наблюдаемое значение h составило 2,2 мкм, в категории С3 интервал h от 1,67 до 5,59 мкм (только для Zn55Al к 5-ти годам $h = 1,17$ мкм). В категории С4 также к 6-ти годам испытаний h от 3,49 до 9,3 мкм, но к 10 годам интервал составил 7,74–12,98 мкм. Наибольшие h в категориях С5 и СХ спустя 2 года равны 9,2 и 13,3 мкм, соответственно.

4.3. Изменение скорости коррозионных поражений покрытий во времени

Изменение величин h во времени в разных категориях и типах атмосфер не позволяют прогнозировать увеличение h при более продолжительных испытаниях,

следовательно, сделать оценку срока службы покрытий. Для этой цели лучше использовать изменение скорости коррозии (σ , мкм/год) во времени, рассчитанной по Формуле 1:

$$\sigma = \frac{h}{\tau} \quad (1)$$

где τ – период испытаний, год.

Таблица 9. Виды испытанных покрытий сплавами и наибольшая продолжительность испытаний в различных категориях агрессивности атмосферы.

С2		С3		С4	
Вид	Год	Вид	Год	Вид	Год
Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2	Zn1Al1Mg	2	Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2
Zn1Al1Mg	2	Zn1,5Al1,5Mg	2	Zn1Al1Mg	2
Zn1,5Al1,5Mg	2	Zn2Al2Mg	2	Zn1,5Al 1,5Mg	2
Zn2Al2Mg	6	Zn2,67Al1,51Mg	2	Zn2Al2Mg	2
Zn3,7Al3Mg	6	Zn2,71Al1,51Mg	2	Zn3,7Al 3Mg	6
Zn55Al	5	Zn2,72Al1,49Mg	2	Zn15Al	10
		Zn2,9Al1,6Mg	2	Zn 55Al	5
		Zn3Al6Mg	2		
		Zn3,5Al3Mg	2		
		Zn3,7Al3Mg	6		
		Zn55Al	5		
С5		СХ			
Вид	Год	Вид	Год		
Zn2Al2Mg	1	Zn2Al2Mg	1		
Zn3Al6Mg	2	Zn3Al6Mg	2		
Zn6Al3Mg	1	Zn6Al3Mg	1		
Zn 55Al	1				

Покрyтия цинком. В категории С2 σ увеличивается, начиная с 2-х лет, и к 6-ти годам испытаний для всех исследуемых покрытий σ равна от 0,61 до 1,16 мкм/год, Рисунок 2. В категории С3 σ для всех видов покрытий цинком в течении 6-ти лет практически не меняется, находясь в интервале от 0,86 до 2,03 мкм/год. В категории

C4 – σ существенно уменьшается, к 10 годам достигает интервала значений от 1,5 до 2,5 мкм/год. Для категорий C5 и CX можно отметить только уменьшение σ в процессе 2-х летних испытаний.

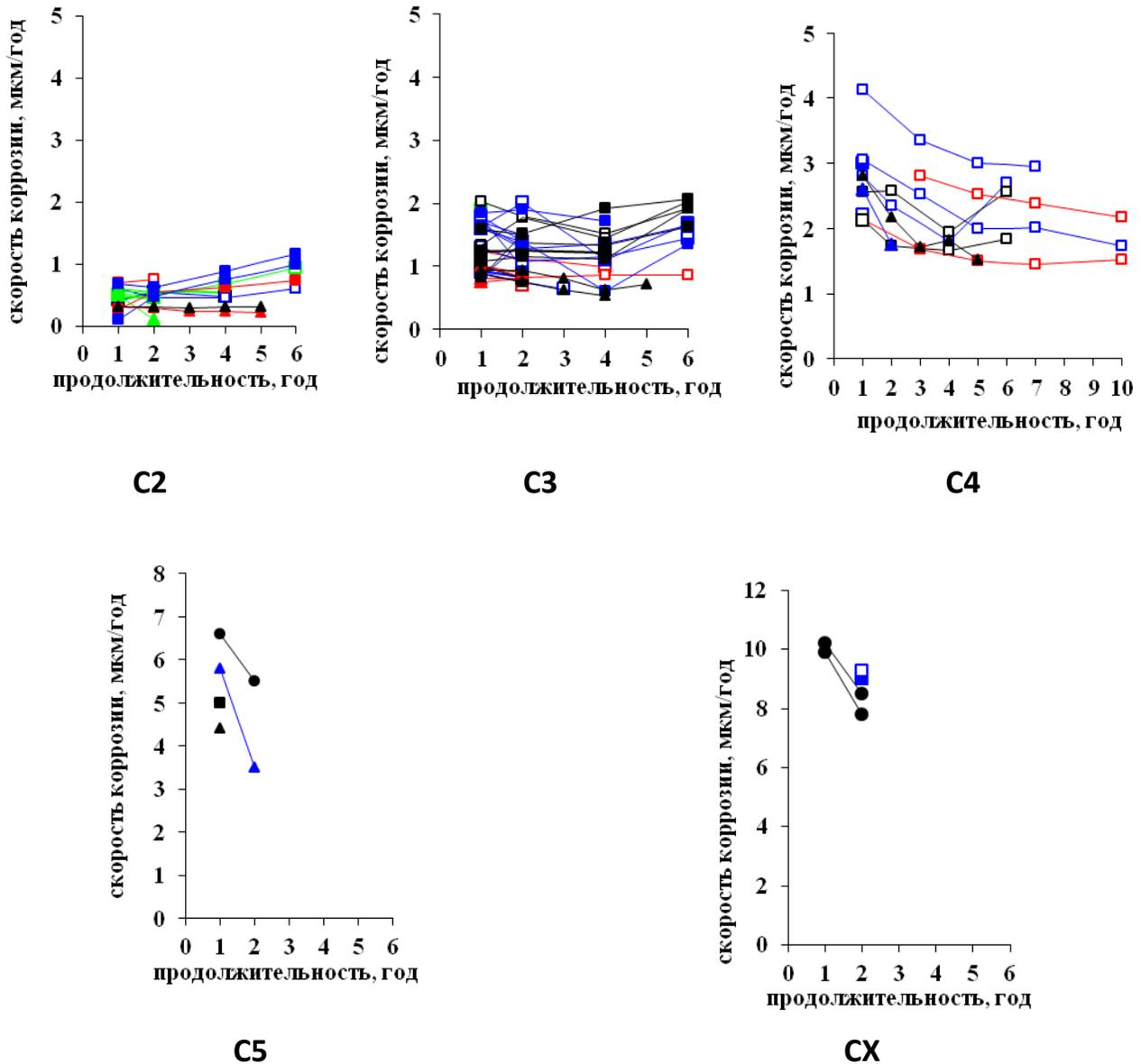


Рисунок 2. Изменение во времени скорости коррозии покрытий цинком для каждой категории в различных типах атмосфер: толстых (■ – Г/П, ■ – М, ■ – М–Г/П), средней толщины (□ – Г/П, □ – М, □ – М–Г/П) и тонких (▲ – С, ▲ – Г, ▲ – М). Коррозионные поражения в туннеле (●).

Покрyтия сплавами. На Рисунках 3–7 приведены изменения σ во времени для покрытий сплавами во всех категориях агрессивности атмосферы. Для наглядности в каждой категории покрытия сгруппированы по приблизительно одинаковым составам.

Если не учитывать результаты отдельных 2-х годовых коррозионных испытаний, то тенденция изменения σ следующая:

- в категории С2 (Рисунок 3) для всех покрытий σ – до 0,5 мкм/год, при этом для сплавов с небольшим содержанием Al (до 3,7%) и Mg (до 3%) наблюдается ее незначительное увеличение, а для Zn55Al – уменьшение;
- в категории С3 (Рисунок 4) скорости коррозии выше, при этом наблюдается ее уменьшение во времени, особенно для сплава Zn55Al, лишь для сплавов с 3,5–3,7% Al и 3% Mg наблюдается практическая неизменность σ до 4-х лет, а затем ее уменьшение;
- в категории С4 (Рисунок 5) изменение σ для сплавов с незначительным содержанием Al и Mg по результатам 2-х годовых испытаний оценить затруднительно. Для покрытия сплавом Zn3,7Al3Mg σ практически неизменная на протяжении 6 лет. Для покрытий Zn5Al и Zn55Al наблюдается существенное уменьшение σ во времени.
- в категориях С5 (Рисунок 6) и СХ (Рисунок 7) - уменьшение σ в течение 2-х лет испытаний.

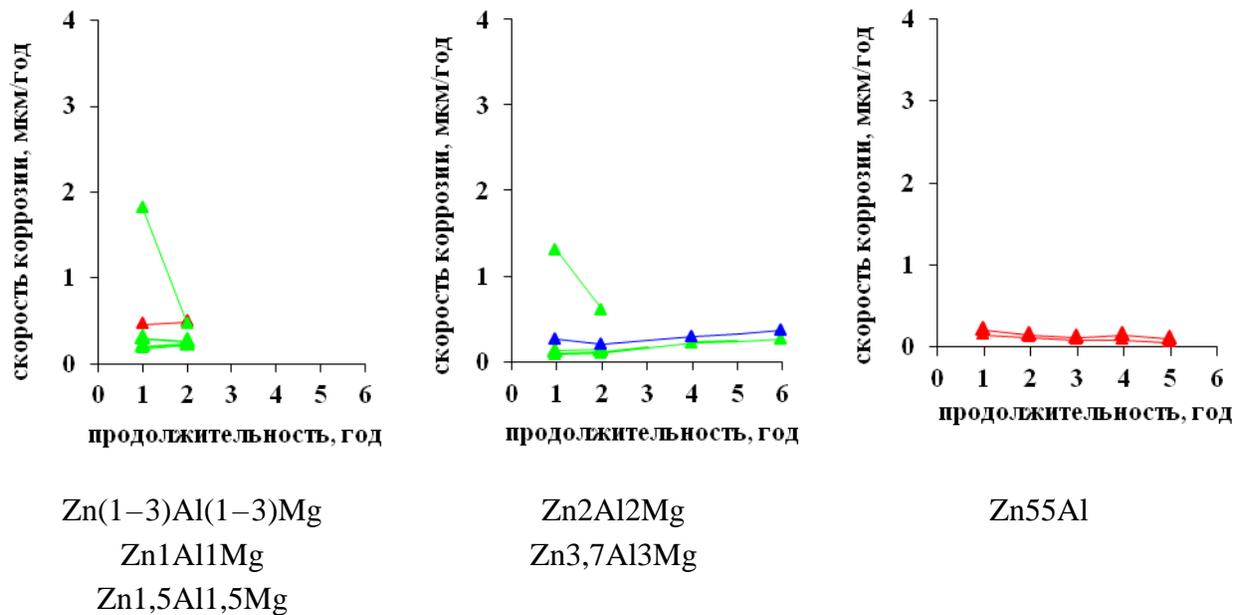


Рисунок 3. Категория С2. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в сельской (▲), городской (▲) и морской (▲) атмосфере.

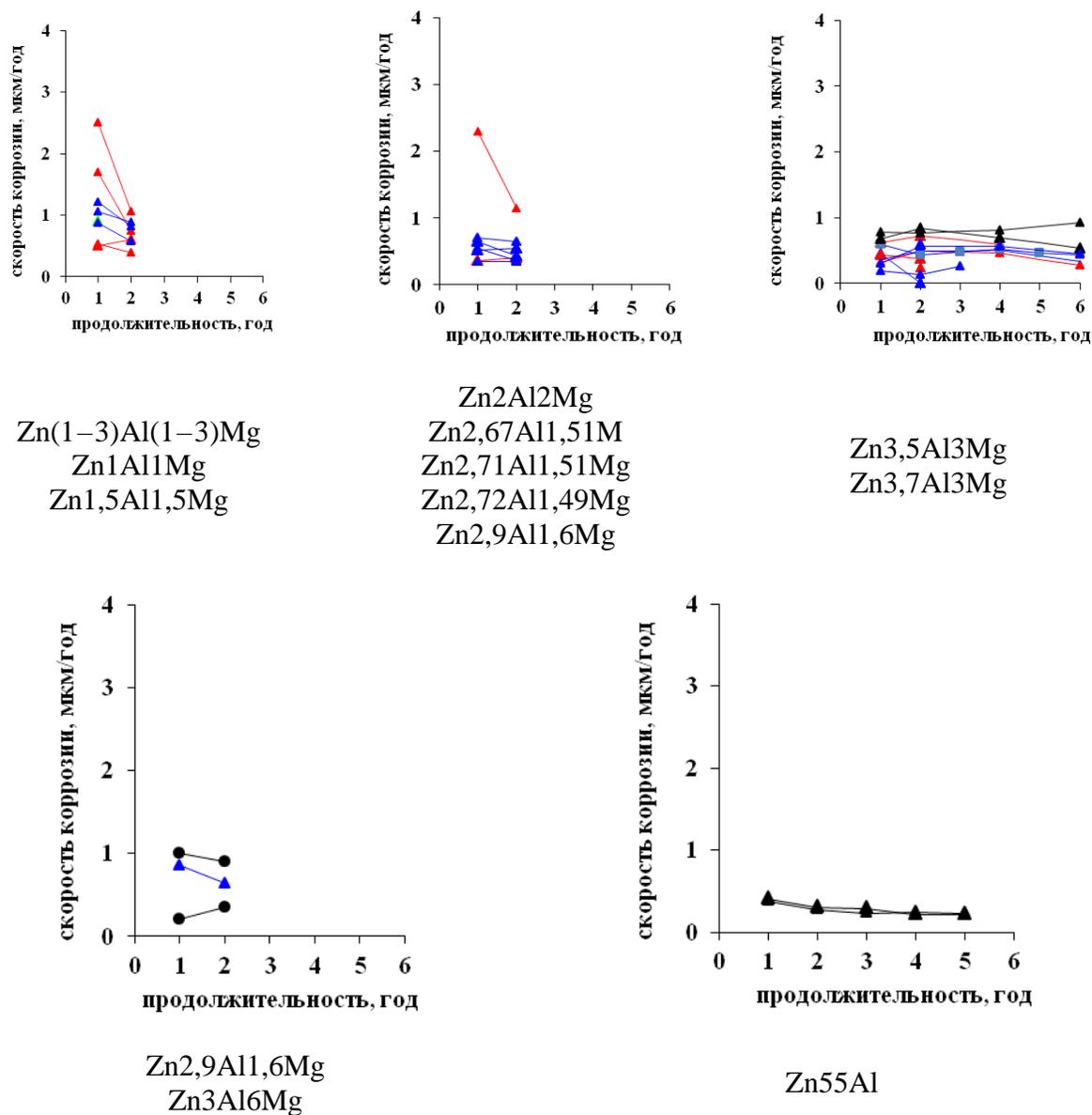
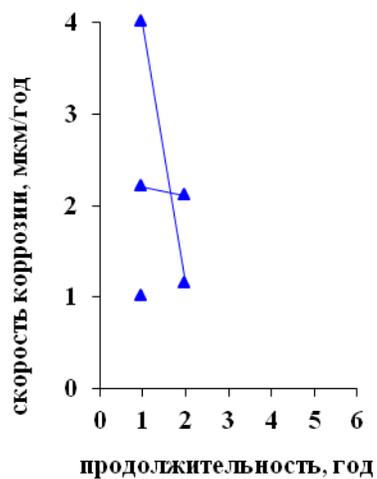


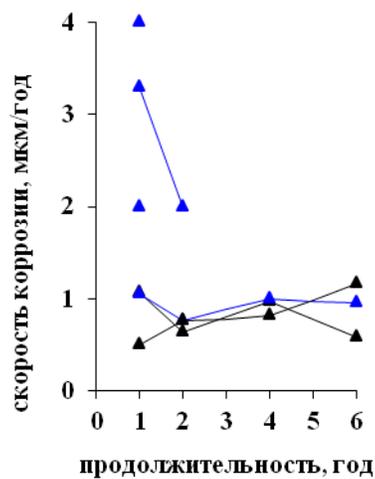
Рисунок 4. Категория С3. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в городской (▲), морской (▲), морской–городской/промышленной (▲) атмосфере и в туннеле (●).



Zn(1–3)Al(1–3)Mg

Zn1Al1Mg

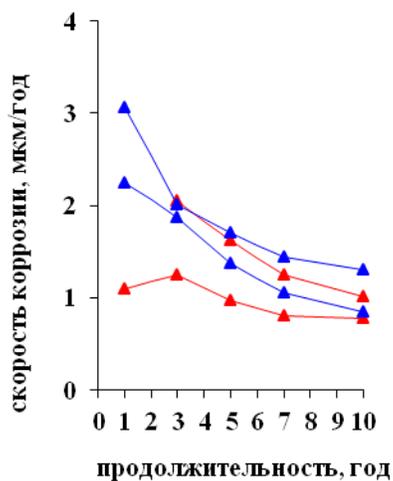
Zn1,5Al1,5Mg



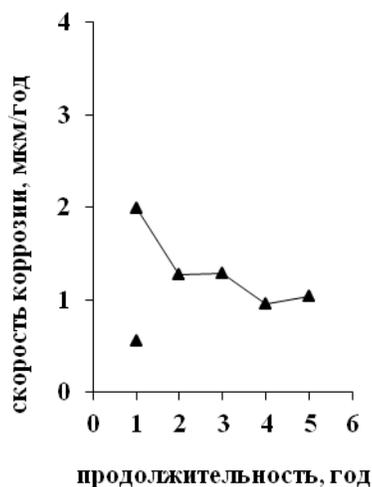
Zn2Al2Mg

Zn3,7Al3Mg

Zn6Al3Mg



Zn5Al



Zn55Al

Рисунок 5. Категория С4. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в городской (▲), морской (▲) и морской–городской (▲) атмосфере.

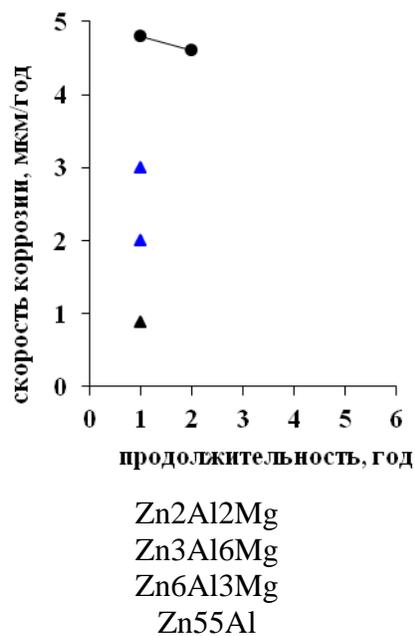


Рисунок 6. Категория С5. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в морской (▲) и морской–городской/промышленной (▲) атмосфере и в туннеле (●).

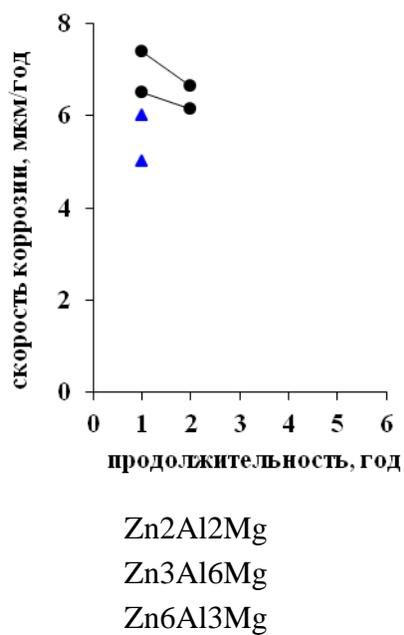


Рисунок 7. Категория СХ. Изменение во времени скорости коррозии покрытий сплавами в морской (▲) и в туннеле (●).

5. Оценка относительной коррозионной стойкости покрытий

5.1. Сравнение коррозионной стойкости покрытий сплавами и цинком

Оценку коррозионной стойкости покрытий сплавами для каждого места испытаний большинство исследователей определяли по величине отношения коррозионного поражения покрытий цинком (h_{Zn}) к коррозионному поражению покрытия сплавом ($h_{\text{сплав}}$) для всех сроков испытаний по Формуле 2:

$$k = \frac{h_{Zn}}{h_{\text{сплавZn}}} \quad (2)$$

Величина $k = 1$ соответствует одинаковой коррозионной стойкости покрытий.

В каждой категории агрессивности отношение k в разные годы испытаний имеет значения в широком интервале величин, не достигая $k = 1$, Рисунок 8. Исключения – отдельные места испытаний при длительности 2 года. В целом, для категорий С2, С3 и С4 наблюдается уменьшение величины k в период испытаний до 4 лет, после чего наблюдается увеличение k , что соответствует большей коррозии покрытий цинком в сравнении с коррозией покрытий сплавами.

5.2. Сравнение коррозионной стойкости цинковых покрытий HDG 600 г/м² и HDG 275 г/м²

Авторы работ [28, 29] проводили одновременные 6-ти летние испытания HDG600 г/м² и HDG275 г/м² в 11 местах (Таблица 3). Во всех местах с категориями атмосферы С2, С3 и С4 практически весь период испытаний покрытие HDG275 г/м² имело более высокие коррозионные поражения в сравнении с HDG600 г/м². На Рисунке 9 дано отношение k , показывающее во сколько раз коррозия HDG275 г/м² больше коррозии HDG600 г/м². Отношение k определялось по Формуле 3:

$$k = \frac{h_{\text{HDG275}}}{h_{\text{HDG600}}} \quad (3)$$

Видно, что в категориях С2 и С3 после 2-х лет испытаний коррозия HDG275 г/м² ненамного больше коррозии HDG 600 г/м², $k \approx 1$. В категории С4 требуется более длительный период испытаний, особенно в М-П атмосфере, чтобы установилась одинаковая скорость коррозии покрытий разной толщины.

5.3. Влияние пассивации на коррозионную стойкость покрытий

В течение 5 лет в 5 местах с Г–М атмосферой категорий С2–С4 испытывались пассивированные и непассивированные покрытия GZn 54 г/м² и Zn55Al [18]. Показано, что пассивация GZn лишь незначительно увеличивает коррозионную стойкость покрытия, в среднем за все годы в 1,00–1,18 раз при наибольшем значении

1,37 за первый год в атмосфере категории С2. Пассивация Zn55Al в среднем увеличила коррозионную стойкость сплава в 1,17–1,27 раз, при наибольшем значении 1,58 в атмосфере категорий С2 и С3 в 5 лет и 4 года, соответственно. Однако в атмосфере категории С4 коррозионная стойкость практически не изменилась: 0,9–1,03 раз при средней величине 0,96. А в одном месте с категорией атмосферы С2 наблюдалось уменьшение коррозионной стойкости пассивированного Zn55Al в среднем в 2,54 раза при наибольшем значении 3,94 в 5 лет.

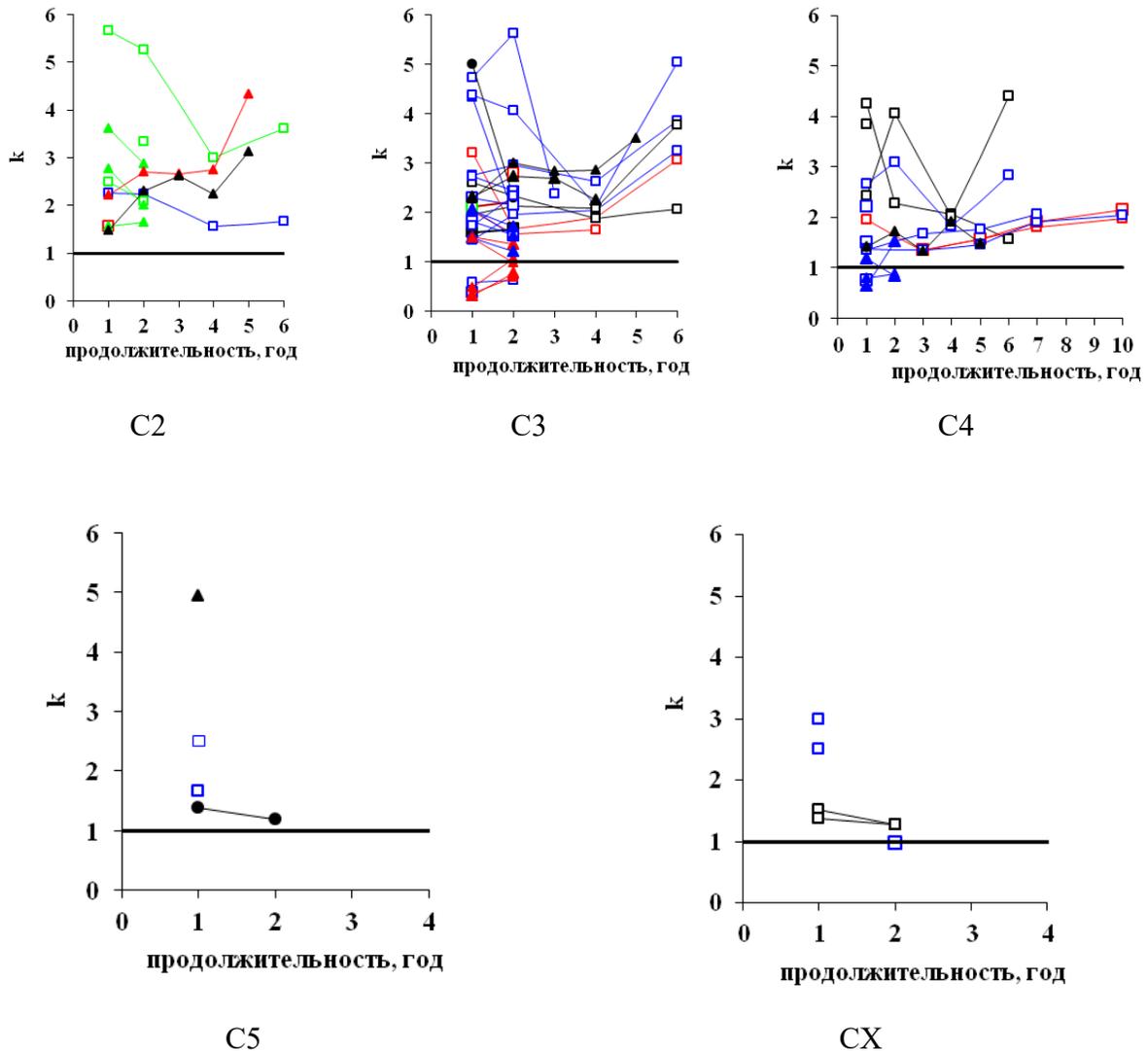


Рисунок 8. Изменение величины k (уравнение 1) во времени для покрытий сплавами средней толщины ($\square\square\square$) и тонких ($\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$) в сельской ($\square\blacktriangle$), городской ($\square\blacktriangle$), морской ($\square\blacktriangle$) и морской–городской ($\square\blacktriangle$) атмосфере.

6. Защитные свойства покрытий по данным визуальных осмотров

Натурные испытания воздействия атмосферы являются наиболее надежным методом оценки долгосрочных поражений в реальных условиях службы. Авторы дают оценку коррозионной стойкости исследуемых покрытий после испытаний в полевых условиях на протяжении, не более 2–6 лет. Количественные данные испытаний, обобщенные по разработанной нами методике, представлены в вышеприведенных таблицах и рисунках.

Покрытия сплавами применяют вместо покрытий цинком, чтобы получить экономический эффект заменой толстых слоев цинка, при этом они должны более продолжительное время выдерживать воздействие среды в условиях эксплуатации изделий. Кроме того, покрытия должны иметь эстетичный вид, чтобы исключить дополнительную обработку поверхности цинковых покрытий, то есть, декоративные свойства покрытий должны сохраняться долгие годы. В Великобритании за срок службы покрытий цинком был принят период до появления точек ржавчины на 5% поверхности образца [30]. В СССР срок службы покрытий цинком оценивался по изменению их защитных (появление точек ржавчины) и декоративных (белая ржавчина покрытия) свойств [31].

Рассчитанная средняя глубина поражения покрытий не может характеризовать появление ржавчины на поверхности образцов, учитывая, что ржавчина, прежде всего, появляется в порах/дефектах покрытий. При количественном анализе не все авторы описывают/фиксируют состояние поверхности покрытий. За непродолжительный срок экспозиции образцов красная ржавчина может не появиться или быть незамеченной под белой ржавчиной.

Ниже представлены выводы ряда авторов о качественном коррозионном поведении ряда покрытий. В работе [18] показано, что чем ниже агрессивность атмосферы, тем лучше внешний вид покрытия Zn55Al (Galvalume). Мардер [32, 33] свидетельствует, что покрытие Zn55Al (Galvalume) в течение 13 лет защищает стальной лист от образования ржавчины в местах царапин и порезов и дает предсказания срока службы покрытия (время до появления коррозии на 5% стальной поверхности) в зависимости от его толщины в различных типах атмосфер. Например, в сельской атмосфере срок службы Galvalume толщиной 25 мкм, 50 мкм и 75 мкм должен быть 20, 35 и 47 лет, соответственно, а в морской тропической атмосфере при тех же толщинах – 17, 28 и 39 лет.

Паноссиан и др. [34] провели испытания образцов с покрытиями Zn (5 мкм), Zn (20–60 мкм), Zn5Al (25 мкм), Zn55Al (20 мкм), Zn15Al (150 мкм), имеющих разрезы покрытий на стороне, обращенной вверх. Коррозионное состояние разрезов в атмосферах с низким, средним и высоким содержанием хлоридов фиксировали после 12, 24 и 42 месяцев. Полученные результаты показали:

- покрытия цинком обеспечивают достаточно эффективную защиту стали в атмосферах с любым содержанием хлоридов;
- покрытия Zn15Al, Zn55Al обеспечивает защиту в атмосфере с очень высоким содержанием хлоридов;
- в атмосфере с низким содержанием хлоридов покрытия Zn55Al не обеспечивают защиту стали в разрезе;
- в атмосфере со средним содержанием хлоридов в первые недели/месяцы покрытия Zn5Al и Zn15Al не обеспечивают протекторную защиту стальной основы, поскольку на дне разреза наблюдается появление ржавчины. Однако в последующем образование ржавчины прекращается и покрытие начинает гальванически защищать сталь, появляется белая ржавчина;
- покрытие Zn55Al защищает сталь в разрезе только в атмосфере с очень высоким содержанием хлоридов.

В работе [9] показано, что в местах испытаний (Таблица 3) покрытия Zn6Al3Mg 50 мкм и Zn2Al2Mg 25 мкм в прибрежных районах обеспечивают защиту стали в течение 3-х лет только с низкой коррозионной активностью. В местах, не подверженных воздействию осадков (под навесом), наблюдается увеличенная коррозия.

Тьерри и др. [29] свидетельствуют, что в местах испытаний (Таблица 3) на образцах стали с покрытиями Zn (Z) и Zn_{3,7}Al₃Mg за 6 лет красная ржавчины не появилась.

Катаяма и Курода [35] показали, что после 33 лет испытаний в Choshi (Япония) Zn (50 мкм) покрытие потеряло свою защиту и стальная подложка сильно проржавела приблизительно на 100% поверхности. Красная ржавчина слегка заметна на краю образцов с покрытием Zn 100.

7. Анализ проведения исследований и обобщенных результатов натуральных испытаний

7.1. Анализ проведения исследований

Результаты проведенных исследований представляют несомненный интерес, но все испытания имели методические недостатки. Прежде всего, это отсутствие одновременных испытаний цинковых образцов, по которым можно определить категорию коррозионной агрессивности атмосферы относительно цинка. Оценка категорий по метео- и аэропараметрам является приблизительной.

Отдельные исследователи не описывают внешний вид покрытий, по которому можно судить о времени появления красной ржавчины (продуктов коррозии стали) и наличии ее на 5% поверхности образцов. Желательно проведение испытаний образцов с разрезами покрытий до подложки, что позволяет определить протекторные свойства покрытий за период испытаний.

Вызывают сомнения некоторые количественные данные, полученные в [18, 22, 23, 29] в местах испытаний, где коррозионные поражения за период экспозиции сопоставимы с толщиной самих покрытий. Возможны следующие причины такого несоответствия:

- несоблюдение методики травления образцов после испытаний;
- на образцах была ржавчина, которая при травлении увеличила потерю массы образца, а, следовательно, внесла дополнительный вклад в глубину коррозионного поражения покрытия.

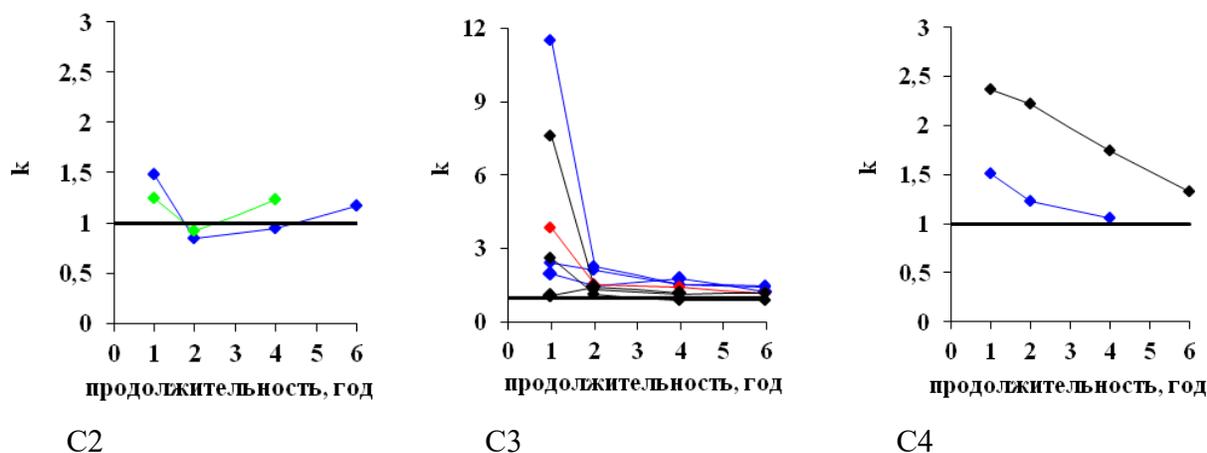


Рисунок 9. Изменение величины k во времени для HDG 275 г/м² в сравнении с HDG 600 г/м² в сельской (◆), городской (◆), морской (◆) и морской–городской (◆) атмосфере.

Некоторые авторы срок службы покрытий, особенно при непродолжительных испытаниях, когда ржавчина не появилась, оценивали, видимо, по потере массы покрытий. Другие авторы оценивали срок жизни покрытий, прежде всего, по появлению ржавчины на поверхности или по отсутствию ее в разрезах. Такие разные подходы привели к противоречию сделанных ими выводов при испытаниях одинаковых покрытий. Яркий пример этому для покрытия Zn55%Al (50 мкм толщиной). При незначительном поражении в сельской местности его срок службы должен составлять 35 лет, но уже через 42 месяца испытаний продукты коррозии стали появились в разрезе и в отдельных точках на поверхности покрытия.

В связи с этим, мы считаем правильным выводы, сделанные рядом авторов, например, [18, 26, 34]:

- покрытия с большим содержанием алюминия имеют тенденцию к пассивации в атмосферах с невысоким загрязнением хлоридом. В пассивном состоянии такие покрытия ведут себя как барьерные ингибирующие коррозию покрытия из электрохимически положительных металлов и не могут обеспечить протекторную

защиту стальной подложки. Только в атмосфере с очень высоким загрязнением хлоридом ($>100 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) эти покрытия могут обеспечить электрохимическую защиту стальной подложки, поскольку пассивный характер слоя теряется из-за присутствия хлорид-ионов.

- неравномерное коррозионное поражение покрытий может в определенных ситуациях привести к тому, что коррозия стали начнется раньше, чем покрытие полностью растворится. Например, такое поведение характерно для покрытий с большим содержанием алюминия. Хотя эти покрытия обладают некоторыми преимуществами по сравнению с цинком, они не способны обеспечить электрохимическую защиту стальной подложки во всех типах естественной атмосферы. Появление точечной коррозии на стали с покрытием уже после относительно коротких воздействий может иметь важные последствия для оценки срока службы в атмосферных средах. Использование данных средней коррозионной активности, оцененных измерениями потери массы, следует использовать с осторожностью для оценки срока службы покрытия, поскольку локальная коррозионная атака может проникнуть в покрытие до поверхности стали несмотря на то, что потеря массы может указывать на то, что значительная часть покрытия все еще остается.
- из-за специфического механизма коррозии покрытий ZnAlMg невозможно сделать корректную оценку времени до появления красной ржавчины на основе потери массы после испытаний в течение 1–2 лет.

Эти выводы являются важными для покрытий, предназначенных защищать изделия, сооружения, декоративный вид которых имеет принципиальное значение и не допустимо появление ржавчины на их поверхности.

7.2. Анализ обобщенных результатов натуральных испытаний

Для конструкций и сооружений, несущая способность которых должна сохраняться продолжительное время, появление ржавчины на поверхности имеет второстепенное значение. Срок службы таких конструкций в первом приближении можно оценивать временем полного растворения покрытия и временем равномерной коррозии стали до определенной их толщины. Для оценки срока службы покрытий важными факторами являются глубина коррозионного поражения. Разрозненные выводы авторов, по результатам испытаний покрытий с различным содержанием алюминия и магния, не дают в целом общего представления об их долгосрочной коррозионной стойкости.

Исследователями [34] было замечено, что покрытия в атмосферах одной и той же категории коррозионной агрессивности по [17] могут вести себя по-разному, и, кроме того, поведение покрытия может быть одинаковым в атмосферах разных категорий коррозионной агрессивности. Тем не менее, если предположить, что оценка коррозионных поражений была сделана правильно, то классификация агрессивности атмосферы по покрытиям цинком в первом приближении соответствует

классификации по цинку [17], следовательно, результаты систематизации обобщенной информации для всех покрытий цинком и сплавами может представлять интерес (п. 5 и п. 6).

В Таблице 7 даны интервалы коррозионных поражений покрытий цинком и его сплавами за первый год (h_1 , мкм) в каждой категории коррозионной агрессивности всех типов атмосфер. По этим данным можно оценить в первом приближении коррозионные поражения за первый год в каждой категории относительно цинка.

Для каждой категории агрессивности различных типов атмосферы можно оценить интервалы скорости коррозионного поражения всех покрытий цинком (Рисунок 2) и покрытий сплавами (Рисунки 3–8) за период испытаний и их средние значения. В первом приближении, учитывая незначительное изменение скоростей коррозии в течение 3–6 лет испытаний, их значения можно принять за установившуюся скорость поражения ($\sigma_{ус}$, мкм/год) для покрытий в категориях агрессивности атмосферы С2, С3 и С4 (Таблица 10 и 11).

Таблица 10. Интервалы установившейся скорости коррозии покрытий цинком.

Категория	$\sigma_{ус}$, мкм/год
С2	0,61–1,16
С3	0,86–2,03
С4	1,5–2,5

Таблица 11. Интервалы скорости коррозионного поражения (σ) отдельных групп покрытий сплавами к определенным срокам экспозиции.*

Покрытие	С2		С3		С4	
	К сроку, год	Интервал, мкм/год	К сроку, год	Интервал, мкм/год	К сроку, год	Интервал, мкм
Zn(1–3)Al(1–3)Mg	2	0,22 – 0,48 Ср.0,31	2	1,05–0,39 Ср.0,72	2	1,15–2,10 Ср.1,63
Zn1Al1Mg						
Zn1,5Al1,5Mg						
Zn2Al2Mg	6	0,26–0,37 Ср.0,31	2	1,15–1,28 Ср.1,21	6	1,16–0,58 Ср.0,90
Zn3,7Al3Mg						
Zn2,67Al1,51Mg	–	–	2	0,34–0,54 Ср.0,41	–	–
Zn2,71Al1,51Mg						
Zn2,72Al1,49Mg						
Zn2,9Al1,6Mg						

Zn _{3,5} Al ₃ Mg	–	–	6	0,28–0,93	–	–
Zn _{3,7} Al ₃ Mg				Ср. 0,49		
Zn _{2,9} Al _{1,6} Mg	–	–	2	0,35–0,36	–	–
Zn ₃ Al ₆ Mg				0,36		
Zn _{3,7} Al ₃ Mg	–	–	–	–	–	–
Zn ₆ Al ₃ Mg						
Zn ₅ Al	–	–	–	–	10	0,70–1,30 Ср.0,98
Zn ₅₅ Al	5	0,05	5	0,21–0,23 Ср.0,22	5	1,03

* - для 2–х лет оценка σ , мкм/год весьма приблизительная.

Выводы

1. Обобщены и систематизированы результаты коррозионных испытаний покрытий цинком и его сплавами в различных районах мира для категорий коррозионной агрессивности атмосферы, в первом приближении соответствующих классификации для цинка [17].
2. Представлены изменения коррозии покрытий цинком и сплавами и скорости их коррозии во времени для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.
3. Дано сравнение коррозионной стойкости покрытий сплавами и цинком в различных типах атмосфер и изменение отношения потерь массы этих покрытий со временем для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.
4. Дан анализ типичных недостатков методик проведения испытаний.
5. Для каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы даны оценки интервалов установившейся скорости коррозии для покрытий цинком и отдельных групп покрытий сплавами, с использованием которых можно в первом приближении оценить срок службы покрытий цинком и сплавами в каждой категории коррозионной агрессивности атмосферы.

Отметим, что результаты анализа надо расценивать как предварительные из-за возможной неточности разработанной методики оценки категорий коррозионной агрессивности, малочисленности опубликованных экспериментальных данных для каждого типа покрытия и непродолжительности испытаний.

Список литературы

1. D.P. Schmidt, B.A. Shaw, E. Sikora and W.W. Shaw, Corrosion Protection Assessment of Barrier Properties of Several Zinc-Containing Coating Systems on Steel in Artificial Seawater, *Corrosion*, 2006, **62**, 323–339. doi: [10.5006/1.3280665](https://doi.org/10.5006/1.3280665)

2. H.N. McMurray, G. Parry and B.D. Jeffs, Corrosion resistance of Zn–Al alloy coated steels investigated using electrochemical impedance spectroscopy, *Ironmaking Steelmaking*, 1998, **25**, no. 3, 210–215.
3. S. Fujita and D. Mizuno, Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 1, 211–219. doi: [10.1016/j.corsci.2006.05.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.034)
4. T. Prosek, N. Larche, M. Vlot, F. Goodwin and D. Thierry, Corrosion performance of Zn–Al–Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, *Mater. Corros.*, 2010, **61**, no. 5, 412–420. doi: 10.1002/maco.200905425
5. S. Kuroda, J. Kawakita and M. Takemoto, An 18-Year Exposure Test of Thermal-Sprayed Zn, Al, and Zn–Al Coatings in Marine Environment, *Corrosion*, 2006, **62**, no. 7, 635–647. doi: [10.5006/1.3280677](https://doi.org/10.5006/1.3280677)
6. ГОСТ 9.307-89, ЕЗСКС, Покрытия горячие цинковые. Общие требования и методы контроля.
7. D.E.Ch. Mora and D.V.A.C. Ballester, *Analysis of metallic coatings based in zinc–aluminum–magnesium alloys, in terms of performance and long-term corrosion. Case study: electrical cable trays selection in project design*, Diss. Universitat Politècnica de València, 2021.
8. X.G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York 1996, 241 p.
9. A. Tomandi and E. Labrenz, The corrosion behavior of ZnAlMg alloys in maritime Environments, *Mater. Corros.*, 2016, **67**, no. 12, 1286–1293. doi: [10.1002/maco.201609076](https://doi.org/10.1002/maco.201609076)
10. S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori and A.C. Kneissl, Corrosion behavior of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride–containing environment, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2355–2363. doi: [10.1016/j.corsci.2009.06.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.019)
11. D. Knotkova, K. Kreislova and S.W. Dean, ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results, ASTM Series 71, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
12. J. Tidblad, V. Kucera and A.A. Mikhailov, *Statistical analysis of 8 year materials exposure and acceptable deterioration and pollution levels. UN/ECE ICP on Effects on Materials*. Swedish Corrosion Institute, Stockholm, Sweden, Report no. 30, 1998, 49.
13. J. Tidblad, V. Kucera, A.A. Mikhailov, J. Henriksen, K. Kreislova, T. Yates, B. Stockle and J.M. Schreiner, UN/ECE ICP Materials: dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure, *Water, Air, Soil Pollut.*, 2001, **130**, 1457–1462. doi: [10.1023/A:1013965030909](https://doi.org/10.1023/A:1013965030909)

-
14. M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero–America, The MICAT project, *Atmospheric corrosion*, ASTM STP 1239, W.W. Kirk and Herbert H. Lawson, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 257–275. doi: [10.1520/STP14924S](https://doi.org/10.1520/STP14924S)
 15. Yu.M. Panchenko, T.B. Pustovskih and P.V. Strekalov, Marine Corrosion Tests of Electroplates for Ship Instruments: II. Protective and Decorative Properties and the Lifetime of Zinc, Cadmium, and Cadmium–Tin Coatings, *Prot. Met.*, 1997, **33**, no. 2, 166–179.
 16. Yu.M. Panchenko, P.V. Strekalov and T.B. Pustovskikh, Marine Corrosion Tests of Electroplates for Ship Instruments: III. Corrosion and Mass of Corrosion Products Retained on the Surface of Zinc and Cadmium Electroplates, *Prot. Met.*, 1997, **33**, no. 3, 270–275.
 17. *ISO 9223:2012(E): Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation*, International Standards Organization, Geneva, 2012.
 18. E. Palma, J.M. Puente and M. Morcillo, The atmospheric corrosion mechanism of 55% Al–Zn coating on steel, *Corros. Sci.*, 1998, **40**, no. 1, 61–68. doi: [10.1016/s0010-938x\(97\)00112-1](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(97)00112-1)
 19. A.R. Marder, The metallurgy of zinc–coated steel, *Prog. Mater. Sci.*, 2000, **45**, no. 3, 191–271. doi: [10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
 20. O. de Rincón, A. Rincón, M. Sánchez, N. Romero, O. Salas, R. Delgado and Z. Panosian, Evaluating Zn, Al and Al–Zn coatings on carbon steel in a special atmosphere, *Constr. Build. Mater.*, 2009, **23**, no. 3, 1465–1471. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2008.07.002](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.002)
 21. P. Schouller-Guinnet, C. Alltly and P. Volovich, ZnAlMg: an innovative metallic coating that offers protection in the harshest environments. Genova (Italy), 2011, **11**.
 22. N. Lebozec, D. Thierry, A. Peltola, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro and M. Rohwerder, Corrosion performance of Zn–Mg–Al coated steel in accelerated corrosion tests in the automotive industry, *Mater. Corros.*, 2012, **11**, no. 3, 1238–1268. doi: [10.1002/maco.201206959](https://doi.org/10.1002/maco.201206959)
 23. D. Thierry, L. Luxem, G. Luckeneder, G. Marchiaro, A. Peltola, N. Le Bozec and M. Rohwerder, Autocoat – European Commission, Advanced zinc–based hot dip coatings for the automotive application, *Eur. Comm., [Rep.] EUR*, Luxembourg, 2013, 133.
 24. Nordic Galvanizers, n.d. *Corrosion performance – Real performance evaluations in infrastructure applications*. Stockholm.
 25. S. Kimab, *Alternative materials for Cable Tray systems*, Kista, Sweden, 2014.

-
26. M. Salgueiro Azevedo, C. Allély, K Ogle and P. Volovitch, Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate, *Corros. Sci.*, 2015, **90**, 472–481. doi: [10.1016/j.corsci.2014.05.014](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.014)
 27. N. LeBozec, D. Thierry, D. Persson, C.K. Riener and G. Luckeneder, Influence of microstructure of zinc–aluminum–magnesium alloy coated steel on the corrosion behavior in outdoor marine atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **374**, 897–909. doi: [10.1016/j.surfcoat.2019.06.052](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.052)
 28. D. Thierry, D. Persson, G. Luckeneder and K.H. Stellnberger, Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long-term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites, *Corros. Sci.*, 2019, **148**, 338–354. doi: [10.1016/j.corsci.2018.12.033](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.033)
 29. D. Thierry, N. LeBozec, A. Le Gac and D. Persson, Long-term atmospheric corrosion rates of hot dip galvanized steel and zinc–aluminum–magnesium coated steel. *Mater. Corros.*, 2019, **70**, 2200–2227. doi: [10.1002/maco.201911010](https://doi.org/10.1002/maco.201911010)
 30. Reports of subcommittee XVI, Committee A-5 (a) Proc. ASTM, 1944, 95–107; Proc. ASTM, 1952, 118–122; Proc. ASTM, 1962, 176.
 31. ГОСТ 5-9246-75. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические для деталей судового приборостроения. Требования к выбору видов и толщин. Требования к покрyтиям.
 32. A.R. Marder, The metallurgy of zinc–coated steel, *Prog. Mater. Sci.*, 2000, **45**, 191–271. doi: [10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
 33. A.R. Marder, Effects of surface treatments on materials performance. Materials selection and design. ASM Handbook, 1997, **20**, 470. doi: [10.31399/asm.hb.v20.a0002466](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v20.a0002466)
 34. Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Pen, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon and G. Pridybailo, J. Simancas, Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminum and zinc/aluminum alloy coatings in the atmosphere, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **190**, 244–248. doi: [10.1016/j.surfcoat.2004.04.023](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.023)
 35. H. Katayama and S. Kuroda, Long-term atmospheric corrosion properties of thermally sprayed Zn, Al and Zn–Al coatings exposed in a coastal area, *Corros. Sci.*, 2013, **76**, 35–41. doi: [10.1016/j.corsci.2013.05.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.021)

Corrosion resistance of zinc–aluminum and zinc–aluminum–magnesium coatings in various regions of the world

Yu. M. Panchenko,* A.I. Marshakov, L.A. Nikolaeva and T.A. Nenasheva

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

**E-mail: panchenkoyum@mail.ru*

Abstract

A review of literature data obtained as a result of long-term testing of zinc, zinc–aluminum and zinc–aluminum–magnesium coatings on carbon steel in a number of countries (Spain, Portugal, France, Germany, former Czechoslovakia, Austria, Sweden, the Netherlands, USA, China, Japan, Mexico, Brazil, Thailand, Singapore, United Arab Emirates). Corrosion data for coatings are grouped by test depending on the corrosivity category of the atmosphere (according to standard ISO 9223) and its type (rural, urban/industrial, marine, marine/urban). It is shown that corrosion resistance of alloy coatings is higher than that of zinc coatings. In an atmosphere of low corrosiveness, passivation of the coating surface has an additional positive effect. Possible intervals of the steady–state corrosion rate of coatings for each category depending on the type of atmosphere are presented, which make it possible to estimate the service life of coatings as a first approximation. A critical assessment of the technique of conducting field tests of zinc–based coatings is given.

Keywords: *atmospheric corrosion, hot dip galvanized steel, zinc–aluminum coatings, zinc–aluminum–magnesium coatings, atmosphere corrosivity categories, service life.*