

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОД ОКРАСКУ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ В ОБЛАСТИ СУДОСТРОЕНИЯ

Г.Н. ПАПУЛОВА, К.Т.Н.,
Московская государственная академия водного транспорта

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ – ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОД ОКРАСКУ. СУЩЕСТВУЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ СУДОСТРОЕНИЯ ВКЛЮЧАЕТ УДАЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ, ОКАЛИНЫ, ОБРАСТАТЕЛЕЙ, ВЛАГИ, ОСТАТКОВ ПРОТИВО-ОБРАСТАЮЩИХ ЭМАЛЕЙ И ОСТАТКОВ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ЛКП.

Одним из основных направлений современной антикоррозионной защиты, в том числе в судостроении, является применение защитных лакокрасочных материалов, не требующих тщательной обработки поверхности металла под окраску. Это обусловлено тем, что очистка поверхности – трудоемкий и экологически небезопасный процесс. А в связи с необходимостью совершенствования комплексной системы защитной покраски на водном транспорте это приобретает большую актуальность.

Подготовка поверхности к окрашиванию в области судостроения выступает первым этапом покраски судна.

Тщательность очистки поверхности стали перед окраской зависит от нескольких факторов:

- толщины старого покрытия – в подводной части при $S > 0,5$ мм, в надводной части при $S > 1$ мм;
- очагов коррозии, величины адгезии;
- присутствия радиоактивных веществ;
- от конструктивных элементов (сварные швы, труднодоступные места);
- материала подложки стали;
- наличия прокатной окалины;
- вида антикоррозионного ЛКМ.

Существующий контроль качества предусматривает все операции подготовки поверх-

ности к окрашиванию ЛКМ. Поверхность должна быть ровной, гладкой, сухой, чистой, без обрастателей, жировых и масляных загрязнений, налета солей, грязи и пыли; без вмятин, зазубрин.

К особенностям корабельных антикоррозионных ЛКМ относятся:

1) долгое время высыхания, так как их наносят в 4–5 слоев: 1-й слой высыхает за 6 ч, 2-й слой – 16 ч. При этом общая средняя толщина сухого слоя лакокрасочного покрытия (ЛКП) составляет 50–300 мкм;

2) большой расход ЛКМ (1 л/2 м²).

Учитывая вышеизложенное, необходимо рассмотреть специфические особенности поверх-



ности стали, обусловленные ее микроструктурой и физико-химическими свойствами, а также с учетом современных физико-химических и коллоидно-химических аспектов адгезионного металлополимерного контакта при адсорбции пленкообразователей данного ЛКМ.

В судостроении при покраске корпуса судов чаще всего применяют углеродистые низколегированные стали (сп) различных марок, содержащие С, Si, Mn, S и P, примерного химсостава [1]:

- С (0,14–0,20%);
- Si (0,12–0,35%);
- Mn (0,3–0,6%);
- S и P (0,02–0,03%);
- ост. – Fe.



СУЩЕСТВУЮЩИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРЕДУСМАТРИВАЕТ ВСЕ ОПЕРАЦИИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ К ОКРАШИВАНИЮ ЛКМ. ПОВЕРХНОСТЬ ДОЛЖНА БЫТЬ РОВНОЙ, ГЛАДКОЙ, СУХОЙ, ЧИСТОЙ, БЕЗ ОБРАСТАТЕЛЕЙ, ЖИРОВЫХ И МАСЛЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, НАЛЕТА СОЛЕЙ, ГРЯЗИ И ПЫЛИ, БЕЗ ВМЯТИН, ЗАЗУБРИН.

Присутствие в стали различных металлов с неодинаковыми потенциалами говорит о структурной неоднородности поверхности, наличии множества гальванических пар.

Конструкционные материалы, в основном представленные железоуглеродистыми сплавами, имеют в своей микроструктуре цементит Fe_3C , твердые растворы феррита (раствор углерода в α -железо) и аустенита (раствор углерода в γ -железо). Добавки металлов типа Si, Mn, Co, Cr, Ni, Al, Mo, Ti в углеродистые легированные и нержавеющие стали повышают ее качество. Термически обработанная сталь с отсутствием цементитной сетки имеет в своей микроструктуре перлит, основными компонентами которого являются двуокись кремния SiO_2 (65–75%), окись алюминия Al_2O_3 (10–16%), окись калия K_2O (до 5%), окись натрия Na_2O (до 4%) и др.

На рис. 1 представлена микроструктура стали ст 3 (микрошлиф $\times 80$), видны неоднородность структуры стали и степень неоднородности.

Адгезия ЛКМ к подложке (поверхности стали) определяет работоспособность и защитные свойства ЛКМ, а также последующую ремонтпригодность после эксплуатации. Прочность металлополимерного контакта и величина адгезионной емкости поверхностного слоя стали зависят как от свойств металла, так и от свойств полимера. При рассмотрении свойств металла учитываются значения модуля Юнга, коэффициента сжатия-расширения и наличие окисных пленок на поверхности металла, а также их структура и толщина.

Например, известно [2], что железоуглеродистые сплавы корродируют в атмосфере паров воды, CO_2 и O_2 с образованием защитного пористого слоя гидратированного оксида железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, который образует комплексы с ионами хлора и сульфат-ионами из морской воды, что приводит впоследствии к разрушению защитных окисных пленок и активизации анодного процесса. Вместе с тем рыхлый слой продуктов коррозии на поверхности стали, выступая как хороший адсорбент, способствует дальнейшему развитию коррозионных процессов. Если конструкционные материалы представлены сплавами с учетом высокой электропроводности морской воды, создаются благоприятные условия для работы макропар.

Микроструктура оксидной пленки (рис. 2) свидетельствует о неоднородности, а также пористости гидратированного оксида железа.

Придает поверхности стали однородность и предотвращает образование раковин добавка 0,1% Ti, которая связывает растворенные в стали азот и кислород [3].

Из литературных источников и экспериментальных исследований [4] известно, что модифицировать поверхность стали и сплавов можно нанесением специальных защитных (металлических), в том числе диффузионных, покрытий для повышения кавитационной стойкости стали и плазменных противорастворяющих покрытий, содержащих металлы типа Ni, Ti, Al, Cu с толщиной покрытия $S = 0,6-1,0$ мм или металлы типа Cu, Cd, Be.

Кроме того, обработка поверхности стали, шлифование, нанесение на поверхность дифильных веществ, обладающих высокими адгезионными свойствами к металлу и полимеру (например, мономолекулярные слои карбоновых кислот), активизируют поверхность металла и увеличивают его адгезионный контакт с полимером.

Однако эти исследования не рассматривали вопросы химии поверхностного слоя стали, наличия активных функциональных групп и связанную с этим адсорбционную емкость. Вопросы, связанные с антикоррозионной защитой стальных металлических поверхностей на водном транспорте, были рассмотрены в работе [5].

Важную роль во взаимодействии полимера с подложкой и создании прочного адгезионного контакта играют как полярные группы подложки, так и полярные группы полимера ($-OH$; $-OON$).

Процесс взаимодействия предусматривает последовательность двух стадий:

1) миграции полимера из раствора или расплава к поверхности стали;

2) адсорбции макромолекул полимера на поверхности с установлением адсорбционного равновесия.

Непременным требованием к адгезивам является способность смачивать поверхность подложки, в частности стали. Отсюда предпочтительны аморфное состояние полимера вместо кристаллического, небольшая вязкость и степень ПМ ($n \leq 50-800$), диэлектрические свойства (полярность). Сама твердая подложка, ограничивая конфигурации (гибкость полимерных молекул), уменьшает возникновение адгезионных связей и площадь металлополимерного контакта.

По типу пленкообразующей основы лакокрасочного материала в судостроении применяются пленкообразователи как полимеризационного (ПМ), так и поликонденсационного (ПК) типа:

- хлоркаучуковые (ХК);
- виниловые ВА, ВЛ, ВС;
- эпоксидные (ЭП);
- битумные (БТ);
- алкидные;
- полиуретановые (ПУ);
- тиксотропные высокоструктурированные ЛКМ

Для увеличения адгезионного контакта используют:

1) полимеры с определенным количеством полярных функциональных групп для сохранения подвижности полимера и вероятности уменьшения адгезионного контакта;

2) обработку полимеров в химически активных средах для появления в их структурах двойных и сопряженных связей;

3) термическое окисление для появления O_2 -групп;

4) введение структурирующих добавок в термоотверждаемые соединения для повышения адгезионной и когезионной прочности;

5) наполнители в ЛКМ;

6) полимеры с регулярным строением молекул без боковых структур.

В современной антикоррозионной защите применяют также ЛКМ, имеющие в своем составе модифицированные пленкообразователи. Так, например, известно о модифицированных полиуретановых композициях (УР) на основе сопряженного оксифенилена с улучшенными эксплуатационными и защитными свойствами ЛКП на его основе [6] для антикоррозионной защиты, в том числе и в судостроении.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы.

1. В связи с недостаточной прочностью металлополимерного контакта (адгезии) в судостроении в основном применяют антикоррозионные ЛКМ, которые перед своим нанесением требуют тщательной обработки поверхности, что экономически невыгодно и экологически небезопасно.

2. Применяющиеся атмосферо- и водостойкие ЛКМ для защиты поверхности судов и гидротехнических сооружений содержат много токсичных соединений, обладают недостаточными защитными и эксплуатационными свойствами и являются дорогостоящими.

3. Вопросы химии поверхности стали, наличие функциональных групп, степени ее структурной неоднородности применительно к защитной покраске ЛКМ для судостроения не рассматривались.

В связи с этим предлагаем заинтересованным сторонам провести следующие совместные исследования по:

Рис. 1. Микроструктура стали ст 3 (микрошлиф $\times 80$)

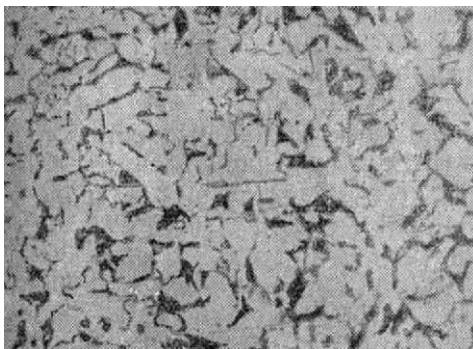
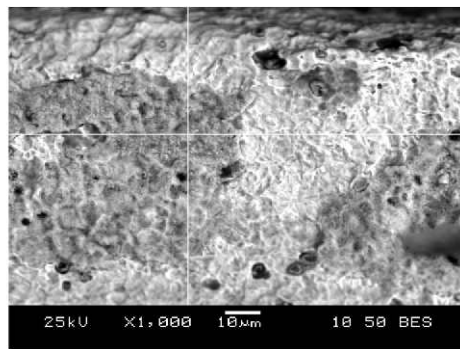


Рис. 2. Микроструктура оксидной пленки на поверхности стали 35×ГСА





ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ [4] ИЗВЕСТНО, ЧТО МОДИФИЦИРОВАТЬ ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ И СПЛАВОВ МОЖНО НАНЕСЕНИЕМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАЩИТНЫХ (МЕТАЛЛИЧЕСКИХ), В ТОМ ЧИСЛЕ ДИФфуЗИОННЫХ, ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАВИТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛИ И ПЛАЗМЕННЫХ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ТИПА Ni, Ti, Al, Cu С ТОЛЩИНОЙ ПОКРЫТИЯ $S = 0,6 - 1,0$ ММ ИЛИ МЕТАЛЛЫ ТИПА Cu, Cd, Be.

1) выявлению зависимости основных коррозионных характеристик стали: скорость коррозии, R , $\text{кг}/\text{м}^2/\text{ч}$, и кинетика коррозии K , $\text{г}/\text{м}^2/\text{ч}$, от времени для судостроительной стали при эксплуатации в морской воде;

2) выявлению зависимости микроструктуры и кислотно-основных свойств поверхностного слоя судостроительной стали и ее сплавов от содержания в ней различных металлов (особенно Al, Si, Mn) существующими методами, составить представление о наличии на нем определенного типа активных функциональных групп;

3) влиянию типа предварительной обработки поверхности стали под окраску (например, создание шероховатости, пористости, применение фосфатирующих слоев) на прочность металлополимерного контакта и величину адгезии;

4) выбору методов контроля тщательности обработки поверхности и оценке ее критериев;

5) выявлению зависимости величины адгезионного контакта от тщательности обработки поверхности (для одного типа ЛКМ);

6) влиянию химсостава судостроительной стали, макро- и микроструктуры, степени шероховатости поверхностного слоя, его кислотно-основных свойств на физико-химические и физико-механические свойства ЛКП;

7) определению критериев и выявлению химических характеристик для создания новых конструктивных судостроительных сталей с учетом современных требований антикоррозионной защиты;

8) определению величин адсорбционного взаимодействия и адгезии для определенного типа пленкообразователя на образцах Fe-C стали с неодинаковой тщательностью обработки поверхности перед покраской:

а) с различной структурной неоднородностью поверхностного слоя (наличие шероховатости, пористости);

б) имеющих различное количество металлов в своем составе (Al, Si, Mn);

в) с поверхностью, не обработанной перед окраской;

г) с поверхностью, тщательно очищенной после нанесения ЛКМ и последовательной эксплуатационной непригодностью;

д) с недостаточно очищенной поверхностью после нанесения ЛКМ и последовательной эксплуатационной непригодностью.

По итогам исследований необходимо проанализировать и пересмотреть систему защиты поверхности судостроительной стали антикоррозионными ЛКМ и выработать научно обоснованный подход к созданию новых конструктивных материалов в области судостроения. ■



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андреев В.В. Судостроительные материалы. – Л.: Судостроение, 1985. – 120 с.

2. Каневская Е.А., Котова А.И. Исследование взаимодействия пленкообразующих с продуктами коррозии и его влияние на физико-химические свойства покрытий. Лакокрасочные покрытия / Под ред. Е.Н. Владычиной. – М.: Химия, 1972. – 233 с.

3. Соколов Р.С. Химическая технология: Учеб. пособие для студ. вузов: в 2 т. – М.: Гуманит. изд. центр «Владос», 2000.

4. Папулова Г.Н. Актуальные вопросы противокоррозионной защиты стальных металлических поверхностей объектов водного транспорта // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 7. – С. 14–15.

5. Абагарев И.М. Разработка методики выбора специальных защитных покрытий и технологии их нанесения с целью повышения эксплуатационных качеств судов: Дисс. ... доктора тех. наук. – СПб., 2007.

6. ООО «АМС Групп». ОАО «Соликамский Завод Урал». АО НИИПМ. – ЛКМ АРГОФ. – Соликамск, 2015.