

МИНИСТЕРСТВО МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ
(ВНИИводполимер)

ПОЛИМЕРЫ В МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

ВЫПУСК 5
СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВНИИводполимер
ЕЛГАВА 1978

*Ф. В. Рекнер, М. Я. Дзенис, А. В. Янсон,
В. Я. Зелтиньш, П. К. Рейхманис, Г. В. Скуиня*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ТРУБ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Одной из основных технологических операций при создании антикоррозионных защитных покрытий является подготовка поверхности металла, которая должна обеспечить достижение максимальной прочности адгезионной связи с покрытием при возможно низких температурах и продолжительности ее формирования. Во всех случаях в технологических процессах предпочтение отдается одностадийным операциям подготовки поверхности, которые могут быть включены в поточную линию изоляции труб.

Следовательно, для выбора методов подготовки поверхности стали перед нанесением модифицированной полиэтиленовой пленки бесклеевым способом исследовалось влияние на кинетику образования адгезионной связи:

- 1) способов химического и электрохимического обезжиривания и модификации поверхности;
- 2) окисления поверхности при нагреве;
- 3) рельефа поверхности стали.

Степень чистоты и химическая природа поверхности стали в значительной мере определяют каталитическое действие металлического субстрата на термоокисление ПЭ и тем самым прочность и долговечность адгезионной связи между металлом и покрытием [1—4].

Характер зависимости адгезионной связи, оцениваемой методом расслаивания, от продолжительности и температуры термического контактирования при различных способах обезжиривания металла показан на рис. 1.

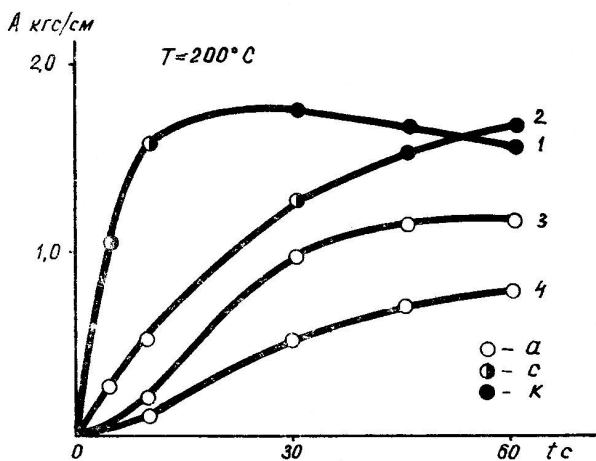
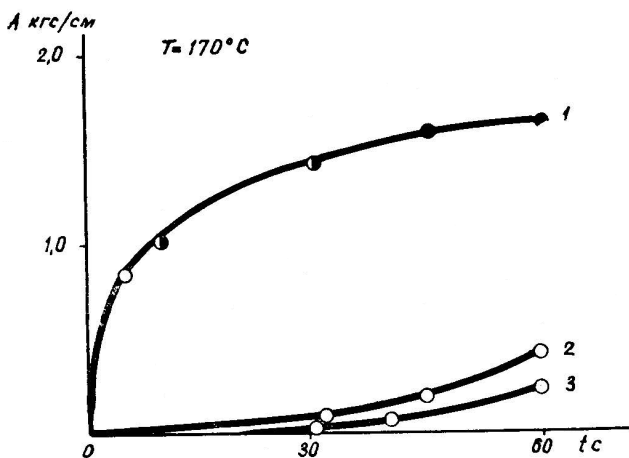


Рис. 1. Зависимость сопротивления раслаиванию A системы сталь — модифицированный ПЭ от продолжительности контактирования t при температуре 170 и 200°C для способов обезжиривания:

1 — электрохимического, 2 — тетрахлорэтиленом, 3 — трихлорэтиленом, 4 — химического

Характер разрушения адгезионных соединений:

a — адгезионный, c — смешанный, k — когезионный

Как видно из рисунка, величина сопротивления расслаиванию образцов при разных способах удаления консервирующих агентов возрастает в ряду: химическое обезжиривание, обезжиривание органическими растворителями, электрохимическое обезжиривание. При этом характер разрушения адгезионных соединений меняется от адгезионного до когезионного.

С повышением температуры контактирования наблюдается резкое увеличение скорости роста и достижение максимальных значений прочности адгезионной связи между покрытием и металлом.

Таким образом, с увеличением степени чистоты поверхности и температуры контактирования увеличивается скорость образования адгезионной связи, изменяется характер разрушения адгезионных образцов. Аналогичные закономерности наблюдались в случае искусственного нанесения на электрохимически обезжиренную поверхность металла растворенного в гептане веретеного масла (рис. 2).

Следует отметить, что во всех случаях наблюдается корреляция между прочностью адгезионной связи и значением угла смачивания поверхности стали ($\Theta_{ст}$) при одинаковой продолжительности контактирования, т. е. с уменьшением угла смачивания

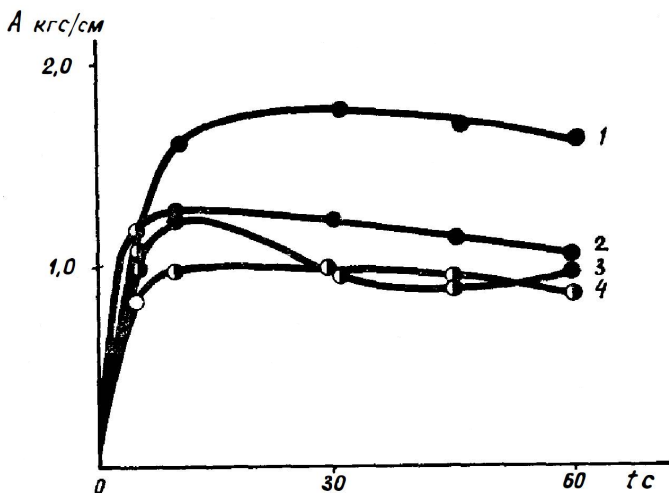


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию A системы сталь — модифицированный ПЭ от продолжительности контактирования t при температуре 200°C для стальной поверхности с искусственно нанесенным слоем загрязнений: 1 — необработанный субстрат (электрохимическое обезжиривание); 2 — обработанный 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,1%-ным раствором веретеного масла

Значения угла смачивания поверхности стали для различных способов обработки поверхности

Способ обработки поверхности	Угол смачивания $\theta_{ст}$	
	Среднее значение	Пределы
Обезжиривание:		
электрохимическое	10,4	9,0—11,5
химическое	36,1	36,5—37,0
тетрахлорэтиленом	36,5	36,0—37,0
трихлорэтиленом	40,6	39,0—42,2
Искусственное нанесение жирового слоя на электрохимически обезжиренную поверхность стали раствором веретенного масла в гептане:		
0,001%	21,2	19,0—24,0
0,01%	29,1	28,0—30,0
0,1%	33,7	32,0—35,0
Химическое модифицирование поверхности после электрохимического обезжиривания:		
декапирование	15,8	15,0—16,5
электрохимическое травление	19,0	16,0—23,0
пассивация	20,7	19,0—22,0
окисление в щелочи	11,3	11,0—12,0
оксидирование-фосфатирование	11,5	9,0—13,0
Термическое окисление на воздухе после электрохимического обезжиривания при температуре:		
200°C	20,5	20,0—21,0
250°C	17,1	16,0—18,0
300°C	19,8	11,0—27,5
350°C	24,7	20,0—28,0
400°C	39,8	28,0—56,5

увеличивается скорость образования и прочность адгезионной связи (табл. 1).

Модификация поверхности обезжиренного электрохимическим способом стального субстрата (рис. 3) показывает, что электрохимическое травление, химическое декапирование и пассивация вызывают увеличение скорости роста прочности адгезионной связи в начальный период контактирования, что объясняется увеличением удельной поверхности и каталитической активностью поверхностных соединений стали [5].

Выбранные методы оксидирования-фосфатирования и окисления ведут к образованию на поверхности стали соединений, обладающих пониженной активностью по отношению к термоокислению ПЭ и не обеспечивают образования достаточно прочной адгезионной связи.

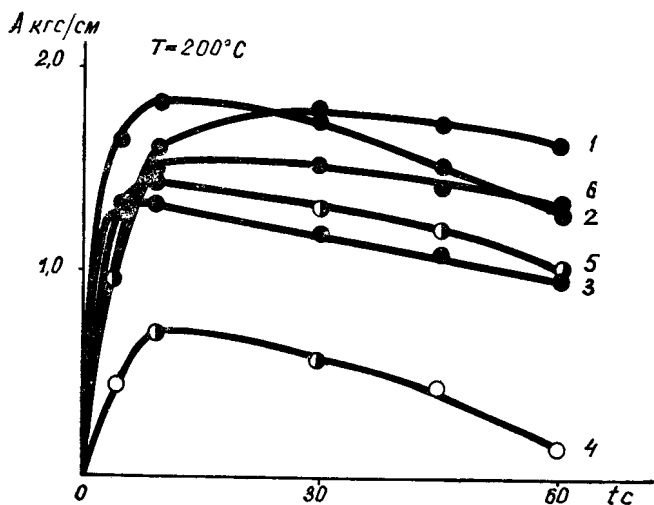
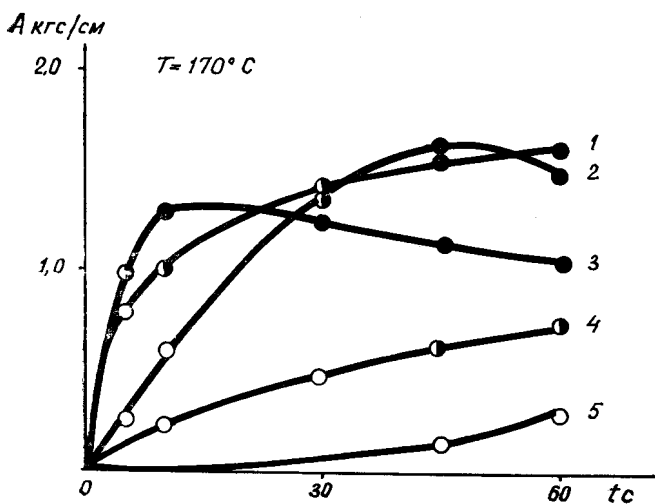


Рис. 3. Зависимость сопротивления раслаиванию A системы сталь — модифицированный ПЭ от продолжительности контактирования t при температуре 170 и 200°C и от способов модификации поверхности стали:

1 — необработанный субстрат (электрохимическое обезжиривание);
 2 — пассивация; 3 — электрохимическое травление; 4 — окислительно-фосфатирование; 5 — щелочное окисление; 6 — декапирование

В результате исследований влияния методов фосфатирования обезжиренной стальной поверхности на скорость образования и прочность адгезионной связи модифицированной ПЭ-пленки с металлом было установлено, что обработка металла в цинкофосфатных растворах является одним из наиболее эффективных методов модификации поверхности и способствует образованию прочного адгезионного соединения.

Обобщение результатов исследований показывает, что из методов предварительной обработки стальной поверхности наиболее эффективным является электрохимическое обезжиривание, обеспечивающее высокую степень чистоты поверхности и тем самым быстрый рост и достижение максимальных значений прочности адгезионной связи.

Определенное влияние на кинетику образования адгезионной связи между сталью и ПЭ-покрытием оказывает окисление металла в процессе предварительного нагрева стали. Как видно из рис. 4, окисление стали на воздухе в течение 15 с в интервале температур 200—400°C с увеличением температуры приводит к снижению прочности и скорости образования адгезионной связи вплоть до самоотслаивания покрытия от подложки. При этом наблюдается рост толщины слоя окисла, образование ряда его

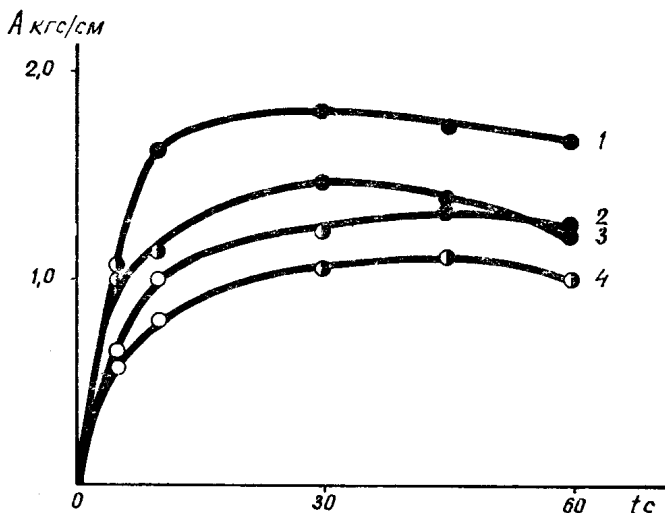


Рис. 4. Зависимость сопротивления расслаиванию A системы сталь — модифицированный ПЭ от продолжительности контактирования t при температуре 200°C для стального субстрата:

- 1 — неокисленный субстрат (электрохимическое обезжиривание);
 2 — окисление на воздухе при температуре 200°; 3 — при 250°;
 4 — при 300°C

модификаций, снижающих прочность сцепления слоя окислов с поверхностью металла и покрытия.

Прочность адгезионной связи полимера с металлом при одинаковых условиях предварительной обработки определяется площадью их фактического контакта [6], который, в свою очередь, зависит от рельефа поверхности металла, реологических характеристик покрытия, значений внешнего давления контактирования [5, 7].

Таким образом, для достижения прочной адгезионной связи в системе сталь — модифицированный полиэтилен при подготовке поверхности необходимо обеспечить:

а) высокую степень чистоты поверхности (отсутствие на поверхности консервирующих агентов),

б) высокоразвитую и активную поверхность, без следов окалины и ржавчины.

В промышленных условиях прямошовные и спирально-навитые трубы изготавливаются из холодно- или горячекатаных стальных полос, поверхность которых покрыта слоем окислов или консервирующими агентами. В последнем случае, как правило, перед сваркой стальная полоса подвергается обезжириванию химическим или электрохимическим способом. В отечественной и зарубежной практике подготовки поверхности перед нанесением защитных покрытий стальные трубы в большинстве случаев подвергаются дробеструйной или дробеметной очистке с целью удаления окалины и развития поверхности [8—10].

Для выяснения влияния способов обработки поверхности стали перед и после дробеструйной очистки на скорость образования и прочность адгезионной связи, дробеструйной обработке подвергалась поверхность металла, предварительно обезжиренная химическим способом, электрохимически травленная и обожженная в течение 15 мин при 420 и 500°C, а также фосфатированная после дробеструйной очистки поверхность металла.

Образцы изготавливались методом прессования и бесклеевого лакирования. Результаты исследований приведены в табл. 2.

-- Как видно из таблицы, при изготовлении образцов методом лакирования, во всех случаях подготовки поверхности, с повышением температуры увеличивается скорость образования адгезионной связи.

Когезионный характер разрушения адгезионных образцов в случае модификации поверхности стали травлением перед и фосфатированием после дробеструйной обработки наступает несколько раньше по сравнению с предварительно химически обезжиренной или обожженной поверхностью.

Увеличение скорости образования адгезионной связи с увели-

Таблица 2

Влияние обработки поверхности стали перед и после дробеструйной очистки на скорость образования и прочность адгезионной связи

№ п. п.	Способ подготовки поверхности и состав растворов, г/л	Температура и продолжительность обработки	Температура и продолжительность пресования образцов		Адгезирование плакированных образцов		Характер разрушения образцов, полученных					
			Т°С	τ мин	Т°С	τ_a мин	пресованием	плакировании				
1	2	3	4	5	6	7	8	9				
1.	Химическое обезжиривание, дробеструйная обработка гидроокись натрия, 12 гидрокарбонат натрия, 30 фосфат натрия, 40 препарат ОП-7, 3	80—85°С 2 мин	200	0,5	200	2,5	А	А				
				1,0		3,0			С	С		
				1,5		5,0			С	К		
			220	75—80°С 1,5—2 мин	0,5	220	2,0	С	А			
					1,0		2,5			К	С	
					1,5		3,5			К	К	
			240		0,5	240	1,0	С	А			
					1,0		1,5			К	С	
					1,5		3,0			К	К	
2.	Химическое обезжиривание, электрохимическое травление, дробеструйная обработка серная кислота, 200 плотность тока 15—16 А/дм ²	75—80°С 1,5—2 мин	200	0,5	200	2,5	С	А				
				1,0		3,0			К	С		
				1,5		3,5			К	К		
			220		0,5	220	1,5	С	А			
					1,0		2,0			К	С	
					1,5		3,0			К	К	
			240		0,5	240	1,5	С	А			
					1,0		1,5			К	С	
					1,5		3,0			К	К	
	Обжиг консервированной стали при 420°С, дробеструйная обработка	15 мин	200	0,5	—	—	А	—				
				1,0					С			
				1,5					С			
				220		0,5	220	2,5	А	А		
						1,0		3,5			С	С
						1,5		4,0			К	К
				240		0,5	240	2,0	С	А		
						1,0		3,0			С	С
						1,5		3,5			К	С

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.	Обжиг консервированной стали при 500°C, дробеструйная обработка	15 мин	200	0,5 1,0 1,5	—	—	С С К	—
			220	0,5 1,0 1,5	220	2,5 3,0 3,5	С К К	А С К
			240	0,5 1,0 1,5	240	1,5 1,0 2,5	С К К	А С К
5.	Как в пункте 1, с фосфатированием после дробеструйной обработки монофосфат цинка, 7,5 нитрат цинка, 4,5 фосфорная кислота, 1,42 нитрат натрия, 0,24 фтористый натрий, 0,2	45—50°C 1 мин	—	—	240	1,0 2,0 2,5	—	А С К
6.	Как в пункте 2, с фосфатированием после дробеструйной обработки	45—50°C 1 мин	—	—	240	1,0 1,5 2,0	—	А С К

Примечание. Буквой А характеризуются максимальные значения продолжительности адгезирования, при которой наблюдается адгезионный характер разрушения; буквами С и К — минимальные значения продолжительности адгезирования, при которых начинается смешанный или когезионный характер разрушения адгезионных образцов.

чением температуры обжига стали объясняется более полным разложением продуктов консервации металла.

Аналогичные закономерности также наблюдаются в случае изготовления образцов методом прессования.

Таким образом, химическая модификация поверхности металла незначительно увеличивает скорость образования адгезионной связи, однако эти методы модификации являются многостадийными (в лучшем случае одностадийное обезжиривание и травление, промывка, дробеструйная очистка, фосфатирование, промывка, сушка), что создает целый ряд дополнительных проблем.

Химическое обезжиривание и обжиг труб перед дробеструйной обработкой увеличивают продолжительность адгезирования приблизительно на 30 с по сравнению с химической модификацией поверхности стали, однако эти операции в большинстве

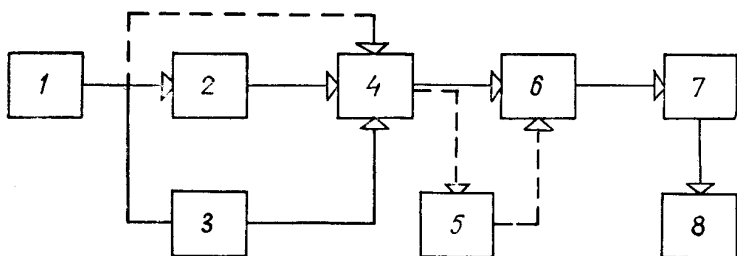


Рис. 5. Технологическая схема подготовки поверхности стальных труб перед нанесением модифицированной ПЭ-пленки:

1 — стальная полоса; 2 — химическая или электрохимическая подготовка поверхности полосы; 3 — обжиг полосы; 4 — сварка стальных труб; 5 — обжиг труб; 6 — песко- или дробеструйная подготовка наружной и внутренней поверхности труб; 7 — продувка труб (удаление пыли, дроби); 8 — подача труб на участок антикоррозионной изоляции

случаев уже предусматриваются в технологическом процессе изготовления труб.

Следовательно, технологический процесс подготовки поверхности труб перед нанесением модифицированной ПЭ-пленки должен предусматривать следующие операции:

- 1) обжиг или обезжиривание поверхности труб (полос) химическим или, предпочтительнее, электрохимическим способом;
- 2) дробеструйную обработку поверхности;
- 3) удаление пыли и остатков дроби с поверхности труб.

Технологическая схема подготовки поверхности металла перед изоляцией труб модифицированной ПЭ-пленкой приведена на рис. 5.

Как видно из схемы, существует несколько вариантов подготовки поверхности труб перед нанесением защитного ПЭ-покрытия, которые могут быть включены в технологический процесс антикоррозионной изоляции труб. Основные из них следующие: 1-2-4-6-7-8; 1-3-4-6-7-8; 1-4-5-6-7-8.

Выбор той или иной схемы подготовки поверхности определяется технологией изготовления труб на заводе и состоянием поверхности стальной полосы или трубы (холодно- или горячекатаная).

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние способов обезжиривания и модификации поверхности стального субстрата на скорость образования и прочность адгезионной связи в системе модифицированный ПЭ — сталь.

2. Исследовано влияние способов подготовки поверхности

металла на скорость образования и прочность адгезионной связи перед и после дробеструйной обработки. Установлено, что модификация поверхности стали перед и после дробеструйной обработки несколько увеличивает скорость образования адгезионной связи по сравнению с обработанной дробеструйным методом, химически обезжиренной или обожженной поверхностью, однако способы модификации являются многостадийными и усложняют технологический процесс подготовки поверхности и оборудование для этого.

3. Определена технологическая схема подготовки поверхности стальных труб перед нанесением модифицированной ПЭ-пленки. Установлено, что технологический процесс подготовки поверхности должен включать полное удаление консервирующих агентов с поверхности металла методом обезжиривания или обжига с последующим развитием и активацией поверхности дробеструйным способом.

4. Предъявлены требования к подготовке поверхности труб перед нанесением защитного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калнинь М. М., Рекнер Ф. В., Малерс Л. Я. и др. К вопросу о характере термического адгезионного взаимодействия содержащего наполнители полиэтилена с металлами. — Материалы Всесоюзной научно-технической конференции «Композиционные материалы и их применение». Гомель, 1972. 88 с.

2. Рекнер Ф. В., Ренце Л. К., Калнинь М. М. К вопросу о роли поверхностного термоокисления наполненного полиэтилена в процессе формирования адгезионной связи с металлом. — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, с. 33—37.

3. Рекнер Ф. В., Калнинь М. М. Инфракрасное спектроскопическое исследование изменений, происходящих в поверхностных слоях наполненного полиэтилена в процессе термического контактирования со сталью. — В кн.: Полимеры в мелiorации и водном хозяйстве, выпуск 2. Елгава, 1975, с. 83—92. (ВНИИводполимер).

4. Малерс Л. Я., Калнинь М. М. Некоторые эксплуатационные свойства металлопласта на основе полиэтилена низкой плотности. — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, с. 65—72.

5. Калнинь М. М., Карливан В. П., Бракерс Р. Р. Влияние химической природы субстрата на адгезию наполненного полиэтилена. — «Высокомолекулярные соединения», 1967, А9, № 10, с. 2178—2184.

6. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1974. 392 с.

7. Рейхманис П. К., Калнинь М. М. Влияние вязкости расплава наполненного полиэтилена, рельефа стального субстрата и давления контактирования на процесс формирования адгезионной связи. — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, с. 45—51.

8. Neumann G. Einsatz unterschiedlicher Strahlmittel zur Haftgrundvorbereitung. «Korrosion», 1974, 5, 6, 3—13.

9. Traitements mécaniques des surfaces par sablage et grenailage. «Galvano — Organo», 1975, 44, № 460, 909, 947—952.

10. Пескоструйная очистка. — «Черные металлы», 1965, № 5, с. 43—44. Статья поступила в редакцию 12/V 1977 г.