

УДК 629.56: 620.193.47

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ СУДОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ПЕРЕВОЗКЕ ОПАСНЫХ ГРУЗОВ

Казимиренко Ю.А.

Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова
г. Николаев, Украина
E-mail: u.a.kazimirenko@gmail.com

Аннотация. Рассмотрены перспективы применения новых металл-стеклянных электродуговых покрытий на основе Св-08Г2С и Св-АМг5 для комплексной защиты судовых конструкций и транспортного оборудования при перевозке опасных насыпных грузов. Экспериментально установлены механизмы разрушения покрытий в условиях длительного пребывания в среде аммиачной селитры и нафталина, для чего в работе проведены микроструктурные и рентгеноструктурные исследования.

Abstract. The prospects for the use of new metal-glass electric-arc coatings based on Sv-08G2S and Sv-AMg5 for the integrated protection of vessels' constructions and transport equipment during the transportation of dangerous bulk cargoes have been considered. The mechanisms of their destruction under the conditions of a long stay in the environment of ammonium nitrate and naphthalene have been experimentally established; microstructural and X-ray structural studies have been carried out.

Ключевые слова: многоцелевые суда, опасные грузы, химическая стойкость, аммиачная селитра, нафталин, металл-стеклянные электродуговые покрытия

Key words: multi-purpose vessels, dangerous cargo, chemical resistance, ammonium nitrate, naphthalene, metal-glass electric-arc coatings

Постановка проблемы. Расширение объемов перевозок опасных грузов водным транспортом предусматривает разработку комплексных мероприятий, связанных с коррозионной защитой грузовых отсеков. Так, при транспортировке насыпных грузов, таких как аммиачная селитра и нафталин, упакованных в полипропиленовые, полиэтиленовые или бумажные мешки (рис. 1), возможны нарушения герметичности упаковки, что создает реальный риск для экипажа судна и работников порта, и приводит к коррозионным повреждениям конструкций [1].



а



б



в

Рис. 1. Упаковка аммиачной селитры [2]:

а – полипропиленовый мешок; б – мягкий контейнер; в – бумажный мешок

Нанесение лакокрасочных покрытий является эффективным, но в то же время недолговечным способом, их применение в трюмных помещениях ограничивается химическим составом полимерных компонентов, горючестью и адгезионной прочностью с материалом-основой [3]. Развитие направлений постройки и модернизации многоцелевых судов [4] предусматривает внедрение новых многофункциональных защитных материалов, среди которых перспективными являются металл-стеклянные электродуговые покрытия [5], обладающие рентгенозащитными свойствами и коррозионной стойкостью в растворах кислот [6], что создает предпосылки для их применения в качестве коррозионной защиты трюмных помещений, используемых для перевозки таких опасных грузов как аммиачная селитра и нафталин.

Цель работы – экспериментальное исследование процесса коррозионного разрушения металл-стеклянных электродуговых покрытий при длительном взаимодействии с аммиачной селитрой и нафталином.

Материалы и методики исследований.

Характеристика химически активных сред.

Физико-химические свойства аммиачной селитры и нафталина как сыпучих сред представлены в табл. 1 [7, 8].

Таблица 1

Физико-химические свойства аммиачной селитры и нафталина

Свойства	Аммиачная селитра	Нафталин
Химическая формула	NH_4NO_3	C_{10}H_8
Класс опасности	5 класс 5.1 – окисляющие вещества	4 класс 4.1 – легвоспламеняющиеся твердые вещества
Плотность, кг/м^3	1725	1140
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	170	80,26
Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$	281	79...87
Температура самовоспламенения, $^{\circ}\text{C}$	350	525
Растворимость в воде	Растворяется в воде	Не растворяется в воде

Аммиачная селитра – гранулированное сельскохозяйственное удобрение, содержащее 33...35 % азота в аммиачной и нитридной формах [7]; при взаимодействии с серой, серным колчеданом, суперфосфатом, порошкообразными металлами (особенно с Zn) и при температуре выше 300°C начинает быстро разлагаться с выделением токсичных окислов азота и кислорода, что может привести к возгоранию горючих материалов.

Нафталин – твердое кристаллическое достаточно летучее вещество с характерным запахом [8], применяется в качестве исходного сырья для различных нефтехимических синтезов, в том числе фталевого ангидрида, тетралина, декалина; легко нитруется, сульфuriруется, взаимодействует с галогенами.

Подготовка образцов.

Учитывая специфику химической активности сыпучих сред, при проведении исследований использованы натурные методы испытаний [9], для чего были подготовлены образцы-свидетели в виде стальных пластин из Ст 3 (ГОСТ 380-2005) размером $140 \times 100 \times 1,5$ мм, на которые с одной стороны нанесены металл-стеклянные электродуговые покрытия толщиной 2 мм. При напылении использованы цельнотянутые сварочные проволоки марок Св-08Г2С (ГОСТ 2246-70) и Св-АМг5 (ГОСТ 7871-75); их химический состав приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав цельнотянутых сварочных проволок и материала подложки образцов

Марка материала	Химический состав, мас. %:
Св-АМг5, ГОСТ 7871-75	Mg – 5,0; Fe – до 0,4; Cr – 0,12; Mn – 0,15; Si – до 0,25; остальное – Al
Св-08Г2С, ГОСТ 2246-70	C – 0,05...0,11; Si – 0,70...0,95; Mn – 1,80...2,0; Cr – до 0,20; Ni – до 0,25; S – до 0,025; P – до 0,03
Ст3, ГОСТ 380-94	C – 0,14...0,22; Mn – 0,30...0,60; Si – не более 0,05

В качестве наполнителей, повышающих радиационную и коррозионную стойкость [5, 6], при напылении были добавлены: полые стеклянные микросферы натрийборсиликатного состава; порошки, полученные механическим измельчением хрустального и рентгенозащитного оптического стекол [10]. Химический состав стекол приведен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав стеклянных наполнителей электродуговых покрытий

Стекланный наполнитель	Химический состав, мас. %:
Полые стеклянные микросферы	SiO ₂ –69,0; B ₂ O ₃ –7,5; CaO–6,0; Na ₂ O ₃ –13,5; ZnO–2,0; F–2,0
Хрустальное стекло	SiO ₂ –70,0; NaO ₃ –20,0; CaO–8,0; B ₂ O ₃ –2,0
Рентгенозащитное оптическое (свинцовосодержащее) стекло	SiO ₂ –55...57,33; K ₂ O ₃ –1,34...11,0; PbO–33...40

Структура напыленных покрытий представляет собой пористую (≈20%) металлическую матрицу с равномерно распределенными стеклянными включениями, объемное содержание которых составляет 35 ± 7%.

Методы исследований коррозионных повреждений.

Подготовленные образцы полностью были полностью погружены в два герметично закрытых контейнера: с аммиачной селитрой и с нафталином, где выдерживались в течение 120...150 дней при температуре 18±2°C. Условия испытаний, обеспечивающие постоянный контакт между исследуемыми материалами и агрессивной средой, по своей интенсивности превосходят условия эксплуатации судовых конструкций и транспортного оборудования, где их непосредственный контакт с сыпучими химикатами возможен только в случаях повреждения упаковок.

Коррозионные повреждения оценивались визуально по изменениям цветовой гаммы и текстуры покрытий.

Изменения химического состава покрытий под действием аммиачной селитры и нафталлина исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа, выполненного на установке ДРОН-3 в излучении меди.

Деградационные изменения в металл-стеклянных покрытиях определены по измерению массы образцов-свидетелей и по результатам металлографического анализа [11]. Для измерения массы образцов использовались аналитические весы GR200. Исследования очагов и глубины коррозионных повреждений проводились с помощью методов оптической и компьютерной металлографии, для чего с поверхности покрытий при помощи микроскопа БИО-ЛАМ-И в светлом поле сделаны цифровые микрофотографии, которые сравнивались со снимками эталонных образцов после напыления. По результатам определены изменения пористости и другие дефекты. Обработанные данные заносились в электронный каталог базы данных «PROTECTIVE COATINGS DATA» [12] с информационно-поисковым массивом документально-фактографического типа.

Результаты исследований и их обсуждение.

Результаты визуальной диагностики. Установлено, что в обоих случаях пребывание в коррозионной сыпучей среде сопровождается изменением цветовой гаммы покрытий с преобладающими цветами побелости, и образованием оксидной пленки, наличие которой

препятствует распространению коррозионных процессов по глубине покрытия. На отдельных участках наблюдается прилипание аммиачной селитры без видимых разрушений покрытий.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали образование на поверхности покрытий оксидных соединений, подтверждающих образование оксидной пленки. Рентгенограммы механически очищенных образцов характеризуются стабильностью фазового состава без образования новых химических соединений, что свидетельствует об отсутствии химических реакций между покрытиями и сыпучими химикатами.

Коррозионные повреждения металл-стеклянных электродуговых покрытий. Результаты исследований представлены в виде микрофотографий (рис. 2–3) поврежденных поверхностей.

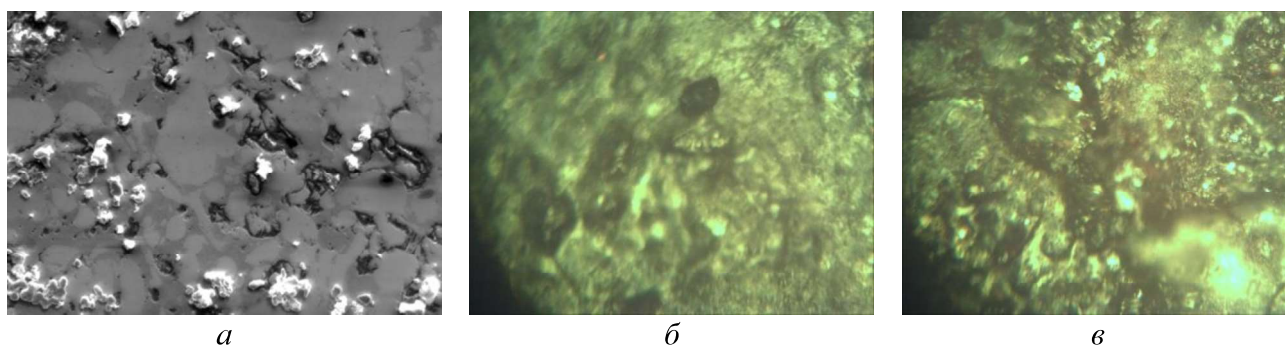


Рис. 2. Микрофотографии ($\times 150$) электродуговых покрытий из Св-08Г2С, наполненных хрустальным стеклом:

а – после напыления; б – после выдержки в аммиачной селитре; в – после выдержки в нафталине

Полученные результаты свидетельствуют о химической стойкости металл-стеклянных электродуговых покрытий из Св-08Г2С и Св-АМг5 в условиях сыпучих опасных сред 4 и 5 классов опасности, таких как аммиачная селитра и нафталин. Коррозионные повреждения носят очаговый характер и выражаются в образовании поверхностной пористости покрытий, которые более ярко выражены в покрытиях на основе Св-08Г2С; при этом выкрашивания стеклянных включений не наблюдается. Измерения массы не показали существенных ее изменений по сравнению с пребыванием покрытий в водных растворах серной, соляной и азотной кислот [6].

Полученные результаты расширяют научные представления о развитии коррозионных процессов в структурно-неоднородных композициях и могут быть использованы в технологиях изготовления и защиты судовых конструкций.

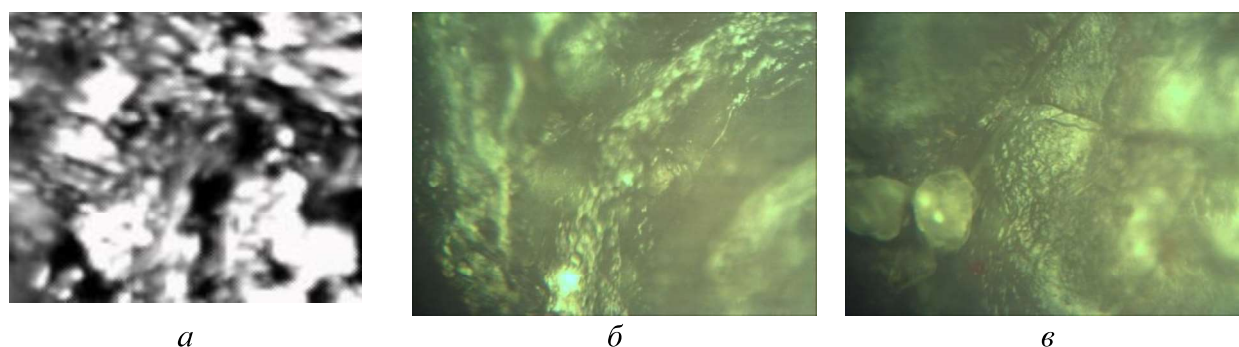


Рис. 3. Микрофотографии ($\times 250$) электродуговых покрытий из Св-АМг5, наполненных свинцовосодержащим стеклом:

а – после напыления; б – после выдержки в аммиачной селитре; в – после выдержки в нафталине

Перспективы дальнейших исследований связаны с разработкой практических рекомендаций по нанесению металл-стеклянных электродуговых покрытий при формировании трюмных помещений и выполнении ремонтных работ в условиях судна.

Выводы. 1. Экспериментально исследованы механизмы протекания коррозионных процессов в металл-стеклянных электродуговых покрытиях при непосредственном воздействии химически активных сред аммиачной селитры и нафталина: на поверхности покрытий возникает окисная пленка, препятствующая их разрушению; главным коррозионным дефектом является развитие поверхностной пористости. 2. Коррозионные испытания металл-стеклянных электродуговых покрытий на основе Св-08Г2С и Св-АМг5 в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным, показали перспективы их применения для защиты стальных конструкций и транспортного оборудования (контейнеров и другой тары) судов, предназначенных для перевозки опасных грузов.

Литература

1. Снопков В.И. Перевозка грузов морем: справ. пособие / В. И. Снопков. Изд. 2-е. М. : Транспорт, 1986. 312 с.
2. Технология упаковочного производства / Т.И. Аксенова, В.В. Аганьев, Н.М. Дворецкая и др. ; под ред. Г. Розанцева. М. : Колос, 2002. 184 с.
3. Горбонос В.А. Защита от коррозии корпуса судов, балластных танков и систем / В.А. Горбонос // Вологодские чтения. 2010. Вып. 78. с. 141 – 148.
4. Егоров Г.В. О перспективах новых сухогрузных судов смешанного река–море плавания / Г.В. Егоров // Транспорт. 2017. № 11 (983). с. 37–39.
5. Kazymyrenko Y. Patterns and mechanisms of interaction of radioactive cargo radiation with metal-glass layer of watercrats structure / Y. Kazymyrenko // The advanced science journal. 2014. – Iss. 12. P. 45–48.
6. Казимиренко Ю.О. Корозійний захист сталевих цистерн для зберігання рідких радіоактивних речовин на плавучих спорудах / Ю. О. Казимиренко // East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe. 2016. №7 (11), vol. 2. p. 16–21.
7. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение : [монография] / А. К. Чернышев [и др.] : под. Ред Б.В. Левина, А.В. Туголукова. М. : ЗАО «Инфохим». 2009. 544 с.
8. Справочник коксохимика: в 6 т. / Под общ ред. Е. Т. Ковалева Т. 3 :Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков : Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. 4332 с.
9. Воробьева Г. А. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах / Г.А. Воробьева. 3-е изд. М. : Химия, 1975, 816 с.
10. Казимиренко, Ю.О. Порошки систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ і $\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$: переробка відходів і процеси розм'якшення / Ю.О. Казимиренко // East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe. 2018. № 7 (35), vol. 2. p. 21–30.
11. Анисович А.Г. Практика металлографического исследования материалов / А.Г. Анисович Н.И. Румянцева. Минск : Беларус. Навука, 2013. 221 с.
12. Казимиренко Ю.А. Информационная поддержка оценки технического состояния конструкций судов и плавучих сооружений / Ю.А. Казимиренко, Т.А. Фарионова // Управління розвитком складних систем : зб. наук. пр. К. : КНУБА, 2015. № 12. с. 111–117.