

修造船中防污涂料常见问题分析及 解决方案

□ 白雪¹, 陈绍平²

(1.渤海造船厂集团有限公司工艺技术研究所, 辽宁葫芦岛 125004; 2.海洋化工研究院有限公司海洋涂料国家重点实验室, 山东青岛 266071)

摘要:介绍了造船中与防污涂料涂装有关的工艺阶段中防污涂料面对的新问题、船厂使用的防污涂料及原理,对修造船中防污涂层缺陷、造船中长期的淡水舾装导致进坞后涂膜起泡、开裂、破损、脱落以及坞墩处船底防污涂料涂层破损问题进行了分析,并对解决方案进行了探讨。

关键词:修造船;淡水舾装;涂层缺陷;涂层破损;起泡

中图分类号:TQ637.2

文献标识码:B

文章编号:1006-2556(2013)01-0054-06

General Problems Analysis and Solutions in Antifouling Coatings for Ship Maintenance

BAI Xue¹, CHEN Shao-ping²

(1. Technology Research Institute of Bohai Shipbuilding Group, Huludao 125004, Liaoning, China; 2. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: This paper introduces the new problems in antifouling coatings applied in shipbuilding and related coating procedure and the main antifouling coatings in shipbuilding. It also analyses the coatings defects including foaming, leaking and cracking-off due to long-term freshwater docking and studies the solutions for the coatings defects.

Key words: shipbuilding and repairing, freshwater outfitting, coating defects, coating breakage, foaming

0 前言

随着我国造船业的突飞猛进,全球造船业重心业已偏向中国。根据克拉克松公司的统计,中国船企2011年承接订单数及载重吨数均占全球40%以上。高产量、大吨位、短周期已经成为造船的新趋势,也因此给涂装工序带来了新的问题。

通常造船过程中与防污涂料涂装有关的工艺阶

段分别是分段涂装阶段、船台涂装阶段、坞内涂装阶段。目前我国多数造船厂通常都安排在分段涂装阶段完成整个涂层体系,即所有的防污涂料涂层涂装完毕,合拢后搁墩部位完成全部移位局部修补涂装。另一种方式为在分段涂装阶段完成单道防污涂层,合拢后搁墩部位完成单道防污涂料移位局部修补涂装,进坞完成全部防污涂料涂装^[1]。

1 修造船中防污涂料常见问题

1.1 长期的淡水舾装导致在进坞后涂膜起泡、开裂、破损、脱落

船厂为了降低成本和提高产能, 船舶一般会在喷涂1道或全部防污涂料后继续在水中舾装。由于大部分造船厂位于淡水流域, 长期的淡水舾装对防污涂料是个新考验。防污涂料的作用是为了防除海生物, 保证船舶在海洋中正常营运, 并不一定适合在淡水中长期停靠。因为当防污涂料浸泡在淡水中时, 淡水盐分含量较海水中低很多, 水体酸碱度(pH值)相差也很大, 无疑会增大防污涂料的吸水能力, 防污涂层中的可溶性盐、残留溶剂、微小缺陷等会被扩大, 导致进坞后涂膜起泡、开裂、破损、脱落, 坞内涂装工序将被迫进行调整。必要的表面清理后, 必须修补或重做连接层, 才能进行后续防污涂料的施工。

1.2 坞墩处船底防污涂料涂层破损

目前, 我国船厂通常都在分段上船台前, 保持与坞墩相接触的涂层充分干燥, 坞墩处上一层耐溶剂性能好的聚乙烯或聚酯薄膜, 以免防污涂层破损^[1]。但由于单船吨位变大, 单个分段变大, 合拢后坞墩处船底防污涂料涂层经常会出现受压破损的现象, 必要的修补不但会增加工时, 甚至会影响完工时间。

综上所述, 如何避免或很好地修补破损防污涂料涂层, 保证船舶按期下水, 成为涂料供应商和船厂共同需要解决的问题。本文重点分析了一些影响最

终防污性能的涂层缺陷的主要原因, 提出了相应的解决措施, 为涂装施工提供参考。

2 船厂使用的防污涂料及原理

目前, 我国船厂使用的防污涂料主要有3类: 污损释放型(低表面能)防污涂料、传统长效防污涂料、自抛光型防污涂料。污损释放型防污涂料多为硅氧烷交联固化成膜, 表面光滑, 但机械性能较差, 不适合大吨位船舶建造中使用。传统长效防污涂料以聚烯烃或氯化聚烯烃树脂及松香为基料, 属于溶剂挥发自干涂层, 使用范围正逐步减小。自抛光型防污涂料, 以可水解热塑性丙烯酸树脂(抛光型树脂)为基料, 大多辅以松香树脂, 也属于溶剂挥发后自干涂层, 为目前主流防污涂料。后两类防污涂料涂膜干燥过程相同, 夏季7 d左右溶剂即可完全挥发, 形成硬干涂层, 涂膜强度足以承受各分段自重的压力, 通常情况下不会出现破损。

自抛光型防污涂料主要由抛光型树脂、松香(或不含)、防污剂、颜填料、溶剂、助剂等组成, 既有亲水性颜料, 也有憎水性原料, 松香、防污剂、部分颜填料微溶于水, 某些溶剂可以于水混溶或可形成氢键。虽然防污涂层初期表面为憎水状态, 抛光型树脂也是憎水的, 但是长期浸泡在水环境中抛光型树脂会转变成亲水状态甚至溶于水, 其化学反应机理描述如图1所示。

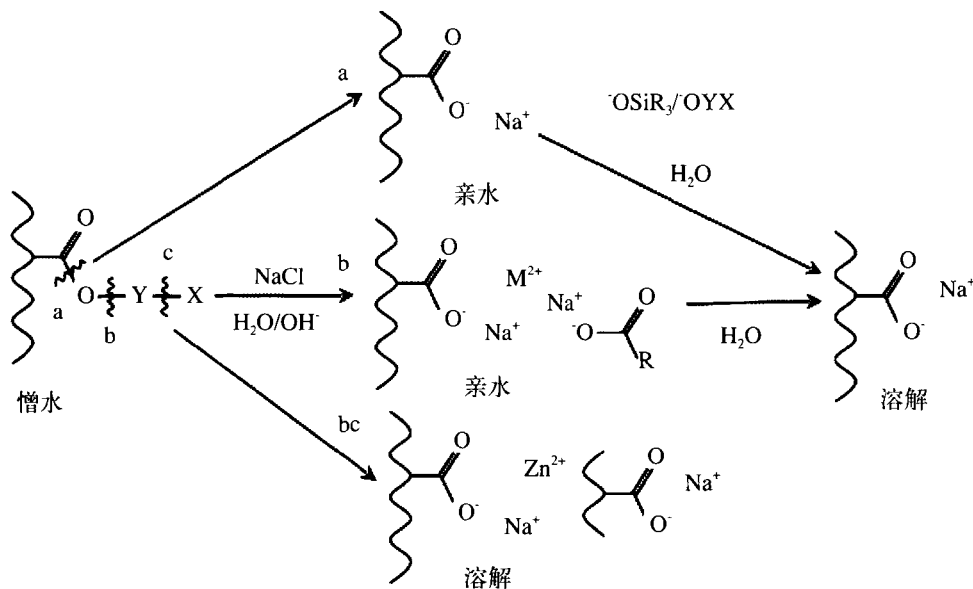


图1 自抛光型树脂化学反应机理
Fig. 1 Self-polishing Resin Chemical Reaction Mechanism

由图1可知,整个防污涂层在水环境中状态会发生根本性转变,而一些常见的涂层缺陷,在环境的交替过程中最终会导致一些意想不到的问题的产生。

3 防污涂料中影响最终防污性能的涂层缺陷

“三分涂料七分涂装”,在防污涂料涂装过程中,如果未按规范工艺进行施工,或操作技能不是很娴

熟,就会导致各种涂层缺陷的产生,影响防污性能。因此涂装过程中一旦发现异常,应立即停止涂装,及时分析原因,并采取相应解决措施。但是缺陷的尽可能减少是要凭借多年经验和实践来逐步实现的,而且现存的和新的缺陷都会因使用环境的变化向复杂化发展。下面结合图2对流挂、开裂、分层、起泡^[1]这4种对防污性能会产生较大影响的涂层缺陷进行分析,其他涂层缺陷在此不被述及。

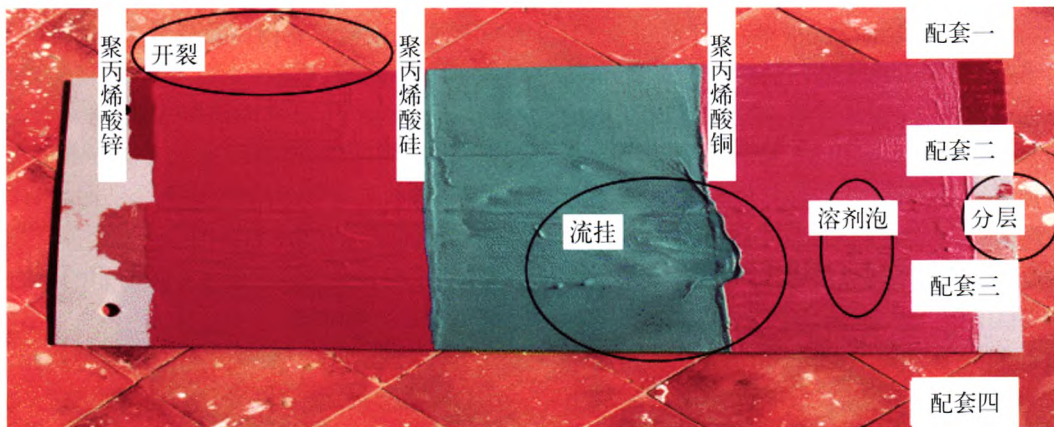


图2 防污涂料涂层缺陷

Fig. 2 Coating Defects of Antifouling Coatings

3.1 流挂

每道防污涂料施工后在垂直表面上都有一个最大的湿膜厚度要求,如果施工时的涂料湿膜厚度超过这一厚度就会造成流挂。流挂后涂膜会改变航行时表面水流的走向,影响防污涂料的使用效果,流挂上部区域的膜厚会明显低于设计要求,不能满足防污涂料的预期使用要求。

可能造成这种情况的原因如下:

(1)施工人员熟练程度的影响:喷枪距离表面过近、横向移动速度太慢、涂层的重叠道数过多,造成局部成膜过厚。

(2)施工环境的影响:基材表面或涂料本身过热,造成涂料的触变性变小;基材表面或涂料本身过冷,降低了涂料中溶剂的蒸发速率,延长了干燥时间。

(3)违规操作:防污涂料稀释过度,不但会造成流挂,而且膜厚显著达不到要求;未在规定时间内涂装,超出复涂间隔涂装在有涂装间隔要求的环氧涂层上,不但会造成流挂,而且会造成成片脱落。见图2聚丙烯酸硅涂料在配套三上的流挂。

解决方案:(1)对于因施工人员熟练程度造成的流挂现象,现场即可用刷子刷去,并用湿膜测厚仪测量膜厚,调整喷枪距离、走枪速度,确保问题不再复发。(2)对于施工环境影响造成的流挂,对较小的区域

可用刷子刷去,而对较大的区域则必须刮去涂料,重涂时施工环境必须满足涂装条件,合理地利用阳光的照射选择涂装区域是一个简单易行的方法。如果流挂已经凝结,对较小的区域则必须进行打磨去除,而对较大的区域则必须进行喷砂处理。(3)对于防污涂料稀释过度的流挂现象,除按要求处理后,还要控制膜厚在设计要求范围内,既要满足最低膜厚的要求,也不能超厚。对于超出复涂间隔的则要去掉残留防污涂层,通过轻扫砂或拉毛环氧涂层表面,按照配套要求,重新进行涂装。

3.2 开裂

防污涂料基料的黏合力如果小于膜内或膜外的应力,表面就会产生裂纹。裂纹通常为平行线型,也可能彼此交叉,甚至如同龟纹。某些传统长效防污涂料涂装后也会产生裂纹,但与底漆附着良好,使用过程中不会剥落,不影响防污性能,这种非施工和配套问题产生的裂纹则不在讨论之内。

可能造成这种情况的原因如下:

(1)涂膜过厚或施工时温度过高。见图2聚丙烯酸锌涂料在配套一上的开裂。

(2)配套错误。比如,在较软的下部涂层上喷涂一层较硬的涂层,这种情况涂层就会从裂缝的边缘开始分离,导致涂料剥落。

(3)防污涂料应用一段时间后,因突发情况临时进坞,由颜填料等的溶解或增塑剂迁移造成的涂膜强度下降,在空气环境中龟裂,常伴有局部脱落。

解决方案:(1)对于涂膜过厚或施工时温度过高造成的开裂,需要去除开裂部位防污涂料,控制膜厚和施工时的温度,重新涂装即可。(2)对于配套错误及应用后引起的开裂,需全部清除已涂装防污涂料,按正确配套重新涂装。

3.3 分层

如果防污涂料下层涂层表面受到污染,涂装后防污涂料涂层会与下层涂层分离,导致防污涂料分层。污染物可能是污垢、水分、油脂、柴油机尾气、灰尘以及其他微粒,甚至可能是干喷后的不连续涂膜。见图2聚丙烯酸铜涂料在配套三上的分层。此时需要重新清理表面再进行防污涂料涂装,在喷涂涂料前,用干净的抹布或手套来擦拭表面来查看是否存在污垢或灰尘是个不错的方法,但一定要保持干净,否则会引起缩孔等其他缺陷。超出复涂间隔涂装在有涂装间隔要求的环氧涂层上,不但会造成流挂,而且会造成脱落,见流挂解决办法。

3.4 起泡

除了涂层和基材表面的物理和化学性质外,涂层体系可能包含如气泡、微孔、污染物、被困溶剂、非键合的区域、颜料/树脂和涂层/基体界面层的均匀性,都会引起涂层起泡^[2]。

防污涂料与施工有关的气泡(Bubbling)破裂现象并不常见,但是会出现因赶工期连续施工或环境温度过高,表面已经干燥或固化的涂膜将溶剂截留在半干化的涂膜内的现象,在持续高温或应力作用下可能发生爆裂。见图2聚丙烯酸铜涂料在配套三上的溶剂泡。只要完全清除受影响区域的涂膜,并重新喷

涂所清除的涂层即可。但是如果是继续在淡水中浸泡,残留的溶剂以及空气会很容易在应用中引起起泡泡(Blistering),下文重点对长期的淡水舾装导致在进坞后涂膜起泡现象进行分析。

4 长期的淡水舾装导致在进坞后涂膜起泡、开裂、破损、脱落原因分析

防污涂料在施工中不可避免地会产生涂层的微小缺陷,连接层表面也会残留少量可溶盐等污物,涂膜中会残留一些亲水性溶剂,此外颜料与树脂间以及涂层与连接层间存在不均匀性,这些原因的存在,不可避免地会对防污涂层造成一些不良影响。由于水环境的不同,比如盐度、pH值,都对防污涂层会造成一定的影响,典型的实例是当防污涂料浸泡在淡水中时,防污涂料的吸水能力增强,涂层缺陷被扩大化,导致涂膜起泡、开裂,最终造成涂膜破损、脱落,而在海水环境中则很少出现。

可能造成这种情况的原因如下:

4.1 水溶性盐造成的渗透性起泡^[3-4]

如果连接层与防污涂层中间存在水溶性盐,在淡水中舾装时,水分必然会渗入到涂层界面,水溶性盐会被溶解,形成高浓度溶液,与正常水的渗入不同,外层的淡水会迅速渗入形成水泡,随后涂层逐步失去弹性,水溶性盐溶液被密封在内,一旦再次进坞,水泡会被内部压力压迫,随着气泡的破裂以水流状喷出,其原理见图3。一个典型的例子是溶剂型聚丙烯酸锌盐防污涂料除外来的水溶性盐外,松香、防污剂、部分颜填料也微溶于水,在淡水环境中,更容易失去强度,相比其他类型防污涂料更容易起泡,因此聚丙烯酸锌盐防污涂料需要添加纤维类补强材料。

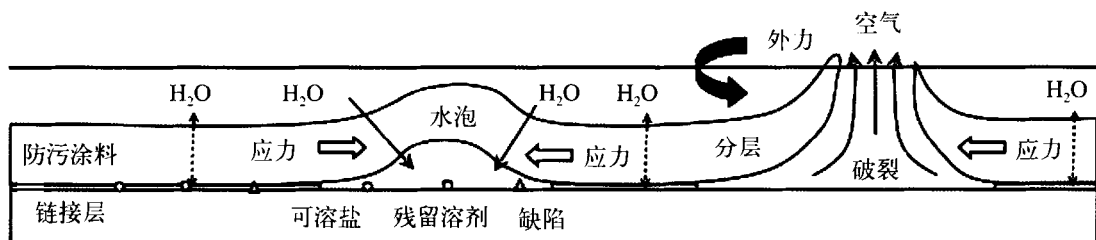


图3 防污涂料涂层起泡原理图

Fig. 3 Coating Foaming Mechanism for Antifouling Coatings

4.2 溶剂所造成的渗透性起泡^[5]

由于溶剂受到填料的吸附,以及不同的挥发速度和外部环境的变化,防污涂层内会残留少量溶剂。这些残留溶剂会通过氢键的作用增加通过涂层渗入溶剂残留处的水量,发生渗透的水量不但取决于溶

剂极性,而且与涂层材料的渗透性和物理性质相关。其原理见图3。一个典型的例子是溶剂型聚丙烯酸硅烷酯溶液与水是分层的,溶剂型聚丙烯酸锌盐溶液可以与部分水混溶,除了溶剂的因素外,与树脂本身也有很大关系,聚丙烯酸硅烷酯密封性更强,初期防

污剂渗出率较其他类型要低。试验证明,后者比前者有更大的吸水性,也更容易起泡。

4.3 涂层缺陷如针孔、空气泡、增塑剂迁移等原因在应力作用下的起泡^[6-7]

针孔、空气泡、增塑剂迁移、组分溶解留下的空穴都会成为渗透水的停留场所,在涂层内应力的作用下,也会形成水泡,其原理见图3。

上述3类情况引起的起泡,可由图2防污涂料涂层缺陷现象演示中得到启示,一个好的配套可以避免许多由施工缺陷引起的起泡现象。一个可以应用在淡水中的配套体系,可彻底解决上述问题,同时,调节防污涂料中溶剂和颜填料的种类可以改善防污涂料的吸水性能,适当的补强可以减少起泡、破泡情况的出现。如果涂膜已经开裂、破损或脱落,后续防污涂料涂装后产生的应力会加速有缺陷防污涂层的脱落,大面积的修补不如重做节省工时,并可获得一个高质量的涂层。

4.4 温差造成的起泡^[8]

如果船体表面低于环境温度,其存在的热差别会造成渗透率的不同,水分最终将聚积在涂料下靠近冷表面的地方。这种积聚将发生在涂料和基材表

面黏结力较弱的部分,从而导致了充满液体的水泡的形成。这种情况在防污涂料中比较少见,更多的是施工时舱室中注有水等液体,连接层中吸入水分或已经结露,涂装后附着力不好导致大面积脱落,一般现场时即可发现,及时正确处理后即可解决。

4.5 阴极或阳极引起的起泡

由于阴极或阳极起泡现象均涉及到基材与底涂,并非只由淡水环境所引起,这里不作说明。这两类起泡必须除锈到基材,重做整个配套。

5 坞墩处防污涂层破损原因分析

佐敦涂料(中国)有限公司的孟惠民^[9]等研究表明,防污涂料涂层硬干后的涂膜强度偏小不是涂层破损的唯一直接原因,很多情况是因为工厂赶进度,平底分段坞墩处的防污涂料涂层进行搭载前,涂层往往还没有完全硬干造成的。即便涂层硬干后进行搭载,分段对接需要移动,其受力情况如图4所示,由于施力中心与重心不一致,平底分段与坞墩位会发生滑动位移,必然会产生摩擦,一旦超过涂膜所能承受强度,防污涂料涂层势必会造成破坏。

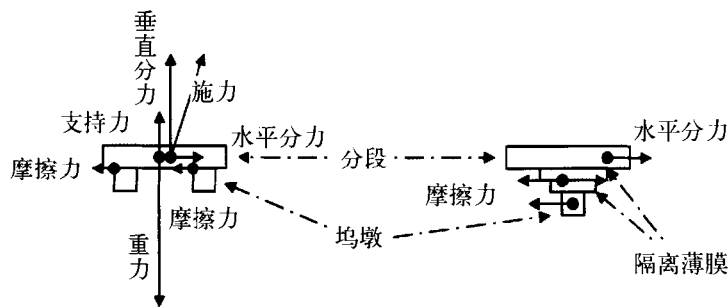


图4 分段受力及减摩受力图

Fig. 4 Sectional Force and Antifriction Force Display

因此,要解决坞墩处防污涂层破损问题要从两个方面着手:其一,保持坞墩与分段静止不动,可采用具有三维多向移动和自由定位功能的分段搭载设备,日韩船厂多有使用,国内应用还有待时日。其二,在坞墩与分段之间铺垫多层隔离薄膜,将防污涂层与坞墩的作用变成薄膜与薄膜的作用,由于薄膜之间摩擦力很小,从而实现防污涂层的保护。孟惠民^[9]等提出了铺垫两层涤纶纸中间加滑石粉的解决方案,不但可以显著减少涂层受压破损,同时解决了由于受昼夜温差的影响,船壳平底钢板因热胀冷缩而产生形变对防污涂料涂层的破损。

参考文献

- [1] 刘登良.涂料工艺(下册)[M].4版.北京:化学工业出版社,2009
- [2] NGUYEN TINH N., HUBBARD JOSEPH B., MCFADDEN GEOFFREY B.. A mathematical model for the cathodic blistering of organic coatings on steel immersed in electrolytes [J]. Journal of Coatings Technology, 1991, 794(63): 43-52
- [3] BERNARD R. APPLEMAN. Painting over soluble salts: a perspective [J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 1987, 4(10): 68-82

(下转第62页)

2.3 聚合物乳液的耐候性

合成树脂乳液是决定涂料耐老化性能的关键。外墙涂料生产中使用的乳液有苯乙烯-丙烯酸酯共聚乳液、丙烯酸酯乳液、有机硅-丙烯酸酯共聚乳液(即硅丙乳液)等。为考察聚合物乳液对涂层耐候性影响,试验过程中选用几种不同乳液按表1相同配方比例制备了几种涂料。耐候性能见表5。

表5 涂层耐候性能与选用基料的关系

Table 5 Relationship between Weatherability and Basic Material Selection

配方	基料	耐候性
1	硅丙乳液	600 h, 无异常, 0级粉化, 1级变色
2	苯丙乳液	300 h, 无异常, 2级粉化, 2级变色
3	纯丙乳液	400 h, 无异常, 1级粉化, 2级变色

由表5可以得到结论: 相同配方组成时, 不同基料耐候性能情况为: 硅丙乳液 > 纯丙乳液 > 苯丙乳液。

本次试验选用综合性价比优异的硅丙乳液作为成膜物, 这是因为有机硅聚合物中Si—O键键能(425 kJ/mol)比C—C键键能(356 kJ/mol)高, 而209 nm的紫外线能量为418 kJ/mol, 所以太阳光中的紫外线能量足以使C—C键降解, 但很难使有机硅降解, 另外它是一种半无机高分子化合物, 硅和氧电负大, 从而耐热性、耐氧性及耐候性能优良。

3 涂装方法

多彩仿外墙砖涂料具体施工方法如下:

- (1) 基层处理;
- (2) 填补缝隙, 刮涂腻子找平;

(3) 按设计进行分格;

(4) 涂饰多彩仿外墙砖涂料;

(5) 涂饰照面漆。

4 样板示例(如图2)

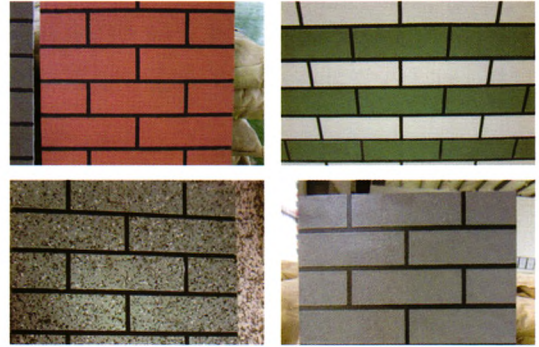


图2 多彩仿外墙砖涂料样板示例

Fig. 2 Sample Panel of the Colorful Imitation Exterior Wall Coatings

5 结语

本试验研制的多彩仿外墙砖涂料是一种最新型高性能、高装饰性墙体涂料。该产品以改性有机硅丙烯酸乳液为基料, 天然石英砂为主要填料, 辅以多功能助剂制备而成。外观上达到外墙砖的装饰效果, 形象逼真、高贵质感、施工性优, 对环境友好, 充分体现了现代环保节能的理念。多彩仿外墙砖涂料具有高耐候性、超耐久性及优良的耐沾污性, 适用于星级宾馆、高档住宅、别墅、高层建筑等外墙装饰, 应用前景广阔。

收稿日期 2012-12-06

(上接第58页)

- [4] J. E. O. MAYNE. The Blistering of Paint Film. Part II Blistering in the Presence of Corrosion[J]. JOCCA, 1950, 31(12): 538-547
- [5] CLIVE H. HARE. Blistering of Paint Films on Metal, Part 1: Osmotic Blistering[J]. Journal of Protective Coatings & Linkings, 1998, 15(2): 45-63
- [6] BRUNT N. A. Blistering of paint layers as an effect of swelling by water[J]. Journal of the Oil and Colour Chemists Association, 1964, 47(1): 31-42
- [7] CLIVE H. HARE. Non-Osmotically-Induced Blistering Phenomena on Metal[J]. Journal of Protective Coatings & Linkings, 1998, 15(3): 17-34

- [8] DAVID GREENFIELD, DAVID SCANTLEBURY. The Protective Action of Organic Coatings on Steel: A Review[J]. The Journal of Corrosion Science and Engineering, 2000, 3: 5
- [9] 孟惠民, 陈贻明, 杨峥嵘, 等. 坞墩位船底防污涂料涂层破损的探讨[J]. 上海涂料, 2010, 48(5): 35-37

收稿日期 2012-11-08