



Wpływ wody morskiej na powierzchnię stali okrętowej gatunku D pokrytej powłoką ochronną z żywicy epoksydowej z dodatkiem miedzi

W. Marcinkowski ^a, A. Włodarczyk-Fligier ^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Konstrukcyjnych
email: anna.wlodarczyk@polsl.pl

Streszczenie: w artykule przedstawiono wyniki badań wpływu środowiska morskiego na powierzchnię stali okrętowej gatunku D pokrytej powłoką z żywicy epoksydowej z dodatkiem miedzi w odniesieniu do konwencjonalnych powłok wykorzystywanych powszechnie w przemyśle stoczniowym, czystej stali oraz stali pokrytej czystą żywicą epoksydową.

Abstract: the paper presents the results of research on the impact of the marine environment on the surface of D-grade marine steel covered with epoxy resin coating with the addition of copper in relation to conventional coatings commonly used in shipbuilding, clean steel and steel coated with pure epoxy resin.

Słowa kluczowe: stal okrętowa, żywice epoksydowe, powłoki ochronne

1. WSTĘP

Ciągły rozwój inżynierii materiałowej jako dziedziny nauki technicznej wymaga szukania bardziej optymalnych rozwiązań wykorzystujących nowe materiały, zastępujące dotychczas wykorzystywane. Umożliwia to rozwój technik badawczych, technologii wytwarzania materiałów oraz stale poszerzająca się wiedza specjalistów z tej dziedziny. Współczesna nauka prowadzi do tworzenia materiałów o ukierunkowanych właściwościach, które będą spełniały swoje zadanie w wyznaczonych warunkach i będą niezawodne a przy tym trwałe i względnie tanie aby ograniczyć koszty produkcyjne. Również rozwój technologii wytwarzania pozwala na badanie materiałów, które wcześniej nie były brane pod uwagę właśnie ze względów technologicznych.

Przeciwdziałanie porostom opiera się na wzbogaceniu systemów malarskich w specjalne, toksyczne dodatki do farb, które stopują lub całkowicie zapobiegają przywieraniu porostów i mikroorganizmów takich jak algi, muszle, małże czy wodorosty. Najważniejszymi dodatkami toksycznymi dodawanymi do systemów malarskich są takie związki jak: miedź(tlenek miedzi),

metaloorganiczne związki np. biocydy oraz tributyllococyny. Z wiekiem jednak system traci na wydajności i w zależności od agresywności środowiska po czasie wymaga odnowienia.

Aktualnie stopniowo rezygnuje się jednak z wyżej opisanych związków na rzecz produktów wolnych od TBT oraz biocydów ze względu na stale rosnące wymagania dotyczące ochrony środowiska. W konsekwencji tych działań powstały rozwiązania pod nazwą powłok. Ich główną zaletą jest samoczyszcząca się pod wpływem ruchu wody warstwa wierzchnia wynika to z własności powłoki czyli gładkiej i niskoenergetycznej powierzchni. Żywice epoksydowe jako materiał na powłoki ochronne zyskują w przemyśle coraz większe znaczenie ze względu na swoją uniwersalność w wykorzystaniu oraz względnie taną technologię wytwarzania i nanoszenia. Przy wykorzystaniu odpowiednich pierwiastków chemicznych można odpowiednio ukierunkować własności takich powłok poprawiając ich własności mechaniczne oraz fizyczne a przy tym tworząc niezawodne i trwałe powłoki [1-7].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

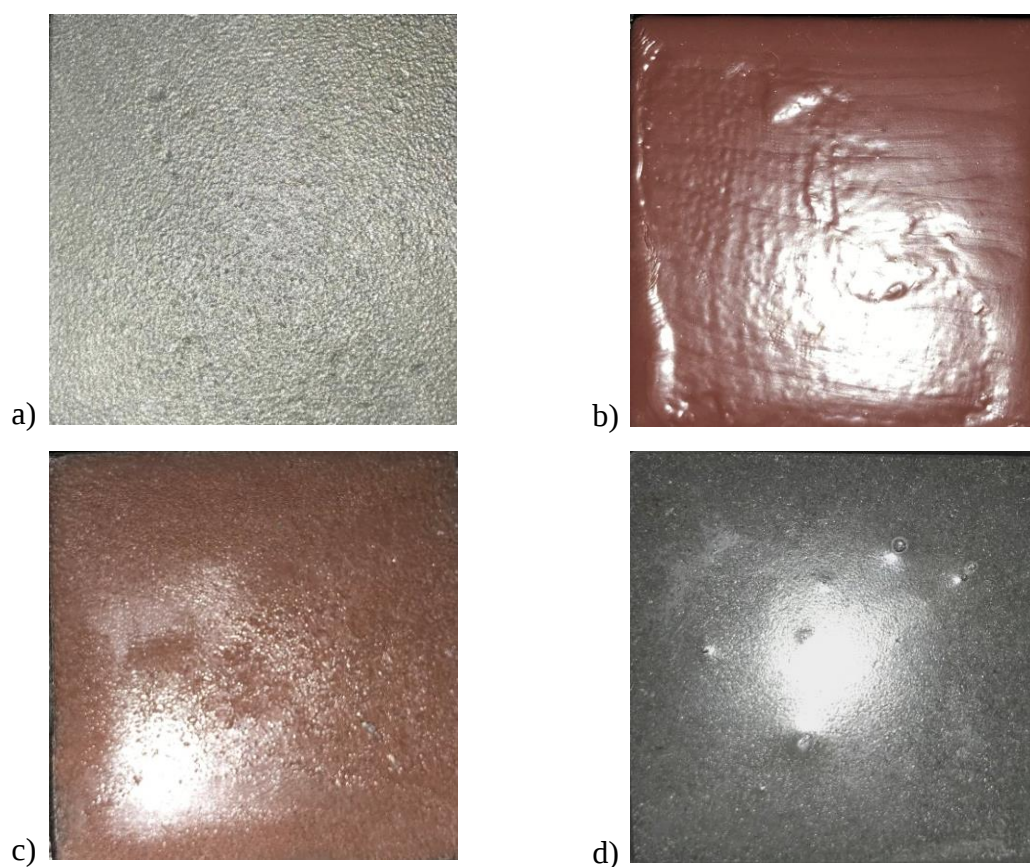
Materiałem do badań była stal okrętowa typu D. Materiał został dostarczony w formie arkusza blachy o wymiarach 500x500 mm po czym został podzielony na 4 elementy poprzez cięcie wodą, następnie został podzielony na mniejsze elementy o wymiarach 50x50 mm z wykorzystaniem piły taśmowej. Wykonane zostały próbki materiału o wymiarach 50x50x10mm (Rys. 1a), następnie wycięte próbki zostały piaskowane. Po piaskowaniu i oczyszczeniu powierzchni próbki stali zostały pokryte warstwami z żywicy epoksydowej, czystej żywicy, konwencjonalnie wykorzystywaną farbą w przemyśle stoczniowym, ostatnia partia została zachowana bez nanoszenia jakichkolwiek warstw. Proporcje nakładanych żywic to 100 g żywicy do 12 g utwardzacza.

Wykorzystana żywica to EPIDIAN 5 a utwardzacz Z1 (Rys.1d). Dodatkowo próbka z żywicą została wzbogacona o dodatek miedzi w formie proszku o granulacji 0,063 mm (Rys. 1c). Warstwa żywicy została naniesiona ręcznie ze szczególną uwagą na równomierność rozkładu żywicy na powierzchni materiału, następnie pozostawiona do wyschnięcia na czas 24 godzin. Próbki materiału pokryte konwencjonalną warstwą stosowaną w przemyśle stoczniowym składały się z warstwy podkładu Intershield 300, warstwy farby Intergard, 263 oraz trzecia warstwa Interswift 6600 a każda warstwa nanoszona była w odstępie 24 godzinny (Rys. 1b).

3. PRZYGOTOWANIE STANOWISKA

W celu zrealizowania projektu niezbędne było przygotowanie odpowiedniego stanowiska symulującego przebywanie stali wraz z systemami ochronnymi z farby oraz żywicy epoksydowych, w wodzie morskiej oraz stymulacji ruchu wody z zapewnieniem odpowiedniego oświetlenia tak aby jak najbardziej oddać warunki występujące w Morzu Bałtyckim. W skład stanowiska wchodziły:

- wanna polimerowa o pojemności 50L,
- lampa zapewniająca natężenie światła na poziomie 1200 LUX,
- filtr wody wraz z pompką,
- programator sterujący oświetleniem oraz filtrem,
- system mocowania próbek,
- 200 L wody morskiej.

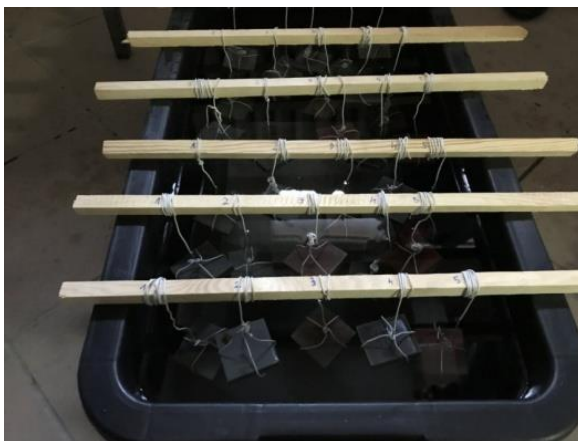


Rysunek 1. Przykłady próbek wykonanych na potrzeby projektu; a) stal okrętowa typu "D" po piaskowaniu, b) powłoka z farby, c) powłoka epoksydowa z dodatkiem miedzi, d) powłoka z czystą żywicą epoksydową.

Figure 1. Examples of samples made for the project; a) ship type steel "D" after sandblasting, b) paint coating, c) epoxy coating with the addition of copper, d) coating with pure epoxy resin.

Dzięki wykorzystaniu programatora możliwe było sterowanie oświetleniem, tak aby symulować pory dnia, w związku z tym światło zapalało się każdego dnia na 12 godzin po czym gasło automatycznie. W początkowych założeniach do stanowiska badawczego miały zostać wprowadzone glony występujące w wodzie morskiej oraz mikroorganizmy, jednak po czasie okazało się, że środowisko korozyjne wytwarzane przez próbki jest zbyt agresywne do utrzymania w/w organizmów, pomimo zapewnienia odpowiedniego oświetlenia, temperatury oraz suplementacji.

Zbiornik, w którym przebywały próbki miał pojemność 50 L a wykorzystano ponad 120 L wody morskiej, różnica wynika z procesu parowania wody. Zbiornik był stale oświetlany przez dodatkowe źródło światła, co przyspieszało proces parowania. Uzupełnianie braków wody było niezbędnym warunkiem do prawidłowego przeprowadzenia badania. Rysunek 2 przedstawia zdjęcie wykonane po skonstruowaniu stanowiska, zamocowaniu próbek oraz wypełnieniu zbiornika wodą morską.



Rysunek 2. Stanowisko badawcze po wypełnieniu wodą morską.

Figure 2. Test stand after filling with sea water.

4. PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonane były na przestrzeni 5 miesięcy począwszy od grudnia 2017 roku do maja 2018. Próbkki podzielone były na partie względem miesięcy. Każda partia była wyciągana odpowiednio z początkiem każdego miesiąca a następnie zabezpieczana i niezwłocznie przebadana z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego oraz urządzenia do pomiaru chropowatości powierzchni. Wyciąganie próbek oraz badania odbywały się zgodnie z poniższym harmonogramem:

- 5 - 10 grudzień 2017 - początek projektu,
- 5 - 10 stycznia 2018 - wyciągnięcie pierwszej partii próbek oraz badania,
- 5 - 10 lutego 2018 - wyciągnięcie drugiej partii próbek oraz badania,
- 5 - 10 marca 2018 - wyciągnięcie trzeciej partii próbek oraz badania,
- 5 - 10 kwietnia 2018 - wyciągnięcie czwartej partii próbek oraz badania,
- 5 - 10 maja 2018 - wyciągnięcie ostatniej, piątej partii próbek oraz badania.

Wszystkie próbki zostały przebadane z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego marki Zeiss Discovery v12, przy powiększeniach x8 z wykorzystaniem dwóch różnych pozycji światła. Badaniom zostały poddane próbki, które w ogóle nie zostały umieszczone w wodzie morskiej jako materiał odniesienia, próbki wyciągane z początkiem każdego kolejnego miesiąca oraz próbki po przeprowadzaniu badań z wykorzystaniem komory solnej. Próbki nie zostały poddane preparatyce jak w przypadku złądów do obserwacji metalograficznej z uwagi na możliwość zniszczenia powłoki, którą pokryta była stal. Dodatkowymi badaniami przeprowadzonymi na wszystkich próbkach były badania wykonane w komorze solnej, symulujące przebywanie próbek w środowisku morskim. Najważniejszymi parametrami procesu były stosunek wody destylowanej do roztworu solnego NaCl wynoszący 2.5 kg NaCl do 50 L wody oraz długość badania wynosząca 7 dni. Każda próbka została wcześniej przygotowana poprzez pokrycie jej warstwą wosku mającą na celu ochronę przed korozją obszarów mniej ważnych z punktu widzenia badania. Wykonanie zostały rysy aż do materiału rodzimego, czyli stali okrętowej. Wykonanie rys miało na celu uwidocznienie różnic w wynikach. Badanie w komorze solnej symuluje zniszczenie korozyjne w przyspieszonym tempie, jest rodzajem badania laboratoryjnego i jest materiałem odniesienia dla wyników

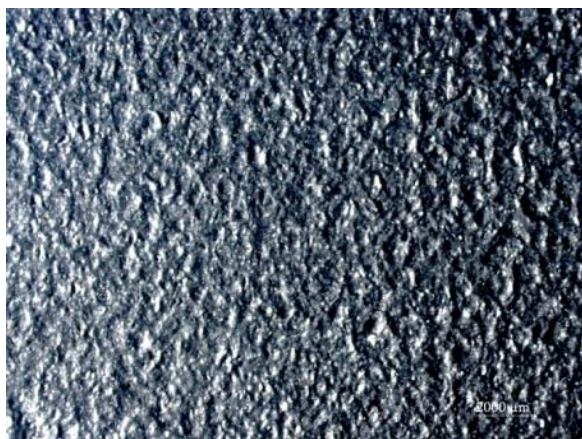
próbek przebywających w wodzie morskiej przez dłuższy czas. Każda próbka po przeprowadzeniu symulacji w komorze, została przebadana jak pozostałe próbki z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego.

5. WYNIKI BADAŃ

Zostały wykonane zdjęcia z wykorzystaniem mikroskopu dla każdej z próbek. Pierwszą serią wykonanych zdjęć były zdjęcia wykonane dla próbek przed zanurzeniem ich w wodzie morskiej. Próbki przed zanurzeniem posłużą jako materiał odniesienia dla kolejnych miesięcy. Na podstawie wykonanych zdjęć, można zaobserwować różnice w topografii powierzchni warstwy wierzchniej pokrywającej stal okrętową (rys. 3), między różnymi warstwami. Warstwa czystej żywicy (rys. 4) charakteryzuje się dużą chropowatością powierzchni w porównaniu do próbki z dodatkiem miedzi (rys. 5) i farby (rys. 6).

Próbka z dodatkiem miedzi wyróżnia się znacznie większą porowatością niż próbka z czystej żywicy oraz farby. Próbka z warstwą farby charakteryzuje się najbardziej gładką powierzchnią oraz najmniejszą porowatością, wgniecenia na powierzchni są konsekwencją niedokładności w procesie nanoszenia warstwy.

W ostatnim miesiącu obserwacji próbka stalowa (Rys. 7) jest już w bardzo dużym stopniu zniszczona przez postępującą korozję. Gołym okiem widać degradację materiału z bardzo wyraźnymi oderwaniami. Próbka z czystej żywicy (Rys. 8) niezmiennie wypełniona jest produktami korozji w porach oraz przebarwieniami wokół tych obszarów, jednak wydaje się, iż nie zmieniła swojego wyglądu od poprzedniego miesiąca. Próbka pokryta żywicą epoksydową z dodatkiem miedzi (Rys. 9) przestała opierać się przyleganiu produktów utleniania i w znacznym stopniu została nimi pokryta dodatkowo została równomiernie przebarwiona na całej powierzchni. Widoczne są też jasne przebarwienia mogące sugerować degradację powłoki epoksydowej. Na próbce pokrytej farbą wykorzystywaną w przemyśle stoczniowym (Rys. 10) zaczęły pojawiać się wyraźnie widoczne pory w losowych obszarach próbki, wyraźne przebarwienia. Pęknięcia na powierzchni nie postępują względem poprzednich miesięcy. Również ilość produktów utleniania, którymi pokryła się powierzchnia nie uległa zmianie względem poprzednich miesięcy.



Rysunek 3. Zdjęcie próbki stali okrętowej po piaskowaniu wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8.

Figure 3. Picture of a ship steel sample after sand blasting made on a stereoscopic microscope at x8 magnification.



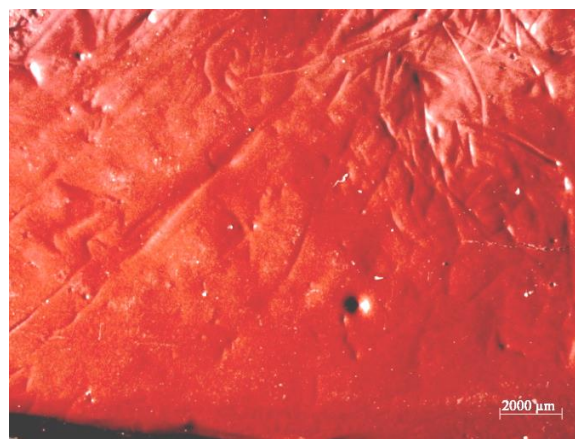
Rysunek 4. Zdjęcie próbki pokrytej żywicą epoksydową wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8.

Figure 4. Picture of a sample covered with epoxy resin made on a stereoscopic microscope at x8 magnification.



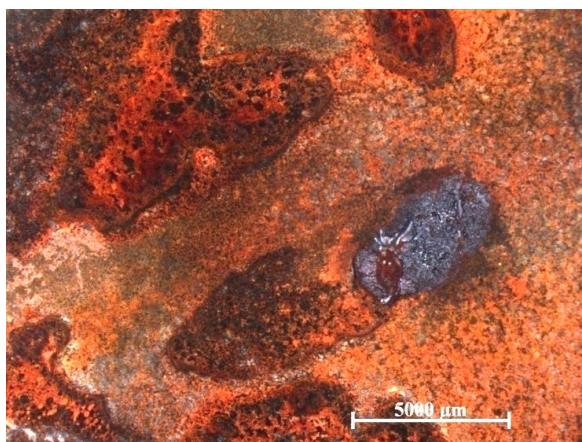
Rysunek 5. Zdjęcie próbki pokrytej żywicą epoksydową z dodatkiem miedzi wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8.

Figure 5. Picture of a sample covered with epoxy resin with the addition of copper made on a stereoscopic microscope at x8 magnification.



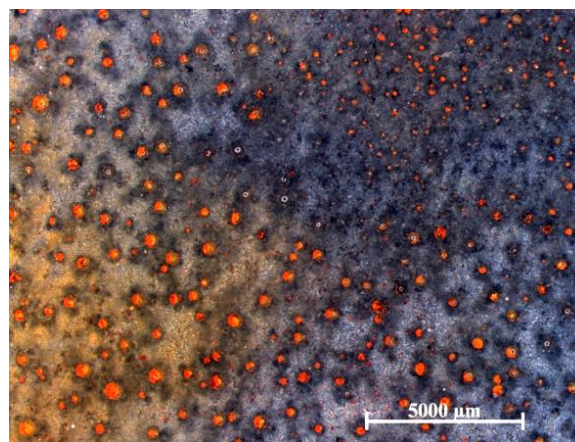
Rysunek 6. Zdjęcie próbki pokrytej farbą wykorzystywaną w stoczni wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8.

Figure 6. Picture of a sample covered with paint used in a shipyard made on a stereoscopic microscope at x8 magnification.



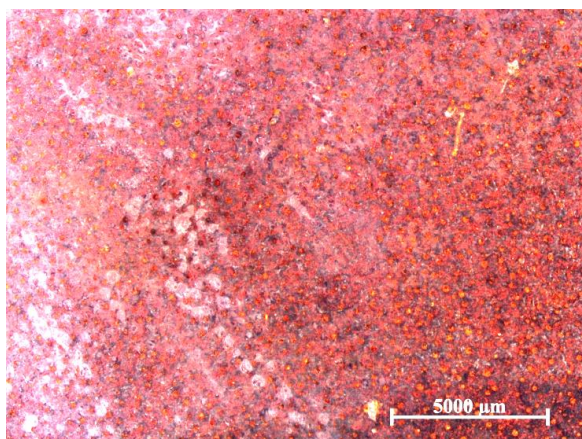
Rysunek 7. Zdjęcie próbki stali okrętowej po piaskowaniu wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8, po pięciu miesiącach w wodzie morskiej.

Figure 7. Picture of a ship's steel sample after sandblasting made on a stereoscopic microscope at x8 magnification, after five months in seawater.



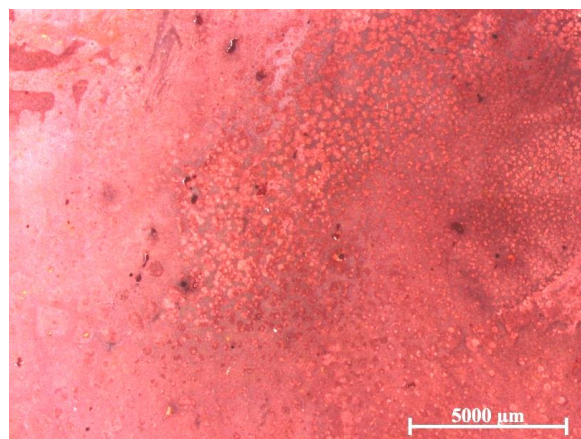
Rysunek 8. Zdjęcie próbki pokrytej żywicą epoksydową wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8, po pięciu miesiącach w wodzie morskiej.

Figure 8. Picture of a sample covered with epoxy resin made on a stereoscopic microscope at x8 magnification, after five months in seawater.



Rysunek 9. Zdjęcie próbki pokrytej żywicą epoksydową z dodatkiem miedzi wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8, po pięciu miesiącach w wodzie morskiej.

Figure 9. Picture of a sample covered with epoxy resin with the addition of copper made on a stereoscopic microscope at x8 magnification, after five months in seawater.



Rysunek 10. Zdjęcie próbki pokrytej farbą wykorzystywaną w stoczni wykonane na mikroskopie stereoskopowym przy powiększeniu x8, po pięciu miesiącach w wodzie morskiej.

Figure 10. Picture of a sample covered with paint used in the shipyard made on a stereoscopic microscope at x8 magnification, after five months in seawater.

6. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzanych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- próbki z żywic cechują się bardzo dużą porowatością powierzchni co daje możliwość wypełniania się porów różnego rodzaju porostami, mikroorganizmami oraz rdzą,
- miedź wpływa na spowolnienie pokrywania się osadami, czego dowodzą wyniki zarówno badań wizualnych na podstawie obserwacji zdjęć,
- powłoki wykonane z żywic epoksydowych mają znacznie bardziej skomplikowany proces nanoszenia na powierzchnię materiału bazowego, co zmusza do opracowania efektywnego procesu nanoszenia ich. Nie wykluczone, że z wykorzystaniem skomplikowanych stanowisk roboczych,
- wyniki laboratoryjne przeprowadzone w komorze solnej w małym stopniu mają odniesienie do badań materiałów przebywających w warunkach bardzo zbliżonych do rzeczywistych warunków morskich. Stanowią one jedynie materiał odniesienia, nadający kierunek, w którym powinny przebiec wyniki badań rzeczywistych próbek,
- na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić iż powłoka z naniesionym systemem farb jest najlepszym zastosowaniem oraz zapobiegania przyleganiu porostów oraz produktów zbędnych do powłoki zewnętrznej,
- proces nakładania farb jest najmniej skomplikowany.

LITERATURA

1. J. Haponiuka, Tworzywa sztuczne w praktyce, wyd. Verlag Dashofer Gdańska, Gdańsk 2010.
2. Z. Brojer, Żywice epoksydowe. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
3. M. Cicholska, Metaloznawstwo okrętowe, wyd. Akademia Morska w Gdyni, Gdynia 2013.
4. L.A. Dobrzański, Metaloznawstwo i obróbka cieplna stopów metali, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 1995.
5. M. Hetmańczyk, Podstawy nauki o materiałach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 1996.
6. S. Tkaczyk, Powłoki ochronne, opracowanie zbiorcze, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 1997, wyd.II
7. J. E. Hunter, Antifouling Coatings and the Global Environmental Debate, Protective Coatings Europe; 1997