

PRACE INSTYTUTU MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

Porównanie odporności na korozję powłok z żywicy epoksydowej i żywicy z dodatkiem SiO₂ nałożonych na stal okrętową

M. Marcol^a, M. Polok-Rubiniec^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
email: magdalena.polok@polsl.pl

Streszczenie: W artykule zaprezentowano własności powłok z żywicy epoksydowej i żywicy z dodatkiem SiO₂ nałożonych na stal okrętową typu D i porównanie ich z powłokami stosowanymi w przemyśle stoczniowym. Badane próbki zanurzano w przygotowanym zbiorniku polimerowym z wodą morską z Bałtyku w celu oceny ich własności. Przedstawiono przykładowe wyniki obserwacji mikroskopowych uszkodzeń korozyjnych badanych stali na mikroskopie stereoskopowym firmy Zeiss.

Abstract: The article presents the properties of epoxy resin and resin coatings with the addition of SiO₂ applied to ship steel of type D and their comparison with coatings used in the shipbuilding industry. The test samples were immersed in a prepared polymer tank with seawater from the Baltic Sea to assess their properties. Exemplary results of observations of microscopic corrosion damage of the investigated steels on a Zeiss stereoscopic microscope are presented.

Słowa kluczowe: stal okrętowa, powłoki polimerowe, żywice epoksydowe, korozja

1. WSTĘP

Okręty operujące na morzach i oceanach od zawsze potrzebowały ochrony przed agresywnym środowiskiem, czyli wodą. Powłoki stosowane są w okrętach, oraz konstrukcjach przybrzeżnych, w wodzie morskiej i jak słodkiej. Zaspokajają podwójną potrzebę osłaniania konstrukcji przed korozją i utrzymaniem łodzi w doskonałym stanie. Flota handlowa na całym świecie składa się m.in. z tankowców, kontenerowców, statków wycieczkowych i pasażerskich. Powłoki morskie mają szczególnie użyteczne własności, które zapewniają doskonałe zabezpieczenie przed korozją powierzchni, z którymi są połączone [1-4]. Powłoki chronią statki lub jachty przed wodą morską, w szczególności przed korozją. Zastosowanie takich powłok zwiększa wytrzymałość i ogólną wydajność statków. Światowy

przemysł stoczniowy to niezaprzeczalnie konkurencyjny sektor. Aby osiągnąć wysoką rentowność i przewagę rynkową, nowoczesna stocznia musi zawsze iść do przodu i szukać nowych rozwiązań. Obecnie specjaliści w tym sektorze poszukują nowych rozwiązań w zakresie zagadnień związanych z wytwarzaniem stali oraz przygotowaniem powierzchni i pokryciem, które są regularnie uznawane za wąskie gardła w procesie produkcji. W wiodących stoczniach, staranny dobór powłok i profesjonalne planowanie produkcji są uznawane za kluczowe dla utrzymania płynnego przepływu procesów i zapewnienia terminowości, budżetowości i odpowiedniego poziomu jakości. Ponieważ procedura nakładania powłok odpowiada za 30 procent łącznej liczby godzin pracy przy budowie okrętu, integracja całego procesu powlekania ze zautomatyzowanymi czynnościami w zakresie konstrukcji stalowych wymaga wyjątkowo ostrożnego zarządzania w celu zapewnienia maksymalnej wydajności i jakości [5-10].

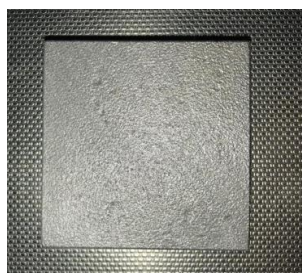
Wykonano stanowisko badawcze z wodą morską z Bałtyku w celu zanurzenia w niej badanej stali okrętowej z powłokami z żywicy epoksydowej i z żywicy z dodatkiem SiO_2 i z powłokami stosowanymi w przemyśle okrętowym i porównaniu ich odporności korozyjnej.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Powłoki nałożono na stal okrętową typu D, która została dostarczona ze stoczni DAMEN SHIPYARDS KOŹLE SP. Z O. O. w postaci płyty o wymiarach 5000x5000x10mm. Stal okrętowa typu D jest jedną z najczęściej stosowanych stali w okrętownictwie, dzięki czemu jest ona najbardziej odpowiednim materiałem do badań. Stal została pocięta na próbki o wymiarach 100x100x10mm. Wszystkie próbki przed nałożeniem powłoki zostały wypiąskowane, oczyszczone szczotką drucianą, przemyte i osuszone. Piaskowanie określone w normie do czystości powierzchni Sa 2 1/2 zostało zastosowane w celu zwiększenia chropowatości powierzchni co pozytywnie wpływa na adhezję powłok. Wyżej wymieniona stocznia dostarczyła również farbę stosowaną przez nich w procesie produkcji. Farba ta była trójwarstwowa, a warstwy te były następujące:

- I: Intershiel 300 ENA300 + utwardzacz ENA 303
- II: Intergard 263 FAJ034 + utwardzacz FAA 262
- III: Interswift 6600 BMA678 [23].

Na pozostałe próbki zostały nałożone powłoki z żywicy epoksydowej typu EPIDIAN 5. bez żadnych dodatków, oraz EPIDIAN 5 z dodatkiem SiO_2 . Utwardzaczem stosowanym w eksperymencie był utwardzacz Z1, a jego stosunek wynosił 100g żywicy do 12g utwardzacza utwardzenie powłok po nałożeniu wyniosło 72 godziny. Wystarczyło to w zupełności do uzyskania pełnego związania żywicy. Tlenek krzemu czyli SiO_2 został wprowadzony jako dodatek w celu zwiększenia trwałości powłoki. Jako, że nie jest on aktywny elektrochemicznie nie stanie się ośrodkiem korozji. Na rysunku 1 przedstawiono próbkę przygotowaną do nałożenia powłoki.



Rysunek 1. Próbkę ze stali okrętowej typu D przygotowaną do nałożenia powłoki.
Figure 1. The sample of type D ship steel prepared for coating application.

3. BUDOWA STANOWISKA BADAWCZEGO I PRZEBIEG EKSPERYMENTU

Stanowisko badawcze obejmowało polimerowy pojemnik wypełniony wodą morską z morza Bałtyckiego, oraz drewniane listewki i druty na których zawieszono próbki. Drut był zabezpieczony polimerową powłoką, aby korodował (rys.2). Każda listewka została opisana, dzięki czemu łatwo można było zobaczyć, która próbka jest pokryta daną powłoką.



Rysunek 2. Stanowisko badawcze z zawieszonymi próbkami, przed zalaniem wodą.
Figure 2. Test stand with suspended samples, before flooding with water.

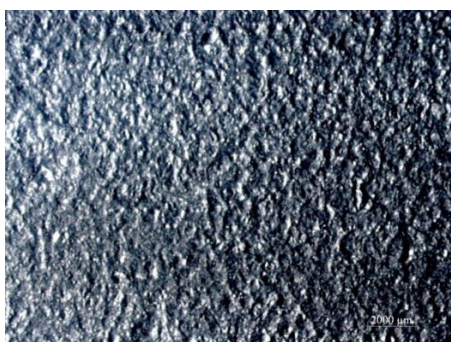
Dodatkowo w pojemniku zostały umieszczone dwie pompy filtrujące, które zapewniały stały obieg wody w zbiorniku jak również oczyszczanie wody z powstających na bieżąco produktów korozji. Na dnie pojemnika umieszczona została płyta niezabezpieczonej stali okrętowej, która miała na celu ułatwienie rozpoczęcia korozji. Do wody wprowadzono glony, które miały doprowadzić do powstania biofilmu na próbkach. Pomieszczenie w którym znajdowało się stanowisko badawcze było oświetlane przez 12 godzin na dobę za pomocą lampy z programatorem. Zapewniało to rozrost glonów.

Próbki z stali nie pokrytej, oraz na które zostały nałożone powłoki z żywicy epoksydowej, żywicy epoksydowej pokrytej SiO₂, oraz farby stosowanej w przemyśle stoczniowym włożono do zbiornika z wodą morską. Dodatkowo zbadano także jak zachowują się próbki z czystej stali, które nie zostały pokryte żadną powłoką ochronną. Woda w zbiorniku była uzupełniana co tydzień, aby nie dopuścić do obniżenia się poziomu wody poniżej poziomu próbek. Eksperyment trwał 5 miesięcy od maja do grudnia, w każdym miesiącu wyciągano po jednej próbce z każdego typu powłok, oraz czystej stali. Każda próbka po wyciągnięciu została przemyta i oczyszczona lekko szczoteczką. W ten sposób zabezpieczone próbki były

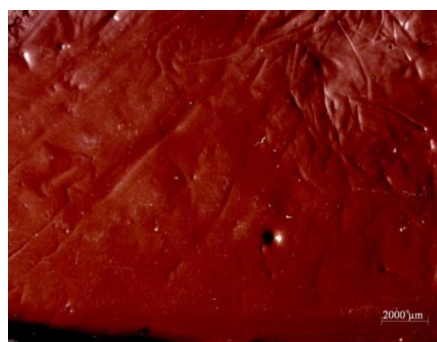
przechowywane, aż do zakończenia eksperymentu. Po upływie 5 miesięcy przystąpiono do badania wszystkich próbek. Każdą próbkę zbadano na mikroskopie stereoskopowym w celu oceny uszkodzeń korozyjnych. Wykonano zdjęcia każdej z próbek w powiększeniu ośmiokrotnym pod dwoma kątami naświetlenia 90° i 45° .

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku obserwacji mikroskopowych, stwierdzono, że próbki w stanie wyjściowym (stan przed rozpoczęciem badań) charakteryzują się bardzo dobrze przygotowaną powierzchnią przed nałożeniem powłok (rys.3). Na próbkach pokrytych farbą stosowaną w przemyśle zauważono, że powierzchnia tych próbek jest wyjątkowo falista, ze względu na niską jakość pokrycia farbą (rys.4).



Rysunek 3. Próbką z niepokrytej stali powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 45° .
Figure 3. The sample of uncoated steel, magnification 8x, lighting for 45° .



Rysunek 4. Próbką pokryta farbą stosowaną w przemyśle, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 45° .
Figure 4. The sample coated with a paint used in industry, 8x magnification, lighting for 45° .

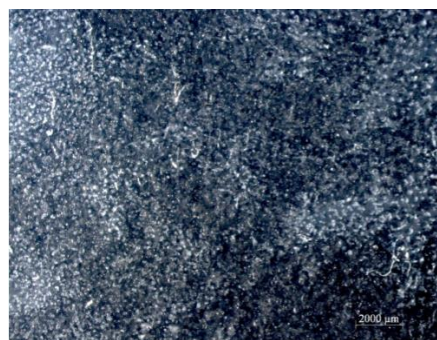
Powierzchnie próbek pokrytych czystą żywicą (rys.5) charakteryzują się przede wszystkim dużą porowatością spowodowaną wydostawaniem się powietrza podczas procesu wiązania powłoki. Próbki pokryte SiO_2 (rys.6) charakteryzuje się znacznie większą ilością porów niż próbki pokryte żywicą bez żadnych dodatków, zauważono, że pory te są znacznie płytsze i mniejsze, a powierzchnia próbek jest w miarę równa i utrudnia przyleganie organizmów żywych do swojej powierzchni.

Po 1 miesiącu stal okrętowa pokryła się grubą warstwą tlenków żelaza. Zauważono także nie skorodowane obszary próbki (rys.7). W przypadku próbek pokrytych farbą stosowaną w przemyśle, stwierdzono jedynie lekkie zmatowienie koloru (rys.8) co może świadczyć albo o małych ubytkach farby, lub o osadzaniu się warstwy tlenków żelaza z innych próbek. Na próbkach pokrytych czystą żywicą zauważono powiększone pory w próbce. Tak duże pory łatwo wypełniają się tlenkami żelaza, oraz innymi produktami korozji, (rys.9). Ilość porów na próbce pokrytej żywicą z dodatkiem SiO_2 nie zwiększyła się, lecz pory są głębsze, co jest niepokojące już na tak wczesnym etapie badań (rys.10).



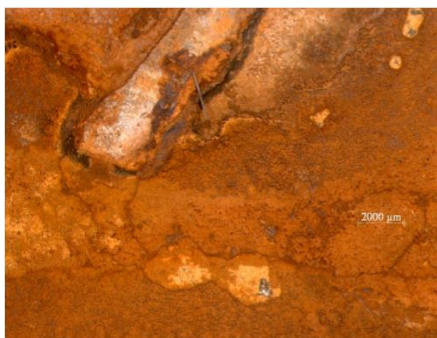
Rysunek 5. Próbkę pokryta żywicą bez żadnych dodatków, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 45°.

Figure 5. The sample coated with resin without any additives, 8x magnification, lighting for 45°



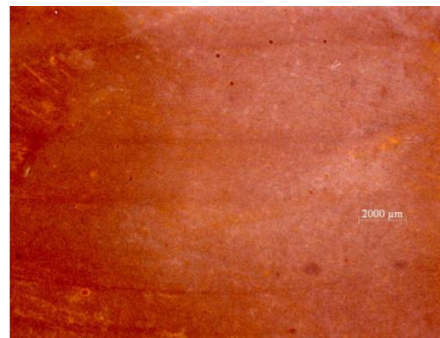
Rysunek 6. Próbkę pokryta żywicą z dodatkiem SiO₂, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 45°.

Figure 6. The sample coated with a resin containing SiO₂, 8x magnification, lighting for 45°



Rysunek 7. Próbkę z niepokrytej stali po 1 miesiącu, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.

Figure 7. The sample of uncoated steel after one month, magnification 8x, lighting for 90°.



Rysunek 8. Próbkę pokryta farbą stosowaną w przemyśle po 1 miesiącu, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.

Figure 8. The sample coated with a paint used in industry after one month, 8x magnification, lighting for 90°.

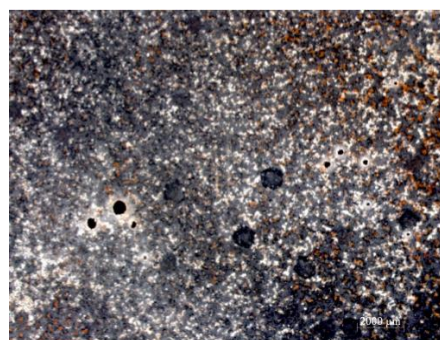
Po 5 miesiącach stwierdzono dalszy szybki postęp korozji na stali niepokrytej farbą I powłokami. Podczas czyszczenia próbki oderwała się stosunkowo dużych rozmiarów część skorodowana (rys.11).

Na stali okrętowej pokrytej farbą uwidoczniło się zwiększenie ilości pomarańczowych plam, prawdopodobnie odkładanie się produktów korozji zwiększyło się (rys. 12).

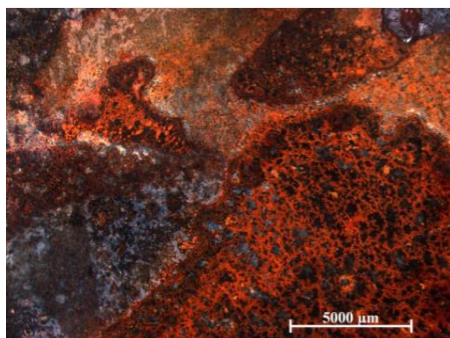
Próbka pokryta czystą żywicą nie wykazała większych zmian (rys.13). Na stali pokrytej żywicą z dodatkiem SiO₂ zaobserwowano znaczne zwiększenie się ilości porów, może to być spowodowane starciem się warstwy żywicy i co za tym idzie odkryciem głębszych warstw powłoki (rys.14).



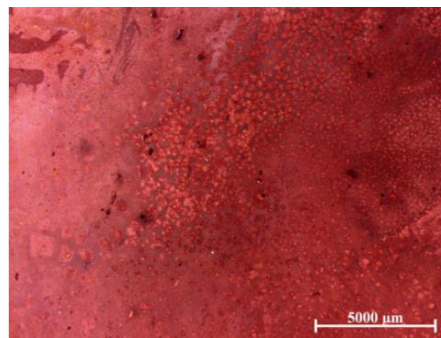
Rysunek 9. Próbką pokryta żywicą bez żadnych dodatków po 1 miesiącu, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 9. The sample coated with resin without any additives after one month 8x magnification, lighting for 90°.



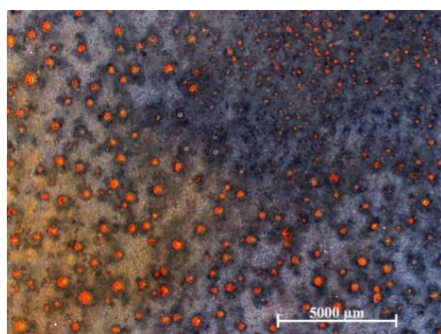
Rysunek 10. Próbką pokryta żywicą z dodatkiem SiO₂ po 1 miesiącu, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 10. The sample coated with a resin containing SiO₂ after one month, 8x magnification, lighting for 90°.



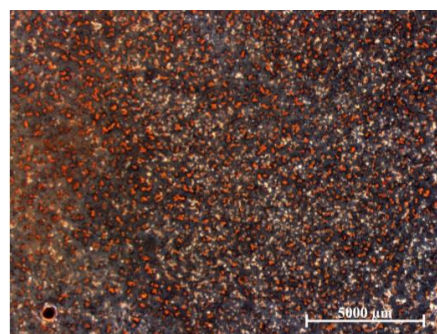
Rysunek 11. Próbką z niepokrytej stali po 5 miesiącach, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 11. The sample of uncoated steel after five months, magnification 8x, lighting for 90°.



Rysunek 12. Próbką pokryta farbą stosowaną w przemyśle po 5 miesiącach, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 12. The sample coated with a paint used in industry after five months, 8x magnification, lighting for 90°.



Rysunek 13. Próbką pokryta żywicą bez żadnych dodatków po 5 miesiącach, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 13. The sample coated with resin without any additives after five months, 8x magnification, lighting for 90°.



Rysunek 14. Próbką pokryta żywicą z dodatkiem SiO₂ po 5 miesiącach, powiększenie 8x, oświetlenie pod kątem 90°.
Figure 14. The sample coated with a resin containing SiO₂ after five months, 8x magnification, lighting for 90°.

5. WNIOSKI

1. Stal okrętowa typu D bez powłoki ochronnej bardzo szybko koroduje w środowisku morskim. Zdecydowanie nie nadaje się ona do użytkowania bez zabezpieczenia jej przed korozją.
2. Powłoki z żywicy epoksydowej wykazują porowatość, co sprzyja przyczepianiu się do nich organizmów morskich i nie jest porządane w powłokach okrętowych.
3. Powłoka wielowarstwowa nie uległa uszkodzeniu i wykazała bardzo dobre własności ochronne. Powłoki tego typu zapewniają zdecydowanie najlepsze własności ochronne zarówno przed przyleganiem porostów i mikroorganizmów jak i przed korozją.
4. Powłoki wielowarstwowe pozwalają na ochronę okrętów przed zróżnicowanymi zagrożeniami w środowisku morskim dzięki możliwości stosowania powłok o różnych własnościach jednocześnie. W tym przypadku pierwsza warstwa Intershield 300 była odpowiedzialna za odporność korozyjną i odporność na uszkodzenia. Warstwa druga Intergard 263 zapewniała przyczepność pomiędzy warstwami pierwszą i drugą, a warstwa trzecia Interswift 6600 miała za zadanie ochronę przed porostami i mikroorganizmami, oraz jak najmniejszą chropowatość w celu zmniejszenia tarcia podczas rejsu. Zmniejszenie tarcia wpływa na niższe zużycie paliwa podczas rejsów.
5. Żywica z dodatkiem SiO₂ delikatnie obniża porowatość powierzchni co jest pozytywne, lecz w porównaniu z powłokami wielowarstwowymi wykazuje dużo niższe własności.

LITERATURA

1. A.M. Berendsen; "Marine Painting Manual"; ISBN 1 85333 286 0; 1989r.
2. Ko Keijman; "High-Solids Coatings: Experience in Europe and USA"; Haga, Holandia;
3. Richard Chapman; "What's Involved in Selecting the Correct Antifouling?"; Protective Coatings Europe; marzec 1998r.
4. Colin D. Anderson; "Developments in TBT-Free Antifouling Technology"; Protective Coatings Europe; kwiecień 1998r.
5. J.E. Hunter; "Antifouling Coatings and the Global Environmental Debate"; Protective Coatings Europe; listopad 1997r.
6. Eva Bie Kjaer; "Bioactive Materials in Antifouling Coatings"; Progress in Organic Coatings; 1992r.
7. Biocidal Products Directive May Impact Antifouling Coatings"; Protective Coatings Europe; styczeń 1996r.
8. Rodney H. Towers; "Impact of New Rules on Structural Protection of Ships"; The Royal Institution of Naval Architects; październik 1994r.
9. J. Eliasson, R. Malfanti; "Design Life Specifications, Cost Analysis, Cost-Effective Specification: Their Relation in Achieving Cost Effectiveness in Coatings Work"; Technology Publishing Company, Pittsburgh, USA; kwiecień 1998r. 11
10. Erik Arskheim; "Ballast Tanks and Cargo Holds in DNV's Guidelines for Corrosion Protection of Ships"; Protective Coatings Europe; czerwiec 1997r.