

Pre Conference Tutorial antifouling's frist kennis over onfrisse zaken op

Grenzen aan de groei

Van de vele vormen van kennisoverdracht met seminars en lessen, is die van de Pre Conference Tutorial van Vincentz Network wel een van de opvallendste – en succesvolste! Vakblad Oppervlaktetechnieken bezocht enkele jaren geleden de allereerste. Deze was eigenlijk bedoeld voor een handjevol nieuwe instromers in het vakgebied: nieuwe collega's in de verf fabriek bijvoorbeeld, die naar hun eerste congres gestuurd werden. Het seminar was prompt overboekt en moest in tweevoud worden gegeven aan uiteindelijk zo'n veertig deelnemers... Sindsdien is het een veelgevraagd onderdeel van de doorlopende European Coating Conference-serie te Berlijn. Vakblad Oppervlaktetechnieken wilde in de stemming komen voor de Marine Coatings van collegavakblad Protective Coatings Europe (8-9 september, Hamburg), en snoepte de Pre Conference Tutorial "Antifouling Basics" mee.

Dat er inderdaad genoeg te snoepen was, bleek meteen al met het uitreiken van Tagungs-Tiger ("Congrestijgers"): *winegums* die de suikerspiegel op wedstrijd niveau houden. Voor zeeleven is er ook volop te snoepen, maar dan aan boord van zeeschepen in de ballasttanks of hangend onderaan de romp. Eenmaal aangekomen in een ander leefmilieu, waar zich geen natuurlijke vijanden bevinden, kan het dubbeltje twee kanten op vallen: ofwel er is ook geen passend voedsel, ofwel de baai of haven wordt volledig overwoekerd. Ziedaar het natuurbelang van een goede coating aan schepen. De rederijen zijn doorgaans meer geïnteresseerd in de brandstofbesparing en vaarsnelheid, zeker als het goederen betreft die door speculatieve doorverkoop snel in waarde kunnen veranderen tijdens de rit. Hoe dan ook: de interesse voor goede maritieme coatings onder deze extreem zware omstandigheden is enorm.

MILIEU- EN KWALITEITSVOORSCHRIFTEN

De stoffenvervanging heeft ook hier de agenda bepaald, evenals kwaliteitsvoorschriften (zie voor de normstelling voor ballasttankcoatings Performance Standard for

Protective Coatings: Oppervlaktetechnieken van oktober 2008 en januari 2009: "Winnaars en voorlopige verliezers"). Overeenkomsten met andere segmenten van de coatingindustrie zijn de korte doorlooptijden en ongunstige ketenpositie aan het einde van het productieproces. Opvallend verschil is dat verzekeraars en daarmee inspectie bureaus allesbepalend zijn en er dus een eenduidiger aangrijpingspunt is voor innovatie van werkwijzen en aanbestedingsvormen. Alle reden voor de 23 deelnemers, wederom dik een kwart van de totale congresopkomst, om zich voorafgaand aan het congres Marine Coatings te verdiepen middels een tutorial, waar vooral de coatingtechnische aspecten aan bod kwamen: *Fundamentals of Antifouling Coatings*, gegeven door dr. Erik Risberg van de Noorse lakproducent Jotun. De belangstelling was stiekem toch groter: een aantal congresdeelnemers had de hand weten te leggen op de tutorialdocumentatie...

AANGROEIWERING MET RUGGENGRAAT

Met de coatingsselectie is een groot economisch belang gemoeid: elke dag in het droogdok betekent huurkosten, maar bo-

vendien loopt de rederij daaromzet mis. Een lange onderhoudsinterval is dus eveneens belangrijk. De negen maanden uit de achttiende eeuw wil niemand hebben, natuurlijk. In zijn studietijd dacht de seminardocent nog als organisch chemicus in de geneesmiddelen te gaan, maar hij kwam in de verf terecht. Hij heeft er geen dag spijt van gehad, en ook als seminarspreker zou hij goed uit de verf komen.

Er zijn hydrolyseerbare coatings die zelf in oplossing gaan en langzaam afspoelen, en fouling release coatings zorgen voor een oppervlak waar aangroei weinig kans heeft om aan te hechten, zoals in de natuur bij sommige diersoorten ook aangetroffen wordt. Voor het bindmiddel nam hij het meeste tijd: de ruggengraat van de verf is ook hier de basis voor succes. Antifouling's zijn vaak acrylgebaseerd, en met co-bindmiddel is bijvoorbeeld de flexibiliteit te verbeteren en is de mate van waterminnendheid of waterafstotendheid in te stellen. Het belang van de molecuulketenlengte kon natuurlijk ook niet onvermeld blijven: te lange ketens zijn onvoldoende wateroplosbaar voor uitlopende antifouling's, want dan resulteert een te dikke uitlooglaag die zijn werkzaamheid



Het oudst bewaard gebleven coatingvoorschrift werd in herinnering gebracht: dat van de Ark van Noach.



In de pauzes werd volop doorgediscussieerd.

verliest. Te korte molecuulketens daarentegen betekenen matige laagvormingseigenschappen.

VREEMDE KOSTGANGERS ONDER DE VERSTEKELINGEN

Het aangroeiproces gaat in stadia. Zoals bij wel meer ongewenste ontwikkelingen, begint het vaak klein. Een van de oorzaken dat koper geen effectieve foulingbescherming is tegen de eerste fase van foulingvorming, is dat het die eerste fase niet vergiftigt: het koper zal slechts aanrijken in de cellen die daar vrij tolerant voor zijn. Dan volgt aanhechting van algen. Macroaangroei is de volgende klant die zich aan het loket meldt: de mossels en dergelijke. Hiertegen zal koper een effectief vertragende werking hebben. In het Zweeds worden 'zeepokken' overigens 'zeetulpjes' genoemd: dat vond de spreker een leukere term, want dan hoor je hoe het eruit ziet. De lijmachtige substantie die deze levensvormen uitscheiden doen hem denken aan een tweecomponentenepoxy, die dus een extreem sterke hechting geeft. Anderzijds is de *goose barnacle* een delicatessie in Portugal, werd eraan toegevoegd, wellicht als vakantieherinnering die hem niet losliet. Diverse merkwaardige aangroeisels passeerden vervolgens de revue: een geelachtige koek die vissers op de kreeftenkisten en netten aantreffen en waar ze eczeem van krijgen. Hetgeen soms zelfs tot verandering van baan dwingt... een ruwe aangroevorm die volgens volksverhalen ook als schuurpapier in gebruik zou zijn, wezentjes die hele maten van zichzelf breien, en kokerwormpjes die karkassen achterlaten, wat de prestaties van het schip ook verslechtert. Dat onze heimse Vader vreemde kostgangers heeft,

was al bekend, maar onder de waterlijn schijnen de "delicatessen" nóg merkwaardiger te zijn. Daar biedt de coatingtechniek dus soelaas: getoond werd een foto van een schip dat van de eigenaar aan stuurboordzijde een andere coating had gekregen dan aan bakboordzijde, hetgeen rechtuit varen welhaast onwaarschijnlijk maakte, zózeer was de ene helft overwoekerd geraakt.

TINVERVANGENDE CONCEPTEN

In 1974 werd een revolutionaire technologie gepatenteerd: de Self Polishing Antifouling: gebaseerd op een bindmiddel dat reageert, met zeewater. In januari 2003 was een volgende mijlpaal het verbod op tributyltin, dat tot tweeslachtigheid bij bepaalde levensvormen bleek te leiden. Het verbod betekende dat de alternatieven in een stroomversnelling kwamen. Bij het ontwerpen van een bindmiddel is het belangrijk dat het 'de elementen' goed weerstaat. Anderzijds moet het middel gecontroleerd oplossen in de loop der tijd, anders is de vrijgave van biociden niet efficiënt.

De tutorial ging vervolgens in op drie technologieën:

- Hydrolyserende ofwel Self Polishing Copolymers, deze vormen geen uitlooglaag in reactie met het zeewater;
- Hydrating / Ablative Coatings: die zijn al enigszins oplosbaar, er vindt opbouw plaats van een uitlooglaag;
- Foul Release Coatings: te denken is aan de silicoonelastomeren; ze hebben een lage oppervlakte-energie en bieden dus een slechte hechtgrond. Als het schip vaart maakt, zal de fouling eraf gespoeld worden.

De taartdiagram met de marktsegmenten verbaasde veel tutorialdeelnemers: advertenties gaan bijna alleen over Foul Release Coatings en silicoonelastomeren, maar die vormen maar 3% van het marktvolume. Ze zijn toch belangrijk genoeg om er als categorie altijd bij te melden. Hydraterende coatings maken 60% van de markt uit en hydrolyserende 30%; de resterende 7% wordt uitgemaakt door diverse alternatieve systemen zoals de harde, gladde coatings (met 0,1-0,5% een nicheproduct). Er zijn overigens ook mengvormen van hydraterende en hydrauliserende systemen, bijvoorbeeld een 50/50- of 60/40-hybride, die zijn dan lastig in een categorie te zetten.

ZINKEN IN HET DOK

Als "eerste verfoorschrift" waarvan een geschreven versie voorhanden is, werd Genesis 6:14 genoemd, alwaar Noach pek in zijn verfbestek opgedragen krijgt. De geschiedenis van antifouling als toevoeging aan het afdichtingsmateriaal heeft vervolgens koperoxide, arseen, kwikoxide en zwavel als grote namen. Die kwamen soms echter in diskrediet, zoals ook hét succesnummer van de jaren vijftig tot en met tachtig: de tributyltin. Er ging ook zat mis op corrosiegebied: de koperbeplating die de Engelsen sinds 1758 toepasten vormden soms een corrosie-element met de nagels die het houtwerk van de romp bij elkaar hielden. Het eerste schip heette al onheilspellend HMS Alarm. De uitspraak dat sommige schepen al zonken vóór de te waterlating lijkt wat overdreven, maar geeft aan dat de basiskennis in de materiaalkunde ook toen wel eens te wensen overliet. Een pre-construction tutorial zou dus geen luxe zijn geweest. Uiteindelijk zou de >>



Metten en testen is essentieel bij degelijk coatingwerk.

>> antifoulingexpert bijvoorbeeld een evaluatie geven van verkandidaten bij verschillende gebruiksomstandigheden. Zee-watertemperatuur heeft bijvoorbeeld een duidelijke invloed, zoals ook bekend is in de industriële coatingtechnieken. Bij ontvettingsbaden is de vuistregel dat tien graden temperatuurverhoging de reactiesnelheid ongeveer verdubbelt. Het zoutgehalte van het water verschilt ook, die wordt gemeten door de geleidbaarheid van het water vast te stellen. Een concreet voorbeeld illustreerde de invloed van omstandigheden en de gevolgen voor het bestek. Een beoogde onderhoudsinterval van 30 maanden werd niet gehaald: na 22 maanden lag het schip alweer in het dok. De overlapping van de spuitbanen was goed zichtbaar. Eigenlijk was het een goed resultaat, want de verf werkte dus. Maar de route Japan-Australië ligt beduidend boven de gemiddelde 20-23 graden waarvan uitgegaan was. De hydrolyse verliep dus sneller, en de verfspecificatie had een hogere droge-laagdikte moeten voorschrijven om te compenseren voor de temperatuur op die route.

TESTEN IN DE WEERBARSTIGE PRAKTIJK

Ook was er aandacht voor 'bloktesten', want het schip staat op blokken in de werf. Dat geeft dus een tijdelijke mechanische piekbelasting in de productiefase. Een test hiervoor is bijvoorbeeld het samenknijpen van een proefplaat gedurende tien minuten bij 400 kilo per vierkante centimeter, het-

geen vereist kan worden om op de lijst voor toegelaten leverancier te komen. In China is de meerderheid van werven gelegen aan zoet water. Dus werd zoetwaterblootstelling als "uitdaging" besproken, en als test. de kruissnedetest volgens ASTM D 3359; barstvorming volgens ISO 4628-4 en de lostrekproef volgens ISO 4624 werden genoemd (opvallend genoeg niet de recentere NEN-EN-ISO 16276 uit 2007). Ook kunnen laboratoriumpokken gekweekt worden die bij een bepaalde omvang aan trekproeven mogen meedoen, een opmerkelijke carrière in de coatingtechniek dus voor dit eenvoudige wezentje.

Bij de conditiebepaling moeten erg veel testen gedaan worden: soms is er een enorme onthechting naast een goed hechtend deel. Bovendien bestaat de romp uit allerlei verschillende vormen: de boeg heeft andere stromingskarakteristieken dan de zijkant en achterzijde. Testen in het veld valt niet altijd mee: ineens blijkt het schip met de testpatch heel andere routes te gaan varen met andere zoutgehaltes, waterkwaliteiten die immers per haven verschillen (in sommige havens kun je zelfs geen foto's nemen vanwege het slechte zicht onder water), pH-waardes en/of temperaturen. Soms zijn er opeens nieuwe regels op een bepaalde locatie en mag er niet meer naar een praktijkopstelling gedoken worden door kikvorsmensen. Of er is een duikschema gemaakt... maar het schip vaart op spottrade, dus is het ineens naar een andere haven gegaan voor

een betere ladingprijs.

Een opvallende uitspraak was, dat er weliswaar veel ASTM- en ISO-normen in gebruik zijn voor beschermingsystemen, maar weinig voor antifoulingssystemen. Er wordt althans in documenten van opdrachtgevers relatief weinig verwezen naar de beschikbare ASTM-documenten, zoals de dompeltest volgens ASTM D-3623 of de erosietest volgens ASTM D-4938.

TEGENSTRIJDIGE WENSEN, GEBALANCEERD RECEPT

Erosie ofwel slijtage is een fysische eigenschap: elke coating kan eroderen. Het bindmiddel maakt het verschil: je wilt niet teveel



Als primeurtje werd de nieuwste editie uit de European Coating Tech Files van Vincentz Network vertoond: Coating Basics van de Nederlandse lakexpert Adrie Winkelaar.

wateropname omdat het water in dat geval helemaal door de bulk van de coating heenkomt. Een vrij hydrofobe, dus waterafstotende laag is wenselijk, maar wel een waarbij het bindmiddel aan het oppervlak reageert, want dan resulteert een dunnere uitlooglaag. Een dikkere laag zou een grotere diffusiebarrière voor de biocidvrijgave betekenen en dus eigenlijk de biocidwerking hinderen. Als de erosie gering is maar er wel een grote uitlooglaag ontstaat, is er toch een grote verfconsumptie tijdens de vaart en dus een kortere onderhoudsinterval..

De snelheid van het hydroliseren en van het "afslippen" door langsstromend zeewater (de polishing rate) is dan de combinatie van die twee. Je kan dus pol rate hebben met alleen de erosie.

Het is als het ware een touwtrekwedstrijd tussen verschillende delen van het molecuul: je kan chemisch instellen met welke snelheid de binding uiteindelijk doorknapt. Daar is een balans in te vinden, hetgeen enigszins gewaagd werd gevisualiseerd door een Chinese spuitser op het uiteinde van een loopplank aan de rand van een droogdok. De loopplank werd horizontaal gehouden door enkele collega's die er op de kade als contragewicht op stonden. Zo moet je als chemicus dus ook een evenwicht vinden, was de beeldspraak bij deze foto, die overigens opvallend vaak op coatingcongressen vertoond wordt.

TOTAL COST OF OWNERSHIP OF LITERPRIJS

Een erg overzichtelijke tabel met de sterke en zwakke kanten en de verwachte gebruiks-

KORTOM:

- Ook voor ervaren coatingtechnologen is het congresseminar een aantrekkelijke vorm van kennisoverdracht en een "opwarmer" voor het congres zelf;
- Aangroeiwerende coatings hebben een grote waarde voor de internationale zeescheepvaart: ze besparen brandstof en dus kosten, en voor coatingsystemen in het algemeen geldt: hoe langer de onderhoudsinterval, hoe minder omzetverlies door doktijden;
- Aangroeiwerende coatings voorkomen bio-invasie van gebiedsvreemde soorten;
- Er zijn diverse typen tinvrije antifouling; verder onderzoek naar gifvrije systemen wordt vertraagd doordat lakafnemers vaak meer naar literprijs dan naar gebruiksfasevoordeel kijken;
- In de praktijk is er meer aandacht voor corrosienormen dan voor antifouling-normen;
- Grootste uitdaging is het ontwikkelen van voorspellende testmethoden.

periode van de vier besproken systeemgroepen, hydrolyserend (circa vijf jaar), hydraterend (drie tot vijf jaar), fouling release coatings (vijf jaar) en harde coatings (ruim tien jaar), was meteen huiswerk voor de heren en dames coatingtechnologen. De harde coatings zijn erg aantrekkelijk omdat ze een hoog vastestofgehalte en laag oplosmiddelgehalte hebben en bovendien gifvrij zijn, maar er kan nog altijd flinke aangroei plaatsvinden die dan lastig te verwijderen is. Siliconen-elastomeren kunnen tot siliconenbesmetting leiden in andere laktypen, hetgeen dus meer maskeerwerk kan betekenen voor de werf. De verf zelf is vaak al iets duurder dan hydroliserende. Bovendien is de

laklaag uiteindelijk mechanisch zwakker en het schip zal niet al te lang en vaak moeten stilliggen, hetgeen natuurlijk toch al niet de bedoeling is van handelsschepen. Hij had de tabel eens aan verkopers laten zien: die vonden de accentueringen die hij bij sommige eigenschappen had aangebracht niet zo goed, want de prijs is voor de meeste klanten het belangrijkste. De helaas nog altijd noodzakelijke toelichting op de Life Cycle Costing, dus het totaalplaatje en niet de literprijs, stuit in de weerbarstige praktijk van de grote vaart – evenals elders – op het probleem van de budgetscheidingen. Als de verfkoper de scheepseigenaar is die het schip verhuurt, komen de brandstofbesparingen tijdens de gebruiksfase niet ten goede aan degene die de verf betaalt en selecteert. De bereidheid te betalen voor de technologie die de laagste totaalkosten geeft, is niet het belangrijkste. Er zijn wel eigenaren die in totaalkosten denken, maar dat zijn er weinig. Blijkbaar zijn ze nog niet goed in staat het gebruiksvoordeel te vermarkten, hetgeen de innovatie in de coatingtechnologie dus niet beloont met snelle marktgroei voor de betere systemen. De grootste uitdaging is het ontwikkelen van een test waaruit men alle informatie voor vijf jaar praktijktoepassing kan afleiden.

MEER INFORMATIE

Over de European Coating Conferences: De doorlopende congresserie van Vincentz Network bestaat uit ongeveer vijf congressen per jaar, meestal met een jaarlijks terugkerend onderwerp.

Voor dit jaar staan onder meer nog op de rol: het inmiddels zesde Smart Coatings congres (9-10 november) en de eveneens zesde editie van Polyurethanes for High Performance Coatings (7-8 december).

www.European-Coatings.com/events

Voor de diverse normen: American Society for Testing and Materials brengt de tweemaandelijks Standardisation News en een mailbulletin uit, en heeft een werkgroep die een norm in voorbereiding heeft voor levenscycluskostenberekening (ASTM WK27436 – New Practice for Life-Cycle Cost Analysis of Corrosion Protection Systems on Iron and Steel Products): www.ASTM.org

Nederlands Normalisatie Instituut: www.NEN.nl

Verffabrikant Jotun: www.Jotun.com

