

ZMĚNA PŘILNAVOSTI LAKOVANÉ VRSTVY PO KOROZNÍM PŮSOBENÍ

Jaroslava Svobodová ^A, Sylvia Kuśmierczak ^B

^A Katedra technologií a materiálového inženýrství, Fakulta výrobních technologií a managementu, Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 3334/7, 400 01 Ústí nad Labem, CZ, e-mail: svobodova@fvtm.ujep.cz

^B Katedra technologií a materiálového inženýrství, Fakulta výrobních technologií a managementu, Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Pasteurova 3334/7, 400 01 Ústí nad Labem, CZ, e-mail: kusmierczak@fvtm.ujep.cz

ABSTRAKT: Cílem příspěvku bylo analyzovat změnu chování přilnavosti lakované vrstvy po korozním působení. Experimentální vzorky byly předupraveny různými způsoby, jak mechanickou (otryskávání) tak i chemickou předúpravou (alkalické odmaštění, železnaté fosfátování, nanopasivace ZircaSil®). Vzorky jsme dělili do skupin podle typu předúpravy a doby korozního zatěžování v korozní komoře. Po vyjmutí vzorků z korozního prostředí byly provedeny zkoušky dle ČSN EN ISO 4628-8 Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a ČSN EN ISO 4624 Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti. Z každé skupiny vzorků byli vybráni zástupci, na kterých byly zkoušky prováděny. Na základě výsledků z těchto zkoušek byly vyvozeny závěry a doporučení z hlediska vhodných předúprav povrchu v závislosti na chování lakované vrstvy po korozním zatížení neutrální solnou mlhou.

1. Úvod

Přilnavost, neboli adheze, je souhrn adhezních a mechanických sil vztahovaných na jednotku plochy, kterými je ochranný povlak poután k předupravenému povrchu. Přilnavost ochranného nátěru závisí na několika faktorech, např. na drsnosti základního materiálu, na čistotě povrchu základního materiálu před nanesením nátěru, na dodržení technologické kázně během aplikace nátěru atd. [1]. Aby přilnavost nátěru byla co nejlepší, provádějí se před nanesením finálního nátěru předúpravy povrchu. Základní dělení předúprav povrchu je na předúpravy mechanické a na předúpravy povrchu chemické. Účelem těchto předúprav je odstranění nečistot z povrchu základního materiálu a vytvoření vhodných podmínek před nanesením finálního nátěru. Mechanické předúpravy používané v oblasti lakování jsou hlavně broušení a otryskávání. K chemickým předúpravám patří např. odmašťování v organických rozpouštědlech a fosfátování. Fosfátování je značně rozšířená metoda [2]. V současné době je však zvýšený tlak na omezení používání této technologie. S tím souvisí požadavek na snížení množství těžkých kovů, omezení používání šestimocného chromu u technologií chemických předúprav povrchů a zvýšení kvality vypouštěných odpadních vod. Právě legislativní nařízení evropské unie na výše uvedená omezení jsou důvodem pro hledání nových technologií předúprav povrchů, které nebudou zatěžovat životní prostředí. Modernější technologií je použití nanopasivačního přípravku ZircaSil®. Tento přípravek s porovnáním s železnatým fosfátováním má delší životnost, je možné ho použít pro různé kovové materiály a pracuje za pokojové teploty. Díky

použití za pokojových teplot odpadají náklady na zahřívání pracovních lázní. Základem těchto přípravků jsou velmi reaktivní silany, které při reakci s povrchem vytváří chemickou vazbu. Tyto silany vytvoří na povrchu základního materiálu zesíťovanou anorganickou vrstvu o tloušťce 50-100 nm. Díky této silanové vrstvě dojde k vytvoření bariérového efektu, který zvyšuje korozní odolnost materiálu, zejména pokud je v kombinaci s práškovou nátěrovou hmotou [3].

Cílem tohoto příspěvku je provedení zkoušek přilnavosti nátěrové hmoty dle norem ČSN EN ISO po zatížení v korozní komoře. Hlavním předmětem experimentu je sledovat chování moderního způsobu předúpravy, který vyhovuje současným požadavkům na ekologické chování provozů firem.

2. Experimentální vzorky a jejich označování

Pro experiment byl použit materiál Q-panel Fe. Jedná se o laboratorní materiál sloužící pro zkoušení ochranných povrchů z nátěrových hmot. Chemické složení materiálu Q-panel Fe je uvedeno v tabulce 1.

Tab. 1 Chemické složení materiálu Q-panel Fe

Materiál	max. C %	max. Mn %	P %	S %
Q-panel Fe	0.12	0.60	0.045	0.045

Vzorky byly rozděleny do skupin podle typu předúpravy povrchu. Všechny vzorky byly práškově nalakovány a povrchy předupraveny způsobem uvedeným v tabulce 2.

Tab. 2 Rozdělení vzorků na skupiny

Skupina	Předúprava
A	CC + Zr
B	Feph + Zr
C	CC + Feph + Zr

Vysvětlení zkratk předúprav povrchu uvedených v tab. 2:

CC – alkalické odmaštění,

Feph – železnaté fosfátování,

ZircaSil® – pasivace na bázi nanotechnologií.

Finálním nátěrem pro všechny vzorky byl použit práškový nátěr TIGER Drylac® Série 29. Podmínky aplikace práškového nátěru: všechny vzorky byly sušeny za teploty 90 - 100°C/10 min, teplota a čas vypalování 180°C/20 min. Tloušťka nanesené vrstvy je minimálně 60-80 µm a neměla by přesáhnout více než 110 µm.

Systém značení vzorků pro různé kombinace předúpravy povrchu a časy zatížení je uveden v tabulce 3.

Tab. 3 Systém označování experimentálních vzorků

	Počet hodin korozního zatížení			
Předúprava	480h			
CC+Zr	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4
Feph+Zr	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4
CC+Feph+Zr	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4
Předúprava	720h			
CC+Zr	A2-1	A2-2	A2-3	A2-4
Feph+Zr	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4
CC+Feph+Zr	C2-1	C2-2	C2-3	C2-4
Předúprava	1000h			
CC+Zr	A3-1	A3-2	A3-3	A3-4
Feph+Zr	B3-1	B3-2	B3-3	B3-4
CC+Feph+Zr	C3-1	C3-2	C3-3	C3-4

První číslice za velkým písmenem (A, B, C) značí dobu zatížení: 480h – 1, 720h – 2, 1000h – 3.

V každé skupině jsou 4 vzorky z důvodu porovnatelnosti výsledků po korozním zatížení. Z každé sady byl vyřazen jeden vzorek, který vykazoval abnormality vzhledem k ostatním vzorkům (šedé označení v tabulce).

2.1 Podmínky korozního zatížení v korozní komoře

Po rozdělení a označení vzorků, následovalo jejich uložení do korozní komory a zatěžování v solné mlze. Pro zkoušku korozní odolnosti byla použita korozní komora LIEBISCH®. Pracovní podmínky zkoušky byly určeny dle normy ČSN EN ISO 9227. Tabulka č. 4 uvádí parametry zkoušky.

Tab. 4 Podmínky zkoušky v korozní komoře

Parametry zkoušky	Neutrální solná mlha
Teplota	35°C ± 2°C
Průměrná rychlost hromadění rozprašované mlhy z vodorovné sběrné plochy 80cm ²	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h
Koncentrace roztoku chloridu sodného (v nahromaděném roztoku)	50 g/l ± 5 g/l
pH (v nahromaděném roztoku)	6,5 až 7,2
Doba korozního zatížení	480, 720, 1000 hodin

Vzorky byly postupně vyjímány z korozní komory a byly provedeny zkoušky přílnavosti povlaku dle ČSN EN ISO 4628-8 Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých

změn vzhledu - Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu a ČSN EN ISO 4624 Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti.

2.2 Charakteristika provedených předúprav povrchu

Základní materiál experimentálních vzorků byl předupraven pomocí 3 chemických předúprav v různých kombinacích. Pro chemickou předúpravu bylo použito:

Alkalické odmaštění (CC)

- Pro alkalické odmaštění se nejčastěji používá uhličitán nebo hydroxid sodný ve spojení s tenzidy (smáčedly) při koncentraci 10% účinných látek.
- Pracovní podmínky alkalického odmaštění: pracovní teplota je 40-70 C po dobu 1-20 minut. Doba působení závisí na stupni znečištění.
- Účinnost odmašťovacího přípravku snižuje tvrdá voda. Z toho důvodu se do odmašťovacích lázní přidávají fosfáty.
- Alkalické odmaštění je prováděno: postřikem nebo ponorem. Při využití technologie ponorem je třeba zajistit účinné proudění kapaliny. Při využití technologie postřikem se nesmí tvořit pěna. Po alkalickém odmaštění následují oplachy součástí demineralizovanou vodou [1].

Železnaté fosfátování (Feph)

- Fosfátování se používá pro předúpravu povrchu výrobků ze železných kovů, hliníku, pozinku a jiných kovů.
- Fosfátování poskytuje dobrou přilnavost a korozní odolnost. Nejčastěji se provádí ve fosfátovacích lázních.
- Fosfátování vytváří na povrchu výrobku terciální fosforečnany, které zajistí dobrou přilnavost nátěru. Po fosfátování následuje oplachová kaskáda demineralizovanou vodou [1].
- V současné době jsou na vzestupy nové postupy a výrobky, které se snaží fosfátování nahradit. Jedním z těchto přípravků je i ZircaSil®.
- Fosfátování se v dnešní době jeví jako nevhodné z několika důvodů. Tím hlavním důvodem je produkce a vypouštění nebezpečných odpadních vod, což nevyhovuje přísným legislativním nařízením ze strany EU. Fosfátování je neekologické, vytváří kaly a odpady, které se obtížně likvidují, obsahuje látky, jako jsou fluoridy, fosfáty a těžké kovy, které je snaha z výrobních procesů vytěsňovat.
- Fosfátování pracuje za zvýšených teplot (55-65°C) což zvyšuje náklady na ohřev fosfátovacích lázní. Technologií, která by mohla fosfátování do budoucna nahradit, jsou právě nanopasivační přípravky [3].

ZircaSil 18 (Zr)

- Je bezchromový, bezfosfátový tekutý přípravek určený pro pasivaci železných, hliníkových, zinkových, a dalších kovových povrchů.
- Je aplikován postřikem, nebo ponorem.
- ZircaSil je používán také jako závěrečná pasivace povrchu součástí buď po fosfátování, nebo jen po alkalickém odmaštění.
- Jedná se o přípravek na bázi nanotechnologií, které má oproti fosfátování mnohé výhody. Můžeme jmenovat ekologickou nezávadnost, nevytváří odpadní kaly, pracuje za pokojových teplot, neobsahuje fosfáty, fluoridy ani těžké kovy. Jedná se o ekologickou metodu, která by v budoucnu mohla úplně nahradit

fosfátování ve výrobních procesech firem. Používání ZircaSilu je vhodné pro aplikace, které vyžadují bezfosfátový provoz.

- ZircaSil je bezpečná látka, která oproti fosfátování eliminuje nebezpečí na pracovišti, jak bylo řečeno, neobsahuje těžké kovy, neobsahuje toxické organické látky a neobsahuje organická rozpouštědla. Nanopasivace poskytuje pasivovanému výrobku také korozní ochranu. Po provedení pasivace povrchu následuje oplach demineralizovanou vodou [4].

3. Vyhodnocení vzorků po korozním zatížení

Jednotlivé sady vzorků po korozním zatížení (viz tabulka 3) byly vyjímány z korozní komory. Všechny vzorky byly očištěny a poté hodnoceny dle norem uvedených v 2.1.

V tabulce č. 5 jsou uvedeny výsledky zkoušek: stupeň delaminace, stupeň koroze a výsledek odtrhové zkoušky u zvolených zástupců vzorků. Zástupci byli voleni jako průměrní představitelé z každé skupiny předúpravy povrchu a doby korozního zatížení.

Tab. 5 Výsledky zkoušek vzorků po korozním zatížení – 480h

	Stupeň delaminace	Stupeň koroze	Odtrhová zkouška	Doba korozního zatížení
Vzorek				
A1-3	4	Ri 2	15,37MPa 0%	480h
B1-3	4	Ri 3	15,27MPa 0%	
C1-4	1	Ri 1	-	
A2-4	5	Ri 4	15,50MPa 0%	720h
B2-4	5	Ri 5	15,45MPa 0%	
C2-1	4	Ri 2	15,36MPa 0%	
A3-4	5	Ri 5	-	1000h
B3-2	5	Ri 5	15,54MPa 0%	
C3-1	5	Ri 4	-	

Vysvětlení hodnot uvedených v tabulce 5:

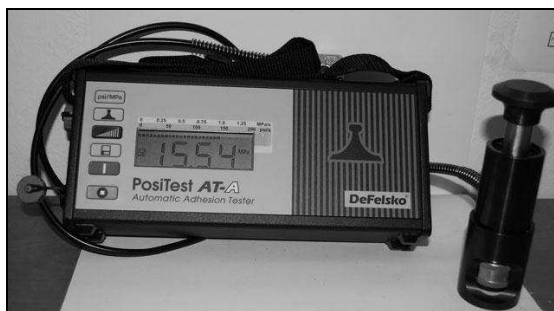
Stupeň delaminace: 1 – velmi malá, 4 – značná, 5 – velmi značná.

Stupeň koroze: Ri 1 – velmi malá, Ri 2 – malá, Ri 3 – mírná Ri 4 – značná, Ri 5 – velmi značná.

Odtrhová zkouška přilnavosti: odtrhová pevnost [MPa] – procentuální podíl plochy a charakteru porušení zkoušeného systému.

Odtrhová zkouška

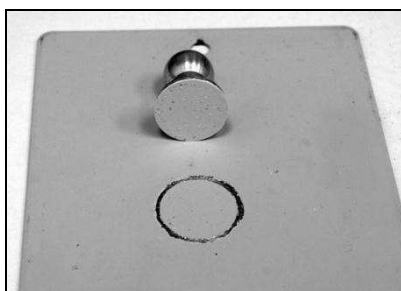
Odtrhová zkouška byla provedena za pomoci přístroje PosiTest AT-A *Automatic Adhesion Tester* DeFelsko®, viz obr. 1. Pro měření byla použita panenka o \varnothing 20mm. Panenka byla přilepena k nátěrové vrstvě, lepidlo bylo vytvrzeno po výrobcem stanovenou dobu a následně byla provedena zkouška přilnavosti.



Obr. 1 Přístroj pro provedení odtrhové zkoušky přilnavosti

U všech vzorků byla odtrhová zkouška přilnavosti hodnocena 0%. Plocha po odtržení panenky zůstala neporušená - finální práškový nátěr prokázal velmi dobrou přilnavost k základnímu materiálu po všech dobách korozního zatížení. U některých vzorků, došlo k odtržení panenky před zahájením vlastního měření. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tab. 5.

Na obrázku 2, je pro ilustraci uveden vzorek C2-1 po odtrhové zkoušce. Jak je z obrázku patrné, tak panenka se odtrhla od povrchu vzorku, aniž by se porušila přilnavost povrchového nátěru.



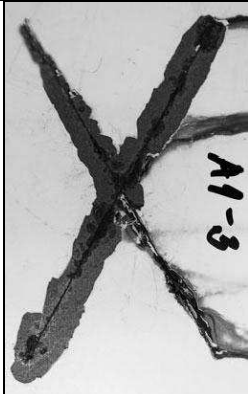

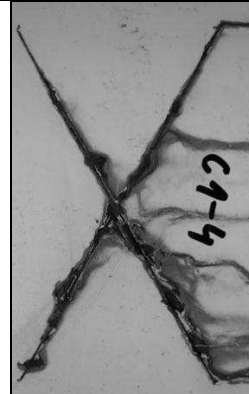
Obr. 2 Vzorek C2-1 po odtrhové zkoušce

Hodnocení delaminace a koroze v okolí řezu – 480h

V tabulce č. 6 jsou uvedeny zástupci vzorků po korozním zatížení 480h. Hodnocení stupně delaminace a koroze dle ČSN EN ISO 4628-8 bylo nejlepší u vzorků skupiny C. Ostatní vzorky, tedy vzorky skupiny A a B, byly srovnatelné a to jak při hodnocení delaminace, tak i koroze. U těchto vzorků zřejmě došlo ke špatnému přilnutí nátěru k vrstvě silanů, která je typická pro technologii ZircaSil®. Špatná přilnavost mohla být také způsobena přítomností mastnoty nebo vlhkosti na povrchu vzorku a tedy nedodržením technologické kázně při přípravě vzorků. Příčinu by odhalila podrobnější mikroskopická analýza vzorků.

Tab. 6 Zástupci jednotlivých skupin předúprav – 480h


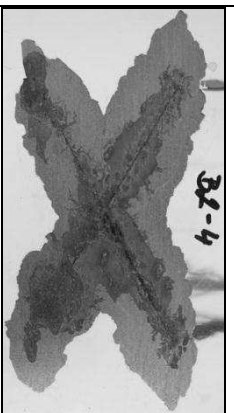
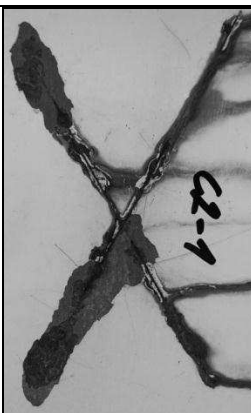
Vzorek	A1-3	B1-2	C1-4
---------------	------	------	------

Korozní zatížení 480h			
	Předúprava CC+Zr	Feph+Zr	CC+Zr+Feph

Hodnocení delaminace a koroze v okolí řezu – 720h

Zástupci vzorků po korozním zatížení 720h jsou uvedeni v tabulce 7. Výsledky zkoušky delaminace a koroze těchto vzorků jsou uvedeny v souhrnné tabulce 5. Při zatížení 720h dosáhly nejlepších výsledků vzorky ze skupiny C. U vzorků skupiny A a B došlo k rozsáhlejší delaminaci a korozi pod povrchem nátěru. Vzorky skupiny B byly poškozeny nejvíce. Tento vzorek byl předupraven železnatým fosfátováním a nanopasivací ZircaSil® bez použití alkalického odmaštění povrchu. Můžeme tedy konstatovat, že alkalické odmaštění, jakožto první krok při předúpravě povrchu, má velký podíl na odolnosti materiálu proti korozi a na přilnavosti nátěru.


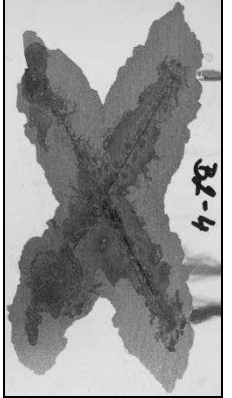

Tab. 7 Zástupci jednotlivých skupin předúprav – 720h

Korozní zatížení 720h			
	Předúprava CC+Zr	Feph+Zr	CC+Zr+Feph

Hodnocení delaminace a koroze v okolí řezu – 1000h

Tabulka 8 uvádí zástupce zkoušených vzorků po korozním zatížení 1000h. Výsledky zkoušek jsou zapsány v tabulce 5. Z obrázků v tab. 8 je patrné, že při 1000h korozního zatížení nátěr v oblasti řezu velmi výrazně ztrácí svou přilnavost. Rozsah koroze v okolí řezu je také velmi značný a to u všech skupin vzorků. Delaminace byla u všech skupin vzorků velmi značná. U vzorků došlo k rozsáhlému odlupování nátěru v okolí řezu a silnému podkorodování. Koroze byla nejlépe hodnocena (i když jen o jeden stupeň) u vzorků skupiny C. Nejhorší průběh koroze byl hodnocen u skupiny vzorků B bez alkalického odmaštění.

Tab. 8 Zástupci jednotlivých skupin předúprav – 1000h

Vzorek	A2-4	B2-4	C2-1
Korozní zatížení 1000h			
Předúprava	CC+Zr	Feph+Zr	CC+Zr+Feph

3. Závěr

Největší korozní napadení bylo pozorováno u vzorků, jejichž povrch byl předupraven železnatým fosfátováním a nanopasivací Zircasil® (Feph+Zr). Už po 480h se z povrchu vzorku v okolí řezu začal odlupovat nátěr a došlo k podkorodování základního materiálu. Z toho vyplývá, že alkalické odmaštění je velmi důležitým prvním krokem při předúpravách povrchu. Po 1000h korozního zatížení vykazovaly všechny vzorky téměř srovnatelné hodnoty degradace nátěru a koroze základního materiálu. Při hodnocení delaminace se odlupovaly velké části ochranného nátěru. Vysoký byl rovněž stupeň koroze v okolí řezu, viz tabulka 5. Skupina vzorků B byla hodnocena jako nejhorší. Tento typ předúpravy povrchu bychom tedy pro předúpravy povrchů materiálů nedoporučili. Dále jsme porovnávali skupinu A a skupinu C. Skupina C vykazovala lepší výsledky delaminace a koroze pro 480h a 720h. Dobré výsledky skupiny C jsou dány využitím všech 3 technologií předúpravy povrchu, tedy alkalickým odmaštěním, fosfátováním i nanopasivací (CC+Feph+Zr). I přes tyto výsledky je stále snaha železité fosfátování z výrobních procesů a předúprav povrchů vytěsnit (ekonomické a hlavně ekologické důvody) a nahradit jej vhodným alternativním prostředkem, který bude nepříznivé vlivy fosfátování eliminovat. Vhodnou náhradou fosfátování by se mohly stát nanopřípravky. O stupeň horší výsledky proti skupině C měly vzorky skupiny A předupravené alkalickým odmaštěním a nanopasivací (CC+Zr). To mohlo být způsobeno špatnou volbou finálního nátěru nebo špatným provedením předúpravy. Více by odhalilo mikroskopické pozorování za pomoci elektronového mikroskopu a sledování propojení jednotlivých vrstev. Závěrem můžeme konstatovat, že z hlediska přilnavosti lakované vrstvy po korozním působení nepovažujeme předúpravu povrchu Feph+Zr bez alkalického odmaštění za vhodnou. Předúprava povrchu CC+Zr měla o poznání lepší výsledky. Tato metoda se řadí mezi moderní způsoby předúpravy povrchu. Metoda je ekologická a ekonomicky přínosná. Dále je třeba věnovat pozornost dodržení správného technologického postupu aplikace této předúpravy a následné finální úpravě.

LITERATURA

- [1] Podjuklová J., Speciální technologie povrchových úprav I. 1vyd. Ostrava: Ediční středisko VŠB Ostrava (1994). 76s. ISBN 80-7078-235-8
- [2] Kreibich V., Teorie a technologie povrchových úprav. ČVUT, Praha (1996), ISBN 80-01-01472-X
- [3] Palko, M., Nastupující systém ošetření povrchu před práškovým lakováním (2009). Dostupné na [www http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2009-01.pdf](http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2009-01.pdf)
- [4] Palko M., ZircaSil® - nová řada již známého systému NANO-technologií pro povrchové úpravy (2010). Dostupné na [www: http://itsbrno.cz](http://itsbrno.cz)
- [5] Kraus, V., Povrchy a jejich úpravy. Západočeská univerzita, Plzeň (2000), ISBN 80-7082-668-1

Tento příspěvek vznikl za podpory Interního studentského grantu FVTM UJEP č. 48202 15 0004 01.